

Mikroaaltojen ja kryokonsentraation hyödynnettävyys teollisissa prosesseissa KryoMikro -hanke

1.8.2017 – (31.12.2019) 30.4.2020

Loppuraportti



EURA 2014/5103/09 02 01 01/2017/POPELY

Hankekoodi: A72894

Pohjois-Pohjanmaan elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020



Kajaanin Yliopistokeskus
Kajaani University Consortium



OULUN
YLIOPISTO

Mari Jaakkola & Marianne Mäki
Oulun yliopisto, Mittaustekniikan yksikkö
Kehräämöntie 7, 87400 Kajaani

Sisällysluettelo

Hankkeen taustaa	3
Hankkeen tavoitteet	4
Hankkeen toteutus	4
Tulokset	5
TP1. Taustatiedon hankkiminen	5
TP 2. Kryokonsentraatiosovellusten tutkiminen erilaisilla teollisuusnäytteillä	6
Kryokonsentraatiotekniikoiden valinta	6
Oluen konsentroidi	9
Heraproteiiniiretentaatin väkevöinti	9
Luonnontuotteiden konsentroidi	9
Regeneroidun jäteveden konsentroidi	11
TP 3. Mikroaalto-tekniikan soveltuvuuden tutkiminen teollisuusnäytteillä	11
Nokkosen mikrobiologisen laadun parantaminen	11
Mustikanlehden säilyvyyden parantaminen	12
TP 4. Analytiikan kehittäminen prosessointitekniikoiden toimivuuden tutkimiseen ja näytteiden laadun määrittämiseen	12
TP 5. Prosessin skaalautuvuus, kannattavuus ja tekniset ratkaisut mikroalto- ja kryokonsentraatiotekniikan teolliseen hyödyntämiseen	13
TP 6. Hankkeen tiedotus	15
Yhteenveto ja hankkeen jatkuvuus	16

Hankkeen taustaa

Hankkeessa tutkittiin kahden Suomen prosessiteollisuudessa hyödyntämättömän tekniikan, kryokonsentraation ja mikroaaltokäsittelyn, soveltuvuutta elintarvikkeiden ja luonnontuotteiden prosessointiin, sekä kaatopaikan suotovedestä regeneroidun veden käsittelyyn.

Mikroaaltojen hyödyntäminen

Mikroaaltouuni löytyy lähes jokaisesta kotitaloudesta, sillä tekniikka on nopea, yksinkertainen ja kustannustehokas. Lämmityksen lisäksi tekniikkaa voi käyttää monipuolisesti erilaisissa teollisissa prosesseissa: kuivaukseen, uuttoon, kypsennykseen, pastörintiin, sterilointiin sekä entsyymien nopeaan deaktivointiin. Tässä hankkeessa pääasiallinen mielenkiinto mikroaaltojen hyödyntämisessä oli laadun parantaminen vähentämällä entsyymiaktiivisuutta tai mikrobin määrää.

Mikrobiologinen laatu on tärkeä turvallisuustekijä elintarvikkeena käytettävälle tuotteelle sekä elintarvikkeiden tuotantoketjun raaka-aineille. Suomen sääolosuhteet ovat otolliset homeitiöiden säilymiselle, mikä hankaloittaa erityisesti kuivattujen raaka-aineiden tuotteistamista. Etenkin yrttien jalostukseen kaivataan menetelmää, jolla kuivatun tuotteen mikrobiologinen laatu saadaan raja-arvojen mukaiseksi ja tuotteen laatu säilytettyä. Mikrobit saadaan tehokkaasti eliminoitua esimerkiksi höyrysteriloinnilla, mutta ikävä kyllä samalla usein heikkenee myös tuotteen laatu, kuten maku ja koostumus.

Mikroaaltotekniikalle on luonnonaine- ja elintarvikeapplikaatioiden lisäksi olemassa ympäristösovelluksia, joissa sitä hyödynnetään veden ja ilman (kaasufaasi) puhdistukseen. Mikroaalloilla voidaan tuhota orgaanisia myrkkijä sekä mikro-organismeja jätevedestä. Mikroaaltokäsittelyllä on mahdollista steriloida näytteitä, ja eliminoida entsyymitoimintaa, mutta sitä ei ole tietomme mukaan tutkittu suomalaisten tuotteiden prosessoinnissa.

Kryokonsentroidi

Elintarvikkeiden ja luonnontuotteiden prosessoinnissa käytetään usein korkeaa lämpötilaa yhdistettynä alipaineeseen veden vähentämiseksi ja liukoisten aineiden rikastamiseksi tuotteessa. Lämpöaltistus kuitenkin tuhoaa aromiaineita, vitamiineja ja muita terveysvaikutteisia yhdisteitä heikentäen siten tuotteen vaikuttavuutta ja laatua. Kryokonsentraatio (pakkaskonsentroidi) on prosessi, joka tapahtuu luonnostaan vesiliuoksen jäätyessä: puhdas vesi kiteytyy ensin ja sulaan osaan konsentroituvat liuoksessa olevat vesiliukoiset yhdisteet, kuten suolat, vitamiinit, proteiinit ja aromaattiset yhdisteet. Koska konsentroituminen tapahtuu alhaisessa lämpötilassa, kaikki raaka-aineessa olevat luonnolliset yhdisteet säilyvät hyvin ja konsentraatista saadaan näin erityisen korkealaatuista. Kryokonsentraatiotekniikkaa on sovellettu mm. panimoteollisuudessa sekä hedelmämeijun konsentroinnissa.

Elintarvikesovellusten lisäksi kryokonsentraatiotekniikkaa on tutkittu jätevesien puhdistuksessa. Tekniikka mahdollistaa suolojen, kuten sulfaatin, vähentämisen vesimassasta, sekä ravinteiden rikastamisen esimerkiksi esipuhdistetusta jätevedestä.

