

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2017

Zuzana Vaňková

UNIVERZITA PARDUBICE

FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

Využití elektrodialýzy při úpravě potravinářských produktů

Zuzana Vaňková

Bakalářská práce

2017

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zuzana Vaňková**
Osobní číslo: **C13187**
Studijní program: **B2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Hodnocení a analýza potravin**
Název tématu: **Využití elektrodialýzy při úpravě potravinářských produktů**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte základní teoretický rozbor problému. Charakterizujte elektrodialyzační proces, membrány, základní uspořádání a výhody a limitace použití.
2. Zpracujte podrobnou literární rešerši zaměřenou zejména na možnosti využití v mlékárenství, vinnářství a ovocnářství.
3. Získané výsledky vyhodnoťte a pro vybranou aplikaci proveďte podrobnější srovnání se standardními technologickými postupy.
4. Práci zpracujte v souladu se směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

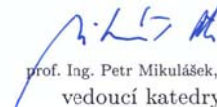
Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Jiří Cakl, CSc.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **1. února 2016**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. července 2016**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 1. února 2016

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnici Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 25. 6. 2017

Zuzana Vaňková

Na tomto místě bych chtěla poděkovat doc. Ing. Jiřímu Čádkovi, CSc. Za odborné vedení práce, věcné připomínky, dobré rady a vstřícnost při konzultacích a při vypracování bakalářské práce. Také bych chtěla poděkovat mé rodině a přátelům za podporu během mého studia.

ANOTACE

Elektrodialýza je elektro membránovým procesem, při kterém dochází k separaci záporně a kladně nabitých částic z roztoků v závislosti na jejich migraci k příslušným elektrodám. K selektivnímu řízení této migrace se využívají iontově výměnné membrány, kterými je transportován podle jejich náboje pouze určitý druh iontů. První část práce se zabývá charakterizací procesu elektrodialýzy, jeho principem, separačními membránami, technologickým a aparaturní vybavením a limitacemi jeho využití. Druhá část je pak věnována možnostem využití těchto procesů v potravinářství. Ukazuje se, že elektrodialýza má vysoký rozvojový potenciál zejména při zpracování vína, moštů a mléčářských produktů.

KLÍČOVÁ SLOVA

elektrodialýza, potravinářství, víno, mléčná syrovátka, mošt

TITLE

Use of electrodialysis in processing of food products

ANNOTATION

Electrodialysis is an electromembrane process that enables the separation of negatively and positively charged particles from solutions depending on their migration to the oppositely charged electrode. Ion-exchange membranes are used to control this migration selectively. The first part of the work deals with the characterization of the electrodialysis process, its principle, separation membranes, technology and equipment and process limitations. The second part is devoted to the possibilities of using these processes in the food industry. It can be concluded that electrodialysis has a high development potential, especially in the processing of wine, musts and dairy products.

KEYWORDS

Electrodialysis, Food Industry, Wine, Milk Whey, Must

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1.1 Elektrodialýza	11
1.1.1 Princip elektrodialýzy	11
1.1.2 Iontově výměnné membrány	12
1.1.2.1 Charakteristické vlastnosti membrán	14
1.1.3 Elektrodialyzéry	14
1.1.4 Charakteristiky transportu látek při elektrodialýze.....	16
1.1.4.1 Stupeň odsolení elektrolytu.....	17
1.1.4.2 Proudová účinnost při elektrodialýze.....	17
1.1.4.3 Limitní proud a limitní proudová hustota	17
1.1.5 Ekonomika provozu elektrodialýzy	18
1.1.6 Další limitace procesu.....	18
1.1.7 Uplatnění a použití elektrodialýzy	19
1.2 Elektrodialýza s bipolárními membránami	19
1.3 Elektrodeionizace	22
2 VYUŽITÍ ELEKTROMEMBRÁNOVÝCH PROCESU V POTRAVINÁŘSKÝCH VÝROBÁCH.....	24
2.1 Víno a základní technologie výroby vína.....	24
2.1.1 Sběr hroznů, výroba rmutu a moštu.....	25
2.1.2 Úprava kyselosti moštu.....	27
2.1.2.1 Využití elektrodialýzy s bipolární membránou při úpravě kyselosti moštu ...	30
2.1.3 Kvašení a dokvašování	32
2.1.4 Školení, stabilizace, pasterace, filtrace a plnění do lahví	33
2.1.4.1 Okyselování a odkyselování vína.....	34

2.1.4.1.1	Okyselování vína pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou	35
2.1.4.2	Vinanová stabilizace vína	36
2.1.4.2.1	Využití elektrodialýzy pro vinanovou stabilizaci	37
2.2	Mléčné produkty	40
2.2.1	Zpracování syrovátky	40
2.2.1.1	Demineralizace syrovátky	42
2.2.1.1.1	Elektrodialýza	42
2.3	Další potravinářské produkty	45
3	ZÁVĚR	46
	Použitá literatura:	48

SEZNAM ILUSTRACÍ, TABULEK A ROVNIC

Obrázek 1 - Složení membránového svazku a princip elektrodiálýzy.....	15
Obrázek 2 - Princip elektrodiálýzy s bipolární membránou.....	21
Obrázek 3 - Princip Elektrodeionizace.....	22
Obrázek 4 - Základní schéma výroby vína.....	25
Obrázek 5 - Obecný princip EDBM vinného moštu.....	31
Obrázek 6 - Schéma uspořádání zařízení.....	38
Obrázek 7 - Schéma odsolení syrovátky elektrodiálýzou.....	43
Tabulka 1 - Doporučený obsah kyselin.....	28
Tabulka 2 - Základní složení syrovátky.....	40
Tabulka 3 - Minerální látky v syrovátce.....	41
Rovnice 1 - Stupeň odsolení elektrolytu.....	17
Rovnice 2 - Disociace vody.....	20
Rovnice 3 - Úprava kyselosti moštu uhličitanem vápenatým.....	29

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

AM	aniontově selektivní (výměnná) membrána
BM	bipolární membrána
CM	kationtově selektivní (výměnná) membrána
D	diluát
ED	elektrodialýza
EDBM	elektrodialýza s bipolárními membránami
EDI	elektrodeionizace
K	koncentrát
RO	reverzní osmóza
X	funkční skupina

ÚVOD

Koncem roku 1970 žilo na Zemi asi 3,8 miliardy obyvatel. V dnešní době obývá planetu Zemi více než 7,5 miliardy lidské populace. To znamená, že se za posledních padesát let počet obyvatel zdvojnásobil a nadále narůstá, byť již pomalejším tempem.

Nárůst obyvatelstva v minulosti umožnil fenomén zelené revoluce, probíhající hlavně ve 2. polovině 20. století. Díky novým technologiím v zemědělství, jako jsou šlechtění plodin a živočichů a používání průmyslových hnojiv, herbicidů a pesticidů, došlo k rychlému nárůstu rostlinné a živočišné produkce. I dnes vývoj v zemědělství pokračuje, například využitím genetických modifikací ve šlechtitelství.

I přes současné vědecké pokroky se nedaří udržet rychlost růstu efektivity zemědělské produkce na hektar. Společně s trendem pěstování energeticky využitelných rostlin převážně v průmyslově rozvinutých zemích a růstem obyvatel Země dochází k relativnímu nedostatku potravin.

K nasycení dnešního a budoucího lidstva je potřebné zvýšit využitelnost vypěstované produkce. Tomu pomáhá zavádění nových metod do potravinářství. Na mnohé látky, které byly dříve považovány za odpadní, dnes nahlížíme jako na cennou surovinu. Jedním z moderních procesů, který umožňuje a zejména umožní netradiční postupy při zpracování potravin, je i elektromembránová separace, jejímž využitím v potravinářství, zejména ve vinařství, výrobě mléčných produktů a ovocných šťáv, se v této práci zabývám.

1 TEORETICKÁ ČÁST

V této části práce jsou nejprve shrnuty principy procesu membránové elektrodialýzy. Pozornost je věnována jak separačním membránám, tak i komplexnímu uspořádání vlastního procesu a jeho základním provozním charakteristikám. Dále jsou popsány základy pokročilých variant elektromembránové separace, kterými jsou zejména elektrodialýza s bipolárními membránami a elektrodeionizace.

1.1 Elektrodialýza

Elektrodialýza (ED) je moderní elektro-membránový separační proces, který nachází uplatnění v řadě průmyslových odvětví. Jedná se například o odsolování brakických vod, čištění odpadních vod a úpravu procesních roztoků v chemickém, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Vlastní separace probíhá bez fázových přeměn a přídavných chemikálií a často je i energeticky výhodnou variantou přípravy daného produktu. Předností je i vysoká variabilita provozu ED systémů a snadná obsluha většinou plně automatizovaných zařízení. Další předností elektrodialýzy je ve srovnání s klasickými procesy skutečnost, že ve výsledném produktu nedochází obvykle ke ztrátě nutričních, léčivých, či sensorických hodnot, jako tomu je například při tepelném a chemickém zpracování surovin a meziproduktů. Výhodou je též v řadě případů přívětivost této technologie vůči životnímu prostředí.

1.1.1 Princip elektrodialýzy

Elektrodialýza je separační proces vhodný pro čištění, dělení, nebo zakoncentrovávání roztoků obsahujících iontové sloučeniny, při kterém se využívá stejnosměrné elektrické pole, do něhož jsou vloženy iontově selektivní membrány. Vložené elektrické pole způsobuje migrační pohyb všech volných iontů přítomných ve zpracovávaných roztocích a membránách. Přitom z přiváděného roztoku putují kladně nabitě částice (kationty) ke katodě a záporně nabitě částice (anionty) k anodě. Tento iontový pohyb pak představuje elektrický proud procházející membránovým svazkem umístěným mezi

krajními elektrodami. Volný pohyb iontů v roztoku je však narušován přítomnými iontově-selektivními membránami. Kationty jsou propouštěny kationtově selektivními (výměnnými) membránami (CM) a zadržovány aniontově selektivními (výměnnými) membránami (AM). Anionty jsou naopak propouštěny aniontově selektivními membránami a zadržovány kationtově selektivními membránami [1]. Vhodnou kombinací umístění AM a CM v membránovém svazku je pak možné dosáhnout zvýšení nebo snížení koncentrace rozpuštěných solí v jednotlivých částech separačního zařízení.

Pro udržení výkonu procesu musí být membrány periodicky čištěny, aby se odstranily nánosy a případné sraženiny z povrchu membrán.

1.1.2 Iontově výměnné membrány

Iontově výměnné membrány umožňují selektivní transport iontů nebo molekul o určitém náboji. Membrána je vyrobena z makromolekulárních látek, které obsahují nabitou funkční skupinu, která je ve vodném prostředí schopná disociace. Tyto iontové funkční skupiny jsou umístěny do polymerní sítě a jsou v ní napevno vázány. Při vlastním separačním procesu jejich náboj musí být vykompenzován ekvivalentním množstvím opačně nabitých iontů. Tyto ionty se nazývají protiionty. Nejsou v mřížce pevně vázány a mohou se volně pohybovat až do doby, dokud nedojde k ustálení rovnováhy nábojů. Membrána je pro tyto ionty selektivně propustná [1]. Ionty, které mají stejný náboj jako je fixní náboj membrány, se obvykle označují jako ko-ionty. Tyto ionty membránou obvykle neprocházejí. Pokud nejsou v membráně funkční skupiny pravidelně uspořádány, dochází k poruchám rovnoměrnosti prostorového náboje. V důsledku toho mohou membránou proniknout v menší míře i ionty se stejným nábojem, jako mají vázané funkční skupiny v mřížce.

Iontově výměnné membrány se nejčastěji dělí na homogenní a heterogenní. Homogenní membrána se skládá z jednoho druhu polymeru nebo statického kopolymeru. Vyrábí se odlitím polymeru s iontově výměnou skupinou na inertní podložku (sklo, pás z korozivzdorné oceli apod.) ve formě tenkého filmu, následným odpařením rozpouštědla a odstraněním vzniklé membrány z podložky [1]. Druhý způsob výroby je založen na zavedení (chemickou reakcí) iontově výměnné skupiny do předem připraveného

polymerního filmu [1]. Výhodou homogenních membrán je obvykle nízký elektrický odpor, velmi dobrá vodivost pro ionty a vysoká selektivita [1]. Nevýhodou jsou zejména vysoké pořizovací náklady a často i nižší mechanická odolnost a vyšší tendence k zanášení.

Heterogenní membrány se obvykle připravují smícháním jemně dispergovaných (namletých) standardních ionexových pryskyřic (na velikosti částic několik desítek mikrometru) s pojivem (např. polyethylenem) za teploty vyšší, než je teplota tání pojiva, ale nižší, než je teplota degradace iontově výměnných částic. Následně se směs zpracuje pomocí extruze a lisování (válcování) do tvaru tenké plošné nebo trubkové membrány [1]. Často je v membráně umístěna (zalisována) stabilizační síťka, která napomáhá rozměrové stabilitě membrány zejména při jejím bobtnání. Výhodou heterogenních membrán je jejich velká mechanická pevnost, tvarová stálost, chemická odolnost a nízká cena. Základní nevýhodou je ve srovnání s homogenními membránami jejich nižší iontová vodivost a selektivita [1].

