

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Timo Vornamo

Biomassaperäisen liuoksen fraktiointi membraanisuodatuksella

Diplomityö

Työn tarkastajat: Prof. Mika Mänttari
Dosentti, TkT Mari Kallioinen

Työn ohjaajat: Prof. Mika Mänttari
Dosentti, TkT Mari Kallioinen
TkT Harri Niemi

Alkusanat

Diplomityö tehtiin selvitystyönä Senson Oy:lle syystalven 2015 ja kevään 2016 välisenä aikana. Työ tehtiin Lappeenrannan teknillisellä yliopistolla, membraanitekniikan laboratoriossa. Työn tarkastajina ja ohjaajina toimivat Mika Mänttari ja Mari Kallioinen. Harri Niemi toimi kolmantena ohjaajana.

Aluksi haluaisinkin kiittää molempia työn ohjaajia asiantuntevasta ohjauksesta sekä opastuksesta työn aikana. Haluaisin myös kiittää Harri Niemeä sekä Tuomas Nevalaista työssä käytettyjen laitteiden opastuksesta. Iso kiitos kuuluu myös analyysikeskuksen Liisa Purolle, jonka opastuksella työn tärkeät analyysit saatiin tehtyä.

Haluan myös kiittää koko perhettäni ja kaikkia kavereitani, jotka jaksoivat antaa minulle voimia ja tsemppiä koko diplomityön aikana ja näin mahdollistaen valmistumiseni.

Iloisesti muistelen koko opiskeluaikaani Lappeenrannan teknillisellä yliopistolla ja erityisesti aikaa diplomityön parissa.

Lappeenrannassa 8.4.2016

Timo Vornamo

Tiivistelmä

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Timo Vornamo

Biomassaperäisen liuoksen fraktiointi membraanisuodatuksella

Diplomityö 2016

92 sivua, 55 kuvaa, 16 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastajat: Prof. Mika Mänttari

Dosentti, TkT Mari Kallioinen

Hakusanat: nanosuodatus, hiilihydraattien fraktiointi, membraanien likaantuminen

Työn tavoitteena oli hiilihydraattien ja aminohappojen talteenotto biomassaperäisistä liuoksista erilaisina fraktioina ultra- ja nanosuodattamalla niitä erilaisilla membraaneilla. Työ tehtiin selvitystyönä Senson Oy:lle syystalven 2015 ja kevään 2016 välisenä aikana.

Teoriaosassa perehdyttiin nanosuodatuksen ja sen erilaisiin sovelluksiin teollisuudessa, sekä lyhyesti muihin paineavusteisiin membraanisuodatusprosesseihin. Teoriaosassa myös keskityttiin erityisesti nanosuodatuksessa käytettyihin membraaneihin sekä niiden likaantumismekanismeihin.

Kokeellisessa osassa keskityttiin hiilihydraattien ja aminohappojen talteenottoon kolmesta biomassaperäisestä liuoksesta. Tutkimuksen osa-alueita olivat ultrasuodatus, ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastaminen sekä ultrasuodatuksen permeaatin fraktiointi nanosuodatuksella. Tutkimuksessa kiinnitettiin myös erityistä huomiota suodatuskalvojen likaantumiseen ja peseytyvyyteen sekä kalvojen käytettävyyteen pesujen jälkeen.

Ultrasuodatuksessa kaikkien kolmen liuoksen kohdalla tutkittavien hiilihydraattien saanto permeaattiin oli hyvä, noin 90 %. Ultrasuodatuksissa käytettyjen membraanien osalta ei myöskään ollut havaittavissa merkittävää likaantumista. Ultrasuodatuksen konsentraattien kirkastamiskokeissa sameutta aiheuttavat komponentit saatiin poistettua kaikista liuoksista yli 94 %:in tehokkuudella.

Nanosuodatuksissa monosakkaridit saatiin erotettua suuremmista hiilihydraattikomponenteista joko täysin tai lähes täysin (97 - 100 %). Nanosuodatuksissa käytettyjen membraanien osalta huomattavaa likaantumista oli havaittavissa vain membraanilla 2. Tulosten perusteella nanosuodatuksen voidaan sanoa olevan tehokas tapa erottaa pienet monosakkaridit suuremmista hiilihydraattiyhdisteistä.

Abstract

Lappeenranta University of technology
The faculty of technology
Chemical engineering

Timo Vornamo

Fractionation of biomass-based solution by membrane separation

Master thesis 2016

92 pages, 55 figure, 16 tables and 3 appendices

Examiners: Prof. Mika Mänttari

Docent, D.Sc. (Tech.) Mari Kallioinen

Key words: nanofiltration, fractionation of carbohydrates, membrane fouling

The recovery of carbohydrates and amino acids from biomass-based solutions in different fractions, by ultra- and nanofiltration, with different membranes were studied in this research. This research was made during autumn-winter 2015 and spring 2016 as study for Senson Oy.

The theoretical part focused on nanofiltration and its applications in industry. Also other pressure assisted membrane filtrations were presented briefly. Membranes used in nanofiltration are introduced in the theoretical part as well as fouling in nanofiltration.

The experimental part focused on recovery of carbohydrates and amino-acids from three biomass-based solutions. The main parts of the experimental part were ultrafiltration, clarification of ultrafiltration's concentrate and the fractionation of ultrafiltration's permeate by nanofiltration. Experimental part also focused on the fouling of membranes and especially to their washability and possible reusability.

In the ultrafiltration experiments, the yield of carbohydrate components to permeate in all three solutions were good, over 90 %. There were no significant fouling detected for the membranes used in ultrafiltration experiments. In the clarification experiments for the ultrafiltration's concentrate, components causing turbidity were removed from all three solutions with over 94 % efficiency.

In the nanofiltration experiments, monosaccharides were separated from bigger carbohydrate components either entirely or almost entirely (97 – 100 %). Significant fouling was only detected on membrane 2. According to the results it can be said that nanofiltration is an effective method to separate small monosaccharides from bigger carbohydrate compounds.

Symboliluettelo

A	membraanin ala, m^2
J_o	Puhtaan veden vuo, kg/m^2h
P_s	liuoksen läpäisevyys, kg/m^2h
Q	puhtaan veden vuo, kg/m^2h
r_s	Stokesin säde, mm
Δp	paine-ero membraanin yli, bar
$\Delta\pi$	osmoottinen paine-ero membraanin yli, bar

Sisällys

I Kirjallisuusosa.....	2
1 Johdanto.....	2
2 Aminohapot	3
2.1 Rakenne ja luokittelu	4
2.2 Kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet	7
3 Hiilihydraatit.....	9
3.1 Monosakkaridit.....	10
3.2 Disakkaridit	11
3.3 Oligosakkaridit	12
4 Membraanien käyttö suodatuksessa.....	12
4.1 Membraanien luokittelu ja rakenne	14
4.2 Paineavusteiset membraanisuodatusprosessit.....	16
4.3 Nanosuodatus.....	18
4.3.1 Käyttökohteet teollisuudessa	19
4.3.3 Membraanit ja niiden likaantuminen nanosuodatuksessa.....	21
4.3.4 Nanosuodatuksen muita ongelmia	25
4.4 Muut paineavusteiset membraanisuodatustekniikat	26
4.4.1 Käänteisosmoosi	26
4.4.2 Ultrasuodatus	28
4.4.3 Mikro-suodatus	29
5 Aminohappojen fraktiointi.....	30
6 Hiilihydraattien fraktiointi	33
II Kokeellinen osa.....	35
7 Työn tavoitteet.....	35
8 Työssä käytetyt laitteistot, materiaalit ja menetelmät.....	36
8.1 Suodatinlaitteet	36
8.2 Käytetyt membraanit	37
8.3 Analyysilaitteet.....	38
8.4 Käytetyt liuokset ja kemikaalit	38
8.5 Ultrasuodatuskokeet	38
8.6 Nanosuodatuskokeet.....	40
9. Kokeiden tulokset	44

9.1 Esisuodatukset ultrasuodatuskalvoilla	44
9.2 Ultrasuodatuksen konsentraattien kirkastamiskokeet	52
9.3 Ultrasuodatuksen permeaattien fraktiointi nanosuodatuksella	56
9.3.1 Liuoksen 1 hiilihydraattien fraktiointi nanosuodatuksella.....	56
9.3.2 Liuoksen 2 hiilihydraattien fraktiointi nanosuodatuksella.....	68
9.3.3 Liuoksen 3 hiilihydraattien fraktiointi nanosuodatuksella.....	74
9.4 Aminohappojen erottuminen hiilihydraateista nanosuodattamalla diasuodatuksen permeaattia.....	80
10. Johtopäätökset ja jatkotutkimusehdotukset	84
Lähteet	88
Liitteet.....	92

I Kirjallisuusosa

1 Johdanto

Membraanit ja erilaiset membraanisuođatusprosessit, kuten nanosuođatus, eivät ole aivan viimeaikaisia keksintöjä. Kuitenkin niiden hyödyntäminen ja käyttö suuremmassa teollisessa mittakaavassa on saanut vasta viimevuosikymmeninä enemmän jalansijaa, johtuen niiden käytännöllisyydestä monissa teollisuuden sovelluksissa. Membraanit ovat näyttäneet vahvuutensa varsinkin erilaisissa tuotantoprosesseissa. Niiden vahvoja ominaisuuksia ovat muun muassa tehokas, yksinkertainen ja joustava operationaalinen käyttö, sekä tiettyjen ainesosien kyky läpäistä ne. Alhaiset energiavaatimukset ja hyvä kestävyys erilaisissa käyttöolosuhteissa on myös vahvistettu useissa eri teollisuuden sovelluksissa. Ne soveltuvat muun muassa molekyylien erottamiseen, fraktioimiseen, puhdistukseen sekä emulgoitumiseen (mikroskooppisen pienet nestepisararat ovat jakautuneena toiseen nesteeseen), niin neste kuin kaasufaaseissa. Membraanien käyttöparametrit kattavat myös laajan kirjon eri pH-, lämpötila- ja paine- arvoja. [1]

Tana päivänä membraaneja ja erityisesti nanosuođatusta kaytetaan muun muassa puhtaan juomaveden valmistukseen merivedestä, teollisuuden jäte- ja sivuvirtojen puhdistukseen ja niiden sisältämien mahdollisten arvokkaiden ainesosien talteenottoon, makromolekyyliyhdisteisten seosten konsentroimiseen, puhdistukseen ja fraktioimiseen ruoka- ja lääketeollisuudessa. [1] Juomateollisuus on myös yksi nanosuođatuksen merkittävimmistä käyttökohteista. Sitä on esimerkiksi käytetty erilaisten mehujen konsentroimiseen ja näin on saatu tuotettua lopputuote, joka on ominaisuuksiltaan hyvin samantapainen kuin tuorepuristettu mehu. [2, 3]

Taman työn tavoitteena oli selvittää voidaanko nanosuođatusta käyttäa tietynlaisten hiilihydraatti- ja aminohappojakeiden talteenottoon erilaisista biomassaperäisistä liuoksista. Työn teoreettinen osa keskittyy nanosuođatukseen ja sen erilaisiin sovelluksiin teollisuudessa. Myös muut paineavusteiset membraaniprosessit esitellaan lyhyesti. Erityisesti myös esitellaan nanomembraaneja sekä keskitytaan niiden likaantumismekanismeihin. Teoreettisessa osassa myös esitellaan erilaisia tutkimuksia aminohappojen ja sokereiden fraktioinnista, joissa menetelmänä on käytetty

nanosuodatusta. Työn kokeellisessa osassa tutkitaan pääosin aminohappojen ja hiilihydraattien talteenottoa erilaisista biomassaperäisistä liuoksista erilaisina fraktioina ultra- ja nanosuodatuksella. Tutkimuksen osa-alueita olivat ultrasuodatus, ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastaminen sekä ultrasuodatuksen permeaatin fraktiointi nanosuodatuksella. Ultrasuodatuksen tavoitteena oli saada mahdollisimman suuri hiilihydraattien saanto permeaattiin, sekä väriä ja sameutta aiheuttavia ainesosia konsentraattiin. Ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastamiskokeissa tavoitteena oli selvittää kuinka suurilla kierrosnopeuksilla kirkastus tulee tehdä sentrifugilla, jotta sameutta aiheuttavat ainesosat saadaan erottumaan. Ultrasuodatuksen permeaattia fraktioitiin nanosuodatuksella. Vaiheessa 1 tavoitteena oli saada monosakkaridit poistumaan permeaattiin hyödyntämällä diasuodatusta sekä samalla saamaan valtaosa identifioimattomista yhdisteistä, kuten aminohapot, myös permeaattiin. Aminohappojen erottumista hiilihydraateista selvitettiin tekemällä nanosuodatuskokeita pH:n funktiona. Vaiheessa 2 tutkittiin diasuodatuksesta saadun konsentraatin jatkopuhdistusta niin ikään nanosuodatuksella.

Tutkimuksessa myös kiinnitettiin erityistä huomiota erilaisten suodatuskalvojen likaantumiseen ja peseytyvyyteen sekä kalvojen käytettävyyteen pesujen jälkeen.

2 Aminohapot

Ihmisen kehosta noin 20 prosenttia koostuu proteiineista. Proteiineilla on hyvin tärkeä rooli melkein kaikissa biologisissa prosesseissa, ja aminohapot ovat niiden rakennuskappaleita [4]. Proteiinit toimivat muun muassa elimistön entsyymeissä, kudosten rakenteissa, vasta-aineissa ja hormoneissa [8]. Aminohapot taas ovat perusta kaikelle elämän prosesseille ja ovat ehdottoman välttämättömiä kaikille aineenvaihdunnan prosesseille [8]. Nykyään (2016) aminohappoja on löydetty luonnosta yli 700 erilaista, mutta vain 20:tä niistä löytyy ihmisen peptidien ja proteiinien rakenneosista [5,6,7].

Ihmiselle välttämättömiä aminohappoja on 9 kappaletta ja ei-välttämättömiä 11 kappaletta. Välttämättömät 9 aminohappoa on saatava ravinnosta, mutta 11 ei-välttämättömää voidaan rakentaa elimistössä hiiltä ja typpeä sisältävistä yhdisteistä, tai ne voidaan myös muodostaa ravinnosta saatavien välttämättömien aminohappojen

avulla. Ihmiselle välttämättömät aminohapot ovat helposti saatavilla eläinperäisten ruokien proteiineista. Suomalaisesta ravinnosta tuleva proteiinien saanti onkin vähimmäistarvetta suurempaa eikä terveillä ihmisillä esiinny puutostiloja [8]. Ravinnosta saatavat proteiinit hajoavat ruoansulatuskanavassa aminohapoiksi, jotka joko imeytyvät tai sekoittuvat aminohappoihin, jotka ovat peräisin elimistön omista proteiineista. Osa aminohapoista käytetään elimistön omiin proteiineihin ja osa taas on vapaana verenkierrrossa. Osa myös hajotetaan ja käytetään joko energia-aineenvaihdunnassa tai varastoidaan hiilihydraateiksi tai rasvaksi muuttuneina. Aminohappojen ja proteiinien energia-arvo vastaakin hiilihydraattien energia-arvoa (17 kJ/g) [8].

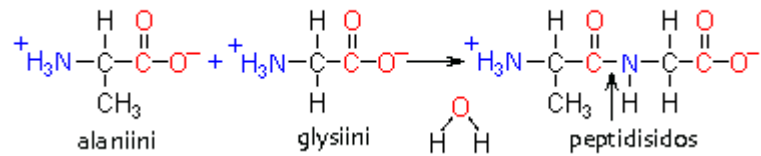
Aminohapoilla on myös muita suuria vaikutuksia ihmisen elimistöön, kuin toimia proteiinien ja entsyymien syntetisoinnissa. Niistä on erittäin paljon hyötyä muun muassa ihmisen hermostolle, lihasten rakenteelle ja hormonien tuotannolle. Lisäksi ne ovat tärkeitä elintoiminnalle välttämättömien elimien sekä solujen rakenteille [5]. Aminohappojen tärkeimpiin tehtäviin, muiden ohella, kuuluu kaikkien ravinteiden, kuten veden, rasvan, proteiinien, mineraalien sekä vitamiinien, kuljetus sekä varastointi elimistössä [4].

Yksittäisten aminohappojen vaikutuksia on tutkittu ja väitetäänkin, että arginiinia tai sitä sisältäviä ruokia syömällä, pystyttäisiin vaikuttamaan sydän- ja verisuonitautien kehittymiseen. Tästä ei kuitenkaan ole vakuuttavia todisteita. Kreatiinilla, joka muodostuu arginiinista ja glysiinistä munuaisissa, on merkitystä lihasten energia-aineenvaihdunnassa. Uskomus onkin, että lisäämällä kreatiinin saantia voitaisiin parantaa urheilijoiden lihasvoimaa ja kestävyyttä. Tätä uskomusta tukevat tutkimukset, joissa kreatiinin saantia lisäämällä on saatu parantumista nopeata reaktiokykyä vaativissa urheilulajeissa [8].

2.1 Rakenne ja luokittelu

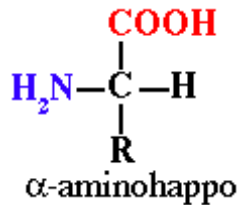
Proteiineissa aminohapot liittyvät toisiinsa peptidisidoksella. Kuvassa 1 on esitetty alaniinin ja glysiinin välinen eliminaatioreaktio, jossa tuloksena vapautuu vettä ja syntyy peptidisidos [9].

Oligopeptidiksi kutsutaan muutamia aminohappoja sisältäviä molekyyliä, ja yli 20:tä sisältävää kutsutaan polypeptidiksi



Kuva 1 Alaniinin ja glysiinin välinen eliminaatioreaktio, jossa tuloksena vapautuu vettä ja syntyy peptidisidos [9].

Aminohapot sisältävät aina karboksyyli-ryhmän (COOH) sekä aminoryhmän (NH₂) [9]. Ne 20 aminohappoa, joita solut käyttävät proteiinien syntetisoinnissa, voidaan yleisesti ottaen esittää kuvassa 2 esitetyllä kaavalla [6,9].



Kuva 2 α-aminohapon yleinen rakenne. Karboksyyli-ryhmä on esitetty kuvassa punaisilla merkeillä COOH, aminoryhmä on merkitty sinisillä merkeillä NH₂ ja kirjain R kuvaa sivuketjua [9].

Aminohapot eroavat toisistaan sivuketjujen R perusteella. Sivuketju R antaa eri aminohapoille lisäominaisuuksia, joiden perusteella ne voidaan luokitella monella eri tapaa [9]. Yksi tapa on luokitella aminohapot neljään eri ryhmään, sivuketjujen ominaisuuksien mukaan, seuraavalla tavalla: aminohapot, jotka sisältävät polaarittomia sivuketjuja, polaarisia sivuketjuja, happamia sivuketjuja tai emäksisiä sivuketjuja [6].

Polaarittomia sivuketjuja sisältävien aminohappojen ryhmään kuuluvat alkyyliryhmät. Näitä aminohappoja ovat glysiini (Gly), alaniini (Ala), valiini (Val), leusiini (Leu), isoleusiini (Ile), metioniini (Met), proliini (Pro), fenyylialaniini (Phe) ja

tryptofaani (Trp) [6]. Nämä hydrofobiset (vettä hylkivät) sivuketjut ovat kemiallisesti reagoimattomia ja näin ollen ne esiintyvät yleisesti proteiinien sisäosissa [6,9].

Polaarisia sivuketjuja sisältävien aminohappojen ryhmään kuuluvat amidit sekä alkoholit. Näitä aminohappoja ovat asparagiini (Asn), glutamiini (Gln), seriini (Ser), treoniini (Thr), tyrosiini (Tyr) sekä kysteiini (Cys). Näiden aminohappojen sivuketjut voivat olla mukana vetysidosten vuorovaikutuksissa [6]. Näistä seriini (Ser) ja treoniini (Thr) sisältävät hydroksyyli-ryhmän (OH-). Näiden hydroksyyli-ryhmien välityksellä valkuaisaineet voivat liittää itseensä esimerkiksi hiilihydraattirakenteita niin sanotuilla O-glykosidisilla sidoksilla [6,9]. Happamia sivuketjuja sisältävien aminohappojen ryhmään kuuluvat asparagiinihappo (Asp), jota kutsutaan myös nimellä aspartaatti, sekä glutamiinihappo (Glu), jota kutsutaan myös nimellä glutamaatti [9]. Nämä happamat aminohapot ovat varaukseltaan negatiivisia liuoksessa, jonka pH on neutraali eli 7. Tämän negatiivisen varauksen näille aminohapoille antaa toinen karboksyyli-happoryhmä [9]. Nämä aminohapot ovat usein osallisina entsyymien aktiivisissa kohdissa, jossa kemialliset reaktiot tapahtuvat, vetysidosten vuorovaikutuksissa sekä happo/emäs tyyppisissä reaktioissa [6].

Emäksisiä sivuketjuja sisältävien aminohappojen ryhmään kuuluvat lysiini (Lys), arginiini (Arg) sekä histidiini (His). Nämä emäksiset aminohapot ovat taas varaukseltaan positiivisia liuoksessa, jonka pH on 7 tai alle. Lysiinillä on alifaattisen sivuketjunsä päässä toinen positiivisesti varautunut amino-ryhmä. Arginiini taas sisältää sivuketjussaan niin sanotun guanidinium-ryhmän. Kationinen imidatsolium-ryhmä taas sijaitsee histidiinin sivuketjussa [9]. Nämäkin emäksiset aminohapot ovat myös usein osallisina entsyymien aktiivisissa kohdissa, jossa kemialliset reaktiot tapahtuvat, vetysidosten vuorovaikutuksissa sekä happo/emäs tyyppisissä reaktioissa [6]. Toinen tapa luokitella aminohapot sivuketjujen rakenteiden mukaan on jakaa ne viiteen ryhmään. Nämä aminohapporyhmät ovat: 1) Rikkiä sisältävät (Cys, Met), 2) Neutraalit (Asn, Ser, Thr, Gln), 3) Happamat (Asp, Glu) sekä emäksiset (Lys, Arg, His), 4) Alifaattiset (Gly, Ala, Val, Leu, Ile, Pro) ja 5) Aromaattiset (Phe, Tyr, Trp) [5,9].

Rikkiä sisältävistä aminohapoista kysteiini esiintyy proteiineissa kystiininä, joka on sen hapettunut muoto. Kystiini muodostuu kysteiini-parista, muodostaen niin sanotun disulfidi-rakenteen. Tällaisilla sidoksilla on tärkeä merkitys monien proteiinien kolmiulotteisten muotojen määräytymisissä. Alifaattisissa aminohapoissa termi alifaattinen tarkoittaa orgaanista molekyyliä, joka on bentseenirenkaaton hiilivety. Aromaattiset aminohapot taas sisältävät sivuketjussaan aromaattisen bentsyylirenkään.

2.2 Kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet

Aminohapot ovat kiteisiä kiinteitä aineita joista vain osa on vesiliukoisia. Aminohappojen liukeneminen orgaanisiin yhdisteisiin taas on niukkaliukoista, ja liukoisuuden suuruus riippuu niiden koosta sekä niiden sivuketjun luonteesta. Aminohapoille yhteinen ominaisuus on korkeat sulamispisteet, välillä 200 – 300 °C. Muut ominaisuudet vaihtelevat suuresti eri aminohappojen välillä [5]. Taulukossa I on esitetty aminohappojen yleisiä ominaisuuksia, [10].

Taulukko I Molekyylipaino, COOH-ryhmän dissosiaatiovakion negatiivinen logaritmi (pK_a), NH_3^+ -ryhmän dissosiaatiovakion negatiivinen logaritmi (pK_b) sekä isoelektrisen kohdan pH (pI) [10].

Aminohappo	Molekyylipaino [g/mol]	pK_a	pK_b	pI
Alaniini	89,10	2,34	9,69	6,0
Arginiini	174,20	2,17	9,04	10,76
Asparagiini	132,12	2,02	8,80	5,41
Asparagiinihappo	133,11	1,88	9,60	2,77
Kysteiini	121,16	1,96	10,28	5,07
Glutamiinihappo	147,13	2,19	9,67	3,22
Glutamiini	146,15	2,17	9,13	5,65
Glysiini	75,07	2,34	9,6	5,97
Histiidiini	155,16	1,82	9,17	7,59
Isoleusiini	131,18	2,36	9,6	6,02
Leusiini	131,18	2,36	9,6	5,98
Lysiini	146,19	2,18	8,95	9,74
Metioniini	149,21	2,28	9,21	5,74
Fenyylialaniini	165,19	1,83	9,13	5,48
Proliniini	115,13	1,99	10,6	6,30
Seriini	105,09	2,21	9,15	5,68
Treoriini	119,12	2,09	9,10	5,6
Tryptofaani	204,23	2,83	9,39	5,89
Tyrosiini	181,19	2,20	9,11	5,66
Valiini	117,15	2,32	9,62	5,96

Hydrofobisuuden indeksi on mitta suhteellisesta hydrofobisuudesta eli kuinka liukoinen aminohappo on veteen. Hydrofobinen tarkoittaa, että ei liukene veteen ja hydrofiilinen tarkoittaa, että liukenee veteen. Taulukossa II arvot ovat normalisoitu, jotta hydrofobisin jäännös saa arvon 100 verrattuna glysiiniin, jonka on harkittu saavan arvon 0 [10].

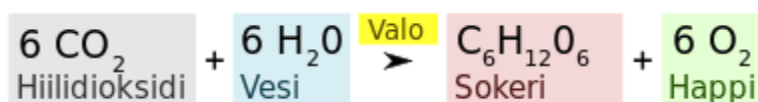
Taulukko II Hydrofobisuuden indeksejä eri aminohapoille eri pH arvoissa [10].

Aminohappo	pH 2	pH 7
Leusiini	100	97
Isoleusiini	100	99
Fenyylialaniini	92	100
Tryptofaani	84	97
Valiini	79	76
Metioniini	74	74
Kysteiini	52	49
Tyrosiini	49	63
Alaniini	47	41
Treoriini	13	13
Glutamiinihappo	8	-31
Glysiini	0	0
Seriini	-7	-5
Glutamiini	-18	-10
Asparagiinihappo	-18	-55
Arginiini	-26	-14
Lysiini	-37	-23
Asparagiini	-41	-28
Histidiini	-42	8
Proliniini	-46	-46

3 Hiilihydraatit

Hiilihydraatit, joita kutsutaan myös sakkarideiksi, ovat molekyyliyhdisteitä, jotka rakentuvat vain kolmesta elementistä, hiilestä (C), vedystä (H) ja hapesta (O). Vedyn ja hapen H:O- suhde on sama kuin vedellä, 2:1, josta nimi hiilihydraatit tai toisin sanoen hiilen hydraatit tulee [11,13]. Historiallisesti hiilihydraatit tunnustettiin yhdisteinä, jotka määritettiin empiirisellä kaavalla, $C_n(H_2O)_m$. Monosakkaridit, kuten glukoosi, jossa (n=m= 6), ja disakkaridit, kuten sakkaroosi, (jossa n=12, m=11) ovat verrattain pieniä molekyyliä, joita kutsutaan yleisesti sokereiksi [12]. Nämä tavalliset sokerit sopivat tähän empiiriseen kaavaan, mutta nykyään kattavamman määritelmän mukaan hiilihydraatit ovat polyhydroksi aldehydejä tai -ketoneja [11].

Hiilihydraatit ovat fotosynteesiprosessin tuotteita. Reaktion toteutumiseen tarvitaan auringon energiaa eli auringon valoa, hiilidioksidia ja vettä. Kuvassa 3 on kuvattu fotosynteesin eli yhteyttämisen kemiallinen kaava, jossa hiilidioksidin ja veden reagoitessa syntyy sokeria ja happea [11].



Kuva 3 Fotosynteesin eli yhteyttämisen kemiallinen kaava, jossa hiilidioksidin (CO₂) ja veden (H₂O) reagoitessa auringon valossa, syntyy sokeria (C₆H₁₂O₆) ja happea (O₂) [14].

Hiilihydraateilla on monia erilaisia tehtäviä, esimerkiksi olla energian lähteenä ihmisen keholle (glukoosi). Ne ovat myös rakennuspalikoita polysakkarideille (suuret hiilihydraatit), näitä ovat esimerkiksi ihmisen kehossa oleva glykogeeni. Hiilihydraattien tehtävänä on myös olla muiden molekyylien lähtöaineita (muun muassa DNA:N ja RNA:n) [13].

3.1 Monosakkaridit

Termi monosakkaridi viittaa hiilihydraatti johdannaiseen, jolla on vain yksi hiiliketju. Termit disakkaridi ja trisakkaridi viittaavat molekyyliin, jotka koostuvat kahdesta tai kolmesta monosakkaridista, jotka ovat liittyneet toisiinsa joko asetaali- tai ketaalisidoksilla. Oligosakkaridi ja polysakkaridi viittaavat suurempaan sellaiseen ryhmittymään, jossa on muutama tai monta monosakkaridiyksikköä. Tänä päivänä (2016) erona muutaman ja monen monosakkaridiyksikön välillä pidetään 10 yksikköä [11].

Monosakkaridit jaetaan kahteen ryhmään riippuen siitä, onko niissä aldehydyryhmä vai ketoniryhmä. Näitä ryhmiä kutsutaan aldooseiksi ja ketooseiksi. Nämä ryhmät edelleen jaotellaan sen mukaan kuinka monta hiiliatomia monosakkaridiketjussa on. Yleensä monosakkarideja on ketjussa kolmesta yhdeksään. Taulukossa III on esitetty monosakkaridien jaotteluperiaatteet.

Taulukko III Monosakkaridien jaotteluperusteet sen mukaan onko niillä aldehydi- vai ketoniryhmä, sekä kuinka monta hiiliatomia niillä on [11].

Hiiliatomien lukumäärä	Aldehydi	Ketoni
3	Aldotriooosi	Ketotriooosi
4	Aldotetroosi	Ketotetroosi
5	Aldopentoosi	Ketopentoosi
6	Aldohexooosi	Ketohexooosi
7	Aldoheptooosi	Ketoheptooosi
8	Aldooktaasi	Ketooktaasi
9	Aldonioosi	Ketonioosi

Yleisimpiä monosakkarideja ovat glukoosi, galaktoosi sekä fruktoosi. Nämä kolme ovat kaikki heksooseja, mutta glukoosi ja galaktoosi ovat aldooseja, kun taas fruktoosi on ketoosi [13].

3.2 Disakkaridit

Monet luonnossa esiintyvät hiilihydraatit ovat disakkarideja [13]. Disakkaridit voidaan jakaa heterogeenisiin ja homogeenisiin disakkarideihin, sekä disakkarideihin, jotka joko pystyvät toiminaan pelkistävinä aineina tai eivät, riippuen siitä mistä monosakkarideista ne ovat muodostuneet sekä onko niillä vapaa anomeerinen hiili. Homodisakkaridit ovat koostuneet kahdesta identtisestä monosakkaridista, kun taas heterodisakkaridit ovat koostuneet kahdesta erilaisesta monosakkaridista. Pelkistävät disakkaridit sisältävät reaktiivisen hemiasetaalikeskuksen, jota voidaan helposti kemiallisesti muuttaa [11].

Kaksi tärkeintä luonnossa esiintyvää heterodisakkaridia ovat sakkaroosi ja laktoosi [11]. Sakkaroosi muodostuu, kun glukoosi reagoi fruktoosin kanssa. Laktoosi taas on galaktoosin ja glukoosin reagoinnin tuote [13].

Sakkaroosi, joka tunnetaan tuttavallisemmin vain nimellä sokeri tai talous-sokeri, esiintyy kaikissa kasveissa, mutta taloudellisesti sitä saadaan sokeriruosta tai sokerijuurikkaasta. Sakkaroosi on myös maailman käytetyin makeutusaine, ja sitä käytetäänkin muun muassa monissa leivonnaisissa, jälkiruoissa ja juomissa. Laktoosia esiintyy nisäkkäiden maidossa, jossa sen tehtävänä on olla kehittyvien nisäkkäiden

energian lähde. Laktoosin konsentraatio maidossa vaihtelee 2 – 8 %:in välillä, riippuen maidon lähteestä. Laktoosi on myös sivutuote juuston valmistuksessa. Maltoosi on myös disakkaridi, joka esiintyy vapaana komponenttina maltaissa, kuten oluessa, sekä pieninä määrinä joissakin hedelmissä ja vihanneksissa [11].

3.3 Oligosakkaridit

IUPACin (International Union Of Pure And Applied Chemistry) mukaan oligosakkaridit ovat yhdisteitä, jotka koostuvat kolmesta yhdeksään monomeerisesta yksinkertaisesta hiilihydraatista, jotka ovat liittyneet toisiinsa. Yhdistyneiden sokereiden lukumäärä määrää oligosakkaridien polymerisointiasteen. Moni oligosakkaridi esiintyy luonnollisesti vapaina komponentteina joissakin kasveissa [11].

Frukto-oligosakkaridit, jotka ovat ryhmä lineaarisia glukosyylejä ja joiden polymerisointiaste on alle 9, ovat herättäneet viime aikoina paljon keskustelua niiden terveydellisistä vaikutuksista. Vaikka ne eivät sula ihmisen ruoansulatuskanavassa, ne muun muassa estävät joidenkin haitallisten bakteerien kasvua. Niiden on muun muassa näytetty ehkäisevän suolistosyöpää sekä parantamaan mineraalien imeytymistä suolistossa. Niitä käytetäänkin monissa eri ruoka-aineissa. Frukto-oligosakkaridien saama julkisuus on johtanut myös muiden sulamattomien oligosakkaridien kuten galakto-oligosakkaridien hyödyntämiseen elintarvikkeissa [11].

4 Membraanien käyttö suodatuksessa

Tänä päivänä puhe liuosfaasien erotteluongelmista prosessisuunnittelijoiden välillä johtaa lähes varmasti kysymykseen siitä, voiko kyseessä olevan ongelman ratkaista jollakin membraaniprosessilla. Tähän on pääsyynä kahden membraaniprosessin, käänteisosmoosin (RO) ja ultrasuodatuksen (UF), saama laaja julkisuus sekä niiden luotettavuus ja ekonomiset seikat monissa eri teollisuuden sovelluksissa. Käänteisosmoosi on erityisesti osoittautunut erittäin toimivaksi puhtaan juomaveden valmistuksessa merivedestä ja ultrasuodatus esimerkiksi mehujen valmistuksessa juomateollisuudessa.[16].

Viimeisen 40 vuoden aikana membraanit ovat kehittyneet tutkimusaiheesta suureksi teolliseksi erotustekniikaksi. Membraaniteknologian käytön suuri kasvu johtuu monesta eri seikasta. Pääsyytä tähän kasvuun kuitenkin ovat sen käyttöön liittyvä kasvava hyväksyntä, noussut ympäristötietoisuus ja suurimpana syynä ympäristösäännökset ja –lainsäädäntö. Myös kehitys itse membraaneissa, ja varsinkin niiden materiaaleissa ovat vaikuttaneet membraaniteknologian käytön kasvuun [17].

Tänä päivänä membraaneja käytetään suuressa mittakaavassa monissa eri teollisuuden aloissa. Käyttökohteita on muun muassa juomaveden tuotanto merivedestä, teollisuuden eri jätevirtojen puhdistus sekä niiden sisältävien arvokkaiden komponenttien talteen ottaminen. Lisäksi membraanitekniikan avulla voidaan konsentroida, puhdistaa ja fraktioida makromolekyylisekoituksia ruoka- ja lääketeollisuudessa [49].