Kryokonsentraatiossa väkevöidään laimeita vesipitoisia näytteitä, eikä tarkoituksena ole valmistaa kuivattuja lopputuotteita kuten kylmäkuivauksessa (lyofilisaatio), jossa jäätynyt näyte kuivataan sublimaatiolla alhaisessa ilmanpaineessa. Nämä kaksi teknologiaa poikkeavat siis toisistaan sekä tavoitteen että laitteiston kannalta, eikä niitä pidä sekoittaa toisiinsa.

Hankkeen tavoitteet

Hankkeen tavoitteena oli selvittää, voidaanko kryokonsentraatiolla ja/tai mikroaaltoprosessoinnilla valmistaa laadun suhteen parempia ja arvokkaampia tuotteita luonnontuote- ja elintarvikealalle, sekä kaatopaikan ravinnepitoisen suodosveden rikastamiseen ja hygienisointiin, jolloin sitä voitaisiin mahdollisesti hyödyntää lannoitekäytössä. Lisäksi tavoitteena oli mahdollistaa yritysten uusien teknologioiden käyttöönotto tutkimalla prosessien toimivuutta yritysten näytteillä sekä selvittää millä aloilla menetelmien käyttö olisi prosessien tehokkuuden ja kustannusten kannalta kannattavaa.

Kryokonsentraatio- ja mikroaaltotekniikoiden hyödyntämismahdollisuuksia tutkittiin erilaisissa kotimaisissa bioalan yrityksissä, kuten elintarvikkeiden, lisäravinteiden, ja luonnonkasvien prosessoinnissa, sekä kaatopaikan suodosvedestä regeneroidun veden steriloinnissa. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää tutkittavan prosessoinnin vaikutusta yritysten tuotteiden laatuun ja ominaisuuksiin (mm. kemiallinen koostumus), sekä mahdollisuuksien mukaan selvittää uuden prosessitekniikan investointihintaa ja käyttökustannuksia.

Lisäksi hankkeen tavoitteena oli tukea uusien kryokonsentraatio- ja mikroaaltoprosessointimenetelmien laiteprototyyppien kehitystä. Hankkeessa pohdittiin alustavasti mahdollisuuksia uusien kryokonsentraatioteknologiaa hyödyntävien prosessilaitteiden valmistukseen.

Hankkeen toteutus

Hankkeen toteuttaja oli Oulun yliopiston Kajaanissa toimiva Mittaustekniikan yksikkö (MITY), ja rahoittajana Pohjois-Pohjanmaan ELY-keskus (Kainuu). Hanke toteutettiin tiiviissä yritysyhteistyössä kuuden organisaation kanssa: Tornion Panimo Oy (Sangen Oy), Kuusamon Juusto Oy, Ärmätti Oy, Idea Nature Oy, Mesiäinen Oy ja Kainuun jätehuollon kuntayhtymä / Ekokymppi. Yritysten rooli oli 1) osallistua hankkeen rahoitukseen, 2) toimittaa raaka-aineita prosessointiin, 3) tuoda asiantuntemusta oman alan prosessointitarpeista ja -mahdollisuuksista, 4) osallistua hankkeen ohjausryhmän työskentelyyn. Yritysten aktiivinen osallistuminen oli välttämätöntä hankkeen toteutukselle.

Hankkeessa selvitettiin kryokonsentraation ja mikroaaltotekniikan soveltuvuutta suomalaisten yritysten teolliseen prosessointiin seuraavilla tehtäväkokonaisuuksilla:

TP 1. Taustatiedon hankkiminen ja perehtyminen mikroaaltotekniikan ja kryokonsentraation teollisuussovelluksiin

TP 2. Kryokonsentraatiosovellusten tutkiminen erilaisilla teollisuusnäytteillä

TP 3. Mikroaaltotekniikan soveltuvuuden tutkiminen teollisuusnäytteillä

TP 4. Analytiikan kehittäminen prosessointitekniikoiden toimivuuden tutkimiseen ja näytteiden laadun määrittämiseen

TP 5. Prosessin skaalautuvuus, kannattavuus ja tekniset ratkaisut mikroaalto- ja kryokonsentraatiotekniikan teolliseen hyödyntämiseen erityisesti arktisissa olosuhteissa

TP 6. Hankkeen hallinnointi, raportointi ja tiedotus

Prosessoitavat näytteet ja prosessoinnin tavoite:

- Panimoteollisuus: oluen konsentrointi, aromiaineiden ja etanolin rikastaminen kryokonsentraatiolla
- Juustola: heraproteiinikonsentraatin väkevöinti kryokonsentraatiolla
- Luonnontuotteet (mustikanlehti, nokkonen, marjamehut, mahla): aktiiviaineiden rikastaminen kryokonsentraatiolla, sekä mikrobiologisen laadun parantaminen (nokkonen) ja aktiiviaineiden säilyttäminen (mustikanlehden entsyymiaktiivisuuden vähentäminen) mikroaaltokäsittelyllä
- Kaatopaikan suotovedestä prosessoitu regenerointivesi: nitraattipitoisen veden väkevöinti kryokonsentraatiolla ja nitraattikonsentraatin sterilointi mikroaaltokäsittelyllä.



ekokymppi



Tulokset

TP1. Taustatiedon hankkiminen

Mikroaaltoteknologialla ei ole Suomessa sovelluksia sterilointiin ja näytteiden laadun parantamiseen, vaikka tekniikan teollisuuskäytön ennustetaan yleistyvän ja kaupallisia teollisuusmittakaavan laitteistoja myydään mm. Kiinassa, Yhdysvalloissa ja myös Euroopassa. Esimerkiksi Italiassa on erilaisia mikroaaltotekniikkaan perustuvia laitteita valmistava yritys, Microwave Technology, LTD. Kyseisessä yrityksessä toteutettiin KryoMikro -hankkeen mikroaaltokuivaukseen liittyvä pilotointi, joka on tarkemmin kuvattu kohdassa TP5.

