



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 77844

C Patentiapfrenetty
(45) Patent julkaistut 19 03 1989

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ C 07 C 99/12, B 01 D 15/08,
C 13 J 1/08 // C 12 P 19/00

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	792710
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	31.08.79
(23) Aikupäivä - Giltighetsdag	31.08.79
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.03.80
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.89
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	31.08.78
Ranska-Frankrike(FR) 7825239	

- (71) Roquette Freres, Lestrem, Ranska-Frankrike(FR)
(72) Francis Devos, Lestrem, Michel Huchette, Lestrem, Ranska-Frankrike(FR)
(74) Forssén & Salomaa Oy
(54) Menetelmä α -hydroksi- tai α -aminokarboksylihappojen kalsiumsuolojen talteenottamiseksi - Förfarande för återvinning av kalciumsalter av α -hydroxi- eller α -aminokarboxylsyror

- 1 Menetelmä α -hydroksi- tai α -aminokarboksyylihappojen
kalsiumsuolojen talteenottamiseksi
Förfarande för återvinning av kalciumsalter av
 α -hydroxi- eller α -aminokarboxylsyror

5

- 10 Keksintö koskee menetelmää α -hydroksi- tai α -aminokarboksyylihappojen
kalsiumsuolojen talteenottamiseksi väliaineista, jotka sisältävät-
 α -hydroksi- tai α -aminokarboksyylihapon kalsiumsuolaa ja sokeria.

On ehdotettu eri menetelmiä mainittujen happojen talteenottamiseksi

- 15 näistä sekoitteista.

Siten on ehdotettu erottamista kiteyttämällä raaka-aineena olevasta
monosakkaridi-, holosidi- ja polyholosidiseoksesta tutkitun aldoonihapon
kalsiumsuola ja joka on valmistettu spesifisen biokemiallisen hapetta-
20 misen avulla.

Samaa kiteyttämismenetelmää on ehdotettu kalkkilaktaatin erottamiseksi
mäskiviljelystä, jossa on valmistettu maitohappoa anaerobisen käymisen
avulla.

25

Vielä samaa menetelmää on käytetty glutamiinihapon talteenottamiseksi
hiilihydraattiperusteisista mäskiviljelmistä, joista tätä happoa val-
mistetaan käymisen avulla.

- 30 Koska nämä menetelmät eivät ole tyydyttäviä erotetun kalsiumsuolan
määrän tai tämän suolan puhtauden suhteen, keksinnön tarkoituksena
on ennen kaikkea poistaa tämä epäkohta ja tarjota menetelmä ja lait-
teisto, jotka mahdollistavat kvantitatiivisen puhtaan suolan talteen-
ottamisen.

35

Tekniikan tasona viitataan julkaisuihin FR-1.472.632 ja US-patent-

- 1 teihin 3.015.655 ja 3.505.399, joissa α -hydroksi- ja α -aminokarboksylihapot talteenotetaan sellaisenaan.

Keksinnön mukainen menetelmä on pääasiassa tunnettu siitä, että

5

- ensimmäisessä vaiheessa väliaine asetetaan kosketukseen kalsiummuodossa olevan kationihartsin kanssa niin pitkäksi ajaksi, että mainittu hartsi kyllästyy kalsiumsuolan suhteen, ja sitten

- 10 - toisessa vaiheessa kyllästetty hartsi eluoidaan vedellä ensimmäisten fraktioiden saamiseksi, jotka sisältävät runsaasti sokeria ja sitten jälkimmäisten fraktioiden, jotka sisältävät olennaisen runsaasti α -hydroksi- tai α -aminokarboksylihappoa kalsiumsuolansa muodossa, ja otetaan talteen mainittu happo kalsiumsuolansa muodossa.

15

Erään edullisen toteuttamistavan mukaan yllämainittua menetelmää käytetään kalsiumglukonaatin erottamiseksi sitä sisältävistä sokeripitoisista väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumglukonaattia sokereista spesifisen biokemiallisen hapettamisen avulla.

20

Erään toisen edullisen toteuttamistavan mukaan yllämainittua menetelmää käytetään kalsiumksylonaatin talteenottamiseksi sitä sisältävistä sokeripitoisista väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumglukonaattia sokereista spesifisen biokemiallisen hapettamisen avulla.

25

Vielä erään edullisen toteuttamistavan mukaan yllämainittua menetelmää käytetään kalkkilaktaatin talteenottamiseksi sitä sisältävistä sokeripitoisista väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumglukonaattia sokereista spesifisen biokemiallisen hapettamisen avulla.

30

Vielä erään edullisen toteuttamistavan mukaan yllämainittua menetelmää käytetään kalsiumglutamiinin talteenottamiseksi sitä sisältävistä sokeripitoisista väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumglukonaattia sokereista spesifisen biokemiallisen hapettamisen

35 avulla.

1 Vielä erään edullisen toteuttamistavan mukaan yllämainittua menetelmää käytetään kalsiumaspartaatin talteenottamiseksi sitä sisältävistä sokeripitoisista väliaineista.

5 Keksintö käsittää vielä muitakin käyttötapoja, joita käytetään mieluummin samanaikaisesti ja joista mainitaan yksityiskohtaisemmin alempana.

Joka tapauksessa se on kuitenkin halposti ymmärrettävissä seuraavan lisäselvityksen ja toteutustapoja koskevien esimerkkien avulla.

10

α -hydroksi ja α -aminokarboksyylihappojen täydelliseksi talteenottamiseksi niitä sisältäneistä sokeripitoisista väliaineista saatetaan aivan ensiksi ensimmäisessä vaiheessa kalsiumsuolansa muodossa happoa sisältävä sekoite kalsiumin muodossa olevan kationihartsin kanssa

15 kosketukseen.

Talteenotettu hartsi on pienirakeista ja divinyylibenseenin verkkoutumissuhde on heikko.

20 Yleensä käytetään kalsiumin muodossa olevaa sulfonoitua styreenidivinyylibenseenityypistä kationihartsia, rakeisuuden ollessa 0,1 ja 1 mm:n välillä, mieluummin 0,2 ja 0,6 mm:n välillä.

Verkkoutumissuhde on käytännössä 2 ja 10 %:n välillä mieluummin 3 ja
25 5 %:n välillä.

Esimerkkinä edelläkuvatunlaisista hartseista mainittakoon, että alempana kaupallisilta nimityksiltään kutsuttuja hartseja voidaan käyttää edullisesti:

30

"CA 9220"

ROHM & HAAS'in markkinoima

"LEWATIT TX W 40"

BAYER'in markkinoima

"C 20"

DIA-PROSIM-yhtiön markkinoima

35 Yllämainittua hartseja käytetään edullisesti termostaattikolonissa.

1 Käsiteltävän seoksen ja hartsin tulee olla kosketuksessa tarpeeksi kauan, jotta kalsiumsula imeytyisi optimaalisesti erotettavasta haposta; käytännössä tämä aika vastaa 0,2 ja 5 volyymin välillä olevaa virtaamaa imeytettävää hartsivolyyymiä kohti.

5

Seoksen pH-arvo on mieluummin yli 4,0 ja lämpötila 20 ja 100°C:n välillä kun se asetetaan hartsin kanssa kosketukseen; mieluummin 75-85°C välillä.

10 Kuiva-ainepitoisuus riippuu kyseessäolevien kalsiumsuolojen liukenevuudesta, tavallisesti se on 10-50 %:n välillä.

Toisessa vaiheessa uutetaan talteenotettavan hapon kalsiumsuolalla aikaisemmin kylläestetty hartsi kuumaa vettä käyttäen, jonka lämpötila

15 vastaa suunnilleen edellisen vaiheen väliaineen lämpötilaa, yleensä tämä lämpötila on siis 75°C:n ja 85°C:n välillä.

Käytetyn uuteveden määrä vastaa 0,2-5 volyymin virtaamaa tunnissa yhtä hartsivolyyymiä kohti, optimaalivirtaaman ollessa 0,5-1,5 volyyymiä yhtä

20 hartsivolyyymiä kohti.

Uutetut fraktiot otetaan talteen hartsin volyymin tasaosien mukaan, jotka ovat suuruudeltaan 20-40 % hartsin volyyymistä.

25 Huomataan, että aivan odottamatta ja yllättäen kalsiumsuolojensa muodossa olevat α -hydroksi- ja α -aminokarboksyylihapot eivät jää kationihartsin makromolekyyliverkoston ulkopuolelle, vaan päinvastoin ovat voimakkaasti imeytyneitä. Tästä seuraa, että ensimmäiset uutetut fraktiot ovat monosakkaridien, holosidien tai polyholosidien rikastamia, vain viimeisten fraktioiden ollessa tutkitun hapon kalsiumsuolan rikastamia. Täten keksinnön alainen menetelmä johtaa mainittujen kalsiumsuolojen täydelliseen erottamiseen, mitkä suolat, kuten niitä sisältävät monosakkaridi-, holosidi ja polyholosidiseokset ovat täten erotettu erittäin puhtaiksi.

35

Keksinnön päämäärään pääsemiseksi käytettävät toimenpiteet ovat hyvin

- 1 yksinkertaiset. Esillä oleva keksintö tarjoaa useita etuja aiempiin tuntuu-
nettuihin menetelmiin nähden.

