

## **PROSTY APARAT WYKORZYSTUJĄCY TECHNOLOGIĘ OSMOZY ODWRÓCONEJ DO ZAGĘSZCZANIA RODZIMEGO SOKU BRZOZOWEGO**

**Jarosław Wawer<sup>1</sup>, Maciej Bilek<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Katedra Chemii Fizycznej, Wydział Chemiczny  
Politechnika Gdańska  
ul. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk

<sup>2</sup> Katedra Inżynierii Produkcji Rolno-Spożywczej, Wydział Biologiczno-Rolniczy  
Uniwersytet Rzeszowski  
ul. Zelwerowicza 4, 35-601 Rzeszów  
mbilek@ur.edu.pl

### **Streszczenie**

W pracy przedstawiono prosty aparat laboratoryjny wykorzystujący technikę osmozy odwróconej, przewidziany do zagęszczania wiosennego soku brzozonego. Wyznaczono punkt pracy urządzenia i przetestowano go na syntetycznym soku drzewnym. Dokonano trój etapowego zagęszczenia pięciu próbek soku naturalnego przy jednoczesnym monitorowaniu procesu. Uzyskano ponad trzykrotne zagęszczenie soku, co dało produkt finalny zawierający 3,7% suchej masy. Objętościowe natężenie przepływu usuwanej wody wahało się od około 30 ml/min dla soków naturalnych do 4 ml/min dla próbek najbardziej stężonych. Czas trwania procesu w pierwszym etapie zagęszczania wynosił około 25 minut w przeliczeniu na litr soku naturalnego. Przedstawione rozwiązanie techniczne ma bardzo korzystny stosunek możliwości, które oferuje, do ceny. Obszernie zostało przedyskutowane potencjalne znaczenie uzyskanego produktu. Może być on przeznaczony do bezpośredniego spożycia lub stać się podstawą do dalszego wzbogacania i tworzenia napojów. Osmoza odwrócona jest techniką, która nie degraduje przetwarzanego surowca i pozwala zachować jego naturalny charakter. Dzięki temu jest atrakcyjną metodą, umożliwiającą wzbogacenie zagęszczanych próbek.

**Słowa kluczowe:** sok brzozy, odwrócona osmoza, syrop brzozy

## **SIMPLE REVERSE OSMOSIS APPARATUS FOR THE CONCENTRATION OF THE LOCAL BIRCH TREE SAP**

### **Summary**

In the current work simple reverse osmosis laboratory apparatus for the concentration of the spring birch tree sap is presented. The apparatus has been tested with the synthetic tree sap at the selected operating point. Five samples of the natural saps have been subjected to three-stage concentration process and, at the same time, the parameters of the process have been monitored. Over three fold concentration increase was achieved and the final product has 3.7% of a dry mass. The volumetric flow rate of the removed water ranged from about 30 ml/min for the natural birch saps to 4 ml/min for the concentrated samples. Time of the concentration in the first stage of the process recalculated for one liter of the natural sap was around 25 minutes. The presented device has very beneficial performance-to-cost ratio. The potential usage of the obtained product have been discussed in great detail. It is intended for direct human consumption or could be further enriched and processed. The reversed osmosis is non-degrading technique and protect the natural character of the product. Consequently, it is attractive method for the concentration of the sensitive samples.

**Key words:** birch tree sap, reverse osmosis, birch syrup

### **WSTĘP**

Spożywanie soków drzewnych wpisało się w ludową tradycję wielu krajów północnej półkuli [Svanberg i in. 2012]. Współcześnie, w takich krajach jak Kanada, Rosja, Finlandia, Korea Południowa czy Stany Zjednoczone, pobór i przetwórstwo soków drzewnych, szczególnie klonu i brzozy, stanowi istotną gałąź przemysłu spożywczego [Kallio 2013; Cameron 2001; Coons 1987]. Konsekwencją coraz szerszego użytkowania soków drzewnych i ich przetworów przez konsumentów są liczne badania surowca, m.in. pod kątem zawartości substancji prozdrowotnych, szkodliwych, jak również determinujących przydatność w przetwórstwie spożywczym. Prowadzone były one nie tylko w krajach tradycyjnie przodujących w poborze i produkcji przetworów soków drzewnych, lecz także na Litwie [Viškelis, Rubinskienė 2012], Łotwie [Kūka i in. 2013] czy Rumunii [Peev i in. 2010]. Soki drzewne pobierane z terenu Polski doczekały się wyczerpujących badań fizykochemicznych dopiero w ostatnich latach. Wykazano m.in., że soki brzozowe, stwarzające największe perspektywy masowego wykorzystania, cechują się bardzo korzystnymi walorami prozdrowotnymi, szczególnie jako bogate źródło składników mineralnych [Bilek i in. 2016b;

Bilek i in. 2016d], nieskażone jednocześnie toksynami środowiskowymi [Bilek i in. 2017; Bilek i in. 2016a].

Polskie soki drzewne badano również pod kątem możliwości wykorzystania do produkcji syropu drzewnego [Bilek i in. 2016c]. Wykazano, że wyłącznie soki brzożowe są surowcem spełniającym kryteria opłacalności produkcji [Cameron 2001; Kallio i in. 1989]. Możliwe jest zatem rozwinięcie produkcji syropu brzożowego z rodzimego surowca, biorąc pod uwagę pokaźne arealy gatunku *Betula pendula*, zarówno w lasach prywatnych, jak i państwowych [Raport 2014]. Syrop brzożowy wytwarzany jest obecnie na szerszą skalę wyłącznie przez indywidualnych producentów na Alasce i w Finlandii. Pomimo minimalnej podaży tego produktu na rynek spożywczy zdobywa on sobie coraz większą popularność na całym świecie. Odznacza się on specyficznym, ostrym i aromatycznym smakiem, dzięki czemu stosowany może być jako ekskluzywny dodatek zarówno do słodczy i deserów, jak i sałatek oraz mięs [Kallio 2013; Cameron 2001].