Teollisia ratkaisuja kryokonsentraation hyödyntämiseen ympäristösovelluksissa esim. veden ja ilman puhdistukseen on myös vähän, vaikka kryokonsentraatiota onkin käytetty esikäsitteilynä myrkyllisen veden puhdistusprosessissa Saksassa v. 2001.¹

Kryokonsentraatiosta löytyy tutkimuksia erityisesti hedelmämehujen konsentrointiin liittyen, myös meijeriteollisuuden näytteistä löytyy muutamia julkaisuja^{2 3}. Näiden julkaisujen perusteella hedelmämehujen konsentrointi on helpompaa kuin rasvaa sisältävien näyteteiden, kuten maidon, rikastaminen. Lisäksi on havaittu, että proteiinipitoisuuden noustessa viskositeetti kasvaa, jolloin muodostuvien jääkiteiden kasvu hidastuu.

Yllättävää kyllä oluen kryokonsentraatiotäkevöintiin ei löydy tieteellisiä julkaisuja, vaikka konsentraatiotekniikkaa on hyödynnetty panimoteollisuudessa.

¹ Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 5, 485-488.

² Aider & Halleux (2009): Review Cryoconcentration technology in the bio-food industry: Principles and applications (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643808002181>)

³ Aider et al. (2007): Whey cryoconcentration and impact on its composition (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877407000738>)

Lappeenrannan-Lahden yliopistossa (LUT) on ollut kaksi hanketta jätevesien kryokonsentraatioavusteiseen puhdistukseen liittyen:

- WINICE-hanke 01/2015 – 12/2017 (Suomen akatemia, ARKTIKO): jätevesien puhdistaminen luonnollisella jäädytyksellä
- JÄPÄ-hanke 01/2017 – 03/2019 (Business Finland, TUTLI): pilot-mittaluokan jäädytyskiteytyslaitteiston kehittäminen jätevedenpuhdistukseen

JÄPÄ -hankkeessa LUT rakensi pilot -mittaluokan demonstraatiolaitteen, jolla on mallinnettu jäteveden puhdistusta keskittyen erityisesti puhtaan vesijakeen ominaisuuksiin. Sen sijaan prosessissa jäävää konsentraattia ei hankkeessa tutkittu. KryoMikro-hankkeen työntekijät sekä Ekokympin edustaja vierailivat LUT:ssa kesällä 2019 tutustumassa LUT:n kryokonsentraatiotutkimukseen ja pilot- laitteistoon (vierailusta kerrottu lisää kohdassa TP5).



KryoMikro -hankkeen työntekijöitä ja yrityksen edustaja vierailivat LUT-laboratoriossa tutustumassa heidän kryokonsentraatiotutkimukseen ja pilot-mittakaavan konsentrintilaitteistoon.

TP 2. Kryokonsentraatiosovellusten tutkiminen erilaisilla teollisuusnäytteillä

Kryokonsentraatiotekniikoiden valinta

Kryokonsentraatio voidaan toteuttaa usealla erilaisella tekniikalla ja laitteistolla. Teollisesti toteutettavaan kryokonsentraatioon on saatavissa jatkuvatoimisia laitteistoja, joissa yleensä muodostuvat jääkiteet poistetaan näytteistä kiteiden muodostumisen jälkeen. Valmiita laitteistoja kryokonsentraation toteuttamiseen ei ole laboratoriomittakaavassa kaupallisesti lainkaan saatavissa, jonka vuoksi konsentroidussa hyödynnettiin alun perin muuhun tarkoitukseen valmistettuja välineitä ja laitteita.

Näytteiden jäädyttämiseen kokeiltiin: jäätelökonetta, jäähilejuomalaite ja tavallista pakastinta, ja jääosan erottamiseen konsentraatista testattiin: sentrifugausta, imusuodatusta ja suoraa fraktion keräystä sulamisen aikana. Alla on kuvattu tarkemmin kukin testattu prosessivaihe.



A) Jäädyttäminen

1. Jäätelökone (Wifa Vanilje XL)

- Automaattinen kompressori
- Jäähdyttää samalla kun sekoittaa
- Näytteestä muodostuu sorbettaa
- Soveltui osalle tutkituista näytteistä



2. Jäähilejuomalaitte (Slushie Maker)

- Lisättävä vettä, suolaa ja jäitä erilliseen säiliöön näytteen jäädyttämiseksi
- Näyte jäätyi astian reunamille
- Konsentroidi ei onnistunut!



3. Umpipakastaminen

- Näyte pakastetaan kokonaan (umpeen)
- Huom! Jäätymisnopeus vaikuttaa jääkiteiden muodostumiseen. Näytteet pakastettiin tavallisessa pakastimessa -18 - -23 °C, jotta se olisi mahdollisimman helposti siirrettävissä pienille yrityksille.
- Valitaan näytteelle soveltuva putki pakastamista varten jään erottamiseksi valittu jatkokäsittely huomioiden



B) Sulatus ja jään erotus nesteosasta – rikasteen erottaminen jääosasta

1. Sentrifuugaus

- Erottaa tehokkaasti jäätyneen osan nestemäisemmästä faasista
- Mahdollista säätää lämpötilaa ja kierrosnopeutta näytetyypin mukaan
- Soveltuu hyvin jatkokäsittelyksi jäätelökoneella prosessoidulle tai kokonaan umpipakastetulle näytteelle
- Vaatii erikoisputken, jossa jääosa saadaan pysymään erillään nesteosasta. Tällaisia valmistettiin alun perin suodattamiseen tarkoitetuista putkista.



2. Imusuodatus

- Alipainesuodatuksella nestemäinen näyte imetään suodatinkalvon läpi jääkisteestä.
- Useimpiin sovelluksiin ei riittävän tehokasta erottumista.