Iontově výměnné membrány můžeme dále dělit podle typu přítomných iontově výměnných funkčních skupin, a to na membrány aniontově výměnné a kationtově výměnné. Rozdělení je dáno typem funkční skupiny zabudované v membránové matici. Aniontově výměnné membrány mají základní vzorec R_p-X^+ , kde R_p je základní polymerní skelet membrány, a X^+ může být $-NH_3^+$, $-NRH_2^+$, $-NR_2H^+$, $-NP_3^+$, $-PR_3^+$, $-SR_2^+$ (R je alkylová skupina nebo vodík) [2]. Membrána umožňuje průchod záporně nabitých částic a brání průchodu kationtů.

Kationtově výměnné membrány mají obecný vzorec R_p-X^- , kde R_p je opět základní skelet membrány, na kterou jsou navázány funkční skupiny $-X^-$. Mezi ně řadíme zejména $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^-$, $-AsO_3^{2-}$, $-C_6H_4O^-$ [2]. Tyto skupiny umožňují průchod kladně nabitým částicím membránou a brání přechodu aniontů. Jednotlivé funkční skupiny mají vliv na základní vlastnosti membrán, tj. zejména na jejich selektivitu a elektrický odpor. Provozně využívané iontově selektivní membrány obsahují podle typu obvykle sulfonové, karboxylové nebo kvartérní amoniové skupiny [2]. Například sulfo-skupina je v kationtově selektivní membráně plně disociovaná v téměř celé oblasti pH. Naopak karboxylová skupina v oblasti pod hodnotou $pH = 3$ nedisociuje. Kvartérní amoniová skupina $-NH_3^+$ disociuje v široké oblasti pH a sekundární amoniová skupina $-NH_2R^+$ je jen

slabě disociovaná. Přitom kvartérní amoniové skupiny mají za zvýšených teplot nižší stálost. V neutrálním prostředí se začínají rozkládat při teplotě 150°C a v silně alkalickém prostředí již při 50°C [1]. To může ovlivňovat využitelnost aniontově výměnných membrán v řadě procesů.

1.1.2.1 Charakteristické vlastnosti membrán

Základní charakteristikou iontově selektivních membrán je jejich iontově výměnná kapacita. Ta určuje látkové množství vázaných nábojů na hmotnostní jednotku suché membrány. Obvykle se stanovuje titračně pomocí standardizovaných postupů [2]. Další charakteristiky popisují mechanické vlastnosti membrán. Jedná se zejména o deformační vlastnosti vyjádřené elastickou nebo plastickou deformací a botnavost v rozpouštědlech (zejména vodě). Důležité jsou též elektrochemické vlastnosti membrány. Patří k nim především plošný elektrický odpor membrány, iontová permselectivita a transport neionogenních složek, tj. vody nebo neutrálních molekul. Sledována je i životnost (dlouhodobá stabilita) membrán. Detailní popis veličin i způsoby jejich stanovení jsou uvedeny například v literatuře [2, s.24].

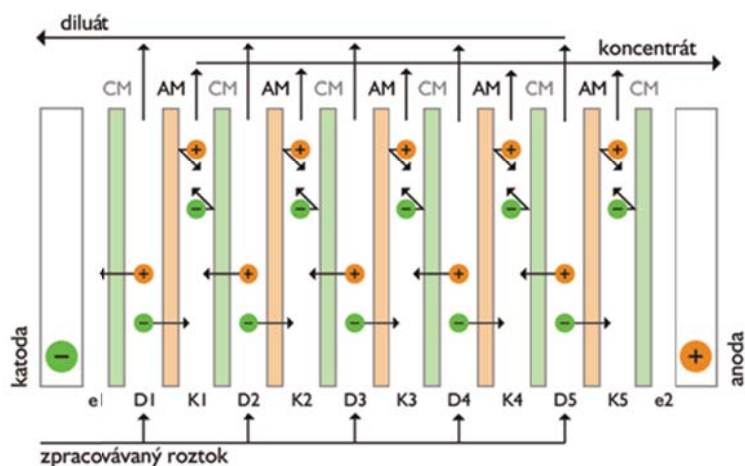
1.1.3 Elektrodialyzéry

Zařízení používaná pro technickou realizaci elektrodialyzačního membránového procesu se nazývají elektrodialyzéry. Základ elektrodialyzéru je tvořen membránovým svazkem. Svazek se skládá z několika za sebou seskupených, pravidelně se střídajících iontově selektivních membrán. Mezi membránami je distančními turbulizačními sítky vymezen prostor, kterým protéká kapalina. Tyto rozdělovače zajišťují mechanickou podporu svazku a definují geometrii průtočného kanálu v prostoru mezi membránami. Důležitou funkcí rozdělovačů je zejména promíchávání protékajících roztoků. Způsob proudění kapaliny v rozdělovačích síťového typu je přímo závislý na geometrii použité síťoviny.

Membránový svazek je umístěn mezi stahovacími deskami, na kterých jsou na vnitřní straně upevněny elektrody. Průtočné komory, které jsou na straně anody ohraničené AM a na straně katody CM jsou označovány jako diluátové komory a roztok, který jimi

protéká, se nazývá diluát (odsolený roztok). Průtočné komory, které jsou na straně anody ohraničené CM a na straně katody AM jsou označovány jako koncentrátové komory a roztok, který jimi protéká, se nazývá koncentrát (koncentrovaný roztok). Hnací silou procesu je stejnosměrné napětí, které po vložení na elektrody vyvolává v elektrodialyzéru stejnosměrný elektrický proud. Uspořádání svazku zobrazeno na obrázku č. 1. Je zde znázorněn pravidelně se opakující prvek tvořený postupně CM, koncentrátovou komorou, AM a diluátovou komorou. Tento prvek se nazývá membránový pár [2]. U obou elektrod cirkuluje tzv. elektrodotový roztok, který se nezúčastňuje vlastní separace a zajišťuje omývání povrchu elektrod a odvod plynů vznikajících elektrodotovými reakcemi.

Zvyšováním počtu membránových párů dochází k zvýšení plochy a následně i procesní kapacity elektrodialyzéru. Maximální počet párů je dán výrobními možnostmi, technickými vlastnostmi jednotlivých komponent, konstrukcí elektrodialyzéru nebo parametry zdroje stejnosměrného napětí [2].



Obrázek 1 - Složení membránového svazku a princip elektrodialýzy [3]

D – diluát, K – koncentrát, e – elektrodotový roztok, CM – kationtově výměnná membrána, AM – aniontově výměnná membrána, čísla 1-5 označují počet párů

V případě, kdy je předmětem ED procesu snížení koncentrace zpracovávaného roztoku pod určitou úroveň, je produktem diluát D (např. výroba pitné vody z brakické vody nebo odsolování syrovátky) a koncentrát K představuje odpad. V opačném případě, kdy má být koncentrace zpracovávaného roztoku zvýšena nad určitou úroveň, je produktem K (např. zakonzentrování a čištění solí) a D je odpad.

Elektrodialyzér lze provozovat v několika základních režimech, a to zejména ve vsádkovém, kontinuálním, a polokontinuálním (feed and bleed) režimu.

Při vsádkovém uspořádání je počáteční vsádka nástřiku (zpracovávaného roztoku) recirkulována membránovým modulem tak dlouho, dokud její složení (nebo jiný sledovaný parametr) nedosáhne požadované hodnoty. Poté je nezbytné cirkulační okruhy vypustit a proces opakovat s novou vsádkou. Tento postup je jednoduchý a je vhodný zejména pro menší průmyslové provozovny.

Při kontinuálním provozu jsou získávány produkty o konstantním, časově neměnném složení. U kontinuálního režimu protéká zpracovávaný roztok zařízením pouze jedenkrát. Aby bylo dosaženo požadovaného stupně odsolení nástřiku, poskládá se několik membránových svazků tohoto typu za sebe. V tomto případě tedy nedochází k recirkulaci daného hydraulického proudu a ten odchází ze svazku jako koncový produkt (diluát, koncentrát). Tento systém je vhodný zejména pro velké průmyslové aplikace s trvalým a konstantním množstvím nástřiku.

Při kontinuálním uspořádání s vnitřním recyklem (feed and bleed) se pracuje obdobně jako u vsádkového režimu se zásobníkem. Na rozdíl od vsádkového režimu je ale pouze část roztoku vystupujícího z membránového svazku vracena zpět do zásobníku. Zbývající část smyčky opouští jako produkt. Konstantní objem cirkulujícího roztoku je udržován doplňováním nástřiku do zásobní nádrže.

1.1.4 Charakteristiky transportu látek při elektrodialýze

Výkon a selektivitu daného membránového procesu popisuje zejména intenzita toku produktů membránou a selektivita membrány. Intenzita toku je množství látky, které projde přes membránu za jednotku času vztaženou k jednotce plochy membrány. Selektivita membrány pro danou látku udává, jaký podíl vstupující látky je membránou zachycen, respektive propuštěn. Protože je elektrodialýza komplexní proces využívající specifické uspořádání membrán je proces častěji charakterizován tzv. stupněm odsolení elektrolytu, proudovou účinností, limitní proudovou hustotou a spotřebou elektrické energie.

1.1.4.1 Stupeň odsolení elektrolytu

Stupeň odsolení elektrolytu je relativní pokles koncentrace sledovaného elektrolytu v diluátu (vztaženo ke vstupní koncentraci), který lze vyjádřit rovnicí

$$SO = \frac{c_{D,vstup} - c_{D,výstup}}{c_{D,vstup}}$$

Rovnice 1- Stupeň odsolení elektrolytu

1.1.4.2 Proudová účinnost při elektrodialýze

Proudová účinnost vyjadřuje míru, s jakou je přiváděný elektrický náboj využit na přenos soli z diluátové komory do koncentrátové komory (podíl proudu užitý na vlastní odsolování). Její hodnota se pohybuje v intervalu od 0 do 1, přičemž účinnost rovná jedné odpovídá teoretickému stavu ideální účinnosti.

Při vlastním separačním procesu může docházet k poklesu proudové účinnosti elektrodialýzy, což mohou způsobovat faktory jako je například iontová permselectivita membrán, zpětná difúze, zkratové proudy a převod vody membránou (osmóza, elektroosmóza a hydraulické vnitřní přetoky).

1.1.4.3 Limitní proud a limitní proudová hustota

Rychlost transportu iontů iontově výměnnou membránou je pro nižší hodnoty proudu přímo úměrná hodnotě tohoto proudu. Limitní proud pak vzniká v okamžiku, kdy je proud dodávaný elektrodialyzéru tak velký, že se začne vytvářet v těsné blízkosti membrán koncentrační polarizace vlivem nedostatku iontů v roztoku. Koncentrace protiiontů u povrchu membrány tak klesá až k nule. Protiionty jsou svázány s ko-ionty podmínkou elektroneutality a proto u povrchu membrán klesá i koncentrace ko-iontů. Naopak na protější straně membrány dochází k zvýšení koncentrace protiiontů i ko-iontů. Dalším zvyšováním napětí na membránách již nelze zvýšit tok protiiontů [1]. Je tak dosažena limitní proudová hustota, což je podíl hodnoty limitního proudu a plochy membrány.

Hodnota limitního proudu pro dané zařízení se při zachování dobré účinnosti procesu nesmí překročit, protože při vysokém proudu se zvyšuje odpor a energie je tak spotřebována zejména na tvorbu odpadního tepla (ohřev) nebo na štěpení vody za vzniku H_3O^+ a OH^- iontů. Pro realizaci konkrétní ED aplikace je vždy potřeba stanovit hodnotu limitního proudu. Pracovní proudová hustota provozních elektrodialyzérů se pohybuje v rozmezí 75 až 95% limitní proudové hustoty [1].

1.1.5 Ekonomika provozu elektrodialýzy

Celkové náklady ED lze rozdělit na provozní a investiční náklady. Do investičních nákladů se zahrnují náklady na pořízení ED, které se mohou dále dělit na náklady na vlastní elektrodialyzéry, cirkulační čerpadla a měřicí a regulační techniku. Cena membrán se odvíjí od požadované membránové plochy, která je dána kapacitou zařízení a je nepřímo úměrná proudové hustotě a přímo úměrná kvantitativním a kvalitativním požadavkům na produkt získaný z definovaného vstupního roztoku [1]. Provozní náklady jsou hlavně náklady na spotřebu energie, na obsluhu a servis. Cena celkových nákladů na odpisy, náklady na obměnu iontově selektivních membrán a elektrod s rostoucím výkonem technologie klesají, zatímco průměrné náklady na spotřebu elektrické energie s rostoucím výkonem technologie rostou.