- Erityisesti keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa suoraan
5 fermentaatiovierteellä, joka vaatii ainoastaan yhden kolonnin, tarjoaa
mahdollisuuden kolonnin eluoimiseen vedellä eikä vaadi kolonnin
uusimista.

- Sitä vastoin esim. UK-patentissa 1.448.524 ja julkaisussa Chemical
10 Abstract CA 84-46423c oleva menetelmä vaatii ainakin kaksi kolonnia,
elutioonin mahdollistamiseksi se vaatii dekarbonoidun veden käyttöä
(pH > 9) ja kolonnin uudistamista ainoastaan muutaman käytön
jälkeen. Esim. julkaisun FR-1.472.632 ja US-3.505.399 mukaiset mene-
telmät vaativat kolonnin uudistamista, käsiteltyjen liuosten happamaksi
15 tekemistä, koska adsorption pitää tapahtua pH-arvossa 0,5-2 ja eluointia
alkalisessa pH:ssa. Julkaisussa US-3.015.665 esitetty menetelmä vaatii
eluointia varten sellaisen veden käyttämisen, jossa on hiilidioksidia.
JP-patentissa 76-39625 on esitetty menetelmä (joka vastaa julkaisua
CA 85:145 149v, joka koskee aivan toisenlaisen tuotteen erottamista kuin
20 tämän keksinnön mukaiset talteenotettavat tuotteet), jossa aikaansaadaan
eluoionin jälkeen liuoksia, joiden kuiva-aine pitoisuus on ainoastaan
5 %. US-patentissa 2.937.959 esitetty menetelmä vaatii esivaiheen, johon
sisältyy sokeria sisältävien liuosten käsittely kationivaihtohartsilla
kaksiarvoisten ionien transformoimiseksi (varsinkin kalsium) yksiarvo-
25 siksi ioneiksi (natrium).

- Ylläselostetun keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää laitteis-
tossa koostuen yhdestä tai useammasta kromatografisesta rinnan asetetusta
kolonnista, käsittäen sopivat laitteet, joilla tätä kolonnia tai näitä
30 kolonneja syötetään vuorotellen erotettavalla seoksella ja uuttaen ja
johon kuuluu fraktioiden kokoojalaitteet.

Tällainen laitteisto on esitetty yhdessä kuvassa.

- 35 Tämä laitteisto käsittää kolonnin 35, joka on täytetty hartsilla R ja
sitä syöttää yläosasta putkisto 36, joka on varustettu pumpulla 37 ja

- 1 lämpölaitteella 38. Pumppu 37 liittyy putkiston 39 välityksellä säiliöön
42, joka on täytetty erotettavalla seoksella A + B ja putkiston 40
välityksellä säiliöön 43, joka täytetty uutevedellä. Putkiston 41 väli-
tyksellä pumppu 37 on yhdistetty myös säiliöön 44, josta puhumme
5 myöhemmin. Sähköventtiilit 45, 46 ja 47 ovat asetetut vastaavasti
putkistoon 39, 40 ja 41.

- Kolonne 35 liittyy alaosassaan olevan putkiston 48 kautta säiliöön 49 ja
säiliöön 50. Pääsyn näihin kahteen säiliöön tekee mahdolliseksi sekä
10 sähköventtiilissä 51 ja sähköventtiilissä 52 olevat aukot. Kolmas sähkö-
venttiili 53 on tarkoitettu putkistoon 48, tämän putkiston osa 48a, joka
sijaitsee sähköventtiilin 53 yläpuolella, liittää kolonnin 35 alaosan
yllämainittuun säiliöön 44.

- 15 Tämä kokonaisuus toimii seuraavalla tavalla:

- Aluksi sähköventtiilin 45 ollessa auki ja sähköventtiilien 46 ja 47
suljettuina, pumppu 37 kuljettaa A + B -seoksen putkiston 36 välityk-
sellä kolonniin 35. Hetkestä, jolloin kolonnin 35 voidaan arvella olevan
20 tarpeeksi täynnä, sähköventtiili 45 on suljettu ja sähköventtiilin 46
auettua, pumppu 37 kuljettaa uutevettä kolonniin 35. Asianmukaisesti
säätämällä sähköventtiilien 51, 52 ja 53 avaamista ja sulkemista, kul-
jetetaan, tarkaten kolonnissa 35 olevan hartsin R erottamisen aiheuttamaa
vaikutusta, tuote A säiliöön 49, tuote B säiliöön 50 ja "pikkuliukokset"
25 (fraktio, joka on tuotteen A ja tuotteen B peakien välillä) kohti säi-
liötä 44. Näiden "pikkuliukosten" käyttö uuteaineena säiliössä 43 olevan
uuteveden asemesta, avaamalla sähköventtiilin 47 sähköventtiilin 46
asemesta uuttamishetkellä, mahdollistaa laitteistossa kiertävien vesi-
määrien vähentämisen.

30

Alempana sovelletaan muutamien esimerkkien puitteissa keksinnön alaisen
menetelmän ja laitteiston mukaisia käsitteitä.

Esimerkki 1

35

Sekä kalsiumglukonaattia sisältävien että glukoosia, galaktoosia,
fruktoosia tai mannoosia sisältävien seosten erottaminen.

1 a) Glukoosin - kalsiumglukonaatin erottaminen

On valmistettu 100 cm^3 liuosta, joka sisältää 20 g puhdasta glukoosia ja 10 g kalsiumglukonaattia.

5

Tämä liuos juoksutetaan $2 \text{ cm}^3/\text{minuutti}$ -nopeudella ja lämpötilan ollessa 85°C 90 cm:n korkuiseen ja läpimitaltaan 2 cm:n kolonniin, jota ympäröi kaksinkertainen termostaattisuojaus ja jossa on 400 ml kalsiumin muodossa olevaa sulfonoitua styreenidivinyylibenseenityypistä kationihartsia, rakeisuuden ollessa 0,2 ja 0,4 mm:n välillä ja verkkoutumissuhteen 4 %, jonka suussa on Bendix-tyyppinen rekisteröintipolarimetri ja fraktiokokooja, kyeten ottamaan talteen 20 cm^3 :n fraktioita.

Uuttaminen tapahtuu 500 cm^3 :n suuruisen vesimäärän avulla, lämpötilan
15 ollessa 80°C .

Jokainen fraktio on kooltaan 20 cm^3 .

Jokaisen fraktion osalta menetellään seuraavasti:

20

- liukenevien aineiden pitoisuuden määrittäminen ilmaistuna kuiva-aineiden prosenttimäärällä,

25

- polarimetrin avulla saadun kallistumiskulman $L(P)$ määrittäminen,

- ominaiskiertokyvyn $(\alpha)_D$:n määrittäminen, joka saadaan kaavalla

$$\alpha \frac{20}{D} = L(P) \times \frac{M}{V} \times 1$$

30

jossa M tarkoittaa väkevyyttä ilmaistuna g:oissa, V tilavuutta ml:ssä ja 1 polarimetrin väliä dm:ssä.

35

Nämä määrittäystulokset on yhdistetty alempana olevassa taulukossa No 1:

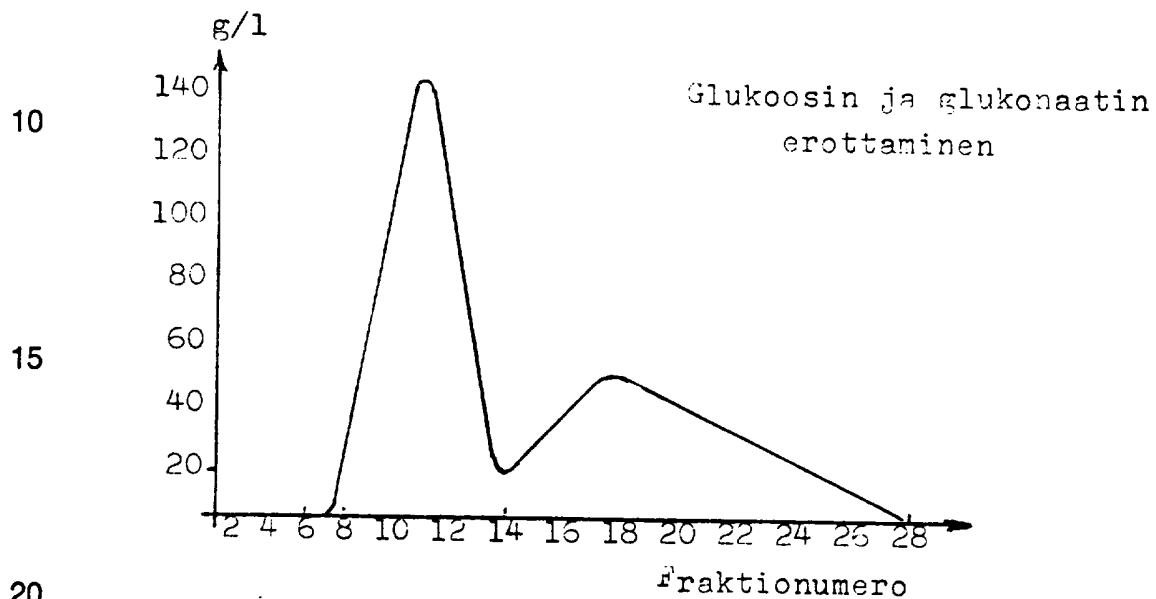
Taulukko 1

F	liukenevien aineiden %-määrä	L(P)	(D)	F	liukenevien aineiden %-määrä	L(P)	(D)
1	0	-	-	14	2,00	+ 0,01	+ 48,00
2	0	-	-	15	3,00	+ 0,01	+ 16,00
3	0	-	-	16	4,50	+ 0,015	+ 8,50
4	0	-	-	17	5,00	+ 0,02	+ 7,20
5	0	-	-	18	5,00	+ 0,02	+ 7,20
6	0	-	-	19	4,50	+ 0,015	+ 7,00
7	0	-	-	20	4,00	+ 0,10	+ 7,20
8	5,00	+ 0,15	+ 55,20	21	3,50	+ 0,10	+ 7,20
9	10,00	+ 0,20	+ 54,70	22	3,00	+ 0,10	+ 6,80
10	12,50	+ 0,22	+ 54,50	23	2,50	+ 0,10	+ 7,00
11	14,00	+ 0,23	+ 54,90	24	2,00	+ 0,05	+ 7,00
12	14,50	+ 0,24	+ 54,60	25	1,50	+ 0,05	
13	10,60	+ 0,06	+ 54,20	26	0,50	+ 0,05	

