

ISSN 0355-1180

HELSINGIN YLIOPISTO

Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos

EKT-sarja 1583

SÄILYTYKSEN VAIKUTUS SUMUTUS- JA PAKKASKUIVATUN PUOLUKKAMEHUN
FYSIKAALISEEN TILAAN JA BIOAKTIIVISTEN YHDISTEIDEN MÄÄRÄÄN

Terhi Suihkonen

Helsinki 2012



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Maatalous-metsätieteellinen		Laitos/Institution– Department Elintarvike- ja ympäristötieteiden laitos	
Tekijä/Författare – Author Terhi Suihkonen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Säilytyksen vaikutus sumutus- ja pakkaskuivatun puolukkamehun fysikaaliseen tilaan ja bioaktiivisten yhdisteiden määrään			
Oppiaine /Läroämne – Subject Elintarviketeknologia (yleinen elintarviketeknologia)			
Työn laji/Arbetets art – Level Maisterintutkielma		Aika/Datum – Month and year Marraskuu 2012	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 88
Tiivistelmä/Referat – Abstract Tutkielman kirjallisuuskatsauksessa käsiteltiin puolukan koostumusta, mehujauheen valmistusmenetelmiä ja kantaja-aineiden vaikutusta jauheen ominaisuuksiin, erityisesti lasisiirtymälämpötilaan ja tahmeutumiseen. Lisäksi tarkasteltiin marjamehujauheiden fysikaalisia, toiminnallisia ja ravitsemuksellisia ominaisuuksia sekä varastointiolosuhteiden vaikutusta niihin. Työn tarkoituksena oli tutkia sumutus- ja pakkaskuivauksen sekä kantaja-aineiden vaikutusta puolukkamehun lasisiirtymälämpötilaan ja veden sorptioon sekä C-vitamiinin ja fenolisten yhdisteiden säilymiseen kuivauksen ja varastoinnin aikana. Puolukkamehuun lisättiin kantaja-aineeksi maltodekstriiniä (MD), heraproteiini-isolaattia (WPI) ja näiden yhdistelmää (50:50) kuhunkin näytteeseen saman verran. Näytteet sumutus- ja pakkaskuivattiin. Jauheita säilytettiin eri suhteellisissa kosteuksissa, jonka jälkeen kustakin näytteestä tutkittiin lasisiirtymälämpötila, L-askorbiinihappopitoisuus, kokonaisfenolipitoisuus ja veden sorptio. Veden sorptiota tutkittiin sekä staattisella että dynaamisella menetelmällä. Sumutuskuivauksessa ongelmia tuotti WPI-jauheen pieni partikkelikoko, koska jauhetta ei saatu täysin erotettua kuivausilmasta laitteen syklonilla. Veden lisääminen eli ennastaminen oli vaikeinta sumutuskuivattuihin näytteisiin, joita oli säilytetty matalissa suhteellisissa kosteuksissa (0–11 %). MD:ä sisältäneiden sumutus- ja pakkaskuivattujen näytteiden veden sorptio oli pienin sekä dynaamisella että staattisella menetelmällä mitattuna. Pakkaskuivattujen mehujauheiden vesipitoisuudet olivat pienempiä kuin sumutuskuivattujen mehujauheiden vesipitoisuudet samoissa veden aktiivisuuksissa. BET-sorptioisotermit kuvasivat hyvin puolukkamehujauheiden veden sorptiota. Kaikkien näytteiden lasisiirtymälämpötilat olivat sitä matalammat, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä säilytettiin. Säilytyksen aikana kokonaisfenolien määrät pysyivät muuttumattomana WPI:a sisältäneessä jauheessa, kun taas MD:ä sisältäneiden sumutuskuivattujen näytteiden kokonaisfenolien määrät pienenevät. L-askorbiinihappoa ei pystytty määrittämään entsyymaattisella spektrofotometrisellä määrittäyksellä. Maltodekstriini ja maltodekstriini-heraproteiini-isolaattiseos sopivat kantaja-aineiksi puolukkamehuun. Puolukkamehujauheissa kokonaisfenolien määrä saadaan säilymään hyvin heraproteiini-isolaatin ansiosta. Tämän vuoksi sumutuskuivausprosessia olisi hyvä kehittää siten, että WPI:a sisältävän jauheen partikkelikoko saataisiin suuremmaksi.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Puolukkamehujauhe, sumutuskuivaus, pakkaskuivaus, maltodekstriini, heraproteiini-isolaatti, lasisiirtymälämpötila, veden sorptio, C-vitamiini, fenoliset yhdisteet			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto, Helda			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information EKT-sarja 1583.			



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Faculty of Agriculture and Forestry		Laitos/Institution– Department Department of Food and Environmental Sciences	
Tekijä/Författare – Author Terhi Suihkonen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title The effect of storing on the physical state and amount of bioactive compounds in spray- and freeze-dried lingonberry juice			
Oppiaine /Läroämne – Subject Food Technology (General Food Technology)			
Työn laji/Arbetets art – Level M. Sc. Thesis		Aika/Datum – Month and year November 2012	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 88
<p>Tiivistelmä/Referat – Abstract</p> <p>The literature review dealt with the composition of lingonberry, manufacture of juice powder and the effects of different carriers on properties of juice powder, especially glass transition temperature and stickiness. In addition, physical, functional and nutritional properties and the effect of storage conditions on juice powders were covered. The aim of the experimental work was to investigate the effect of spray- and freeze-drying and carriers on glass transition temperature and water sorption of lingonberry juice as well as the stability of vitamin C and phenolic compounds during drying and storage.</p> <p>The same amounts of maltodextrin (MD), whey protein isolate (WPI) or combination of MD/WPI in equal proportions were added to each sample. All samples were spray- and freeze-dried. After storage of powders at different relative humidities, glass transition temperature, water sorption, content of L-ascorbic acid and content of phenolic compounds were examined. Water sorption was examined by static and dynamic vapour sorption methods.</p> <p>The small particle size of containing WPI was problematic with spray-drying because not all of the powder in the drying air could be separated in the cyclone. Adding water back into the spray-dried samples was most difficult when the samples were stored at low relative humidities (0–11%). The smallest water sorption was observed with both static and dynamic vapour sorption methods in samples which contained only MD. Water contents of freeze-dried samples were lower than those of spray-dried samples. BET sorption isotherm described the water sorption behaviour of the lingonberry juice powders well. Glass transition temperatures of all samples decreased as the relative humidity increased. During storage, the amount of phenolic compounds in samples containing WPI remained the same, whereas the amount of phenolic compounds in samples with MD decreased. Enzymatic spectrophotometric determination was unsuitable for determining L-ascorbic acid in lingonberry powder because the sample colour disturbed the measurement.</p> <p>MD and the combination of MD and WPI were suitable carriers in lingonberry juice. The amount of phenolic compounds in lingonberry juice powders were preserved well by whey protein isolate. Therefore, the spray-drying process should be developed in a way that brings about increase in particle size of powder containing WPI.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Lingonberry juice powder, spray drying, freeze drying, maltodextrin, whey protein isolate, glass transition temperature, water sorption, vitamin C, phenolic compounds			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited The Digital Repository of University of Helsinki, Helda			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information EKT Series 1583.			

ESIPUHE

Maisterin tutkielma on tehty Helsingin yliopiston elintarvike- ja ympäristötieteiden laitoksessa. Työn valvojana on toiminut Kirsi Jouppila, ohjaajina Marina Heinonen ja Kirsi Jouppila. Kiitän kaikkia työtäni avustaneita henkilöitä ohjauksesta ja tukemisesta.

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE

1	JOHDANTO.....	7
2	KIRJALLISUUSKATSAUS	11
2.1	Marja- ja hedelmärehujen valmistus.....	11
2.2	Marjarehujen koostumus	12
2.3	Marjarehujauheiden yleiset valmistusmenetelmät.....	16
2.3.1	Marjarehujen sumutuskuivaus.....	17
2.3.2	Marjarehun pakkaskuivaus.....	21
2.4	Mehujauheiden laatuominaisuudet ja säilyvyys.....	24
2.4.1	Lasiirtymälämpötila ja tahmeuspiste.....	25
2.4.2	Kantaja-aineen vaikutus lasiirtymälämpötilaan ja tahmeuspisteeseen sekä bioaktiivisten komponenttien säilymiseen.....	26
2.4.3	Jauheiden fysikaaliset ominaisuudet.....	30
2.4.4	Jauheiden toiminnalliset ominaisuudet	31
2.4.5	Ravitsemuksellisten aineiden ja aromikomponenttien säilyminen	32
2.4.6	Varastointiolosuhteiden vaikutus jauheen ominaisuuksiin.....	33
3	KOKEELLINEN OSA	34
3.1	Kokeellisen tutkimuksen tavoite	34
3.2	Materiaalit ja menetelmät.....	34
3.2.1	Käytetyt materiaalit ja puolukkamehunäytteiden valmistaminen.....	34
3.2.2	Puolukkamehunäytteiden pakkas- ja sumutuskuivaus.....	36
3.2.3	Kuivattujen puolukkamehujauhenäytteiden veden sorptio.....	37
3.2.4	Lasiirtymälämpötilojen määrittäminen	38
3.2.5	Näytteiden valmistelut kemiallisia määrittämiä varten	39
3.2.6	Kokonaisfenolimääritys Folin- Ciocalteu -menetelmällä.....	41
3.2.7	L-askorbiinihapon määrittäminen ennastetuista puolukkamehujauheista	43
3.3	Tulokset.....	47
3.3.1	Mehujen valmistus ja kantaja-aineet.....	47
3.3.2	Mehunäytteiden sumutus- ja pakkaskuivaus.....	47

3.3.3	Veden sorptio	49
3.3.4	Lasiirtymälämpötilat	53
3.3.5	Kokonaisfenolimääritys	56
3.3.6	L-askorbiinihappomäärityksen tulokset.....	59
3.4	Pohdinta.....	62
3.4.1	Kantaja-aineet puolukkamehussa.....	62
3.4.2	Sumutskuivauksen ja pakkaskuivauksen onnistuminen	64
3.4.3	Veden sorptio puolukkamehujauheisiin.....	66
3.4.4	Lasiirtymälämpötilat puolukkamehujauheessa	67
3.4.5	Olosuhteiden, kantaja-aineiden ja kuivausmenetelmän vaikutus kokonaisfenolipitoisuuksiin	69
3.4.6	C-vitamiinin määrittäminen mehujauheista	73
4	PÄÄTELMÄT	75
	LÄHDELUETTELO.....	77
	LIITE 1. Staattisen veden sorptiomäärityksen vesipitoisuuskeskiarvot.....	83
	LIITE 2. Staattisen veden sorptiomäärityksen vesipitoisuuskeskiarvojen erot.....	84
	LIITE 3. Puolukkamehujauheiden BE -sorptioisotermit (staattinen menetelmä).....	85
	LIITE 4. Puolukkamehujauheiden BET-sorptioisotermit (dynaaminen menetelmä).	86
	LIITE 5. DVS-laitteella mitattujen näytteiden massan ja suhteellisen kosteuden muutos ajan suhteen.....	87
	LIITE 6. Esimerkkejä DSC -laitteen termogrammeista.	88

1 JOHDANTO

Puolukka (*Vaccinium vitis-idaea*) on metsien aluskasvillisuuden yleisin varpukasvi, ja sitä kasvaa koko Suomessa. Tyypillisiä kasvupaikkoja ovat kuivat, kuivahkot ja tuoreet kankaat. Puolukka tuottaa luonnonmarjoista suurimman sadon (200 miljoonaa kg/vuosi) ja sen paras poiminta-aika ajoittuu elokuun lopulta lokakuun alkuun. Puolukan maku on terävä ja hapahko, ja se soveltuu erinomaisesti leipomo-, meijeri- ja juomateollisuuden raaka-aineeksi, myllytuotteisiin, hyytelöihin ja hilloihin sekä erilaisiin kastikkeisiin ja marinadeihin (www.arktisetaromit.fi). Marjojen ja marjakomponenttien käyttö elintarvikkeiden raaka-aineina on lisääntynyt voimakkaasti, koska tietoisuus marjojen sisältämistä bioaktiivisista yhdisteistä ja niiden positiivista terveysvaikutuksista on kasvanut (Mokkila 2007). Marjoista ja hedelmistä valmistettujen jalostettujen tuotteiden halutaan olevan helppokäyttöisiä ja sisältävän alkuperäisen marjan terveelliset yhdisteet.