3. Fraktionkeräys sulatuksen aikana

- Kokonaan jäädytetystä näytteestä kerätään talteen sulavia fraktioita
- Yksinkertainen menetelmä, joka ei vaadi erillistä laitteistoa, jos näytteet kerää manuaalisesti
- Automatisoituja fraktion kerääjiä on myös saatavissa
- Tehokas mahanäytteelle, mutta todennäköisesti ei sovellu suurimmalle osalle muun tyyppisistä näytteistä

Kryokonsentraatioprosessi toteutettiin valitsemalla sopiva jäädytys- ja rikasteen erotustekniikoiden yhdistelmä kunkin näytteen käsittelyyn. Konsentroitikäsittelyn jälkeen muodostunutta konsentraattia on mahdollista väkevöidä edelleen toistamalla uudestaan jäädytys- ja erotusprosessi esim. pakastamalla muodostunut rikaste ja sentrifugaamalla siitä taas uusi väkevämpi rikaste. Prosessia voidaan toistaa useampia syklejä, kunnes haluttu väkevyys tai tekniikan mahdollistama maksimiväkevyys on saavutettu.

Alle on koottu yhteen tutkittujen prosessien toimivuus erilaisille näytteille:

Jäätelökone – sentrifugaus:

- oluen konsentroidi onnistuu
- ei toiminut mahlalle ja heraproteiinikonsentraatille, näytteet jäätyivät koneen seinämään

Umpipakastus – sentrifugaus:

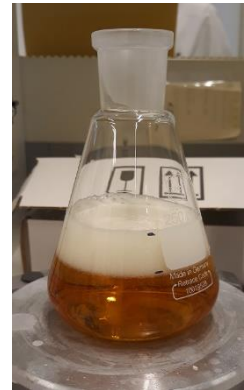
- marjätäysmehujen konsentroidi
- nokkosveden konsentroidi
- lakanlehtiuutteen konsentroidi (toimii lakanlehden vesiuutteelle mutta ei fermentoidulle lakanlehdelle)
- regeneroitu kaatopaikan suodosvesi (ainoastaan tämä menetelmä tutkittu)

Umpipakastus – fraktionkeräys

- mahan konsentroidionnistuu
- tehoton ja hidas muille näytteille

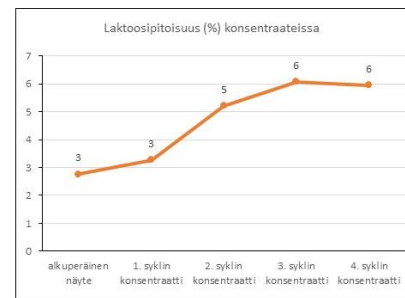
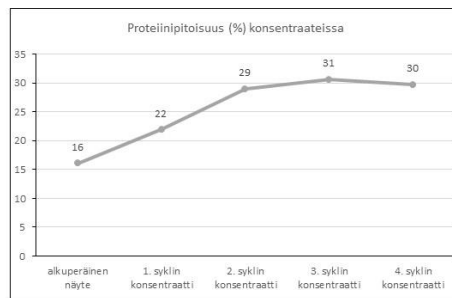
Oluen konsentointi

Jäätelökone yhdistettynä sentrifugaukseen toimi erinomaisesti olutnäytteiden väkevöinnissä. Oluen aromiaineet ja etanolipitoisuus nousivat jopa nelinkertaiseksi alkuperäisestä. Prosessointi oli myös hyvin toistettava, eikä esim. pienet vaihtelut pakastimen lämpötilassa tai suuretkaan erot pakastimessa säilytysajassa ennen rikasteen valmistusta vaikuttaneet konsentroitumiseen.



Heraproteiiniiretentaatin väkevöinti

Heraproteiiniiretentaatti saatiin konsentroitua kahdella konsentrintisyklillä niin että kuiva-aine pitoisuus nousi 25 → 50 °Bx, proteiinit 16 → 30 %. Myös laktoosia määritettiin, sillä joidenkin kirjallisuusviitteiden mukaan laktoosi voisi olla erotettavissa proteiineista jääosaan kryokonsentraatiossa. Tulosten perusteella laktoosia ei kuitenkaan saatu kryokonsentraatiolla erotettua proteiiniosasta, vaan laktoosin poisto vaatii erillisen käsittelyn, mikäli halutaan vähälaktoosista tai laktoositonta lopputuotetta. Alustavien tulosten perusteella laktoosin erotus suodatuksella vaikuttaa lupaavalta esikäsittelymenetelmältä ennen kryokonsentraatiota.

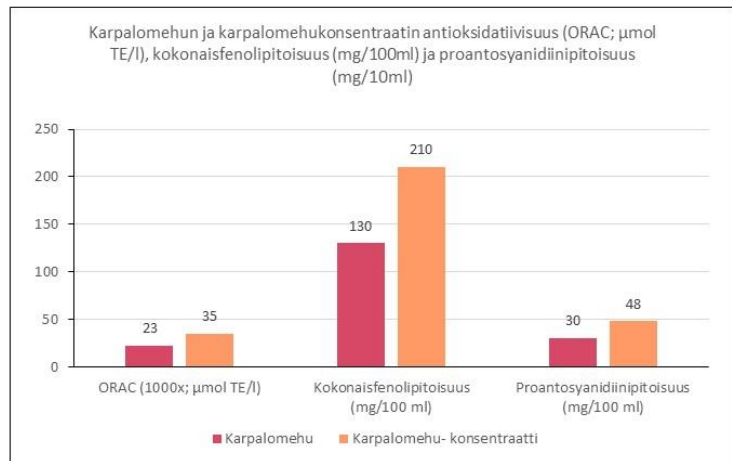
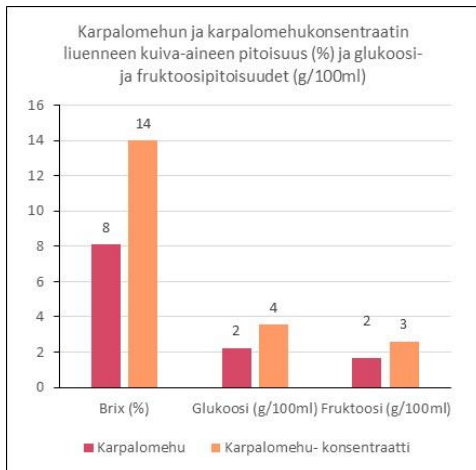