- 1 Kaavio A esittää liukenevien aineiden pitoisuuden vaihtelua ilmaistuna g/l:oina jatkuvasti saatujen fraktioiden funktiona.

- Tämän käyrän avulla voidaan toteuttaa ensin glukoosin ja sitten glukonaatin peräkkäinen poistaminen (vastaavasti fraktiot 8-14 ja 14-27).

Kaavio A



b) Galaktoosin - kalsiumglukonaatin erottaminen

- Lähtien kiteytetystä puhtaasta laktoosista ja sen jälkeen kun on suoritettu hydrolyysi rikkihapon avulla ja saostaminen kalsiumsulfaatilla, on suoritettu saadun glukoosi-galaktoosiseoksen biologinen hapettaminen.

- Väliaineessa, jossa pitoisuus on 350 g/l ja johon on lisätty 10 g/l maissin liotuslientä ja 50 g/l CaCO_3 :a on suoritettu erästä Acetobacter suboxydans-kantaan viljelemällä tässä glukoosin ja galaktoosin stökiometrisessä seoksessa olevan glukoosin spesifinen hapettaminen.

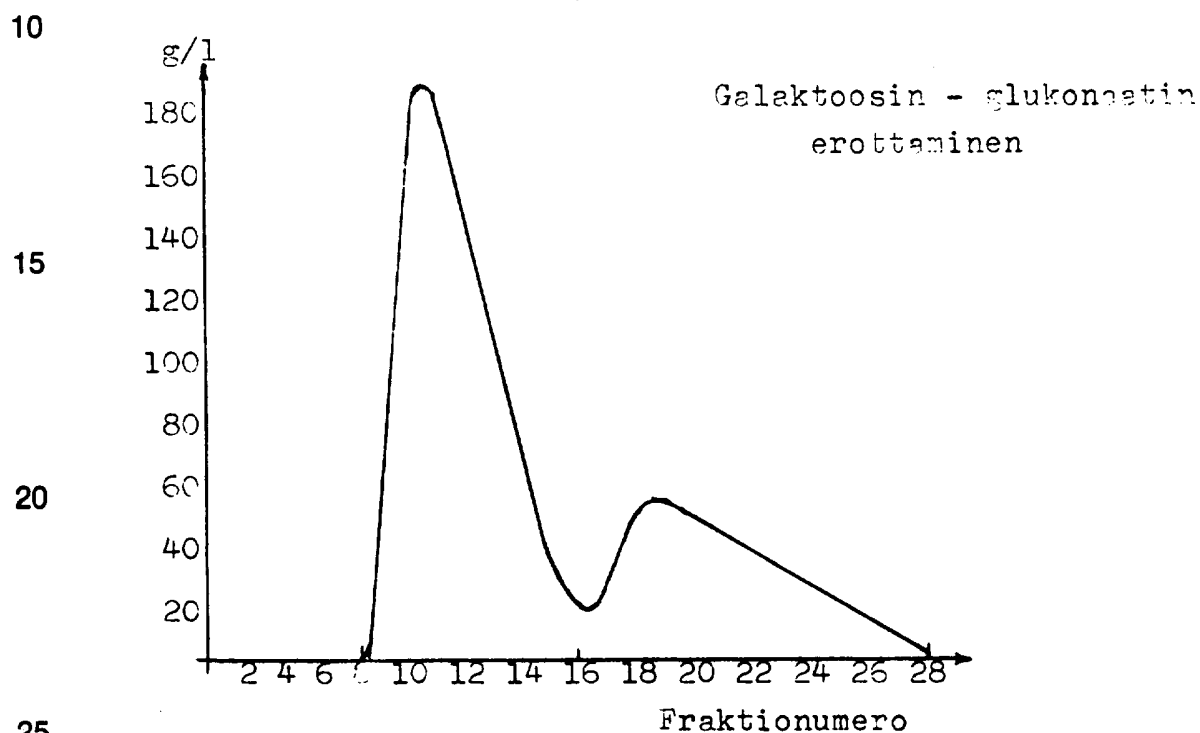
- Linkoamispuhdistuksen ja muodostuneen glukonihapon kokonaisneutraloinnin jälkeen ja kun osa kalsiumglukonaatista on otettu talteen kiteyttämällä, on otettu talteen kiteyttämismäliuoksia, jotka sisältävät 197 g/l pääasiallisesti galaktoosista muodostuneita pelkistysokereita ja 102 g/l kalsiumsuolan muodossa olevaa glukonihappoa.

- 1 Näitä emäliuoksia on käsitelty 100 cm^3 esimerkissä la) selostetun laitteiston avulla ja tehtiin samat määrittelyt.

Alempana olevasta kaaviosta B, joka osoittaa uutettujen fraktioiden

- 5 g/l-pitoisuuden fraktion numeron funktiona, voidaan tarkastaa poistuminen kahtena hyvin selvänä piikkinä: ensimmäisessä galaktoosia (fraktiot 8-15) ja toisessa kalsiumglukonaattia (fraktiot 16-28).

Kaavio B



c) Fruktosin - kalsiumglukonaatin erottaminen

- Alkaen kiteytetystä puhtaasta sakkaroosista ja sen jälkeen kun on tehty invertaasilla entsymaattinen hydrolyysi, on suoritettu saadun glukoosi-fruktoosiseoksen glukoosin spesifinen biologinen hapettaminen; tätä varten on viljelty väliaineessa, jossa on 350 g/l glysidia ja johon on lisätty 7 g/l Fould-Springer-hiivatiivistettä ja 50 g/l CaCO_3 :a acetobacter suboxydans-kantaa.
- 35 48 tunnin viljelyn jälkeen ja tarkkailemalla liuenneen hapen määrän vaihtelua, on ollut mahdollista hapettaa dekstroosi 98% :sti, hapettamatta määskiviljelyssä ollutta fruktoosia.

- 1 Sen jälkeen kun on suoritettu puhdistaminen ja osa kalsiumglukonaatista on otettu talteen kalkin avulla täydellisesti neutraloidun mäskiviljelyn yksinkertaisella kiteytyksellä, on otettu talteen kiteytysemäliuoksia, jotka sisälsivät 204 g/l pääasiallisesti fruktoosista muodostuneita pelkistysokereita ja 98 g/l kalsiumsuolansa muodossa olevaa glukonihappoa.

- Esimerkissä la) kuvatussa kolonnissa on käsitelty 100 cm^3 täten valmistettuja emäliuoksia. Uttamine on suoritettu 550 cm^3 :n lämminvesimäärässä, lämpötilan ollessa 80°C .

Suoritetaan muutamia esimerkissä la) mainittuja määrityksiä ja tulokset yhdistetään taulukossa II.