Marjamehun jauheeksi kuivaamisen tarkoituksena on tehdä pysyvä, tasalaatuinen, helposti käsiteltävä tuote, jolla on pitkä käyttöikä (Rostapour ym. 2006; Galmarini ym. 2008; Kong ym. 2008; Raharitsifa ja Ratti 2009). Marjamehujauheessa entsyymattinen pilaantuminen, mikrobien kasvu ja muut kemialliset reaktiot ovat hidastuneet tai pysähtyneet. Jauheet mahtuvat pieneen tilavuuteen ja ovat keveitä kuljettaa. Jauhemaisella muodolla pyritään helpottamaan raaka-aineen käsiteltävyyttä, jolloin annostelu ja sekoittaminen muihin aineisiin on helpompaa. Kun jauhetta ennastetaan eli liuotetaan uudelleen veteen, tulee sen liueta veteen muodostamatta paakkuja. Tavoitteena on aikaansaada ennastamalla mehu, joka vastaa laadultaan alkuperäistä kuivaamatonta mehua.

Marjoista, hedelmistä ja vihanneksista valmistettuja mehujauheita käytetään elintarviketeollisuudessa väri- ja aromiaineena (Raharitsifa ja Ratti 2009; Galmarini ym. 2008; Shrestha ym. 2007). Tomaattimehusta tehdystä jauheesta eristetään lykopeenia, jota voidaan käyttää punaisena väriaineena elintarvike- tai lääkitieteellisyudessa (Chawla ym. 2008). Mehujauheet ovat tavallisia valmistuskomponentteja myös leipomo-, makeis- ja ekstrudoiduissa tuotteissa (Raharitsifa ja Ratti 2009). Esimerkiksi mangososeesta valmistettua mangojauhetta on mahdollista käyttää valmistuskomponenttina vanukkaissa, leipomotäytteissä, lastenruoissa, jäätelön ja jogurtin makuaineena, erilaisissa hedelmäpatukoissa, muroissa ja mangotoffeessa (Rajkumar ym. 2007). Nestemäisestä hunajasta ja mansikkamehusta on kuivattu kaupallisia jauheita maltodekstriinin avulla (Sahu 2008; Lee ja Kim 2009). Näitä jauheita oli käytetty sellaisenaan, muiden kuivien aineiden tai jauheiden joukossa.

Mehujauheilla pystytään antamaan väriä ja makua myös lääkkeille (Raharitsifa ja Ratti 2009). Kypsymisvaiheensa alkupuolella olevista *Acerola*-hedelmistä valmistettua jauhetta voidaan käyttää luontaisena C-vitamiinilähteenä funktionaalisissa ruoissa ja valmisteissa (Righetto ja Netto 2005). *Acerola* on yksi parhaimmista luonnollisista C-vitamiinin lähteistä, mutta hedelmän C-vitamiinipitoisuudesta tuhoutuu 30–50 % pitkän varastoinnin aikana. Mehujauheista voidaan valmistaa luontaistuotteita (www.kiantama.fi). Suomen markkinoilla myytävät karpalojauhekapselit sisältävät kuivattua jauhemaista karpalomehua. Myös puolukkamehujauheita myydään sekä luontaistuotteeksi että elintarvike- ja lääketieteellisuuden valmistuskomponenteiksi.

Sumutus- ja pakkaskuivausta on käytetty yleisesti mehujen, mehukonsentraattien ja soseiden kuivaamisessa jauheeksi (Chopda ym. 2007). Sumutuskuivauksessa neste hajotetaan pieniksi pisaroiksi suuttimen avulla kuivauskammiossa. Pesarat johdetaan kuumaan ilmaan tai kaasuvirtaan, jolloin kuivattavasta tuotteesta höyrystyy vesi. Kuivaus tapahtuu sinä aikana, kun pisara/partikkeli laskeutuu kuivaustornin alaosaan. Kuivausolosuhteet on säädettävä sellaisiksi, että pisara ehtii kuivua haluttuun kosteuspitoisuuteen tuona aikana. Tuote poistetaan kuivaustornin alaosaan. Tyypillinen pakkaskuivain koostuu kuivauskammioista, johon asetetaan tuotetta sisältäviä kuivaustarjottimia kerroksittain (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 1996). Tuote jäädytetään joko etukäteen tai kuivurissa. Kuivaimen kondenserin lämpötilan ja alipaineen vaikutuksesta johtuen vesi alkaa sublimoitua eli höyrystyä jäädytetystä kiinteästä materiaalista, kun kuivaimen hyllyjä lämmitetään. Kuivausta jatketaan, kunnes tuotteen kosteuspitoisuus on riittävän matala. Kuivattu kiinteä kappale voidaan jauhaa jauheeksi lopuksi. Pakkaskuivausta on ensimmäisen kerran käytetty toisessa maailmansodassa veriplasman säilyttämisessä (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 1996; Welti-Chanes ym. 2004; Ratti 2009). Sittemmin monia hedelmiä, marjoja, vihanneksia, lihoja, kananmunia ja nesteitä on kuivattu pakkaskuivaimilla. Myös jäätelöä, muroja ja mausteyrtejä voidaan kuivata pakkaskuivaimilla. Pakkaskuivatut marjamehujauheet soveltuvat erinomaisesti maku-, väri- ja valmistuskomponenteiksi jäätelöihin, jogurtteihin, rahkoihin, mysleihin ja kekseihin.

Puolukan koostumustiedot ja väestötutkimus antavat vahvoja viitteitä siitä, että puolukka voisi vaikuttaa virtsateiden hyvinvointiin (Törrönen ym. 2008). Tutkimuksen mukaan puolukka sisältää mitä todennäköisimmin samoja proantosyanidiineja kuin karpalo, jotka ovat hyödyllisiä virtsatieinfektioiden estossa. Myös Kontiokari ym. (2001) havaitsivat puolukan ja karpalomehun vaikuttavan positiivisesti ikääntyvien naisten virtsatieinfektioiden ehkäisyssä. Puolukan sisältämä bentsoehappo todennäköisemmin alentaa happamuutta, jolloin käymisprosessit saattavat vähentyä

virtsaateissa, vatsassa ja suolistossa. On myös todettu, että puolukan ainesosat voivat estää haitallisten bakteerien kiinnittymistä vatsan, suolen ja virtsarakon pintaan, jolloin bakteerien kasvu estyisi (Törrönen ym. 2008). Antosyaanit voivat myös estää tai vähentää infektioriskiä (Törrönen ym. 2008) ja syöpäsolujen kasvua (Lehtonen ym. 2009). Antosyaaneista voi olla myös hyötyä sydän- ja verisuonitautien, liikalihavuuden ja tyypin 2 diabeteksen ehkäisyssä. Antosyaaneilla saattaa olla myös positiivinen vaikutus dementian ehkäisyssä.

Eräs flavonoidien alaryhmä ovat flavonolit, jonka eräs tunnettu yhdiste on kversetiini. Kversetiini on luonnollinen antihistamiini ja antioksidantti (Erlund ym. 2003). 20:stä tutkitusta marjasta eniten kversetiiniä löytyi juolukasta (158 mg/kg) ja puolukasta (74–146 mg/kg) (Häkkinen 2000). On viitteitä, että kversetiinin runsas saanti ravinnosta saattaa pienentää riskiä sairastua sydän- ja verisuonitauteihin (Häkkinen 2000; Erlund ym. 2003). Erlund ym. (2003) tutkivat veren seerumin kversetiinin määrää. Veren kversetiinipitoisuuksien todettiin kasvavan niiden keski-ikäisten miesten keskuudessa, jotka kuluttivat 100 grammaa päivässä puolukoita, mustikoita ja mustia viinimarjoja kahdeksan viikon aikajaksolla.

Luonnonmarjat ja varsinkin puolukka sisältävät merkittäviä määriä lignaaneja eli fenolisia kasviestrogeenejä (Mazur ym. 2000) ja resveratroleja (Rimando ym. 2004). Suolistobakteerien vaikutuksesta lignaanit muuttuvat nisäkkäiden elimistössä enterolaktoniksi. Mazur ym. (2000) totesivat enterolaktonin ehkäisevän hormoniperäisten syöpien (rinta- ja eturauhassyöpien), osteoporoosin, sydän- ja verisuonitautien kehittymistä. Resveratrolin on terveysvaikutuksien kannalta kiinnostava polyfenoli, mutta resveratrolin koostumustiedot puuttuvat Suomesta kokonaan (Törrönen ym. 2008). Resveratrolilla uskotaan olevan terveyttä edistäviä vaikutuksia, kuten syöpää, sydän- ja verisuonitautia, virus- ja tulehdustauteja, diabetesta ja liikalihavuutta estävät vaikutukset.

Useiden flavonoidien ja fenolihappojen (esim. ellagihappo) on osoitettu koe-eläimillä estävän syöpäkasvainten muodostumista. Koe-eläimillä tutkittiin myös kolmen marjan vaikutusta kasvaimiin (Misikangas ym. 2007). Lakan, mustikan ja puolukan vaikutuksista todettiin, että kaikki marjat estivät suoliston adenoomien muodostumista 15–30%:lla hiiristä. Tutkimuksessa todettiin, että tutkitut marjat saattavat sisältää potentiaalisia kasvaimia ehkäiseviä kemiallisia komponentteja.

Puolukkaa koskevia kliinisiä tutkimuksia on erittäin vähän (Törrönen ym. 2008, Lehtonen ym. 2009). Edellä esitettyjen pitkälti oletuksien vahvistaminen vaatii Törrösen ym. (2008) mukaan

tarkempia puolukan koostumusanalyysseja ja huolellisesti toteutettuja kliinisiä tutkimuksia puolukalla tai siitä peräisin olevilla ainesoilla.

Puolukan imagoa halutaan nostaa ja kaupallistaa puolukka terveystuotteen kera. Työn tavoitteena oli tutkia sumutus- ja pakkaskuivauksen vaikutusta puolukkamehun lasisiirtymälämpötilaan, veden sorptioon, C-vitamiinin ja fenolisten yhdisteiden säilymiseen kuivauksen ja varastoinnin aikana. Puolukkamehuun lisättiin kantaja-aineeksi maltodekstriiniä, heraproteiini-isolaattia ja näiden yhdistelmää. Kantaja-aineen tarkoituksena oli nostaa mehun kuiva-aineen lasisiirtymälämpötila riittävän korkeaksi, jotta tahmeutuminen kuivauksen ja varastoinnin aikana estyisi. Työssä testattiin eri säilytysolosuhteiden vaikutusta eri kantaja-ainetta sisältävien puolukkamehujauheiden lasisiirtymälämpötiloihin, veden sorptioon, C-vitamiinin ja fenolisten yhdisteiden säilymiseen.

2 KIRJALLISUUSKATSAUS

2.1 Marja- ja hedelmämeijujen valmistus

Hedelmätäysmehu on direktiivin (2001/112/EY) mukaan käymiskykyinen mutta ei käynyt tuote, joka on saatu sekoittamalla terveitä ja kypsiä, tuoreita tai kylmäsäilytettyjä yhden tai useamman lajin hedelmiä. Kansallisen asetuksen (943/2004) mehuista ja tietyistä vastaavista valmisteista mukaan hedelmällä tarkoitetaan kaikkia hedelmiä, marjoja ja myös kasviksia, kuten tomaattia ja porkkanaa. Hedelmätäysmehun värin, aromin ja maun on oltava tunnusomaisia kyseiselle hedelmälle tai kyseisten hedelmien täysmehulle. Täysmehu on hedelmistä mekaanisilla menetelmillä valmistettu mehu, johon sallitaan sokerin ja eräiden asetuksessa mainittujen lisäaineiden lisääminen. Valmistuksen aikana mehusta eristetty aromi, hedelmäliha ja -solut voidaan palauttaa samaan täysmehuun. Täysmehun lämpökäsittely ja entsyymien lisäys sallitaan. Mehun käsittelyssä sallitaan kemiallisesti inertit saostus-, suodatuksen ja adsorption apuaineet. Mehut jaotellaan asetuksessa (943/2004) täysmehuiksi, tuoremehuiksi, nektareiksi ja mehuiksi. Taulukkoon 1 on kerätty meijujen ominaisuuksien eroja.