Procedura produkcji syropu brzożowego jest odmienna od tej, którą wykorzystuje się w produkcji syropu klonowego i która polega zasadniczo na długotrwałym gotowaniu soku do produktu o pożądanej skręcalności właściwej, kształtującej się na poziomie ok. 70° Brix [Kallio i in. 1989; Coons 1987]. Przy produkcji syropów brzożowych powstają jednak w takich warunkach barwne produkty termicznego rozkładu fruktozy, sam zaś syrop odznacza się smakiem i wyglądem nieakceptowanym przez konsumentów [Cameron 2001; Kallio i in. 1985; Kok i in. 1978]. Z tego powodu właśnie w wytwarzaniu syropów brzożowych upowszechniła się dwuetapowa procedura produkcyjna. Jej pierwszym i nieodzownym etapem jest odwrócona osmoza, dzięki której sok ulega wstępnemu zagęszczeniu, a następnie odparowywany jest pod zmniejszonym ciśnieniem aż do uzyskania pożądanego wyrobu o stężeniu cukrów ok. 70% [Kallio i in. 1989; Kallio i in. 1985]. Dzięki zastosowaniu odwróconej osmozy procedura ta cechuje się najniższym nakładem kosztów i znacznie zmniejszonym natężeniem powstawania produktów rozkładu termicznego fruktozy [Cameron 2001].

Celem niniejszej pracy było stworzenie niewielkiego i prostego rozwiązania konstrukcyjnego w zakresie odwróconej osmozy (ang. *reverse osmosis*, RO), w celu zagęszczania rodzimego soku brzożowego, dzięki któremu możliwe będzie uzyskanie koncentratu o jak największym stężeniu. Jednocześnie bardzo ważną kwestią podjętą w niniejszej pracy była minimalizacja kosztów całej aparatury. Ten drugi z warunków spowodował, że do budowy wykorzystano łatwo dostępne elementy komercyjne. Strategia ta znacznie obniżyła cenę całego układu, lecz wpłynęła także na zmniejszenie maksymalnego

stężenia zagęszczanego roztworu. Podjęto również problem dopasowania aparatu do spodziewanej całkowitej objętości nadawy oraz planowanego objętościowego natężenia przepływu strumieni koncentratu i permeatu. Ostatnim kluczowym zagadnieniem było ustalenie dopuszczalnego ciśnienia roboczego wraz z możliwością jego regulacji. Parametr ten w sposób bezpośredni ogranicza wydajność koncentracji oraz zawartość substancji rozpuszczonych w finalnym produkcie.

## MATERIAŁ I METODY BADAŃ

### a) Pobór soku brzożowego

Pobór soków drzewnych brzożowych, które posłużyły jako materiał do niniejszych badań, prowadzono z jednego stanowiska z trzech blisko siebie rosnących osobników brzozy brodawkowatej *Betula pendula* Roth. Pobór ten zrealizowano zgodnie z sugestiami literaturowymi, a zatem wykorzystano technikę nawiercania pnia drzewa [Yoon i in. 1992]. W celu uzyskania pożądanej objętości nadawy do procesu odwróconej osmozy łączono soki drzewne kilku osobników. Soki zbierano w pierwszej połowie kwietnia. Wyznaczone parametry fizykochemiczne soków zamieszczone są w tabeli 1.

**Tabela 1.** Parametry fizykochemiczne soków brzożowych poddanych zagęszczaniu techniką osmozy odwróconej  
*The physico-chemical properties of the birch saps concentrated by the use of the reverse osmosis technique*

Pobór <i>Sampling</i>	Przewodnictwo właściwe [ $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ] <i>Specific conductance</i>	Kwasowość miareczkowa [mgNaOH/ 100 ml] <i>Titratable acidity</i>	pH	Zawartość suchej masy [%] <i>Dry mass</i>	Zawartość fruktozy [g/100 ml] <i>Fructose concentration</i>	Zawartość glukozy [g/100 ml] <i>Glucose Concentration</i>
04.04- 05.04	586 ± 12	2,14 ± 0,22	6,0	1,06 ± 0,04	Nd	Nd
05.04- 06.04	552 ± 11	2,27 ± 0,22	6,0	1,01 ± 0,04	0,47 ± 0,06	0,42 ± 0,07
06.04- 11.04	508 ± 10	1,50 ± 0,22	Nd	1,05 ± 0,04	Nd	Nd
11.04- 13.04	654 ± 13	2,35 ± 0,22	5,9	1,05 ± 0,04	0,48 ± 0,03	0,48 ± 0,05
13.04- 18.04	694 ± 14	3,30 ± 0,22	5,8	1,17 ± 0,04	0,57 ± 0,04	0,47 ± 0,04

Nd – nie oznaczono, *Nd* – not determined

**b) Przygotowanie syntetycznego roztworu testowego**

Sporządzono 4,5 dm<sup>3</sup> roztworu syntetycznego soku brzozonego przez rozpuszczenie fruktozy (POCH cz.d.a.) i glukozy (POCH cz.d.a.) w wodzie destylowanej. Finalne stężenie roztworu wynosiło 0,4 g na 100 ml roztworu w stosunku do każdego z cukrów.

**c) Oznaczenie przewodnictwa właściwego, kwasowości miareczkowej, pH, suchej masy**

Pomiar przewodnictwa właściwego wykonano testerem konduktometrycznym Milwaukee T71 wyposażonym w automatyczną korekcję temperatury w zakresie od 5°C do 50°C. Przyrząd pozwala na pomiar przewodnictwa w zakresie 0–1999 ppm zawartości składników mineralnych w roztworze, co odpowiada zakresowi od 0 do 3998 µS/cm. Skalowanie przyrządu odbyło się na drodze jednopunktowej kalibracji roztworem wzorcowym (Milwaukee M 10032) zawierającym chlorek potasu o stężeniu 1382 ppm. Kwasowość miareczkową wyznaczono na drodze standardowego miareczkowania alkacymetrycznego soku brzozonego mianowanym roztworem NaOH o stężeniu 0,01 M w obecności fenoloftaleiny jako wskaźnika. Miareczkowanie przeprowadzono do pierwszej zmiany barwy. Przedstawione wartości kwasowości są średnią z trzech niezależnych oznaczeń. Pomiaru odczynu dokonywano pH-metrem Meratronik N5123 zaopatrzonym w elektrodę firmy „Hydromet” Typ ERH-11. Przyrząd poddawano kalibracji dwupunktowej przy użyciu wzorcowych roztworów buforowych pH = 2,00 ± 0,05 oraz pH = 8,00 ± 0,05 (POCH). Oszacowanie zawartości suchej masy zostało wykonywane poprzez odparowanie pod zmniejszonym ciśnieniem 30 ml soku brzozonego lub 10 ml koncentratu soku brzozonego. Uzyskane w ten sposób próbki suszono w eksykatorze nad środkiem suszącym przez co najmniej 24 h do stałej masy. Wynik pomiarów był średnią z dwóch oznaczeń prowadzonych równolegle.