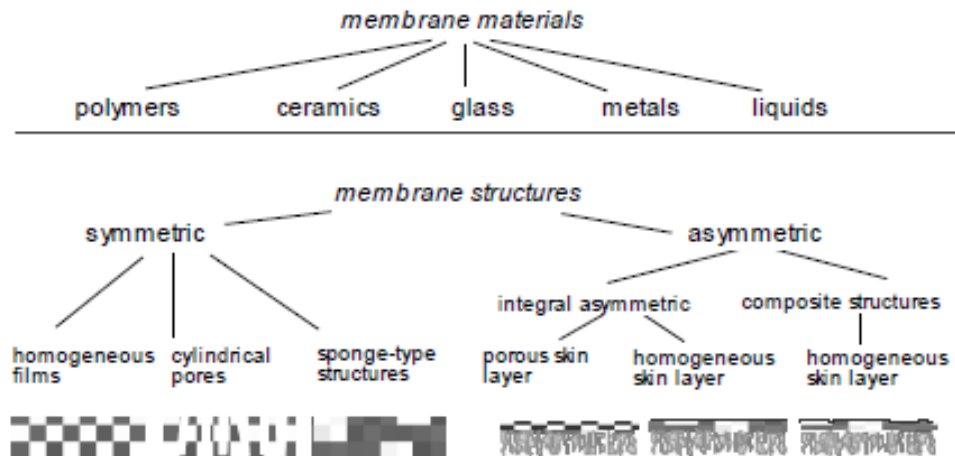
Membraniprosessit voidaan jakaa ryhmiin sen perusteella, mikä on kunkin prosessin erotusta ajava voima. Paineavusteisiin prosesseihin kuuluvat muun muassa käänteisosmoosi (RO), mikro-suodatus (MF), ultrasuodatus (UF) sekä nanosuodatus (NF). Konsentraatiogradienttiin perustuvia prosesseja ovat dialyysi ja donnan dialyysi. Dialyysi perustuu liuenneiden aineiden diffuusioon ja nesteen ultrasuodatukseen puoliläpäisevän kalvon läpi, kun donnan dialyysi hyödyntää kahden tai useamman ionin vastadiffuusiota läpi ioninvaihtomembraanin saavuttaakseen erottumisen [47]. Lisäksi elektrodialyysissä ajavana voimana on sähköinen potentiaaliero. [1]

Membranin voidaan määrittellä olevan rajapinta, joka erottaa kaksi eri nestefaasia ja valikoivasti estää erilaisten kemikaalien läpikulkeutumisen. Membraani jakaa sille tulevan virran kahdeksi eri virraksi, permeaatiksi sekä konsentraatiksi eli retentaatiksi. Permeaatiksi kutsutaan virtaa, joka kulkeutuu puoliläpäisevän membraanin läpi ja konsentraattivirta sisältää ainesosat, jotka eivät läpäise membraania [17].

4.1 Membraanien luokittelu ja rakenne

Membraanit, joita käytetään monissa eri menetelmissä eroavat toisistaan suuresti rakenteeltaan, käyttötarkoitukseltaan sekä operointitavoiltaan [49]. Membraanit voivat olla kiinteitä tai nestemäisiä, sekä koostua orgaanisista tai epäorgaanisista materiaaleista [1]. Ne voivat myös olla homogeenisiä tai heterogeenisiä, rakenteeltaan symmetrisiä tai epäsymmetrisiä, positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita, neutraaleja tai bipolaarisia. Vaikka erilaisia materiaaleja membraanien valmistukseen on hyvin paljon, todellisuudessa verrattain vain muutamia materiaaleja on laajassa käytössä. Yleisimpiin teollisuudessa käytettyihin membraanityyppeihin kuuluvat muun muassa selluloosa-asetaatti (CA), polysulfoni (PSO) sekä polyakrylinitriili (PAN) [24]. Membraanien paksuus voi vaihdella jopa 100 µm – muutaman millimetrin välillä [17].

Kuvassa 4 on esitetty membraanien eri materiaaleja sekä rakenteita. Materiaalit on jaoteltu polymeeriin, keraamiin, lasiin, metalliin ja nestemäisiin. Rakenteet on jaettu symmetrisiin ja epäsymmetrisiin ja edelleen symmetriset homogeenisiin filmeihin, sylinterisiin huokosiin ja sieni-tyyppisiin rakenteisiin, ja epäsymmetriset integraalisiin epäsymmetrisiin ja komposiittirakenteisiin. Integraali epäsymmetriset on edelleen jaoteltu huokosiin ohut pintakerroksiin ja homogeenisiin ohut pintakerroksiin sekä komposiittirakenteet vielä homogeenisiin ohut pintakerroksiin [1].



Kuva 4 Membraanien eri materiaaleja ja rakenteita [1].

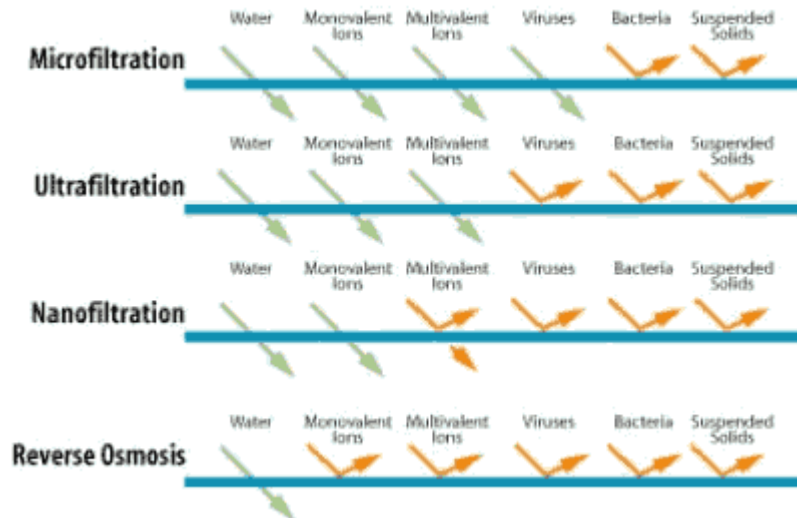
Koska erilaisia membraaneja on saatavilla hyvin laajasti, on kannattavaa valita ne käyttötarkoituksen mukaan. Käyttötarkoituksia on muun muassa partikkelien tai liuenneiden aineiden poisto, kovuuden vähentäminen ultrapuhdastaan veden valmistamisessa tai tiettyjen kaasujen tai kemikaalien poisto. Myös muuttamalla niiden ominaisuuksia voidaan ne tehdä varta vasten toimimaan tietyllä erotusprosessilla tietyissä prosessiolosuhteissa [17]. Tästä johtuen membraaneja onkin valmistettu tasomaisina levyinä, kapillaareina ja putkimaisina sekä niistä on tehty erilaisia moduuliyhdistelmiä.

Teollisissa membraaniprosesseissa käsiteltävät liuosten tilavuudet ovat usein hyvin suuria, joten prosessit tarvitsevat usein satojen tai tuhansien neliömetrien suodatuspinta-alan. Niinpä suuret alat membraaneja täytyy pakata mahdollisimman taloudellisesti ja tehokkaasti moduuleihin membraanimoduuleiksi. Ensimmäiset moduulimembraanit rakennettiin jo 60- ja 70-luvuilla, jolloin teknologian kehitys mahdollisti halpojen moduulimembraanien valmistamisen. Tämä oli yksi läpimurroista, joka johti kaupallisiin membraaniprosesseihin [21]. Seuraavia moduuliyhdistelmiä on käytössä kaupallisissa applikaatioissa; levy- ja runkomoduuli, spiraalimoduuli, putki- ja kapillaarimembraanimoduuli sekä onttokuitumembraanimoduuli [17].

Tärkeimpiä membraanien ominaisuuksia ovat korkea selektiivisyys, korkea läpäisevyys, hyvä mekaaninen kestävyys, terminen stabiilius sekä hyvä kemiallinen kestävyys [16]. Tärkeät ominaisuudet kuitenkin vaihtelevat eri sovelluksissa. Myös biologisen sekä orgaanisen kestävyuden tulee olla korkea. Biologisella kestävyydellä tarkoitetaan kykyä estää mahdollisten bakteerien kasvu membraanien pinnalla ja orgaanisella kestävyydellä tarkoitetaan kykyä estää esimerkiksi erilaisten öljyjen kerääntyminen membraanin pintaan [20]. Selektiivisyyttä pidetään tärkeimpänä ominaisuutena, sillä heikkoa läpäisevyyttä voi kompensoida tiettyyn pisteeseen saakka suurentamalla membraanin pinta-alaa, mutta heikko selektiivisyys johtaa prosesseihin, jotka eivät aina tuo riittävän hyvää lopputulosta eli eivät ole mahdollisia [16].

4.2 Paineavusteiset membraanisuodatusprosessit

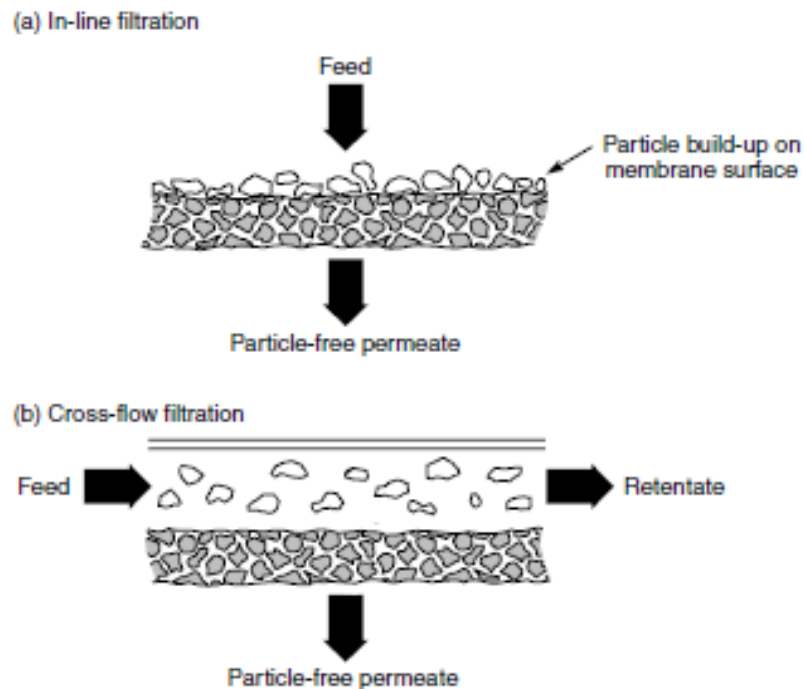
Kuten edelle jo mainittiin, paineavusteisiin prosesseihin kuuluvat muun muassa käänteisosmoosi (RO), nanosuodatus (NF), ultrasuodatus (UF) ja mikrosuodatus (MF) [1]. Kuvassa 5 on esitetty eri paineavusteiset membraanisuodatusprosessit sekä esimerkkejä eri suodatusprosessien erotuskyvystä.



Kuva 5 Eri paineavusteiset membraanisuodatusprosessit sekä esimerkkejä eri suodatusprosessien erotuskyvystä. Aineet järjestyksessä vasemmalta oikealle vesi, monovalentit ionit, multivalentit ionit, virukset, bakteerit sekä kiintoainekappaleet [18].

Paine-eroon membraanin yli perustuvat membraanisuodatusprosessit voidaan toteuttaa kahdella eri tavalla riippuen syöttövirran hydrodynamiikasta, niin sanottuihin dead-end-suodatuksiin sekä cross-flow-suodatuksiin. Dead-end-suodatuksset soveltuvat hyvin suspensioiden, jotka sisältävät hyvin pienen määrän kiintoainetta, suodatuksiin. Cross-flow – suodatus taas soveltuu hyvin korkeamman konsentraation sisältävien aineiden suodatuksiin [16].

Dead-end-suodatuksessa koko fluidi-virtaus pakotetaan membraanin läpi paineen alaisena. Partikkelien kasautuessa membraanin pinnalle tai sen sisälle, painetarve, joka tarvitaan fluidi-virtauksen ylläpitämiseen, kasvaa, kunnes jossain välissä membraani pitää vaihtaa. Cross-flow suodatuksessa syöttövirtaa kierrätetään membraanin pinnan ohi, tuottaen kaksi erillistä virtausta; partikkelivapaan permeaattivirran sekä konsentroidun retentaattivirran, joka sisältää partikkeleja. Cross-flow-suodatukseseen tarvittavat laitteistot ovat kalliimpia kuin dead-end-suodatuksessa, mutta membraanin käyttöikä on pidempi [20]. Kuvassa 6 on esitetty dead-end-suodatuksen sekä cross-flow-suodatuksen periaatteet.



Kuva 6 Dead-end-suodatuksen ja cross-flow-suodatuksen peruseriaatteet [20].

Membraanisudatusprosesseissa membraanin suorituskykyyn vaikuttaa membraanin kemiallinen koostumus ja rakenne, prosessilämpötila, paine, syöttövirta ja komponenttien vuorovaikutukset sekä membraanin pinta [26]. Tärkeimmät fysikaaliset operointiparametrit, jotka vaikuttavat permeaatin virtaukseen, ovat paine-ero membraanin yli, lämpötila, syöttöliuoksen viskositeetti ja tiheys sekä tangentialinen nopeus [26].

Viskositeettiin voidaan vaikuttaa kahdella tavalla: syötön konsentraatiolla sekä lämpötilalla. Syötön konsentraation nostaminen muuttaa syöttöliuoksen viskositeettia ja tiheyttä, vaikuttaen permeaatin virtausasteen pienenemiseen. Lämpötilan nosto alentaa fluidin viskositeettia. Tangentialisen nopeuden kasvattaminen nostaa permeaattivuota kohdentamalla siihen suurempaa turbulenssia, joka poistaa membraanin pinnalle kertynyttä ainesta [26].

4.3 Nanosuodatus

Nanosuodatus pystyy erottamaan yksi- ja kaksiarvoisia ioneja sekä nanometriluokan molekyylejä, kuten hiilihydraatteja ja sulfaatti-ioneja [25]. Nanosuodatusmembraanit pystyvät fraktioimaan pieniä yhdisteitä kuten suoloja ja pieniä orgaanisia molekyylejä. Nanosuodatusprosesseissa suoloilla, joilla on kaksiarvoisia anioneja kuten sulfaatteja, on retentioarvo jopa yli 99 %, kun taas suoloilla, joilla on yksiarvoisia anioneja, kuten natriumkloridilla, retentio on tyypillisesti 20 - 80 % [25].

Nanosuodatuksella voidaan konsentroida, fraktioida ja puhdistaa nestemäisiä liuennetta orgaanisia aineita, joilla on molekyylipaino välillä 100 – 1000 Da [25]. Nanosuodatusprosessissa kuljetusmekanismi on osittain ja membraanista riippuen joko konvektiivista kulkeutumista ja/tai liuos-diffuusioon perustuvaa kulkeutumista membraanin läpi. Liuos-diffusio-mekanismissa läpäisevä aines liukenee membraaniin, jonka jälkeen diffusioituu membraanin läpi. Tämän ilmiön takia nanosuodatusprosessit vaativat hyvin paljon suurempaa painetta kuin mikro-suodatus ja ultrasuodatus [25].

4.3.1 Käyttökohteet teollisuudessa

Nanosuodatusta käytetään hyvinkin laajasti eri teollisuuden aloilla. Sitä käytetään muun muassa juomaveden valmistuksessa, jäteveden käsittelyssä, elintarviketeollisuudessa, kemia- ja lääketieteellisuudessa sekä monissa muissa teollisuuksissa [27].

Viime vuosikymmenen aikana kiinnostus käyttää nanosuodatusta jäteveden käsittelyssä sekä muun muassa puhtaan juomaveden käsittelyssä on lisääntynyt. Tämä kiinnostuksen lisääntyminen voidaan selittää hyvälaatuisen veden kasvavasta tarpeesta, lisääntyneestä tarpeesta uudelleen käyttää jätevesiä sekä uusista tiukoista standardeista muun muassa juomavedelle [2]. Nanosuodatusta käytetäänkin jo juomaveden valmistukseen jokivedestä suuressa mittakaavassa Pariisin Mery-sur-Oisen vedenkäsittelylaitoksella, jossa se varmistaa torjunta-aineiden poiston vedestä [31].

Vedenpehmenystä (water softening) käytetään monilla teollisuuden aloilla, muun muassa ruokateollisuudessa pehmenneen prosessiveden tuotantoon, jota voidaan käyttää esimerkiksi juomien valmistukseen [30]. Koska nanosuodatus vähentää vedestä muun muassa sameutta, mikro-organismien määrää ja kovuutta, mikä johtuu veden sisältämästä kalsiumista ja magnesiumista [29], soveltuu se hyvin vedenpehennysprosessiksi [2].

Jäteveden puhdistuslaitokset prosessoivat hyvinkin suuria määriä jätevettä, mutta näiden jätevesien uudelleenkäyttö, esimerkiksi juomavetenä, ilman kehittyntä prosessointia ei ole mahdollista, sillä monet mikrobit sekä orgaaniset ja epäorgaaniset epäpuhtaudet aiheuttavat suuria terveydellisiä riskejä [31]. Muun muassa ruokateollisuudessa katkarapujen ja tonnikalan kypsennysvedet sisältävät suuren määrän kemiallista hapenkulutusta (COD) aiheuttavia yhdisteitä. Kypsennysvesien COD-arvot voivat olla välillä 5 - 40 g O₂/l. Nämä vedet on prosessoitava ennen kuin ne voidaan päästää ympäristöön [2]. Vandanjon et.al 2002 [32] käyttivät nanosuodatusprosessia vähentämään tonnikalan ja katkarapujen valmistusvesistä COD:ta aiheuttavia yhdisteitä. Nanosuodatuksella pystyttiin poistamaan jopa 80 %:a katkarapujen valmistusvedessä COD:ta aiheuttavista yhdisteistä. Tulevaisuudessa

voitaisiin tutkia nanosuodatuksen ja käänteisosmoosin yhdistelmiä, jotta COD-määrät saataisiin kokonaan poistettua [32].

Juomateollisuus on yksi lupaavimmista nanosuodatuksen käyttökohteista [2]. Sitä on käytetty muun muassa erilaisten mehujen konsentroiduksiin [3]. Nanosuodatustekniikalla voidaan saavuttaa lopputuote, joka hyvin samankaltainen kuin tuorepuristettu mehu ja se samalla helpottaa kirkastusprosessia [2]. Nanosuodatusta voidaan käyttää myös viinien käsittelyssä alkoholin poistoon. Tähän on johtanut jatkuvasti kasvanut kysyntä alkoholittomille juomille sekä viinien etanoli pitoisuuksien kasvaminen [34]. Katarino and Mendes (2011) [33] käyttivät nanosuodatusta poistaakseen etanolia 12 vol. % punaviinistä. Tutkimuksesta nähtiin, että nanosuodatus soveltuu hyvin alkoholin poistoon vähentäen alkoholipitoisuuden noin 7-8 vol. %:iin sekä se säilytti viinin alkuperäisen maun ja värin [33].

Meijeriteollisuudessa nanosuodatusta on jo käytetty vuosien ajan. Se mahdollistaa muun muassa olemassa olevien tuotteiden laadun parantamista, kokonaan uusien tuotteiden lanseerausta sekä parannusta prosessien tehokkuuteen ja tuottavuuteen [2]. Nykyiset sovellukset ovat suunnattu muun muassa heran prosessointiin sekä laktoosin poistamiseen esim. maidosta. Hera lasketaan jätevedeksi, jolla on hyvin suuret COD-pitoisuudet (40 – 60 g O₂/l), johtuen sen sisältämästä laktoosista, proteiineista, vitamiineista ja rasvoista. Laktoosilla on monia käyttökohteita lääketieteessä sekä ruokateollisuudessa, sitä käytetään muun muassa juustojen, juomien sekä dieetti-ruokien valmistuksissa [2].

Hiilihydraattien prosessointi on yksi eniten energia-intensiivisimmistä prosesseista ruokateollisuudessa. Tämän vuoksi membraanien käyttöä suositaan monissa sen sovelluksissa [2]. Salehi et. al (2011) [36] tutkivat nanosuodatusta jätesuolavedelle, joka oli peräisin anioninvaihtohartsin prosessista, jota käytetään sokeriteollisuudessa pääasiassa poistamaan korkea molekyylipainoiset väriaineet, kuten melaniinit ja polyfenolit, sokeriliuoksesta. Tutkimuksen tarkoituksena oli säästää niin veden kuin suolan käyttömääriä ioninvaihtoprosessin hartsien regeneraatioissa. He käyttivät putkimaista polyamidi nanosuodatusmembraania tutkiakseen syöttökonsentraation, paineen ja lämpötilan vaikutusta käytettävän suolaveden takaisin saamiseen

jättesuolavedestä. Tutkimuksesta selviää, että suolan käyttöä saatiin vähennettyä 77 %, veden käyttöä 90 % ja väriaineiden poistoaste oli jopa 99 %. Natriumkloridin hylkäysprosentti oli välillä 15 – 37 %, joista suurin saavutettiin syöttökonsentraatiolla 40 g/l, 2 MPa:n paineessa ja 30 celsiusen lämpötilassa [36].

4.3.3 Membraanit ja niiden likaantuminen nanosuodatuksessa

Nanosuodatusmembraaneilla on kaksi merkittävää ominaisuutta: huokoskoko (jota arvioidaan tyypillisesti katkaisuluvulla, Molecular weight cut-offs, (MWCO)) ja sähköinen varaus. MWCO-arvo on tyypillisesti käänteisosmoosimembraanien ja ultrasuodatusmembraanien välissä (200 – 2000 Da (Dalton)). Membraanin varauksella on suuri merkitys elektrolyyttien erottamisessa. [27].

Huolimatta kaikista nanosuodatuksen eduista ja hyödyistä teollisuudessa, silläkin on vielä monia ongelmakohtia. Yksi näistä ongelmista on membraanien likaantuminen. Likaantuminen tarkoittaa ilmiötä, joka johtaa membraanin suorituskyvyn heikkenemiseen, johtuen kiintoaineiden tai liuenneiden aineiden kerääntymistä sen ulkopinnalle, huokosten aukenemisiin sekä huokosten sisälle [39]. Likaantuminen voidaan myös ilmaista puhtaan vesivuon alenemisena, jonka poistamiseksi tarvitaan monesti membraanin pesua kemikaaleilla [27].

Membraanien likaantuminen on yksi pääongelmista kaikissa membraaniprosesseissa, varsinkin nanosuodatuksessa, sillä likaantumiseen johtavat seikat tapahtuvat nanoluokassa ja siksi voivat olla vaikeita ymmärtää. Likaantumisen aiheuttaa muun muassa tarpeen esikäsittelyyn, membraanien puhdistuksen ja se voi johtaa aineiden talteenoton huononemiseen sekä membraanien lyhyeen käyttöikäen [27].

Likaantuminen lisää energian kulutusta suodatuksessa ja huollontarvetta, mikä nostaa kustannuksia ja rajoittaa prosessin kilpailukykyä. Likaantuminen vaikuttaa myös pesuun tarkoitettavien kemikaalien kustannuksiin sekä membraanien elinikään. Membraanien likaantumista aiheuttavat esimerkiksi seuraavat ilmiöt: saostuminen aineista, jotka ovat ylittäneet niiden liukoisuustulon, membraanin huokosten tukkeutuminen, liuenneiden aineiden kemialliset reaktiot membraanin rajakerroksessa, liuenneiden aineiden kemialliset reaktiot membraanin polymeerien kanssa, adsorptio

membraanin pintaan, makromolekyylisten aineiden geelilytymisen ja bakteerien kerääntyminen. Likaavia aineita voi olla orgaaniset ja epäorgaaniset liuenneet aineet, kolloidit tai biologiset liuenneet aineet [27].

Myös yksi tärkeä parametri likaantumisen määrittämisessä on määrittää puhtaan veden vuo, joka toimii perusteena, kun verrataan likaantunutta ja puhdasta membraania. Puhtaan veden vuo J_o voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$J_o = \frac{Q}{A \cdot \nabla P} \quad (1)$$

Jossa Q on puhtaan veden virtausnopeus membraanin läpi, A on membraanin ala ja ∇P paine-ero membraanin yli. Yleisesti puhtaan veden vuo ilmoitetaan yksikössä $\text{kg/m}^2\text{h}$ eli kuinka monta kilogrammaa ainetta kulkee yhden neliömetrin omaavan membraanin läpi tunnissa [27].

Vuon aleneminen FR (flux reduction) voidaan määrittää prosenttiarvona puhtaan veden vuosta, verrattaessa veden vuota ennen ja jälkeen suodatusprosessin. FR voidaan laskea seuraavalla kaavalla

$$FR = \frac{J_{oe} - J_{oj}}{J_{oe}} * 100\% \quad (2)$$

Jossa alaindeksit e ja j tarkoittavat ennen ja jälkeen suodatusta.

Jotta pystytään vähentämään tai poistamaan likaantumista on tärkeää, että likaantumisen aiheuttaneet yhdisteet ja vuorovaikutukset tunnistetaan. Tämä voidaan saavuttaa likaantuneen membraanin karakterisoinnilla tai tutkimalla likaantumista laboratoriossa. Kun likaantumisen aiheuttaneet aineet on tunnistettu, voidaan ottaa käyttöön sopivat menetelmät likaantumisen ehkäisemiseen. Yleisesti likaantumista voidaan hallita pitämällä suodatusparametrit sellaisina, että suodatus tapahtuu kriittisen vuon alapuolella sekä erilaisilla pesuilla. Muita likaantumisen ehkäisymetodeja ovat muun muassa syötön esikäsittely, sopivan membraanin valinta, kyseiseen tapaukseen sopivan pesusekvenssin/membraanin puhdistusprosessin kehittäminen. Taulukossa IV

on esitetty yleiskatsaus likaannuttavista aineista sekä tarkoituksenmukaisista ehkäisymetodeista [27].

Taulukko IV Yleiskatsaus likaannuttavista aineista sekä tarkoituksenmukaisista ehkäisymetodeista [27].

Likaava aine	Ehkäisymetodit
Epäorgaaninen	Operointi alle liukoisuus rajan, esikäsitteily, pH:n alentaminen arvoon 4-6 (hapon lisäys), lisäaineiden lisäys (jotkin metallit voidaan hapettaa käyttämällä happea)
Orgaaninen	Esikäsitteily biologisilla prosesseilla, ioninvaihdolla tai, otsonisoinnilla
Kolloidit (<0,5 μ)	Esikäsitteily saostamalla sekä suodattamalla, mikro-suodattamalla, ultrasuodattamalla
Biologinen	Esikäsitteily desinfioimalla (klooraus/kloorinpoisto), suodattamalla (MF, UF)

Nanosuodatuksessa syötön esikäsitteilyllä pyritään välttämään jatkuvaa membraanin puhdistusta. Esimerkiksi liukenemattomien hiukkasten poistossa MF tai UF- tekniikat voivat olla tehokkaampia, kuin perinteiset esikäsitteilymetodit [28]. Perinteisiä metodeja ovat muun muassa saostaminen, sedimentaatio, adsorptio sekä desinfiointi. Esikäsitteilyä valitessa kuitenkin täytyy ottaa huomioon suodatettavan aineen ominaisuudet ja laatu [40]. Toinen vaihtoehto vähentää likaantumista on modifioida membraania. Perinteisesti muokkauksella pyritään tuottamaan enemmän hydrofiilinen membraani, vastustuskykyisempi membraani ja joskus varautuneempi membraani. Ongelma muokkauksessa on se, että muokkausmateriaalit vievät tilaa membraanista, joka taas johtaa alentuneeseen vuohon. S. Belfer ja J. Gilron [28] tekivät tutkimuksen NF-membraanin (NF 270) muokkauksen vaikutuksesta vuohon. He muokkasivat

membraania akrylaateilla ja muilla samankaltaisilla monomeereillä [28]. Taulukosta V näkyy tutkimuksen tulokset.

Taulukko V Membraanin modifioinnin vaikutukset puhtaan veden vuohon, permeaatin vuohon, valoa absorboiviin aineisiin, orgaanisen hiilen määrään sekä likaantumiseen [28].

Modifointi	Puh.veden vuo(L/m ² h)	Permeaatin vuo(L/m ² h)	R,UV (%)	R,TOC (%)	Likaantuminen (%)
Alkuperäinen	205	132	51	80	21,6
MA-1M 30 % PEGMA	65	40	92,7	80	-
AA-1M	226 183	130	97	83	13
MA-0,5M	232	148	90,2	69	22,5
HEMA-1M	156	123	98	80	4,9
HEMA-0,5M PEGMA- 0,002M	173	120	96,8	72	1,4
HEMA-0,2M	204	118	96,6	72	1,4
HEMA-0,2M (kierrätyskenno)	175	125	97,7	82	0,6

MA: metakryylihapo, AA: akryylihapo, HEMA, metakryylihapon hydroksimetyyli esteri: PEGMA: metakryylihapon polyetyleni glykoliesteri, R: retentio, UV: UV-valoa absorboivat aineet, TOC (total organic carbon): orgaanisen hiilen määrä.

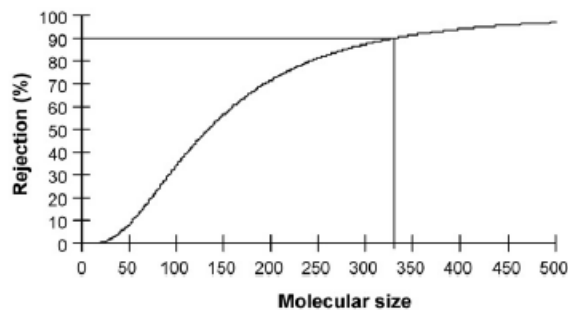
Membraanin puhdistus voidaan toteuttaa joko fysikaalisilla menetelmillä tai kemiallisilla menetelmillä. Fysikaalisia menetelmiä ovat muun muassa takaisin huuhtelu, huuhtelu, käänteinen huuhtelu ja hankaus. Kemialliset puhdistukset perustuvat kemiallisiin reaktioihin, jotka rikkovat sidoksia ja voimia membraanin ja likaavien aineiden välillä. Näitä puhdistavia kemiallisia reaktioita ovat muun muassa hydrolyysi, saippuointi, liukeneminen, dispersio, sekä kelaatio. Emäksinen puhdistus on usein kaikista tärkein, etenkin jätevesien puhdistuksessa, sillä likaavat yhdisteet ovat orgaanisia. Emäksisen puhdistuksen tavoitteena on poistaa orgaanisia aineita membraanin pinnalta sekä huokosten sisältä. Pesuliuoksen pH:n nostamiseen käytetään yleensä natriumhydroksidia. Hapan puhdistus pyrkii poistamaan saostuneet suolat

membraanin pinnalta sekä huokosista. Happamissa puhdistuksissa käytetään yleensä typpihappoa laskemaan pesuliuoksen pH-arvoa. Entsyymipuhdistusta käytetään yhä enemmän membraanien pesuun, sillä jotkut entsyymit kestävät hyvinkin korkeita lämpötiloja. Entsyymejä käytetään usein puhdistuksissa, jotka vaativat neutraalin pH-arvon. Biosidejä voidaan käyttää puhdistuksessa, kun mikro-organismit ovat tukkivia aineita, sillä biosidit tappavat mikro-organismeja [28].

4.3.4 Nanosuodatuksen muita ongelmia

Muita ongelmia nanosuodatuksessa ovat muun muassa liuenneiden aineiden erotuksen parantaminen toisistaan, konsentraattien jatkopuhdistus, membraanien kemiallinen kestävyys ja elinikä sekä simulaatio- ja mallinnustyökalujen tarpeellisuus [28].

Yksi yleinen sovellus liuenneiden aineiden erotuksessa on peptidien erotus, joka perustuu varauseroihin. Varauksettomille liuenneille aineille membraanien erotuskykyä kuvataan retentio-käyrän avulla (kuva 7). Se kuvaa retention suhdetta molekyylin kokoon. Lisäksi erotus perustuu hydrofobisuuteen ja varausten vuorovaikutuksiin. Siksi permeaatti sisältää erikokoisia molekyyliä, suurempia ja pienempiä kuin mitä membraanin huokoskoon perusteella voisi olettaa [27].



Kuva 7 Tyypillinen retentio käyrä [27].

Konsentraatti on usein ei-haluttua sivutuotetta puhdistusprosessista, joka täytyy poistaa tai jatko-käsitellä. Sen koostumus on samanlainen kuin syötössä, mutta se sisältää korkeammat konsentraatiot aineita, jotka eivät ole läpäisseet membraania. Eri poisto- ja jatkokäsittelyjä ovat muun muassa uudelleenkäyttö, jatkokäsittely poistamalla

epäpuhtaudet, polttaminen, suora tai epäsuora poisto pinta- tai pohjaveteen sekä vienti kaatopaikalle. Näistä käsittelyistä uudelleenkäyttö on houkuttelevin vaihtoehto.

Konsentraatti voi olla myös tuote. Esimerkiksi juomateollisuus käyttää konsentroitua mehujen valmistuksessa, missä ne poistavat mehusta vettä, pienentääkseen tuotettavan määrän tilavuutta ja näin säästääkseen logistiikkakustannuksissa. Eli vesi lisätään konsentroituu mehuun vasta käytön yhteydessä ja vaikkakin jotkin maut saattavat kadota, pidetään tätä tehokkaimpana ratkaisuna [27].

Membranien kemiallinen kestävyys ja elinikä ovat yhteydessä likaantumisiin. Membranin elinikä riippuu suuresti siitä kuinka paljon sitä joudutaan pesemään. Prosesseissa, joissa likaantuminen vaatii jatkuvaa pesua, membraaneilla esiintyy nopeampaa heikkenemistä. Tämä on johtanut membranien valmistajia ehdottamaan erilaisia pesuprotokollia [27].

4.4 Muut paineavusteiset membraanisuo datustekniikat

Nanosuodatuksen lisäksi muita paineavusteisia membraanisuo datustekniikoita ovat siis käänteisosmoosi (RO), Ultrasuodatus (UF) sekä mikro suodatus (MF). Kaikki nämä suodatusprosessit perustuvat siihen, että membraanin yli on paine-ero ja siksi prosessivirta membraanin kohdatessaan pyrkii membraanin läpi. Prosessit kuitenkin eroavat toisistaan erotusmekanismeiltaan, koska niissä käytetään erilaisia membraaneja erotusmatriisina.

4.4.1 Käänteisosmoosi

Ilmiö nimeltä osmoosi tapahtuu, kun liuotin virtaa laimeammasta liuksesta membraanin läpi korkeamman pitoisuuden omaavaan liukseen [16]. Tämä on seurausta luonnon perussäännöstä, jossa systeemi yrittää aina saavuttaa tasapainotilan, jossa membraanin molemmin puolin olevilla liuksilla olisi sama konsentraatio. Liuoksen virtauksen suuntaa voi kuitenkin muuttaa pakottamalla, jolloin se virtaa väkevämmästä liuksesta laimeampaan, tätä tekniikkaa kutsutaan käänteisosmoosiksi (RO) [22]. Käänteisosmoositekniikassa pakottavana voimana toimii hydrostaattinen paine-ero [49].

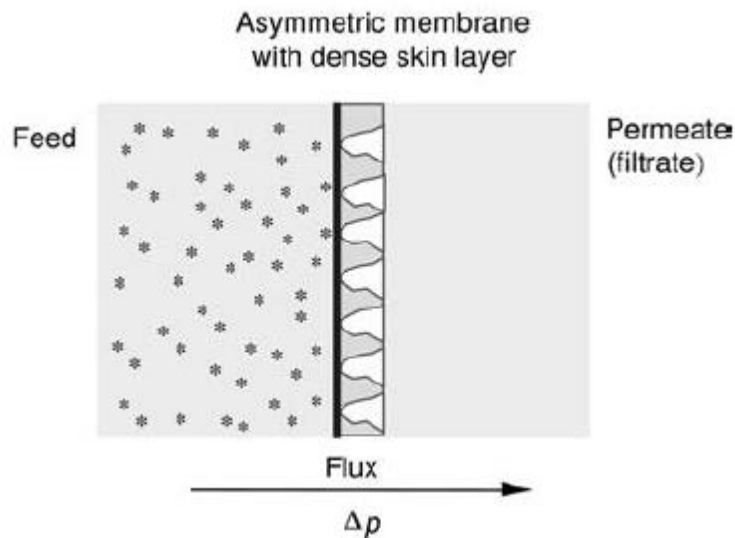
Käänteisosmoosissa systeemiin tuodun paineen tulee olla suurempi kuin osmoottinen paine, jotta liuottimen virtauksen suunta saadaan muutettua. Osmoottiseksi paineeksi kutsutaan sitä, kun osmoosi-ilmio nostaa konsentroidun liuoksen pintaa kunnes liuoksen paine estää liuottimen virtauksen membraanin läpi [22].