15

20

25

30

35

1

Taulukko II

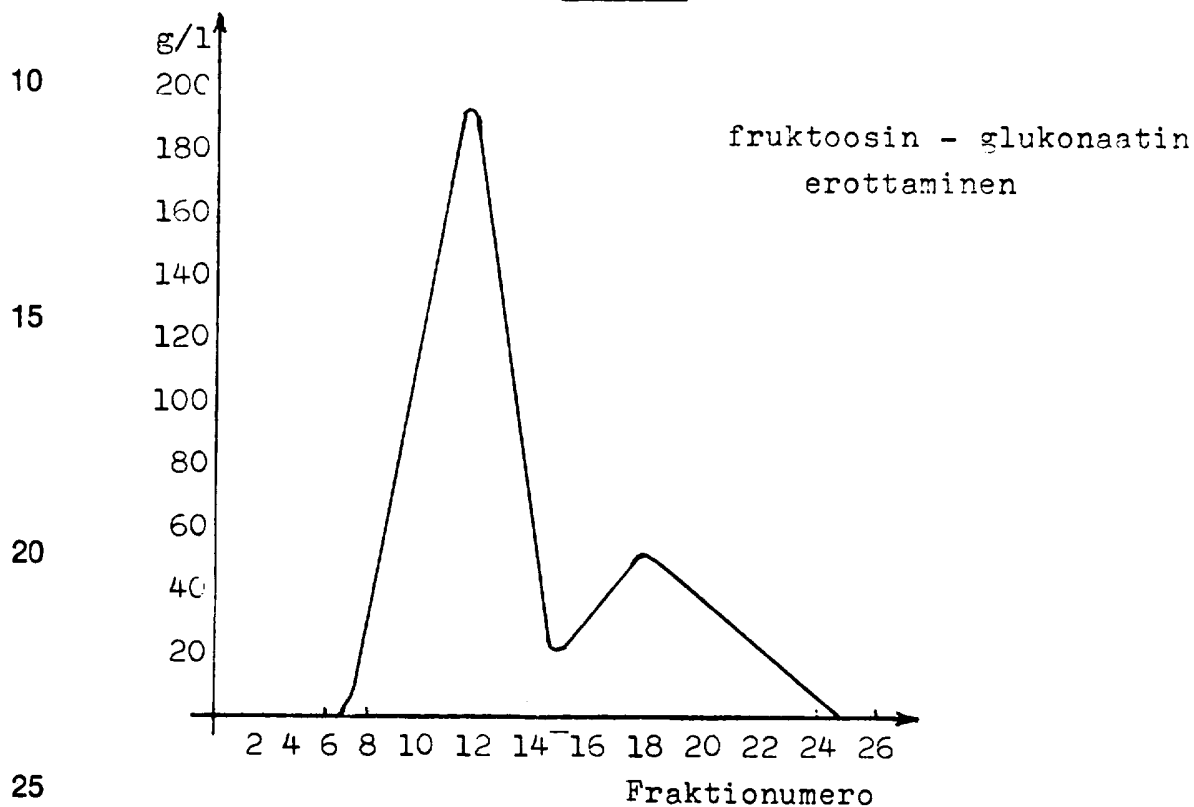
	Fraktionumero	Aineita g/litra
5	1	-
	2	-
	3	-
	4	-
10	5	-
	6	-
	7	-
	8	22,5
	9	85
15	10	121
	11	150
	12	195
	13	145
	14	50
20	15	25
	16	30
	17	42,5
	18	55
	19	51
25	20	45
	21	35
	22	24
	23	15
	24	7,6
30		

35

- 1 Laaditaan kaavio C, joka osoittaa uutettujen fraktioiden g/l-pitoisuuden fraktionumeron funktiona.

- Tämän kaavion avulla voidaan todeta poistuminen kahdessa hyvin selvässä
5 piikissä: ensiksi fruktoosin (fraktiot 8-14) ja toiseksi kalsiumglukonaatin poistuminen (fraktiot 15-25).

Kaavio C



- 25 Fraktiot 8-14 on kerätty kokoon, demineralisoitu ioninvaihtohartseilla, haihdutettu 94 %:iin aineista ja niihin on lisätty yksi volyymi etanolia.

Fruktoosi on kiteytynyt runsaasti: $\alpha_D = -92^\circ$.

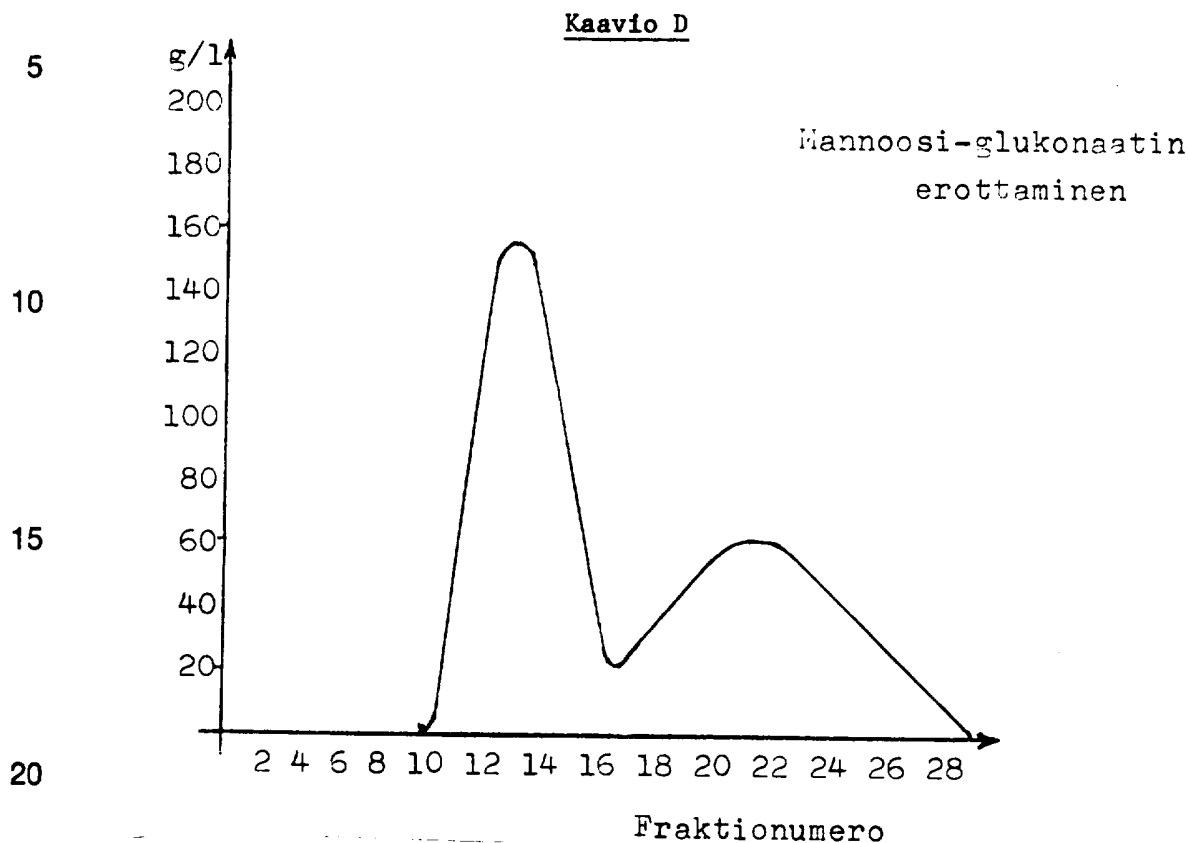
- 30 Lähtien fraktioista 16-24 haihdutettuina 24 %:iin kuivista aineista ja 70°C :n lämpötilassa, on kalsiumglukonaatti kiteytynyt runsaasti.

Toinen tapa erottaa fruktoosi kalsiumglukonaattia on seuraava:

- 35 Lähdetään sokeri- ja sokerijuurikasmelassista; kun on suoritettu inversio rikkihapon avulla ja neutralointikalkin avulla, suoritetaan puolijatkuvan

- 1 prosessin mukaan saadun dekstroosi-fruktoosi-seoksen biologinen hapettaminen. Melassissa olevat epäpuhtaudet aiheuttavat, konsentraation ollessa 350 g/l, aivan liian suuren latenssivaiheen.
- 5 Tämän johdosta väliaineeseen, jossa on 7 g/l Fould-Springer-hiivaa ja 50 g/l CaCO_3 :a, on lisätty 100 g/l vastaava määrä melassista tulevaa glysideä.
- 24 tunnin viljelyn jälkeen ja nesteeseen liuonneen hapen määrän antamien
10 tietojen ansiosta on ollut mahdollista lisätä puolijatkuvasti hydroloitua siirappia aina 300 g/l-pitoisuuteen asti.
- Tämä liuos sisälsi 140 g/l pelkistinsokereita pääasiassa levuloosia ja 160 g/l kalsiumglukonaattia.
- 15 Kalkilla etukäteen neutraloidun määkiviljelyn linkoamisen jälkeen pantiin 8 l määkiviljelyä 40 litran kolonniin, joka oli täytetty CA 9 220-tyyppisellä hartsilla. Kun oli uutettu 70:n litran vesimäärällä, jonka lämpötila oli 80°C, otettiin talteen 2,5 litran fraktioita.
- 20 Havaittiin huomattavaa värin eliminointia kolonnin yläpäässä ja erottamista kahtena aaltona: toisen sisältäessä levuloosia (fraktiot 10-14) ja toisen kalsiumglukonaattia (fraktiot 15-25).
- 25 d) Mannoosin - kalsiumglukonaatin erottaminen
- Kun, lämpötilan ollessa 120°C ja 1^o/_{oo}:sen ammonium molybdaatin läsnäollessa, oli isomeroitu puhdasta dekstroosiliuosta, saatiin dekstroosi-mannoosi seos, sisältäen 36 % mannoosia ja 64 % dekstroosia.
- 30 Tämä seos hapetettiin spesifisellä tavalla, kuten aikaisemmin on jo selitetty, acetobacter suboxydans-kannan avulla.
- Hapettamisen, puhdistamisen ja glukonaation ensimmäisen kiteytyksen
35 jälkeen pantiin 100 cm³ emäliuosta kolonnityyppiin, jota on käytetty aikaisemmissa esimerkeissä.