1.1.6 Další limitace procesu

Efektivní provoz elektrodialýzy může být omezen kromě výše uvedených parametrů několika dalšími vlivy. Stejně jako u ostatních membránových procesů hrozí znehodnocení membrán membránovými jedy. Na iontově selektivní membránu působí jako jedy zejména vícemocné ionty, které nevratně obsazují funkční skupiny membrány a tím ji inaktivují. Také slabě ionizované organické látky obtížně pronikají membránou, usazují se na ní a zabraňují tím průchodu ostatních iontů. Povrchově aktivní látky blokují povrch membrán a způsobují nárůst odporu elektrodialyzéru.

Mezi další omezení patří adsorpce řady látek na povrch membrány a tím zablokování jejího povrchu. Pokud zkoumaný roztok obsahuje tuhé části, může docházet k zanášení komor a cirkulačních okruhů. To způsobuje vyšší tlakové ztráty a nehomogenitu toku.

K poklesu účinnosti procesu též dochází se vzrůstající koncentrací zpracovávaných látek. Například NaCl je možné zakoncentrovat pouze na 20 %; při vyšší koncentraci dochází ke krystalizaci. V případě, že je požadován, co nejvyšší stupeň odsolení je proces limitován vodivostí diluátu. Pokud klesne koncentrace roztoku, snižuje se vodivost a tím vzroste celkový odpor elektrodialyzéru. Jakmile začne procházet zařízením proud, dochází k přehřátí diluátu a může dojít až k poškození zařízení.

1.1.7 Uplatnění a použití elektrodialýzy

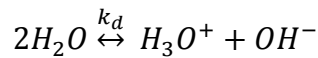
Elektrodialýza se v průmyslové praxi používá při zpracování jak produktů, tak i různých meziproductů a odpadů, kdy je cílem získat buď co nejvyšší koncentraci, nebo naopak danou směs odsolit. S procesem se můžeme setkat například ve farmaceutickém průmyslu při čištění fermentačních roztoků, sér a vakcín a v chemickém průmyslu při separaci směsí jak anorganických, tak i organických látek. Další použití tyto procesy nacházejí při odsolování/zakoncentrování mořské a brakické vody, při recyklaci a regeneraci galvanických lázní nebo při čištění zasolených důlních vod. Významné je i využití při čištění průmyslových odpadních vod a recyklaci různých odpadních látek.

V potravinářském průmyslu se dnes hojně ED používá při demineralizaci mléčné syrovátky, stabilizaci vína a úpravě moštů a ovocných šťáv. Detailně jsou tyto procesy popsány a diskutovány v kapitole 2.

1.2 Elektrodialýza s bipolárními membránami

Elektrodialýza s bipolárními membránami (EDBM) je elektromembránový proces pracující s bipolárními membránami. Patří do skupiny elektromembránových syntézních procesů, při nichž je kombinována separace s elektrochemickou reakcí (štěpení vody). Bipolární membrány (BM) jsou složeny ze dvou opačně nabitých iontově výměnných vrstev. Kationtově výměnná a aniontově výměnná vrstva jsou k sobě těsně slisovány. Na rozhraní vrstev se v průběhu elektrodialýzy dostává rozpouštědlo. Vlivem elektrického pole elektrodialyzéru dochází v místě rozhraní ke zvýšené disociaci (štěpení) tohoto rozpouštědla. Jako nejběžnější rozpouštědlo iontových sloučenin se využívá voda. Disociací vody zde tedy vznikají ve zvýšené míře H_3O^+ a OH^- ionty.

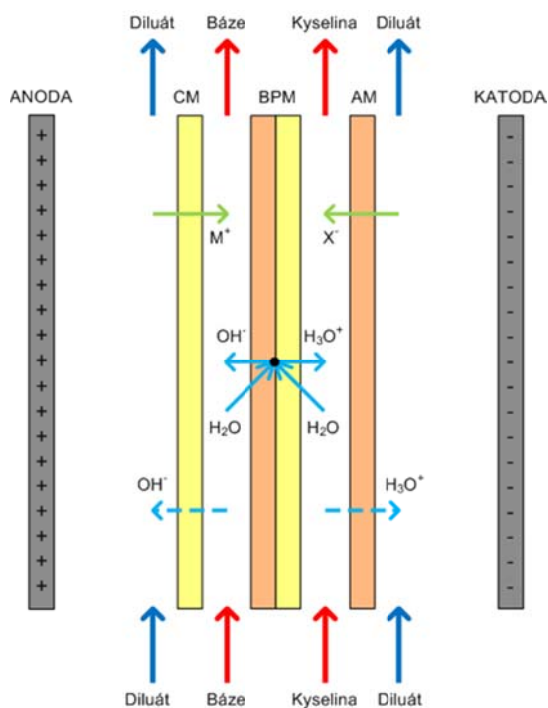
Disociace vody je charakterizována elektrochemickou rovnováhou, která je popsána rovnicí:



Rovnice 2 - Disociace vody

Rychlostní konstanta disociace k_d udává rychlost, za kterou se dvě molekuly vody přemění na příslušné ionty. Vznikající kationt H_3O^+ , vyznačující se velkou mobilitou v elektrickém poli, prochází kationtově výměnnou selektivní vrstvou BM z mezifázové oblasti do okolního roztoku směrem ke katodě. Obdobně aniont OH^- prochází z mezifázové oblasti aniontově selektivní vrstvy BM do okolního roztoku směrem k anodě [1]. Pro zvýšení účinnosti této reakce se používají katalyzátory. Ty snižují elektrický odpor vyvolaný na membráně, což má za následek snížení elektrického potenciálu při elektromembránovém procesu [1]. Jako katalyzátory můžeme využít např. sloučeniny Cr^{3+} , Fe^{2+} , terciární aminy, ionty Sr a Ru nebo pyridin [1].

Při vhodném uspořádání monopolárních a bipolárních membrán ve svazku mohou H_3O^+ a OH^- ionty vytvářet s příslušnými anionty, respektive kationty odpovídající kyseliny a hydroxidy. Ukazuje se, že proces EDBM lze provozovat nejefektivněji v tzv. tříokruhovém nebo dvouokruhovém uspořádání. Dvouokruhová uspořádání mohou být dána kombinací bipolárních membrán s monopolárními CM, která se využívají při výrobě alkálií a dalším produktem je kyselina obsahující příslušnou sůl, nebo kombinací s AM, které se využívají při výrobě kyseliny a jako další produkt vzniká alkálie obsahující příslušnou sůl. U tříokruhového zapojení se využívá svazek skládající se z BM, CM i AM. Toto uspořádání slouží k výrobě relativně čistých kyselin a zásad.



Obrázek 2 - Princip elektrodialýzy s bipolární membránou [4]

CM – kationtově výměnná membrána, AM – aniontově výměnná membrána,

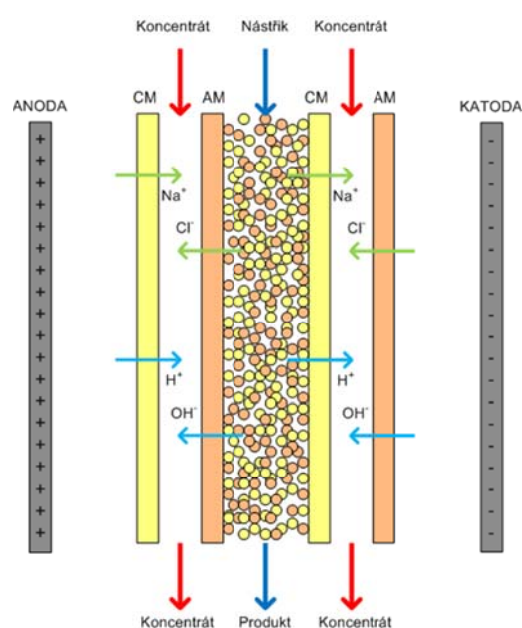
BPM – bipolární membrána (tříokruhové uspořádání)

Elektrodialýza s bipolární membránou lze využít např. při štěpení roztoků solí na příslušné hydroxidy a kyseliny, především při regeneraci NaOH a H₂SO₄ z odpadního roztoku Na₂SO₄ nebo při regeneraci NaOH a HCl z odpadních zasolených vod [2]. Uplatnění nachází EDBM i v potravinářském průmyslu, a to například při úpravě pH ovocných džusů, moštů a vín [2]. Podrobněji jsou tyto procesy popsány a diskutovány v kapitole 2.

Proces je ve srovnání s klasickou výrobou kyselin a louhů (např. elektrolýzou) energeticky méně náročný. Například při laboratorních testech štěpení Na₂SO₄ procesem EDBM při teplotě 50 °C byly produkovány roztoky o koncentraci 12-16 hm. % NaOH a 5-10 hm. % H₂SO₄, přičemž spotřeba energie činila jen 1450-1700 kWh t⁻¹ produkovaného NaOH [2]. Hlavní slabiny procesu však stále spočívají ve vysoké ceně, nízké životnosti a omezené selektivitě bipolárních membrán, a to zejména v prostředí roztoků silných kyselin a hydroxidů [2].

1.3 Elektrodeionizace

Elektrodeionizace (EDI) je elektromembránový separační proces, který kombinuje elektrodialýzu s iontově výměnnými technologiemi. Proces je realizován tak, že se diluátové komory klasického elektrodialyzéru vyplní ionexovým ložem. Ionty zachycené zrnky iontoměniče putují ložem vlivem vloženého elektrického potenciálu směrem k příslušné elektrodě (respektive membráně) a dále do přílehlé koncentrátové komory. Průchodem diluátovou komorou se zpracováváný roztok postupně zředuje (deminalizuje). Přítomný ionex však zachovává i za těchto podmínek v komoře dostatečnou vodivost a umožňuje tak dosažení vysokého stupně odsolení nástřiku.



Obrázek 3 - Princip Elektrodeionizace [4]

CM – kationtově výměnná membrána, AM – aniontově výměnná membrána

Iontoměniče (ionexy) jsou makromolekulární sloučeniny vyměňující ionty mezi ionexovou fází a roztokem elektrolytu. Jejich základ je tvořen pevně zabudovanou funkční skupinou. Přitahují k sobě a následně vážou opačně nabitý iont obsažený v roztoku. Současně se z iontoměniče uvolní ekvivalentní množství jiného iontu (obvykle H^+ nebo OH^-) se stejným nábojem, jako měl iont navázaný.

Funkční skupina je tvořena záporným nebo kladným iontem. Podle toho rozeznáváme iontoměniče s kladným nábojem – anexy a záporným nábojem – katexy. Mezi katexy

řadíme ionty s funkční skupinou $-\text{SO}_3^-$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{COO}^-$ atd. Mezi anexy řadíme ionty s funkční skupinou $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ a další.

Hnací silou iontové výměny je difúze. Ionty nejprve pronikají do vnější vrstvy ionexu, a poté prostoupí přes tuto vrstvu až k funkční skupině, kde dojde k iontovýměnné reakci. Uvolněný iont putuje zpět k vnější vrstvě, kterou pronikne do roztoku. Nevýhodou ionexů je postupné obsazení všech aktivních míst během provozu. Jakmile dojde k tomuto jevu, je nutné proces úpravy vody přerušit a ionexy zregenerovat. S tím je spojena nutnost manipulace s agresivními chemikáliemi – kyselinami a louhy, neutralizace jejich přebytků a následné likvidace značně zasolených odpadních vod. Na rozdíl od klasické iontové výměny se při procesu EDI iontoměnič nepřetržitě regeneruje vloženým elektrickým polem. EDI je tedy kontinuální proces nevyžadující přerušování provozu z důvodu nutnosti periodické regenerace ionexů.

EDI jednotky se obvykle používají na dočištění demineralizované vody za RO, tedy pro dosažení extrémně nízké vodivosti vody s nízkým obsahem křemičitanů. EDI je tedy alternativou k tradičním dočišťovacím iontově výměnným zařízením se smíšeným ložem ionexů (tzv. mixbed, což je směs silně kyselého katexu a silně bazického anexu).

2 VYUŽITÍ ELEKTROMEMBRÁNOVÝCH PROCESU V POTRAVINÁŘSKÝCH VÝROBÁCH

Na základě předběžné rešerše bylo zjištěno, že elektromembránové procesy nacházejí v současné době uplatnění zejména při výrobě vína, ovocných moštů a úpravě mléčné syrovátky. Proto se v této části zabývám nejprve stručným popisem zmíněných produktů a odpovídajících potravinářských technologií a poté, na základě rešerše dostupné literatury rozebírám možnosti, specifika, výhody a limitace využití elektromembránových procesů v jednotlivých výrobních postupech.