Liuottimen (tässä esimerkissä vesi) virtaus (vuo) J voidaan esittää seuraavalla kaavalla

$$J = A(\Delta p - \Delta \pi) \quad (3)$$

Jossa Δp on paine-ero membraanin yli, $\Delta \pi$ on osmoottinen paine-ero membraanin yli ja A on vakio. Kuten kaavasta nähdään, jos systeemin tuotu paine on pienempi kuin systeemissä vallitseva osmoottinen paine-ero, vesi virtaa laimeammasta liuoksesta konsentroidumpaan liuokseen osmoosilla. Jos paineet ovat samat, veden virtausta ei tapahdu. Jos systeemiin tuotu paine on taas suurempi kuin osmoottinen paine-ero vesi virtaa konsentroidummasta liuoksesta laimeampaan [49].

Kuvassa 8 on esitetty käänteisosmoosin peruseriaate.

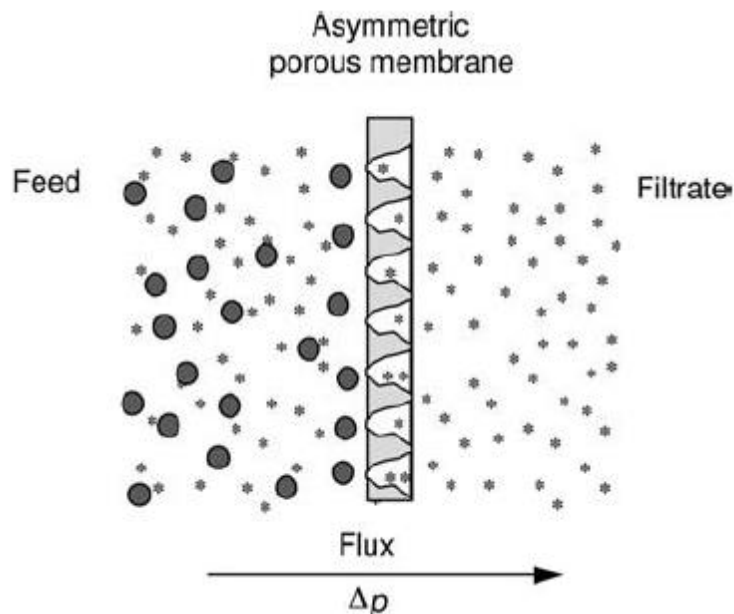


Kuva 8 Käänteisosmoosin peruseriaate [49].

Käänteisosmoosia käytetään monissa eri teollisuuden sovelluksissa, mutta suurelta osin sitä hyödynnetään juomaveden valmistuksessa murto- ja merivedestä. Sitä käytetään myös ultrapuhdastaan veden tuottamiseen elektroniikka -, lääke- ja sähköntuotantoteollisuuksille [20].

4.4.2 Ultrasuodatus

Ultrasuodatus ja mikro-suodatus ovat samantyyppisiä prosesseja [20]. Molemmissa tekniikoissa käytetään huokoista membraania ja hydrostaattista paine-eroa erottamaan tietyt komponentit syöttöliuksesta [49]. Ero näiden kahden prosessin välillä on membraanin huokosten koossa. Ultrasuodatuksessa käytetään huokoista membraania erottamaan vettä ja mikrokokoisia liuenneita aineita makromolekyyleistä ja kolloideista [20]. Mikro-suodatuksessa huokosten koot ovat paljon suurempia [49]. Ultrasuodatuksessa käytetään usein epäsymmetrisiä membraaneja, joissa pienimmät huokokset ovat membraanin pinnalla, joka kohdistuu syöttövirran puolelle. Kuvassa 9 on esitetty ultrasuodatuksen periaate.



Kuva 9 Ultrasuodatuksen periaate [49].

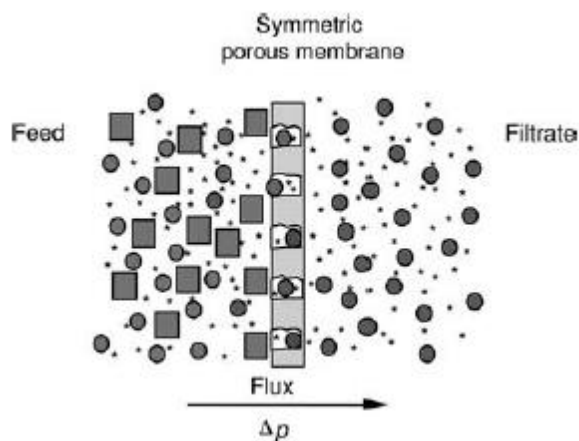
Ultrasuodatuksen membraanit ovat usein myös anisotrooppisia rakenteeltaan. Niillä on hyvin huokoinen pintakerros tai niin sanottu iho, joka on tuettu paksummalla kerroksella huokoista materiaalia. Hyvin huokoinen pinta toimii tässä erottajana ja alempi kerros toimii mekaanisena tukena [20]. Ultrasuodatuksen membraanien raaka-aineina käytetään muun muassa selluloosa-asetaattia, ja monia synteettisiä polymeerejä kuten aromaattisia polyamideja. Ultrasuodatus membraanit luokitellaan tyypillisesti

termillä molecular weight cut-off (MWCO). Termi tarkoittaa pienintä molekyyliainetta, josta ainakin 90 % liuenneista aineista ei kulje membraanin läpi [25].

Ultrasuodatusta käytetään laajasti elintarviketeollisuudessa, varsinkin meijeriteollisuudessa sekä juomateollisuudessa. Juomateollisuudessa ultrasuodatusta voidaan hyväksikäyttää esimerkiksi erilaisten mehujen tuotannossa. Ultrasuodatusta voidaan käyttää mehujen kirkastamiseen, jolloin se erottaa mehun kuituiseksi massaksi (retentaatiksi) sekä kirkkaaksi, haitallisista mikro-organismeista vapaaksi olevaksi, juomaksi [23].

4.4.3 Mikro-suodatus

Mikro-suodatus viittaa suodatusprosesseihin, jotka käyttävät huokoista membraania erottaakseen kiintoainepartikkeleita syöttövirrasta [20]. Erottavalla membraanilla voi olla esimerkiksi symmetrinen huokoinen rakenne, jonka keskimääräiset huokoskoot vaihtelevat 0,1 μm ja 10 μm välillä. Ajava voima aineensierrolle membraanin yli on painegradientti. Vain suuret partikkelit, joiden läpimitta on yli noin 0,1 μm on mahdollista erottaa mikro-suodatuksella [49]. Kuvassa 10 on esitetty mikro-suodatuksen periaate.



Kuva 10 Mikro-suodatuksen periaate [49].

Mikro-suodatuksissa käytetään pääasiassa kahdenlaisia membraaneja suodatuksiin, syvyys- ja seulasuodattimia. Seulasuodattimissa on huokoset sen pinnalla, joten partikkelit voivat kasautua nopeasti ja suodatin tukkeutuu. Seulasuodatin membraaneja

käytetään usein cross-flow systeemeissä, jolla tukkeutumista pienennetään. Syvyysuodattimissa pinnalla on verrattain suuret huokokset, joten partikkelit kulkeutuvat membraanin sisäosiin, jossa ne adsorboituvat membraanin seiniin. Syvyysuodattimia käytetään mieluiten dead-end suodatuksissa, sillä niillä on paljon enemmän pinta-alaa kaapata partikkeleita. [20] Mikrosuodatusmembraaneja on tehty monista eri materiaaleista, kuten polyamideista, mutta selluloosa-asetatti ja selluloosanitraatti seosten membraanit ovat nykyään käytetyimpiä [20].

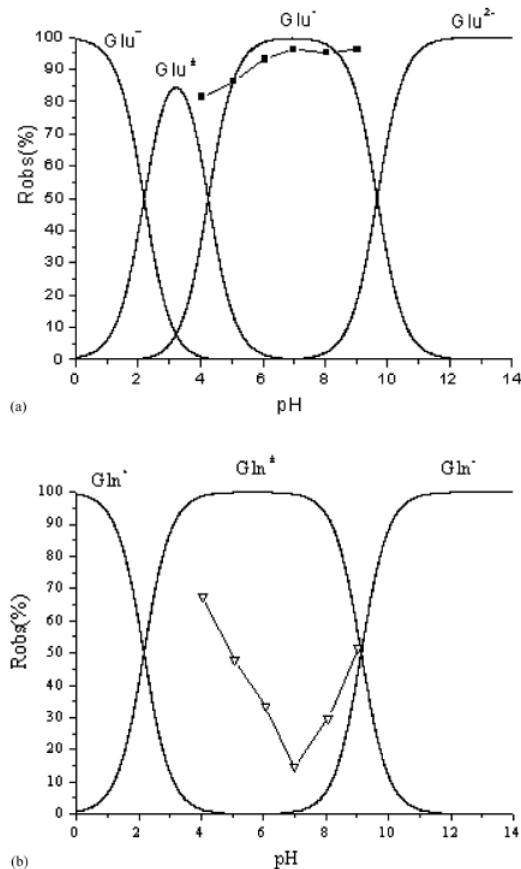
Mikrosuodatusta käytetään teollisuudessa muun muassa lääketieteen ja elektroniikkateollisuuden tarpeisiin [20].

5 Aminohappojen fraktiointi

Aminohappoja, kuten l-glutamiinia saadaan kaupallisesti yleensä fermentointiliemistä. Tällaiset liemet kuitenkin sisältävät monia eri aminohappoja, jotka täytyy erottaa toisistaan, jotta saadaan lopputuotteiksi puhtaita aminohappoja. Aminohappojen erottamisesta nanosuodatuksella on tehty monia tutkimuksia, ja onkin huomattu, että liuoksen pH on oltava tarkasti kontrolloitu, jotta erottumista saadaan aikaiseksi. Tämä johtuu siitä, että varaukselliset vaikutukset, kuten ionien repulsio sekä vastaionien vetovoimat, enemmän kuin seulonta-vaikutukset, dominoivat erotuksen tehokkuutta. Garem. et al. [48] fraktioivat aminohappojen sekoitusta perusteenaan erilaiset elektrostaattiset vuorovaikutukset: He käyttivät kokeissa varautunutta orgaanista-epäorgaanista NF-membraania. Kun pH oli 2, positiivisesti varautuneet emäksiset aminohapot rejektoituivat voimakkaasti, kun neutraalit ja happamat aminohapot läpäisivät membraanin hyvin. Toisaalta taas, kun pH oli 12, negatiivisesti varautuneet hapokkaat aminohapot rejektoituivat voimakkaasti ja neutraalit ja emäksiset aminohapot läpäisivät membraanin hyvin [48].

Li et al. [42] tutkivat l-glutamiinin (l-Gln) erottamista glutamiinin fermentointiliemestä nanosuodatuksella käyttämällä NTR7450NF-membraania. Tyypillisesti ioninvaihtoa käytetään kyseisessä erotuksessa, mutta nanosuodatusta hyödyntämällä voidaan vähentää happamien ja emäksisten jätteiden määrää sekä estämään l-glutamiinin konversiota l-glutamaatiksi (l-Glu) ioninvaihtohartseissa ioninvaihtoprosessissa.

Osana tätä tutkimusta he tutkivat l-glutamiinin erottamista l-glutamaatista nanosuodatuksella. He saivat selville, että kyseinen membraani (NTR7450NF) pystyy rejektoimaan yli 90 % l-glutamaatista ja päästämään membraanin läpi melkein 85 % l-glutamiinista, kun pH oli säädetty noin 7:ään. Kokeessa paine oli 16 bar ja l-glutamiini ja l-glutamaatti konsentraatiot olivat 0,35 eli 0,12 %. Kuvassa 11 on esitetty rejektioarvot pH:n funktiona l-glutamaatille ja l-glutamiinille sekä prosenttikäyrät neljän eri l-glutamaatin tilalle, (kationisille, neutraaleille, monovalenttisille ja bivalenttisille anionisille ioneille) vesipitoisessa liuoksissa eri pH-arvoissa sekä kolmelle eri l-glutamiinin tilalle, (kationisille, neutraaleille ja anionisille) vesipitoisessa liuoksessa eri pH-arvoissa [42].



Kuva 11

Rejektioarvot pH:n funktiona l-glutamaatille ja l-glutamiinille sekä prosenttikäyrät neljän eri l-glutamaatin tilalle, (kationisille, neutraaleille, monovalenttisille ja bivalenttisille anionisille ioneille) vesipitoisessa liuoksissa eri pH-arvoissa sekä kolmelle eri l-glutamiinin tilalle, (kationisille, neutraaleille ja anionisille) vesipitoisessa liuoksessa eri pH-arvoissa [42].

Hong ja Bruening [41] tekivät tutkimuksen aminohappojen erotuksesta nanosuodattamalla niitä kerroksittain rakennetuilla polyelektrolyttimembraanimuodureilla. Tutkimuksen tarkoituksena oli erottaa neutraaleja aminohappoja ilman pH:n säätöä. Tutkimuksissaan he käyttivät viittä eri aminohappoa glysiiniä, l-Alaniinia, l-Seriiniä, l-Glutamiinia sekä l-Lysiiniä. Nämä aminohapot eroavat koossa, mutta niiden isoelektriset pisteet ovat hyvin lähellä toisiaan, lukuun ottamatta l-Lysiiniä. [41] Taulukossa VI on tutkimuksessa käytettyjen aminohappojen molekyylipainot, pI -arvot ja Stokesin säde, r_s .

Taulukko VI Tutkimuksessa käytettyjen aminohappojen molekyylipainot, pI -arvot ja Stokesin säde, r_s [41].

Aminohappo	MW[g/mol]	r_s [nm]	pI
Glysiini	75	0,21	6,10
l-Alaniini	89	0,24	6,00
l-Seriini	105	0,24	5,70
l-Glutamiini	146	0,28	5,70
l-Lysiini	146	0,28	9,75

Aikaisempien kokeidensa perusteella Hong ja Bruening [41] valitsivat membraaneiksi PSS/PAH (poly(styreeni sulfonaatti)/poly(allyyliamiinin hydrokloridin), joista he kokosivat kuudesta seitsemään kerroksisia ja asettivat ne huokoisen alumiinin päälle. Ensimmäisenä he tutkivat pelkästään suurimman (l-Glutamiini) ja pienimmän (Glysiini) aminohapon erottumista toisistaan. Kun kerroksia oli käytössä 7 kappaletta, l-glutamiinin ja glysiiniin rejektiot saivat tulokset 82 % ja 28 %, joka antaa glysiini/glutamiini-selektiivisyydeksi arvon 5. Jatkokokeissa he lisäsivät liuokseen l-alaniinia ja /tai l-seriiniä. Kokeessa, jossa liuos sisälsi glysiiniä, l-glutamiinia, l-seriiniä ja l-alaniinia (0,001M jokaista) ja, joka tehtiin käyttämällä seitsemää kerrosta, saavutti se l-glutamiinin rejektioarvoksi lähes 99 % sekä glysiini/glutamiini-selektiivisyydeksi noin 50. Kokeet suoritettiin 4,8 bar paineessa. Tulosten perusteella he tulivat lopputulokseen, että neutraalit aminohapot voidaan erottaa toisistaan kokojensa perusteella käyttämällä nanosuodatusta monitasoisilla polyelektrolytti membraaneilla [41].

6 Hiilihydraattien fraktiointi

Nanosuodatusta käytetään jo hiilihydraattien fraktioimiseen teollisuuden mittakaavassa, kuten jo luvussa 4.3.1 mainittiin (esim. laktoosin talteenotto). Mutta esimerkiksi pelkästään monosakkaridien erottaminen toisistaan on tehty tähän mennessä kaupallisessa mittakaavassa kromatografisin keinoin. Sjöman et al. [43] tutkivat nanosuodatuksen mahdollisuutta erotuksessa, jossa pentoosi sokeri ksyloosi erotetaan heksoosi sokeri glukoosista. Ksyloosi on välituote ksyliitolin tuotannossa ja heksoosi haittaa tätä prosessia. He valmistivat syöttöliuoksia, joissa ksyloosin ja glukoosin massojen suhteet olivat 1:9, 1:1 ja 9:1 sekä kokonaismonosakkaridikonsentraatiot 2, 10 ja 30 m- % (massaprosenttia). He käyttivät kokeissaan Desal-5 DK, Desal-5 DL ja NF270 membraaneja. Suodatukset tehtiin kierrätysmuodossa eli molemmat permeaatti- sekä konsentraattivirrat kierrätettiin takaisin syöttösäiliöön. Lämpötilana oli 50 °C ja paineet vaihtelivat 2-40 bar välillä

Tuloksista he huomasivat, että retentiot kasvavat samalla, kun permeaatin vuo kasvaa, riippumatta syöttökonsentraatiosta. Retentiot stabiloituivat niiden maksimiin kaikissa kokeissa, kun permeaattivuo saavutti noin 60 kg/m²h. Desal-5 DK kalvolla glukoosin retentiot saavuttivat noin 90 % ja ksyloosin retentiot noin 80 %, kun monosakkaridien massojen suhteet olivat 1:1. Kaikki kolme membraania antoivat ksyloosin erotuskertoimeksi yli 2 tarkoittaen, että ksyloosin massasuhde glukoosiin permeaatissa oli ainakin kaksi kertaa suurempi kuin alkuperäiset massojen suhteet syötössä. Korkeissa syöttökonsentraatioissa (30 m- % ja 10 m- %) saatiin verrattain korkeat ksyloosin erotuskertoimet suhteellisen alhaisilla permeaatin vuo-arvoilla, mutta korkeissa paineissa. Tuloksistaan he päättelivät, että suotuisin ksyloosin erotus glukoosista saavutetaan konsentroiduilla monosakkaridiliuoksilla korkeissa paineissa [43].

Tiettyjä oligosakkarideja pidetään hyvinä ruoka-aineina ja ne ovat myös terveydelle suotuisia. Oligosakkarideja puhdistetaankin jo korkeamolekyylipainoisista entsyymeistä ja polysakkaroidista yleisesti mikro- tai ultrasuodatuksella. Ongelmana näissä galakto-oligosakkaridi -tuotteissa on kuitenkin se, että ne usein sisältävät alhaismolekyylipainoisia sokereita, jotka eivät edesauta oligosakkaridien suotuisia

ominaisuuksia. Goulas al. [44] tutkivat oligosakkaridien puhdistamista cross-flow nanosuodatuksella. Prosessi toteutettiin kierrättämällä sekä permeaatti, että konsentraatti takaisin syöttösäiliöön. Ensin he tutkivat parametrien vaikutusta hiilihydraattien retentioihin. Kokeista he huomasivat, että nostaessa painetta nousi myös kaikkien hiilihydraattien retentioarvot, mutta alhaismolekyylipainoisilla hiilihydraateilla enemmän, esimerkiksi fruktoosin retentioarvo nousi 0,1 % - 0,42 %, kun paine nousi 6,9 - 27,6 bar. Samalla raffinoosin retentioarvo nousi 0,8 % - 0,95 %. Nostattaessa syötön kokonaishiilihydraattikonsentraatiota sokereiden retentioarvot laskivat. Mutta nostattaessa lämpötilaa vain alhaismolekyylipainoisten hiilihydraattien rejektioarvot laskivat. Paineen ja lämpötilan vaikutuskokeisiin he käyttivät malliliuosta ja konsentraation vaikutuskokeeseen kaupallista oligosakkaridiliuosta. Malliliuos sisälsi raffinoosia, sukroosia ja fruktoosia, kaupallinen liuos sisälsi oligoja (kaikki galacto-oligosakkaridit mitä liuoksessa on), laktoosia ja glukoosia [44].

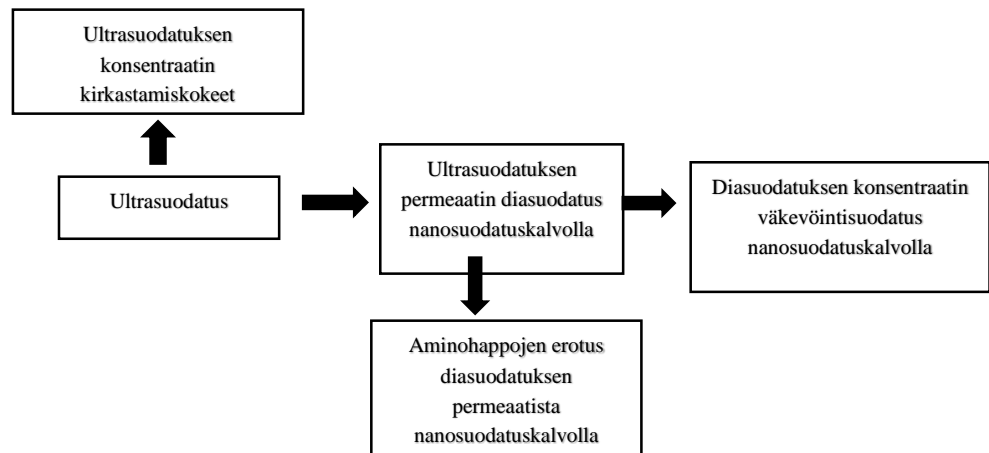
Jatkuvaan diasuodatusvaiheeseen he valitsivat membraaneiksi NF-CA-50 ja DS-5-DL membraanit, koska näillä membraaneilla saatiin suurimmat retentioarvoerot monosakkaridien ja korkeamolekyylipainoisten sokereiden välillä. Tämän vuoksi he diasuodattivat malliliuosta sekä kaupallista oligosakkaridiliuosta kyseisillä membraaneilla. Paine oli kokeissa 13,8 bar, joka kuvaa kompromissia permeaattivuon ja rejektioiden välillä eri paineissa. Lämpötila oli 25 ± 0.5 °C NF-CA-50-membraanille, ja 60 ± 0.5 °C DS-5-DL-membraanille [44].

Monosakkaridien saannoksi he saivat arvoja väillä 14 - 18 %, disakkarideille 59 - 89 % ja trisakkarideille (oligosakkarideille) 81 - 98 %. Tämä tutkimus osoittaa selvästi cross-flow nanosuodatuksen käyttömahdollisuuden puhdistettaessa oligosakkarideja sekoituksista, jotka sisältävät epäpuhtauksina monosakkarideja [44].

II Kokeellinen osa

7 Työn tavoitteet

Työn tavoitteena oli hiilihydraattien ja aminohappojen talteenotto erilaisista biomassaperäisistä liuoksista erilaisina fraktioina ultra- ja nanosuodattamalla niitä erilaisilla membraaneilla. Tutkimuksen osa-alueita olivat ultrasuodatus, ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastaminen ja ultrasuodatuksen permeaatin fraktiointi nanosuodatuksella. Työ tehtiin selvitystyönä Senson Oy:lle syystalven 2015 ja kevään 2016 välisenä aikana. Kuvassa 12 on pelkistetty lohkokkaavio tutkimuksen eri osa-alueista.



Kuva 12 Pelkistetty lohkokkaavio työn eri osa-alueista.

Ultrasuodatuksen tavoitteena oli saada mahdollisimman paljon sokereita permeaattiin, jota edelleen suodatettiin nanosuodatuksella. Ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastamista tutkittiin sentrifugilla. Kokeissa selvitettiin millaisilla g-voimilla sentrifugointi pitää tehdä, jotta liuosta saadaan kirkkaammaksi ja mahdollisesti sivutuotteena väriaineita. Nanosuodatuksen tarkoituksena oli fraktioida ultrasuodatuksesta saatua permeaattia. Nanosuodatuksen ensimmäisessä vaiheessa pyrittiin poistamaan monosakkaridit permeaattiin hyödyntämällä diasuodatusta sekä samalla saamaan disakkaridit ja isommat oligomeeriset yhdisteet konsentraattiin. Vaiheessa 2 diasuodatuksesta saatua konsentraattia väkevöitiin.

Diasuodatuksesta saatua permeaattia myös nanosuodatettiin. Tässä tavoitteena oli selvittää, voidaanko pH:ta säätämällä erottaa aminohapot monosakkarideista.

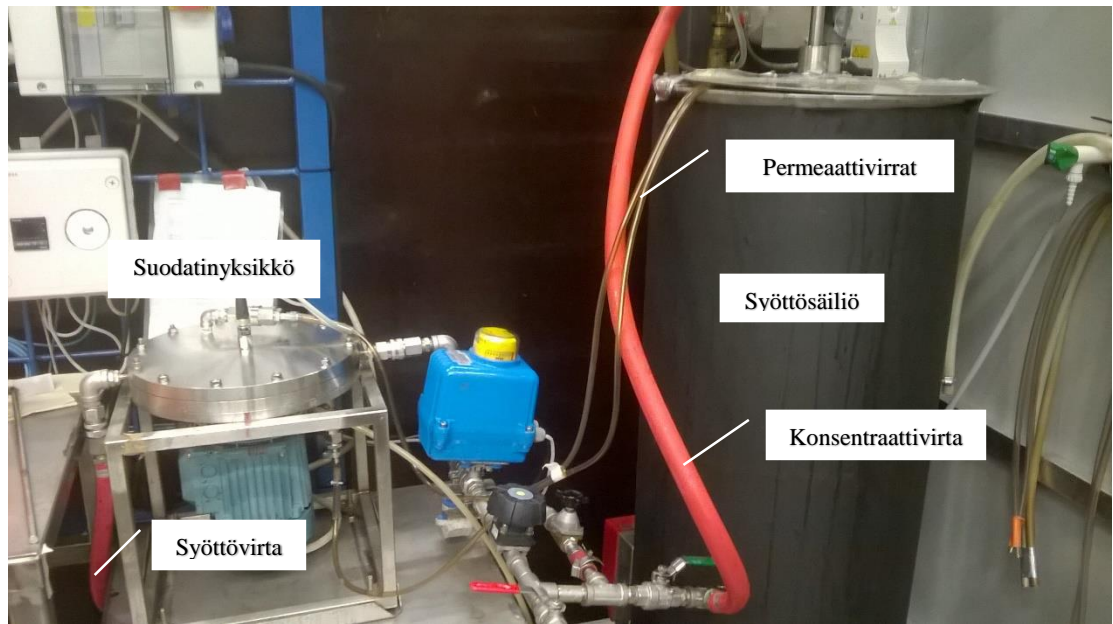
Ultra- ja nanosuodatuksissa tutkittiin myös membraanien toimintaa ja keskityttiin myös niiden mahdolliseen likaantumiseen ja uudelleen käytettävyyteen. Suodatusten ja eri membraanien toimivuutta tutkittiin mittaamalla syötöistä, permeaateista ja konsentraateista seuraavia parametreja: johtokyky, brix-arvo, sameus, väri, UV-absorbanssi, kokonaistyyppipitoisuus sekä hiilihydraattikonsentraatiot. Erityistä huomiota käytettiin myös vuon ($\text{kg/m}^2\text{h}$) muutoksiin eri vaiheissa suodatuksia.

8 Työssä käytetyt laitteistot, materiaalit ja menetelmät

Kaikki tämän työn suodatukset sekä analyysimittaukset tehtiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston kemiantekniikan laboratorioissa. Tässä kappaleessa on selvitys kaikista töissä käytetyistä laitteista sekä materiaaleista.

8.1 Suodatinlaitteet

Ultrasuodatuskokeissa käytettiin Valmetin valmistamaa CR250-suodatinlaitteistoa. Kuvassa 13 on esitetty ultrasuodatuskokeissa käytetty CR250-suodatinlaitteisto.



Kuva 13 Ultrasuodatuskokeissa käytetty CR250-suodatinlaitteisto.

Suodatinyksikkö koostuu kennosta, johon asennettiin 2 kalvoa yhteispinta-alaltaan $0,09 \text{ m}^2$. Molemmille kalvoille on omat permeaattiyhteet, joka mahdollistaa tarvittaessa kahden eri kalvon käytön. Kennossa on myös sähkömoottorilla toimiva

roottori, joka pyöriessään aiheuttaa kennossa turbulenssia ja näin estää tai vähentää kalvon likaantumista. Laitteiston syöttösäiliön tilavuus 100 l. Kuvassa 13 sekä konsentraattivirta että permeaattivirta kierrätetään takaisin syöttösäiliöön.

Nanosuodatuskokeissa käytettiin DSS-laitetta. Osassa nanosuodatuskokeita käytettiin myös diasuodatusta. Diasuodatuksen periaatteena oli lisätä puhdasta vettä poistuneen permeaatin verran suodatuksen edetessä. Veden lisäys toteutettiin letkupumpulla. Kuvassa 14 on esitetty nanosuodatuskokeissa käytetty DSS-suodatinlaitteisto.



Kuva 14 Nanosuodatuskokeissa käytetty DSS-suodatinlaitteisto.

DSS-laitteistossa suodatinyksikköön voidaan asentaa maksimissaan 10 levyä, joista jokaiseen 2 kalvoa (yhden kalvoparin pinta-ala $0,036 \text{ m}^2$). DSS-laitteessa virtaus menee aina sarjassa levyjen läpi. Yhdessä levyssä on 30 virtauskanavaa, joiden korkeus $0,32 \text{ mm}$. Kuvassa 14 suodatinyksikössä on käytössä vain yksi levy eli 2 kalvo yhteispinta-alaltaan $0,036 \text{ m}^2$. Kuvan 14 tilanteessa sekä konsentraatti että permeaatti kierrätetään takaisin syöttösäiliöön. Syöttösäiliön tilavuus 50 l. Kuvan oikeassa laidassa näkyy letkupumpulta tuleva vesivirta (vihreä letku).

8.2 Käytetyt membraanit

Ultrasuodatuskokeissa käytettiin vain yhtä membraania, membraania 1 (MWCO 10 kDa) ja nanosuodatuskokeissa käytettiin kahta eri membraania, membraania 2

(MWCO 600 - 800 Da) ja membraania 3 (MWCO 3500 Da). Membraani 1 oli selluloosa-asetaattia ja membraanit 2 ja 3 olivat polyamidia.

8.3 Analyysilaitteet

Näytteistä mitattiin: johtokyky, pH, brix-arvo, sameus, väri, UV-absorbanssi, kokonaistyyppipitoisuus sekä konsentraatiot maltoosille, glukoosille sekä fruktoosille.

Sentrifugikokeet toteutettiin DuPont instrumentsin sorvall RC 28 S laitteella, jossa roottorina käytettiin sorvall CSA roottoria. Värimittaukset tehtiin HACH DR/2010-spektrofotometrillä. Sameusmittaukset tehtiin HACH 2100 AN IS turbidimeter- (ISO method 7027) – laitteella. UV-mittaukset tehtiin- Jasco V-670-laitteella. Kokonaistyyppipitoisuudet näytteistä mitattiin Shimadzu- Ordior TNM-L (total nitrogen measurement unit) – analyysilaitteella. Konsentraatiot maltoosille, glukoosille ja fruktoosille mitattiin HPLC -laitteella (Agilent 1100 series) ja käyttäen Shodex SP810- kolonnia sekä SPG-esikolonnia.

8.4 Käytetyt liuokset ja kemikaalit

Senson OY toimitti kaikki suodatuksiin käytetyt liuokset Lahden tehtaalta suoraan Lappeenrannan teknilliselle yliopistolle. Kokeissa käytettiin yhteensä kolmea eri liuosta, liuosta 1 (erä 444111), liuosta 2, (erä 550381) sekä liuosta 3.

Membraanien pesuihin käytettiin OY Ecolab ab:n valmistamaa P3-ultrasil 110-pesuainetta. pH:n säätöihin käytettiin 10 M NaOH-liuosta. Liuosten laimennokseen käytettiin vesijohtovettä. Kaikki laimennokset eri analyysien mittauksiin tehtiin ionivaihdetulla vedellä.

8.5 Ultrasuodatuskokeet

Ultrasuodatuskokeet tehtiin CR-250 ultrasuodatuslaitteistoa käyttäen. Membraanina kaikissa suodatuksissa käytettiin aikaisemmista kokeista toimivaksi todettua membraania 1. Liuosten ultrasuodatuskokeet aloitettiin laimentamalla väkevyitä liuoksia vesijohtovedellä. Kaikki liuokset laimennettiin suhteessa 1:4 eli yksi osa liuosta ja 4 osaa vettä. Taulukossa VII näkyvät eri liuosten brix arvot väkevyitinä sekä

laimennettuina, syötön määrät ultrasuodatukseen sekä suodatuksissa käytetyt membraanit, membraanien pinta-alat, suodatuspaineet, lämpötilat, roottorin pyörimisnopeus ja syöttösäiliön sekoitus.

Taulukko VII Eri liuosten brix arvot väkevöityinä sekä laimennettuina, syötön määrät ultrasuodatukseen sekä suodatuksissa käytetyt membraanit, membraanien pinta-alat, suodatuspaineet, lämpötilat, roottorin pyörimisnopeus ja syöttösäiliön sekoitus.

	Liuos 1	Liuos 2	Liuos 3
Alkuperäinen brix	85	83,5	77,5
Brix laimennettuna (syöttö)	17	16,7	15,5
Syötön määrä, kg	125	125	123
Membraani	1	1	1
Membraanin ala, m ²	0,09	0,09	0,09
Suodatuspaine, bar	1	1	1
Lämpötila, °C	60	60	60
Roottori, m/s	8,7	8,7	8,7
Syöttösäiliön sekoitus, hz	21,6	21,6	21,6

Ultrasuodatuskokeet aloitettiin suodattamalla liuosta 1. Syöttösäiliöön syötettiin alussa noin 90 kg laimennettua liuosta ja sitä suodatettiin noin 6,5 tunnin ajan, jonka jälkeen loppumäärä lisättiin myös syöttösäiliöön. Tässä vaiheessa poistuneen permeaatin määrä oli noin 33 kg. Tämän jälkeen suodatusta jatkettiin yön yli. Ultrasuodatuskokeita jatkettiin suodattamalla liuosta 2. Liuoksen ultrasuodatuksessa käytettiin samaa membraania kuin ensimmäisen liuoksen (liuos 1) ultrasuodatuksessa. Suodatuksen alkaessa syöttösäiliöön lisättiin noin 100 kg laimennettua liuosta ja sitä suodatettiin 3h 40 min, jonka jälkeen loppumäärä lisättiin syöttösäiliöön. Tässä vaiheessa permeaattia oli poistunut noin 23 kg. Syötön hetkellisen lämpötilan laskun takia (60 °C → 56 °C) permeaattia kierrätettiin syöttösäiliöön, kunnes syötön lämpötila nousi takaisin normaaliksi tämän jälkeen suodatusta jatkettiin yön yli. Viimeinen ultrasuodatuskoe tehtiin liuoksella 3. Suodatuksen alkaessa syöttösäiliöön lisättiin noin 90 kg laimennettua liuosta ja sitä suodatettiin 4h 15 min, jonka jälkeen loppumäärä lisättiin syöttösäiliöön. Tässä vaiheessa permeaattia oli poistunut noin 25 kg. Permeaattia

kierrätettiin jälleen syöttösäiliöön kunnes syötön lämpötila nousi takaisin normaaliksi (55 °C → 60 °C), tämän jälkeen suodatus jätettiin päälle yön yli.