- 1 Suoritettiin esimerkissä 1a) luetellut määrittelyt ja tulokset vietiin (g/l-määrä fraktioiden numeron funktiona) kaavio D:hen.



Tästä kaaviosta käy ilmi, että fraktiot 10-16 sisältävät mannoosia, ne on kerätty yhteen, haihdutettu 90 %:iin aineista ja fraktioihin on lisätty yksi volyymi metanolia.

Saatiin runsas kiteytymä puhdasta mannoosia.

Fraktiot 18-28 sisältävät kalkkiglukonaattia.

- 30 e) Kalsiumglukonaatin erottaminen monosakkaridi-,
holosidi- ja polyholosidiseoksesta

Kalsiumglukonaation tai glukono-deltalaktoonin tuottaminen alkaen dekstroosin valmistuksen sivutuotteista.

- 35 Puhdasta dekstroosia voidaan valmistaa tärkkelysglukoosin yksiköiden sidosten $\alpha(1-4)$ hydrolyysillä siten, että annetaan α -amylaasin ja

- 1 amylo-glukosidaasin vaikuttaa peräkkäin: saadaan normaaleissa teollisissa olosuhteissa (400 g/l ainesta) 94 %:n hydrolyysi.

- 5 Liuksen puhdasdekstroosipitoisuus on 94 %, lopun muodostuessa di- ja polyholosideista, jotka jäivät entsyymi-vaikutuksen ulkopuolelle.

Puhdistuksen ja kiteyttämisen jälkeen saadaan talteen 80 % dekstroosimonohydraatin muodossa olevaa ainetta.

- 10 Sivutuote, joka koostuu vetyperoksidin toisesta virrasta, sisältää noin 70-75 % puhdasta glukosia ja 25-30 % di- ja polyholosidiseosta.

Käymisastiaan on pantu näitä kiteytysemäliuoksia 300 g/l CaCO_3 :n läsnäollessa ja Corn-Steep-nestettä 10 g/l.

15

Käymisen loppupuolella 48 tunnin biologisen Acetobacter suboxydans-kannan avulla tapahtuneen hapettamisen avulla ja kun on lisätty liuenneseen hapen määrää, liuos sisälsi 240 g/l kalkkiglukonaattia, jäljelle jääneiden pelkistinsokereiden koostuessa maltoosista - isomaltoosista ja

- 20 monista muista polyholosideista.

Linkoamisen ja suodatuksen jälkeen saatiin runsaasti kalsiumglukonaattikiteytystä.

- 25 Saadut emäliuokset sisälsivät suuren määrän kalsiumglukonaattia, jonka talteenottaminen osoittautui mahdottomaksi yllämainittujen epäpuhtauksien takia.

- 30 15 litraa näitä emäliuoksia, jotka sisälsivät 160 g/l kuivia aineita, pantiin 40 litraan LEWATIT CA 9 220-merkkistä kationihartsia, verk-koutumissuhteen ollessa 4 %, virtaama 400 cm^3 minuutissa, lämpötila 90°C : uuttamiseen käytettiin 70 l tislattua vettä, lämpötilan ollessa 90° : Liuos otettiin talteen 2,5 litran fraktioidena.

- 35 Suoritettiin esimerkissä la) mainitut määritelmät ja tulokset yhdistettiin taulukossa III.

Taulukko III

F	liukenevien aineiden %-määrä	L(P)	(D)	F	liukenevien aineiden %-määrä	L(P)	(D)
1	0	-	-	13	2,50	- 0,25	- 4,80
2	0	-	-	14	2,00	- 0,65	- 15,60
3	0	-	-	15	1,50	- 0,17	- 5,44
4	0	-	-	16	2,00	+ 0,27	+ 6,48
5	0	-	-	17	5,00	+ 0,80	+ 7,68
6	0	-	-	18	10,50	+ 0,95	+ 4,33
7	0	-	-	19	10,00	+ 1,05	+ 5,04
8	2,50	+ 3,70	+ 88,80	20	8,50	+ 1,25	+ 7,06
9	4,50	+ 5,70	+ 68,40	21	7,00	+ 1,05	+ 7,20
10	5,50	+ 5,37	+ 51,56	22	5,00	+ 0,80	+ 7,68
11	5,50	+ 6,25	+ 55,00	23	3,50	+ 0,47	+ 6,47
12	4,50	+ 3,17	+ 33,82	24	2,50	0 =,35	+ 6,76

- 1 Fraktiot 8-15 sisältävät polyholosideja ja fraktiot 16-24 sisältävät kalsiumglukonaattia.

Esimerkki 2

5

Kalsium ksylonaatin erottaminen monosakkaridiseoksesta.

Maissin tärkkien hydrolysaatista lähtien ja puhdistuksen jälkeen kiteytettiin puhdasta ksyloosia.

10

Puhtaan ksyloosin kiteyttämisen jälkeen emävedet sisältävät pentoosi ja heksoosiseosta, joka pääosiltaan koostuu ksyloosista - arabinoosista - galaktoosista ja glukoosista.

- 15 Biokemiallisen hapettamisen kautta, acetobacter suboxydans-kannan kanssa on mahdollista hapettaa spesifisesti ksyloosi ja glukoosi.

Hapettamisen ja puhdistuksen jälkeen pantiin, virtaaman ollessa $2 \text{ cm}^3/\text{minuutti}$, 40 cm^3 liuosta, jossa oli kuivia aineita 250 g/l , lämpötila

- 20 80°C , esimerkissä la) mainittuun kolonniin, joka oli täytetty CA 9 220-hartsilla. Talteen otettiin nestettä 20 cm^3 :n fraktioissa.

Jokaista fraktiota varten määriteltiin kuiva-ainepitoisuus (g/l) ja nämä tulokset yhdistettiin jäljempänä olevaan taulukkoon IV.

25

30

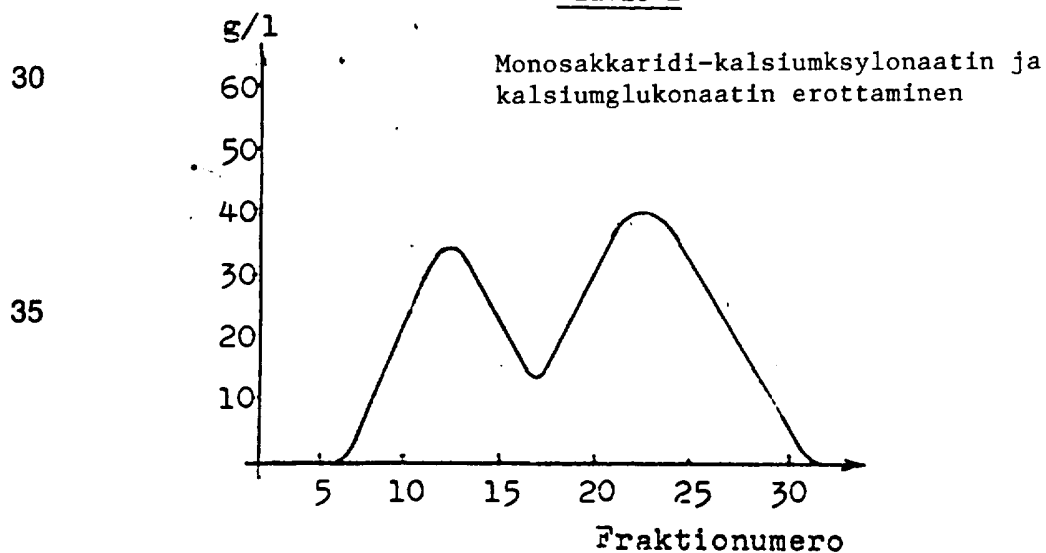
35

1

Taulukko IV

	Fraktio- numero	Kuivia aineita g/l	Fraktio- numero	Kuivia aineita g/l
	1	-	16	20
	2	-	17	25
10	3	-	18	25
	4	-	19	20
	5	-	20	28
	6	-	21	34
	7	-	22	40
15	8	8	23	42
	9	12	24	44
	10	19	25	40
	11	19	26	33
	12	24	27	26
20	13	30	28	20
	14	37	29	12
	15	35	30	8

25 Tämän taulukon antamat tiedot on siirretty jäljempänä olevaan kaavioon E.

Kaavio E

- 1 Tästä kaaviosta on mahdollista päätellä, että fraktiot 7-17 muodostuvat ei-hapettuneista monosakkarideista ja fraktiot 18-32 kalsiumksylonaatista ja kalsiumglunkonaatista.

5 Esimerkki 3

Kalsiumlaktaatin puhdistus.

- 10 Maitohapon tai kalsiumlaktaatin valmistus anaerobisen hapettamisen avulla on ollut jo kauan tunnettua.

Tämä anaerobinen hapettaminen, verrattuna esimerkiksi sitruunahapon valmistamiseen, kuluttaa vähän energiaa ja tuottaa sen lisäksi 100 à 150 g maitohappoa mäskeilylitraa kohti, hapettamisajan ollessa 2-3 päivää.

- 15 Tämä hapettaminen antaa toisaalta korkeita maitohapposaantoja, noin 90 %, jopa halvoista glysiidilähteistä (melassien - hydrolien ollessa dekstroosi-tuotannon sivutuotteita).