Taulukko 1. Täysmehun, tuoremehun, nektarin ja meijun ominaisuuserot.

	lisätty vesi	täysmehu- pitoisuus	sokeri	natrium	lämpökäsittely ja entsyymit	hedelmäsosen, hunajan ja fruktoosiirapin lisäys	muut valmistus- ja lisäaineet
Täysmehu	ei	100 %	<150g/l	ei	sallittu	ei	askorbiinihappo, sitruunahappo, hiilidioksidi
Tuoremehu	ei	100 %	<150g/l	ei	ei	ei	askorbiinihappo, sitruunahappo, hiilidioksidi
Nektari	sallittu	25-50 %	< 20 % painosta	ei	sallittu	sallittu	askorbiinihappo, sitruunahappo, hiilidioksidi, pektiini ja makeutusaineet
Mehu	sallittu	> 35 %	< 20 % painosta	sallittu	sallittu	sallittu	askorbiinihappo, sitruunahappo, hiilidioksidi, pektiini, makeutusaineet, bentsoehappo, askorbiinihappo ja väriaineet

Mehujen raaka-aineet voivat olla joko tuoreita tai pakastettuja (Ashurst 2009; McLellan ja Padilla-Zakour 2005). Taulukossa 2 on esitetty yleisimmät marja- ja hedelmämeijerijäätövalmistusperiaatteet. Ennen mehun valmistusprosessia on syytä pestä ja puhdistaa raaka-aineet mahdollisista kasvin epäpuhtauksista tai laadultaan kelpaamattomista hedelmistä. Tällä varmistetaan, ettei lopputuotteeseen pääse haittamakuja tai pilaavia mikrobeja. Samalla hedelmät ja marjat lajitellaan käyttötarkoituksen mukaan ja mahdolliset haittaavat siemenet, paksut kuoret tai hedelmäkivet poistetaan. Hedelmät tai marjat murskataan, puristetaan tai soseutetaan puristimella tai lingolla mehun erottamiseksi. Puristuslaitteessa on usein liitettynä suodatinkangas, johon puristemassa jää. Mehu erottuu toiseen astiaan. Soseutuksen tai murskauksen yhteyteen voidaan lisätä kuumennus- ja/tai entsyymikäsittely, jolloin soluseinämien rakenteet pehmenevät ja mehun valmistusprosessista saadaan parempi mehusaanto. Ennen pastörointia usein lisätään myös sokeria, askorbiini- ja/tai sitruunahappoa ja muita makeutus- ja lisäaineita (Elo ym. 2006). Mehun erottamisen jälkeen se yleensä pastöroidaan tai tehdään vastaava ei-lämpökäsittely joko ennen pakkausta tai pakkauksissa.

Taulukko 2. Marjameijerijäätövalmistusmenetelmät (Elo ym. 2006).

Kylmäpuristus	Kuumennus ja kylmäpuristus	Entsyymikäsittely ja kylmäpuristus
1. Esikäsittelyt, puhdistus, lajittelu ja murskaus	1. Esikäsittelyt, puhdistus, lajittelu ja murskaus 2. Marjojen murskaus telamurskaimella 3. Kuumennus 60-80 °C:ssa	1. Esikäsittelyt, puhdistus, lajittelu ja murskaus 2. Marjojen murskaus telamurskaimella 3. Kuumennus 35-50 °C:ssa 4. Entsyymikäsittely 35-50 °C:ssa 60-120 min.
2. Mehun erottaminen puristamalla tai linkoamalla	4. Mehun erottaminen puristamalla tai linkoamalla	5. Mehun erottaminen puristamalla tai linkoamalla
3. Sokerit ja lisäaineet	5. Sokerit ja lisäaineet	6. Sokerit ja lisäaineet
4. Pastörointi	6. Pastörointi 85 °C, 15 s	7. Pastörointi 85 °C, 15 s
5. Pakkaus pulloihin tai kanistereihin	5. Pakkaus pulloihin tai kanistereihin	8. Pakkaus pulloihin tai kanistereihin
6. Varastointi	6. Varastointi	9. Varastointi

2.2 Marjameijerijäätövalmistus

Vesi on kaikkien hedelmien ja marjojen pääkomponentti. Veden määrä vaihtelee rypäleiden 82 %:sta aina mansikoiden 90–92 %:iin (Ashurst 2009). Vesipitoisuuden ansiosta marjojen ja hedelmien energiatiheys on pieni (puolukka 142 kJ/100g). Mehun valmistusprosessissa veden osuutta nostetaan, jolloin muiden aineiden osuus pienenee. Puolukkameijerijäätössä on kuiva-ainetta

18–20 %. Terveiden ja hyvinvoinninlaitoksen Finelin mukaan puolukan kokonaisenergiasta on 82 % imeytyviä hiilihydraatteja, rasvoja 13 % ja proteiineja 5 % (www.fineli.fi).

Hiilihydraateista eniten hedelmissä ja marjoissa on mono- ja disakkarideja, kuten sakkaroosia, fruktoosia ja glukoosia (Ashurst 2009; Talcott 2009). Sokerisuhde ja -pitoisuus vaihtelevat riippuen hedelmä- tai marjalajikkeesta (taulukko 3) ja kypsymisvaiheesta. Tyypillisesti marjoissa on myös polysakkarideja, kuten tärkkelystä, selluloosaa, hemiselluloosaa ja pektiinejä muodostamassa soluseinämiä ja rakenteita (Ashurst 2009). Mustikka, puolukka ja karpalo ovat kaikki hyviä kuidun lähteitä, jopa hiukan parempia kuin ulkomaiset tuontihedelmät (Törrönen ym. 2008). Terveiden ja hyvinvoinninlaitoksen Finelin (www.fineli.fi) mukaan esimerkiksi karpalo-puolukkatäysmehun hiilihydraattifraktioista kokonaiskuituja on 0 g/100 g, tärkkelystä <0,1 g/100 g, sakkaroosia 0,1 g/100 g, fruktoosia 2,1 g/100 g ja glukoosia 2,9 g/100 g.

Taulukko 3. Hedelmien ja marjojen sakkaroosi, glukoosi, fruktoosi ja orgaanisten happojen pitoisuudet (g/100g) (www.fineli.fi).

	Pitoisuus (g / 100 g)										
	sokerit	sakkaroosi	glukoosi	fruktoosi	org. hapot		sokerit	sakkaroosi	glukoosi	fruktoosi	org. hapot
Tomaatti	3,3	0,1	1,3	2,0	0,4	Omena (suomi)	8,2	2,8	1,0	4,4	0,5
Sitruuna	2,2	0,5	0,9	0,7	4,7	Omena (ulkom.)	9,3	2,8	1,6	4,9	0,4
Karpalo	3,5	0,1	2,2	1,2	1,4	Luumu	8,2	3,8	3,1	1,3	1,1
Vadelma	4,1	0,3	1,6	2,2	2,0	Mansikka	8,4	2,3	3,1	3,0	1,6
Mustikka	6,4	0,5	3,0	2,9	1,4	Appelsiini	8,9	3,6	2,6	2,7	0,6
Puolukka	6,7	0,2	3,6	2,9	-	Aprikoosi	10,6	4,6	3,0	3,0	0,4
Vesimeloni	7,1	3,4	1,4	2,3	0,4	Ananas	11,2	7,5	2,3	1,4	0,6
Mustaherukka	7,8	0,3	3,5	4,0	2,7	Banaani	13,5	6,4	4,4	2,7	0,4
Persikka	7,8	5,1	1,4	1,3	0,6	Viinirypäle	15,5	0,1	7,6	7,8	0,8
Päärynä	8,0	0,9	2,3	4,8	0,4	Hunaja	80,8	1,5	37,9	41,4	-

Marjojen rasvojen ja proteiinien pitoisuudet ovat alle yksi painoprosenttia (Ashurst 2009; www.fineli.fi). Karpalo-puolukkatäysmehun rasvahappojen määrä on 0,3 g/100 g, joista kaikki ovat pääasiassa monitydyttymättömiä rasvahappoja, kuten linoleenihappoa ja alfa-linoleenihappoa, ja steroleita (www.fineli.fi).

Marjat sisältävät erilaisia orgaanisia happoja, jotka tuovat marjojen happaman tai/ja astringoivan perusmaun (Talcott 2007; Ashurst 2009). Orgaaniset hapot tasapainottavat makeutta, muiden pienempien yhdisteiden tuomaa makua ja antioksidantteja, kuten askorbiinihappoja ja antosyaaneja, jolloin niistä muodostuvien hapettavien entsyymien syntyminen estyy. Karpaloissa, punaisissa viinirypäleissä ja muutamissa muissa hedelmissä sekä marjoissa on korkea fenolihappopitoisuus

(Heinonen ja Meyer 2005). Fenolihappoja on olemassa lukuisia esim. bentsoe-, kaffeini-, klorogeeni-, p-kumariini- ja vaniliinihappo (Fukuji 2010). Puolukan marjat sisältävät luonnostaan suuria määriä orgaanisia happoja, kuten bentsoehappoja. Happamuutensa ansiosta puolukoissa ja puolukkamehussa ei tapahdu monien mikrobien aiheuttamia käymisreaktioita, jolloin puolukka säilyy ilman säilöntäaineita varsin hyvin.

Marjat sisältävät monipuolisesti suojaravintoaineita, kuten vitamiineja ja mineraaleja, suhteessa energian määrään (Törrönen ym. 2008). Puolukka ei ole erityisen vitamiinirikas marja, mutta se sisältää vitamiineja kuten A-, E-, C-, B1-, B2-, B3-vitamiineja ja karotenoideja. Terveiden ja hyvinvoinnin laitoksen Fineli ilmoittaa puolukassa olevan C-vitamiinia 7,5 mg/100 g, karpalossa 20 mg/100 g ja karpalo-puolukkatäysmehussa 13,8 mg/100 g. Tyrnimarja, sitrushedelmät, lakka ja mustikka ovat hyviä C-vitamiinin lähteitä ja esimerkiksi tyrnimarjassa on C-vitamiinia 165 mg/100 g. Hedelmät sisältävät E-vitamiinia yleisesti ottaen vähemmän kuin marjat. Luontaisena E-vitamiinin lähteenä puolukka on hyvä (Törrönen ym. 2008; www.fineli.fi). E-vitamiinia on puolukassa 1,5 mg/100 g, karpalo-puolukkatäysmehussa 1,2 mg/100 g, kun taas tyrnimarjan E-vitamiinipitoisuus on 3 mg/100 g. Puolukan ja karpalo-puolukkatäysmehun koostumustietoja vertailtaessa, täysmehun vitamiini- ja mineraalipitoisuudet ovat lähellä marjojen vitamiini- ja mineraalipitoisuutta. Eräät mineraalit, kuten kalsium ja magnesium, sitoutuvat kompleksisiin soluseinämien orgaanisiin molekyyleihin, jolloin mineraalien määrät marjoissa eivät täysin vastaa mehujen mineraalien määriä (Ashurst 2009). Vertailtaessa puolukan, karpalon ja karpalo-puolukkatäysmehun koostumustietoja (taulukko 4) näyttäisi siltä, että mineraalit siirtyvät karpalo-puolukkamehuun.

Taulukko 4. Puolukan, karpalon ja karpalo-puolukkamehun vitamiini- sekä mineraalipitoisuudet (www.fineli.fi).