Puhtaan veden vuot mitattiin aina ennen suodatusta, suodatusten jälkeen ja membraanin pesun jälkeen. Puhtaan veden vuo-mittauksissa veden lämpötila oli 50 °C ja paine 1 bar. Ultrasuodatusmembraanien pesuun käytettiin 0,5 % P3-ultrasil 110-pesuainetta ja niitä pestiin 15 min ajan 50 °C lämpötilassa kierrättämällä pesuliuosta, jonka jälkeen pesuaineen annettiin vaikuttaa laitteistossa vielä 15 min ajan. Tämän jälkeen laitteisto ja membraani huuhdeltiin huolellisesti vesijohtovedellä.

8.6 Nanosuodatuskokeet

Nanosuodatuskokeet tehtiin DSS-nanosuodatuslaitteella. Nanosuodatuksissa suodatettiin ultrasuodatuksesta saatua permeaattia. Nanosuodatuskokeissa suodatettiin yhteensä kolme eri ultrasuodatuksen permeaattia, liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraaneilla 2 ja 3, liuoksen 2 ultrasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 3 sekä liuoksen 3 ultrasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 3. Suodatusten ensimmäisissä vaiheissa diasuodatusta jatkettiin kunnes kaksinkertainen määrä permeaattia verrattuna alkuperäisen syötön määrään oli tullut ulos laitteistosta. Tämän jälkeen diasuodatus lopetettiin ja aloitettiin jäljelle jääneen konsentraatin väkevöinti, vaihe 2. Väkevöintejä jatkettiin kunnes noin MRF (mass reduction factor) -arvo 2 saavutettiin.

Taulukossa VIII on esitetty jokaisen diasuodatuksen sekä väkevöintisuodatuksen syötön brix ja määrä sekä suodatuksissa käytetty membraani, membraanin pinta-ala, membraanin paineistus-paine, suodatuspaineet, lämpötila ja virtausnopeus.

Taulukko VIII Diasuodatusten sekä väkevöintisuodatusten syötön brix ja määrä sekä suodatuksissa käytetty membraani, membraanin paineistus-paine, suodatuspaine, lämpötila ja virtausnopeus.

	Liuos 1	Liuos1	Liuos 2	Liuos 3
Diasuodatus				
Syötön brix	15,5	15,5	15,5	14,4
Syötön määrä, Kg	40	20	20	20
Membraani	2	3	3	3
Membraanin pinta-ala, m ²	0,108	0,036	0,036	0,036
Membraanin paineistus, bar	10	30	10	30
Suodatuspaineet, bar	10	10, 15, 20	10, 15, 17,5, 20	20
Lämpötila, °C	60	45	45	45
Virtausnopeus, m/s	1,4	1,4	1,4	1,4
Väkevöintisuodatus				
Syötön brix	10	13	14,6	12,5
Syötön määrä, Kg	43,3	17,8	15,6	19,2
Membraani	2	3	3	3
Membraanin pinta-ala, m ²	0,108	0,036	0,036	0,036
Suodatuspaine, bar	20	30	20	20
Lämpötila, °C	60	45	45	45
Virtausnopeus, m/s	1,4	1,4	1,4	1,4

Liuoksen 1 ensimmäisessä nanosuodatuskokeessa huomattiin ongelmia veden lisäyksessä syöttösäiliöön. Suodatus jätettiin yön yli päälle, mutta aamulla huomattiin, kuitenkin ettei vesilisäystä ollut tapahtunut syöttösäiliöön, joten vettä lisättiin käsin syöttösäiliöön noin poistuneen permeaatin verran (11 kg) ja säädettiin vedenlisäystä syöttösäiliöön. Noin 22 tunnin kohdalla syöttösäiliö tulvi yli (n. 1 kg), johtuen liiallisesta veden lisäyksestä syöttösäiliöön. Ajassa 24,5h päätettiin sulkea veden lisäys syöttösäiliöön ja jättää suodatus päälle toisen yön yli. Seuraavana aamuna vettä lisättiin syöttösäiliöön yön aikana poistuneen permeaatin verran, n 23 kg. Suodatuksen loppuajan vettä lisättiin tunnin välein syöttösäiliöön poistuneen permeaatin verran, kunnes poistuneen kokonaispermeaatin määrä oli noin 80 kg eli kaksinkertainen alkuperäiseen syöttöön verrattuna. Liuosta 1 suodatettaessa membraanilla 3 kyseessä olivat samat membraanit kuin mitä käytettiin, myöhemmin kappaleessa 9.3.3 esiteltävässä, liuoksen 3 nanosuodatuksessa, sillä niiden kapasiteetti saatiin nostettua noin 95 %:iin alkuperäisestä puhtaan veden vuosta liuoksen 3 suodatusten jälkeen.

Diasuodatuksen aikana paineen vaikutusta permeaattivuohon tutkittiin 10, 15 ja 20 bar paineissa. Vedenlisäys syöttösäiliöön toteutettiin letkupumpulla.

Liuoksen 2 ultrasuodatuksen permeaatin nanosuodatuskokeissa suodatuspaineiden vaikutusta permeaattivuohon tarkasteltiin 10, 15, 17,5 ja 20 bar paineissa, vaikkakin membraani oli paineistettu vain 10 bar paineessa. Liuos 3 suodatettiin koko diasuodatuksen ajan paineessa 20 bar.

Nanosuodatuskokeissa myös puhtaan veden vuot mitattiin ennen suodatusta, suodatuksen jälkeen ja pesun jälkeen. Puhtaan veden vuot mitattiin membraanille 2 50 °C lämpötilassa ja 10 bar paineessa, membraanille 3 45 °C lämpötilassa, 5, 7,5 ja 10 bar paineissa. Membraanien pesu tehtiin 0,1 % P3-ultrasil 110-pesuaineella. Pesut tehtiin membraanille 2 50 °C lämpötilassa ja 2 bar paineessa ja membraanille 3 45 °C lämpötilassa ja 2 bar paineessa. Nanosuodatusmembraanit myös esipestiin 0,1 % P3-ultrasil 110-pesuaineella ennen kuin mitattiin ensimmäinen puhtaan veden vuo. Kaikki membraanit myös paineistettiin ennen esipesua (taulukko VIII).

Aminohappojen erottumista hiilihydraateista tutkittiin nanosuodattamalla diasuodatuksista saatua permeaattia pH:n funktiona. Ideana oli tutkia miten eri pH-arvot vaikuttavat aminohappojen varauksiin ja näin ollen niiden kykyyn erottautua hiilihydraateista. Suodatuksia tehtiin yhteensä neljällä eri pH-arvolla jokaiselle liuokselle. Ensin suodatettiin muuttamatonta diasuodatuksen permeaattia noin 30 min ajan, jonka jälkeen otettiin näytteet analyysejä varten. Tämän jälkeen pH:ta säädettiin ja säädettyä liuosta suodatettiin jälleen 30 min ajan, jonka jälkeen kerättiin näytteet. Tämä toistettiin vielä kahdella eri pH-arvolla. pH:n säädöt liuoksiin tehtiin 10 M NaOH- liuoksella. Jokainen suodatus eri pH:n arvoilla tehtiin vakiovuolla, n 80 kg/m²h. Vuota säädeltiin muuttamalla suodatuspainetta. Aminohappojen määrää eri liuoksissa pyritään kuvaamaan kokonaistypen määrällä. Taulukossa IX on esitetty syöttöjen (diasuodatuksen permeaatti) määrä pH-suodatuksiin, käytetty membraani sekä sen pinta-ala, suodatuslämpötila, permeaattivuo, virtausnopeus, eri suodatusten syöttöjen pH ja niissä käytetyt suodatuspaineet.

Taulukko IX Syöttöjen (diasuodatuksen permeaatti) määrä pH-suodatuksiin (aminohappojen talteenottosuodatuksiin), käytetty membraani sekä sen pinta-ala, suodatuslämpötila, permeaattivuo, virtausnopeus, eri suodatusten syötön pH ja niissä käytetyt suodatuspaineet.

	Liuos 1				Liuos 2				Liuos 3			
Syötön määrä, Kg	5				5				5			
Membraani	2				3				3			
Membraanin ala, m ²	0,036				0,036				0,036			
Lämpötila, °C	60				45				45			
Permeaattivuo, kg/m ² h	40				40				40			
Virtausnopeus, m/s	1,4				1,4				1,4			
Syötön pH	5,02	6,45	8	9,5	3,96	6,47	7,97	9,46	4,25	6,65	8,06	9,49
Suodatuspaine, bar	2,75	2,75	2,8	2,85	8,8	8,3	7,45	6,9	7,06	6,4	5,56	5,01

Liuoksen 1 suodatuksen päätettiin vaihtaa uudet membraanit, sillä liuoksen 1 väkevöintisuodatuksen jälkeisillä pesuilla ei saatu membraanin kapasiteettia nousemaan kuin noin 70 %:iin

Aminohappojen erottumista sokereista jatkettiin suodattamalla liuoksen 2 diasuodatuksen permeaattia. Suodatuksissa käytettiin samoja kalvoja, kuin aiemmin nanosuodattaessa samaa liuosta, sillä sen väkevöintisuodatuksen jälkeen, pesuilla saatiin nostettua membraanin kapasiteetti noin 85 %:iin. Viimeiset kokeet aminohappojen erottumiselle hiilihydraateista tehtiin liuoksen 3 diasuodatuksen permeaatille. Jälleen käytettiin samaa kalvoa, kuin aiemmin saman liuoksen väkevöintisuodatuksessa, sillä pesujen jälkeen membraanin kapasiteetti saatiin nostettua noin 90 %:iin

Ultrasuodatuskokeissa retentiot (sameudelle, värille, UV-absorbanssille (280nm), brix-arvolle, maltoosille, glukoosille, fruktoosille sekä muille yhdisteille) on laskettu vertaamalla lopullisen permeaatin pitoisuuksia alkuperäiseen syöttöön. Nanosuodatuskokeissa retentiot on laskettu aina hetkellisen syötön ja permeaatin välillä, paitsi kohdissa diasuodatuksen lopetus ja konsentroidin lopetus, jossa retentiot

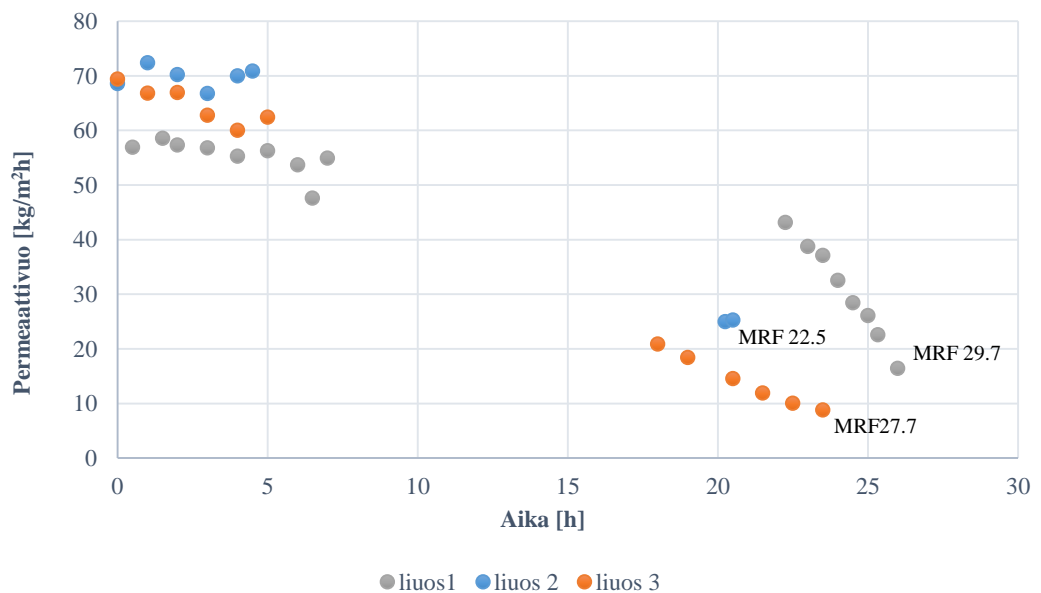
on laskettu koko prosessin yli, eli verrattu koko prosessista saadun permeaatin pitoisuuksia alkuperäiseen syöttöön. Varsinkin diasuodatusvaiheiden laskennassa on vertailtu yhdisteiden alkuperäisiä pitoisuuksia eikä siinä ole otettu huomioon diasuodatuksessa tapahtuvaa pitoisuuksien laimenemista.

9. Kokeiden tulokset

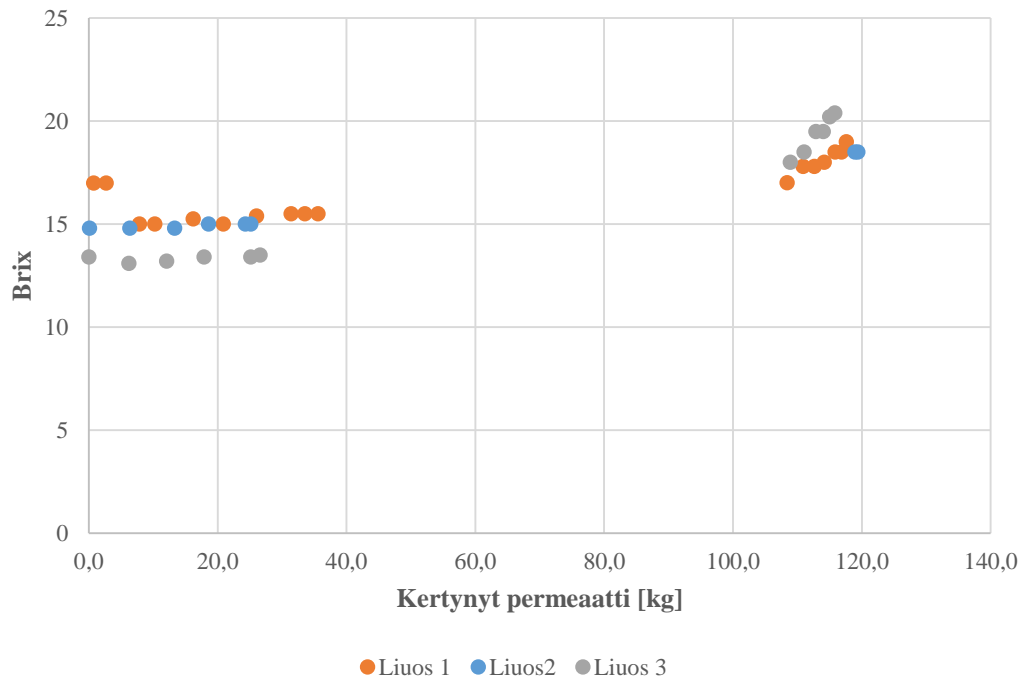
Kappaleissa 9.1 – 9.4 on esitetty kaikki työn tulokset järjestyksessä liuosten ultrasuodatuskokeet, ultrasuodatuksen konsentraattien kirkastamiskokeet, ultrasuodatuksen permeaatin fraktiointi nanosuodatuksella sekä aminohappojen erottuminen hiilihydraateista nanosuodattamalla diasuodatuksen permeaattia.

9.1 Esisuodatukset ultrasuodatuskalvoilla

Kuvassa 15 on esitetty kaikkien kolmen liuoksen ultrasuodatuskokeen permeaattivuot ajan funktiona sekä kuvassa 16 kaikkien kolmen liuoksen ultrasuodatuskokeiden hetkellinen brix-arvo kertyneen permeaatin funktiona.



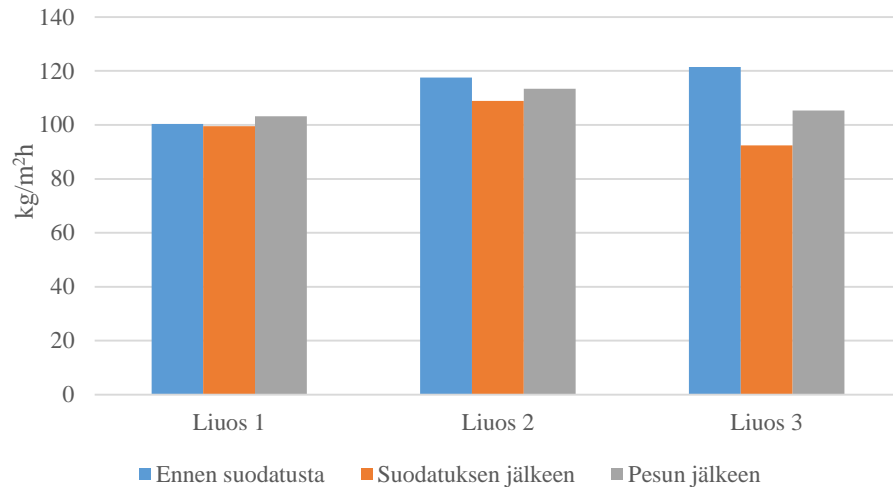
Kuva 15 Permeaattivuot ajan funktiona ultrasuodattaessa liuosta 1, liuosta 2 ja liuosta 3 CR250-laitteistolla, membraanilla 1, 1 bar paineessa ja 60 °C lämpötilassa, roottorin pyörimisnopeuden ollessa 8,7 m/s.



Kuva 16 Hetkellisen permeaatin brix kertyneen permeaatin funktiona ultrasuodattaessa liuosta 1, liuosta 2 ja liuosta 3 CR250-laitteistolla, membraanilla 1, 1 bar paineessa ja 60 °C lämpötilassa, roottorin pyörimisnopeuden ollessa 8,7 m/s.

Kaikilla kolmella liuoksella permeaattivuot alenevat huomattavasti suodatuksen edetessä kuten kuvasta 15 huomataan. Liuoksella 1 permeaattivuo alenee arvoon 16,4 kg/m²h, kun sitä suodatettiin MRF-arvoon 29,7, liuoksella 2 alenee arvoon 25 kg/m²h, kun MRF 22,5 ja liuoksella 3 alenee arvoon 8,8 kg/m², kun MRF 27,7. Permeaattivuoiden aleneminen johtuu todennäköisesti syötön lisääntyneestä viskositeetista ja tiheydestä. Suodatusten kokonaisajat eroavat hieman toisistaan. Selvästi lyhin suodatusaika oli liuoksella 2, 20 h 40 min, mutta tämä selittyy suuremmista permeaattivuon arvoista suodatuksen aikana. Kuten kuvasta 16 nähdään brix-arvon muutokset permeaateissa, ovat kaikilla liuoksilla samankaltaisia. Kaikkien liuosten hetkellisten permeaattien brix-avot saavuttivat noin arvon 20. Brix- arvon nousu hetkellisessä permeaatissa selittyy syötön kasvaneella hiilihydraattikonsentraatiolla.

Kuvassa 17 on esitetty puhtaan veden vuot jokaiselle liuokselle ennen suodatusta, suodatusten jälkeen ja pesujen jälkeen.



Kuva 17 Puhtaan veden vuot liuoksille 1, 2 ja 3 ennen suodatusta, suodatusten jälkeen ja pesujen jälkeen, CR-250-laitteisto, membraani 1, 50 °C lämpötilassa ja 1 bar paineessa, roottorin pyörimisnopeuden ollessa 8,7 m/s.

Kuten kuvasta 17 nähdään, liuoksella 1 membraani ei likaantunut lainkaan liuoksen suodatuksesta, vaan puhtaan veden vuo oli suurempi pesun jälkeen (103,2 kg/m²h) verrattuna ennen suodatusta tehtyyn mittaukseen (100,3 kg/m²h). Tämä selittyy sillä, että emäspesulla on tutkittu olevan vaikutusta membraanin vesivuohon. Emäspesu saattaa esimerkiksi suurentaa membraanin huokosia sekä modifioida membraanin pintaa hydrofiilisemmäksi. Liuoksen 2 tapauksessa membraanille ei myöskään tapahtunut huomattavaa likaantumista. Mielenkiintoista kuitenkin oli, että ennen suodatusta mitattu vesivuo oli huomattavasti suurempi kuin edellisen suodatuksen pesun jälkeinen vesivuo (103,2 kg/m²h), vaikka kyseessä oli täysin sama membraani molemmissa tapauksissa ja vuot mitattiin käyttäen samoja parametreja. Tämä voi johtua siitä, että suodatusten välillä oli yli kuukausi aikaa, joten membraanissa mahdollisesti ollut lika on saattanut hiljalleen liueta irti sekä membraani on mikrobien toimesta voinut hieman hajota.

Kuvasta 17 nähdään myös että, liuoksen 3 suodatuksessa membraanilla voi havaita jo huomattavaa likaantumista verrattuna aikaisempien liuoksien suodatuksiin. Ennen

suodatuksia vesivuo oli 121,5 kg/m²h ja suodatuksen jälkeen 92,4 kg/m²h. Pesun jälkeen vuo nousi kuitenkin arvoon 105,3 kg/m²h, joten kapasiteetti saatiin nostettua 87 %:iin verrattuna ennen suodatusta tehtyyn vesivuon mittaukseen. Kuitenkin pesun jälkeinen vesivuo on suurempi kuin ensimmäisen ultrasuodatuskokeen alkuperäinen puhtaan veden vuo, 100,3 kg/m²h.

Taulukoissa X - XII on esitetty syötön, permeaatin ja konsentraatin kuiva-aine- sekä hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet kuiva-aineesta. Kuvissa 18 - 20 esitetään miten eri hiilihydraattikomponentit ovat fraktioituneet permeaattiin ja konsentraattiin. Kuiva-aineen kokonaismäärä on arvioitu liuoksen brix-arvosta ja muut kuvaavat muita yhdisteitä kuin maltoosia, glukoosia tai fruktoosia.

Taulukko X Syötön, permeaatin ja konsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet kuiva-aineesta, kun liuosta 1 ultrasuodatettiin membraanilla 1.

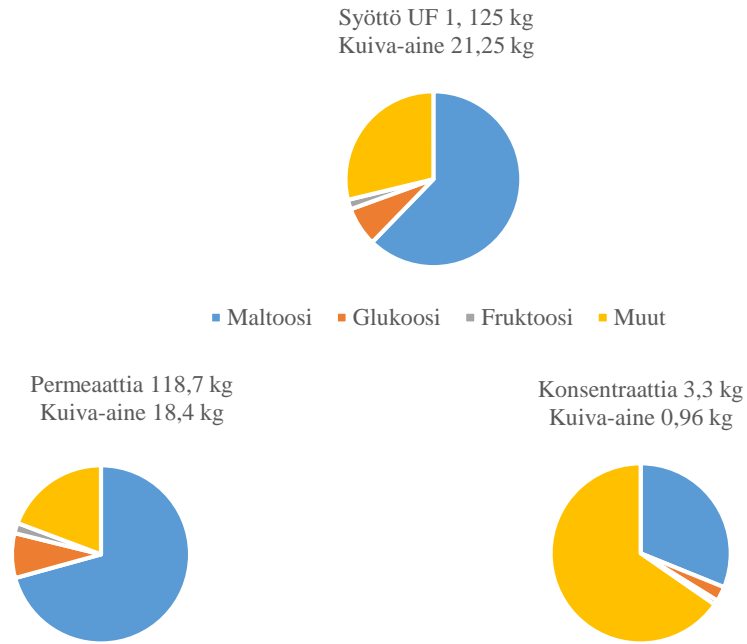
Pitoisuudet g/kg	Kuiva-aine	mal	glu	fruk	Muut
Syöttö	170.0	105.8	12.2	3.0	48.9
Permeaatti	155.0	109.6	12.6	2.9	29.9
Konsentraatti	288.0	89.7	7.7	2.4	188.2
Komponenttien massat kg					
Syöttö	21.3	13.2	1.5	0.4	6.1
Permeaatti	18.4	13.0	1.5	0.3	3.5
Konsentraatti	1.0	0.3	0.0	0.0	0.6
Komponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta					
Syöttö		62 %	7 %	2 %	29 %
Permeaatti		71 %	8 %	2 %	19 %
Konsentraatti		31 %	3 %	1 %	65 %

Taulukko XI Syötön, permeaatin ja konsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet kuiva-aineesta, kun liuosta 2 ultrasuodatettiin membraanilla 1.

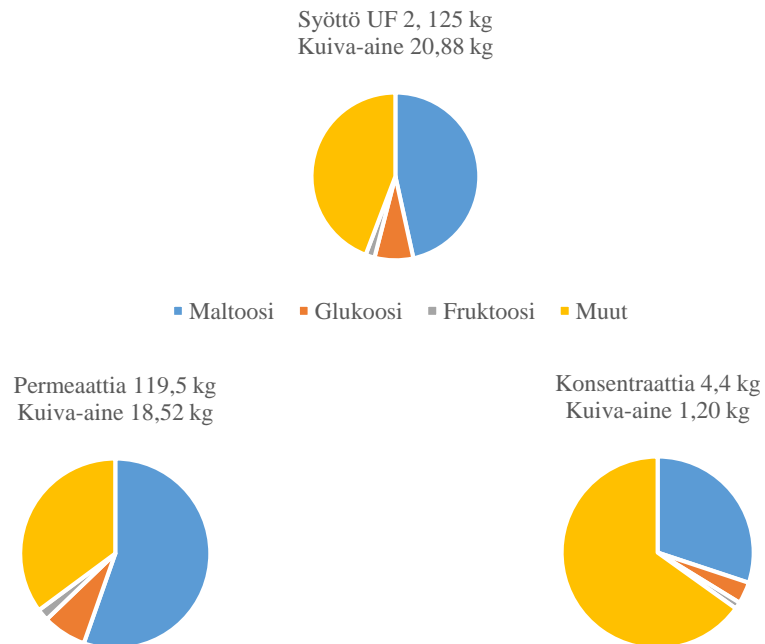
Pitoisuudet g/kg	Kuiva-aine	mal	glu	fruk	Muut
Syöttö	167.0	77.8	12.5	2.9	73.9
Permeaatti	155.0	85.8	11.6	3.1	54.5
Konsentraatti	270.0	81.3	9.9	3.1	175.8
Komponenttien massat kg					
Syöttö	20.9	9.7	1.6	0.4	9.2
Permeaatti	18.5	10.3	1.4	0.4	6.5
Konsentraatti	1.2	0.4	0.0	0.0	0.8
Komponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta					
Syöttö		47 %	7 %	2 %	44 %
Permeaatti		55 %	7 %	2 %	35 %
Konsentraatti		30 %	4 %	1 %	65 %

Taulukko XII Syötön, permeaatin ja konsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet kuiva-aineesta, kun liuosta 3 ultrasuodatettiin membraanilla 1.

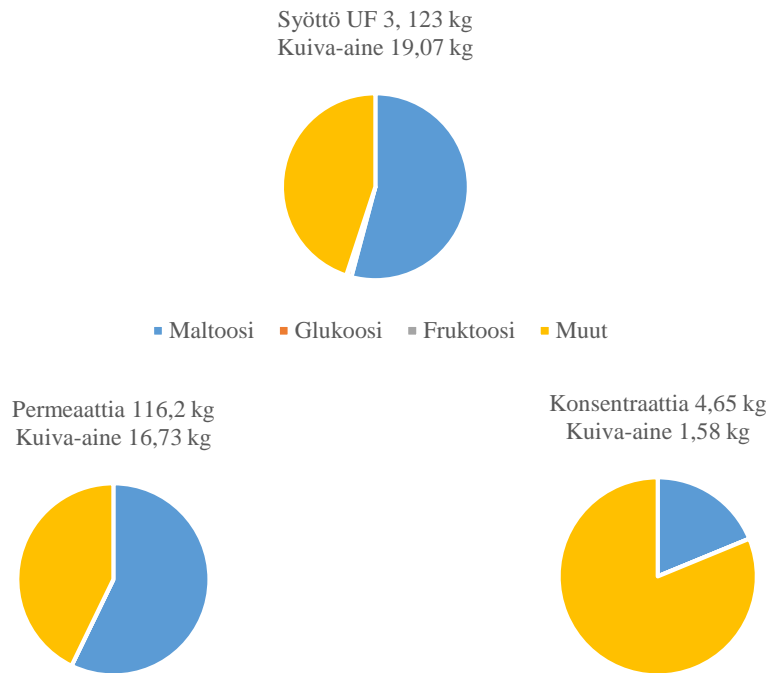
Pitoisuudet g/kg	Kuiva-aine	mal	gluk	fruk	muut
Syöttö	155.0	83.9	1.2	0.2	71.1
Permeaatti	144.0	82.3	0.0	0.0	61.7
Konsentraatti	340.0	63.9	0.0	0.0	276.1
Komponenttien massat kg					
Syöttö	19.1	10.3	0.1	0.0	8.6
Permeaatti	16.7	9.6	0.0	0.0	7.2
Konsentraatti	1.6	0.3	0.0	0.0	1.3
Komponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta					
Syöttö		54 %	1 %	0 %	45 %
Permeaatti		57 %	0 %	0 %	43 %
Konsentraatti		19 %	0 %	0 %	81 %



Kuva 18 Syötön, permeaatin ja konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä hiilihydraattikomponenttien osuudet kuiva-aineesta ultrasuodatettaessa liuosta 1 membraanilla 1.



Kuva 19 Syötön, permeaatin ja konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä hiilihydraattikomponenttien osuudet kuiva-aineesta ultrasuodatettaessa liuosta 2 membraanilla 1.

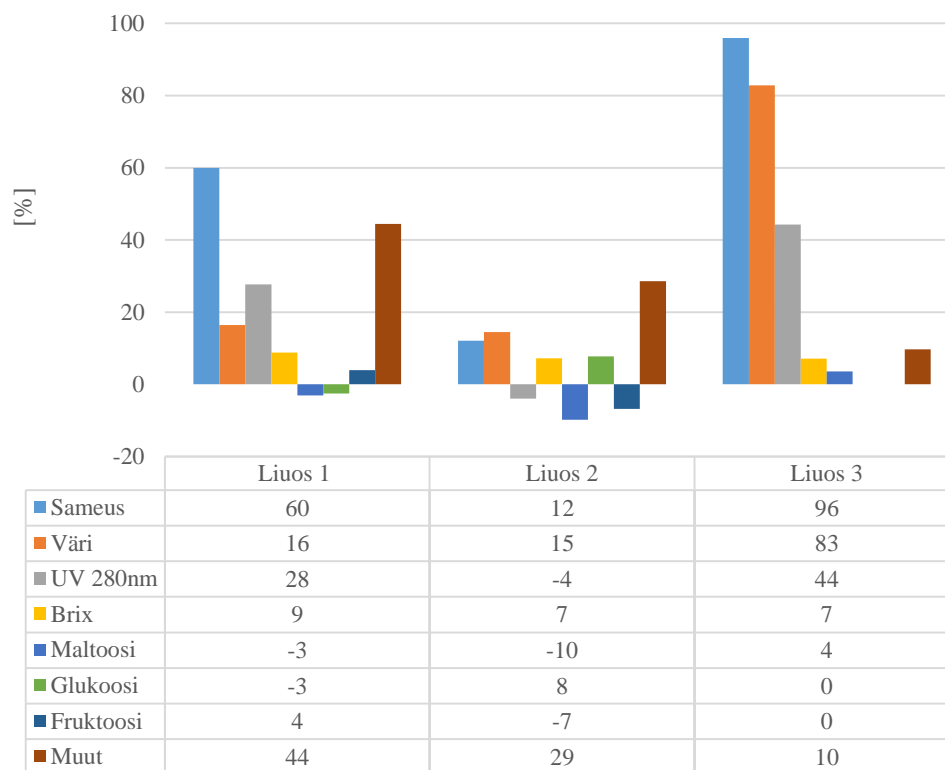


Kuva 120 Syötön, permeaatin ja konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä hiilihydraattikomponenttien osuudet kuiva-aineesta ultrasuodatettaessa liuosta 3 membraanilla 1.

Kuvista 18 – 20 ja taulukoista X - XII nähdään, että liuokset 1 ja 2 ovat hyvin samankaltaisia koostumukseltaan, erona lähinnä se, että liuoksella 1 on syötössä hieman suurempi osuus maltoosia kuiva-aineesta. Tuloksista voidaan myös todeta, että hiilihydraattikomponentit fraktioituvat hyvin samalla tavalla permeaattiin ja konsentraattiin liuoksissa 1 ja 2. Suurin osa maltoosista, glukoosista ja fruktoosista päätyy permeaattiin kummankin liuoksen kohdalla. Voidaan myös todeta, että molempien liuosten konsentraattien hiilihydraattikomponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta ovat lähes identtiset. Liuoksen 3 kohdalla, vaikka syötössä oli havaittavissa pieniä pitoisuuksia glukoosia ja fruktoosia, ei niitä ole havaittavissa niin permeaatissa kuin konsentraatissakaan. Tähän on todennäköisesti syynä se, että muiden hiilihydraattikomponenttien suuri määrä sekä permeaatissa, että konsentraatissa estää pienempien hiilihydraattien konsentraatioiden havaitsemisen. Kuitenkin maltoosin ja muiden identifioimattomien yhdisteiden fraktioituminen permeaattiin on hyvä. Molemmista yhdisteistä päätyy permeaattiin noin 90 %.

Kaikkien liuosten permeaattien kuiva-ainepitoisuudet ovat hyvin samankaltaisia, liuksilla 1 ja 2 155 g/kg ja liuksella 3 144 g/kg. Liuksilla 1 ja 2 myös konsentraattien kuiva-ainepitoisuudet ovat samankaltaisia (liuos 1 288 g/kg, liuos 2 270 g/kg), mutta liuksella 3 se on paljon suurempi (340 g/kg). Tämä oli yllättävää sillä liuosta 3 ei suodatettu suurempaan MRF-arvoon kuin esimerkiksi liuosta 2 (liuos 3 MRF 27,7, liuos 2 MRF 29,7). Kuitenkin muiden yhdisteiden (muut kuin maltoosi, glukoosi ja fruktoosi) pitoisuus ultrasuodatuksen konsentraatissa liuksella 3 oli paljon suurempi liuksella 2, liuos 3 276,1 g/l ja liuos 2 175,8.

Kuvassa 21 on esitetty liuosten 1-3 ultrasuodatuksessa mitatut sameuden, värin UV-absorbanssin (280nm), brix-arvon, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden retentiot.



Kuva 21

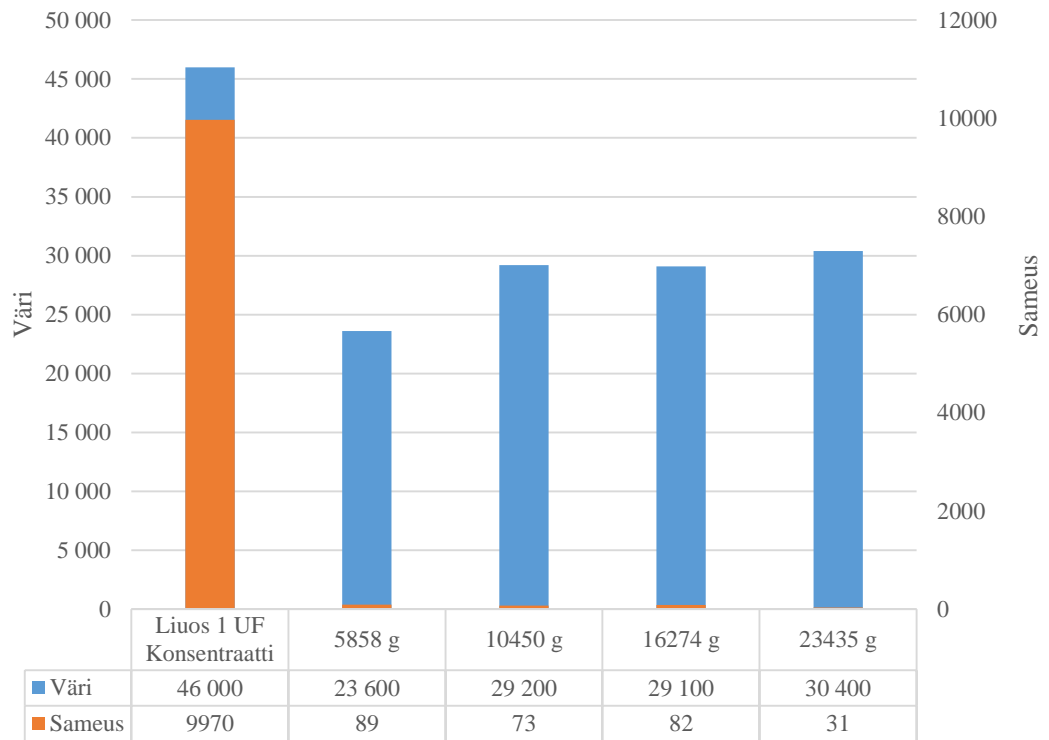
Liuosten 1-3 ultrasuodatuksissa mitatut sameuden, värin UV-absorbanssin (280nm), brix-arvon, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden retentiot, kun niitä ultrasuodatettiin membraanilla 1, 60 °C lämpötilassa ja 1 bar paineessa, roottorin pyörimisnopeuden ollessa 8,7 m/s.