- 20 Siinä on kuitenkin yksi vakava haittapuoli; se on hyvin vaativa täydentävien ravintoaineiden, kuten orgaanisten nitratujen aineiden, oligoalkuaaineiden, liukenevien vitamiinien jne suhteen. Näiden liukenevien aineiden suuren prosenttimäärän takia kalsiumlaktaatin ja etenkin maitohapon puhdistaminen on hyvin vaikeaa, etenkin jos kysymys
25 on ravintoaineisiin käytettävistä kalsiumlaktaatista ja maitohaposta.

- Kalsiumlaktaatin kiteyttäminen tekee tuotteen puhdistamisen mahdolliseksi, mutta saannot ovat epätäydellisiä ja suuri osa (40-50 %) saadusta laktaatista jää viimeisiin kiteytysemäliuoksiin. Lisäksi kiteyttä-
30 misen aikana tapahtuu kolloidien saostumista, jonka johdosta saatu kalsiumlaktaatti on himmeätä eikä ole täten farmakopean tai ravinto-ainevaatimusten mukainen.

- Kalsiumlaktaatin kiteyttämisen lisäksi tunnetaan monia muita mäske-
35 viljelyperusteisen maitohapon puhdistusmenetelmiä.

- 1 Näiden menetelmien käyttö tuo mukanaan monia haittoja eikä tee aina mahdolliseksi hyvälaatuisten ravintoainetuotteiden valmistusta. Liuottimien tai sivutuotteiden jätteitä voi jäädä maitohappoon.
- 5 Kaikista näistä syistä on ajateltu, että puhdistuksen pitäisi tapahtua ilman liuottimien käyttöä.
- Putkessa, jonka korkeus on 90 cm, läpimitta 2 cm ja jota ympäröi termostaattinen kaksoissuojus ja varustettuna fraktiokokoojalla, on käsitelty dekstroosi-kalsiumlaktaattiseosta (liuos: 10 % dekstroosia ja laktaattia) virtaaman, lämpötilan ja tuotteen määrän vaikutuksen tutkimiseksi. Tämän selvittämiseksi neste analysoitiin sarjana jatkuva-automaattisella Bendix-polarimetrillä ja U.V-kennossa liukenevien valkuaisaineiden mukaisesti.
- 15 Käytetty hartsi oli CA 9 220-tyyppiä, lämpötila 80°C , uuteveden lämpötila 80° ja tutkitut virtaamat 200, 250, 400 ja 600 cm^3 tunnissa.
- Jokaisessa virtaamassa tapahtui täydellinen dekstroosin ja kalsiumlaktaatin eroaminen, dekstroosin poistuessa ensimmäisessä vaiheessa ja laktaatin erotessa täydellisesti toisessa vaiheessa.
- 20 Samanlaisia kokeita tehtiin sitten lämpötilan ollessa 40°C , 60°C , 80°C ja 90°C ja virtaaman ollessa 200 cm^3 tunnissa.
- 25 Eri erotusten välillä ei ollut huomattavia eroja.
- Yllämainitusta liuoksesta alkaen jatkettiin erottamista nestemäärän ollessa 50, 100, 150, 200 ja 225 cm^3 .
- 30 Jokaisessa tapauksessa on mahdollista ottaa talteen sekä dekstroosia että kalsiumlaktaattia kuiva-ainepitoisuuden ollessa mahdollisimman korkea.
- 35 Täten ei siis ole olemassa kriittisiä arvoja koskien kolmea yllämainittua parametria.

- 1 Lämpötilaa voidaan kohottaa ilman vaikeuksia 80° - 90°C :hen. Tässä lämpötilassa voidaan ajatella 600 cm^3 tunnissa tai sitä suurempia erotusvirtaamia.
- 5 Huomattavia seosmääriä voidaan erottaa, tässä tapauksessa 200 cm^3 :n seoksen edustaessa 50 % laitteen volyymistä.

a) Erotus mäskiviljelystä lähtien

- 10 On käsitelty dekstroosin käymisestä muodostuneita mäskiviljelyjä: hydroli H1:tä, dekstroosin ensimmäisen kiteytyksen sivutuotetta, sitten hydroli H2:ta, dekstroosin toisen kiteytyksen sivutuotetta.

- 15 Kaikissa tapauksissa käyminen oli saatu aikaan *Lactobacillus Delbruckin* avulla vähemmässä kuin 72 tunnissa. Havaittiin, että pelkistävät sokerit olivat kokonaan hävinneet alle 72 tunnissa ja että oli muodostunut 110-120 g/l maitohappoa käymisen lopussa. Puhdistus suoritettiin kalkkikäsittelyllä, pH:n ollessa 9,0 ja lämpötilan 90°C , viimeiseksi suoritettiin suodatus.

20

Suodatettu mäskiviljely on normaalisti 16 % kuiva-aineista.

Hydroli H1:n tapauksessa erottaminen oli 25 % kuiva-aineista haihduttamisen jälkeen.

25

Hydroli H2:n kyseessä ollen erottaminen oli 18 % kuiva-aineista.

Käytetty laitteisto sama kuin selostettu ylempänä.

- 30 100 cm^3 :n nestemäärää koskevat koeolosuhteet ovat seuraavat:

- lämpötila 80°
- virtaama 200 cm^3 tunnissa
- uuttaminen veden lämpötila 80°

35

Erottamiskäyrät osoittavat kalkkilaktaatin poistumista 17:ttä fraktiota kohti.

- 1 Edelliset fraktiot ovat hyvin värittyneitä, ne saostuvat alkoholin avulla 500 %:ksi laimennukseksi (mukana valkuaisaineita). Ne ovat sameita liuoksena ja sisältävät kivennäisaineita.
- 5 Lähtien kootuista laktaattifraktioista, suoritettiin kalsiumlaktaatin kiteyttäminen.
- Näiden fraktioiden koko määrä, sisältäen 60 g/l laktaattia, on sovitettu pH-arvolla 5,5 vähäisellä puhtaalla maitohappomäärällä. Liuos on tehty 10 värittömäksi PITTSBURG-hiilikolonnissa, haihdutettu 150 g/l, suodatettu COFRAM-tyyppisellä bakteriologisella suodattimella.
- 48 tunnin kiteytymisen jälkeen normaaliin lämpötilaan asti, linkoamisen ja kuivauksen jälkeen otettiin talteen 75 % kalsiumlaktaatin koko määrästä 15 pentahydraatin muodossa.
- Kalsiumlaktaatti vastaa kaikin puolin farmakopeassa määriteltäviä farmaseuttisia ominaisuuksia.
- 20 Vertauksen vuoksi mainittakoon, että jos kiteyttäminen suoritetaan suoraan mäskiviljelmästä, jolloin niitä ei voida valkaista, niin tulokseksi saadaan samea 10 %:nen laktaattineste ja värillinen.
- b) Erottaminen lähtien siirapista
- 25 Puhdasta kalsiumlaktaattia otetaan talteen mäskiviljelystä melassia käyttämällä.
- Melassin ollessa raaka-aineena, kalsiumlaktaatin ja maitohapon puhdistaminen on sitäkin hankalampaa; koska melassi on dekstroosin kiteyttämissivutuote, se sisältää huomattavan määrän sokeria muodostaen eri kivennäisaineita ja orgaanisia epäpuhtauksia.
- 30 Yhdessä nämä epäpuhtaudet tahraavat aina kalkkilaktaatin ja melassia 35 käyttämällä saadun maitohapon. Tästä syystä on havaittu, että monet maitohapon valmistajat käyttävät puhdasta sokeria tuottaakseen elin-

- 1 tarvike- ja farmaseuttisiin käyttötarkoituksiin sopivaa maitohappoa tai kalsiumlakttaattia.

On suoritettu maitohappokäyminen (*Lactobacillus Delbruckii*-kanta)

- 5 melassilla (129 g/l pelkistinsokereiden kokonaismäärästä). Vähemmässä kuin 48 tunnissa, lämpötilan ollessa 47°C, saatiin 117 g/l maitohappoa.

Kalkkikäsittelyllä ja suodattamalla tehdyn puhdistuksen jälkeen suoritettiin puhdistuksia inoninvaihtohartseilla käsitellen 100 cm³,

- 10 haihduttamalla saatua ainetta 180 g/l, sitten 100 cm³, haihduttamalla saatua ainetta 300 g/l.

Käytetty laitteisto oli sama kuin mitä ylempänä on selostettu ja olosuhteet olivat seuraavat:

15

- lämpötila 80°C
- kuiva-aineita 18° Brix ja 30° Brix
- virtaama 200 cm³ tunnissa
- uuteaine vesi, lämpötila 80°C.

20

Saatujen fraktioiden analyysi osoittaa poistumisen kahdessa aallossa: ensimmäinen sisälsi kolloideja, proteiineja, kivennäissuoloja, merkkejä glysidisivutuotteista ja toinen liukenevaa, hyvin valkaistua kalsiumlakttaattia.

25

Laktaattifraktiot koottiin ja valkaistiin tehohiilen avulla ja haihdutettiin 150 g/l.

- 30 Kiteytettyinä 48 tunnin ajan ja kuivattuina, ne antoivat yli 70 % puhtaasta farmaseuttisiin tarkoituksiin sopivaa pentahydraattilakttaattia.