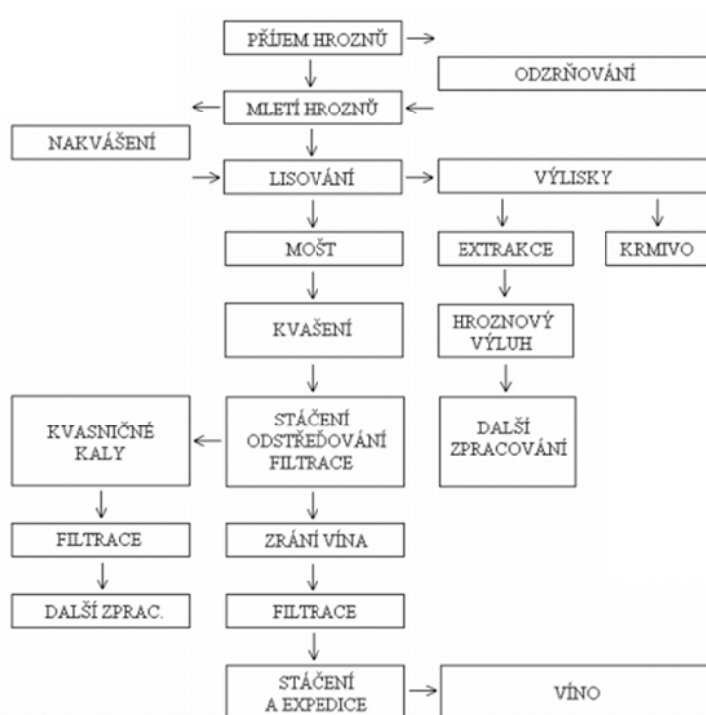
2.1 Víno a základní technologie výroby vína

Víno je nápoj, který primárně vzniká kvašením moštu získaného z plodů vinné révy. Víno je možné rovněž vyrábět z dalších druhů ovoce, případně bylin. V těchto případech je nezbytné jeho název vždy doplnit přívlastkem; například ovocné víno, jablečné víno (cidre), rybízové víno, bezinkové víno. Dominantním produktem jsou však přírodní hroznová vína. Ta můžeme dělit do různých skupin na základě řady parametrů, jako je například třída a druh, barva, obsah cukru nebo odrůda [5]. Legislativně tuto oblast upravuje zákon č. 321/2004 Sb., o vinohradnictví a vinařství, ve znění pozdějších předpisů, který nastavuje podmínky provozování vinohradnictví a vinařství v České republice, a to včetně přijaté novely v podobě zákona č. 256/2011 Sb., která zapracovává do předpisu poslední reformu společného trhu s vínem v Evropské unii. Vědecky se vínem, jeho výrobou a pěstováním vinné révy (vinařstvím) zabývá obor zvaný enologie.

Obecně je víno složitá matrice, skládající se z velkého počtu rozličných látek o různých koncentracích. Obsah jednotlivých látek a jejich vzájemný poměr dává vínu jeho specifické vlastnosti, typickou chuť, barvu a vůni a dělá z něj jedinečný konzumní produkt. Obsah látek obsažených v hotovém produktu se mění v závislosti na druhu hroznů, půdních a klimatických podmínkách, době sběru, technologii následné výroby vína, finální úpravě a způsobu a době jeho zrání.

Mezi hlavní složky vína řadíme vodu, etanol, glycerol, cukry a organické kyseliny. Minoritními složkami jsou zejména minerální látky, dusíkaté látky, ostatní alkoholy, estery, karbonylové sloučeniny, proteiny, lipidy, fenolické látky a vitamíny [5]. Standardní metody vhodné pro stanovení jednotlivých nebo skupin látek jsou uvedeny v ČSN 56 0216 Metody zkoušení vín. Možnosti analýzy vína pomocí moderních analytických metod jsou podrobně zpracovány a diskutovány například v bakalářské práci Přemysla Škařupy [6]

Výroba vína z vinných hroznů zahrnuje mnoho technologických kroků, které se v průběhu historického vývoje vyvíjely v souladu s lokalitou, druhem pěstovaných odrůd, technickými možnostmi a společenskými tradicemi a zvyklostmi [7]. Základní procesy jsou shrnuty na obrázku 4.



Obrázek 4 - Základní schéma výroby vína [7]

2.1.1 Sběr hroznů, výroba rmutu a moštu

Výroba vína začíná sběrem hroznů v plné zralosti, nebo se hrozny nechávají přezrát. U hodnotných vín se provádí sběr vícekrát tak, že se sklízí vždy jen vyzrálé plody.

Při sběru se musí dbát na to, aby se hrozny nepoškodily, což by mohlo zvýšit nejen riziko nepříznivých kvasných procesů, ale i možnost změny barvy působením oxidáz. Tímto problémem se podrobně zabývá například Dvořák [8]. Ihned po sběru se hrozny převáží do vinařských závodů, kde dochází k jejich okamžitému zpracování.

Při zpracování vín je nejprve nutno hrozny zbavit třapin, které způsobují negativní chuťové tóny [9]. Těch se zbavíme drcením nebo odzrněním. Drcením se rozumí rozmačkání hroznů tak, že po drcení hroznů zůstanou rozmačkané bobule s třapinami a společně se lisují. Odzrněním se získá rmut – rozmačkané bobule jsou odděleny od třapin [10]. Více se tímto problémem zabývá například Dohnal [10].

Ihned po drcení nebo odzrnění následuje lisování na lisech. Lisováním vzniká mošt. Množství vzniklého moštu závisí na odrůdě, vyzrálosti hroznů, jejich zdravotním stavu, a výkonnosti lisu. Vyšší výtěžnost moštu dávají hrozny vyzrálé. Z lisů vhodných pro malovýrobu je nejvýkonnější lis s hydraulickou hlavicí. Tento lis dosahuje výkonnosti 50 až 70 litrů moštu ze 100 kg hroznů. Při velkovýrobních možnostem je to často více [10]. Farkaš [5] uvádí, že při přerušovaném lisování je výtěžnost kolem 75 %.

Získaný mošt průměrně obsahuje:

- vodu v množství cca 750 - 850 g/l produktu,
- cukry v celkovém množství 120 - 250 g/l produktu (stanoveno jako glukosa), z toho
 - fruktózu (jako hlavní cukr v pozdním sběru),
 - glukózu, sacharózu (10 - 12 g/l produktu),
 - ostatní sacharidy:
 - pektiny (1,2 - 1,5 g/l produktu),
 - pentozany,
- organické kyseliny v množství 6 - 14 g/l produktu,
 - kyselinu vinnou, která převažuje v dobrých ročnících (60-70 % všech kyselin),
 - kyselinu jablečnou, která je převažující složkou v horších ročnících,
 - kyselinu jantarovou a citronovou, které jsou v moštu obsaženy v menších množstvích, nepřesahujících 0,2 až 3 g/l produktu
- dusíkaté látky v množství 0,5 - 1 g/l produktu,

- třísloviny v množství 0,2 g/l produktu (bílé odrůdy) a 1-2,5 g/l (modré odrůdy), nejznámější skupinou jsou tzv. taniny,
- minerální látky v množství 2,5 - 4 g/l produktu (K, Ca, Mg, Na, Fe, PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl⁻),
- barviva a vonné látky.

Vylisovaný mošt obsahuje též kaly. Za kaly jsou považovány zlomky slupek, otrápin a pevných částí dužiny, které se do moštu dostávají při lisování. Z chemického hlediska to jsou zejména třísloviny, dusíkaté látky, pektiny a celulózy. Ty dávají vínu v malých množstvích zajímavou chuť, která však může přecházet až v chuť nepříjemnou. Zároveň tyto látky mohou být příčinou bouřlivého kvašení, které vede k tvorbě vedlejších produktů zhoršujících kvalitu vína. Většiny kalů se můžeme zbavit statickým odkalováním (sedimentací), dynamickým odkalováním a filtrací nebo elektro separací. Více se těmito procesy zabývá například Farkaš [5].

Pokud v daném roce nebylo dosaženo technologické zralosti hroznů, je třeba upravit mošt takovým způsobem, aby víno z něj vyrobené odpovídalo požadavkům vyplývajícím ze zákona č. 321/2004 Sb. Jedná se především o procesy docukřování a úpravy kyselosti. Podle tohoto zákona lze zvýšit cukernatost u moštu určeného k výrobě vína, zemského a jakostního vína (nikoliv vína s přívlastkem). Je důležité si uvědomit, že docukřením moštu se nemyslí jako vylepšování z pohledu sladkosti produktu, ale spíše o zvýšení cukernatosti s následkem zvýšení obsahu alkoholu v konečném produktu. Kromě těchto úprav se mohou u moštu provádět ještě další úpravy jako například ošetření bentonitem, které se využívá na odstranění bílkovin z moštu, případně hotového vína. Dále je možné ošetření enzymy, a to tehdy, když je v suchých letech v moštu vysoký obsah pektinů.

2.1.2 Úprava kyselosti moštu

Koncentrace kyselin (zejména vinná, jablečná, citrónová) v moštu je velmi důležitá pro kvalitu konečného produktu - vína. Kyselost ovlivňuje jak životnost odpovídajících kvasných bakterií v následujících krocích výroby, tak i chuť, aroma a barvu výsledného produktu. Všeobecně platí, že optimální pH vhodné pro růst bakterií nezbytných pro kvašení je blízké neutrálnímu [5]. Avšak, během výroby vína je průměrná hodnota pH

obvykle nízká (3,0 – 3,8). Při hodnotách pH nižších než 3,0 je růst bakterií obtížný až nemožný. Hodnota pH též ovlivňuje antimikrobiální účinnost oxidu siřičitého používaného při následné stabilizaci vína. Ta je výrazně závislá na hodnotách pH. V moštu a víně s nižšími hodnotami pH bude více oxidu siřičitého ve volné molekulární formě, která je účinnější vůči mikroorganismům [8].

Mošt z hroznů, které dozrály v nepříznivých meteorologických podmínkách, obsahuje vyšší množství kyselin a má menší obsah cukru. Nejvíce kyselin je v nedozrálých hroznech. Během růstu a zrání hroznů dochází k jejich částečnému odbourávání, které ovšem není vždy příliš intenzivní [5]. V těchto moštech obvykle bývá i vyšší podíl kyseliny jablečné. Nadbytek kyselin je nežádoucí, protože ovlivňuje chuťové smysly a zabraňuje tak vnímat jemné chuťové odstíny vína. [8].

Nevýhodný je však i nedostatek kyselin, který je typický u hroznů s vysokým obsahem cukrů vznikajících v oblastech s velmi teplým klimatem. Kyselost vína nejčastěji určuje sám vinař. Existují ovšem obecné rozsahy obsahu kyselin v konečném produktu. Doporučené rozsahy jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka 1 - Doporučený obsah kyselin [11]

Druh vína	Doporučený rozsah kyselosti (%hmot.)
Sladké bílé víno	0,70 - 0,85
Suché bílé víno	0,65 - 0,75
Sladké červené víno	0,65 - 0,80
Suché červené víno	0,60 - 0,70

V EU, tedy i České republice, je pro případné okyselování moštu povolena a obecně užívána kyselina vinná. Maximální povolený přídavek je v České republice 1,5 g/l moštu. Při okyselování konečného produktu, tedy vína, je však povolen vyšší maximální přídavek kyseliny vinné, a to až 2,5 g/l vína. Evropská legislativa povoluje i přídavek kyseliny citrónové do vína nařízením (ES) č.606/2009 za podmínky, že konečný obsah této kyseliny ve víně nepřesáhne množství 1 g/l. Avšak nedoporučuje se přidávat kyselinu citronovou přímo do moštu, tj. před vlastní fermentací, neboť může při fermentaci této kyseliny docházet ke vzniku kyseliny octové a dalších chuťově a aromaticky nevhodných

látek. Nověji lze použít pro okyselování moštu i elektrodialýzu s bipolární membránou (viz kapitola 2.1.2.1). Nařízení EU 1493/1999 umožňuje, aby členské státy stanovily přísnější požadavky na enologické postupy a procesy pro některé druhy, zejména kvalitních vín produkovaných v určitých oblastech (článek 42 (4), EC Reg 1493/1999). V návaznosti na to nařízení 1493/1999 také rozděluje oblasti Evropské unie produkce hroznů do několika zón: zóny A, B, CIa), CIb), CII, CIIIa) a CIIIb). Pásmo A se vztahuje na ty nechladnější regiony a CIIIb) na nejteplejší.

Je-li po dozrání hroznů obsah kyselin vysoký, dá se snížit obsah kyselin několika různými postupy [8]. Zejména se jedná o srážení přídatkem uhličitanu vápenatého, uhličitanu draselného nebo acidexem, iontovou výměnou pomocí anexů, malolaktickou (jablečno-mléčnou) fermentací, scelováním nebo elektrodialýzou s bipolární membránou. Tyto procesy, někdy též komplexně označované jako „deacidifikace“ jsou v zemích EU dle platné legislativy legální v zóně A; při úpravě moštu bez dalších omezení, avšak s limitací 1 g/l (jako kyselina vinná) při úpravě samotného vína.