**d) Oznaczenie zawartości glukozy i fruktozy**

Zawartość glukozy i fruktozy oznaczano za pomocą wysokosprawnej chromatografii cieczowej. Fazę ruchomą stanowiła mieszanina acetonitryl (Merck Lichrosolv) – woda destylowana w stosunku 87/13. Przepływ ustawiono na 1 ml/min. Stosowano pompę chromatograficzną Shimadzu LC-4A. Objętość pętli dozującej wynosiła 3 µl. Rozdział analitów przebiegał na kolumnie Hypersil APS2 250 x 4 mm, rozmiar ziarna – 5 µm. Stosowanym detektorem był detektor refraktometryczny. Analizę ilościową przeprowadzono na podstawie porównania powierzchni pod pikiem uzyskanym dla badanej próbki z wcześniej przygotowaną krzywą kalibracyjną. Wykres ten sporządzono na podstawie siedmiu punktów

eksperymentalnych dla próbek o znanym stężeniu. Dla każdego analizowanego układu dokonano trzech niezależnych pomiarów.

#### e) Oszacowanie niepewności pomiarów i metody statystyczne stosowane w pracy

Jako błąd oznaczenia przewodnictwa właściwego przyjęto deklarowaną przez producenta konduktometru dokładność przyrządu wynoszącą 2%. Oszacowanie błędu wyznaczenia suchej masy oraz kwasowości miareczkowej wyznaczono z wykorzystaniem teoretycznej analizy propagacji błędów. W tym celu zastosowano ogólne równanie przyjmujące postać:

$$|\Delta u| = |(\partial u / \partial x)_{y,z,\dots}| |\Delta x| + |(\partial u / \partial y)_{x,z,\dots}| |\Delta y| + |(\partial u / \partial z)_{x,y,\dots}| |\Delta z| + \dots$$

gdzie:

$|\Delta u|$  – niepewność pomiaru rozważanego parametru (suchej masy lub kwasowości miareczkowej);

$|(\partial u / \partial x)_{y,z,\dots}|$ ,  $|(\partial u / \partial y)_{x,z,\dots}|$ ,  $|(\partial u / \partial z)_{x,y,\dots}|$ , ... – pochodne cząstkowe formuły matematycznej potrzebnej do wyliczeń wyznaczanego parametru po zmiennej bezpośrednio mierzonej;

$|\Delta x|$ ,  $|\Delta y|$ ,  $|\Delta z|$ , ... – niepewności pomiaru wartości bezpośrednio mierzonych (mas i objętości).

W wielu przypadkach zmierzony rozstęp między wynikami okazywał się mniejszy niż oszacowana niepewność. Niepewności przedstawione w tabelach 2–4 oraz na wykresach 2. i 3. oszacowano podobnie jak dla błędów oznaczania suchej masy lub kwasowości miareczkowej. W przypadku zaokrąglania podawanych wartości wielkość błędów zwiększono zgodnie z zastosowanym zaokrągleniem.

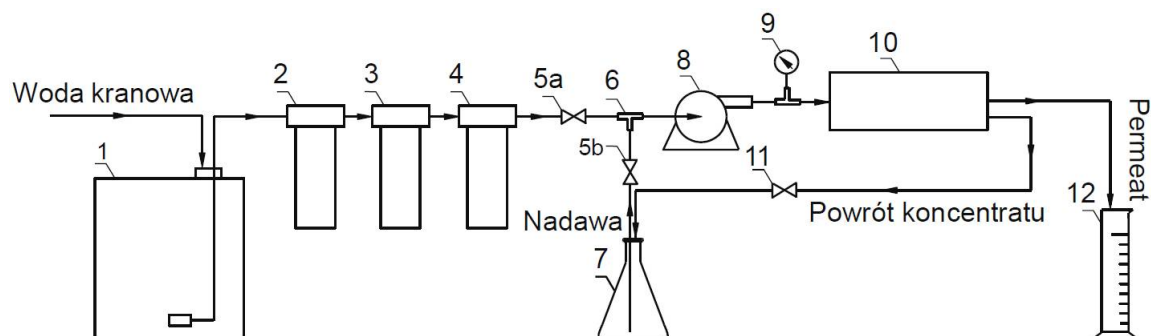
Błąd oznaczania zawartości cukrów oszacowano jako odchylenie standardowe obliczone na podstawie równania:

$$\sigma = (\sum (x_i - x_{\text{sr}})^2 / (n - 1))^{0.5}$$

gdzie:  $x_i$  – zmierzona wartość parametru dla pojedynczej próbki,  $x_{\text{sr}}$  – średnia arytmetyczna z wyników pomiarów,  $n$  – liczba wykonanych pomiarów.

#### f) Aparatura do zagęszczania soku z wykorzystaniem osmozy odwróconej

Laboratoryjną aparaturę do zatężania soku brzożowego zbudowano, posługując się elementami zakupionymi od jednej z firm dostarczającej domowe urządzenia do oczyszczania i uzdatniania wody. Schemat układu przedstawiono na rysunku 1.



**Rysunek 1.** Układ do zagęszczania soku brzoźowego z wykorzystaniem osmozy odwróconej:

1 – zbiornik podawczy wody płuczącej; 2 – filtr sznurkowy 10  $\mu\text{m}$ ; 3 – filtr sznurkowy 1  $\mu\text{m}$ ; 4 – filtr węglowy; 5a,b – zawory kulowe 1/4"; 6 – łącznik teownik; 7 – zbiornik roztworu zateżanego (nadawy); 8 – pompa membranowa 50 GPD; 9 – manometr; 10 – membrana osmotyczna 50 GPD; 11 – zawór dławiący; 12 – zbiornik permeatu

*Scheme of the reverse osmosis apparatus used for the birch sap concentration:*

*1 – reservoir of the rinsing water; 2 – string wound filter 10  $\mu\text{m}$ ; 3 – string wound filter 1  $\mu\text{m}$ ; 4 – carbon filter; 5a,b – ball valves 1/4"; 6 – tee connector; 7 – concentrate storage container; 8 – diaphragm pump 50 GPD; 9 – manometer; 10 – reverse osmosis membrane 50 GPD; 11 – throttle valve; 12 – permeate storage container*