Mäskiviljelystä lähtien suoritettut kokeet ovat tuottaneet sameita laktaatteja 10 %:n seoksena ja värillisiä.

35

- c) Erottaminen mäskistä, joka perustuu hydroli H2:een

Kun käytettiin 300 l:n käymisastissa 120 g/l glusideja, hydroli H2:ssa

- 1 etukäteen kalkissa koaguloitu mäskiviljely 90°C :n lämpötilassa.

Suodatuksen jälkeen suoritettu mäskin analyysi antoi seuraavat tulokset:

5	Bx 16 % aineista	
	Happoisuus 108 g/l	
	Pelkistäviä sokereita	0,12 g/l
	Pelkistäviä sokereita	
	hydrolyysin jälkeen	0,16 g/l
10	L-maitohappoa	59 g/l
	D-maitohappoa	<u>44 g/l</u>
	yhteensä	103,28 g/l

- 15 Virtaaman ollessa 32 litraa tunnissa (1 tilavuus/tunti), 80°C :n lämpötilassa, 2 metrin korkuiseen ja läpimitaltaan 25 cm:n kolonniin, jossa oli 40 ml Ca 9 220-tyyppistä hartsia, pantiin 8 litraa mäskiviljelyä, joka oli suodatettu 15,5, %:iin kuiva-aineista, lisättiin 20 litraa tislattua vettä, jonka lämpötila oli 80°C .
- 20 Neste erotettiin kahteen fraktioon: 18 litraa epäpuhtauksia, sisältäen kolloideja, väriaineita, proteiineja ja muita epäpuhtauksia ja 15-17 litraa puhdistettua kalsiumlaktaattia. Laktaatin konsentraatio oli 55 g/l.
- 25 Näin puhdistettu laktaatti haihdutettiin aina 250 g/l:aan asti.

Kalsiumin saostuminen suoritettiin rikkihapon avulla.

- 30 Kalsiumsulfaatti suodatettiin, maitohappoliuos puhdistettiin kationihartsin avulla liukenevan kalkin poistamiseksi sitten anionihartsin avulla liukenevan sulfaatin eliminoimiseksi.

- Sitten kun neste oli valkaistu rakeisen aktiivihiekin avulla kaadettuna 2 metrin korkuiseen kolonniin, kirjas ja valkaistu neste haihdutettiin
- 35 80 %:iin kuiva-aineista.

- 1 Tämä maintohappoliuos, joka esiintyi melassimaisen nesteen muodossa, melkein hajoton, hieman kellertävä, vastaa seuraavaa analyysiä:

	Saatu maitohappo	F.C.C:n normit ⁺⁾
5		
Anto	99,5	95 - 105
Arsenikkia	0	3 ppm
CL	0	0,2 %
10 Sitruunahappo		
Oksaalihappo	F.C.C:n nor-	
Fosforihappo	mien mukaiset	katso kokeita
Viinihappo		
Raskasmetalleja	F.C.C:n normien mukaiset	
15 Rautaa	0,2	10 ppm
Sokereita	negatiivinen	katso kokeita
Sulfaattia	negatiivinen	0,25 %
Kalsiumia	negatiivinen	2
20 Väriaineita	99 %:n läpäisy à 540	
Tiheys	1,92	

- 25 ⁺⁾ F.C.C. = Food Chemical Codex = ravintoaineiden laatua valvovien kansainvälisten ohjeiden mukaan.

Tämä happo vastaa kaikilta osiltaan Food Chemical Codex'in ravintoaineille antamia vaatimuksia (vaatimukset esitetty ylempänä).

- 30 Lähtien tästä samasta laktaattiliuoksesta à 55 g/l, kun pH-arvo oli säädetty 5,5:ksi, haihdutus 150 g/l, valkaisu hiilikolonnissa, suodatus bakteorologisella suodattimella, kiteytys, linkous ja kuivaus nestesuodattimella, saatiin seuraavaa analyysiä vastaava kalsiumlaktaatti:

1	Identtisyys	Ranskan farmakopean mukainen
	Väri	valkoinen
	Haju	hajuton
	Liuos à 5 %	kirkas
5	Väriaineita	ei ole
	Painovähennys à 105°C	27,5 %
	Pitoisuus %:ssa kuivana	99,3 %
	5 H ₂ O:na	101,7 %
	Raskasmetalleja	
10	Pb	2 ppm
	Rautaa	8 ppm
	Ba	0
	Mg	290 mg/kg
	Cl	24 mg/kg
15	SO ₄	0
	Pelkistäviä sokereita	0
	Haihtuvia rasvahappoja	0
	Tämä laktaatti vastaa farmaseuttisia arvoja.	

20 Esimerkki 4

Glutamiinihapon ja glukoosin erottaminen.

25 L-aminohapot kalsiumsuolansa muodossa voidaan erottaa monosakkarideista tai polyholosideista.

Saman laitteiston avulla kuin yllä on selostettu esimerkissä la) ja samoissa olosuhteissa on erotetty kalsiumglutamaatin ja glukoosin muodostama seos.

30 Tämä suorittamiseksi on käytetty, virtaaman ollessa 200 ml tunnissa, 20 ml mainittua seosta, joka sisältää CaO:lla neutraloitua glutamiinihappoa ja 2 g glukoosia.

35 Suorituslämpötila oli 80°C. Virtaava neste otettiin talteen 20 ml:n fraktioiden muodossa sen jälkeen kun se oli uutettu 80°C:n vedessä.

1 Määriteltiin jokaisen talteensaadun 22 fraktion kuiva-ainepitoisuus.

Arvot yhdistettiin alempana olevaan taulukkoon V ja vastaavaan kaavioon E.

5

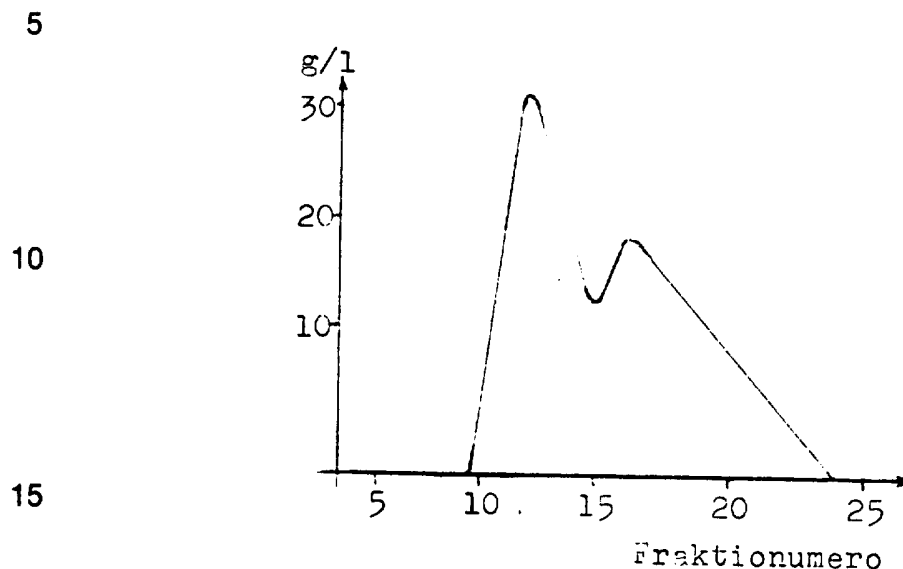
Taulukko V

	Fraktionumero	Kuiva-aine g/l
10	1	-
	2	-
	3	-
	4	-
15	5	-
	6	-
	7	-
	8	-
	9	-
20	10	0,5
	11	1,8
	12	2,7
	13	3,0
	14	1,7
25	15	1,2
	16	1,4
	17	1,7
	18	1,6
	19	1,2
30	20	0,8
	21	0,3
	22	0

35

- 1 Glukoosin poistuminen tapahtuu fraktioissa 9-15 ja glukoosin poistuminen fraktioissa 15-22.

Kaavio F



Esimerkki 5

- 20 Kalsiumaspartaatin ja glukoosin erottaminen.

Kuten esimerkissä 4, suoritettiin 200 g/l glukoosin ja 200 g/l kalsiumaspartaattia sisältävän seoksen erottaminen.

- 25 Kromatograafiin pantu määrä oli myös 20 ml, virtaaman ollessa 200 ml/tunnissa ja lämpötila 80°C. Uuttaus suoritettiin vedellä, jonka lämpötila oli 80°C.

- Fraktiot kerättiin samalla tavalla kuten ylempänä on mainittu ja ne
30 analysoitiin niiden sisältämän kuiva-aineosuuden mukaan.