Kuvasta 21 voidaan todeta, että liuksella 1 maltoosin ja glukoosin retentiot ovat negatiivisia tarkasteltaessa koko prosessin retentiota (maltoosi ja glukoosi -3 %), fruktoosiretention ollessa 4 %. Liuksella 2 koko prosessia tarkasteltaessa maltoosi retentio on -10 % ja fruktoosi retentio -7 %, glukoosiretention ollessa 8 %. Liuoksen 3 tapauksessa vain maltoosin retentio on laskettavissa, 4 %, sillä glukoosia tai fruktoosia ei havaittu permeaatissa eikä konsentraatissa lainkaan. Kaikilla kolmella liuksella muiden yhdisteiden retentiot ovat huomattavasti suurempia kuin maltoosilla, glukoosilla ja fruktoosilla. Tämän perusteella voisi päätellä, että muut yhdisteet sisältävät ainakin osin sellaisia hiilihydraattiyhdisteitä, jotka koostuvat useammasta monosakkaridiyksiköstä eli olisivat oligosakkarideja (kappale 3.1).

Liuksella 3 on ylivoimaisesti suurimmat retentiot sameuden ja värin suhteen (96 % ja 83 %) verrattuna liuoksiin 1 ja 2. Liuksella 3 oli alkuperäisessä syötössä myös paljon suuremmat pitoisuudet sameutta ja väriä, mikä saattoi vaikuttaa retentioon. Kuiva-ainepitoisuutta mitattiin taitekertoimen avulla (brix). Kuiva-aineen retentiot olivat kaikilla liuksilla lähes identtiset, liuksella 1 9 % ja liuksilla 2 ja 3 7 %. Brix-arvon retentioiden samankaltaisuudet johtuvat todennäköisesti siitä, että jokainen koostui valtaosaltaan mono- ja disakkarideista, jotka eivät erotu 10 kDa kalvolla. Lisäksi kaikki suodatukset tehtiin samassa lämpötilassa ja samassa suodatuspaineessa sekä suodatukseen käytettiin samaa membraania (taulukko VII).

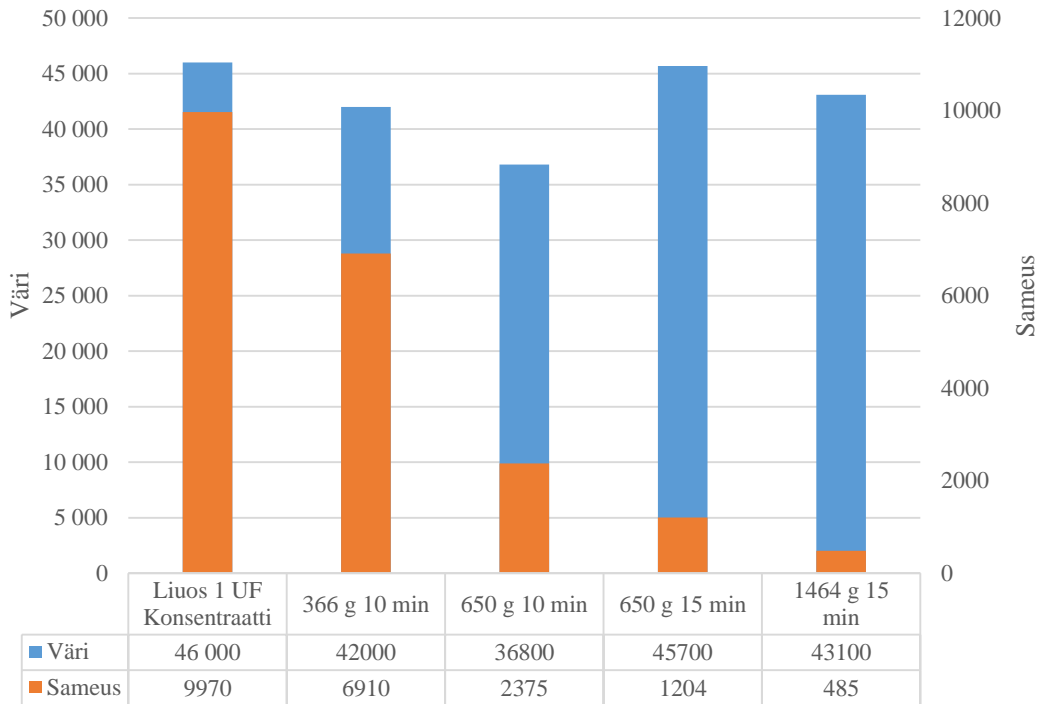
9.2 Ultrasuodatuksen konsentraattien kirkastamiskokeet

Ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastamiskokeiden tarkoituksena oli puhdistaa liuos sameutta aiheuttavista ainesosista, mutta samalla säilyttää liuoksen väri. Tutkittavina parametreina oli g-voima ja pyörimisaika. Kokeet aloitettiin sentrifugoimalla liuoksen 1 ultrasuodatuksen konsentraattia 30 minuutin ajan eri g-voimilla. Kuvassa 22 on esitetty liuoksen 1 kirkastamiskokeiden tulokset värin ja sameuden muutosten suhteen.



Kuva 22 Sameuden ja värin muutokset sentrifugoimalla liuoksen 1 ultrasuodatuksen konsentraattia g-voimilla 5858, 10450, 16274 ja 23435 30 min ajan.

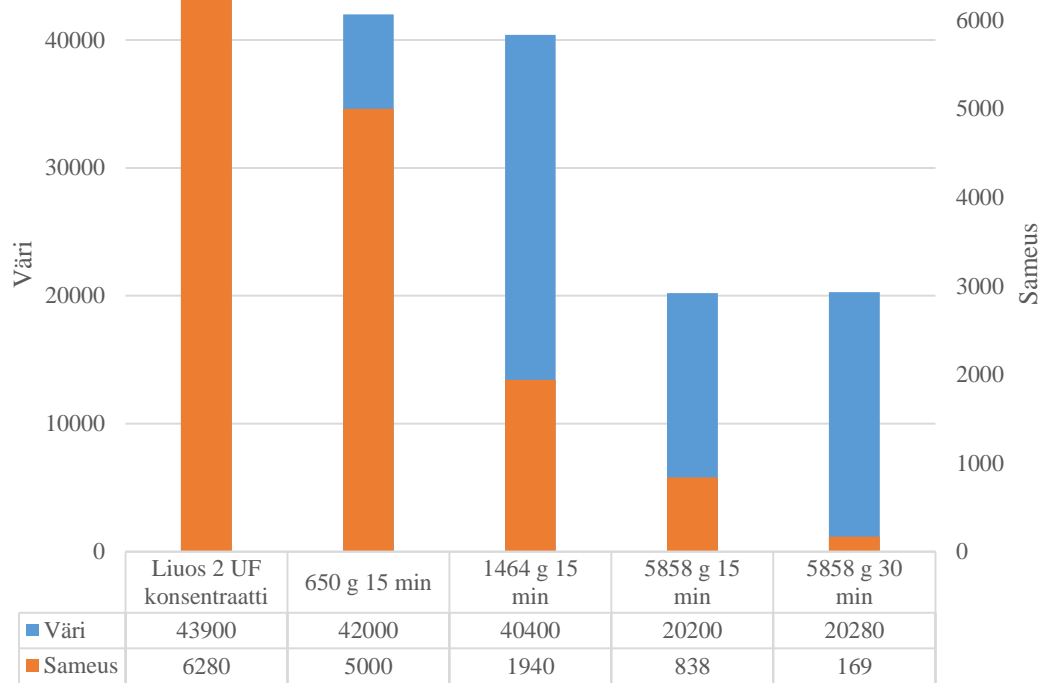
Kuten kuvasta 22 huomaa sameus saatiin poistettua kaikilla g-voimilla lähes täysin, mutta väri-arvo näyttäisi heikentyvän huomattavasti. Esimerkiksi sentrifugoimalla 30 min ajan g-voimalla 10450 sameus saatiin poistettua yli 99 % tehokkuudella, mutta väristä saatiin säilytettyä vain noin 50 % (PtCO NCASI 46 000 → 23 600). Kuvassa 23 on esitetty lisäkokeiden tulokset sameuden ja värin muutosten suhteen.



Kuva 23 Sameuden ja värin muutokset sentrifugoimalla liuoksen 1 ultrasuodatuksen konsentraattia g-voimilla 366 10 min ajan, 650 10 min ja 15 min ajan ja 1464 15 min ajan.

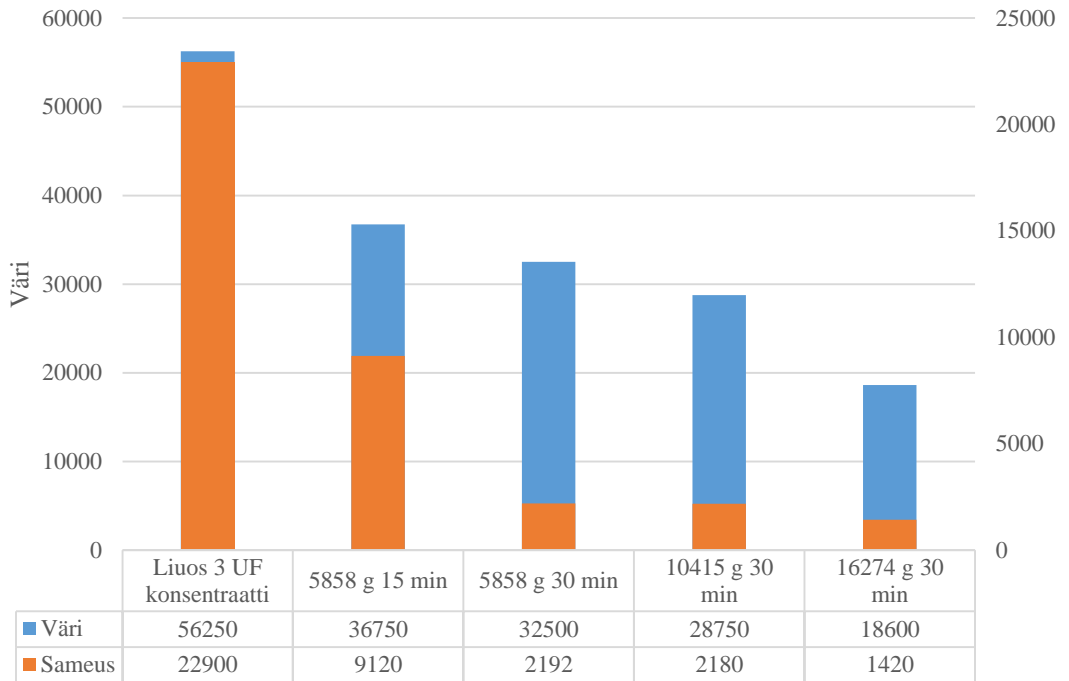
Kuvan 23 perusteella ideaali g-voima ja pyörimisaika sameuden poistamisella liuoksen 1 ultrasuodatuksen konsentraatista ovat 1464 g ja 15 min. Näillä parametreilla sameus saatiin tiputettua NTU- arvosta 9970 arvoon 485 eli yli 95 %:n tehokkuudella, ja samalla väristä saatiin säilytettyä noin 94 % (PtCO NCASI 46 000 → 43 100).

Seuraavat kirkastamiskokeet tehtiin liuoksen 2 ultrasuodatuksen konsentraatille. Kuvassa 24 on esitetty liuoksen 2 sentrifugikokeiden tulokset sameuden- ja värin poiston suhteen. Kuvan 24 perusteella liuoksen 2 ultrasuodatuksen konsentraatin kirkastamiseen vaaditaan vähintään 5858 g:tä ja 30 min pyörimisaika. Tällöin sameus saadaan poistettua 97 % tehokkuudella (NTU 6280→169), mutta samalla väriäkin näyttäisi häviävän yli 50 %. Alhaisemmilla kierrosnopeuksilla ja ajoilla sameutta aiheuttavia ainesosia ei saa tarpeeksi poistettua liuksesta.



Kuva 24 Sameuden ja värin muutokset sentrifugoimalla liuoksen 2 ultrasuodatuksen konsentraattia g-voimilla 650 15 min ajan, 1464 15 min ajan, 5858 15 min ajan ja 5858 30 min ajan.

Viimeiset kirkastamiskokeet tehtiin liuoksen 3 ultrasuodatuksen konsentraatille. Kuvassa 25 on esitetty liuoksen 3 sentrifugikokeiden tulokset sameuden- ja värin poiston suhteen. Kokeet aloitettiin 5858 g:n voimalla ja 15 min pyörimisnopeudella ja ajalla, mutta näillä parametreilla sameutta ei saatu poistettua tarpeeksi, vain noin 60 %. Kokeita jatkettiin lisäämällä pyörimisaikaa ja nopeutta. Tulosten perusteella liuoksen 3 ultrasuodatuksen konsentraatti vaatii vähintään 5858 g:tä ja 30 min pyörimisajan, jotta sameutta saadaan poistettua lähes 90 %. Samalla kuitenkin myös väriä poistuisi liuoksesta yli 40 %. Suurin sameudenpoisto saavutetaan 16274 g:n voimalla ja 30 min pyörimisajalla, jolloin sameus saadaan poistettua lähes 94 % tehokkuudella, mutta samalla väriä poistuu liuoksesta noin 67 %.



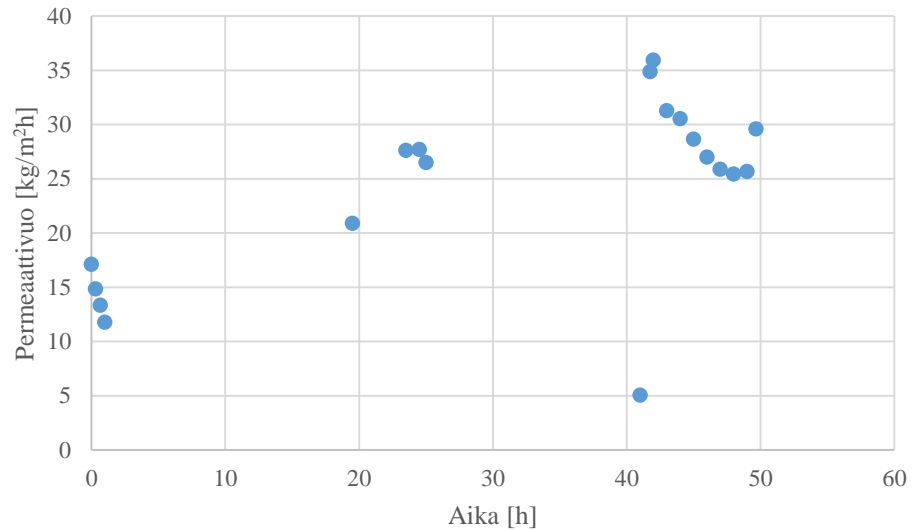
Kuva 25 Sameuden ja värin muutokset sentrifugoimalla liuoksen 3 ultrasuodatuksen konsentraattia g-voimilla 5858 15 min ajan, 5858 30 min ajan, 10415 30 min ajan ja 16274 30 min ajan.

9.3 Ultrasuodatuksen permeaattien fraktiointi nanosuodatuksella

Ultrasuodatuksen permeaattien nanosuodatuksella pyrittiin fraktioimaan hiilihydraatteja eri jakeisiin. Monosakkaridit pyrittiin saamaan diasuodatusvaiheessa permeaattiin ja samalla valtaosa identifioimattomista yhdisteistä, kuten aminohapoista, myös permeaattiin. Näin ollen konsentraattiin päätyisi disakkaridit ja muut isommat hiilihydraatit, jotka väkevöitäisiin myös nanosuodatuksella.

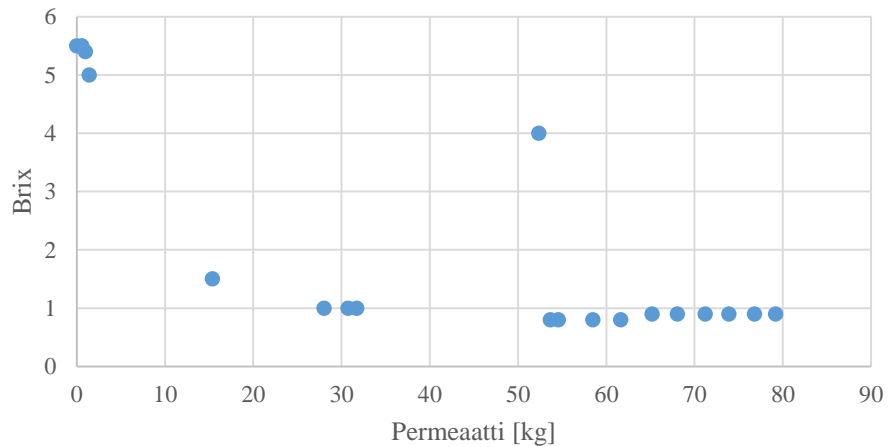
9.3.1 Liuoksen 1 hiilihydraattien fraktiointi nanosuodatuksella

Kuvassa 26 on esitetty permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 2.



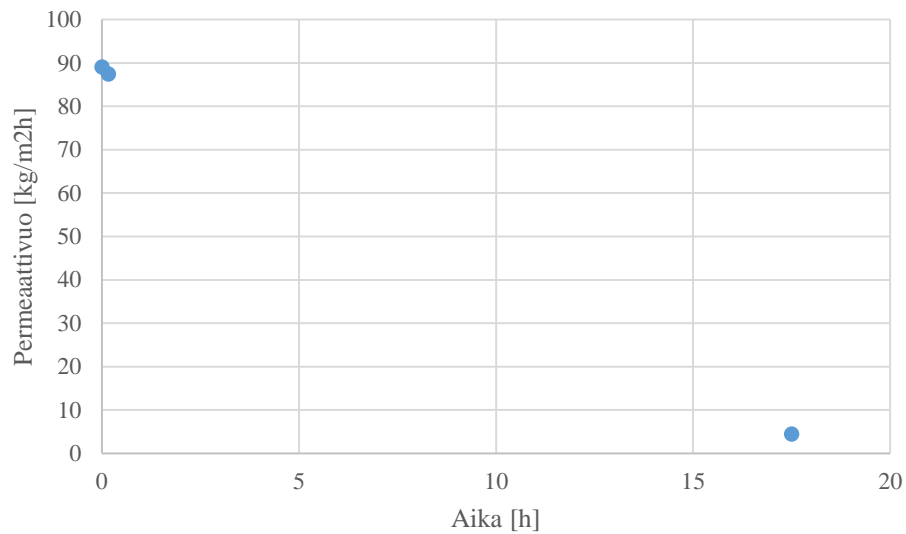
Kuva 26 Permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 2, 10 bar paineessa ja 60 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuten kuvasta 26 nähdään permeaattivuo diasuodatuksen alussa oli noin 17 kg/m²h, josta se lähti alenemaan heti suodatuksen edetessä. Muutokset permeaattivuossa johtuvat vedenlisäyksen ongelmista suodatuksen aikana. Diasuodatus lopetettiin ajassa 49,7h, jolloin permeaattia poistunut 79,2 kg. Kuvassa 27 on esitetty hetkellisen permeaatin brix- arvo kertyneen permeaatin funktiona.



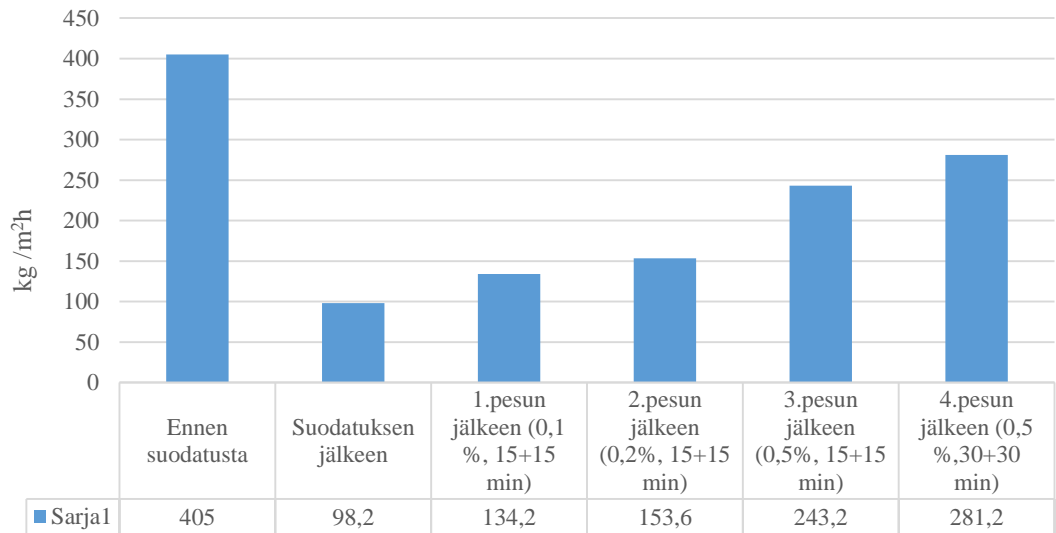
Kuva 27 Hetkellisen permeaatin brix kertyneen permeaatin funktiona nanosuodattaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 2, 10 bar paineessa ja 60 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuten kuvasta 27 huomataan hetkellisen permeaatin brix vaihtelee suuresti suodatuksen edetessä, mutta nämä muutokset johtuvat jälleen veden lisäyksen ongelmista syöttösäiliöön. Diasuodatuksen jälkeen aloitettiin jäljelle jääneen konsentraatin väkevöinti. Kuvassa 28 on esitetty väkevöintisuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona. Väkevöinnin alussa permeaattivuo oli $89 \text{ kg/m}^2\text{h}$, josta se lähti alenemaan väkevöinnin edetessä. Väkevöintiä jatkettiin kunnes MRF-arvo 2,7 saavutettiin. Permeaattia kerääntyi 27,3 kg, jonka brix oli 0,9 ja väkevöityä konsentraattia kerääntyi 16,1 kg, jonka brix oli 22,8.



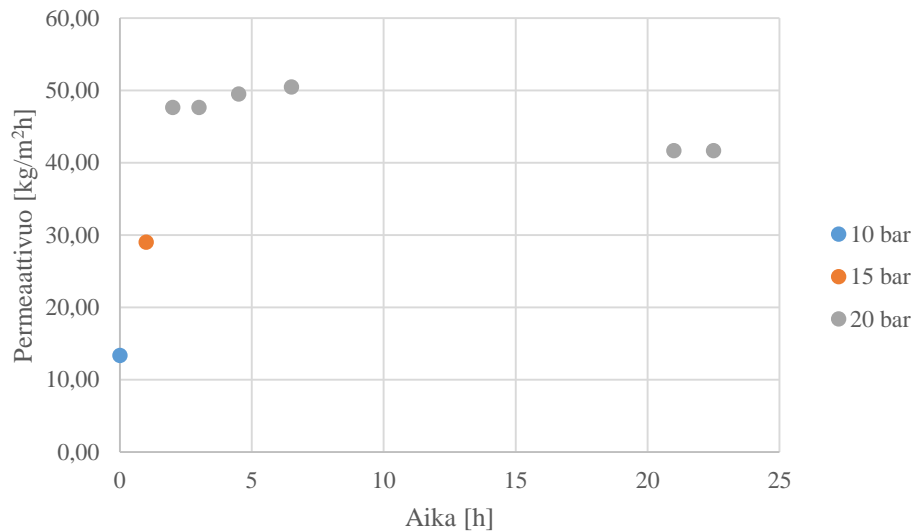
Kuva 28 Permeaattivuo ajan funktiona väkevöitisuodattaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 2, 20 bar paineessa ja $60 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa $1,4 \text{ m/s}$.

Liuoksen 1 nanosuodatuksen puhtaan veden vuot on esitetty kuvassa 29. Kuten kuvasta huomataan, membraanilla 1 suodattaessa liuosta 1, membraanilla on huomattavissa huomattavaa likaantumista. Ennen suodatusta puhtaan veden vuo oli yli $400 \text{ kg/m}^2\text{h}$ ja suodatusten jälkeen vuo oli alennut arvoon $98 \text{ kg/m}^2\text{h}$. Pesuja tehtiin yhteensä 4 kappaletta eri vahvuisilla ultrasil 110-liuoksilla ja eri aikoja, mutta vahvimman pesun (0,5 % liuos, 30 min pesu + 30 min seisotus) jälkeen membraanin kapasiteetti jäi 70 %:iin alkuperäisestä.



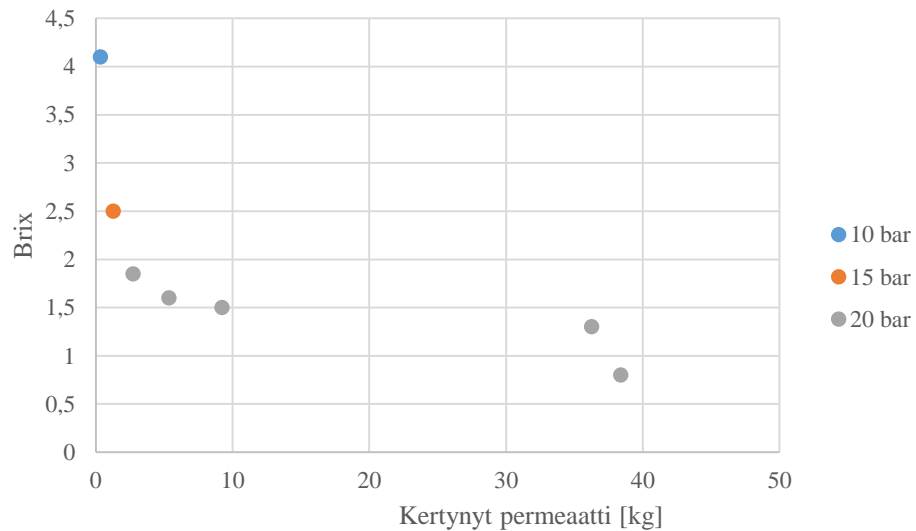
Kuva 29 Puhtaan veden vuot ennen suodatusta, suodatuksen jälkeen sekä erilaisten pesujen jälkeen nanosuodatettaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 2 10 bar paineessa ja 50 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvassa 30 on esitetty permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3.



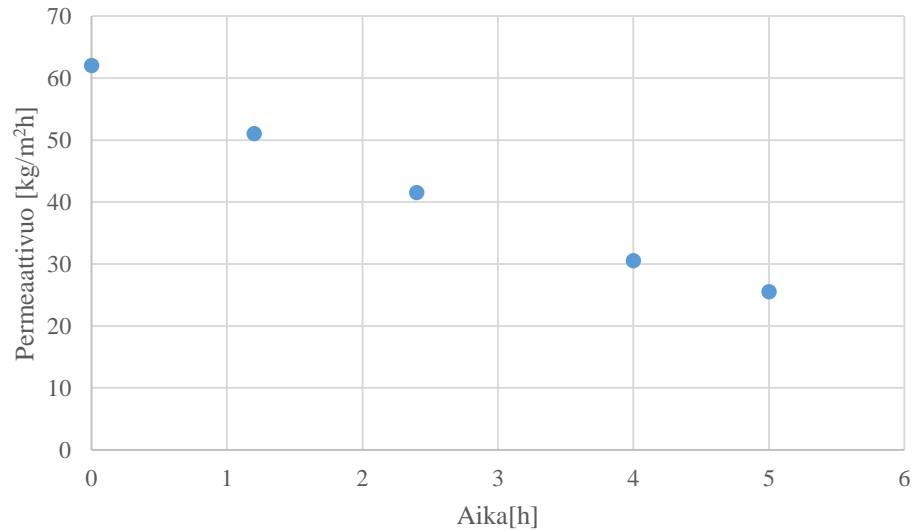
Kuva 30 Permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 10, 15 ja 20 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvasta 30 havaitaan, että diasuodatuksen alussa, kun suodatuspaine oli 10 bar, permeaattivuo jää hyvin alhaiseksi, 13,4 kg/m²h. 15 bar suodatuspaineessa permeaattivuo kasvoi arvoon 29 kg/m²h ja 20 bar paineessa 47,6 kg/m²h suuruiseksi. Diasuodatusta jatkettiin yön yli ja seuraavana aamuna suodatuksen ajassa 21h, permeaattivuo oli alennut hieman, noin 41,6 kg/m²h:iin. Diasuodatus lopetettiin ajassa 23,6 h, jolloin permeaattia oli poistunut 40,05 kg. Kuvassa 31 on esitetty hetkellisen permeaatin brix- arvo kertyneen permeaatin funktiona.



Kuva 31 Hetkellisen permeaatin brix kertyneen permeaatin funktiona nanosuodattaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 10, 15 ja 20 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

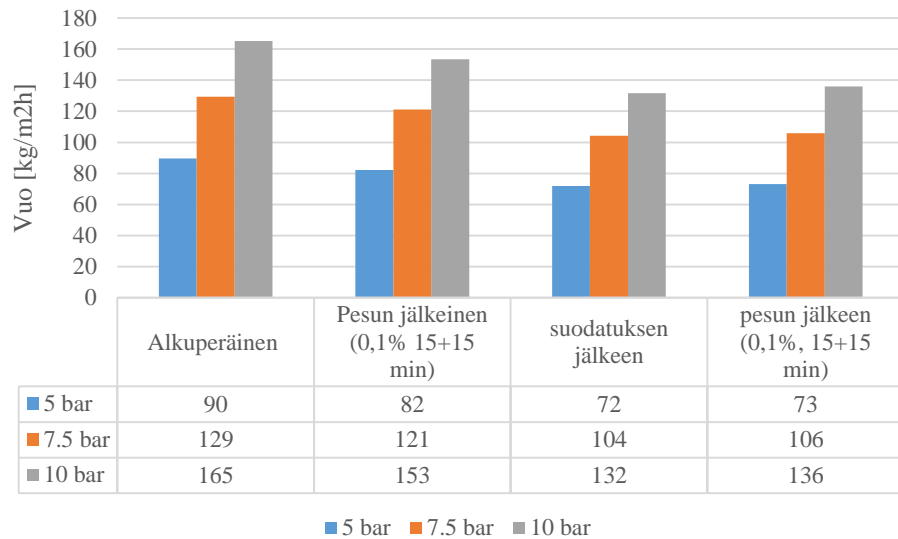
Kuten kuvasta 31 nähdään diasuodatuksen alussa suodatettaessa liuosta 10 bar paineella hetkellisen permeaatin brix oli 4,1. Brix-arvo aleni painetta nostattaessa sekä suodatuksen edetessä. Poistuneen kokonaispermeaatin brix oli 1,2. Diasuodatuksen jälkeen aloitettiin konsentraatin väkevöinti. Kuvassa 32 on esitetty väkevöintisuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona.



Kuva 32 Permeaattivuo ajan funktiona väkevöintisuodattaessa liuosta 1, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 30 bar paineessa ja 45 °C, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Väkevöinnin alussa permeaattivuo oli 62 kg/m²h (kuva 32), josta se aleni lähes lineaarisesti ajan ja kertyneen permeaatin suhteen. Väkevöintiä jatkettiin kunnes MRF-arvo 1,73 saavutettiin. Permeaattia kerääntyi 7,5 kg, jonka brix oli 0,7 ja väkevöityä konsentraattia 10,3 kg, jonka brix oli 22,8.

Kuvassa 33 on esitetty puhtaan veden vuot nanosuodattaessa liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3. Alkuperäinen vesivuo viittaa tässä tapauksessa ennen liuoksen 3 nanosuodatusta mitattuun vesivuohon.



Kuva 33 Puhtaan veden vuot (alkuperäinen vesivuo, pesun jälkeinen vesivuo, suodatuksen jälkeinen vesivuo ja pesun jälkeinen vesivuo) nanosuodattaessa liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia, DSS-laitteistolla, membraanilla 3 2 bar paineessa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvasta 33 huomataan, että suodatuksen jälkeen vesivuo esim. 10 bar paineessa oli tippunut arvoon 132 kg/m²h eli kapasiteetiltaan noin 80 %:iin verrattuna alkuperäiseen vesivuon mittaukseen. Pesun jälkeen (0,1 % Ultrasil 110- liuos, 15 min pesu + 15 min seisotus) vesivuo 10 bar paineessa nousi 136 kg/m²h:iin eli kapasiteetiltaan noin 82 %:iin.

Taulukoissa XIII - XIV on esitetty syötön, diasuodatuksen permeaatin sekä väkevöintisuodatuksen permeaatin ja loppukonsentraatin kuiva-aine- sekä hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet liuoksissa. Kuvissa 34 - 35 esitetään miten eri hiilihydraattikomponentit ovat fraktioituneet syötössä, diasuodatuksen permeaatissa, väkevöintisuodatuksen permeaatissa sekä loppukonsentraatissa. Kuiva-aineen kokonaismäärä on arvioitu liuoksen brix-arvosta ja muut kuvaavat muita yhdisteitä kuin maltoosia, glukoosia tai fruktoosia.

Kuten kuvista 34 – 35 ja taulukoista XIII - XIV nähdään, suodattaessa liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 2, glukoosi fraktioituu suurimmaksi osaksi

(n. 90 %) jo diasuodatusvaiheessa permeaattiin. Loppugluukoosi päätyy väkevöintivaiheessa myös permeaattiin, jättäen lopullisen konsentraatin glukoosivapaaksi. Fruktosista myös suuri osa fraktioituu permeaatteihin, diasuodatuksen permeaattiin n. 76 % ja väkevöintivaiheen permeaattiin n 10 %. Väkevöityyn konsentraattiin fruktoosia jää vain noin 14 % alkuperäisestä fruktoosista. Näin ollen väkevöity konsentraatti koostuu lähes täysin maltoosista ja muista identifioimattomista yhdisteistä.

Suodatettaessa membraanilla 3, maltoosi päätyy suurelta osin (n. 92 %) väkevöityyn konsentraattiin, kuten nanosuodattaessa samaa liuosta membraanilla 2. Membraanilla 3, kuitenkin näyttäisi olevan heikompi erotuskyky glukoosille ja fruktoosille. Membraanilla 3 glukoosista fraktioituu permeaatteihin yhteensä noin 72,5 %, kun membraanilla 2 tulos näytti olevan lähes 100 %. Myös fruktoosin fraktiointi näyttäisi olevan heikompaa membraanilla 3. Membraanilla 2 yli 85 % fruktoosista päätyi permeaatteihin, kun membraanilla 3 vain noin 66 %. Kuitenkin fruktoosin pitoisuudet liuoksissa ovat hyvin pieniä. Tuloksiin on myös voinut vaikuttaa analyyseissä esiintyvät mahdolliset epätarkkuudet.

Taulukko XIII Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin, loppukonsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet, kun liuosta 1 nanosuodatettiin membraanilla 2.