Luonnontuotteiden konsentointi

Marjamehut

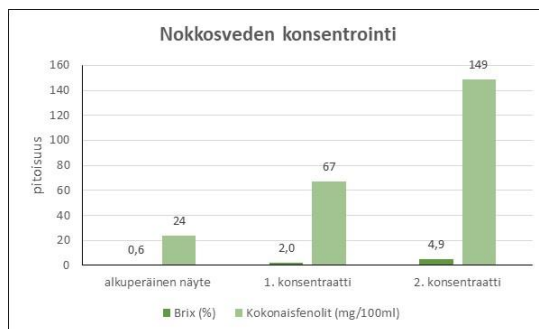
Puolukasta, mustaherukasta ja karpalosta valmistettuja marjatäysmehunäytteitä kryokonsentroidiin pakastamalla ja fuugaamalla. Konsentroidin vaikutusta mehujen laatuun tutkittiin analysoimalla muutoksia näytteiden kokonaismassassa, liukoisen kuiva-aineen (Brix) määrässä, antioksidatiivisuudessa (ORAC) sekä kokonaisfenolien, proantosyanidiinien ja sokereiden (glukoosi, fruktoosi) määrissä. Marjamehunäytteille tehtiin yksi konsentraatiosykli, jolloin analytyttien pitoisuudet nousivat keskimäärin 40-50% verrattuna käsittelemättömään näytteeseen.

Marjatäysmehujen konsentroidinnissa käytettiin ainoastaan yhtä konsentroidintisykliä koska tavoitteena oli mehun lievä väkevöinti. Konsentroidintisyklejä lisäämällä olisi mehuja todennäköisesti saatu väkevöityä huomattavasti enemmän. Alla on esitetty esimerkkinä karpalon prosessoinnissa saatuja tuloksia.



Lakanlehti ja nokkosvesi

Vesiuutetun lakanlehden konsentroidi onnistui hyvin umpipakastus-fuugausmenetelmällä, mutta fermentoidun lakanlehtiutteen konsentroidi ei tällä tekniikalla toiminut. Myös nokkososen prosessoinnin sivuvirtana muodostuvalle nokkosvesinäytteelle kryokonsentroidi toimi hyvin pakastus-fuugausmenetelmällä. Alla esitetty tuloksia nokkosveden konsentroidinnista.



Mahla

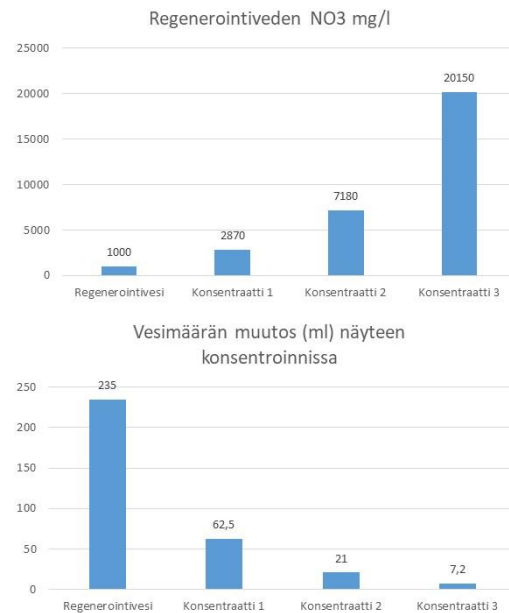
Koivun mahlaa kryokonsentroidtiin 1) pakastamalla ja fuugaamalla, sekä 2) yksinkertaisella menetelmällä keräämällä pakastetun mahlan sulamisvaiheessa mahlaa eri fraktioihin.

Pakastus-fuugaus -menetelmällä mahlan kuiva-aine pitoisuus nousi kahden konsentroidisyklin jälkeen seitsenkertaiseksi ($0,8\text{ }^{\circ}\text{Bx} \rightarrow 5,7\text{ }^{\circ}\text{Bx}$). Yksinkertaisella fraktion keräyksellä mahla konsentroidui yli 10 kertaistesti ($0,8\text{ }^{\circ}\text{Bx} \rightarrow 13,2\text{ }^{\circ}\text{Bx}$).



Regeneroidun jäteveden konsentointi

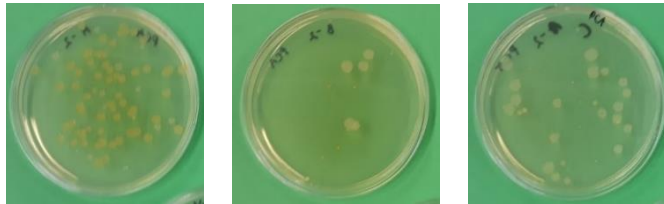
Kainuun jätehuollon kuntayhtymän (Ekokymppi) jätekeskukseen valmistui hankkeen aikana isomman mittakaavan EnviStone puhdistuslaitos nitraattiveden valmistukseen. Regenerointiveden nitraatin rikastamiseen tehtiin kryokonsentraatiokoe pakastus-fuugaus -menetelmällä, kolmella konsentroitisyklillä. Nitraatti rikastui hyvin prosessissa: 0,1% lähtötilanteesta 2% liuokseksi.



TP 3. Mikroaaltotekniikan soveltuvuuden tutkiminen teollisuusnäytteillä

Nokkoson mikrobiologisen laadun parantaminen

Kuivatun nokkosjauheen mikrobiologista laatua ei pystytty parantamaan nokkosjauheen mikroaaltokäsittelyllä. Sen sijaan vesiliuoksessa olevan nokkosjauheen mikroaaltokäsittelyllä mikrobien määrä väheni merkittävästi: 30 sekunnin käsittelyn jälkeen mikrobeja ei enää havaittu näytteessä. Mikroaallot vaikuttavat vesimolekyylien kautta, joten tulos oli looginen. Käytännössä olisikin paras ratkaisu, jos mikroaaltokäsittely olisi mahdollista tehdä tuoreelle nokkoselle heti keruun jälkeen, mieluiten kuivauksen yhteydessä. Italiassa toimiva Microwave Technology -yritys valmistaa erilaisia mikroaaltolaitteistoja teollisuudelle ja saimme mahdollisuuden tutkia mikroaaltokuivauslaitteen toimivuutta nokkoson käsittelyyn. Mikroaaltoavusteinen kuivauspilotti on kuvattu kohdassa TP5.