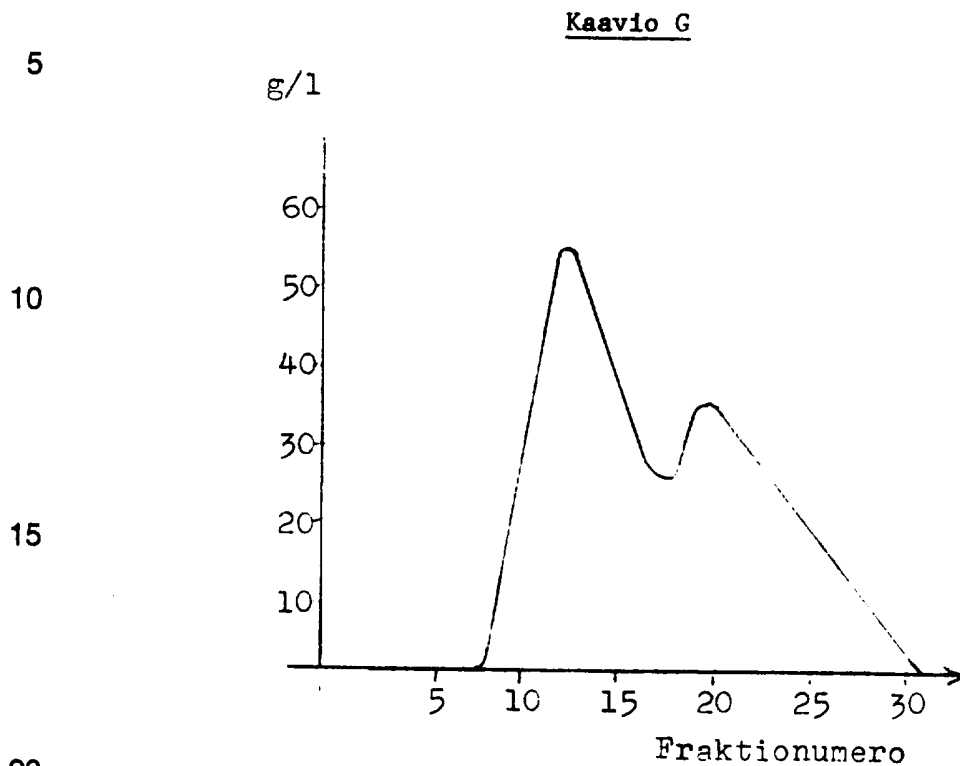
Taulukko VI ja kaavio G osoittavat saatuja tuloksia.

1

Taulukko VI

	Fraktionumero	Kuiva-aine g/l
5	1	-
	2	-
	3	-
	4	-
10	5	-
	6	-
	7	-
	8	0,2
15	9	0,5
	10	1,0
	11	2,2
	12	3,8
20	13	5,4
	14	5,4
	15	4,0
	16	2,8
25	17	2,6
	18	2,6
	19	3,2
	20	3,4
30	21	3,2
	22	2,8
	23	2,3
	24	1,8
35	25	1,4
	26	1,0
	27	0,7
	28	0,5
	29	0,2
	30	0

- 1 Käyrä, joka osoittaa fraktionumerosta riippuvan kuiva-ainepitoisuuden vaihtelua, esitetään kaaviossa G.



Fraktiot 8-16 sisältävät glukoosia ja fraktiot 18-29 kalsiumaspartaattia.

- Edellä mainittujen tulosten tutkimus soittaa, että keksinnön alaisen menetelmän ansiosta α -hydroksi- ja α -aminokarboksyylihappojen erottaminen kalsiumsuolojensa muodossa niitä sisältävistä sokeripitoisista väliaineista on kvantitatiivinen, koska talteenotettujen kalsiumsuolojen puhtaus on yli 90 %.

- Kuten on itsestään selvää ja jo ylläolevastakin käy ilmi, keksintö ei rajoitu mitenkään vain niihin käyttötapoihin, jotka on erikseen käsitelty, päinvastoin se käsittää kaikki muunnemat.

1 Patenttivaatimukset

1. Menetelmä α -hydroksi- tai α -aminokarboksyylihappojen kalsiumsuolojen talteenottamiseksi väliaineista, jotka sisältävät α -hydroksi- tai α -amino-
5 karboksyylihapon kalsiumsuolaa ja sokeria, t u n n e t t u siitä, että

- ensimmäisessä vaiheessa väliaine asetetaan kosketukseen kalsiummuodossa olevan kationihartsin kanssa niin pitkäksi ajaksi, että mainittu hartsi kyllästyy kalsiumsuolan suhteen, ja sitten

10

- toisessa vaiheessa kyllästetty hartsi eluoidaan vedellä ensimmäisten fraktioiden saamiseksi, jotka sisältävät runsaasti sokeria ja sitten jälkimmäisten fraktioiden, jotka sisältävät olennaisen runsaasti α -hydroksi- tai α -aminokarboksyylihappoa kalsiumsuolansa muodossa, ja
15 otetaan talteen mainittu happo kalsiumsuolansa muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kosketusaika käsiteltävän väliaineen ja hartsin välillä vastaa sellaista virtausnopeutta tunnissa, joka muodostuu 0,2-5 volyymista
20 jokaista adsorboivaa hartsivolyymia kohti.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kosketusaika käsiteltävän väliaineen ja hartsin välillä vastaa virtausnopeutta tunnissa, joka on 0,5-1,5 volyymia väliainetta jokaista hartsivolyymia kohti.
25

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yhtä hyvin käsitellyn alaista seosta kuin eluointivettä käsitellään 20-100°C:n lämpötilassa.

30

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa lämpötila on 75-85°C.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
35 kationihartsi on kalsiumsuolan muodossa olevaa sulfonoitua styreeni-divinyyli-bentseeni-tyyppistä, jonka rakeisuus on 0,1-1 mm:n välillä, ja mainitun hartsin verkkoutumissuhde on 2 ja 10 %:n välillä.

- 1 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että kationihartsin rakeisuus on 0,2-0,6 mm:n välillä.
8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
5 että kationihartsin verkkoutumissuhde on 3 ja 5 %:n välillä.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että sitä käytetään kalsiumglukonaatin talteenottamiseksi sokeripitoi-
sista väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumglukonaattia
10 sokereista spesifisellä biokemiallisella hapettamisella.
10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että sitä käytetään kalsiumksylonaatin talteenottamiseksi sokeripitoi-
sista väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumksylonaattia
15 sokereista spesifisellä biokemiallisella hapettamisella.
11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että sitä käytetään kalsiumlaktaatin talteenottamiseksi sokeripitoisista
väliaineista, jotka on saatu valmistettaessa kalsiumlaktaattia soke-
20 reista spesifisellä biokemiallisella hapettamisella.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että sitä käytetään kalsiumglutamaatin talteenottamiseksi.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä,
että sitä käytetään kalsiumaspartaatin talteenottamiseksi.

1 Patentkrav

1. Förfarande för återvinning av kalciumsalter av α -hydroxi- eller α -karboxylsyror från sockerhaltiga medier, som innehåller kalciumsalt
5 av α -hydroxi- eller α -aminokarboxylsyror, k ä n n e t e c k n a t
därav, att i det första skedet bringas mediet i kontakt med ett katjon-
harts i kalciumform för en så lång tid att nämnda harts mättas i för-
hållande till kalciumsaltet och sedan
- 10 - elueras det mättade hartset i det andra skedet med vatten för att få
första fraktioner, som innehåller rikligt med socker och senare frak-
tioner, som innehåller väsentligen rikligt med α -hydroxi eller α -amino-
karboxylsyror i kalciumform, och nämnda syra återvinns i form av sitt
kalciumsalt.
- 15 2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
kontakttiden mellan mediet som skall behandlas och hartset svarar mot en
sådan strömningshastighet per timme som består av 0,2-5 vol. mot varje
adsorberande hartsvolym.
- 20 3. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t därav,
att kontakttiden mellan mediet som skall behandlas och hartset svarar mot
en strömningshastighet i timmen som är 0,5-1,5 vol. medium mot varje
hartsvolym.
- 25 4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
såväl blandningen som är under behandling som elueringsvattnet behandlas
vid en temperatur av 20-100°C.
- 30 5. Förfarande enligt patentkrav 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att
i det första och det andra skedet är temperaturen 75-85°C.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
katjonhartset är av typen sulfonerad styren-divinylbentsen i form av
35 kalciumsalt vars granulationsgrad är mellan 0,1 och 1 mm, under det att
bryggbildningsförhållandet i nämnda harts är mellan 2 och 10 %.

- 1 7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att
granulationsgradet av katjonhartset är mellan 0,2 och 0,6 mm.
8. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att
5 nätbildningsförhållandet av katjonhartset är mellan 3 och 5 %.
9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
det används för återvinning av kalciumglukonat från sockerhaltiga medier
som erhållits vid framställning av kalciumglukonater från socker genom
10 specifik biokemisk oxidation.
10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
det används för återvinning av kalciumxylonat från sockerhaltiga medier
som erhållits vid framställning av kalciumxylonater från socker genom
15 specifik biokemisk oxidation.
11. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att
det används för återvinning av kalciumlaktat ur sockerhaltiga medier som
erhållits vid framställning av kalciumlaktater från socker genom specifik
20 biokemisk oxidation.
12. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
att det används för återvinning av kalciumglutamat från sockerhaltiga
medier.
25
13. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav,
att det används för återvinning av kalciumaspartat från sockerhaltiga
medier.

30 Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

- Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Ranska-Frankrike(FR)
1 472 632.
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Iso-Britannia-Storbritannien(GB)
1 448 524. USA(US) 3 015 655, 3 505 399, 2 937 959.
Muita julkaisuja:-Andra publikationer:
35 Chemical Abstracts, vol. 85 (1976), 145149v.
Chemical Abstracts, vol. 84 (1976), 46423c.