Układ laboratoryjny może działać w jednym z trzech stanów: (1) koncentracji, (2) płukania, (3) mycia i dezynfekcji. W stanie koncentracji zawór 5a jest zamknięty, 5b otwarty. Roztwór czerpany jest ze zbiornika 7. Pompa 8 wytwarza ciśnienie, na membranie osmotycznej 10 zachodzi odzysk permeatu, który jest kierowany do odbieralnika 12. Koncentrat jest zawracany w całości do zbiornika 7. Ciśnienie robocze jest regulowane zaworem dławiącym na strumieniu koncentratu 11. W stanie płukania zawór 5a jest otwarty, 5b zamknięty. Woda kranowa czerpana jest ze zbiornika 1, następnie przepływa przez kolejne filtry sznurkowe 2,3 i filtr węglowy (w celu usunięcia wolnego chloru). Następnie przepłukuje membranę 10. Koncentrat i permeat są kierowane do ścieków. Płukanie może przebiegać zarówno z dławieniem, jak i bez dławienia na koncentracie. W trakcie mycia i dezynfekcji aparatury odpowiednie roztwory podaje się bezpośrednio na membranę osmotyczną, tak jak ma to miejsce w czasie koncentracji (zawór 5a zamknięty, 5b otwarty). Strumień koncentratu i permeatu kieruje się do ścieków, nie stosuje się dławienia na koncentracie. Stosowanymi roztworami są: roztwór NaOH (pH = 12), HCl (pH = 2), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,15%). Przed podaniem mieszaniny myjącej o innym pH przez układ przepompowywana jest woda kranowa.

Po płukaniu układu lub po myciu i dezynfekcji membranę osmotyczną zalewa się roztworem pirosiarczynu sodu ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  0,5%) i dodatkowo zabezpiecza przed kontaktem z powietrzem. Przed przystąpieniem do zagęszczania kolejnej porcji soków układ płucze się najpierw wodą kranową, a potem destylowaną.

## **WYNIKI I DYSKUSJA**

### **Test aparatury i zagęszczanie syntetycznego soku brzożowego**

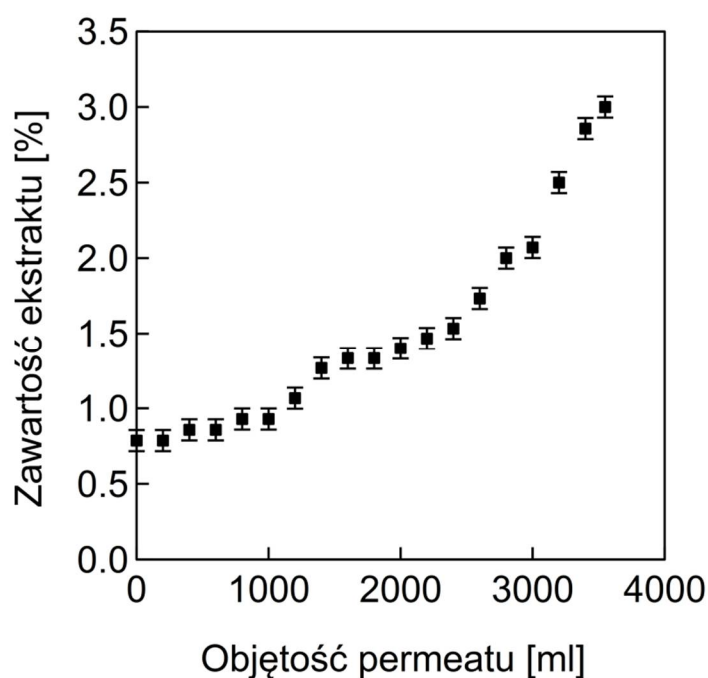
Przed koncentracją soku brzożowego wykonano test aparatury polegający na zagęszczeniu syntetycznego odpowiednika soków naturalnych. Roztwór testowy (patrz rozdział „Materiał i metody badań”) po zrównoważeniu układu laboratoryjnego, tzn. wypełnieniu całej objętości aparatury do osmozy odwróconej, wyparciu znajdującej się w niej wody destylowanej i wymieszaniu, odpowiadał około 0,79% ekstraktu wg wskazań refraktometru. Ciśnienie robocze w układzie wynosiło  $5 \cdot 10^5$  Pa.

W pierwszym etapie prac wykonano pomiar odzysku permeatu. Wartość ta jest zdefiniowana jako stosunek objętościowego natężenia przepływu permeatu do natężenia przepływu cieczy przepompowanej przez pompę. Wielkość odzysku permeatu zależy od nastawionego ciśnienia roboczego. Zbyt duża wartość tego parametru może spowodować uszkodzenie membrany osmotycznej. Przewiduje się, że powinna ona znajdować się poniżej 15% dla układów z jedną membraną osmotyczną [United 2005]. Natężenie przepływu cieczy przez pompę bez dławienia na koncentracie wynosiło około  $1,3 \text{ dm}^3/\text{minutę}$ . Przy ustalonym ciśnieniu roboczym przepływ koncentratu wynosił około  $300 \text{ ml}/\text{minutę}$  i w małym stopniu zależał od stężenia nadawy. W tym samym czasie zmiana natężenia przepływu permeatu była duża. We wczesnym etapie zagęszczania (odebranie  $1600 \text{ ml}$  permeatu) wynosiła średnio  $38 \text{ ml}/\text{minutę}$ . Potem systematycznie malała, uzyskując finalnie niską wartość ( $10 \text{ ml}/\text{minutę}$ ), przy której dalsze prowadzenie zagęszczania było, w tej części prac, niecelowe. Z wartości tych wynika, że odzysk permeatu wynosił od około 11% do 3% w końcowej fazie procesu. Oznacza to, że ciśnienie robocze zostało dobrze dopasowane do zagęszczanej próbki, a membranie osmotycznej nie grozi przedwczesne wyeksploatowanie spowodowane niewłaściwym ustawieniem punktu pracy. Każdorazowo po odebraniu  $200 \text{ ml}$  permeatu dokonywano refraktometrycznego pomiaru zawartości ekstraktu. Zmiany zawartości substancji rozpuszczonych w koncentracie są przedstawione na rysunku 2. Najważniejsze parametry procesu zagęszczania roztworu testowego znajdują się w tabeli 2.