Ravintoarvot / 100 g							
Vitamiini	Puolukka	Karpalo-	Karpalo-	Mineraali	Puolukka	Karpalo-	Karpalo-
		Karpalo	puolukkatäysmehu			Karpalo	puolukkatäysmehu
A-vitamiini	0,8 µg	1,8 µg	1,5 µg	natrium	0,2 mg	0,9 mg	0,5 mg
E-vitamiini	1,5 mg	0,9 mg	1,2 mg	suola	0,5 mg	2,3 mg	1,4 mg
K-vitamiini	9 µg	9 µg	9 µg	kalium	80,0 mg	25,0 mg	52,5 mg
C-vitamiini	7,5 mg	20 mg	13,8 mg	magnesium	9,0 mg	8,0 mg	8,5 mg
foliaatti (B)	2 µg	2 µg	2 µg	kalsium	22,0 mg	13,0 mg	17,5 mg
niasiini (B ₃)	0,5 mg	0,1 mg	0,3 mg	fosfori	17,0 mg	10,0 mg	13,5 mg
riboflaviini (B ₂)	0,07 mg	0,07 mg	0,07 mg	rauta	0,4 mg	0,7 mg	0,5 mg
tiamiini (B ₁)	0,05 mg	0,05 mg	0,05 mg	sinkki	0,2 mg	0,2 mg	0,2 mg
karotenoidit	31,5 µg	50 µg	40,6 µg	jodi	1,0 µg	1,0 µg	1,0 µg
				seleeni	0,1 µg	0,1 µg	0,1 µg

Fenolihdisteiden ryhmään kuuluvat flavonoidit, fenolihapot, tanniinit, lignaanit ja stilbeenit. Kasvikunnassa tiedetään olevan yli 6000 :tta erilaista fenolihdistettä. Eräs fenolihdisteiden ryhmä on flavonoidit, jotka esiintyvät kasvien puolustusjärjestelmässä osana toimivia aineenvaihduntatuotteita (www.kiantama.fi; Knekt 2002; Shui ja Leong 2002). Ihmisen elimistössä flavonoidit ovat tehokkaita antioksidantteja ja ne voivat muiden antioksidanttien (kuten C- ja E-vitamiinit) tavoin suojella elimistöä hapen haitallisilta vaikutuksilta. Joidenkin flavonoidien radikaalin sitomiskyky on verrattavissa tai jopa parempia kuin C- ja E-vitamiinien (Heinonen ja Meyer 2005). Myös marjat, kuten mustikka, puolukka ja viinimarjat sisältävät flavonoideja. Tavallisimpia marjojen flavonoideja ovat antosyaanit ja proantosyaanit. Proantosyaanit ovat karpaloissa ja puolukassa määrällisesti suurin ryhmä. Antosyaanit ovat tärkeimpiä syvän punaisen, sinisen ja violetin värien aiheuttajia (Tallcott 2007). Väriin ja antosyaanipitoisuuteen vaikuttavat marjojen kypsyysaste sadonkorjuussa, mikrobien määrä, entsyymiaktiivisuus, pH, askorbiinihapon määrä ja mehujen lämpökäsittelyt.

Luonnonmarjat ja varsinkin puolukka sisältävät merkittäviä määriä lignaaneja eli fenolisia kasviestrogeeneja (Mazur ym. 2000) ja resveratrolia (Rimando ym. 2004). Enterolaktoni on hyödyllinen yhdiste, jota syntyy kun ravinnon lignaanit metaboloituvat suolistossa bakteerien toiminnan tuloksena. Kanadassa tehdyn tutkimuksen mukaan kanadalaisen puolukan resveratrolipitoisuus on korkeampi kuin muissa saman suvun puolukoissa ja verrattavissa viinirypäleiden pitoisuuteen (6500 ng/g kuivapainoa) (Rimando ym. 2004). Tämä viittaisi myös suomalaisen puolukan sisältävän suuria määriä resveratrolimääriä.

Eräs flavonoidien alaryhmä on flavonolit, jonka tunnettu yhdiste on kversetiini. Kversetiini on luonnollinen antihistamiini ja antioksidantti (Erlund ym. 2003). Karpalossa, puolukassa, mustaherukassa ja variksenmarjassa flavonolien kokonaispitoisuudet ovat suuremmat kuin yleisesti käytetyissä hedelmissä ja kasviksissa lukuun ottamatta sipulia, lehtikaalia ja joitakin salaatteja (Häkkinen 1999). Puolukassa koko flavonolisisältö muodostuu ainoastaan kversitiinistä (Häkkinen ym. 1999).

2.3 Marjamehujauheiden yleiset valmistusmenetelmät

Yksinkertainen tapa valmistaa marjoista jauheita on kuivata kokonaisia marjoja tai niistä valmistettuja soseita ja lietteitä kaappi-, tunneli- tai ilmakeivaimella (Elo ym. 2006). Tuote levitetään erityyppisille lämpöä johtavalle ja ilmaa hyvin kierrättävälle tarjottimille ohueksi kerrokseksi. Kaappiin johdetaan lämmintä ilmaa ja vesihöyryä poistetaan järjestelmästä jatkuvasti, jolloin tuote kuivuu. Kuivauksen jälkeen tuote voidaan käsitellä erilaisin jauhamismenetelmin jauheeksi.

Yleisimmin käytetyt kuivausmenetelmät marja- ja hedelmämehejen, soseiden ja lietteiden kuivauksessa ovat sumutus-, pakkas- ja valssikuivaus, mutta myös vakuumikuivausta käytetään (Elo ym. 2006; Pihkala 2007). Valssikuivausmenetelmä (engl. drum dryer) soveltuu erilaisten lietteiden, nesteiden ja tahnojen kuivaamisessa (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 1996). Valssikuivain koostuu yhdestä tai kahdesta vaakatasossa pyörivästä ontosta sylinterin muotoisesta yhdestä tai kahdesta rummusta eli valsseista. Kuivattava neste johdetaan pyörivän valssin päälle ohueksi kerrokseksi, jossa se kuivuu haluttuun kosteuspitoisuuteen valssin sisällä kiertävän nesteen tai höyryn lämpötilan ja valssin pyörimisnopeuden vaikutuksesta. Kuivattu tuote poistetaan valssin pinnalta ja jauhetaan jauheeksi. Valssikuivaimeen on myös mahdollista liittää vakuumi kuivausta nopeuttamaan. Vakuumin ansiosta kiehumispiste alenee. Pua ym. (2007) osoittivat valssin pyörimisnopeuden vaikuttavan jakkihedelmäjauheen ominaisuuksiin. Jauheen kosteuspitoisuus ja veden aktiivisuus laskivat, kun valssin pyörimisnopeutta nostettiin.

Useimmat vakuumikuivainsovellukset (engl. vacuum dryer) käyttävät 50 mmHg:n (7 kPa:n) vakuumia, joka alentaa veden kiehumispistettä 39 °C (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 1996; <http://www.nanopar.fi>; <https://ciweb.chydenius.fi>). Kuivaimen kammiossa voi olla yksi kammiossa kulkeva kuivaushihna tai useita hihnoja monessa kerroksessa. Hihnojen materiaali voi olla esimerkiksi tiheä teräsverkko. Vakuumikuivaimessa kuumaa kuivausilmaa, 80–120 °C, johdetaan kammion alaosaan sisään. Ilma kulkeutuu yhden tai useammassa kerroksessa olevan hihnan läpi laitteen yläosaan, josta jäähtynyt ja kostunut kuivausilma poistetaan. Kuivattava tuote kulkee hihnalla kammion yläosaan alaosaan. Laitetta voidaan säätää vakuumilla, hihnan pyörimisnopeudella ja ilman lämpötilalla. Mitä suurempi vakuumi, sitä nopeampi kuivuminen on kuivauksen loppupuolella (Juan ym. 2008). Vakuumikuivaimella voidaan valmistaa sokeripitoisista mehuista jauheita ilman kantaja-aineita ja sumutskuivausta halvemmalla (Maltini ym 1992). Banaanisosetta (Wang 2007; Juan ym. 2008) ja omena-, päärynä-, persikka- ja

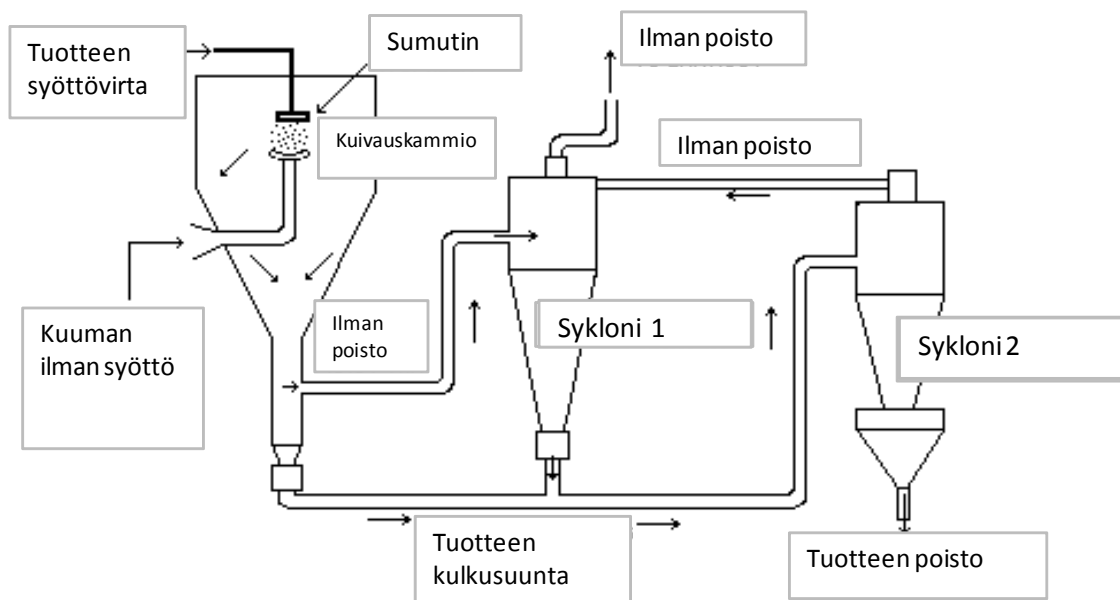
aprikoosikonsentraatteja (Maltini ym. 1992) on kuivattu onnistuneesti jauheeksi vakuumikuivaimella. Vakuumikuivaimiin on mahdollista liittää kuivauksen tehostamiseksi tietyllä lämpötila-alueella toimiva ilmapuhallus, värinä, infrapunalämpö tai kuivattava materiaali voidaan vaahdottaa ennen kuivausta (Elo ym. 2006; <http://www.gea-pe.fi>). Teollisuudessa on nykyään lukuisia erilaisia sovelluksia käytössä, joissa on erilaisia yhdistelmiä edellisistä menetelmistä.

Vahtokuivausta (engl. foam drying) käytetään eräänä sovelluksena vakuumi-, tunneli-, kaappi-, ilma- ja hihnakuivaimissa. Ensin kuivattava marjamehu vaahdotetaan yhden tai useamman vaahtoa muodostavan aineen kanssa, jonka jälkeen vaahto kuivataan jauheeksi tai huokoiseksi kiinteäksi kappaleeksi. Vaahto muodostetaan sekoittamalla kuivattavaan nesteeseen esimerkiksi albumiinia ja metyyliiselluloosaa, ilmaa tai jotakin inerttiä kaasua. Rajkumar ym. (2007) kuivasivat mangosetta vaahdottamalla mangoa, albumiinin ja metyyliiselluloosan kanssa sekä levittämällä syntynyt vaahto ohueksi 1–3 mm:n kerrokseksi kuivauslevylle. Vaahtoon johdettiin kuumaa (60–75 °C) ilmaa niin kauan, että vaahto oli kuivunut kiinteäksi huokoiseksi materiaaliksi. Kuivattu tuote jauhettiin lopuksi jauheeksi. Myös Wu ym. (1993) käyttivät vakuumivahtokuivausta mangososeen kuivaamisessa. Sovelluksessa vaahdotettiin polyglyserolin, veden ja mangososeen seos. Vaahto levitettiin hihnalle ja sitä kuivattiin 20 minuuttia 70 °C:ssa puhallusnopeudella 0,75 m/s. Kuivauksen jälkeen syntynyt tuote jauhettiin jauheeksi. Myös Wu ym. (1993) kokeilivat puffatun mangotuotteen valmistamista vaahdottamalla kuivattava materiaali ennen kuivausta. Mangosose, kaliummetabisulfidi ja sokeri vaahdotettiin ja vaahto levitettiin kuivauskammion hihnalle. Kammioon asetettiin 29 mmHg:n vakuumi ja kuivauslämpötilaksi 65 °C. Kuivatusta tuotteesta saatiin kiinteä ja huokoinen puffattu tuote, jonka vesipitoisuus oli 1,2 %.