Nejčastěji se k odkyselení přidává stechiometricky vypočtené množství uhličitanu vápenatého, tedy k odstranění 1 ‰ kyselin z 1 hl moštu je zapotřebí 67 g uhličitanu vápenatého (viz rovnice 3). Nevýhodou je, že se přednostně sráží vínany. Kyselina jablečná se uhličitanem vápenatým téměř nesráží [8]. Snižuje se tedy přednostně obsah potřebnějších vinanových kyselin.



Rovnice 3 – Úprava kyselosti moštu uhličitanem vápenatým

Acidex je komerční název pro směs uhličitanu vápenatého a podvojných solí vinanu - jablečnanu vápenatého, která váže jak kyselinu vinnou, tak i kyselinu jablečnou [12]. Do moštu se přidá malé množství acidexu, jehož krystalky slouží jako očka při vytváření krystalických center, která podporují rychlé a úplné vysrážení kyselin [12].

Anexy se používají převážně až pro odkyselování hotového vína, protože mošt obsahuje mnoho zákalových částic, které by ionex zanášely. Pokud se provádí odkyselování moštu

anexy, musí se z moštu zákalové částice předem odstranit, například odstředěním nebo filtrací. Úpravu pH pomocí iontové výměny popisuje například pro mošt červeného vína s počátečním pH = 2,0 literatura [13]. Po ukončení procesu bylo nutno propláchnout iontovou kolonu čistou pitnou vodou do neutrálního pH. Poté proběhla regenerace ionexu pomocí kyseliny chlorovodíkové. Nakonec byla kolona propláchnuta demineralizovanou vodou. Pro kompletní vyhodnocení účinnosti procesu chybí v článku [13] potřebné informace.

Scelování je nejjednodušší metoda upravování obsahu kyselin ve vínech nebo v moštích. Sceluje se mošt s vysokým obsahem kyselin prostým smícháním s moštem s nízkým obsahem kyselin.

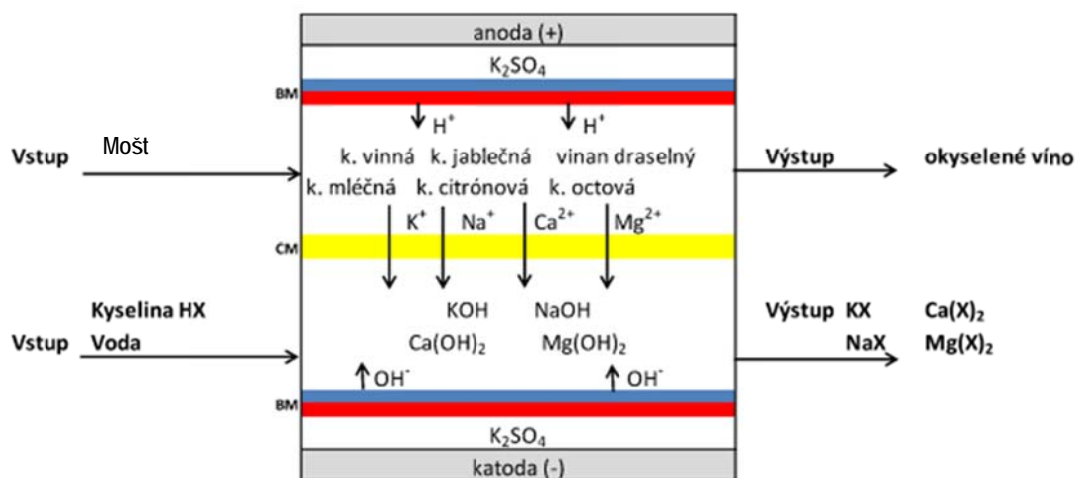
Smysl provádění malolaktické fermentace se opírá především o odbourávání v chuti agresivní kyseliny jablečnou a citrónovou. Tuto fermentaci uskutečňují bakterie, nikoli kvasinky. Po proběhnutí procesu výsledný produkt nabývá na chuťové plnosti, vzniká „zaoblenější“ kyselina mléčná a oxid uhličitý. V optimálním případě jablečno-mléčné kvašení navazuje plynule až na předchozí fermentaci uskutečněnou pomocí kvasinek [5]. Využití malolaktické fermentace při zpracování moštu je velmi omezené.

2.1.2.1 Využití elektrodialýzy s bipolární membránou při úpravě kyselosti moštu

Řada novějších experimentálních prací ukazuje, že kyselost moštu je také možno upravovat membránovými procesy. Například při použití elektrodialýzy s bipolární membránou (EDBM) dochází ke změně kyselosti moštu, a to zcela bez přídavku chemikálií [14]. Úpravu pH lze přitom provádět oběma směry, tj. okyselení nebo zalkalizování, s minimálním krokem 0,05 jednotky pH [15].

Principiálně se jedná o proces popsany v kapitole 1.2, který využívá nejčastěji dvoukomorové uspořádání kationtově výměnných a bipolárních membrán. Například společnost MemBrain [13] zpracovala studii, ve které zkoumala možnost snížení pH nezfiltrovaného vinného moštu pomocí EDBM. Dále provedla ekonomickou analýzu struktury provozních nákladů pro porovnání technologií EDBM a iontové výměny. Princip snižování pH nápoje spočívá v odstraňování kationtů z moštu a jejich nahrazování

za ionty hydroxoniové, které vedou ke snižování pH. Princip použití EDBM při úpravě kyselosti moštu je patrný z obrázku 5.



Obrázek 5 - Obecný princip EDBM vinného moštu [13]

BM – bipolární membrána, CM – kationtově výměnná membrána

Jako vstupní surovina byl použit nefiltrovaný dekantovaný bílý mošt, jehož zákal byl 280 – 330 NTU, pH 3,22; titrační kyselost 58,0 °SH. Testy EDBM byly provedeny vsádkově. Docházelo k okyselení vína o 0,1, 0,2 nebo 0,3 jednotky pH. Byly zaznamenávány jednotky času, elektrického proudu, vodivosti, pH a teploty. Objemy koncentrátu a diluátu byly měřeny na počátku a na konci každého experimentu. K měření bylo použito zařízení UNIT EDR-Z (výrobce Membrain, ČR) osazené svazkem EDBM-Z/3-0,8-2o CM-BM-CM.

Z experimentů vyplynulo, že přes kationtově výměnnou membránu jsou transportovány monovalentní i vícevalentní ionty. Výsledná koncentrace vápenatých iontů nabývá až trojnásobně vyšších hodnot, než je považována za bezpečnou hranici pro provozování standardních elektromembránových procesů. Za těchto podmínek je vysoké riziko, že budou membrány zanášeny sloučeninami (sraženinami) vápenatých iontů.

Pokud dochází ke zpracování nefiltrovaného moštu, může docházet navíc k mechanickému ucpávání diluátové komory elektrodialyzéru. Tím se snižuje celkový výkon technologie. Periodicky je nutné tuhé nerozpustné částice odstraňovat chemickým

čištěním (CIP). Čištění jednotky bylo provedeno kyselinou sírovou a hydroxidem sodným. Po ukončení čištění byl proveden proplach demineralizovanou vodou.

Dále autoři provedli ekonomické porovnání této technologie s ionexovou výměnou (IEX), kdy se porovnávala produkce 2000 litrů produktu s pH sníženým o 0,3 jednotky. Přitom byly porovnávány jednotlivé vstupy a spotřeby chemikálií. Pro technologii EDBM je za těchto podmínek zapotřebí 1000 litrů demineralizované vody, 100 litrů kyseliny sírové na CIP, 50 litrů hydroxidu sodného na CIP a 200 litrů vody na CIP. Technologie IEX potřebuje k provozu 100 – 250 l pitné vody na proplach kolony, 25 litrů kyseliny chlorovodíkové na regeneraci a 150 – 400 litrů demineralizované vody na finální proplach kolony. Bylo tedy zjištěno, že technologie EDBM má vyšší spotřebu chemikálií než iontová výměna. V proměřované konfiguraci byla samostatná technologie EDBM nekonkurenceschopná oproti IEX. Největší ekonomickou zátěž nese demineralizovaná voda pro ředění koncentrátu. Autoři navrhuji řešení tohoto problému zapojením reverzní osmózy do koncentrátového okruhu EDBM.

2.1.3 Kvašení a dokvašování

Kvašení je proces, při kterém přeměnou z cukrů vzniká ethanol a oxid uhličitý. Rozlišujeme spontánní a řízené kvašení. Spontánní kvašení je způsobeno činností mikroorganismů, které byly na povrchu bobulí a ořepin hroznů a mletím nebo lisováním se dostaly do moštu [10]. Při řízeném kvašení se do moštu přidává vyšlechtěná kultura kvasinek *Saccharomyces vini*, která je odolnější vůči vlivům alkoholu, než bakterie způsobující samovolné kvašení. Rovněž se může i řídit teplota po celou dobu kvašení, protože teplota má významný vliv na výslednou kvalitu vína [9]. Teplota by neměla překročit hodnotu 25 °C. Obvykle probíhá fermentace při 12 - 14°C pro bílá vína a při 20 - 24 °C pro červená vína.

Průběh kvašení lze rozdělit do tří základních etap. V první etapě začíná kvašení a kvasinky se množí. Buňky kvasinek se adaptují na prostředí. Doba trvání první fáze je kolem 2 až 4 hodin [5]. V druhé etapě probíhá bouřlivé kvašení moštu. Jedná se o logaritmickou fázi, kdy dochází k navyšování rozmnožování a růstu buněk. Bouřlivé

kvašení probíhá 7 až 14 dní [5]. Přitom klesá obsah cukrů, kyselin a minerálních látek a roste obsah alkoholu (až na 12 - 14 % objemových). Dále se ve víně mohou vytvářet v nižších množstvích další alkoholy jako je například methanol (40 - 200 mg/l) a vyšší alkoholy (C_3H_7OH , C_4H_9OH , $C_5H_{11}OH$), často označované jako přiboudliny. Přítomný je i 2,3-butandiol v množství 0,4 - 0,7 g/l, glycerol (6-14 g/l) a stopy D-glucitolu a D-mannitolu. Zároveň se postupně sráží vinný kámen (hydrogenvinan draselný a vinan vápenatý) společně s bílkovinami a tříslovinami. Sraženiny po 5-7 dnech sedimentují spolu s kvasnicemi. Třetí etapa se nazývá dokvašování. Růst buněk se zpomaluje. Ve víně probíhají další biochemické a fyzikálně chemické změny. Tyto změny ovlivňují zejména celkový charakter a sensorické vlastnosti vína. Často tento proces probíhá v dřevěných sudech se zátkou. Dokvašování vína trvá asi 1 až 2 měsíce, někdy až půl roku [5].

2.1.4 Školení, stabilizace, pasterace, filtrace a plnění do lahví

Po dokvašení probíhá v mladých vínech celá řada biochemických procesů [7]. Vznik kalů je ovlivňován autolýzou odumřelých buněk kvasinek nebo působením kyslíku ve víně, který působí na enzymy a vznikají tak aromatické a chuťové látky [7]. Tyto procesy se usměrňují různými procesy tzv. školení vína.

Školením se myslí oddělování mladého vína od kvasničných kalů, které po dokvašení klesly ke dnu nádoby, snižování obsahu CO_2 , který ve víně rozpuštěný, úprava sensorických vlastností vína okyselením, odkyselením nebo cukřením a získání stále čistoty vína. Školení se provádí před plněním do lahví. Zmíněné vlastnosti lze ovlivňovat zejména obecnými procesy čiření, pasterace a filtrace, souhrnně označovanými jako stabilizace [7].

Víno, které je stabilní, je zbaveno všech mikroorganismů, které negativně ovlivňují zdraví člověka a které mohou při běžném skladování ovlivňovat organoleptické vlastnosti vína. Dále musí stabilní víno obsahovat takové množství kyseliny vinné a iontů draslíku, aby nedocházelo ke tvorbě koloidních sraženin. Stabilní víno musí být také čiré a nesmí obsahovat usazeniny, vznikající při zpracování hroznů [16].

Čiření napomáhá k tomu, aby mohlo být víno skladováno při různých podmínkách a různých teplotách. Pokud má víno vady, může se též použít k úpravě jeho sensorických

vlastností [7]. Čiření se provádí čířícími látkami. Mezi tyto látky patří především vaječný bílek, vyzina (látka vyrobená z rybích měchýřů), želatina, agar, aktivní uhlí, bentonit, kaolin, kyselina křemičitá nebo tanin [17].