### Zagęszczanie soków brzoźowych

Po pomyślnym teście zagęszczania soku syntetycznego przystąpiono do zagęszczania soków naturalnych. Ciśnienie robocze zostało ustalone na  $5 \cdot 10^5$  Pa. Celem procesu było usunięcie około 65% wody i przygotowanie próbek do kolejnych stopni zagęszczania. Wzrost stężenia substancji rozpuszczonych monitorowano zamiennie, mierząc współczynnik załamania światła lub za pomocą pomiaru przewodnictwa właściwego próbek koncentratu. Śledzenie procesu przy użyciu konduktometru było możliwe dzięki wysokiej zawartości soli mineralnych w soku naturalnym [Bilek i in. 2016d]. Zestawienie parametrów zagęszczania soków brzoźowych zostało przedstawione w tabeli 3. Zmiany przewodnictwa oraz zmiany natężenia przepływu permeatu w trakcie zatężania dla przykładowej próbki soku są pokazane na rysunku 3.



**Rysunek 2.** Zmiany zawartości cukrów rozpuszczonych w soku syntetycznym w funkcji objętości odebranego permeatu

*Changes of the concentration of the dissolved carbohydrates in the synthetic birch sap as a function of the volume of permeate*

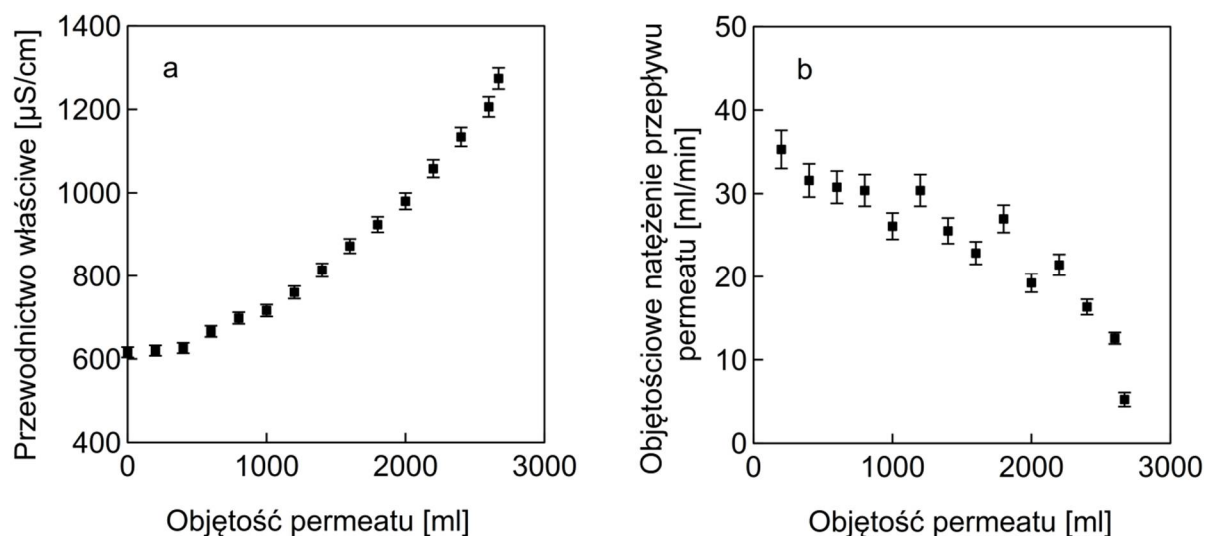
Podobnie jak w przypadku soku syntetycznego, natężenie objętościowe przepływu permeatu malało wraz ze wzrostem stopnia koncentracji. Fakt ten jest spowodowany wzrostem ciśnienia osmotycznego koncentratu i utrzymaniem stałego ciśnienia w poprzek membrany separującej. Skutkuje to systematycznym zmniejszaniem się siły napędowej

procesu osmozy odwróconej, co finalnie zmniejsza efektywność usunięcia wody.

**Tabela 2.** Parametry zagęszczania syntetycznego soku brzożowego  
*Parameters of the concentration of the synthetic birch sap*

Objętość nadawy [ml] <i>Feed solution volume</i>	Objętość koncentratu [ml] <i>Concentrate volume</i>	Objętość permeatu [ml] <i>Permeate volume</i>
4500 ± 10	740 ± 10	3550 ± 10
Stężenie cukrów w nadawie [%] <i>Sugars concentration in feed solution</i>	Stężenie cukrów w koncentracie [%] <i>Sugars concentration in the concentrate</i>	Stopień koncentracji <i>Concentration factor</i>
0,79 ± 0,07	3,00 ± 0,07	3,8 ± 0,1
Objętościowe natężenie przepływu koncentratu (średnie) [ml/min] <i>Concentrate flow (average)</i>	Objętościowe natężenie przepływu permeatu (średnie) [ml/min] <i>Permeate flow (average)</i>	Odzysk permeatu (maksymalny) [%] <i>Permeate recovery (maximal)</i>
300 ± 22	26 ± 1	14 ± 2
Czas zagęszczania [min] <i>Concentration time</i>	Objętość cieczy przepompowanej [dm <sup>3</sup> ] <i>Total volume of feed</i>	Wydajność usunięcia wody [%] <i>Water removal factor</i>
135 ± 1	44,0 ± 3,1	79 ± 1

Praca z próbkami naturalnymi związana jest z koniecznością akceptacji wysokiego zróżnicowania ich charakteru fizykochemicznego. Zagęszczane próbki różniły się kwasowością, zawartością suchej masy, a także – i to znacznie – zawartością soli mineralnych, co przełożyło się na wyraźne różnice przewodnictwa właściwego. Uzyskana różna objętość nadawy powodowała, że czas trwania usuwania wody z soków bardzo się różnił. Proces pozwolił jednak uzyskać, i to już po jednym cyklu, ponad dwukrotny wzrost stężenia. Zawartość suchej masy w niektórych partiach produktów była bliska lub nawet przekraczała 2,5%.



**Rysunek 3.** Zmiany (a) przewodnictwa właściwego (b) objętościowego natężenia przepływu permeatu w funkcji odebranego permeatu (próbka 04.04–05.04)

*Changes of (a) specific conductance (b) permeate flow during concentration of the natural birch sap as a function of the volume of permeate (sample 04.04–05.04)*

### Zagęszczanie koncentratów soku brzozonego

Odbiór pokąźnych objętości zagęszczonych soków spowodował, że możliwe było przeprowadzenie ponownej koncentracji. W tym celu połączone zostały ze sobą koncentraty próbek 04.04–05.04 i 13.04–18.04 oraz 05.04–06.04 i 11.04–13.04. Objętość takiej nadawy oscylowała wokół 1,5–2 litrów płynu, co było wystarczające do przeprowadzenia procesu.