Mustikanlehden säilyvyyden parantaminen

Mustikanlehden mikroaaltokäsittelyssä klorogeenihapon säilyvyys paranee sekä näytteen fenolisia yhdisteitä tuhoavan ja näytteen laatua heikentävän peroksidaasientsyymien aktiivisuus vähenee mikroaaltokäsittelyssä näytteessä vs. käsittelemätön näyte, kun näytteitä säilytetään huoneen lämmössä.

Mikroaaltokäsittelyssä näytteessä klorogeenihapon pitoisuus oli lähes puolet korkeampi kuin käsittelemättömässä näytteessä. Pidempää säilytystä varten mustikanlehtinäyte tulee kuivata (homehtumisen estämiseksi). Entsyymiaktiivisuus väheni huomattavasti mikroaaltokäsittelyllä, mutta jo pelkkä kuivaus vähensi entsyymiaktiivisuutta verrattuna käsittelemättömään näytteeseen. Kuivauksella ja mikroaaltokäsittelyllä saatiin klorogeenihappo säilymään mustikanlehdessä useita kuukausia.



TP 4. Analytiikan kehittäminen prosessointiteknikoiden toimivuuden tutkimiseen ja näytteiden laadun määrittämiseen

Mikrobiologiset analyysit

Tutkittaessa mikroaaltokäsittelyn vaikutusta luonnontuotteiden (nokkonen) mikrobiologiseen laatuun tarvittiin mikrobiologista analytiikkaa, joten laboratorioon pystytettiin ISO -standardeihin perustuvat menetelmät aerobisten mikro-organismien sekä hiivojen ja homeiden määrittämiseksi. Menetelmiä kehitettiin kuivatun nokkosnäytteen avulla. Hankkeen tavoitteena oli tutkia näytteen laadussa tapahtuvia muutoksia, joten pystytetyillä menetelmillä ei pyritty "absoluuttiseen" tarkkuuteen. Kun tarvittiin

tarkempia yksityiskohtaisia tuloksia, näytteet lähetettiin analysoitavaksi laboratorion ulkopuoliseen akkreditoituun laboratorioon.

Peroksidaasientsyymien määrittäminen

Peroksidaasientsyymi (POD) hapettaa luonnontuotteissa fenolisia yhdisteitä aiheuttaen huonolaatuisuutta kuten värimuutoksia ja makuvirheitä. POD aktiivisuuden määrittämiseen pystytettiin spektrofotometrinen menetelmä, jota käytettiin mustikanlehden mikroaaltokäsittelyn vaikutusten seuraamisessa.

Oluen laadun analytiikka

Oluen näytteiden analytiikassa kryokonsentroiduille näytteille todettiin toimiviksi määrittäminen (EBC 8.5, spektrofotometrinen), etanolipitoisuuden määrittäminen HPLC:llä, liukoinen kuiva-aine (Brix). Sen sijaan EBC (European Brewery Convention) –standardin mukainen oluen katkeroaineiden spektrofotometrinen määrittäminen ei toiminut väkevöidylle oluella. Katkeroaineiden, alfa-happojen, spesifistä HPLC-DAD määrittämistä myös kehitettiin hankkeessa niin pitkälle kuin mahdollista. Kaupallisia alfa-happojen standardiaineita on saatavissa ainoastaan standardiseoksina joissa yksittäisten yhdisteiden pitoisuutta ei ilmoiteta. Tämän vuoksi katkeroaineita pystyttiin määrittämään konsentroidusta oluesta kvalitatiivisesti ja semi-kvantitatiivisesti. Katkeroaineiden analytiikkaa ei ole panimoille kaupallisesti saatavissa.

HPLC -menetelmällä saadaan eroja eri oluen näytteiden välillä ja se sopii myös väkevöityjen näytteiden tutkimiseen. Lisäksi oluen analytiikkaan otettiin uutena menetelmänä mukaan orgaanisten happojen analytiikka kapillaarielektroforeesilla.

Regeneroidun jäteveden analytiikka

Regeneroidun veden nitraatin analytiikkaan optimoitiin kapillaarielektroforeesimenetelmä, sekä pikamittauksena käytettiin liuskatesteriä, joka antoi 30% pienemmän tuloksen kuin CE menetelmä. Liuskatesteri soveltui kuitenkin konsentroitumisen seuraamiseen näytteiden välillä.

Nitraattivesinäytteen bakteerianalytiikan tutkimus aloitettiin virtaussytometrillä, jolla on mahdollista määrittää kokonaisbakteerien määrä, sekä elävien ja kuolleiden bakteerien määriä. Menetelmä vaatii kuitenkin lisäoptimointia tulosten varmistamiseksi ja erityisesti elävien ja kuolleiden bakteerien erottamiseksi toisistaan. Bakteerien määrä näytteessä on pystyttävä hallitsemaan, jotta nitraattivesikonsentraattia voisi myöhemmin kaupallistaa uutena tuotteena, esim. lannoitekäyttöön.

TP 5. Prosessin skaalautuvuus, kannattavuus ja tekniset ratkaisut mikroalto- ja kryokonsentraatiotekniikan teolliseen hyödyntämiseen

Kryokonsentraatio

Oluen väkevöinnin skaalautuvuus ja hyödyntämispotentiaali

Oluen kryokonsentroidin isonnetussa mittakaavassa (3l) tehtiin laboratorio-olosuhteissa. Näytteet analysoitiin ja toimitettiin panimolle laadun arviointiin. Tulosten perusteella panimo on kiinnostunut kryokonsentroidin oluen kaupallisesta tuotannosta. Tällä hetkellä kaupallisen koe-erän esteenä on kustannustehokkaiden teollisten laitteiden puute ja isojen jatkuvatoimisten laitteiden korkea hinta.