2.3.1 Marjamehujen sumutuskuivaus

Sumutuskuivausyksikkö sisältää seuraavat peruskomponentit: kuivausilman lämmitys- ja tulojärjestelmän, sumutussysteemin, kuivauskammion ja erotuslaitteiston (Filkova ym. 2007; Bhandari ym. 2008). Sumutuskuivausyksikössä nestemäinen materiaali sumutetaan kuivauskammioon kammion yläosassa sijaitsevalla sumuttimella. Kuiva kuuma ilma tai muu kaasu johdetaan kammioon kaasun lämmitys- ja tulojärjestelmän kautta. Pisarat joutuvat välittömästi kosketuksiin kuuman väliaineen kanssa. Sumutuskuivaimessa pisarat muodostavat hyvin suuren pinta-alan, jolloin vesi haihtuu nopeasti kosketuksessa kuuman väliaineen kanssa. Kuivattu tuote voidaan poistaa kuivauskammion alaosasta. Pieniä jauhepartikkeleita sisältävä ilma johdetaan

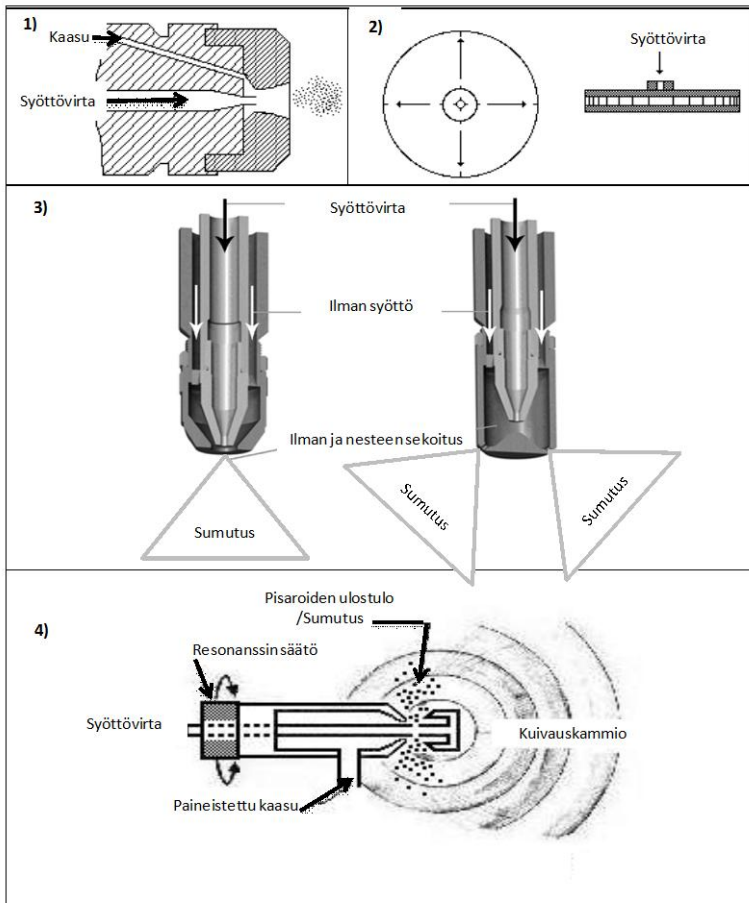
syklonille, jossa ilmasta poistetaan pienimmät partikkelit. Puhdistettu ilma poistetaan erotusjärjestelmästä suoraan, suodatinlaitteiston tai märkäpesurin kautta ulkoilmaan ja partikkelit syklonin alaosasta sumutuskuivaimelta tulevaan tuotteen poistovirtaan. Kuvassa 1 kaksivaiheiseen sumutuskuivainyksikköön on liitetty erillinen toinen sykloni (engl. bagging cyclone). Syöttövirta kuivataan kuivauskammiossa kuuman ilman avulla. Kuivausilma johdetaan ensimmäiseen sykloniin, jossa pienet partikkelit poistetaan ilmasta. Syklonista jauhepartikkelit johdetaan kuivauskammiolta tulevaan jauhevirtaan ja toiselle syklonille. Tällä syklonilla tuotteen poisto tapahtuu syklonin alaosasta, kun taas yläosasta johdetaan pieniä partikkeleita sisältävä ilma ensimmäiselle syklonille puhdistettavaksi.



Kuva 1. Kaksivaiheinen sumutuskuivauksyksikkö (<http://class.fst.ohio-state.edu>).

Nesteen sumutus muodostaa tietyn kokoisen pinta-alan kuivattavan nesteen ja kuivaavan väliaineen välille (Bhandari ym. 2008). Mitä pienempiä pisaroita sumuttimella muodostuu, sitä suurempi pinta-ala haihtumiselle muodostuu, jolloin kosteutta haihtuu nopeammin. Kosteuden ja lämmön siirtoon tarvittava aika on sitä pidempi mitä suurempi on pisaroiden muodostama kokonaispinta-ala. Kuivattavan nestepisaran ja kuivausilman välille muodostuu vesihöyryn osapaine-ero, joka pyrkii tasoittumaan. Kuivausilman käyttö sumutuksessa, absoluuttisen kosteuden laskeminen tai ilman lämpötilan nostaminen nostaa vesihöyryn osapaine-eroa partikkelin ja kuivausilman välillä, jolloin haihtuminen tehostuu.

Bhandari ym. (2008) luokittelivat sumutuskuiivaimissa käytettävät sumuttimet sen perusteella minkä tyyppistä energiaa sumutin tarvitsee muodostaakseen sumun. Sumutuskuiivaimissa on olemassa neljänlaisia sumuttimia: paine-, kiekko-, pneumaattinen ja ultraäänisumuttimia (kuva 2). Painesumutin (engl. pressure nozzle) on yleisin sumutuskuiivaimissa käytetty sumutintyyppi. Sen peruseriaatteena on muuttaa korkeapainepumpun tuottama paine-energia liike-energiaksi syöttövirrassa. Sumuttimen muoto aiheuttaa syöttövirran hajoamisen pieniksi pisaroiksi. Painesumutinta käytetään kuivattaessa suurempia partikkeleita (120–300 μm) (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 1996). Kiekkosuuttimessa (engl. rotary nozzle) neste saa liike-energiansa jatkuvasta pyörivästä liikkeestä sentrifugaalisen voiman ansiosta (Bhandari ym. 2008; Schuck 2009). Neste saatetaan sumuttimen keskelle, josta se leviää pyörivän levyn pinnalle ohuena kalvona. Neste vapautuu kiekkosuuttimen reunalta suuren keskipakovoiman ansiosta pieninä pisaroina kuivauskammioon. Pneumaattisessa sumuttimessa (engl. two fluid nozzle tai pneumatic nozzle) ilma johdetaan suurella nopeudella syöttövirtaa vastaan, jolloin syöttövirta hajoaa pisaroiksi. Pneumaattisella sumuttimella voidaan muodostaa hyvin pieniä partikkeleita (5–100 μm) viskooseista liuoksista. Ultraäänisumuttimet (engl. ultrasonic nozzle) käyttävät korkeataajuisia äänienergiaa hyväkseen. Äänienergiaa heijastava kuppi on asetettu suuttimen eteen hajottamaan syöttövirta pisaroiksi. Ultraäänitaajuuden äänienergia saa kupin pinnan värähtelemään, jolloin neste leviää ja muodostaa hyvin pieniä pisaroita (< 50 μm) kuivauskammioon.



Kuva 2. Sumutuskuivauksessa yleisimmin käytettävät sumuttimet. 1) Painesumutin, jossa syöttövirta paineistetaan sumuttimelle, minkä seurauksena syöttövirta hajoaa pisaroiksi. 2) Kiekkosumutin, jossa syöttövirta saatetaan pyörivän sumuttimen reunoille. Syöttövirta hajoaa pisaroiksi keskipakoisvoiman ansiosta. 3) Pneumaattinen sumutin, jossa syöttövirta ja ilma paineistetaan sekä sekoitetaan pisaroiden muodostamiseksi. 4) Ultraäänisumutin, jossa käytetään ultraääntä apuna pisaroiden tuottamisessa (resonanssin säätö) (<http://class.fst.ohio-state.edu>; <http://berliner-ultrasonics.org>; Dybdahl ym. 2008).

Syöttövirran kuiva-aineen pitoisuutta voidaan vaihdella 20–50 painoprosentin välillä riippuen syöttövirran viskositeetista ja lämpöherkkyydestä (Bhandari ym. 2008). Syöttövirran suuri kuiva-ainepitoisuus vähentää partikkeleiden keskimääräistä viipymäaikaa prosessissa, koska liuotinta (vettä) on siirrettävä vähemmän pois. Täten suuri syöttövirran kuiva-ainepitoisuus parantaa prosessin tuottavuutta ja tehokkuutta sekä vähentää kuivattavaan tuotteeseen kohdistuvaa lämpörasitusta. Kun syöttövirran kiinteiden aineiden pitoisuus on pieni, kuivauksen tuloksena muodostuu enemmän pieniä partikkeleita sisältävää jauhetta. Sumutuskuivainten poistoilman suodatukset ja syklonierotus ovat vaikeampia toteuttaa, mikäli puhdistettava ilmavirta sisältää paljon pieniä hiukkasia.

Kuivausilman korkea lämpötila johtaa liuoksen nopeaan kuivumiseen, jolloin partikkeleiden viipymäaika prosessissa lyhenee (Bhandari ym. 2008). Kuivauksen tehokkuuden kannalta

sumutuskuivauksessa sisään menevän kuivausilman lämpötilan on hyvä olla korkea (160–300 °C), jolloin ulosmenoilman lämpötila on välillä 60–100 °C. Sumutuskuivaimen sisääntuloilman lämpötilaa muutettaessa muuttuu samassa suhteessa myös ulosmenoilman. Jos sisääntuloilman lämpötilaa nostetaan 5 °C:lla, nousee ulosmenoilman lämpötila 1 °C:lla. Ulosmenoilman lämpötilan pitäminen matalana on tärkeää jauheen laadun ja ominaisuuksien takia. Matalaa lämpötila-aluetta suositellaan silloin, jos tuotteessa on vaarana ilmentyä liiasta lämmöstä johtuvia ominaisuuksien heikentymistä ja tahmaisuutta. Taulukossa 5 on esitetty tyypillisiä elintarvikenesteiden sumutuskuivausparametreja. Hedelmämeijerijäätelöiden ja hunajan syöttövirran lämpötila on yleensä välillä 40–50 °C, syöttövirran kuiva-ainepitoisuutena voidaan pitää 50–60 painoprosenttia, kuivausilman sisäänmenolämpötilaa pidetään tyypillisesti 150–160 °C:ssa ja ulosmenolämpötilaa 65–80 °C:ssa.