W kroku kolejnym uzyskane dwie partie koncentratów, pochodzące z zagęszczonych próbek soku, połączone, uzyskując ponad 1,7 litra nadawy, i zagęszczono po raz trzeci, otrzymując próbkę „koncentrat III” (patrz tabela 4).

Głównym celem tej części prac było uzyskanie jak największego stężenia produktu. Proces wyglądał podobnie jak opisano w poprzednich punktach, zasadniczą różnicą było zwiększenie ciśnienia do  $6 \cdot 10^5$  Pa. Zwiększenie dławienia przełożyło się na spadek natężenia przepływu koncentratu. Działanie to miało na celu zwiększenie przepływu permeatu. Niekorzystną konsekwencją takiej zmiany był wzrost odzysku permeatu, który przekroczył nawet 20%. Stosunkowo niewielka siła napędowa procesu, wynikająca z małej różnicy między ciśnieniem roboczym a ciśnieniem osmotycznym roztworu, była przyczyną niewielkiego przepływu permeatu, co z kolei wydłużyło czas zagęszczania. Zmiana ta jest najbardziej widoczna dla próbki „koncentrat III”. Uzyskane największe stężenie, wynoszące 3,7% suchej masy, znajduje się na granicy całkowitej wydajności omawianej aparatury.

**Tabela 3.** Parametry zagęszczania naturalnych soków brzożowych  
*Parameters of the concentration of the natural birch saps*

Próbka <i>Sample</i>	Objętość nadawy [ml] <i>Feed solution volume</i>	Objętość koncentratu [ml] <i>Concentrate volume</i>	Objętość permeatu [ml] <i>Permeate volume</i>
04.04–05.04	4020 ± 10	1240 ± 10	2670 ± 10
05.04–06.04	4050 ± 10	1340 ± 10	2660 ± 10
06.04–11.04	1700 ± 10	560 ± 10	1110 ± 10
11.04–13.04	3220 ± 10	1160 ± 10	2020 ± 10
13.04–18.04	4000 ± 10	1365 ± 10	2570 ± 10
Próbka <i>Sample</i>	Zawartość suchej masy w nadawie [%] <i>Dry mass in feed solution</i>	Zawartość suchej masy w koncentracie [%] <i>Dry mass in the concentrate</i>	Stopień koncentracji <i>Concentration factor</i>
04.04–05.04	1,06 ± 0,04	2,50 ± 0,06	2,37 ± 0,03
05.04–06.04	1,01 ± 0,04	2,32 ± 0,06	2,30 ± 0,03
06.04–11.04	1,05 ± 0,04	1,96 ± 0,06	1,87 ± 0,04
11.04–13.04	1,05 ± 0,04	2,14 ± 0,06	2,04 ± 0,03
13.04–18.04	1,17 ± 0,04	2,62 ± 0,06	2,24 ± 0,02
Próbka <i>Sample</i>	Objętościowe natężenie przepływu koncentratu (średnie) [ml/min] <i>Concentrate flow (average)</i>	Objętościowe natężenie przepływu permeatu (średnie) [ml/min] <i>Permeate flow (average)</i>	Odzysk permeatu (maksymalny) [%] <i>Permeate recovery (maximal)</i>
04.04–05.04	424 ± 33	21 ± 1	8 ± 1
05.04–06.04	314 ± 22	22 ± 1	10 ± 1
06.04–11.04	559 ± 120	28 ± 1	6 ± 1
11.04–13.04	549 ± 52	29 ± 1	7 ± 2
13.04–18.04	424 ± 33	23 ± 1	8 ± 1
Próbka <i>Sample</i>	Czas zagęszczania [min] <i>Concentration time</i>	Objętość cieczy przepompowanej [dm <sup>3</sup> ] <i>Total volume of feed</i>	Wydajność usunięcia wody [%] <i>Water removal factor</i>
04.04–05.04	125 ± 1	55,7 ± 4,3	66 ± 1
05.04–06.04	119 ± 1	40,0 ± 2,7	66 ± 1
06.04–11.04	39 ± 1	22,9 ± 4,5	65 ± 1
11.04–13.04	70 ± 1	40,4 ± 3,8	63 ± 1
13.04–18.04	110 ± 1	49,2 ± 3,8	64 ± 1

**Tabela 4.** Parametry zagęszczania koncentratów soków brzoźowych  
*Parameters of the concentration of the concentrates of the birch saps*

Próbka <i>Sample</i>	Objętość nadawy [ml] <i>Feed solution volume</i>	Objętość koncentratu [ml] <i>Concentrate volume</i>	Objętość permeatu [ml] <i>Permeate volume</i>
04.04–05.04, 13.04–18.04	1930 ± 10	1140 ± 10	820 ± 10
05.04–06.04, 11.04–13.04	1650 ± 10	920 ± 10	700 ± 10
koncentrat III	1770 ± 10	1020 ± 10	740 ± 10
Próbka <i>Sample</i>	Zawartość suchej masy w nadawie [%] <i>Dry mass in feed solution</i>	Zawartość suchej masy w koncentracie [%] <i>Dry mass in the concentrate</i>	Stopień koncentracji <i>Concentration factor</i>
04.04–05.04, 13.04–18.04	2,56 ± 0,06	3,18 ± 0,1	1,24 ± 0,04
05.04–06.04, 11.04–13.04	2,22 ± 0,06	2,84 ± 0,1	1,28 ± 0,05
koncentrat III	3,02 ± 0,06	3,69 ± 0,1	1,22 ± 0,04
Próbka <i>Sample</i>	Objętościowe natężenie przepływu koncentratu (średnie) [ml/min] <i>Concentrate flow (average)</i>	Objętościowe natężenie przepływu permeatu (średnie) [ml/min] <i>Permeate flow (average)</i>	Odzysk permeatu (maksymalny) [%] <i>Permeate recovery (maximal)</i>
04.04–05.04, 13.04–18.04	26 ± 5	5 ± 1	21 ± 3
05.04–06.04, 11.04–13.04	97 ± 36	9 ± 1	12 ± 1
koncentrat III	37 ± 8	4 ± 1	14 ± 1
Próbka <i>Sample</i>	Czas zagęszczania [min] <i>Concentration time</i>	Objętość cieczy przepompowanej [dm <sup>3</sup> ] <i>Total volume of feed</i>	Wydajność usunięcia wody [%] <i>Water removal factor</i>
04.04-05.04, 13.04-18.04	173 ± 1	5,3 ± 0,9	42 ± 1
05.04-06.04, 11.04-13.04	77 ± 1	8,2 ± 2,8	42 ± 1
koncentrat III	202 ± 1	8,2 ± 1,6	42 ± 1