KryoMikro hankkeen alustava laite- ja teknologiakartoitus kryokonsentraatioon liittyen osoitti, että teollisia ratkaisuja varsinkaan pienten yritysten tarpeisiin ei löydy, vaan laitteistot ovat kalliita ja suunniteltu isojen yritysten käyttöön.

LUT on rakentanut pilot -mittaluokan demonstraatiolaitteen (TP1), jolla on mallinnettu jäteveden puhdistusta keskittyen erityisesti puhtaan vesijakeen ominaisuuksiin. Sen sijaan prosessissa jäävää konsentraattia ei hankkeessa tutkittu. KryoMikro -hankkeessa puolestaan oli kohteena arvokkaiden konsentraattien valmistus ja niiden ominaisuuksien tutkimus. KryoMikro-hankkeen työntekijät MITY:stä sekä Kainuun jätehuollon kuntayhtymä / Ekokympin edustaja vierailivat LUT:ssa kesällä 2019 tutustumassa LUT:n kryokonsentraatiotutkimukseen ja pilot- laitteistoon. Laitteisto ei ole suoraan sopiva kryokonsentrintiin, mutta yksiköillä (LUT & MITY) todettiin olevan paljon toisiaan täydentävää osaamista pakkaskiteytykseen / kryokonsentraatioon liittyen, ja yhteistyöllä olisi mahdollista tehokkaammin kehittää uutta teknologiaa. Vierailun tiimoilta LUT ja MITY valmistelivat ylimaakunnallisen (ELMO -EAKR) hankehakemuksen ”Pakkaskonsentraatiolaitteiden kehitys teollisiin elintarvikeprosesseihin ja ympäristösovelluksiin, PATE” Etelä-Savon ja Kainuun maakuntaliitoille. PATE -hanke sai myönteisen rahoituspäätöksen, ja aloitettiin 1.4.2020. PATE -hankkeen tavoitteena on luoda uusia kustannustehokkaita ratkaisuja, joiden avulla pienet yritykset pääsisivät myöhemmin käytännössä hyödyntämään uusia teknologioita.

Mikroaaltokäsittely

Nokkoson mikroaaltoavusteinen kuivaus teollisella laitteella ja hyödyntämispotentiaali

Vesiliuoksessa olevan nokkosjauheen mikroaaltokäsittelyllä mikrobien määrä väheni merkittävästi (TP3). Tulosten perusteella mikroaaltokäsittely toimisi todennäköisesti tehokkaimmin, jos se olisi mukana jo näytteen kuivausvaiheessa. Italialainen yritys, Microwave Technology, rakentaa erilaisia mikroaaltokäsittelyyn pohjautuvia kuivauslaitteita teollisuuteen. Teetimme yrityksessä nokkoselle mikroaaltoavusteisen kuivauskokeen, jota varten tuoreena pakastettua nokkosta (n. 2 kg) lähetettiin Italiaan mikroaaltoavusteiseen kuivaukseen. Kuivattujen näytteiden mikrobiologinen laatu (aerobiset bakteerit, hiivat ja homeet) analysoitiin akkreditoidussa laboratoriossa.

Nokkosnäytteissä homeiden pitoisuudet tyypillisesti ylittävät suositellut raja-arvot. Mikroaaltoavusteisella kuivauksella kuivattujen nokkosten mikrobiologinen laatu oli hyvä: kaikkien määritettyjen mikrobien arvot olivat selkeästi alle raja-arvojen. Vakuumiavusteinen mikroaaltokuivausteknologia vaikuttaa potentiaaliselta tekniikalta yrttien mikrobiologisen laadun parantamiseen, mutta laitteiston hinta pienessäkin mittakaavassa on ainakin tällä hetkellä vielä liian korkea (satoja tuhansia euroja) erityisesti mikroyrityksiä ajatellen.



<http://www.mitech-srl.eu/>

www.microwaves.it

TP 6. Hankkeen tiedotus

Aitoluonto.fi sivuilla hankkeen esittely <http://www.aitoluonto.fi/tutkimus-ja-kehittaminen/hankerekisteri/hankerekisteri/mikroaaltojen-ja-kryokonsentraation-hyodynnettavyys-teollisissa-prosesseissa--kryomikro/>

Videosittely Kryomikro –hankkeesta / Malinen <https://www.youtube.com/watch?v=N4PgFBuXfwI> Kuvattu Non Timber Forest Products kv-konferenssissa Rovaniemellä 27.-30.11.2017, abstraktit: http://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/540956/luke-luobio_72_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Pakkanen avuksi tuotekehitykseen, Kajaanin yliopiston tiedotuslehti 1/2018 <http://www oulu.fi/kajaaninyliopistokeskus/node/51244>

Kainuun agronomien vierailusta (8.12.2017) Agronomiliiton jäsenlehdessä, Alimenta 01-18, artikkelissa kerrottu KryoMikro-hankkeesta.

Tutkijoiden yö, Kajaani, 28.9.2018 (Mari Jaakkola ja Hanna-Liisa Malinen)

Metsän anti -lehti, MetsäBio-teemahanke, 26.9.2018

Kainutlaatuinen ope 2018 -koulutuspäivä Kainuun opetusalan henkilöstölle, 6.10.2018 (Marianne Mäki)

Suomen kosmetologien aluetapahtuma Oulussa 12.10.2018, luento (Mari Jaakkola)

Luonnontuotealan valtakunnallinen tutkimusseminaari 5.11.2019, MITY:n järjestämä, yhteistyökumppaneina Tampereen yliopisto (Farmakologia), Suomen Luontoyrittäjyysverkosto, Helsingin yliopisto, Arktiset Aromit (n. 100 osallistujaa)

Nokkosen kuivaus – mikrobiologisen laadun parantaminen, Marianne Mäki, Mari Jaakkola, Vesa Virtanen,