K docílení mikrobiologické stability se používá i filtrace. Filtrací dále můžeme odstranit z produktu koloidní látky. Mezi filtrace používané ve vinařství patří zejména naplavovací křemelinová filtrace, desková filtrace a membránová mikrofiltrace. Mikrofiltrace se ve vinařství používá nejčastěji ve dvou případech, a to při odstraňování zákalů a kvasinek (uspořádání cross-flow) a jako pojistná filtrace při lahvování (dead-end). Cross-flow filtrace je rychlejší a také ekonomicky výhodnější než filtrace křemelinová nebo desková. Umožňuje jedním krokem dosáhnout konečného výsledku s minimálním zbytkem kalu [16]. Někteří autoři [18] však uvádějí, že při použití membrán dochází i k zachytu některých látek, které dodávají, nebo spíše odebírají vínu specifické chuťové vlastnosti.

Pasterace znamená zahřátí vína na 70 °C po dobu 10 až 15 minut a následné rychlé ochlazení. Tím se potlačí přítomné mikroorganismy a víno se tak stává odolné vůči mikrobiálním zákalům [5]. Provádí se v deskových průtokových výměnících [7].

Hlavní zásadou při plnění lahví je, že víno má být dostatečně vyzrálé a vyškolené tak, aby v něm nevznikaly rozkladné procesy ani zákaly [5]. V České republice se vína plní výhradně do 0,5; 0,7 a 1,0 litrových lahví. Zátkování se provádí korkovou zátkou, plastovou zátkou nebo šroubovacím uzávěrem [7].

2.1.4.1 Okyselování a odkyselování vína

Kvalitní víno má pH obvykle v rozmezí 2,8 - 3,8. Hlavními obsaženými kyselinami jsou kyselina vinná, jablečná, jantarová a citronová a v případě bakteriálního dokvašení i kyselina mléčná. Nežádoucími kyselinami jsou zejména kyselina octová a propionová. Ve víně vzniklém z botrytických hroznů (napadených ušlechtilou plísní *Botrytis cinerea*) se vyskytuje v množství až 2 g/l i kyselina glukonová.

U vín s nízkým obsahem kyselin je zapotřebí jeho okyselení. Stejně jako při okyselování moštu (viz kapitola 2.1.2) se nejčastěji k okyselení používá kyselina vinná. Pokud se do vína přidá ve větším množství, vysráží se ve formě vinanů [7]. K okyselení se také

využívá kyselina citrónová. Kyselina citrónová je však ve víně nestálá, biochemickými procesy z ní může vzniknout kyselina octová a další látky znehodnocující výsledný produkt [7].

Další možností okyselení vína je použití ionexů. Okyselení probíhá katexem v H-cyklu. Kyseliny jsou vázány ve víně ve formě solí. Katex zbavuje soli kationtů a mění je na volné kyseliny. Další, novější metodou vhodnou pro okyselení i odkyselení vína je použití elektrodialýzy s bipolární membránou.

K odbourávání kyselin lze též využít biologické odbourávání malolaktickou (jablečno - mléčnou) fermentací. Proces fermentace uskutečňují bakterie, nikoli kvasinky. Mezi nejvíce využívané bakterie patří *Oenococcus oeni*, dále pak *Lactobacillus* a *Pediococcus*. Cílem malolaktické fermentace je především odbourávání v chuti agresivní kyseliny jablečné a citrónové. Výsledkem procesu je vznik kyseliny mléčné a oxidu uhličitého. Mezi nejdůležitější faktory, které ovlivňují tuto fermentaci, patří pH, teplota, obsah alkoholu a koncentrace SO₂. Malolaktická fermentace probíhá nejlépe při pH kolem 3,5. Optimální teplotou je asi 19 – 22 °C. Bakteriální kvašení proběhne za ideálních podmínek zhruba za týden. Nejčastěji jablečno-mléčné kvašení navazuje plynule na předchozí fermentaci uskutečněnou pomocí kvasinek. Bakterie mléčného kvašení též enzymaticky brzdí dokvášení vína a napomáhají tak autolýze kvasinek. V případě nezájmu o proběhnutí dané fermentace je nutné co nejdříve po ukončení dokvášení víno stočit z kvasnic, zfiltrovat a náležitě zasířit [7].

2.1.4.1.1 Okyselování vína pomocí elektrodialýzy s bipolární membránou

Autoři [12] provedli řadu experimentů s okyselováním vína pomocí technologie EDBM. Použili Sauvignon Blanc v sérii 10 testů. Cílem těchto testů bylo ověřit možnost úpravy pH pomocí EDBM s důrazem na odhad kapacity, spotřeby vody a frekvenci čištění membrán (CIP). Byl použit membránový svazek v dvoukomorovém uspořádání s kationtově výměnnými a bipolárními membránami typu EDBM-Z/3-0,8-2o CM-BM-CM (MEGA, ČR). Ve svazku byly použity celkem 4 membrány CM-PP a 3 bipolární membrány. Napětí na svazku bylo 6 V, průtok 20 l/h. Počáteční objem vína činil 2 litry a počáteční objem koncentrátu byl 0,9 litru. Bylo provedeno ředění koncentrátu

demineralizovanou vodou při dosažení $\text{pH}=12,0$ na konstantní hodnotu. Test byl ukončen při poklesu pH o 0,2 jednotky.

V průběhu procesu EDBM se víno okyselovalo a v koncentrátovém proudu docházelo k tvorbě hydroxidu draselného a hořečnatého. Vlivem zanášení membrán docházelo k poklesu proudové účinnosti, proto bylo v průběhu procesu zařazeno CIP s použitím kyseliny sírové a KOH. Tento krok vedl k opětovnému zvýšení proudové hustoty. Autoři [12] navrhli pro zlepšení životnosti bipolární membrány zapojení katexové monovalentně selektivní membrány. Díky tomu je také možno dosahovat vyšších koncentrací KOH.

2.1.4.2 Vinanová stabilizace vína

Vinanovou stabilizací je fyzikální proces, který se nejčastěji provádí, aby se zabránilo vzniku krystalů v lahvových vínech. Přitom se sníží obsah vinanových iontů a draslíku, případně i vápníku. Snížení probíhá do takové koncentrace, kdy krystaly vinného kamene při běžných podmínkách skladování z vína nevypadávají [16]. Tvorba vinného kamene je přirozený proces. Složkami vinného kamene jsou hydrogenvinan draselný a vinan vápenatý. Ve víně vytváří krystaly skelného vzhledu. Tyto složky nijak neovlivňují organoleptické vlastnosti vína ani nemají negativní dopad na lidské zdraví. Jejich přítomnost ovšem není žádoucí, hlavně z estetického hlediska. Víno, které tyto krystaly obsahuje, se považuje za nekvalitní, avšak během výroby jejich přítomnost v malém množství ve víně po jeho chlazení urychlí výrobní proces [19]. Stabilizaci je možno uskutečnit čtyřmi způsoby: ochlazením na bod rozpustnosti, tj. studenou stabilizací (někdy též označováno jako vymrazování vína), použitím přísad povolených chemických přísad (manoproteinů nebo karboxymethylcelulózy), iontovou výměnou [20] a nově i pomocí elektrodialýzy.

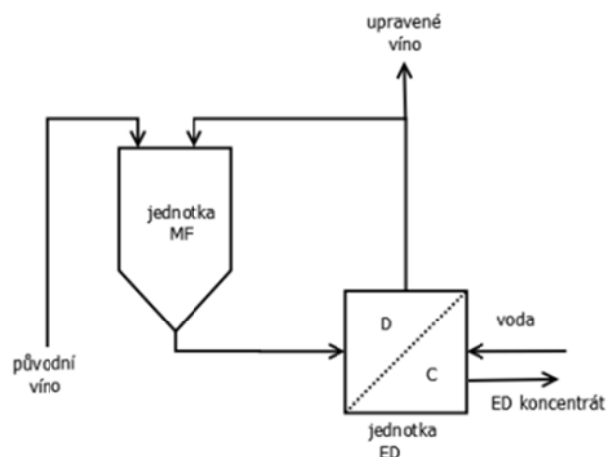
V dnešní době je stále nejvíce rozšířenou metodou stabilizace ochlazením vína těsně pod bod tuhnutí ($-4\text{ }^{\circ}\text{C}$). V tomto stavu se víno ponechává v izotermních nádržích obvykle po dobu minimálně jednoho týdne. Přitom dojde k tvorbě krystalů hydrogenvinanu draselného a jejich odfiltrování. Následně se víno ohřeje na skladovací teplotu. Metoda je zdoluhavá a zejména energeticky nákladná [19]. Účinnost procesu závisí hlavně na čase a teplotě. Velký význam na srážení vinného kamene má i hodnota pH . Čím je pH nižší,

tím menší je podíl získaného vinného kamene. Vína mající hodnotu pH nižší než 3 jsou proto velmi stabilní vůči vypadávání vinného kamene. Naopak nejvíce vinného kamene vzniká při pH 3,6 - 3,8. Nízké teploty mohou v některých případech negativně ovlivnit i organoleptické vlastnosti vína, zvláště jeho aroma.

2.1.4.2.1 Využití elektrodialýzy pro vinanovou stabilizaci

Mezi metody založené na iontové výměně patří elektrodialýza, při které dochází k odstranění titrovatelných kyselin z vína pomocí elektrického pole a rozdělení iontů draslíku, vápníku a vinanů na aniontově výměnné a kationtově výměnné membráně. Princip tohoto procesu je popsán v kapitole 1.1. Kationtově výměnná membrána umožňuje průchodu kladně nabitého vápníku a draslíku, aniontově výměnná membrána negativně nabitým iontům kyseliny vinné. V jedné komoře se nachází víno; druhou komorou prochází voda a vytváří tak solný roztok draselných a vápenatých iontů [21]. Autoři [17] uvádějí, že proces je rychlejší, jednodušší a provozně úspornější než klasická stabilizace prováděná ochlazením.

Společnost MemBrain [16] vyvinula a otestovala membránovou jednotku určenou primárně pro stabilizaci vína. Jedná se o jednotku, ve které jsou sériově zapojeny procesy cross-flow mikrofiltrace a elektrodialýza. Prvním krokem bylo odstranění pevných částic z vína pomocí tlakového membránového procesu a druhým následným krokem úprava iontového složení vína elektro membránovým procesem pro zabránění tvorby vinného kamene [16]. To uspořádání je naznačeno na obrázku č. 6. Testování cross-flow mikrofiltrace probíhalo v reálných podmínkách a bylo zfiltrováno přes 20 typů odrůd vína. Testování elektrodialýzy probíhalo v laboratorních podmínkách na zařízení P EDR-Z (MemBrain, ČR) se vzorky vína, které byly předem upraveny pomocí cross-flow filtrace. Elektrodialyzační modul obsahoval 10 membrán. Testy byly provedeny vsádkově. V průběhu experimentů byly zaznamenávány hodnoty času, elektrického proudu, vodivosti, pH, teploty a koncentrací. Obsah organických látek ve vzorcích byl stanoven pomocí plynové chromatografie.



Obrázek 6 - Schéma uspořádání zařízení [16]

MF – membránová filtrace, ED - elektrordialýza, D – diluát, C - koncentrát

Z výsledků vyplývá, že například při studiích zaměřených na dosažení vinanové stability odrůdy Sauvignon Blanc bylo dosaženo až 20 % odsolení. Dále bylo zjištěno, že došlo hlavně k odstranění draslíku (cca 30 %), vápníku (cca 51%) a kyseliny vinné (cca 17 % z původního množství).

Obecně lze na základě výsledků těchto experimentů i experimentů dalších autorů [např. 18] konstatovat, že jeden z problémů použití ED může spočívat v nižší selektivitě procesu, kdy jsou spolu s hydrogenvinany a vinany aniontově výměnnými membránami transportovány i anionty ostatních slabých kyselin přítomných ve vínu a kationtově výměnnými membránami ekvivalentní množství draselných popřípadě vápenatých iontů. Ve srovnání s metodou ochlazení je tedy při téže koncové koncentraci vinanů v produktu menší množství kationtů (zejména draselných), které zároveň výrazně ovlivňují výslednou chuť vína. V praxi to znamená, že metoda ED se nedá použít na všechny druhy vína, protože při vyšších stupních odsolení může mít víno zhoršené organoleptické vlastnosti [20].

Další problém je spojen s tím, že vstupující víno musí být dokonale vyčeřeno a musí obsahovat minimální množství nerozpustných látek, aby nedocházelo k zanášení membrán. Proto musí procesu ED předcházet několikastupňová křemelínová nebo desková filtrace, anebo jednostupňová cross-flow mikrofiltrace [19].