Technologia zagęszczania soku brzoźowego za pomocą osmozy odwróconej jest znana od wielu lat i wykorzystywana jako standardowa procedura w półprzemysłowej produkcji syropu

brzozowego [Kallio i in. 1985; Kallio i in. 1989]. W przeciwieństwie do stosowanych układów, proponowane rozwiązanie jest niewielką instalacją, a uzyskany produkt ma specyficzne cechy. Celem prowadzonych prac było możliwie jak największe obniżenie kosztów. Zadanie to zostało w pełni zrealizowane. Cena elementów do wykonania opisanego układu wynosi nawet mniej niż 1000 PLN brutto (na rok 2017). Co ważne, parametry pracy układu są dobrze dostosowane do przetwarzanego produktu. Oczywiście, nawet w warunkach laboratoryjnych, można myśleć o znacznym zwiększaniu przepływów i wydajności uzyskanego koncentratu. Wiązałoby się to jednak ze zwiększeniem zapotrzebowania na sok nieprzetworzony, a więc z potrzebą utworzenia większej liczby stanowisk jego poboru, względnie organizacją skupu. Trzeba jednak wyraźnie zaznaczyć, że problemem byłoby uzyskiwanie większych stężeń. Wymagałoby to zastosowania wysokociśnieniowej aparatury półtechnicznej, której koszt byłby co najmniej dwudziestokrotnie większy. Najważniejszym walorem prezentowanego rozwiązania jest zatem korzystny stosunek możliwości, które stają się dzięki niemu dostępne, do kosztów ich uzyskania. Możliwości te nie są małe – otrzymanie koncentratu o stężeniu 3,7% z roztworu 1% oznacza, iż ponad 70% wody zostało usunięte z nadawy.

Uzyskany koncentrat służyć może nie tylko jako etap wyjściowy do produkcji syropu brzozowego. Spożywanie surowego soku brzozowego jest historycznie zakorzenione w kulturze narodów słowiańskich [Svanberg i in. 2012]. Obecnie jednak nieprzetworzony sok, ze względu na brak typowego dla powszechnie spożywanych napojów typu *soft drink* wyraźnie słodkiego smaku, nie wydaje się atrakcyjnym produktem komercyjnym [Hebda 2014]. Stosunkowo prosty zabieg i jednoetapowy proces, w którym uzyskuje się koncentraty o stężeniu nawet powyżej 2,5% zawartości naturalnie występujących cukrów, powoduje, że sok uzyskuje dużo bardziej wyraziste cechy smakowe. Mogą one ulec dalszemu urozmaiceniu na skutek dodatku do soku brzozowego kwasów spożywczych, dzięki którym można nie tylko wydłużyć trwałość w warunkach chłodniczych [Bilek i in. 2016e], lecz także uzyskać bardzo korzystne cechy smakowe, wiążące się z łączeniem smaków słodkiego i kwaśnego, których jednoczesne odczuwanie decyduje o ocenie smakowości produktów spożywczych [Łysoniewska i in. 2011]. Należy również pamiętać, że zaprezentowany układ pozwala na dalsze zwiększenie stężenia cukrów, a zatem i na potencjalne komponowanie uzyskiwanego stopnia słodczy ze stężeniem dodawanych kwasów spożywczych. To z kolei umożliwia projektowanie napoi o najkorzystniejszych dla konsumenta cechach smakowych, dostosowanych do indywidualnych upodobań [Łysoniewska i in. 2011].

W kontekście projektowania napojów na bazie soku brzozowego trzeba podkreślić, że

zastosowanie osmozy odwróconej wpływa nie tylko na poprawę cech sensorycznych napoju, lecz także na wzrost stężeń substancji prozdrowotnych znajdujących się w soku, m.in. składników mineralnych. Dzięki temu proporcjonalnie wzrastają również ich korzyści żywieniowe. Dotyczy to nie tylko stężeń tych składników mineralnych, których zawartość w soku brzozowym jest bardzo wysoka, jak np. miedzi, cynku czy manganu i których korzyści żywieniowe wynoszą w zależności od osobnika nawet do kilkudziesięciu i kilkuset procent zalecanego dziennego spożycia wraz z jednym litrem soku. Zagęszczenie soku powodować będzie również kilkukrotny wzrost stężenia w finalnym produkcie także tych składników mineralnych, których stężenia w wyjściowym surowcu są znacznie niższe, a ich korzyści żywieniowe – znikome, wynoszące kilka procent zalecanego dziennego spożycia. Dotyczy to tak ważnych dla ludzkiego organizmu składników mineralnych, jak wapń i magnez [Bilek i in. 2016b; Bilek i in. 2016d]. Zatem dzięki zagęszczeniu osmozą odwróconą uzyskany koncentrat rodzimego soku brzozowego staje się produktem spożywczym kompleksowo realizującym zapotrzebowanie człowieka na składniki mineralne i mogącym śmiało zyskać popularne dziś miano *superfoods*, zazwyczaj odnoszone do surowców egzotycznych [Daniel, Sadowska 2016].

Jak to już było powyżej zaznaczone, przedstawiony aparat nie jest urządzeniem wielkoprzemysłowym. Chociaż możliwość jego przeskalowania jest jak najbardziej realna, to już w obecnej postaci mógłby znaleźć szereg zastosowań. Jednym z najciekawszych może być zwiększenie asortymentu o dodatkowy, interesujący i naturalny produkt sprzedawany w obrocie detalicznym artykułów wytwarzanych bezpośrednio w niewielkich gospodarstwach rolnych i agroturystycznych. Od niedawna obowiązująca ustawa [Ustawa 2016] reguluje i promuje ten obszar gospodarki, a produkty z tzw. sprzedaży bezpośredniej cieszą się coraz większą popularnością. Popyt na produkty naturalne, jak najmniej przetworzone i nie pochodzące z produkcji wielkoprzemysłowej, charakteryzuje się stałym wzrostem, mimo wysokich cen. Można przewidywać, że dzięki istniejącym korzystnym uregulowaniom prawnym tendencja ta utrzyma się, a nawet będzie się intensyfikować.