- Abstrakti, Luonnontuotealan valtakunnallinen tutkimusseminaari, Laadukkailla tuotteilla uusia avauksia, Kajaani 5.11.2019, Toim. Mari Jaakkola, Kustantaja Oulun yliopisto, 2. korjattu painos: 6/2020, ISBN: 978-952-62-2668-2, s. 62-63.
- Suullinen esitys: nokkosen mikroaaltokäsittely, <http://www.aitoluonto.fi/tutkimus-ja-kehittaminen/materiaalit/luonnontuotealan-tutkimusseminaarit/tutkimusseminaari-2019/>

Kryokonsentraatio vesipohjaisten luonnontuotteiden rikastamisessa, Marianne Mäki, Mari Jaakkola, Vesa Virtanen,

- Abstrakti, Luonnontuotealan valtakunnallinen tutkimusseminaari, Laadukkailla tuotteilla uusia avauksia, Kajaani 5.11.2019 Toim. Mari Jaakkola, Kustantaja Oulun yliopisto, 2. korjattu painos: 6/2020, ISBN: 978-952-62-2668-2, s. 62-63.

Rahoitusinfo, Biorex Kajaani 21.11.2019, KryoMikro –hankkeen suullinen esittely tilaisuudessa (Mari Jaakkola)

Kajaanin yliopistokeskuksen sähköinen tiedotuslehti 26.2.2020 <https://www oulu.fi/kajaaninyliopistokeskus/node/199195>

KYK facebook sivut 11.3.2020 <https://www.facebook.com/Kajnninyliopistokeskus>

Pohjois-Pohjanmaan ELY: Pohjois-Suomen suuralueen etusivu 11.3.2020 <http://www.rakennerahastot.fi/web/pohjois-suomen-suuralue>

Hanketta esiteltä useille MITY:n yritys- ja tutkimusvieraille sekä MITY:n toimintaan tutustuneille opiskelijoille.

Yhteenveto ja hankkeen jatkuvuus

Mikroaaltokäsittely antoi lupaavia tuloksia nokkosien mikrobiologisen laadun parantamiseen ja mustikanlehden arvoaineen säilymiseen liittyen. Nokkosien mikroaaltokuivaus pilotoitiin Italiassa ja käsitellyn tuotteen mikrobiologinen laatu täytti viranomaisvaatimusten raja-arvot. Mustikanlehden klorogeenihappo säilyi mikroaaltokäsittelystä ja kuivatussa mustikanlehtinäytteessä useiden kuukausien ajan. Teknologia mahdollistaisi kuivatun mustikanlehden prosessoinnin ja markkinoinnin klorogeenihapporikkaana tuotteena. Mikroaaltoteknologian hyödyntämisen haasteena on kaupallisten laitteiden vähäisyys ja niiden korkea hinta, joka estää erityisesti pieniä yrityksiä hyödyntämästä teknologiaa.

Kryokonsentraatiolla saatiin kiinnostavia uusia jalosteita luonnontuote-, panimo- ja meijeriteollisuuteen. Kryokonsentraatio soveltuu hyvin marjamehujen, mahlan ja oluen sekä heraproteiinikonsentraatin väkevöintiin. Esimerkiksi mahlan hyvin alhainen kuiva-ainepitoisuus saatiin nousemaan yli 13 -kertaiseksi, ja oluen etanolipitoisuus nostettua jopa nelinkertaiseksi. On kuitenkin huomioitava, että eri tyyppiset näytematriisit vaativat erilaisia teknisiä ratkaisuja kryokonsentroidin toteutukseen.

Kryokonsentraatiohanke on osaltaan vaikuttanut ison mahlankeruuprosessin käynnistämiseen Kainuussa, josta on tavoitteena rakentaa liiketoimintaa. Idea Naturen Heli Pirinen on keskeisesti mukana mahlaprojektissa ja näkee KryoMikro-hankkeen tulosten olleen merkittävässä roolissa mahlan tuotteistamisen aloittamiseen.

Ärmätin toimitusjohtaja Matti Veijola näkee tärkeänä uusien laitteiden kehittämisen, joka mahdollistaa myöhemmin uusien teknologioiden käyttöönoton kasvinäytteiden ja niiden teollisten sivuvirtojen prosessoinnissa.

Kainuun jätehuollon kuntayhtymä / Ekokymppin ympäristöpäällikkö Eero Piirainen arvioi kryokonsentraatiotekniikan hyvin potentiaalisena prosessina nitraattiveden väkevöintiin, johon Lappeenrannan yliopiston demonstraatiolaitteisto tuo uusia mahdollisuuksia PATE-hankkeessa. Keskeistä on parantaa demolaitteiston energiatehokkuutta, jotta sen hyödyntäminen olisi isossa mittakaavassa kannattavaa.

Tornion panimon toimitusjohtaja Kaj Kostander pitää konsentroitua olutta panimon potentiaalisena tulevaisuuden tuotteena: *”Teknologialla valmistettu olut yllätti väkevyyden lisäksi positiivisesti myös aromillaan ja avaa uusia tuotemahdollisuuksia tulevaisuuteen.”* Teknologian hyödyntäminen kiinnostaa yrityksiä, mutta vielä kaivataan uusia laiteteknisiä ratkaisuja menetelmän käyttöönottoon.

Hankkeessa on tehty alustavaa laite- ja teknologiakartoitusta, ja todettu, että teollisia kustannustehokkaita laiteratkaisuja varsinkaan pienten ja keskisuurten yritysten tarpeisiin ei löydy, vaan kryokonsentraatiolaitteistot ovat kalliita ja suunniteltu isojen yritysten käyttöön. Laiteteknisiin haasteisiin haetaan uusia ratkaisuja MITY:n ja Lappeenrannan-Lahden teknillisen yliopiston yhteishankkeessa ”Pakkaskonsentraatiolaitteiden kehitys teollisiin elintarvikeprosesseihin ja ympäristösovelluksiin, PATE”, joka on saanut myönteisen rahoituspäätöksen Etelä-Savon ja Kainuun maakuntaliitoilta. PATE hanke käynnistyi 1.4.2020 ja päättyy 31.3.2022.