Úsporu elektrické energie docílenou zavedením elektrodialýzy do procesu stabilizace vína posuzovala Společnost Pacific Gas and Electric Company [22]. Tuto metodu srovnávala z hlediska energetické úspory se standardní stabilizací prováděnou ochlazováním a krystalizací vinanů. Ve sledované studii bylo použito pro srovnání obou metod vždy kolem 40 m³ vína Pinot Grigio, 2006. Autoři brali v úvahu mnoho testovacích parametrů, včetně spotřeby elektrické energie, teploty, hladiny vína v nádrži, průtoky a vodivost vína. Každá z těchto položek byla monitorována a zaznamenávána po celou dobu procesu. Po analýze získaných dat, bylo zjištěno, že zapojením elektrodialýzy do procesu může dojít k úspoře energie až o 99%. Velká spotřeba energie při studené stabilizaci je způsobena především dlouhodobým udržováním teploty vína na extrémně nízké teplotě tak, aby došlo k odpovídajícímu stupni krystalizace. Doba trvání procesu elektrodialýzy je o trochu delší než jeden den, zatímco stabilizace za studena trvá minimálně jeden týden, ve sledovaném případě dokonce až 46 dní. Nevýhodou elektrodialýzy je dle autorů [21],[22] velká spotřeba vody, používané převážně na chemické čištění. Výsledky studie ukázaly, že stabilizace elektrodialýzou byla výrazně energeticky úspornější než studená stabilizace. U elektrodialýzy bylo zapotřebí 2,1 kWh/m³, zatímco u studené stabilizace 317kWh/m³ zpracovávaného produktu [21]. Další studie provedená týmiž autory se zabývala možnostmi vylepšení studené stabilizace, tak aby byla ekonomicky účinnější. Toho bylo dosaženo pomocí očkování v izolovaných, zapouzdrěných nerezových nádržích. Izolovaná nádrž, očkování a mírně vyšší teplota chlazení významně snižují spotřebu energie. Celková energie se snížila z 317 kWh/m³ vína na 22 Wh na galon, tj. 5,81 kWh/m³ vína. I v tomto případě je však energetická spotřeba elektrodialýzy téměř 3 krát nižší než při optimalizované studené stabilizaci. Pro detailní posouzení obou procesů je nezbytná znalost jak investičních, tak i dalších provozních nákladů obou procesů.

2.2 Mléčné produkty

V mlékárenství má z elektromembránových procesů v současné době největší rozšíření elektrodialýza využívaná při demineralizaci mléčné syrovátky. Dále se elektrodialýza využívá pro separaci proteinů z mléka a k demineralizaci matečného louhu při výrobě laktózy.

2.2.1 Zpracování syrovátky

Syrovátku lze charakterizovat jako tekutou složku mléka vzniklou po oddělení koagula, tj. pevných složek obsahujících hlavně kasein a tuk. Syrovátka je vedlejším produktem při výrobě mléčných výrobků, zejména sýrů a tvarohů. Syrovátku lze podle druhu výroby dělit na dva druhy. Sladká syrovátka, která vzniká při výrobě tvrdých nebo polotvrdých sýrů, se vyrábí srážením bílkovin pomocí enzymového syřidla a následně se žlutozelená tekutina oddělí od sraženiny. Kyselá syrovátka vzniká při výrobě tvarohů nebo sýrů typu Cottage apod. a vyrábí se okyselením mléka na izoelektrický bod [23].

Tekutá syrovátka obsahuje okolo 93 % vody a téměř 50 % z celkového množství pevných částic přítomných v mléce [24]. Obsah jednotlivých složek je závislý na druhu výroby sýra. Jak vyplývá z tabulky 2, jsou hlavními složkami syrovátky bílkoviny a laktóza. Laktóza zaujímá 70 – 80 % sušiny, bílkoviny okolo 10 % sušiny. Zbytek tvoří minerální látky a jiné nebílkovinné dusíkaté látky, tuky, kyseliny, vitamíny, minerální látky a stopové prvky. Syrovátka obsahuje vysoký podíl solí, který je dán i zvýšeným podílem vápníku [23]. Kyselá syrovátka má nižší obsah bílkovin a vyšší obsah minerálních látek (viz tabulka 3), což má nepříznivý vliv na její využitelnost.

Tabulka 2 - Základní složení syrovátky [23]

	Kyselá syrovátka [%]	Sladká syrovátka [%]
Sušina	6,5	6,5
Bílkoviny	0,8	0,86
Laktóza	4,7	4,7
Lipidy	0,033	0,05
Minerály	0,79	0,53
Vápník	0,16	0,06
Fosfor	0,1	0,07
pH	4,7	6,4

Tabulka 3 - Minerální látky v syrovátce [25]

	Sladká syrovátka	Kyselá syrovátka
Ca [mg/100µg]	1450	1360
Mg [mg/100µg]	143	130
Na [mg/100µg]	758	580
K [mg/100µg]	2340	2225
P [mg/100µg]	464	850
Zn [mg/100µg]	4300	298
Fe [mg/100µg]	550	200
Cu [mg/100µg]	50	14
Mn [mg/100µg]	15	2

Ještě před 20 lety se v potravinářství spotřebovalo přibližně jen 5% celkové produkce syrovátky, zbytek sloužil jako krmivo nebo byl likvidován jako odpad. Nicméně, již v roce 2000 se potravinářsky zpracovávalo více než 50% produkované syrovátky. Dnes se syrovátka používá například při výrobě řady, zejména „wellness“ potravin a slouží i jako částečná náhrada sušeného mléka.

Syrovátka dodává potravinám vysokou výživovou hodnotu a upravuje širokou paletu fyzikálně-chemických vlastností. Její použití umožňuje nejrůznější inovace v sortimentu mléčných výrobků, dezertů, pomazánek, dresinků, mražených krémů, pekařských výrobků, nápojů, tyčinek, snacků, čokolády cukrovinek a kojenecké výživy. Umožňuje částečnou náhradu živočišných bílkovin (texturované bílkoviny). Zahušťovací schopnosti některých syrovátkových produktů jsou srovnatelné se škroby. Mnohé syrovátkové deriváty jsou schopny vázat vodu až v osminásobku své hmotnosti. Přídavek 10 % takového přípravku pak zvýší viskozitu až o dva řády. Z hlediska sensorických vlastností bývá příznivě hodnoceno i jemné mléčné aroma chuť a textura. Oblasti použití demineralizovaných syrovátkových koncentrátů se stále rozšiřují zejména v souvislosti s vývojem postupů pro získávání čistších složek a získávání složek se specifitějšími vlastnostmi. Kromě toho je nezanedbatelným faktorem využití i nízká cena syrovátky.

V současné době je nejpoužívanější membránovou technologií pro zpracování syrovátky v ČR reverzní osmóza používaná k zahušťování syrovátky z důvodu snížení transportních nákladů a koncentrace před dalším zpracováním na sušenou syrovátku. Dalším často používaným procesem je demineralizace syrovátky pomocí membránové elektrodialýzy.

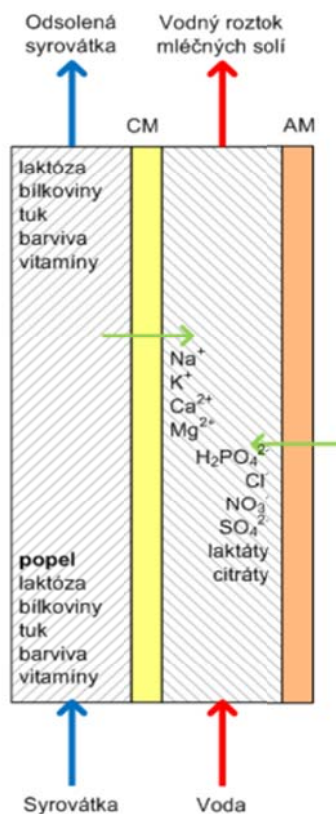
2.2.1.1 Demineralizace syrovátky

Odstranění solí ze syrovátky je obvykle zásadním požadavkem pro její další efektivní zpracování. Při demineralizaci jsou ze syrovátky odstraňovány kationty a anionty anorganických i organických sloučenin. Míra prováděné demineralizace závisí na dalším použití výsledného produktu. Soli obsažené v syrovátce mají zejména negativní vliv na sensorické vlastnosti při využití syrovátkových výrobků do potravin i krmiv. Je nezbytné zmírnit především hořkosladkou chuť syrovátkového prášku. V případě kyselé syrovátky je dále nutné před zahušťováním snížení obsahu minerálních látek a kyselin, aby byla omezena hygroskopicitata a termoplasticitata, které komplikují proces sušení výsledných směsných produktů.

K demineralizaci syrovátky lze použít například gelovou permeační chromatografií, iontoměničce a membránové techniky. Z membránových separací se v technické praxi dnes nejčastěji využívá membránová elektrodialýza. V omezené míře jsou využívány i tlakové membránové procesy, zejména ultrafiltrace a nanofiltrace, provozované v tzv. diafiltračním módu.

2.2.1.1.1 Elektrodialýza

Při elektrodialyzačním procesu se demineralizací syrovátka rozdělí na dva produkty: diluát – odsolená syrovátka představující cca 90 % až 95 % původního objemu syrovátky a koncentrát – roztok o vysoké koncentraci solí a ostatních látek, který představuje cca 5 až 10 % původního objemu. Schématicky je proces znázorněn na následujícím obrázku.



Obrázek 7 - Schéma odsolení syrovátky elektrodialýzou [26]

Hnací silou separačního procesu je elektrický potenciál elektrického pole vytvářeného mezi dvěma elektrodami, mezi kterými jsou vloženy separační membrány. Přes CM přecházejí do koncentrátu kationty (K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , ...) a přes AM anionty ($H_2PO_4^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , laktáty, citráty, ...). Nenabitě látky zůstávají v diluátu (např. laktóza, bílkoviny, ...).

Dodavatelem provozních zařízení na odsolování syrovátky je například firma MEGA a.s. (ČR). Vyvinutou technologii lze charakterizovat následujícími základními údaji:

- membrány Ralex CMH-PES a AMH-PES produkované MEGA a.s.,
- plate-and-frame uspořádání svazku – obvyklé v ED, dobrá čistitelnost i opravy,
- vsádkový proces – 4 vsádky denně po 4,5h = 20h odsolování denně,
- mezi vsádkami čištění reverzací polarity,
- jednou denně CIP (Clean In Place) trvající 4h,
- neutrální elektrolyt omývající elektrody – odstranění vyvíjených plynů (H_2 a O_2),
- nízká teplota $15^\circ C$ omezující růst bakterií v syrovátce při jejím zpracování,

- feed-and-bleed vedení koncentrátu – ředění vodou, případně i kyselení – zabránění srážení CaHPO_4 ,
- kontrola procesu měřením vodivosti a pH, ukončení na vodivosti odpovídající cílové koncentraci popela v sušině,
- neutralizace syrovátky po odsolení – snížení titrační kyselosti a zvýšení pH na hodnoty podobné mléku.

Elektrodialýzu lze využít ke snížení obsahu solí v syrovátce do různého stupně. Komerčně požadovaný je obsah popela v sušině buď 4 %, 2,5 % nebo 1 %. [14]. Aby se zvýšila účinnost ED je vhodné v některých případech přírodní syrovátku nejprve zahustit např. odparem, nanofiltrací nebo reverzní osmózou tak, aby byl výchozí obsah sušiny zvýšen na 17 – 20 %. ED je velmi účinnou metodou zejména při zpracování kyselé syrovátky, která obsahuje větší množství vápníku. Pomocí ED lze snížit obsah solí až o 90 %. [14]

Při experimentálním výzkumu, který provedli pracovníci Ústavu mléka, tuků a kosmetiky VŠCHT Praha ve spolupráci se společností MemBrain s.r.o. [27] byl sledován vliv složení a množství odsolení čerstvé a zahuštěné kyselé syrovátky, čištění membrán a kontinuálního režimu ED na průběh demineralizace. Potvrdilo se, že demineralizace kyselé syrovátky pomocí metody ED umožňuje velmi účinné odstranění minerálních látek a kyseliny mléčné. Dále bylo zjištěno, že čištění membrán zvyšuje výkon ED. Je ovšem časově a ekonomicky náročné. Pro experimenty [27] byla použita čerstvá syrovátka z Povltavské mlékárny a.s., Sedlčany a zahuštěná kyselá syrovátka z Polabské mlékárny a.s., Poděbrady. Elektrodialýza byla provedena na jednotce ED-Z mini (MemBrain s.r.o., Stráž pod Ralskem) s heterogenními membránami RALEX[®]. Experimenty byly provedeny při laboratorní teplotě, cirkulačním průtoku čerpadla 30 l/h a konstantním napětí 20 V. Byly sledovány změny vodivosti, pH a poklesu proudu. Koncentrát tvořila destilovaná voda okyselená HNO_3 na pH 2. Účinnost odsolení byla hodnocena na základě stanovení obsahu minerálních látek pomocí metody AAS, kyseliny mléčné pomocí HPLC a dalších chemických parametrů produktu. Čerstvá kyselá syrovátka byla odsolena během 30 minut a bylo z ní odstraněno 87 % všech přítomných solí (kationtů) a 52 % kyseliny mléčné. Ze zahuštěné kyselé syrovátky bylo odstraněno 93 % všech přítomných solí (kationtů) a 86 % kyseliny mléčné. Dvojnásobný objem zahuštěné syrovátky byl odsolen za 2,5 násobek času, což bylo pravděpodobně způsobeno usazováním většího množství bílkovin na membránách.