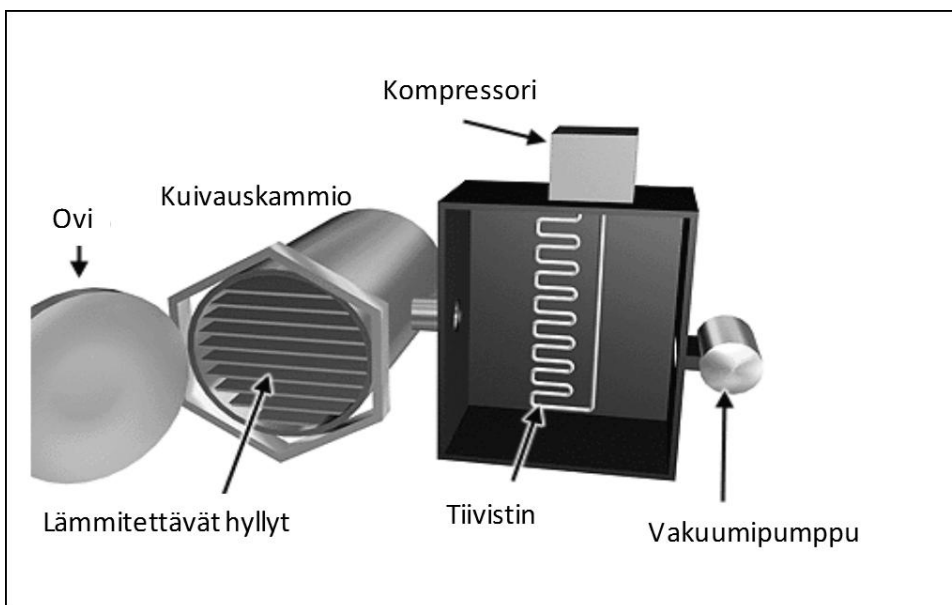
Taulukko 5. Erilaisten elintarvikenesteiden sumutuskuivausparametreja (Bhandari ym. 2009).

Tuote	Syöttövirran lämpötila (°C)	Syöttövirran kuiva-ainepitoisuus (% w/w)	Kuivausilman lämpötila sisään (°C)	Kuivausilman lämpötila ulos (°C)
Rasvaton maito	50–55	45–52	180–230	80–95
Täysmaito	50–55	40–50	180–200	80–90
Hera, laktoosi	40–50	40–50	150–180	70–80
Hedelmämeijerijäätelö, hunaja	40–50	50–60	150–160	65–80
Maltodekstriini	50–80	50–60	150–300	80–100

2.3.2 Marjameijerijäätelön pakkaskuivaus

Pakkaskuivain koostuu vakuunikammioista (kuivaustilasta), vakuunikammiossa sijaitsevista lämpöä johtavista hyllyistä, jäädytin- ja/tai lämmityslaitteistosta, vesihöyryn tiivistimestä ja vakuumpumpusta (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 1996; Fellows 2000; Welte-Chanes ym. 2004). Laitteistossa on myös ohjauspaneeli sekä paine- ja lämpötila-antureita prosessin kontrollia varten. Kuvassa 3 on esitetty tyypillinen kammiopakkaskuivain. Kuvan vakuunikammiossa on lämmitettävät hyllyt, johon voidaan asettaa tuote suoraan hyllyille tai lämpöä johtavissa tarjottimissa. Vakuunikammion tulee olla tiiviisti suljettu, koska kammioon luodaan alipaine. Vakuumpumpulla alennetaan painetta ja poistetaan vesihöyryä. Tiivistimen tarkoituksena on kerätä kuivauksessa syntyvä vesihöyry jäänä tiivistimen pinnalle. Pakkaskuivauksessa kuivaus tapahtuu sublimaation avulla, jossa kuivattava tuote jäädytetään ennen kuivausta. Kuivauksessa kammioon vakuumpumpulla aiheutetun alipaineen takia kuivattavan tuotteen ja kammion välille syntyy

vesihöyryn osapaine-ero, jolloin tämä osapaine-ero pyrkii tasoittumaan. Osapaine-eron takia kuivattavan tuotteen jää sublimoituu vesihöyryksi ja kulkeutuu kuivattavan materiaalin läpi kuivauskammioon. Vesihöyry härmistyy edelleen jääksi tiivistimen pinnalle (kuva 3). Vesihöyryn jatkuva poisto elintarvikkeesta perustuu kammion paineeseen, joka pidetään jään pinnan höyrynpainetta alempana. Vesihöyryn härmistyminen tiivistimelle pitää paineen kuivauskammiossa mahdollisimman matalana. Jäädetytystä tuotteesta siirtyä energiaa sublimoituvan vesihöyryn mukana kammioon. Mikäli korvaavaa energiaa ei tuotteeseen johdeta, tuote jäähtyy edelleen. Lämmönlähde tuottaa sublimoitumiseen tarvittavan latenttilämmön (kuvan 3 lämmitettävät hyllyt). Lämmönlähde tuottaa lämpöenergian joko johtumisella, kuljettumisella tai säteilyllä.



Kuva 3. Kammio-pakkaskuivain, jossa on kuivauskammio, lämmitettävät hyllyt ja tiivis ovi. Kuivauskammioista johdetaan vesihöyry tiivistimelle, johon vesi härmistyy. Vakuumpumppu säätää kammion painetta (<http://www.blastcapsdrink.com>).

Pakkaskuivausprosessia säädetään vakuumikammion paineella ja lämmitettävien hyllyjen avulla (Fellows 2000; Welti-Chanes ym. 2004). Paine-eroa ylläpidetään lämpötila- ja paineyhdistelmän lisäksi sublimoituneen vesihöyryn poistamisella kammioista vakuumpumpulla. Sublimaatio on sitä nopeampaa, mitä suurempi vesihöyryn osapaine-ero tuotteen ja tiivistimen pinnan välillä on. Kammion paine vaikuttaa vesihöyryn kulkeutumisominaisuuksiin ja vesihöyryn diffuusioon.

Pakkaskuivauksessa tulee ensin jäädettää kuivattava elintarvike (Fellows 2000; Welti-Chanes ym. 2004; Liapis & Bruttini 2007). Jäätymisvaiheessa elintarvike jäähdytetään materiaalille ominaisen tasapainojäätymislämpötilan alapuolelle, jolloin elintarvikkeen liuotin (yleensä vesi) saavuttaa kiinteän olomuodon. Jäätymisvaiheessa muodostuneiden jääkiteiden koko vaikuttaa myöhemmin

sublimaation onnistumiseen ja materiaalin kuivumiseen. Materiaaliin pyritään saamaan aikaiseksi jääkanavat, jotta kosteuden ja lämmön siirto olisi mahdollisimman tehokasta. Jäätymisvaiheen nopeus vaikuttaa jääkiteiden muodostumiseen ja on yksi tärkeä tekijä koko kuivausprosessin onnistumisessa. Hidas jäädytys tuottaa suuria jääkiteitä, jolloin parempi lämmön- ja kosteudensiirto tuotteesta kammioon on mahdollista, josta johtuen kokonaiskuivumisaika lyhenee. Nopea jäädytys taas tuottaa pieniä jääkiteitä, mikä aiheuttaa hitaamman kuivauksen. Jäätymisen lopussa on olemassa kaksi eri faasia: jäätynyt vesi ja kiinteä aines. Jäätymisvaiheen lopussa elintarvikemateriaalin vedestä 65–90 % on jäässä ja 10–35 % vedestä on jäätymätöntä sitoutunutta vettä (Liapis ja Bruttini 2007).

Pakkaskuivauksen jäätymisvaihetta seuraavat primäärinen ja sekundäärinen kuivausvaihe. Primäärisessä kuivausvaiheessa jää sublimoituu pois elintarvikkeesta (Fellows 2000). Kuivattavalle tuotteelle on olemassa sulamislämpötila, joita ei saa sublimaation aikana ylittää. Sulamislämpötilan ylitys estää sublimaation elintarvikemateriaalissa, jolloin kuivaus epäonnistuu. Kuivattavan materiaalin sisältämän jään sulamisen seurauksena kuivattavan tuotteen rakenne voi romahtaa tai siinä voi tapahtua kuplimista, kutistumista ym. rakenteen heikentymistä. Esimerkiksi romahtaminen heikentää materiaalin dispergoitavuutta, kuivatun aktiivisen aineen tehoa ja nostaa kosteuspitoisuutta.

Sekundäärisessä kuivausvaiheessa poistetaan jäätymätön vesi, jota on 10–35% elintarvikemateriaalissa (Liapis ja Bruttini 2007). Sekundäärisen kuivausvaiheen tavoitteena on saada tuotteelle alle 2–5%:n kosteuspitoisuus. Sekundääristä kuivumista tapahtuu jo primäärisen vaiheen aikana. Kuitenkin sekundäärinen kuivausvaihe lasketaan alkaneeksi, kun kaikki jää eli sitoutumaton vesi on poistettu kuivattavasta tuotteesta. Sitoutunut vesi poistuu kuivattavasta tuotteesta diffuusion ja desorption avulla. Sekundäärivaiheen kuivausaika voi olla yhtä pitkä tai pidempi kuin primäärivaiheen veden poistolla. Sekundäärisessä kuivausvaiheessa nostetaan tuotteen lämpötilaa vielä lisää (Liapis & Bruttini 2007). Sekundäärisessä vaiheessa lämpöä ei voi nostaa rajoituksetta. Sekundäärisessä vaiheessa on kaksi rajoittavaa muuttujaa: kosteuspitoisuus ja tuotteen lämpötila. Nämä kaksi muuttujaa vaikuttavat rakenteellisten ja bioaktiivisten komponenttien pysyvyyteen kuivauksen aikana ja sen jälkeen. Liian korkeassa lämpötilassa voi tapahtua seuraavia ei-toivottuja reaktioita: tahmeutumista, luhistumista, sulamista tai liukenemista. Kuivauksen aikana tuotteen lämpötilat ovat yleensä lämpöherkissä tuotteissa 10–35 °C:n välillä ja vähemmän lämpöherkkien tuotteiden kohdalla voidaan käyttää korkeampia yli 50 °C:n lämpötiloja. Liian matala vesipitoisuus voi vaikuttaa tuotteeseen vähentämällä bioaktiivisuutta, ja näin ollen

laatuominaisuudet voivat heiketä. Liian korkea vesipitoisuus voi aiheuttaa säilyvyyden heikkenemistä ja ei-toivottujen kemiallisten reaktioiden nopeutumista.

2.4 Mehujauheiden laatuominaisuudet ja säilyvyys

Taulukkoon 6 on kerätty kuivattujen elintarvikkeiden laatua määritteleviä tekijöitä (Bhandari 2008). Hyvän marjamehujauheen vesipitoisuuden tulisi olla 2–5 %, partikkelin kokojakauman 10–200 µm, bulkkitiheyden 0,4–0,7 g/ml ja jauheen tulisi olla vapaasti virtaavaa 35°:n taivutuskulmassa. Taulukossa 6 on esitetty myös tärkeimmät ennastamisominaisuudet, joista marjamehujauheella tulisi olla nopea kostuminen, levittyminen, vajoaminen ja liukoisuus veteen. Hyvässä kuivatuissa marjamehujauheissa veden aktiivisuuden tulisi olla 0,2–0,4 (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 2005).

Taulukko 6. Jauheiden tärkeimmät ominaisuudet (Bhandari 2008).