Pitoisuudet g/kg	Kuiva-				
	aine	mal	glu	fruk	Muut
Syöttö	155.0	109.6	12.6	2.9	29.9
Dia permeaatti	19.0	10.0	4.1	1.2	3.7
NF permeaatti	11.0	2.5	1.4	0.5	6.7
NF Konsentraatti	228.0	196.3	0.0	1.1	30.6
Komponenttien massat					
	kg				
Syöttö	6.2	4.3	0.5	0.1	1.2
Dia permeaatti	1.5	0.8	0.3	0.1	0.3
NF permeaatti	0.3	0.1	0.0	0.0	0.2
NF Konsentraatti	3.7	3.2	0.0	0.0	0.5

Komponenttien pitoisuudet kuiva-
aineesta

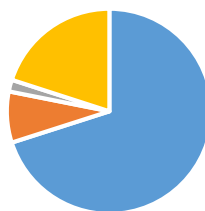
Syöttö	70 %	8 %	2 %	20 %
Dia permeaatti	53 %	22 %	6 %	19 %
NF permeaatti	22 %	12 %	4 %	61 %
NF konsentraatti	86 %	0 %	1 %	13 %

Taulukko XIV

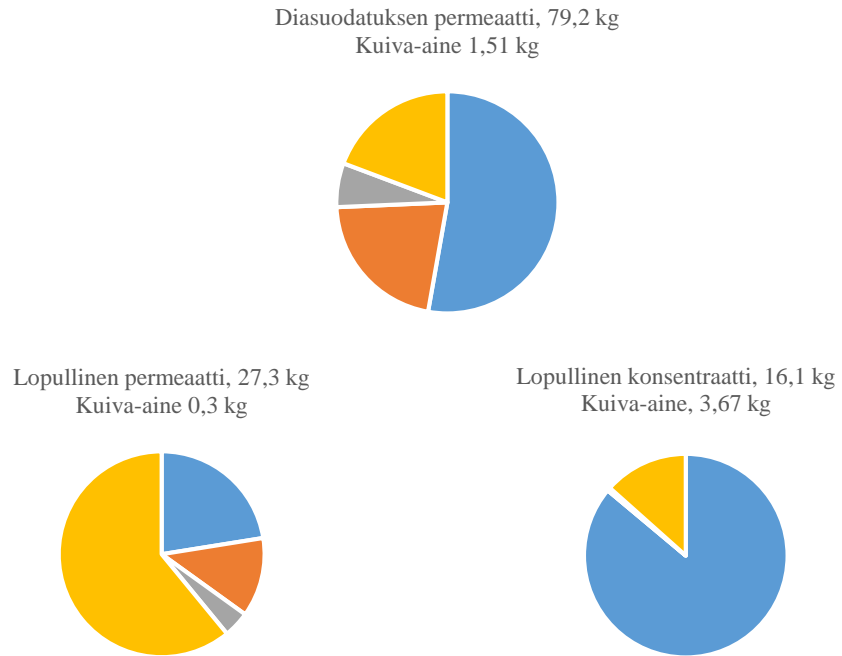
Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin, loppukonsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin sekä muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet, kun liuosta 1 nanosuodatettiin membraanilla 3.

Pitoisuudet g/kg	Kuiva-aine	mal	gluk	fruk	muut
Syöttö	155.0	115.3	17.1	3.0	19.6
Dia permeaatti	12.0	3.1	3.4	0.7	4.8
NF permeaatti	7.0	2.4	1.7	0.4	2.6
NF Konsentraatti	228.0	159.6	5.5	1.5	61.5
Komponenttien massat kg					
Syöttö	3.1	2.3	0.3	0.1	0.4
Dia permeaatti	0.5	0.1	0.1	0.0	0.2
NF permeaatti	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
NF Konsentraatti	2.3	1.6	0.1	0.0	0.6
Komponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta					
Syöttö		74 %	11 %	2 %	13 %
Dia permeaatti		26 %	29 %	6 %	40 %
NF permeaatti		35 %	24 %	5 %	37 %
NF konsentraatti		70 %	2 %	1 %	27 %

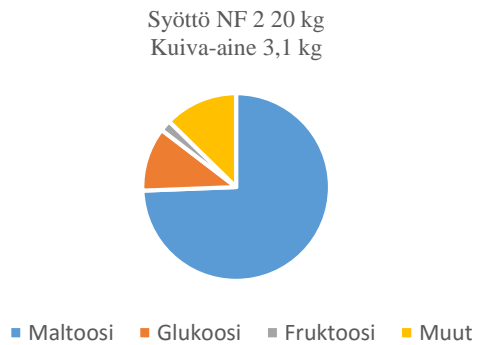
Syöttö NF1, 40 kg
Kuiva-aine 6,2 kg



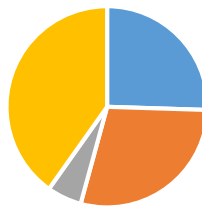
■ Maltoosi ■ Glukoosi ■ Fruktoosi ■ Muut



Kuva 34 Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin ja lopullisen konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden osuudet kuiva-aineesta nanosuodattaessa liuosta 1 membraanilla 2.



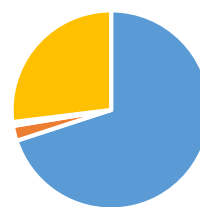
Diasuodatuksen permeaatti 40 kg
Kuiva-aine 0,48 kg



Lopullinen permeaatti 7,5 kg
Kuiva-aine 0,053 kg

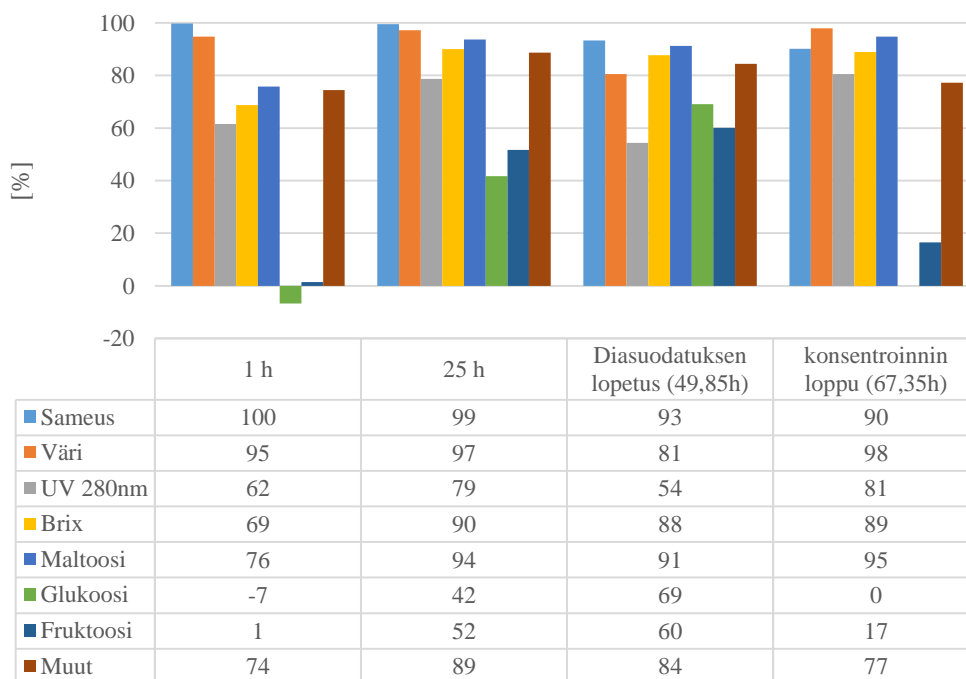


Lopullinen konsentraatti 10,3 kg
Kuiva-aine 2,34 kg

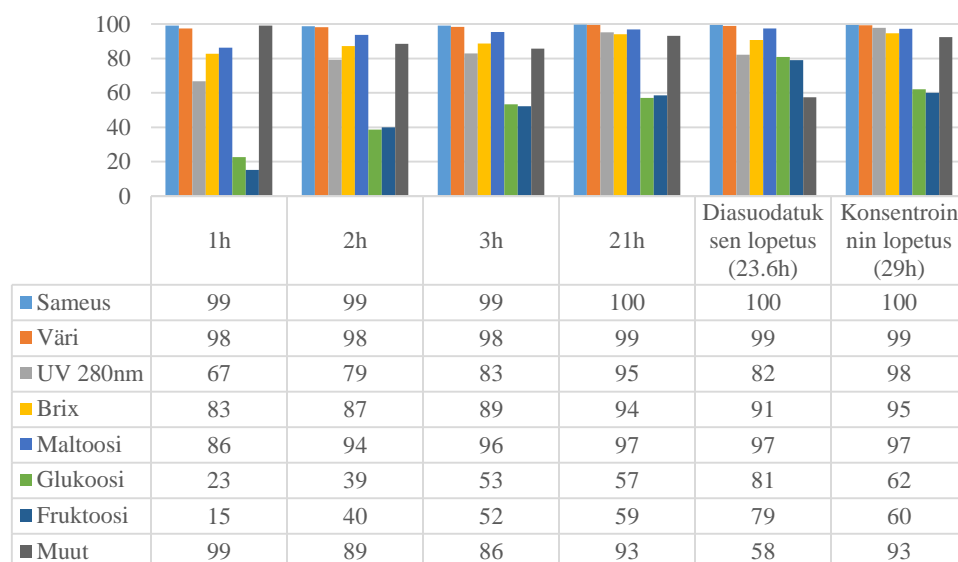


Kuva 35 Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin ja lopullisen konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden osuudet kuiva-aineesta nanosuodattaessa liuosta 1 membraanilla 3.

Kuvissa 36 - 37 on esitetty liuoksen eri komponenttien retentiot suodattaessa sitä eri membraaneilla. Retentiot on laskettu sameudelle, värille, UV-absorbanssille (280nm), brix-arvolle, maltoosille, glukoosille, fruktoosille sekä muille yhdisteille.



Kuva 36 Eri komponenttien retentiot nanosuodattaessa liuosta 1 membraanilla 2, 10 bar paineessa ja 60 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.



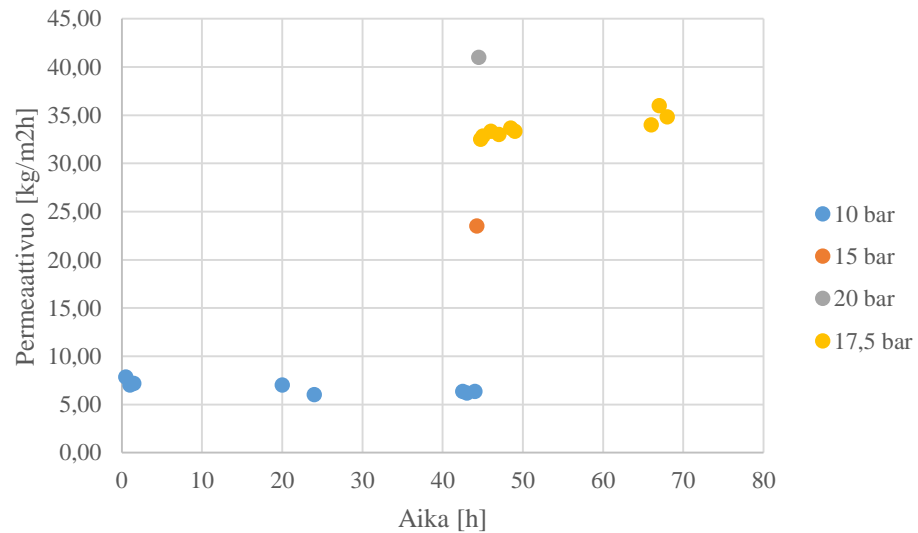
Kuva 37 Eri komponenttien retentiot nanosuodattaessa liuosta 1 membraanilla 3, 10, 15 ja 20 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvista 36 ja 37 huomataan, että sameuden retentiot ovat molemmilla membraaneilla hyvin suuria, 90- 100 %. Myös värin retentiot pysyvät molemmilla membraaneilla suodatuksen aikana hyvin korkeana, lähes 100 %. Retentiot ovat hyvin samankaltaisia, vaikka membraanilla 3 on huomattavasti suurempi katkaisukoko, 3500 Da kuin membraanilla 2, 600 – 800 Da. Membraanin valinnalla ei näyttäisi olevan vaikutusta, kun keskitytään sameuden ja värin poistoon liuoksista. Niin ikään brix-arvojen retentiot ovat korkeita, membraanilla 2 konsentroitivaiheen lopussa 89 % ja membraanilla 3 95 %. Membraanilla 2 suodatettaessa maltoosin ja muiden hiilihydraattien retentiot ovat suuret, etenkin väkevöintisuodatusta tarkasteltaessa, verrattuna glukoosin ja fruktoosin retentioihin. Tämä edelleen vahvistaa sitä, että muut hiilihydraatit koostuisivat ainakin osin oligosakkarideista. Membraanilla 3 retentioita tarkasteltiin muuttamalla suodatuspainetta tunnin välein (1h 10 bar, 2h 15 bar ja 3h 20 bar). Tuloksista huomataan, että suodatuspaineella on suuri merkitys varsinkin monosakkaridien retentioihin, mutta ei muiden komponenttien kuten esimerkiksi värin retentioihin. Maltoosin retentio kasvoi 86 %:sta 96 %:iin, kun painetta nostettiin 10 bar:sta 20 bar:iin. Muiden yhdisteiden (muut kuin maltoosi, glukoosi ja fruktoosi) retentioihin ei paineen muutoksilla näyttäisi olevan vaikutusta. Mutta glukoosin ja fruktoosin osalla erot ovat huomattavia. Glukoosin retentio oli noin 10 bar paineessa

23 % ja se kasvoi 53 %:iin 20 bar paineessa, ja fruktoosilla 15 %:sta 52 %:iin. Näin ollen voisi sanoa, että tehokkain suodatuspaine monosakkaridien erottamiseen suuremmista hiilihydraateista (maltoosi, oligosakkaridit) suodatettaessa liuoksen 1 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3 olisi 10 bar.

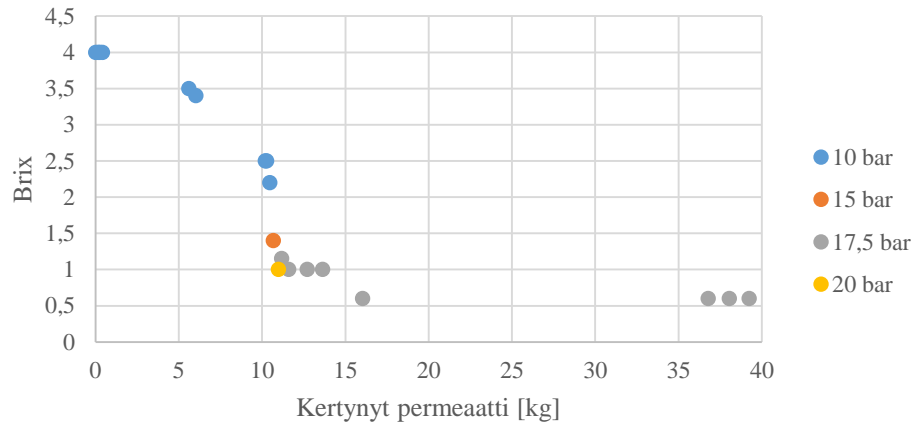
9.3.2 Liuoksen 2 hiilihydraattien fraktiointi nanosuodatuksella

Kuvassa 38 on esitetty permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuoksen 2 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3.



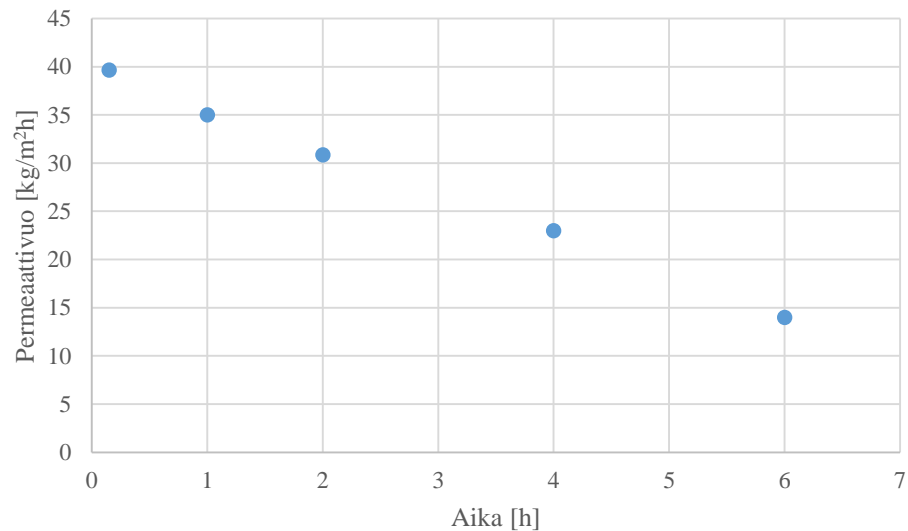
Kuva 38 Permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuosta 2, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 10, 15, 17,5 ja 20 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuten kuvasta 38 huomataan, permeaattivuo pysyi alhaisena, noin 8 kg/m²h, suodatuksen alusta lähtien. Suodatuspainetta nostettaessa permeaattivuo nousi huomattavasti, 20 bar paineessa yli 40 kg/m²h. Tämä johtuu siitä, että suodatuspaineella on suora merkitys permeaattivuohon. Kuvassa 39 on esitetty hetkellisen permeaatin brix- arvo kertyneen permeaatin funktiona.



Kuva 39 Hetkellisen permeaatin brix kertyneen permeaatin funktiona nanosuodattaessa liuosta 2, DSS-laitteistolla, membraanilla 3 10, 15, 17,5 ja 20 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

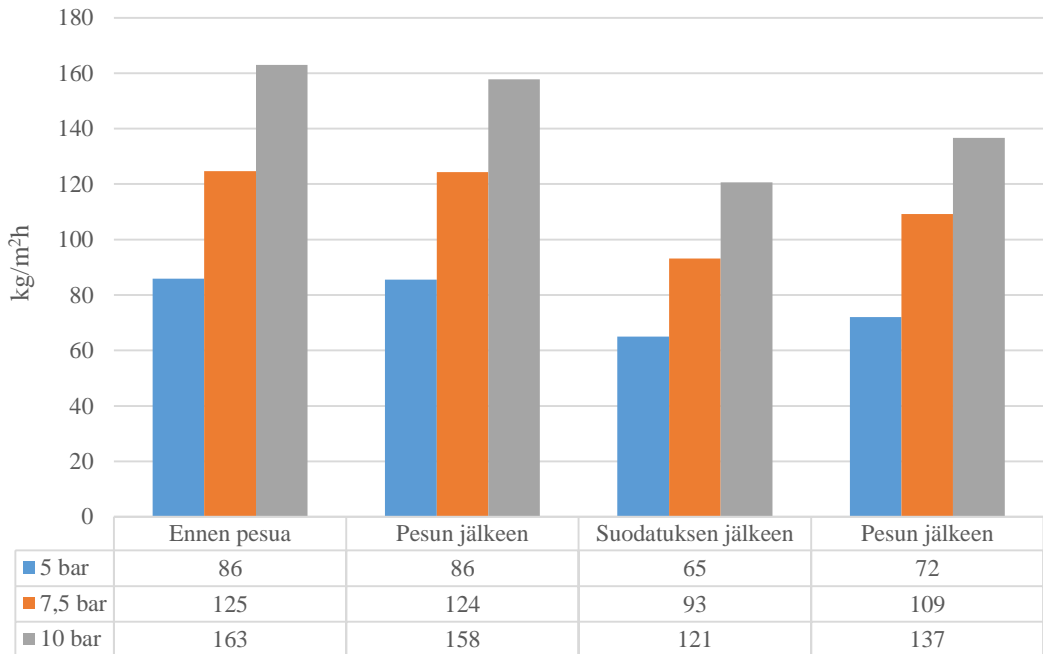
Kuten kuvasta 39 nähdään hetkellisen permeaatin brix oli suodatuksen alussa arvossa 4, kun suodatuspaine oli 10 bar. Ajassa 43 h, kun permeaattia oli kertynyt noin 10,2 kg, brix oli alennut arvoon 2,5. Ajopaineessa 15 bar brix arvo oli 1,4 ja 20 bar paineessa 1. Diasuodatuksen jälkeen aloitettiin jäljelle jääneen konsentraatin väkevöinti. Väkevöintiin käytettiin samoja membraaneja kuin diasuodatuksessa. Kuvassa 40 on esitetty väkevöintisuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona.



Kuva 40 Permeaattivuo ajan funktiona väkevöintisuodattaessa liuosta 2, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 20 bar paineessa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Väkevöintisuodatuksen alussa permeaatin vuo oli noin 40 kg/m²h (kuva 38), josta se lähti alenemaan melko lineaarisesti ajan ja poistuneen permeaatin suhteen. Väkevöinnin loppuvaiheessa permeaatin vuo oli tippunut arvoon 14 kg/m²h. Vuon aleneminen johtuu syötön kasvaneesta konsentraatiosta, sillä väkevöintisuodatuksessa syötösäiliöön kierrätettiin vain konsentraattia eikä vettä lisätty lainkaan. Väkevöintisuodatusta jatkettiin 6,1h, jolloin MRF-arvo 1,57 saavutettiin. Permeaattia kerääntyi 5,65 kg, jonka brix oli 0,9 ja väkevöityä konsentraattia jäi jäljelle 9,97 kg, jonka brix oli 22.

Kuvassa 41 on esitetty puhtaan veden vuot nanosuodattaessa liuoksen 2 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3.



Kuva 41 Puhtaan veden vuot ennen esipesua, ennen suodatusta, suodatuksen jälkeen ja pesun jälkeen nanosuodatettaessa liuosta 2, DSS-laitteistolla, membraanilla 3 5, 7,5 ja 10 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvasta 41 nähdään, että membraanin esipesulla ei ole suurta vaikutusta vesivuohon, mutta itse suodatuksen jälkeen membraanin kapasiteetti oli laskenut noin 75 %:iin. Kuitenkin huomattavasti vähemmän kuin liuosta 1 suodattaessa membraanilla 2. Pesun

jälkeen (0,1 % ultrasil 110- liuos 15 min pesu + 15 min seisotus) kapasiteetti saatiin kuitenkin nostettua noin 85 %:iin.

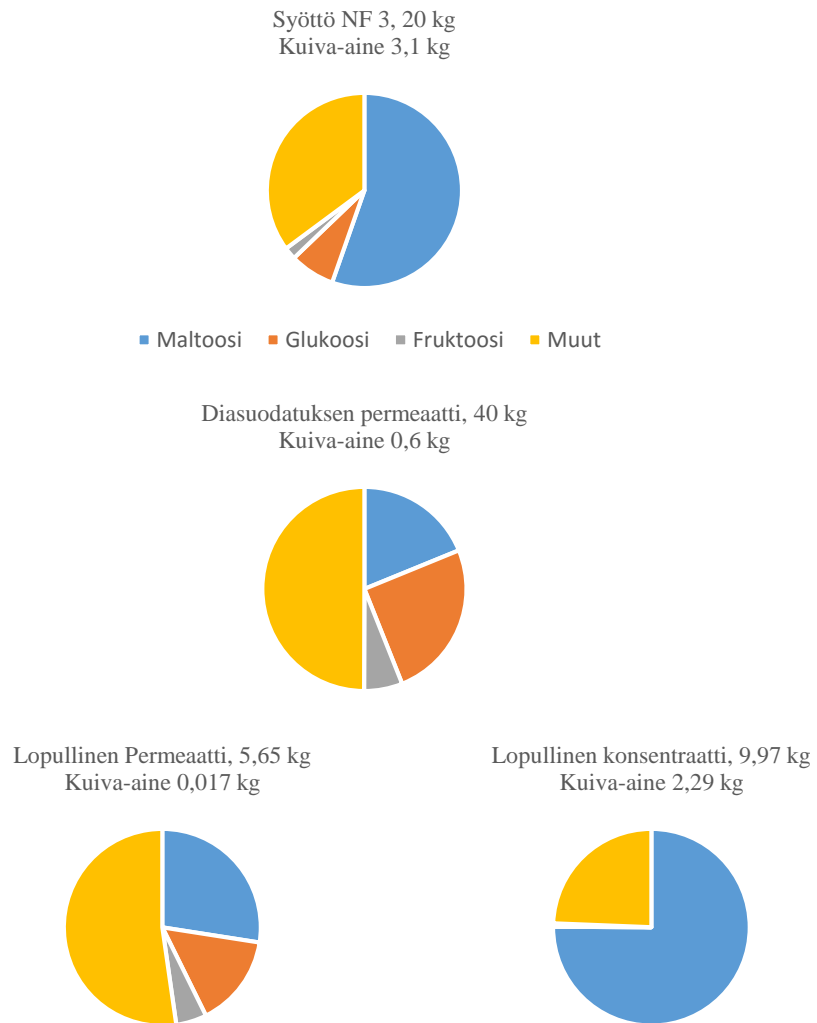
Taulukossa XV on esitetty syötön, diasuodatuksen permeaatin sekä väkevöintisuodatuksen permeaatin ja loppukonsentraatin kuiva-aine- sekä hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet liuoksissa. Kuvassa 42 esitetään miten eri hiilihydraattikomponentit ovat fraktioituneet syötössä, diasuodatuksen permeaatissa, väkevöintisuodatuksen permeaatissa sekä loppukonsentraatissa. Kuiva-aineen kokonaismäärä on arvioitu liuksen brix-arvosta ja muut kuvaavat muita yhdisteitä kuin maltoosia, glukoosia tai fruktoosia.

Taulukosta XV ja kuvasta 42 voidaan todeta, että glukoosi fraktioituu täysin permeaatteihin, n. 95 % jo diasuodatusvaiheessa ja loput väkevöintisuodatuksessa. Fruktoosi fraktioituu noin 70 %:sti diasuodatuksen permeaattiin. Maltoosi taas fraktioituu suurimmaksi osaksi (93 %) väkevöityyn konsentraattiin, joka koostuu lähes pelkästään maltoosista ja muista identifioimattomista sokereista.

Taulukko XV Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin, loppukonsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet, kun liuosta 2 nanosuodatettiin membraanilla 3.

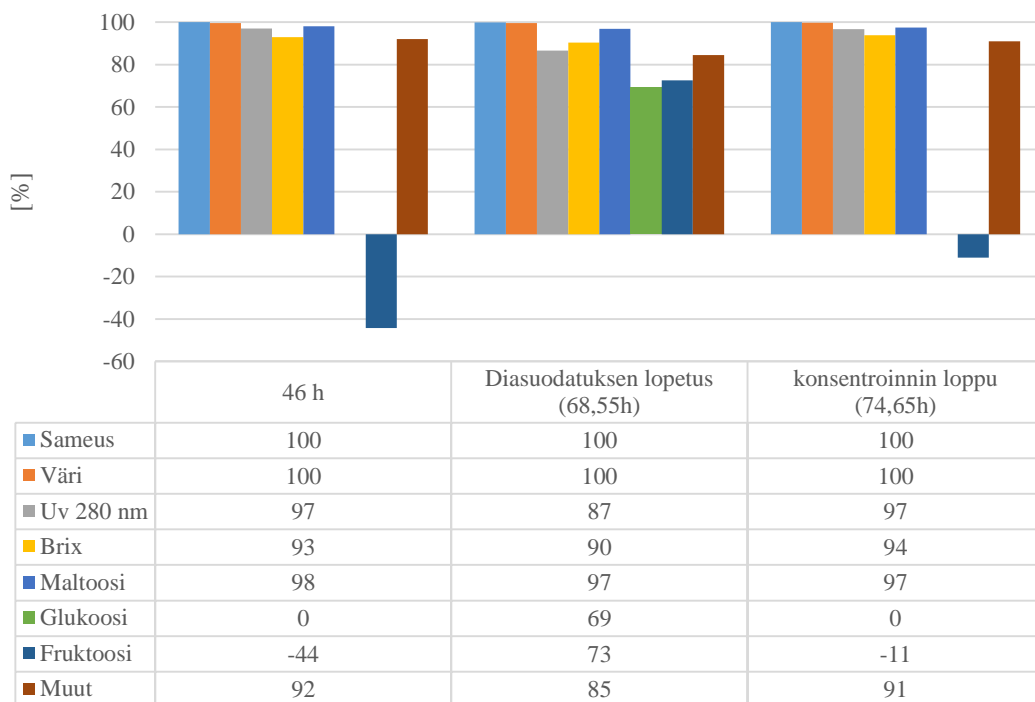
Pitoisuudet g/kg	Kuiva-aine	mal	glu	fruk	Muut
Syöttö	155.0	85.8	11.6	3.1	54.5
Dia permeaatti	15.0	2.8	3.8	0.9	7.5
NF permeaatti	9.0	2.5	1.4	0.5	4.7
NF Konsentraatti	230.0	172.7	0.0	1.3	56.0
Komponenttien massat kg					
Syöttö	3.1	1.7	0.2	0.1	1.1
Dia permeaatti	0.6	0.1	0.2	0.0	0.3
NF permeaatti	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0
NF Konsentraatti	2.3	1.7	0.0	0.0	0.6
Komponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta					
Syöttö		55 %	7 %	2 %	35 %
Dia permeaatti		19 %	25 %	6 %	50 %
NF permeaatti		27 %	15 %	5 %	52 %

NF konsentraatti 75 % 0 % 1 % 24 %



Kuva 42 Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin ja lopullisen konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden osuudet kuiva-aineesta nanosuodattaessa liuosta 2 membraanilla 3.

Kuvassa 43 on esitetty liuoksen 2 eri komponenttien retentiot suodattaessa sitä membraanilla 3. Retentiot on laskettu sameudelle, värille, UV-absorbanssille (280nm), brix-arvolle, maltoosille, glukoosille, fruktoosille ja muille yhdisteille.



Kuva 43 Eri komponenttien retentiot nanosuodattaessa liuosta 2 membraanilla 3, 10, 15, 17,5 ja 20 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

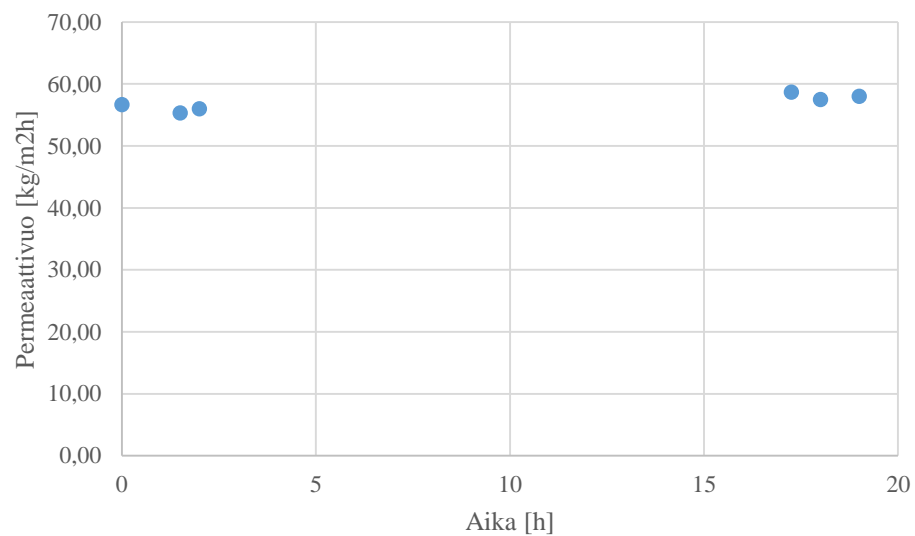
Kuvasta 43 voidaan todeta, että sameus ja väri retentoituu 100 %:sti ja UV-absorbanssi sekä brix n. 90 %:sti tai yli. Nämä retentiot ovat hyvin samankaltaisia kuin nanosuodatettaessa liuosta 1 membraanilla 3. Samankaltaisuudet johtuvat todennäköisesti siitä, että liuokset 1 ja 2 olivat konsentraatioiltaan hyvin samanlaisia. Liuoksien 1 ja 2 ultrasuodatusten permeaatit myös sisälsivät sameutta ja väriä aiheuttavia yhdisteitä lähes saman verran.

Maltoosi retentoituu myös yli 90 % suodatuksen kaikissa eri osa-alueissa, myös muut hiilihydraatit lähes 90 %. Glukoosi ja fruktoosi retentoituu diasuodatusvaiheessa 69 % ja 73 %, mutta konsentroitivaiheessa glukoosin retentio olisi 0 % ja fruktoosin retentiokin olisi negatiivinen (- 11 %). Korkea retentio diasuodatusvaiheessa johtuu osittain retention laskentatavasta. Laskennassa on vertailtu yhdisteiden alkuperäisiä

pitoisuuksia eikä siinä ole otettu huomioon diasuodatuksessa tapahtuvaa pitoisuuksien laimenemista.

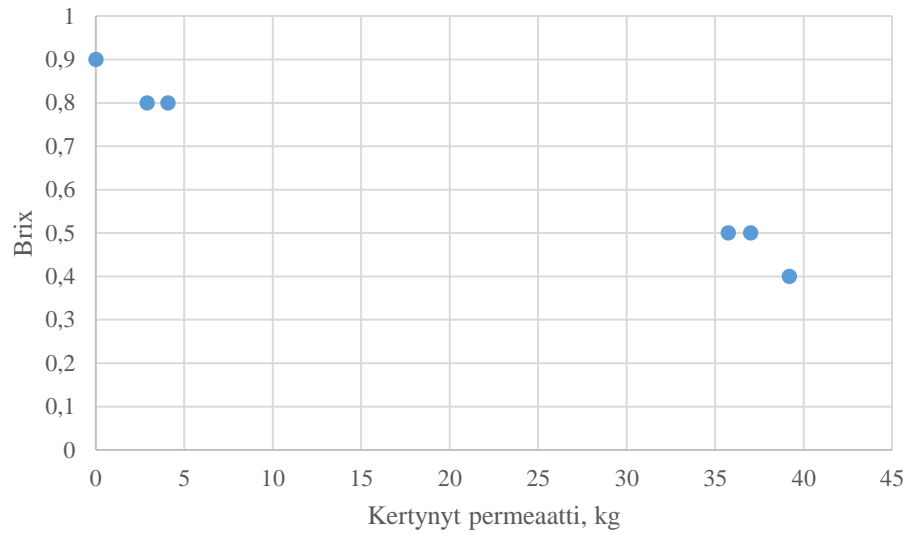
9.3.3 Liuoksen 3 hiilihydraattien fraktiointi nanosuodatuksella

Kuvassa 44 on esitetty permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuoksen 3 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3.