2.3 Další potravinářské produkty

Dalším využitím elektrodialýzy v potravinářství je demineralizace, navýšení koncentrace a modifikace potravinářských produktů.

Demineralizace pomocí ED se používá k výrobě pitné vody z brakické nebo mořské vody, která se nadále používá při různých fázích zpracování, čištění nebo chlazení. [28] Atungulu a kol. [29] se zabývali deaminací vývarů z mušlí, který obsahuje vysoké množství NaCl a toxických těžkých kovů. Po ED zaznamenaly velký úbytek Zn, Mg, Fe, Cu a nižší úbytek Cd, Pb, Ni a Cr v závislosti na pH. Bazinet a Firdaous [28] provedli deaminaci cukerné melasy z cukrové třtiny a cukrové řepy. Deaminací se snížili malassinogenní ionty a tím se zlepšila kvalita produktu. Další možností využití ED je deaminace sójové omáčky obsahující velké množství solí (převážně NaCl), které se do omáčky přidávají v průběhu výrobního procesu. [28]

Zakoncentrováním potravin se zvyšuje obsah organických kyselin a jejich solí. ED se využívá pro výrobu kuchyňské soli z mořské vody. Při ED nutno použít iontově selektivní membránu, která brání průchodu iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} a propouští ionty Na^+ a K^+ . Tato metoda je výhodnější a efektivnější než výroba soli odpařováním. [28] Bazinet a kol. [30] prokázali, že lze pomocí EDBM zvýšit koncentraci antioxidantů v brusinkovém džusu. Tím má džus vyšší přínosy pro lidské zdraví. Studie prokázala zvýšení množství anthocyaninu o 19,4% a tím zvýšení antioxidačního účinku šťávy o 23,7%.

Některé ovocné šťávy (pomerančové, brusinkové, jablečné) mají poměrně nízké pH, což ovlivňuje jejich chuťové vlastnosti a bývá příčinou nižší poptávky po těchto produktech. Proto se do nich často přidává cukr nebo CaCO_3 . [28] To ale ve svém výsledku ovlivňuje jejich sensorickou kvalitu. Proto se ukazuje, že i v těchto případech je výhodnější pro snížení kyselosti těchto ovocných šťáv využít proces elektrodialýzy s bipolární membránou, který je podrobně popsán v kapitole 1.2.

3 ZÁVĚR

Z provedené rešerše literatury a rozboru problému vyplývá, že elektromembránové separační procesy si v potravinářských výroбах postupně nacházejí své nezastupitelné místo. Většina publikovaných prací se zabývá laboratorním nebo pilotním ověřováním nových technologií. Některé procesy jsou však již ve fázi standardní realizace. Velké množství prací se zabývá možnostmi využití elektromembránových procesů při výrobě moštů a vína a při zpracování mléka a mléčných produktů. Přitom se obvykle jedná o standardní elektrodialýzu a v některých případech i o elektrodialýzu s bipolární membránou.

V práci jsem se nejprve pokusila porovnat standardní technologické postupy s alternativním využitím elektrodialýzy při zpracování vína. Elektrodialýza zde nachází uplatnění při odstraňování přebytečného vinanového kamene a úpravě kyselosti moštu i hotového produktu. Nejčastější běžně používanou metodou odstranění vinanového kamene je ochlazení vína a jeho postupná krystalizace. Tato metoda spojená s odvodem velkého množství tepla je ovšem ve srovnání s elektrodialýzou energeticky náročná, a tedy i drahá. Nevýhodou elektrodialýzy může být na druhé straně nižší selektivita membrán. Přes aniontově výměnnou membránu pak procházejí jak hydrogenvinany a vinany, tak i anionty ostatních slabých kyselin a přes kationtově výměnnou membránu procházejí zejména draselné a vápenaté ionty. Při porovnání těchto dvou metod je ve vínu, které bylo odsolenou elektrodialýzou obvykle méně draselných iontů. To se v některých případech může negativně projevit i na chuťových parametrech vína. Z toho vyplývá, že elektrodialýza není při odstraňování vinanového kamene vhodná pro prémiová vína.

Pro případné okyselení se do vína obvykle přidává kyselina vinná nebo kyselina citronová. U kyseliny vinné je důležitý poměr; v nadbytku dochází ke krystalizaci vinanového kamene. Kyselina citrónová je zase velmi nestálá a biologickými procesy může vzniknout kyselina octová, která víno znehodnocuje. Použitím elektrodialýzy s bipolární membránou pro úpravu kyselosti vína, případně kyselosti vinného moštu, se tak předejde nežádoucím sensorickým změnám ve víně. Limitujícím faktorem pro použití membránové technologie v této oblasti jsou pak především ekonomické ukazatele, zejména vyšší pořizovací cena elektromembránové jednotky.

Dalším odvětvím, kde se elektrodialýza hojně využívá je mléčný průmysl. Syrovátka je odpadní materiál vznikající při zpracování mléka. Její demineralizací se získává produkt

vhodný pro dětskou výživu nebo jako nutriční doplněk stravy. Použitím elektrodialýzy se dosáhne velmi efektního odsolení a snížení obsahu kyseliny mléčné. Ukazuje se, že procesy zahrnující demineralizaci syrovátky elektromembránovými separacemi umožnily řadě mlékárenských podniků zvýšení nebo alespoň zachování rentability jejich produkce.

I přes pozitivní výsledky spojené s odsolováním a úpravou pH potravinářských produktů a meziproduktů nachází proces elektrodialýzy a jeho využití v potravinářství v České republice pouze nízké zastoupení. Vinou je zejména vyšší pořizovací cena, v některých případech také vysoké finanční nároky na údržbu celé aparatury. Dalším problémem může být nepřizpůsobivost a nedůvěřivost výrobců vůči novým technickým řešením.

Použitá literatura:

1. PALATÝ, Zdeněk a Bohumil BERNAUER. *Membránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. ISBN 978-80-7080-808-5.
2. NOVÁK, Luboš, ed. *Elektromembránové procesy*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014. ISBN 978-80-7080-865-8.
3. MEGA a.s. *Membránové procesy - elektrodialýza (ED)*. [online]. © 2006 [cit. 2016-12-06]. Dostupné z: <http://www.mega.cz/elektrodialyza.html>
4. KYNČL, Jan. *Integrace elektromembránových procesů do separačních technologií*. [online]. [cit. 2017-06-14]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/8803541-Integrace-elektromembranovych-procesu-do-separacnich-technologie-jan-kincl-integrované-membranove-procesy-brno-4-3-2014.html>
5. FARKAŠ, Ján. *Technologie a biochemie vína*. 2., přeprac. a dopl. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1980.
6. ŠKAŘUPA, Přemysl. *Analýza vína pomocí moderních analytických metod*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
7. MIŠKOVÁ, Alena. *Vliv skladování na jakosti vína*. Brno, 2011. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Ing. Miroslav Jůzl, Ph.D.
8. DVOŘÁK, Štěpán. *Technologie kvasného průmyslu: Vinařství*. Praha: Československá společnost chemická, 1930. Chemická technologie. svazek 3: sešit 1
9. PAVLOUŠEK, Pavel. *Výroba vína u malovinařů*. 2., aktualiz. a rozš. vyd. Praha: Grada, 2010. ISBN 978-80-247-3487-3.

10. DOHNAL, Tomáš, Vilém KRAUS a Jaroslav PÁTEK. *Moderní vinař*. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 1975. Rostlinná výroba (Státní zemědělské nakladatelství).
11. Calwineries. *Total Acidity in Wine*. [online]. [cit. 2017-06-15]. Dostupné z: <http://www.calwineries.com/learn/wine-chemistry/acidity/total-acidity>
12. KOTALA, Tomáš. *Dílčí zpráva o řešení, Výzkum a vývoj stabilizace vína procesem elektrodialýzy: Zjišťování provozních parametrů elektrolýzy s bipolárními membránami pro víno*. Stráž pod Ralskem, 2013
13. HALAMA, Radek, Tomáš KOTALA. *Dílčí zpráva: Snižování pH vinného moštu procesem EDBM*. Stráž pod Ralskem, 2013.
14. *Membránové procesy v potravinářství: seminář: Membránové inovační centrum, Stráž pod Ralskem*. Česká Lípa: Česká membránová platforma o.s., 2015-. ISBN 978-80-904517-5-9.
15. MemBrain: *Moderní membránové technologie ve výrobě ovocných šťáv a moštů* [online]. [cit. 2017-06-14]. Dostupné z: <https://www.membrain.cz/files/aplikace/moderni-membranove-technologie-ve-vyrobe-stav-a-mo.pdf>.
16. SAVCHUK, Nataliya. *Dílčí zpráva řízení projektu: Benchmarking ED technologie určené pro vinanovou stabilizaci: Souhrnná zpráva z ověření kombinované membránové technologie stabilizace vína*. Stráž pod Ralskem, 2013.
17. MALÍK, Fedor. *Water treatment membrane processes*. New York: McGraw-Hill, 1996. ISBN 00-700-1559-7.
18. ZVOLENSKÁ, Ivana. *Vinanová stabilizácia vína procesom elektrodialýzy*. Lednice, 2014. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně, Fakulta zahradnická v Lednici. Vedoucí práce Ing. Barbora Nádenčíková

19. SAVCHUK, Nataliya. Dílčí zpráva řízení projektu, Výzkum a vývoj stabilizace vína procesem elektrodialýzy: *Technicko-ekonomické vyhodnocení zpracování vína pomocí membránových technologií*. Stráž pod Ralskem, 2013.
20. SAVCHUK, Nataliya. Dílčí zpráva řízení projektu, *Benchmarking ED technologie určené pro vinanovou stabilizaci: Výzkum a vývoj stabilizace vína procesem elektrodialýzy*. Stráž pod Ralskem, 2013.
21. PG&E studies electro dialysis for cold stability. *Practical Winery & Vineyard Journal* [online]. 2008, [cit. 2016-05-03]. Dostupné z:
<https://www.practicalwinery.com/sepoct08/page1.htm>
22. *Pacific Gas and Electric Company: Wine Stabilization through Electro dialysis Application Assessment Report No. 0612* [online]. 2007, 40 str., [cit. 2016-05-03]. Dostupné z: <http://www.baseco.com/Publications/ETCC%20Report%20-%20Wine%20Stabilization%20through%20Electrodialysis.pdf>
23. KEMPNÁ, Eliška. *Zpracování syrovátky*. Brno, 2016. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. Agronomická fakulta. Vedoucí práce Prof. Ing. Květoslava Šustová, Ph.D.
24. LAPČÍKOVÁ, Petra. *Kontrola jakosti syrovátky jako suroviny pro zpracovatele*. Brno, 2015. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Agronomická fakulta. Vedoucí práce Ing. Miroslav Jůzl, Ph.D.
25. *Syrovátka a možnosti jejího využití ve výživě hospodářských zvířat*, Využitie vedľajších výrobkov mliekarenského priemyslu; PEŠEK, M., Ed., 1989.
26. KINČL, Jan. *Odsolování syrovátky elektrodialýzou*. [online]. 2013, 25 [cit. 2017-06-15]. Dostupné z:
<http://www.czemp.cz/sites/default/files/clanek/324/prilohy/odsolovanisyrovatkyed.pdf>
27. Využití elektrodialýzy při zpracování kyselé syrovátky. *Mlékařské listy - zpravodaj*. Praha, 2015, 26(150), 2. ISSN 1212 - 950X.

28. MIKHAYLIN, Sergey a Laurent BAZINET. Electrodialysis in Food Processing. *Reference Module in Food Science* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2017-06-15]. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.03116-4. ISBN 9780081005965. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081005965031164>
29. ATUNGULU, Griffiths, Shoji KOIDE, Shigefumi SASAKI a Wei CAO. Ion-exchange membrane mediated electrodialysis of scallop broth: Ion, free amino acid and heavy metal profiles. *Journal of Food Engineering* [online]. 2007, **78**(4), 1285-1290 [cit. 2017-06-15]. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2005.12.036. ISSN 02608774. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877406000434>
30. BAZINET, L, F LAMARCHE a D IPPERSIEL. Bipolar-membrane electrodialysis: Applications of electrodialysis in the food industry. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 1998, **9**(3), 107-113 [cit. 2017-06-15]. DOI: 10.1016/S0924-2244(98)00026-0. ISSN 09242244. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224498000260>