Jauheiden laatuominaisuuksia	Tyypilliset arvot
Vesipitoisuus	2–5 % w/w
Partikkelin kokojakauma	10–200 µm
Bulkkitiheys (vapaa ja pakattu)	0,4–0,7 g/ml
Virtaavuus	vapaasti virtaava 35° taivutuskulmassa
Ennastamisominaisuudet	
* Kostuminen	10-60 s instant-jauheelle
* Hajautuminen	nopea levittäytyminen nesteeseen
* Vajoaminen	nopea vajoaminen
* Liukoisuus	92-99 %

Marjamehujauheiden laatuominaisuudet ja niiden muutokset voidaan ryhmitellä mikrobiologisiin, kemiallisiin, fysikaalisiin ja ravitsemuksellisiin ominaisuuksiin (Rahman 2008). Koska marjamehujauheiden vesipitoisuus on alle 5 % ja veden aktiivisuus 0,2–0,4, jauheen entsymaattiset reaktiot ja mikro-organismien kasvu estyvät. Myöskään ei-entsymaattista ruskistumista ei mehujauheissa tapahdu, koska ruskistumisreaktiossa reagoivat aminohapot ja sokerit eivät pääse siirtymään toistensa läheisyyteen, ja näin olleen reagoimaan keskenään (Jouppila 2006). Marjamehujauheissa saattaa sen sijaan tapahtua värien muutoksia ja rasvojen hapettumisreaktioita (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 2005; Rahman 2008). Edellisten seurauksena väriin, makuun tai ravitsemukselliseen arvoon voi tulla muutoksia. Marjamehuissa on määrällisesti vähän lipidejä, joten rasvojen hapettuminen on mehuista valmistetuista jauheissa niukkaa (Barbosa-Canovas ja

Vega-Mercado 2005; Rahman 2008). Veden aktiivisuuden laskiessa rasvojen hapettumisreaktiot vähenevät ja ovat matalimmillaan veden aktiivisuusarvossa 0,3. Tästä alemmissa arvoissa rasvojen hapettumisreaktiot jälleen kiihtyvät, mikäli rasvat eivät ole kapseloituneena eli sitoutuneena. Rasvojen lisäksi jauheissa voi hapettua proteiinit, rasvaliukoiset vitamiinit ja antioksidantit.

2.4.1 Lasisiirtymälämpötila ja tahmeuspiste

Lasisiirtymälämpötilalla (T_g) on lämpötila-alue, jossa kova, jäykkä, lasimainen materiaali muuttuu kumimaiseksi. Molekyylien liikkuvuus on vähäistä materiaalilla, joka on lasitilassa. Lasisiirtymälämpötilan yläpuolella materiaali on joko kumimaisessa ja/tai nestemäisessä muodossa. Lasisiirtymälämpötilan alapuolella materiaali on lasitilassa. Materiaalilla on tietty tahmeuspiste, joka on ominainen kullekin materiaalille, ja tutkimukset ovat osoittaneet sen olevan n. 10–20 °C ylempänä lasisiirtymälämpötilaa (Adhikari ym. 2004). Amorfisen materiaalin lasisiirtymälämpötilan ja tahmeuspisteen ylittyminen johtaa sokeripitoisen nesteen joutumisen siirappimaiseen muotoon, jolloin se tarttuu kiinni laitteistoihin kuivauksen aikana (Wang ja Langrish 2009). Kuivauksen aikana sokeripitoinen mehu muuttuu ensin liuoksesta siirappimaiseksi ja lopulta kiinteään muotoon. Ilmiö johtuu sokeri- ja happopitoisen liuosten lasisiirtymälämpötilasta ja tahmeuspisteestä, jotka ovat matalampia kuin kuivauksessa käytettävä lämpötila on. Tämä tarkoittaa että lopputuote saattaa jäädä nestemäiseen, paakkumaiseen tai tahmeaan muotoon, vaikka kosteuspitoisuus olisikin matala.

Jos seoksen komponenttien lasisiirtymälämpötilat tunnetaan, lasisiirtymälämpötila voidaan laskea Gordon-Taylor -yhtälöllä (1). T_g on seoksen lasisiirtymälämpötila, w_1 on ainesosien massaosuus, w_2 veden massaosuus, T_a ja T_b ovat ainesosien a ja b lasisiirtymälämpötilat ja k on vakio.

$$T_g = \frac{w_a \cdot T_a + k \cdot w_b \cdot T_b}{w_a + k \cdot w_b} \quad (1)$$

Hedelmät ja marjat sisältävät paljon matalan molekyylipainon sokereita, kuten fruktoosia ja glukoosia (Cano-cauca ym. 2005). Enemmän kuin 90 % hedelmä- ja marjamehujen kuiva-aineiden määrästä on sokereita. Hedelmien ja marjojen on todettu sisältävän orgaanisia happoja, kuten sitruuna-, omena-, viini- ja bentsoehappoa. Edellisistä tekijöistä johtuen sokeri- ja happopitoisen

liuosten lasisiirtymälämpötilat ovat matalia. Useimmat hedelmä- ja marjamehut koostuvat glukoosista, fruktoosista ja sakkaroosista sekä vedestä, jolloin mehujen lasisiirtymälämpötilat ovat yleensä matalia. Taulukossa 7 on esitetty hedelmissä ja marjoissa esiintyvien sokereiden ja happojen lasisiirtymälämpötiloja. Esimerkiksi karpalo-puolukkatäysmehussa kokonaiskuiva-aineesta 83 % koostuu hiilihydraattifraktiosta. Hiilihydraattifraktiosta 85 % on fruktoosia ja glukoosia sekä 1,5 % sakkaroosia (www.fineli.fi). Lisäksi karpalo-puolukkamehussa on 6 % kokonaispainosta orgaanisia happoja. Edelliseen perustuen voidaan arvioida, että puhtaan puolukkamehun lasisiirtymälämpötila voisi olla 0–10 °C.

Taulukko 7. Eräiden marjoissa esiintyvien sokereiden ja happojen lasisiirtymälämpötilat.

	Lasisiirtymä- lämpötila T_g (°C)	Lähde
Fruktoosi	16 °C	Roos 1993
Glukoosi	36 °C	
Sakkaroosi	67 °C	
Sitruunahappo	12 °C	Maltini ym. 1997; Truong 2003
Maleiinihappo	-16 °C	
Viinihappo	18 °C	
Maitohappo	-60 °C	

2.4.2 Kantaja-aineen vaikutus lasisiirtymälämpötilaan ja tahmeuspisteeseen sekä bioaktiivisten komponenttien säilymiseen

Kuivauksessa apuaineiden käyttö (kantaja-aineet ja mikrokapselointi) perustuu kuivan jauheen lasisiirtymälämpötilan ja tahmeuspisteen nostamiseen (Bhandari ym. 2009; Wang ja Langrish 2009). Apuaineiden lasisiirtymälämpötilat ovat korkeita, jolloin sekoitettaessa korkean lasisiirtymälämpötilan kantaja-ainetta ja matalan lasisiirtymälämpötilan puolukkamehua keskenään saadaan seoksen lasisiirtymälämpötilaa nostettua korkeammalle. Seoksen lasisiirtymälämpötila riippuu siitä, kuinka paljon kantaja-ainetta annostellaan ja mikä on seoskomponentin kuiva-aineen määrä. Taulukossa 8 on esitetty kantaja-aineiden annostelumääriä ja seoksien sekä puhtaan maltodekstriinin (DE 5–36) lasisiirtymälämpötiloja. Maltodekstriini on yleisimmin käytetty kantaja-aine, mutta myös muita materiaaleja, kuten arabikumia tai selluloosaa käytetään (Wang ja Langrish 2009). Maltodekstriineillä (DE 5–36) on hyvin korkeat lasisiirtymälämpötilat (T_g) (taulukko 8), jolloin seoksessa matalan lasisiirtymälämpötilan omaavien hedelmä- ja marjamehujen

kanssa kantaja-aineen lasisiirtymälämpötila laskee ja seoskomponentin lasisiirtymälämpötila nousee.

Hunajan sumutuskuivaamisessa on lisätty maltodekstriiniä poistamaan tahmeutta (Adhikari ym. 2004; Bhandari ym. 2009). Hunaja on yksi vaikeimmin sumutuskuivattavista materiaaleista, koska hunajasta 80–90 % on fruktoosia ja glukoosia (Bhandari ym. 2009). Hunajan vesipitoisuus saattaa olla enimmillään 20 % (www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/hyonteiskemiaa/Hunaja.htm). Edellisistä seikoista johtuen lasisiirtymälämpötila on hunajalla -45 °C (Bhandari ym. 2009). Sumutuskuivattu hunajajauhe saattaa sisältää hunajaa alle 50 %, kun loput on lisä- ja apuaineita. Joskus jopa 63 % maltodekstriiniä on jouduttu lisäämään, jotta lasisiirtymälämpötilaa on saatu nostettua tarpeeksi (Bandari ym. 2009). Hedelmä- ja marjamehuissa tarve kantaja-aineiden lisäämiselle on vähäisempää kuin hunajan kuivaamisessa, sillä niiden sokeripitoisuus on pienempi ja vesipitoisuus suurempi. Toisaalta runsas happojen määrä voi nostaa kantaja-aineen tarvetta.

Tonon ym. (2009) havaitsivat lasisiirtymälämpötilan olevan veden aktiivisuuden ohella kriittisiä ominaisuuksia acai-hedelmämehestä valmistetun jauheen säilymiselle. Maltodekstriinin (DE 10) ja (DE 20), arabikumi ja tapiokatärkkelyksen lisääminen 6 % (w/w) nosti lasisiirtymälämpötilaa. Korkein lasisiirtymälämpötila oli arabikumia ja tapiokatärkkelystä sisältävässä acai-jauheessa n. 74 °C . Maltodekstriiniä (DE 10) sisältävän acai-jauheen lasisiirtymälämpötila oli 70 °C ja maltodekstriiniä (DE 20) sisältävä 64 °C . Vesipitoisuuden ja veden aktiivisuuden nostaminen jauheessa laski lasisiirtymälämpötiloja kaikilla kantaja-aineilla. Myös Silva ym. (2006) havaitsivat pakkaskuivatun puhtaan camu-camu soseen lasisiirtymälämpötilan nousevan $74,59\text{ °C}$:sta $125,45\text{ °C}$:seen, kun lisättiin maltodekstriiniä 30 % kokonaispainoon nähden. Papadakis ym. (2006) havaitsivat tutkimuksessaan maltodekstriinin DE-luvun ja kantaja-aineen pitoisuuden vaikuttavan lasisiirtymälämpötilaan. Mitä pienempi DE-luku oli sitä korkeammaksi rusinamehukonsentraatin ja kantaja-aineseoksen lasisiirtymälämpötila nousi. Myös kantaja-aineen pitoisuuden lisääminen nosti lasisiirtymälämpötilaa. Eriolaisten kuivauksessa käytettyjen marja- ja hedelmämehejen lasisiirtymälämpötiloja sekä kantaja-aineita on kerätty taulukkoon 8.

Vanamala ym. (2006) tutkivat bioaktiivisten komponenttien säilymistä pakkaskuivauksen aikana. Tutkimuksen mukaan pakkaskuivaus vähensi 15 % askorbiinihapon määrää pakkaskuivatussa greippisoseessa. Tutkimuksen mukaan hapettuminen saattaa olla syynä askorbiinihapon vähentymiseen. Rodriguez-Hernandez ym. (2005) havaitsivat tutkimuksessaan, että C-vitamiini on erittäin lämpöherkkä yhdiste kaktuspersikkamehun sumutuskuivauksessa. C-vitamiinin pitoisuus oli

laskenut 28–47 % alkuperäisestä määrästä, kun sumutuskuivauksen ilman sisäänmenolämpötilana (engl. inlet air temperature) käytettiin 205–215 °C. Lisäksi pH:n ja valon arveltiin vaikuttaneen vitamiinitappioon. Ersus ja Yurdagel (2007) havaitsivat antosyaanien tuhoutuvan mustista porkkanoista valmistetussa jauheessa sitä enemmän mitä korkeampaa sumutuskuivauksen ilman sisäänmenolämpötilaa käytettiin. Eniten antosyaaneja oli maltodekstriiniä (DE 20–21) sisältävässä sumutuskuivatussa jauheessa ja vähiten (DE 28–31) maltodekstriiniä sisältävässä jauheessa. Varastoitujen jauheiden antosyaanipitoisuudet olivat korkeammat näytteillä, joita oli säilytetty 4 °C:ssa verrattuna näytteisiin, joita oli säilytetty 25 °C:ssa. Ma (2007) tutki sumutuskuivauksen vaikutusta mustikkamehu-uutteen fenolisten yhdisteiden ja antosyaanien säilyvyyteen. Sumutuskuivausolosuhteina käytettiin 150 °C:n ilman sisäänmenolämpötilaa ja 80 °C:n sekä 90 °C:n ilman ulostulolämpötilaa. Kantaja-aineena oli maltodekstriiniä, jota lisättiin 5, 10, 30 ja 50 % kokonaiskuiva-aineen määrästä. Sumutuskuivauksen jälkeen kokonaisfenolipitoisuus laski 8,2–17,5 % ja antosyaanipitoisuus 50–70 %.