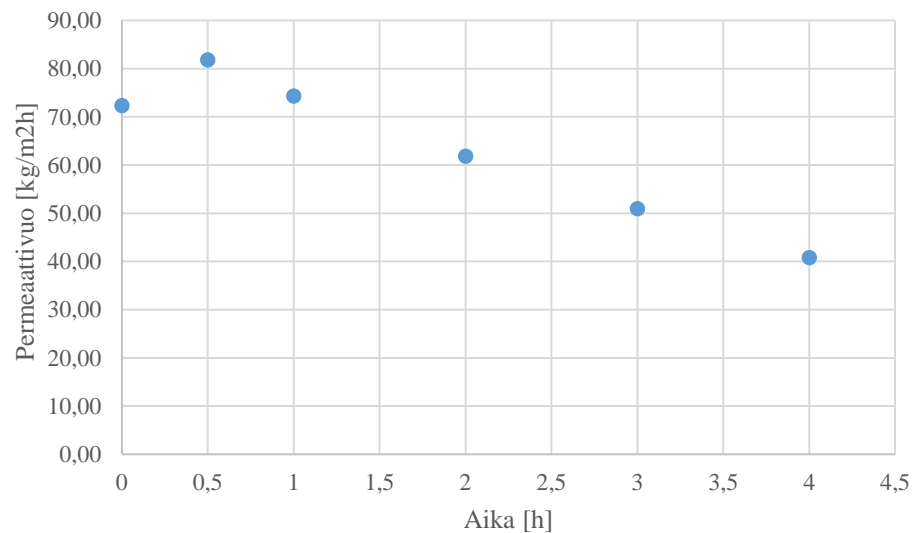
Kuva 44 Permeaattivuo ajan funktiona nanosuodattaessa liuosta 3, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 20 bar paineessa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Permeaattivuo säilyi hyvin tasaisena koko suodatuksen ajan (kuva 44), noin 56 – 58 kg/m²h eli saavutettiin huomattavasti suurempi vuoarvo, kuin suodattaessa liuosta 2 20 bar paineessa. Tähän on todennäköisesti syynä liuoksen 3 ultrasuodatuksen permeaatin pienempi kuiva-ainepitoisuus verrattuna liuokseen 2 sekä se, että liuoksen kaksi diasuodatuksessa paine nostettiin 20 bar:iin vasta noin puolessa välissä suodatusta jolloin jo osa liuoksen sisältämästä kuiva-aineesta oli jo päätyneet permeaattiin. Kuvassa 45 on esitetty hetkellisen permeaatin brix- arvo kertyneen permeaatin funktiona.



Kuva 45 Hetkellisen permeaatin brix kertyneen permeaatin funktiona nanosuodattaessa liuosta 3, DSS-laitteistolla, membraanilla 3 20 bar paineessa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

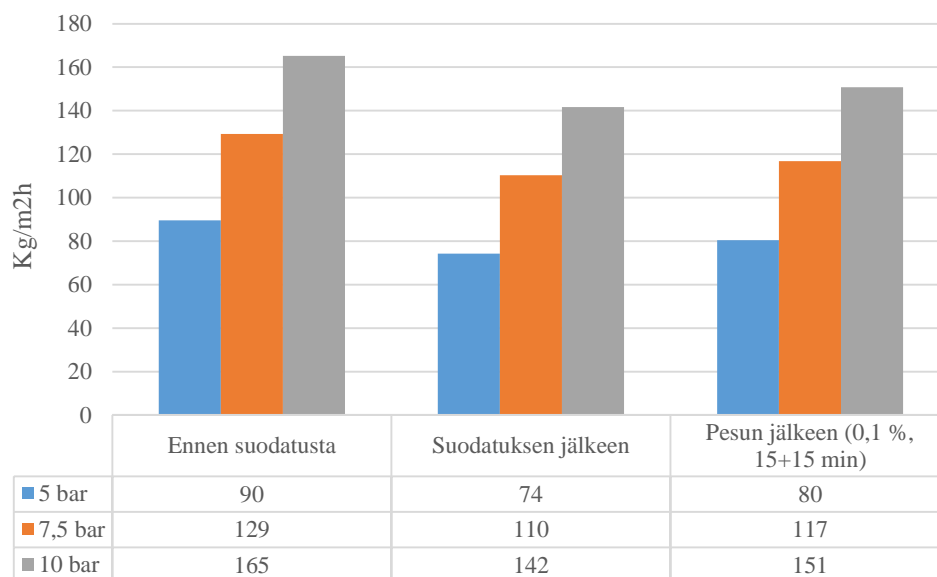
Kuvasta 45 nähdään, että hetkellisen permeaatin brix oli suodatuksen alkaessa 0,9, josta se tippui suodatuksen edetessä aina arvoon 0,4. Väkevöintiin käytettiin samoja membraaneja kuin diasuodatuksessa. Kuvassa 46 on esitetty väkevöintisuodatuksen permeaattivuo ajan funktiona.



Kuva 46 Permeaattivuo ajan funktiona väkevöintisuodattaessa liuosta 3, DSS-laitteistolla, membraanilla 3, 20 bar paineessa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvasta 46 huomataan, että väkevöinnin permeaattivuon huippuarvo oli $81,8 \text{ kg/m}^2\text{h}$. Tämän jälkeen vuo tippui melko lineaarisesti ajan ja kertyneen permeaatin suhteen ja väkevöinnin lopussa permeaattivuo oli noin $40 \text{ kg/m}^2\text{h}$ eli noin yhtä suuri, kuin liuoksen 2 väkevöinnin alkaessa. Tämä saattaa johtua liuoksen 3 alhaisemmasta kuiva-ainepitoisuudesta diasuodatusvaiheen konsentraatissa. Väkevöintiä jatkettiin, kunnes MRF-arvo 1,79 saavutettiin. Permeaattia kerääntyi $8,5 \text{ kg}$, jonka brix oli 0,45 ja väkevöityä konsentraattia kertyi $10,7 \text{ kg}$, jonka brix oli 23.

Kuvassa 47 on esitetty puhtaan veden vuot ennen suodatusta, suodatuksen jälkeen ja pesun jälkeen nanosuodattaessa liuoksen 3 ultrasuodatuksen permeaattia membraanilla 3.



Kuva 47 Puhtaan veden vuot ennen suodatusta, suodatuksen jälkeen ja pesun jälkeen nanosuodattaessa liuoksen 3 ultrasuodatuksen permeaattia, DSS-laitteistolla, membraanilla 3 5, 7,5 ja 10 bar paineissa ja $45 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa.

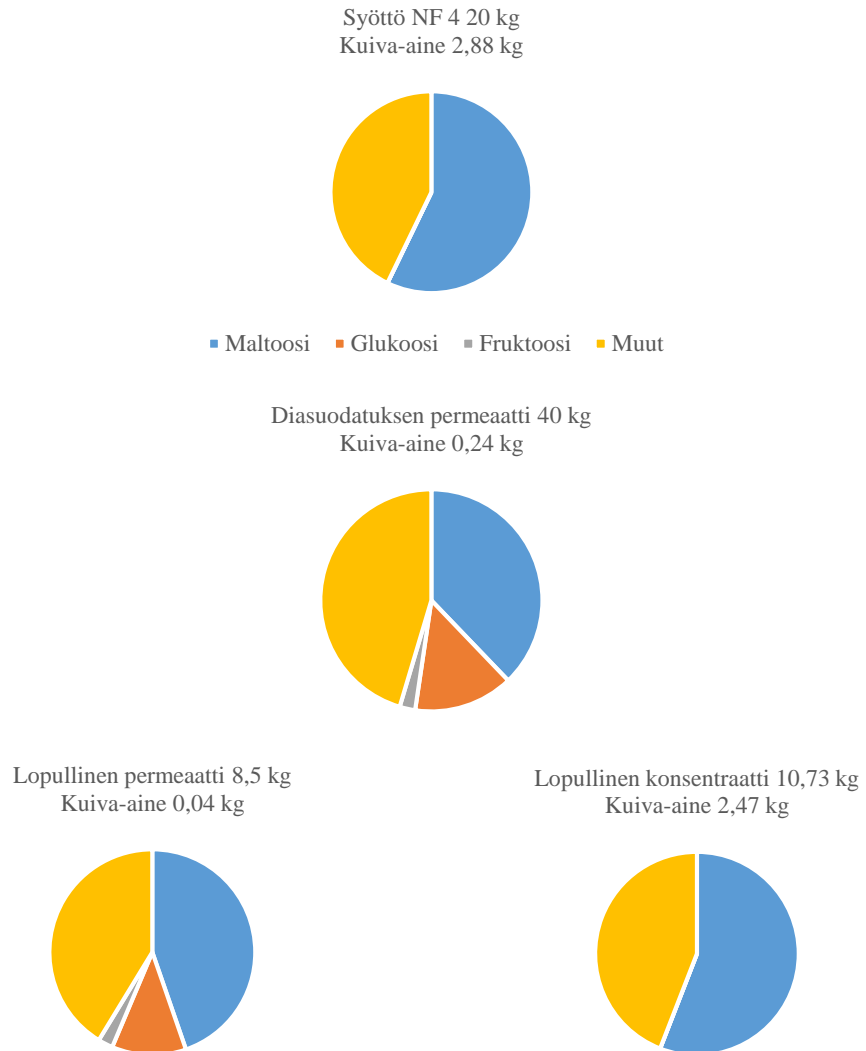
Kuvasta 47 nähdään, että membraanin kapasiteetti tippui suodatuksen jälkeen noin 85 %:iin, josta se saatiin nostettua pesun jälkeen noin 90 %:iin, eli likaantumista ei ollut havaittavissa huomattavaa määrää.

Taulukossa XVI on esitetty syötön, diasuodatuksen permeaatin sekä väkevöintisuodatuksen permeaatin ja loppukonsentraatin kuiva-aine- sekä

hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet liuoksissa. Kuvassa 48 esitetään miten eri hiilihydraattikomponentit ovat fraktioituneet syötössä, diasuodatuksen permeaatissa, väkevöintisuodatuksen permeaatissa sekä loppukonsentraatissa. Kuiva-aineen kokonaismäärä on arvioitu liuoksen brix-arvosta ja muut kuvaavat muita yhdisteitä kuin maltoosia, glukoosia tai fruktoosia. Kuvasta 48 ja taulukosta XVI voidaan todeta, että vaikka syötössä ei analyysitulosten mukaan ole glukoosia eikä fruktoosia, niitä on pieniä määriä permeaateissa. Tämä johtuu analyysimenetelmän rajoitteista. Syöttöliuosta on laimennettu analyysiä varten enemmän kuin permeaatteja, jolloin pienet pitoisuudet monosakkarideja voivat jäädä tunnistamatta. Väkevöidyn konsentraatin kuiva-ainekoostumus on paljon tasaisempi kuin muilla, 56 % maltoosi ja 44 % muut, mutta koostuu silti täysin näistä kahdesta komponentista.

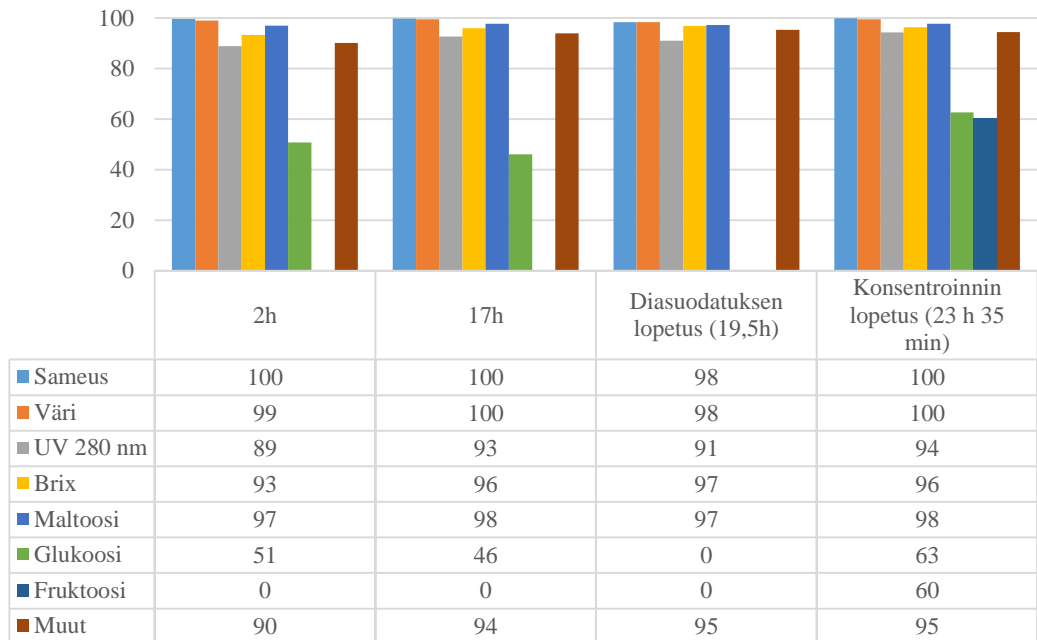
Taulukko XVI Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin, loppukonsentraatin kuiva-aine- ja hiilihydraattipitoisuudet, maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden massat ja niiden prosentuaaliset osuudet, kun liuosta 3 nanosuodatettiin membraanilla 3.

Pitoisuudet g/kg	Kuiva-aine	mal	gluk	fruk	muut
Syöttö	144.0	82.3	0.0	0.0	61.7
Dia permeaatti	6.0	2.3	0.9	0.1	2.7
NF permeaatti	4.5	2.0	0.5	0.1	1.9
NF Konsentraatti	230.0	128.6	0.0	0.0	101.4
Komponenttien massat kg					
Syöttö	2.9	1.6	0.0	0.0	1.2
Dia permeaatti	0.2	0.1	0.0	0.0	0.1
NF permeaatti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
NF Konsentraatti	2.5	1.4	0.0	0.0	1.1
Komponenttien pitoisuudet kuiva-aineesta					
Syöttö		57 %	0 %	0 %	43 %
Dia permeaatti		38 %	15 %	2 %	45 %
NF permeaatti		45 %	12 %	2 %	41 %
NF konsentraatti		56 %	0 %	0 %	44 %



Kuva 48 Syötön, diasuodatuksen permeaatin, väkevöintisuodatuksen permeaatin ja lopullisen konsentraatin kokonaismäärät, kuiva-aineiden määrät sekä maltoosin, glukoosin, fruktoosin ja muiden yhdisteiden osuudet kuiva-aineesta nanosuodattaessa liuosta 1 membraanilla 2.

Kuvassa 49 on esitetty liuoksen 3 eri komponenttien retentiot suodattaessa sitä membraanilla 3. Retentiot on laskettu sameudelle, värille, UV-absorbanssille (280nm), brix-arvolle, maltoosille, glukoosille, fruktoosille sekä muille yhdisteille.

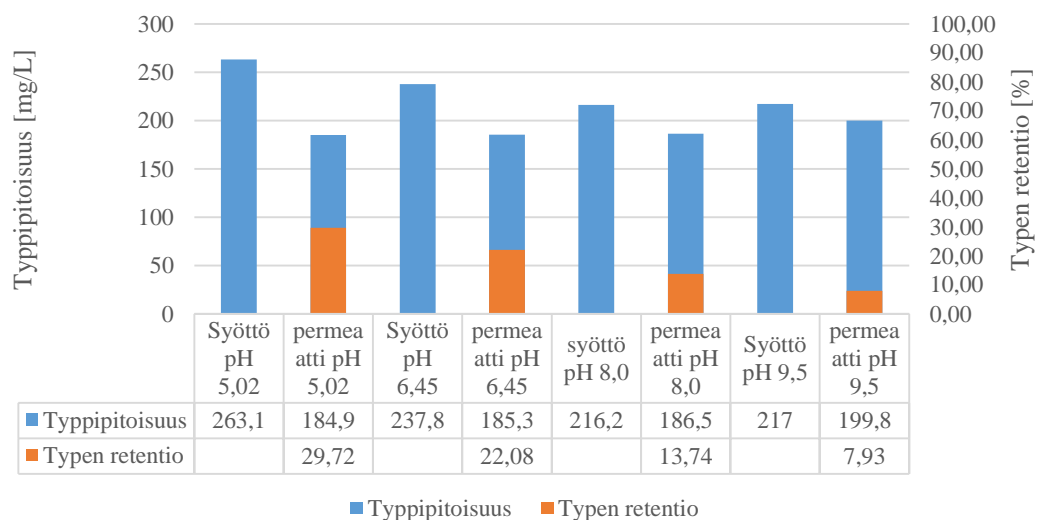


Kuva 49 Eri komponenttien retentiot nanosuodattaessa liuosta 3 membraanilla 3, 20 bar paineessa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

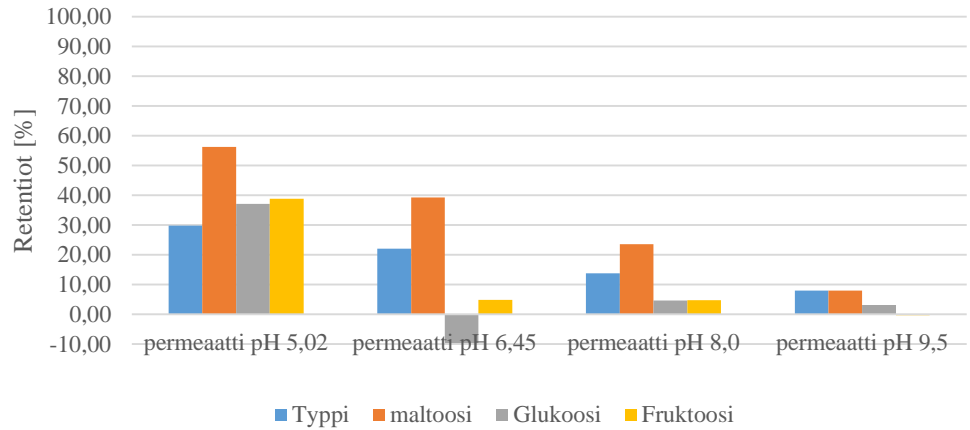
Kuvasta 49 nähdään, että väri, sameus, UV-abrorbanssi sekä brix-arvo retentoituisi lähes täysin. Maltoosin retentiot hyvin samantapaiset kaikissa suodatuksen vaiheissa, retentiot lähes 100 %. Myös muut hiilihydraatit retentoituvat lähes samalla tavalla kuin maltoosi. Glukoosilla retentiot 2h ja 17 h kohdalla 51 % ja 46 %, mutta tarkasteltaessa koko diasuodatusvaihetta kuitenkin 0 %, sillä alkuperäisessä syötössä ei havaittu glukoosia lainkaan, mutta 2h ja 17h kohdissa hetkellisessä syötössä sitä oli havaittavissa. Fruktuusin retentiot diasuodatuksen aikana sekä koko diasuodatuksessa 0 %. Konsentroitivaiheessa glukoosilla ja fruktoosilla retentioita kuitenkin havaittavissa. Tämä saattaa johtua niiden konsentroitumisesta väkevöintivaiheessa.

9.4 Aminohappojen erottuminen hiilihydraateista nanosuodattamalla diasuodatuksen permeaattia

Kuvassa 50 on esitetty kokonaistypen pitoisuudet eri pH-arvoisten liuosten syötössä ja permeaatissa sekä typen retentio suodatuksissa, kun liuoksen 1 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 2. Kuvassa 51 on esitetty typen retentioiden lisäksi myös maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot, kun liuoksen 1 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 2.

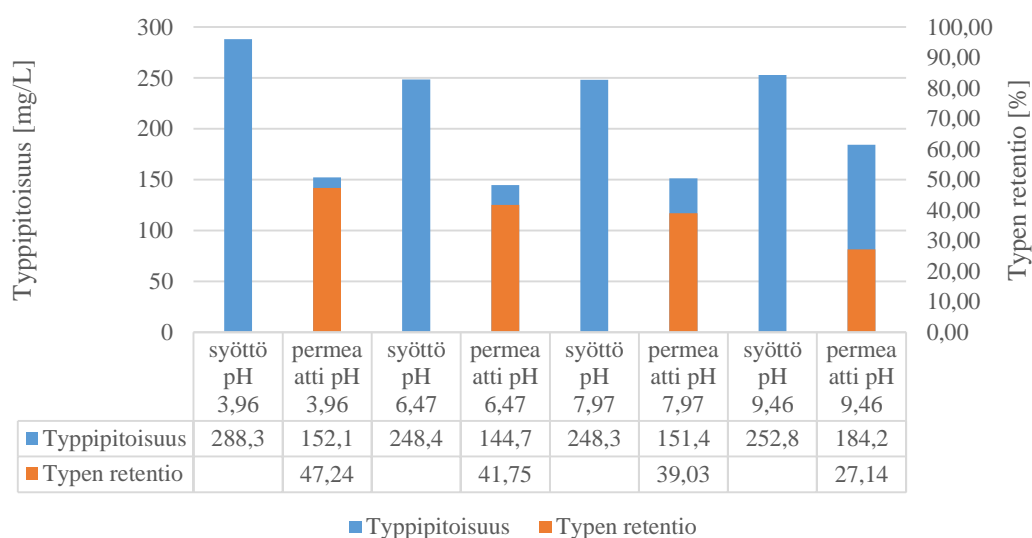


Kuva 50 Kokonaistypen pitoisuudet eri pH-arvoisten liuosten syötössä ja permeaatissa sekä typen retentio suodatuksissa, kun liuoksen 1 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin DSS-laitteistolla membraanilla 2 2,75, 2,75, 2,8 ja 2,85 bar paineissa ja 60 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

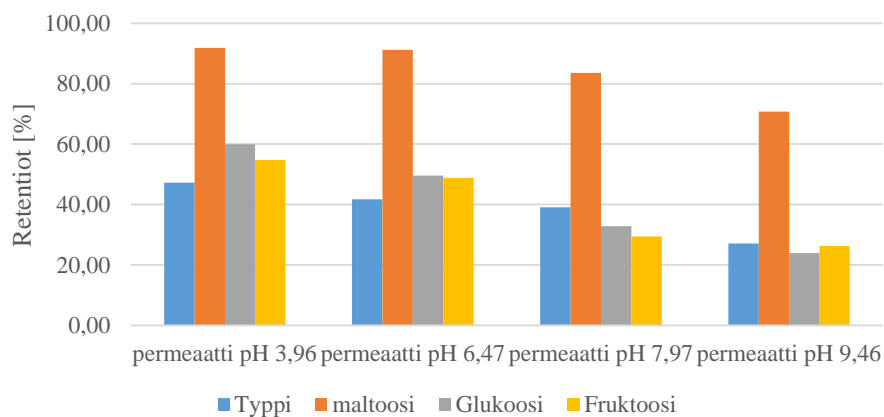


Kuva 51 Typen, maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot, kun liuoksen 1 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin DSS-laitteistolla membraanilla 2 2,75, 2,75, 2,8 ja 2,85 bar paineissa ja 60 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvassa 52 on esitetty kokonaistypen pitoisuudet eri pH-arvoisten liuosten syötössä ja permeaatissa sekä typen retentio suodatuksissa., kun liuoksen 2 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 3. Kuvassa 53 on esitetty typen retentioiden lisäksi myös maltoosin, glukoosin ja fruktoosin, kun liuoksen 2 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 3.



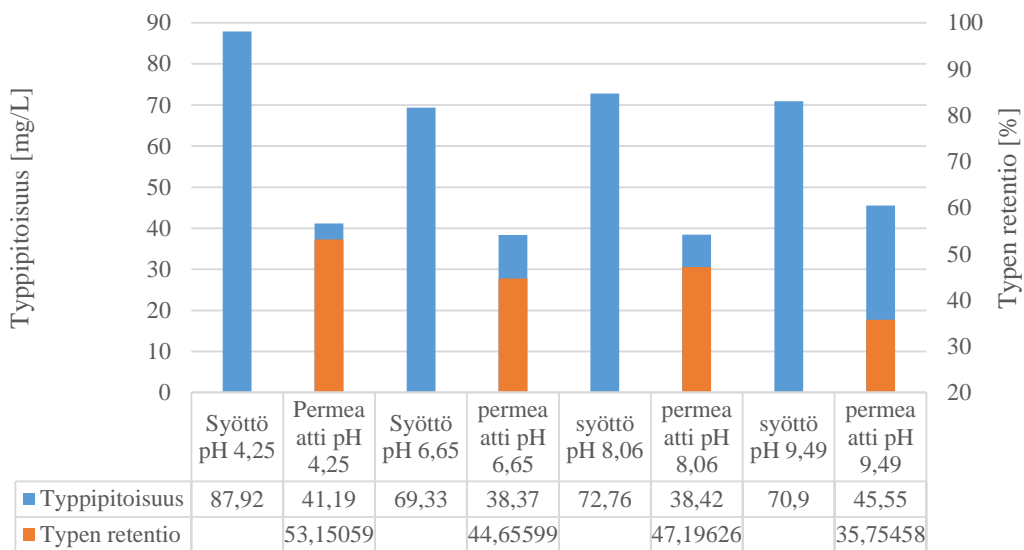
Kuva 52 Kokonaistypen pitoisuudet eri pH-arvoisten liuosten syötössä ja permeaatissa sekä typen retentio suodatuksissa, kun liuoksen 2 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin DSS-laitteistolla membraanilla 3 8,8, 8,3, 7,45 ja 6,9 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.



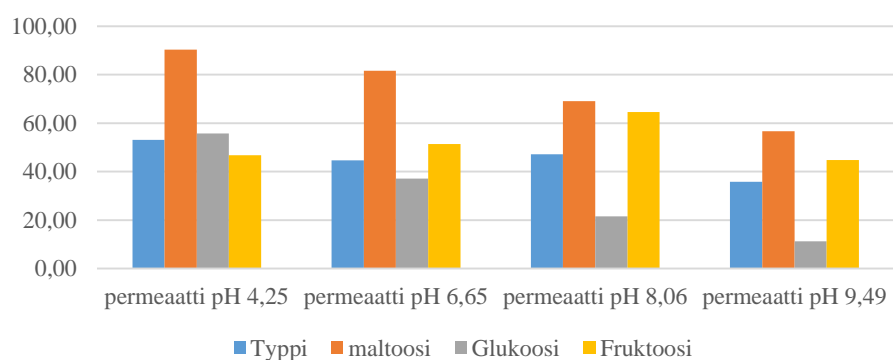
Kuva 53 Typen, maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot, kun liuoksen 2 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin DSS-laitteistolla membraanilla 3 8,8, 8,3, 7,45 ja 6,9 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuvassa 54 on esitetty kokonaistypen pitoisuudet eri pH-arvoisten liuosten syötössä ja permeaatissa sekä typen retentio suodatuksissa, kun liuoksen 3 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 3. Kuvassa 55 on esitetty typen retentioiden

lisäksi myös maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot, kun liuoksen 3 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin membraanilla 3.



Kuva 54 Kokonaistypen pitoisuudet eri pH-arvoisten liuosten syötössä ja permeaatissa sekä typen retentio suodatuksissa, kun liuoksen 3 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin DSS-laitteistolla membraanilla 3 7,06, 6,4, 5,56 ja 5,01 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.



Kuva 55 Typen, maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot, kun liuoksen 3 diasuodatuksen permeaattia suodatettiin DSS-laitteistolla membraanilla 3 7,06, 6,4, 5,56 ja 5,01 bar paineissa ja 45 °C lämpötilassa, virtausnopeuden ollessa 1,4 m/s.

Kuten kuvista 50 - 55 nähdään, että typen, maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot ovat aina suurimmat, kun liuoksen pH:ta ei ollut säädelty, paitsi liuoksen 3 suodatuksessa, jossa fruktoosin retentio kasvaa hieman nostettaessa pH:ta arvoon 8,06. Esimerkiksi typen retentio suodatettaessa liuosta 1, jonka pH oli 5,02, membraanilla 2, typen retentio oli noin 30 %. Kun liuoksen pH:ta säädettiin suuremmaksi typen retentio aleni ja pH:ssa 9,5 typen retentio oli alle 10 %. Myös maltoosin, glukoosin ja fruktoosin retentiot pienenevät huomattavasti (kuva 49).

Huomioitavaa on kuitenkin se, että liuosta 1 suodatettaessa membraanilla 2 suodatuspaineet olivat alhaisia, 2 - 3 bar ja pH:ta säädettäessä suuremmaksi myös suodatuspainetta jouduttiin kasvattamaan, jotta permeaattivuo saatiin pysymään jokaisella suodatuksella vakiona arvossa 40 kg/m²h. Liuoksia 2 ja 3 suodatettaessa membraanilla 3 suodatuspaineet olivat merkittävästi suurempia, liuos 2 6,9 – 8,8 bar, liuos 3 5- 7 bar. Huomioitavaa on myös se, että suodatettaessa liuoksia 2 ja 3 membraanilla 3, suodatuspainetta jouduttiin laskemaan, kun liuoksen pH:ta nostettiin, jotta permeaattivuo pysyi valiona.

Aminohappojen määrä liuoksista voidaan laskea kokonaistyyppipitoisuuden perusteella seuraavasti; kokonaistyyppipitoisuus* 6,25. Näin ollen aminohappojen määrät liuosten ensimmäisissä syötöissä; liuos 1 n. 1650 mg/L, liuos 2 n. 1800 mg/L ja liuoksessa 3 n. 600 mg/L [46].

10. Johtopäätökset ja jatkotutkimusehdotukset

Työn tavoitteena oli hiilihydraattien ja aminohappojen talteenotto erilaisista biomassaperäisistä liuoksista erilaisina fraktioina ultra- ja nanosuodattamalla niitä erilaisilla membraaneilla. Tutkimuksessa myös keskityttiin membraanien mahdolliseen likaantumiseen sekä niiden uudelleen käytettävyyteen.

Ultrasuodatuksissa ei ollut havaittavissa membraanin likaantumista kahden ensimmäisen liuoksen kohdalla, liuoksella 1 puhtaan veden vuot ennen ja jälkeen suodatuksen olivat 100,3 kg/m² h ja 99,5 kg/m²h (vuo itseasiassa suurempi pesun jälkeen 103,2 kg/m²h, kuin verrattuna ennen suodatusta mitattuun arvoon). Liuoksella 2 vuot olivat ennen suodatusta 117,5 kg/m²h, ja pesun jälkeen 108,9 kg/m²h.

Ainoastaan liuksella 3 oli havaittavissa likaantumista, $121,5 \text{ kg/m}^2\text{h} \rightarrow 92,4 \text{ kg/m}^2\text{h}$, kuitenkin pesun jälkeen vuo saatiin nostettua takaisin arvoon $105,3 \text{ kg/m}^2\text{h}$, joka on suurempi kuin alkuperäinen puhtaan veden vuo (ennen ensimmäisen liuksen suodatuskokeita mitattu puhtaan veden vuo). Permeaattivuo liuksella 2 aleni arvosta $70 \rightarrow 25 \text{ kg/m}^2\text{h}$, ja suodatusaika oli 21 h, kun suodatusta jatkettiin MRF-arvoon 27,7. Liuksella 1 vastaavat arvot olivat $60 \rightarrow 17 \text{ kg/m}^2\text{h}$, 26 h, MRF 29,7 ja liuksella 3 $70 \rightarrow 10 \text{ kg/m}^2\text{h}$, 24 h, MRF 22,5. Näin ollen korkein permeaattivuo saavutettiin liuksella, jonka kuiva-ainepitoisuus oli alhaisin suodatuksen lopussa.

Liuksilla 1 ja 2 hiilihydraattien saannot ultrasuodatuksen permeaattiin olivat erittäin hyvät. 90 % tai yli maltoosista, glukoosista ja fruktoosista päätyi permeaattiin, kun alkuperäisestä syöttöliuksesta suodatettiin permeaatiksi 96 – 97 %. Muilla yhdisteillä (sisältäen muun muassa oligomeeriset hiilihydraatit ja proteiinista peräisin olevat yhdisteet) saannot jäivät 58 %:iin ja 71 %:iin. Kummallakaan liuksella ei tapahtunut suurta muutosta kuiva-ainepitoisuuden suhteen syötön ja permeaatin välillä.

Liuoksen 3 kuiva-ainepitoisuudet pysyivät lähes identtisinä syötön ja permeaatin välillä. Maltoosin saanto permeaattiin oli 93 % ja muut yhdisteet päätyivät permeaattiin 84 %:in saannolla.

Kokonaisuudessaan voi sanoa, että kaikilla kolmella liuksella mono- ja disakkaridien saanto permeaattiin on erittäin korkea, kun liuksia suodatetaan membraanilla 1 MRF-arvoihin 22,5 – 29,7. Koska ultrasuodatusmembraanilla (membraani 1) ei ollut merkittävää likaantumista havaittavissa, sen käyttöään kyseisessä prosessissa voisi olettaa olevan pitkä.

Nanosuodatuskokeissa kalvolla 2 oli havaittavissa huomattavaa likaantumista, kun sillä suodatettiin liusta 1. Puhtaan veden vuot ennen ja jälkeen suodatuksen olivat $405 \text{ kg/m}^2\text{h}$ ja $98,2 \text{ kg/m}^2\text{h}$. Useamman pesunkaan jälkeen ei puhtaan veden vuota saatu nostettua yli 70 %:in alkuperäisestä kapasiteetista (kuva 33). Membraanilla 3 ei ollut minkään liuksen suodatuskokeissa niin suurta likaantumista kuin membraanilla 2 liuksen 1 kohdalla.

Kuitenkin monosakkaridien erotustehokkuus suuremmista hiilihydraattikomponenteista oli molemmilla membraaneilla erinomainen. Kaikissa nanosuodatuskokeissa suurin osa monosakkarideista saatiin poistettua permeaattiin, fruktoosista 66 - 85 % ja glukoosista 70 – 100 %. Näin ollen lopullinen väkevöity konsentraatti koostuikin kaikissa suodatuksissa lähes yksinomaan maltoosista ja muista yhdisteistä. Liuos 1 oli ainoa liuos, jota suodatettiin kahdella eri membraanilla nanosuodatuskokeissa. Suodatettaessa liuosta 1 membraanilla 2, saatiin väkevöity konsentraatti täysin glukoosivapaaksi ja fruktoosiakin oli vain 1 p- % kuiva-aineesta. Suodatettaessa samaa liuosta membraanilla 3, väkevöidyn konsentraatin kuiva-aineesta oli glukoosia 2 p- % ja fruktoosia 1 p- %. Näin ollen voisi sanoa, että membraani 2 oli tehokkaampi erottamaan monosakkaridit suuremmista hiilihydraattikomponenteista, kuin membraani 3, mutta pitää kuitenkin ottaa huomioon, että glukoosin ja fruktoosin pitoisuudet väkevöidyissä konsentraateissa olivat molemmissa tapauksissa hyvin pieniä. Täytyy myös huomioida, että membraanilla 2 väkevöintiä jatkettiin pidemmälle (MRF-arvo 2,7, membraanilla 3 MRF-arvo 1,73).

Aminohappojen erottaminen hiilihydraateista pH-säädellyistä liuksista ei osoittautunut toimivaksi minkään liuksen tai membraanin kohdalla. Kaikissa tapauksissa, kun liuksen pH-arvoa nostettiin, alenivat kaikkien komponenttien (aminohappojen määrää kuvaava kokonaistyyppipitoisuus, maltoosi, glukoosi, ja fruktoosi) retentiot. Näin ollen haluttua erottumista aminohappojen ja hiilihydraattien välillä ei saatu aikaan. Ultrasuodatusten konsentraattien kirkastamisissa saatiin aikaiseksi kaikilla liuksilla hyvä sameuden poisto, yli 94 %. Paras aika – nopeus yhdistelmä testatuista oli sameuden poistamiseen liuksella 1 15 min 1464 g:n voimalla, liuksella 2 5858 g:tä ja 30 min sekä liuksella 3 16274 g:tä ja 30 min. Mittausten perusteella paras värin säilyminen sentrifugoiduissa näytteissä oli liuksella 1, 94 % ja heikoin liuksella 2, 50 %. Optimoimalla sentrifugointiaikaa ja nopeutta värin säilyminen saatiin nostettua noin 50 %:sta 94 %:iin. On kuitenkin huomioitava, että liuksia joutui laimentamaan kaikissa tapauksissa yli 100- kertaisesti sekä sameus on myös voinut vaikuttaa värin mittaustuloksiin.

Jatkotutkimuskokeita olisi hyvä mieltä ainakin aminohappojen erotukseen hiilihydraateista. Tässä voisi mieltä kokeiltavaksi erilaisia membraaneja sekä tutkia miten pienemmät pH:n vaihtelut tai pH:n laskeminen vaikuttavat suodatustuloksiin. Väkevöityjen konsentraattien jatkopuhdistusta voisi myös tutkia suodattamalla niitä uudelleen nanosuodatuksella, ja tutkia olisiko mahdollista saada lopputuotteeksi täysin puhdasta maltoosia. Sentrifugoitujen ultrasuodatusten konsentraattien väkevöimistä olisi myös hyvä tutkia. Väkevöinti voitaisiin suorittaa esimerkiksi haihduttamalla tai suodattamalla niitä uudelleen. Korkean väri-arvon omaavina, väkevöidyt konsentraatit voisivat sopia hyvin erilaisten liuosten väriaineiksi.