Osmoza odwrócona, będąc nowoczesną i bardzo mało inwazyjną metodą przetwórczą, jest wprost idealnym rozwiązaniem, pozwalającym na uzyskanie szeregu interesujących produktów spożywczych, takich jak napoje i syrop brzozowy. Produkty te byłyby w pełni zgodne z popularną obecnie ideą *clean label*, czyli produktów spożywczych pozbawionych syntetycznych dodatków wydłużających trwałość, dodatków smakowych czy zapachowych [Piwowarczyk 2014]. Jako specjalność regionalna wschodniej i północnej Polski, mogłyby one stanowić ciekawy produkt dla amatorów zdrowej żywności.

## WNIOSKI

Naturalny sok brzozy jest idealnym surowcem do zagęszczania za pomocą osmozy odwróconej. Koszt zbudowania niewielkiego aparatu jest stosunkowo niski, a wszystkie elementy są łatwo dostępne. Zaprezentowane rozwiązanie pozwoliło na nawet trzykrotne zwiększenie zawartości substancji rozpuszczonych. Uzyskany produkt może stać się potencjalnie środkiem do bezpośredniego spożycia lub podstawą do dalszego wzbogacania i przetwarzania.

## PIŚMIENNICTWO

1. Bilek M., Kuźniar P., Cieślik E. (2016a). Kadm w pitnym soku brzozy z terenu rolniczego. *Med. Środ. – Env. Med.*, 19, 31-35
2. Bilek M., Kuźniar P., Stawarczyk K., Cieślik E. (2016b). Zawartość manganu w sokach drzewnych z terenu Podkarpacia. *Post. Fitoter.*, 17, 255-261
3. Bilek M., Olszewski M., Gostkowski M., Cieślik E. (2016c). The usefulness of birch saps from the area of Podkarpacie to produce birch syrup. *Biotech. Food Sci.*, 80, 11-18
4. Bilek M., Sadowska-Rociek A., Stawarczyk K., Stawarczyk M., Cieślik E. (2017). Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne i pozostałości środków ochrony roślin w sokach brzozy z terenu rolniczego. *Med. Środ. – Env. Med.*, 20, 17-26
5. Bilek M., Stawarczyk K., Gostkowski M., Olszewski M., Kędziora K. M., Cieślik E. (2016d). Mineral content of tree sap from the Subcarpathian region. *J. Elem.*, 21, 669-679
6. Bilek M., Vietoris V., Ilko V. (2016e). Shelf life extension and sensory evaluation of birch tree sap using chemical preservatives. *Potravinárstvo*, 10, 499-505
7. Cameron M. (2001): Establishing an Alaskan birch syrup industry: Birch syrup-it's the un-maple. W: *Forest communities in the third millennium: linking research, business, and policy toward a sustainable nontimber forest product sector*, proceedings of the meeting. Kenora, Canada: U.S. Department of Agriculture, Forest Service
8. Coons C. F. (1987). *Sugar Bush Management for Maple Syrup Producers*. Toronto, Canada: Forest Resources Branch, Ontario Ministry of Natural Resources
9. Daniel I., Sadowska J. (2016). Przeciwnowotworowe działanie produktów roślinnych – egzotyczne *superfoods* i produkty z polskiej piramidy żywienia. *Kosmos*, 65, 371-381
10. Hebda K. (2014). Cała prawda o soku z brzozy. <http://klaudynahebda.pl/cała-prawda-sokubrzozy>
11. Kallio H., Teerinen T., Ahtonen S., Suihko M., Linko R. R. (1989). Composition and properties of birch syrup (*Betula pubescens*). *J Agric. Food Chem.*, 37, 51-54



12. Kallio H., Karppinen T., Holmbom B. (1985). Concentration of birch sap by reverse osmosis. *J. Food Sci.*, 50, 1330-1332
13. Kallio H. (2013). Composition and properties of birch sap and syrup. W: International conference Non-Wood Forest Products, Health and Well-being, 12-13.11.2013. Espoo, Finland
14. Kok R., Norris E. R., Beveridge T. (1978). Production and properties of birch syrup (*Betula populifolia*). *Can. Agr. Eng.*, 20, 5-9
15. Kūka M., Čakste I., Geršebeka E. (2013). Determination of bioactive compounds and mineral substances in latvian birch and maple saps. *Proc. Latv. Acad. Sci. Sect. B Nat. Exact. Appl. Sci.*, 67, 437-441
16. Łysoniewska E., Kalisz S., Mitek M. (2011). Jakość sensoryczna nektarów i napojów z czarnej porzeczki wzbogaconych ekstraktami z jeżówki purpurowej oraz zielonej herbaty. *Żywn. Nauk. Technol. Jakość*, 79, 167-177
17. Peev C., Dehelean C., Mogosanu C., Feflea F., Corina T. (2010). Spring drugs of *Betula pendula* Roth.: Biologic and pharmacognostic evaluation. *Studia Univ. VG, SSV*, 3, 41-43
18. Piwowarczyk L. (2014). Clean Label – co właściwie oznacza? *Wiedza i Jakość*, 35, 8-9
19. Raport o stanie lasów w Polsce 2014. [http://bip.lasy.gov.pl/pl/bip/px\\_~segregator19.pdf](http://bip.lasy.gov.pl/pl/bip/px_~segregator19.pdf)
20. Svanberg I., Sõukand R., Łuczaj Ł., Kalle R., Zyryanova O., Dénes A., Papp N., Nedelcheva A., Šeškauskaitė D., Kołodziejska-Degórska I., Kolosova V. (2012). Uses of tree saps in northern and eastern parts of Europe. *Acta Soc. Bot. Pol.*, 81, 343-357
21. United States Environmental Protection Agency; Office of Ground Water and Drinking Water (2005). Membrane filtration guidance manual
22. Ustawa z dnia 16 listopada 2016 r. o zmianie niektórych ustaw w celu ułatwienia sprzedaży żywności przez rolników. *Dz. U.* 2016, poz. 1961
23. Viškelis P., Rubinskienė M. (2012). Beržų sulos kokybės rodiklių pokyčiai laikymo metu. *Sodininkystė Ir Daržininkystė*, 31, 63-73
24. Yoon S. L., Jo J. S., Kim T. O. (1992). Utilization and Tapping of the Sap from Birches and Maples. *Mokchae Konghak.*, 20, 15-20