Lähteet

- 1 Strathmann, H., Giorno, L., Drioli, E., *An introduction to membrane science and technology*, Italy, 2006, s. 12-29.
- 2 Fakhreddin S., Current and future applications for nanofiltration technology in food processing, *Food and Bioproducts Processing* **92**(2014) s. 161-177.
- 3 Warczok, J., Ferrando, M., Lopez, F., Guell, C., Concentration of apple and pear juices by nanofiltration at low pressures, *Journal of Food Engineering* **63**(2004), s. 63-70.
- 4 Aminoacids-studies.com kotisivut, 2015. [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.aminoacid-studies.com>.
- 5 Aminoacids guide, 2008. [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.aminoacidsguide.com>.
- 6 Carey, Francis A., On-Line Learning Center for ‘‘Organic Chemistry’’, Chapter 27: Amino Acids, Peptides and Proteins. [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.mhhe.com/physsci/chemistry/carey5e/Ch27/ch27-0.html>.
- 7 Gutierrez-Preciado, A., An Evolutionary Perspective on Amino Acids. *Nature Education* 3(9):29, 2010 [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.nature.com/scitable/topicpage/an-evolutionary-perspective-on-amino-acids-14568445>.
- 8 Antti, A., Proteiinit ja aminohapot, Kustannus Oy Duodecim, 2015 [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] http://www.terveyskirjasto.fi/terveyskirjasto/tk.koti?p_artikkeli=skr00015.
- 9 Solunetti.fi kotisivut [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/proteiinien_aminohapot/2/.
- 10 Sigma-Aldrich, 2015, Amino acids reference chart, [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/learning-center/amino-acid-reference-chart.html>.
- 11 Cui, S.W., *Food carbohydrates, chemistry, physical properties and applications*, Taylor and Francis group LLC, Boca Raton FLA, 2005, s. 9-44.
- 12 Sinnot, M.L., *Carbohydrate Chemistry and Biochemistry: Structure and Mechanism*, RSC Publishing England, 2007, s 1-64
<https://books.google.fi/books?id=FmqVFTvSbQoC&printsec=frontcover&dq=carbohydrates+chemistry&hl=fi&sa=X&ved=0CBkQ6AEwAGoVChMIlfe35bTdyAIVQ5IsCh2dOgdK#v=onepage&q=carbohydrates%20chemistry&f=true>.
- 13 Royal society of chemistry, 2004, Chemistry for biologists, carbohydrates. [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.rsc.org/Education/Teachers/Resources/cfb/carbohydrates.htm>.

- 14 Fotosynteesi kaava. [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla]
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b2/Photosynthesis_equation_finnish.svg/400px-Photosynthesis_equation_finnish.svg.png.
- 15 Brock, T.D., *Membrane filtration, A users guide and reference manual*, Science Tech Inc, Wisconsin, USA, 1983, s. 5-44.
- 16 Rautenbach, R., Albrecht, R., *Membrane processes*, Wiley and Sons Ltd. 1989, s. 1-75.
- 17 Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H., Requena, A.M.S., *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food and Biotechnological Applications*, CRC press, 2008, s. 3-7.
- 18 Jebamani, I.S., Gopalakrishnan, V., Senthilkumar, G., *Brine solution recovery using nanofiltration*, 2009, [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla]
<http://www.eco-web.com/edi/090714.html>.
- 19 Schmelting, N., Konietzny, R., Sieffert, D., Rölling, P., Staudt, C., Functionalized copolyimide membranes for the separation of gaseous and liquid mixtures, *Journal of Organic Chemistry* **6**(2010), s. 789-800.
- 20 Baker, R.W., *Membrane technology and applications*, 2nd ed., John Wiley and sons Ltd, England, 2004. s. 1-55.
- 21 Filmtec Membranes, Basics of RO and NF: Principle of Reverse Osmosis and Nanofiltration, [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla]
http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_003b/0901b8038003b454.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-02003.pdf&fromPage=GetDoc.
- 22 Mohammed, A.W., Pei, L.Y., Ng, C., Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control, *Food and Bioprocess Technology*, **5**(2012), s. 1143-1156.
- 23 Wagner, J., *Membrane Filtration Handbook - Practical Tips and Hints*, 2nd ed., 2001, s. 3-38.
- 24 Wang, h., Zhou, H. *Understand the Basics of Membrane Filtration, Back to Basics*, AIChE J. 2013, s. 33-40.
- 25 United States Environmental Protection Agency, (EPA), [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla]
http://water.epa.gov/infrastructure/sustain/upload/2003_03_03_disinfection_lt2_guide_lt2_membranefiltration_final.pdf.
- 26 Van der Bruggen, B., Mänttari, M., Nyström, M., Drawbacks of applying nanofiltration and how to avoid them: A review, *Separation and purification technology* **63**(2008), s. 251-263.

- 27 Schäfer, A.I., Andritsos, N., Karabelas, A.J., Hoek, E.M.V., Schneider, R., Nyström, M., Fouling in Nanofiltration, *Nanofiltration – Principles and Applications*, Elsevier, 2004, s. 169-239.
- 28 Cheremisinoff, P.N., *Handbook of Water and Wastewater Treatment Technology*, Marcel Dekker Inc. USA, 1995, s. 57-60.
- 29 Berk, Z., *Food Process Engineering and Technology*, 2nd edition, Elsevier inc. USA, 2009, s. 324.
- 30 Kazner, Christian, *Advanced Wastewater Treatment by Nanofiltration and Activated Carbon for High Quality Water Reuse*, Germany 2011, [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://publications.rwth-aachen.de/record/65381/files/4230.pdf>.
- 31 Ventresque, C., Bablon, G., The integrated nanofiltration system of the Méry-sur-Oise surface water treatment plant, *Desalination* **113**(1997), s. 263-266.
- 32 Vandanjon, L., Cros, S., Jaoen, P., Quemeneur, F., Bourseau, P., Recovery by nanofiltration and reverse osmosis of marine flavours from seafood cooking waters, *Desalination* **144**(2002), s. 379-385.
- 33 Catarinmo, M., Mendes, A., Dealcoholizing wine by membrane separation processes, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* **12**(2011), s. 330-337.
- 34 Cuatas-Uribe, B., Vincent-Vela, M.C., Alvarez-Blanco, S., Alcaina-Miranda, M.I., Soriano-Costa, E., Application of nanofiltration models for the prediction of lactose retention using three modes of operation, *Journal of Food Engineering* **99**(2010), s. 373-376.
- 35 Salehi, F., Razavi, S.M.A., Elahi, M., Purifying anion exchange resin regeneration effluent using polyamide nanofiltration membrane, *Desalination* **278**(2011) s. 31-35.
- 36 Wang, X., Shang, W., Wang, D., Wu, L., Tu, C., Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art, *Desalination* **236**(2009) s. 316-326.
- 37 Jebamani, I.S., Gopalakrishnan, V., Senthilkumar, G., Brine Solution recovery using nanofiltration, 2009, [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.eco-web.com/edi/090714.html>.
- 38 IEEE GlobalSpec, Engineering 360, High-shear membrane separation for process & wastewater treatment, [verkossa]. [Viitattu 8.4.2016]. [Saatavilla] <http://www.globalspec.com/reference/9365/349867/high-shear-membrane-separation-for-process-wastewater-treatment>.
- 39 Terminology for Membranes and Membrane Processes (IUPAC Recommendations 1996), *Journal of membrane science* **120**(1996), s. 1-25.

- 40 Hashlamon, A., Ahamd, A., Choon Hong, L. Pre-treatment Methods for Seawater Desalination and Industrial Wastewater Treatment: A Brief Review. *International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology* **1**(2015).
- 41 Hong, S., Bruering, M.L., Separation of amino acid mixtures using multilayer polyelectrolyte nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* **280**(2006), s. 1-5.
- 42 Li, S., Li, C., Liu, Y., Wang, X., Cao, Z., Separation of l-glutamine from fermentation broth by nanofiltration, *Journal of Membrane science* **222**(2003), s. 191-201.
- 43 Sjöman, E., Mänttari, M., Nyström, M., Koivikko, H., Heikkilä, H., Separation of xylose from glucose by nanofiltration from concentrated monosaccharide, *Journal of Membrane Science* **292**(2007), s. 106-115.
- 44 Goulas, A.K., Kapasakalidis, P.G., Sinclair, H.R., Rastall, R.A., Grandison, A.S., Purification of oligosaccharides by nanofiltration, *Journal of Membrane Science* **209**(2002), s. 321-335.
- 45 Kovacs, Z., *Separation of Amino Acids with Nanofiltration: Permeation Modelling and Batch System Design*, Linz 2008.
- 46 Hall, N.G., Schönfeldt, H.C., Total nitrogen vs. amino-acid profile as indicator of protein content of beef, *Food Chemistry* **140**(2013), s. 608-612.
- 47 Davis, T.A., *Membrane separations II*, Academic press, USA, 2000, s. 1701-1702.
- 48 Garem, A., Daufin, G., Maubois, J.L., Leonil, J., Selective separation of amino acids with a charged inorganic nanofiltration membrane: effect of physicochemical parameters on selectivity *Biotechnology and Bioengineering* **4**(1997), s. 291-302.
- 49 Heinrich Strathmann, Ullmans encyclopedia of industrial chemistry, *Membranes and membrane separation processes, 1. Principles*, Stuttgart, Germany, 2002.

Liitteet

Liite I Ultrasuodatusten mittauspöytäkirjat ja tulokset

Liite II Dia- ja väkevöintisuodatusten mittauspöytäkirjat ja tulokset

Liite III pH-käsiteltyjen liuosten nanosuodatusten mittauspöytäkirjat ja tulokset

Liite I

1(3)

Suodatusdata									Brix	Syöttö	Per	retentio
Ultrasuodatus									1 h	17.0	15.0	12 %
Liuos 1 membraani1									22 h	22.0	17.1	22 %
Puhtaan veden vuot									Koko prosessi	17.0	15.5	9 %
	Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar	Per[kg]	MRF					
Ennen suodatusta									Väri	Syöttö	Per	retentio
5 min	1.0	50.1	150.4	100.3	98.3			1 h	4420.0	2540.0	43 %	
Suodatuksen jälkeen									22 h	27350.0	6080.0	78 %
5 min	1.0	50.8	147.7	98.5	96.5			Koko prosessi	3790.0	3168.0	16 %	
10 min	1.0	50.8	152.3	101.5	98.6							
15 min	1.0	50.6	149.3	99.5	96.6			Sameus	Syöttö	Per	retentio	
20 min	1.0	50.2	150.0	100.0	97.1			1 h	309.5	8.0	97 %	
25min	1.0	50.1	148.6	99.1	96.2			22 h	2905.0	122.0	96 %	
Pesun jälkeen									Koko prosessi	125.0	50.0	60 %
0,5 % 15+15 min	1.0	50.0	153.2	102.1	101.1							
10 min	1.0	50.1	154.8	103.2	102.2			UV (280nm)	Syöttö	Per	retentio	
15 min	1.0	50.0	157.4	104.9	101.9			1 h	0.8	0.3	58 %	
Ultrasuodatus									22 h	0.8	0.5	33 %
0 h	1.0	58.3	80.0	53.3	51.3	0.8	1.0	Koko prosessi	0.6	0.4	28 %	
0.5 h	1.1	59.5	85.4	56.9	52.7	2.7	1.0					
1.5 h	1.1	59.5	87.8	58.5	53.7	7.9	1.1	Maltoosi	Syöttö	Per	retentio	
2 h	1.1	59.9	86.0	57.3	54.6	10.3	1.1	1 h	108.5	114.5	-6 %	
3 h	1.1	59.6	85.2	56.8	54.1	16.2	1.2	22 h	102.2	109.9	-7 %	
4 h	1.1	59.6	82.9	55.3	52.6	20.9	1.2	Koko prosessi	111.7	115.2	-3 %	
5 h	1.1	59.6	84.4	56.3	53.1	26.1	1.3					
6 h	1.0	59.5	80.5	53.7	53.1	31.4	1.4	Glukoosi	Syöttö	Per	retentio	
6.5 h	1.0	55.1	71.4	47.6	47.1	33.6	1.4	1 h	12.5	14.1	-13 %	
7 h	1.0	59.5	82.4	54.9	52.8	35.6	1.4	22 h	9.4	10.9	-16 %	
22.25 h	1.1	59.6	64.7	43.1	40.3	108.4	8.3	Koko prosessi	12.9	13.3	-3 %	
23 h	1.1	59.5	58.1	38.7	36.9	110.9	10.3					
23.5 h	1.1	59.3	55.7	37.1	34.7	112.6	12.0	Fruktoosi	Syöttö	Per	retentio	
24 h	1.0	59.3	48.8	32.5	31.6	114.2	14.0	1 h	3.1	3.4	-11 %	
24.5 h	1.1	59.5	42.7	28.5	27.1	115.8	17.2	22 h	2.5	3.0	-20 %	
25 h	1.1	59.5	39.1	26.1	24.1	116.8	20.0	Koko prosessi	3.2	3.1	4 %	
25.33 h	1.1	59.5	33.9	22.6	21.1	117.6	24.0					
26 h	1.1	59.7	24.6	16.4	15.5	118.6	29.7	Muut	Syöttö	Per	retentio	
								1 h	45.9	37.9	17 %	
								22 h	95.9	47.2	51 %	
								Koko prosessi	42.2	23.5	44 %	

Liite I

2(3)

Suodatusdata									Brix	Syöttö	Per	retentio
Ultrasuodatus									1 h	15.7	14.8	6 %
Liuos 2 membraani1									4 h	16.4	15.0	9 %
Puhtaan veden vuot									Koko prosessi	16.7	15.5	7 %
	Bar	°C	g/min	kg/m²h	kg/m²hbar	Per[kg]	MRF					
Ennen suodatusta									Väri	Syöttö	Per	retentio
	5 min	1.0	50.4	172.3	114.9	111.5						
	10 min	1.0	50.5	180.3	120.2	117.8						
	15 min	1.0	50.5	180.1	120.1	117.7						
	20 min	1.0	50.5	167.3	111.5	109.3						
Suodatuksen jälkeen									1 h	2730.0	1720.0	37 %
	5 min	1.0	50.3	159.3	106.2	103.1						
	10 min	1.0	50.4	162.2	108.1	105.0						
	15 min	1.0	50.4	164.4	109.6	107.5						
	20 min	1.0	50.4	169.1	112.7	110.5						
Pesun jälkeen									4 h	2380.0	1840.0	23 %
0,5 % 15+15 min									Koko prosessi	5500.0	4700.0	15 %
	5 min	1.0	50.3	166.1	110.7	107.5						
	10 min	1.0	50.4	168.0	112.0	109.8						
	15 min	1.0	50.4	172.3	114.9	112.6						
	20 min	1.0	50.4	176.8	117.9	114.4						
Ultrasuodatus									Sameus	Syöttö	Per	retentio
	0 h	1.0	59.6	102.9	68.6	67.3	0.1	1.0				
	1 h	1.0	59.5	108.6	72.4	70.3	6.4	1.1	1 h	400.0	9.0	98 %
	2 h	1.1	59.6	105.3	70.2	66.2	13.3	1.1	4 h	198.2	23.6	88 %
	3 h	1.0	59.6	100.1	66.7	64.8	18.6	1.2	Koko prosessi	123.8	108.8	12 %
	4 h	1.1	59	105.0	70.0	65.4	24.3	1.3				
	4.5 h	1.1	59.5	106.3	70.9	66.2	25.1	1.3	UV (280nm)	Syöttö	Per	retentio
	20.25 h	1.0	59.5	37.5	25.0	24.8	118.9	24.5	1 h	0.5	0.3	39 %
	20.5 h	1.0	59.5	37.9	25.3	24.3	119.4	27.1	4 h	0.4	0.3	32 %
	20.66 h						119.5	27.7	Koko prosessi	0.4	0.4	-4 %
									Maltoosi	Syöttö	Per	retentio
									1 h	79.3	95.4	-6 %
									4 h	98.8	94.6	4 %
									Koko prosessi	82.9	91.1	-10 %
									Glukoosi	Syöttö	Per	retentio
									1 h	5.4	10.0	-13 %
									4 h	8.7	10.8	-25 %
									Koko prosessi	13.3	12.3	8 %
									Fruktoosi	Syöttö	Per	retentio
									1 h	2.4	2.8	-11 %
									4 h	3.3	3.5	-7 %
									Koko prosessi	3.1	3.3	-7 %
									Muut	Syöttö	Per	retentio
									1 h	69.9	39.1	44 %
									4 h	53.3	41.1	23 %
									Koko prosessi	67.7	48.3	29 %

Liite II

1(4)

Suodatusdata									Brix	Syöttö	Per	retentio
Nanosuodatus									1 h	16.0	5.0	69 %
Liuos 1 membraani2									25 h	10.1	1.0	90 %
Puhtaan veden vuot		Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar	Per[kg]	MRF	Diasuodatus	15.5	1.9	88 %
Ennen suodatusta	5 min	10.1	50.8	725.2	402.9	39.7			Väkevöinti	10.0	1.1	89 %
	10 min	10.1	50.9	729.5	405.3	40.0			Väri			
	20 min	10.2	50.9	728.8	404.9	39.6			Syöttö			
	30 min	10.3	51.0	730.8	406.0	39.4			Per			
Suodatuksen jälkeen	5 min	10.1	50.4	172.4	95.8	9.5			retentio			
	10 min	10.1	50.5	180.8	100.4	9.9			1 h	4170.0	216.0	95 %
Pesun jälkeen	5 min	10.2	50.0	241.4	134.1	13.1			25 h	3600.0	100.0	97 %
0,1 % 15+15 min	10 min	10.1	50.4	243.4	135.2	13.4			Diasuodatus	3168.0	615.0	81 %
	20 min	10.0	50.6	235.6	130.9	13.1			Väkevöinti	4360.0	88.0	98 %
Pesun jälkeen	5 min	10.1	50.5	276.5	153.6	15.2			Sameus			
0,2 % 15+15 min	10 min	10.2	50.9	280.4	155.8	15.3			Syöttö			
	20 min	10.2	51.0	275.5	153.1	15.0			Per			
Pesun jälkeen	5 min	10.1	50.0	447.0	248.3	24.5			retentio			
0,5 % 15+15 min	10 min	10.1	50.6	437.0	242.8	24.0			1 h	583.5	1.5	100 %
	20 min	10.3	50.8	438.8	243.8	23.8			25 h	220.5	1.1	99 %
Pesun jälkeen	5 min	10.2	50.2	519.0	288.3	28.3			Diasuodatus	50.0	3.4	93 %
0,5 % 30+30 min	10 min	10.1	50.5	506.2	281.2	28.0			Väkevöinti	33.9	3.3	90 %
	20 min	10.2	50.6	500.5	278.1	27.4						
Diasuodatus	0 h	10.2	59.8	30.8	17.1	1.7	0.0	1.0	UV (280nm)			
	0.3 h	10.1	60.4	26.7	14.8	1.5	0.6	1.0	Syöttö			
	0.66 h	10.1	60.5	24.0	13.3	1.3	1.0	1.0	Per			
	1 h	10.0	60.5	21.2	11.8	1.2	1.4	1.0	retentio			
	19.5 h	10.1	59.9	37.6	20.9	2.1	15.4	1.0	Maltoosi			
	23.5 h	9.7	59.7	49.7	27.6	2.8	28.0	1.0	Syöttö	109.7	26.6	76 %
	24.5 h	9.7	60.0	49.9	27.7	2.9	30.8	1.0	Per	64.8	4.1	94 %
	25 h	9.7	60.6	47.7	26.5	2.7	31.7	1.0	Diasuodatus	115.2	10.0	91 %
	41 h	9.9	60.8	9.1	5.1	0.5	52.4	1.0	Väkevöinti	70.3	3.7	95 %
	h	9.8	60.0	62.8	34.9	3.6	53.7	1.0				
	42 h	10.2	60.5	64.7	35.9	3.5	54.6	1.0	Glukoosi			
	43 h	10.2	60.7	56.3	31.3	3.1	58.5	1.0	Syöttö	10.4	11.1	-7 %
	44 h	10.1	60.7	55.0	30.6	3.0	61.7	1.0	Per	3.1	1.8	42 %
	45 h	10.1	60.7	51.6	28.7	2.8	65.2	1.0	Diasuodatus	13.3	4.1	69 %
	46 h	10.0	60.7	48.6	27.0	2.7	68.1	1.0	Väkevöinti	0.0	0.4	0 %
	47 h	10.0	60.7	46.6	25.9	2.6	71.2	1.0				
	48 h	10.0	60.7	45.8	25.4	2.5	73.9	1.0	Fruktoosi			
	49 h	10.0	60.7	46.2	25.7	2.6	76.8	1.0	Syöttö	2.8	2.8	1 %
	49.66 h	10.1	60.0	53.3	29.6	2.9	79.2	1.0	Per	0.9	0.5	52 %
Väkevöintisuodatus	0 h	20.0	60.7	160.3	89.1	4.5	0.0	1.0	Diasuodatus	3.1	1.2	60 %
	0.2 h	19.7	60.7	157.5	87.5	4.4	1.6	1.0	Väkevöinti	0.3	0.3	17 %
	17.5 h	19.9	60.7	8.1	4.5	0.2	27.2	2.7				
									Muut			
									Syöttö			
									Per			
									retentio			
									1 h	37.1	9.5	74 %
									25 h	32.2	3.6	89 %
									Diasuodatus	23.5	3.7	84 %
									Väkevöinti	29.4	6.7	77 %

Liite II

2(4)

Suodatusdata								Brix	Syöttö	Per	retentio	
Nanosuodatus 2								1 h	14.5	2.5	83 %	
Liuos 1 membraani3								2 h	14.5	1.85	87 %	
Puhtaan veden vuot								3 h	14.2	1.6	89 %	
	Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar	Per[kg]	MRF	21 h	13.4	0.8	94 %	
Alkuperäinen vesivuo (5 bar, 7,5 bar, 10 bar)	5 min	5	45.1	53.8	89.6	17.9		Diasuodatus	15.5	1.2	92 %	
	10 min	5	45.0	53.8	89.7	17.9		Väkevöinti	13	0.7	95 %	
	5 min	7.52	45.0	77.6	129.3	17.2						
	10 min	7.51	45.0	77.7	129.4	17.2		Väri	Syöttö	Per	retentio	
	5 min	10.1	45.0	98.7	164.5	16.3		1 h	3501	87	98 %	
Pesun jälkeen (5 bar, 7,5 bar, 10 bar)	10 min	10	45.0	99.6	166.0	16.6		2 h	3460	63	98 %	
	5 min	5	45.1	49.0	81.7	16.3		3 h	3450	52	98 %	
	10 min	5.1	45.1	49.6	82.7	16.2		21 h	5080	28	99 %	
	5 min	7.5	45.1	72.5	120.8	16.1		Diasuodatus	3168	33	99 %	
	10 min	7.5	45.0	72.8	121.3	16.2		Väkevöinti	7500	26	100 %	
Suodatuksen jälkeen (5 bar, 7,5 bar, 10 bar)	5 min	5.1	45.0	43.3	72.2	14.2						
	10 min	5	45.0	42.7	71.2	14.2		Sameus	Syöttö	Per	retentio	
	5 min	7.51	45.1	62.8	104.7	13.9		1 h	23.7	0.2	99 %	
	10 min	7.52	45.1	62.2	103.7	13.8		2 h	18.4	0.2	99 %	
	5 min	10.1	45.1	80.0	133.3	13.2		3 h	20.6	0.2	99 %	
Pesun jälkeen (5 bar, 7,5 bar, 10 bar)	10 min	10.1	45.2	78.5	130.8	13.0		21 h	99.4	0.2	100 %	
	5 min	5.1	45.0	43.5	72.5	14.2		Diasuodatus	50.0	0.2	100 %	
	10 min	5	45.0	44.1	73.5	14.7		Väkevöinti	176.0	0.4	100 %	
	5 min	7.51	45.1	63.6	106.0	14.1						
	10 min	7.52	45.1	63.2	105.3	14.0		UV-280nm	Syöttö	Per	retentio	
Diasuodatus	5 min	10.1	45.1	81.7	136.2	13.5		1 h	0.6	0.2	67 %	
	10 min	10.1	45.2	81.5	135.8	13.4		2 h	0.6	0.1	79 %	
	0 h	10.2	45.0	8.0	13.3	1.3	0.0	1.0	3 h	0.6	0.1	83 %
	1 h	15.0	45.0	17.4	29.0	1.9	0.3	1.0	21 h	0.6	0.0	95 %
	2 h	20.2	45.1	28.6	47.7	2.4	1.3	1.0	Diasuodatus	0.9	0.2	82 %
	3 h	20.2	45.1	28.6	47.7	2.4	2.7	1.0	Väkevöinti	0.7	0.0	98 %
	4.5 h	20.1	45.2	29.7	49.5	2.5	5.3	1.0				
	6.5 h	20.0	45.2	30.3	50.5	2.5	9.2	1.0	Maltoosi	Syöttö	Per	retentio
	21 h	20.2	45.2	25.0	41.7	2.1	36.3	1.0	1 h	91.3	12.5	86 %
	22.5 h	20.2	45.0	25.0	41.7	2.1	38.4	1.0	2 h	93.0	5.7	94 %
23.6 h	20.2	46.0				40.1	1.0	3 h	95.8	4.3	96 %	
Väkevöintisuodatus	0 h	30.0	45.0	37.2	62.0	2.1	0.0	1.0	21 h	86.4	2.6	97 %
	1.2 h	30.1	45.0	30.6	51.0	1.7	2.3	1.1	Diasuodatus	122.4	3.1	97 %
	2.4 h	30.1	45.0	24.9	41.5	1.4	4.2	1.3	Väkevöinti	90.8	2.4	97 %
	4 h	30.3	45.0	18.3	30.5	1.0	6.4	1.6				
	5 h	30.2	46.0	15.3	25.5	0.8	7.3	1.7	Glukoosi	Syöttö	Per	retentio
	5.3 h	30.1	46.0				7.5	1.7	1 h	13.0	10.0	23 %
								2 h	11.3	6.9	39 %	
								3 h	13.2	6.1	53 %	
								21 h	5.0	2.1	57 %	
								Diasuodatus	18.1	3.4	81 %	
								Väkevöinti	4.4	1.7	62 %	
								Fruktoosi	Syöttö	Per	retentio	
								1 h	2.5	2.1	15 %	
								2 h	2.4	1.4	40 %	
								3 h	2.6	1.2	52 %	
								21 h	1.0	0.4	59 %	
								Diasuodatus	3.2	0.7	79 %	
								Väkevöinti	0.9	0.4	60 %	
								Muut	Syöttö	Per	retentio	
								1 h	38.3	0.4	99 %	
								2 h	38.3	4.4	89 %	
								3 h	30.4	4.3	86 %	
								21 h	41.6	2.8	93 %	
								Diasuodatus	11.3	4.8	58 %	
								Väkevöinti	33.9	2.6	92 %	

Liite II

4(4)

Suodatusdata								Brix	Syöttö	Per	retentio		
Nanosuodatus 4								2 h	13.5	0.9	93 %		
Liuos 3 membraani 3								17 h	12.5	0.5	96 %		
Puhtaan veden vuot		Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar	Per[kg]	MRF	Diasuodatus	14.4	0.5	97 %	
Ennen suodatusta		5 min	5	45.1	53.8	89.6	17.9		Väkevöinti	12.5	0.5	96 %	
(5 bar, 7,5 bar, 10 bar)		10 min	5	45.0	53.8	89.7	17.9		Väri	Syöttö	Per	retentio	
		5 min	7.52	45.0	77.6	129.3	17.2		2 h	1570.0	15.0	99 %	
		10 min	7.51	45.0	77.7	129.4	17.2		17 h	2320.0	10.0	100 %	
		5 min	10.1	45.0	98.7	164.5	16.3		Diasuodatus	1090.0	17.0	98 %	
		10 min	10	45.0	99.6	166.0	16.6		Väkevöinti	1630.0	7.0	100 %	
Suodatuksen jälkeen		5 min	5	45.1	44.1	73.5	14.7		Sameus	Syöttö	Per	retentio	
(5 bar, 7,5 bar, 10 bar)		10 min	5.1	45.1	45.0	75.0	14.7		2 h	73.9	0.2	100 %	
		5 min	7.5	45.1	65.8	109.7	14.6		17 h	162.5	0.3	100 %	
		10 in	7.5	45.0	66.5	110.8	14.8		Diasuodatus	28.3	0.5	98 %	
		5 min	10.1	45.0	85.2	142.0	14.1		Väkevöinti	138.0	0.1	100 %	
		10 min	10	45.0	84.8	141.3	14.1		UV (280nm)	Syöttö	Per	retentio	
Pesun jälkeen		5 min	5.1	45.0	47.9	79.8	15.7		2 h	0.3	0.0	89 %	
0,1 % 15+15 min		10 min	5	45.0	48.6	81.0	16.2		17 h	0.3	0.0	93 %	
(5 bar, 7,5 bar, 10 bar)		5 min	7.51	45.1	70.0	116.7	15.5		Diasuodatus	0.4	0.0	91 %	
		10 min	7.52	45.1	70.2	117.0	15.6		Väkevöinti	0.3	0.0	94 %	
		5 min	10.1	45.1	90.3	150.5	14.9		Maltoosi	Syöttö	Per	retentio	
		10 min	10.1	45.2	90.7	151.2	15.0		2 h	79.7	2.4	97 %	
Diasuodatus		0 h	20.0	45.0	34.0	56.7	2.8	0.0	1.0	17 h	82.0	1.8	98 %
		1.5 h	20.1	45.0	33.2	55.3	2.8	2.9	1.0	Diasuodatus	84.9	2.3	97 %
		2 h	20.1	45.0	33.6	56.0	2.8	4.1	1.0	Väkevöinti	89.4	2.0	98 %
		17.25 h	20.7	45.0	35.2	58.7	2.8	35.7	1.0	Glukoosi	Syöttö	Per	retentio
		18 h	20.3	46.0	34.5	57.5	2.8	37.0	1.0	2 h	2.4	1.2	51 %
		19 h	20.3	46.0	34.8	58.0	2.9	39.2	1.0	17 h	1.0	0.6	46 %
		19.5 h	20.0	46.0				40.0	1.0	Diasuodatus	0.0	0.9	0 %
Väkevöintisuodatus		0 h	20.0	45.0	43.4	72.3	3.6	0.0	1.0	Väkevöinti	1.4	0.5	0 %
		0.5 h	20.1	45.0	49.1	81.8	4.1	1.1	1.1	Fruktoosi	Syöttö	Per	retentio
		1 h	20.1	45.0	44.6	74.3	3.7	2.5	1.2	2 h	0.0	0.3	0 %
		2h	20.7	45.0	37.1	61.8	3.0	4.9	1.3	17 h	0.0	0.1	0 %
		3 h	20.3	46.0	30.6	51.0	2.5	6.8	1.5	Diasuodatus	0.0	0.1	0 %
		4 h	20.3	46.0	24.5	40.8	2.0	8.3	1.8	Väkevöinti	0.3	0.1	60 %
		4.1 h		46.0				8.5	1.8	Muut	Syöttö	Per	retentio
										2 h	52.9	5.2	90 %
										17 h	42.0	2.5	94 %
										Diasuodatus	59.1	2.7	95 %
										Väkevöinti	34.0	1.9	94 %

Suodatusdata						
Nanosuodatus, pH-käsitellyt diasuodatuksen permeaatit						
Liuos 1 membraani 2						
		Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar
pH 5,02	30 min	2.8	59.8	51.1	85.2	31.0
pH 6.45	30 min	2.7	59.9	52.1	86.8	31.9
pH 8.0	30 min	2.8	59.9	51.1	85.2	30.4
pH 9.5	30 min	2.9	59.9	51.5	85.8	30.1
Retentiot						
pH 5,02		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	263.1	184.9	30 %		
Maltoosi	g/L	10.0	4.4	56 %		
Glukoosi	g/L	4.1	2.6	37 %		
Fruktoosi	g/L	1.2	0.7	39 %		
pH 6.45		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	237.8	185.3	22 %		
Maltoosi	g/L	9.4	5.7	39 %		
Glukoosi	g/L	2.8	3.1	-10 %		
Fruktoosi	g/L	1.0	1.0	5 %		
pH 8.0		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	216.2	186.5	14 %		
Maltoosi	g/L	9.6	7.3	24 %		
Glukoosi	g/L	3.7	3.6	5 %		
Fruktoosi	g/L	1.1	1.1	5 %		
pH 9.5		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	217.0	199.8	8 %		
Maltoosi	g/L	9.4	8.6	8 %		
Glukoosi	g/L	4.1	4.0	3 %		
Fruktoosi	g/L	1.0	1.0	0 %		

Suodatusdata						
Nanosuodatus, pH-käsitellyt diasuodatuksen permeaatit						
Liuos 2 membraani 3						
		Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar
pH 3.96	30 min	8.8	45.1	50.8	84.7	9.6
pH 6.47	30 min	8.3	45.0	51.1	85.2	10.3
pH 7.96	30 min	7.5	45.2	52.2	87.0	11.7
pH 9.46	30 min	6.9	45.0	50.7	84.5	12.2
Retentiot						
pH 3.96		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	288.3	152.1	47 %		
Maltoosi	g/L	2.8	0.2	92 %		
Glukoosi	g/L	3.8	1.5	60 %		
Fruktoosi	g/L	0.9	0.4	55 %		
pH 6.47		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	248.4	144.7	42 %		
Maltoosi	g/L	2.8	0.2	91 %		
Glukoosi	g/L	3.5	1.8	50 %		
Fruktoosi	g/L	0.9	0.5	49 %		
pH 7.96		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	248.3	151.4	39 %		
Maltoosi	g/L	2.7	0.4	84 %		
Glukoosi	g/L	3.6	2.4	33 %		
Fruktoosi	g/L	0.9	0.6	29 %		
pH 9.46		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	252.8	184.2	27 %		
Maltoosi	g/L	2.7	0.8	71 %		
Glukoosi	g/L	3.8	2.9	24 %		
Fruktoosi	g/L	0.9	0.7	26 %		

Suodatusdata						
Nanosuodatus, pH-käsiteltyt diasuodatuksen permeaatit						
Liuos 3 membraani 3						
		Bar	°C	g/min	kg/m ² h	kg/m ² hbar
pH 4.25	30 min	7.1	45.0	52.0	86.7	12.3
pH 6.65	30 min	6.4	45.1	52.4	87.3	13.6
pH 8.06	30 min	5.6	45.0	52.2	87.0	15.6
pH 9.49	30 min	5.0	45.1	51.5	85.8	17.1
Retentiot						
pH 4.25		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	87.9	41.2	53 %		
Maltoosi	g/L	2.1	0.2	90 %		
Glukoosi	g/L	0.8	0.4	56 %		
Fruktoosi	g/L	0.2	0.1	47 %		
pH 6.65		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	69.3	38.4	45 %		
Maltoosi	g/L	1.7	0.3	82 %		
Glukoosi	g/L	0.7	0.4	37 %		
Fruktoosi	g/L	0.1	0.1	51 %		
pH 8.06		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	72.8	38.4	47 %		
Maltoosi	g/L	1.7	0.5	69 %		
Glukoosi	g/L	0.7	0.5	22 %		
Fruktoosi	g/L	0.1	0.1	65 %		
pH 9.49		Syöttö	Per	retentio		
Typpi	mg/L	70.9	45.6	36 %		
Maltoosi	g/L	1.8	0.8	57 %		
Glukoosi	g/L	0.7	0.6	11 %		
Fruktoosi	g/L	0.1	0.1	45 %		