Taulukko 8. Yleisimmin käytettyjä kantaja-aineita ja kantaja-aineyhdistelmiä, niiden annostelumäärät ja kuivattujen jauheiden lasisiirtymälämpötilat.

Raaka-aine	Kantaja-aine	Liuksen lasisiirtymälämpötila (Tg)	Kantaja-aineen määrä	Tutkimuksen tavoite	Lähde
Lime-mehu	Maltodekstriini (DE 5)+ piioksidi	-	20+10 -prosenttinen liuos	Lime-mehun lasisiirtymälämpötilan nostaminen ja sumutuskauvauksen prosessiparametrien etsiminen	Roustapour ym. 2006
Mangomehu	Maltodekstriini+ selluloosa	-	0, 3, 6 ja 9 -prosentiset liuokset	Kantaja-aineiden vaikutus jauheen mikrorakenteeseen sumutuskauvauksessa	Cano-Chaocua ym. 2005
	Arabikumi+ selluloosa	-	0, 3, 6 ja 9 -prosentiset liuokset		
	Vahatärkkelys+ selluloosa	-	0, 3, 6 ja 9 -prosentiset liuokset		
Acai -marjamehu	Maltodekstriini (DE 10)	-	10–30 -painoprosenttia	Antosyaanien stabiilius ja antioksidanttiaktiivisuus, fysikaalis-kemialliset ominaisuudet eri kantaja-ainepitoisuuksissa	Tonon ym. 2010 a
Mansikkasose	Ei kantaja-ainetta	68°C, RH % < 5	-	Pakkaskuivatun mansikkamehun fysikaalisten ominaisuuksien tutkiminen	Mosquera ym. 2011
	Maltodekstriini (DE 16,5-19,5)	76 °C, RH % < 5	1 kg kantaja-ainetta/ 1 kg kuiva-ainetta (1:1)		
	Arabikumi	101 °C, RH % < 5	1 kg kantaja-ainetta/ 1 kg kuiva-ainetta (1:1)		
Appelsiinimehu	Maltodekstriini (DE 5)	66,4 °C, RH % < 5	1 kg kantaja-ainetta/ 1 kg kuiva-ainetta (1:1)	Kantaja-aineiden vaikutus jauheen lasisiirtymälämpötilaan ja veden sorptio	Shrestha ym. 2007
	Maltodekstriini (DE 5)	86,4 °C, RH % < 5	50:60		
Appelsiinimehu	Maltodekstriini (DE 6)	30 °C, RH % < 5	1/4 mehun kuiva-aineen määrän verran	Eri maltodekstriinin ja pitoisuuksien vaikutus sekä toimivuus sumutuskauvauksessa. Jauheiden fysikaalisten ominaisuuksien tutkiminen	Goula & Adamopoulos 2010
	Maltodekstriini (DE 6)	55 °C, RH % < 5	mehun kuiva-aineen määrän verran		
	Maltodekstriini (DE 6)	80 °C, RH % < 5	2 kertaa mehun kuiva-aineen määrän verran		
	Maltodekstriini (DE 6)	120°C, RH % < 5	4 kertaa mehun kuiva-aineen määrän verran		
Acerola-mehu	Arabikumi	n. 62 °C, RH % < 5	-	Kantaja-aineiden vaikutus jauheen lasisiirtymälämpötilaan ja veden sorptio	Tonon ym. 2010 b
	Maltodekstriini (DE 20)	n. 54 °C, RH % < 5	-		
	Maltodekstriini (DE 10)	n. 62 °C, RH % < 5	-		
	Tapiokatärkkelys	n. 54 °C RH % < 5	-		
Camu-camu	Maltodekstriini (DE?)	125 °C	30-painoprosenttia mehusta	-	Silva ym. 2006
-	Maltodekstriini			Maltodekstriinin lasisiirtymälämpötilan tutkiminen	Roos ja Karel 1991
	DE 36	100 °C	100 %		
	DE 25	121 °C	100 %		
	DE 20	141 °C	100 %		
	DE 10	160 °C	100 %		
	DE 5	188 °C	100 %		

2.4.3 Jauheiden fysikaaliset ominaisuudet

Fysikaalisilla ominaisuuksilla (jauheiden bulkkitiheys, partikkelin tiheys, muoto, koko, kokojakauma ja vesipitoisuus) on vaikutusta markkina-arvoon, pakkausvaatimukseen, toiminnallisiin, varastointi- ja käsittelyominaisuuksiin (Barbosa-Canovas ja Juliano 2005; Ortega-Rivas 2005; Bhandari ym. 2008). Partikkeleiden erilaiset muoto-ominaisuudet johtuvat kuivattavan materiaalin ominaisuuksista mutta myös kuivaustavasta ja -olosuhteista. Lämmön siirtyminen, vesi- ja muiden molekyylien siirtymisnopeus kuivattavan kappaleen sisältä pintaan ja pois tuotteesta vaikuttavat rakenteiden syntyyn. Kuivauksessa molekyylit liikkuvat molempiin suuntiin sekä keskeltä pintaa kohti että pinnalta partikkelin keskustaa kohti. Suuremman molekyyliainon omaavat molekyylit liikkuvat ja diffundoituvat hitaammin kuin kevyemmät molekyylit. Tästä johtuen molekyylit asettuvat partikkelissa eri kohtiin, mikä aiheuttaa partikkeleiden rakenne- ja muoto-ominaisuuksien vaihtelua.

Pisarat voivat eri kuivausolosuhteissa vääntyä, kuihtua, murtua tai paisua riippuen kutistumiskäyttäytymisestä, partikkelin pintaan kohdistuvasta jännityksestä ja partikkelin pinnan kuoren muodostumisesta (Barbosa-Canovas ja Juliano 2005; Ortega-Rivas, 2005; Bhandari ym. 2008). Joihinkin materiaaleihin voi muodostua pehmeä pinta, toisiin läpäisemätön tai puoliläpäisevä kuori. Eräät materiaalit murtuvat, kutistuvat, luhistuvat tai hajoavat helposti. Partikkelikoko ja partikkelikokojakauma ovat tärkeitä tekijöitä elintarvikejauheita valmistettaessa. Partikkelin koko voidaan ilmaista partikkeleiden halkaisijoiden keskiarvona. Partikkelin halkaisija saattaa vaihdella jauheessa 10 μm :sta aina 800 μm :iin. Taulukossa 9 on esitetty eräiden fysikaalisten laatuominaisuuksien mittaustapoja ja -menetelmiä.

Taulukko 9. Tärkeimpien fysikaalisten ominaisuuksien mittaamenetelmiä (Bhandari, 2008).

Ominaisuus	Mittaustapa	Mittaamenetelmät	
Koko	1. Partikkelin koko 2. Partikkelikokojakauma	Aritmeettinen keskiarvo, pinta-alan keskiarvo, tilavuus-pinta-alan keskiarvo ja halkaisijan geometrinen keskiarvo	Laserdiffraktio, seulamenetelmät, mikroskopia, aerodynaaminen lentoaika
Tiheys	1. Partikkelin todellinen tiheys 2. Näennäinen tiheys 3. Bulkkitiheys	Tiheys ilman huokosia (kg/m^3 tai g/ml) Sisäiset ja ulkoiset huokokset mukana (kg/m^3 tai g/ml) Kokonaistilavuus, jonka jokin tietty määrä jauhetta ottaa tilavuudeltaan tunnetussa astiassa (kg/m^3 tai g/ml)	Petroolieetteriin liuotus, jolloin jäljelle jää vain kuiva-aine. Mitataan tilavuuden muutos. Ilman syrjäyttämistesti inertillä kaasulla tai nesteellä. Jauhetta voidaan tiivistää, tärisyttää, valuttaa tai antaa olla vapaana ennen jauheen kokonaistiheyden mittaamista.
Vasipitoisuus		Kuiva-aineen ja kosteuden määrä (%)	Haihdotus ja punnitus
Pinta-ala/ huokoisuus		aritmeettinen keskiarvo, pintakeskiarvo, tilavuus-pinta keskiarvo ja halkaisijan geometrinen keskiarvo	Kaasujen adsorptiomenetelmät

2.4.4 Jauheiden toiminnalliset ominaisuudet

Marjamehujauheen toiminnallisista ominaisuuksista tärkeimpiä ovat ennastamisominaisuudet, jauheen virtaavuus, partikkelin murtuma ja voiman vastustuskyky sekoitus- ja käsittelytoimenpiteiden aikana (Barbosa-Canovas ja Juliano 2005; Ortega-Rivas, 2005). Jauheen toiminnallisiin ominaisuuksiin vaikuttavat partikkelikoko, partikkelikokojakauma, partikkelin muoto, sisäiset voimat (molekyyli-, van der Waalsin ja kapillaarivoimat), tiheysominaisuudet, koteuspitoisuus, rasvasisältö partikkelin pinnalla, paakkuuntuminen, kasautuminen ym. Toiminnallisista ominaisuuksista tärkeimpänä pidetään jauheen kykyä muodostaa uudelleen liuos eli ennastusominaisuus (engl. instant or reconstruction properties). Ennastamisominaisuuksiin vaikuttavat partikkeleiden kastuminen, vajoaminen nesteen pinnan alapuolelle, dispersio nesteeseen ja liukeneminen. Mehun ennastaminen onnistuu parhaiten, kun partikkelin seinämät ja rakenne pysyvät ehjinä kuivauksen ja varastoinnin ajan. Jauheiden odotetaan liukenevan mahdollisimman nopeasti, muodostavan homogeenisen liuoksen ja saavuttavan alkuperäiset laadulliset ominaisuudet (väri, maku, ravintoaineet ym.). Jauheen virtaavuus on eräs jauheiden toiminnallinen ominaisuus ja laatumitta (Barbosa-Canovas ja Juliano 2005; Ortega-Rivas, 2005). Jauheen virtaavuus tai hyvä kyky virrata on tärkeä ominaisuus jauheen liikkumisessa laitteistoissa, putkissa, pakkauskoneissa ja varastosiiloissa. Jauheen virtaavuutta mitataan kaltevuusmittarilla, jossa 30° :n kulmassa virtaava

jauhe on vapaasti virtaava jauhe ja yli 57° kulmassa virtaava jauhe on koossapysyvä jauhe. Hyvän jauheen tulisi virrata kulmien 30° ja 57° välillä.

Jauhepartikkeleista voidaan mitata partikkelin murtumaa ja voiman vastustuskykyä sekoitus- ja käsittelytoimenpiteiden aikana (Barbosa-Canovas ja Juliano 2005; Ortega-Rivas, 2005). Jauheen yleinen käyttäytyminen tiivistyksen alaisena on saanut paljon huomiota, ja useita eri testejä partikkeleiden vuorovaikutuksen tutkimiseksi onkin kehitetty. Elintarvikejauheiden mekaanista kulumista tapahtuu, kun jauhetta käsitellään tai prosessoidaan. Kuluminen on vakava ongelma, koska se aiheuttaa mm. pölyn muodostumista, terveyshaittoja, välinevaurioita ja materiaalihävikkiä. Partikkelin kulumista voidaan tutkia kovuuden (murskaustesti), kulumisen (liike-, vibraatio- tai resonanssitestit) ja haurauden testaamisella (voiman vaikutustestit) sekä hankausvastustuksen mittaamisella (asteikolla 1–10; pehmeä/kova).

2.4.5 Ravitsemuksellisten aineiden ja aromikomponenttien säilyminen

Aromi- ja flavoriaineet ovat helposti haihtuvia yhdisteitä (Rahman 2008). Kuivauksessa käytetään lähes aina jonkin verran lämpöä, mikä aiheuttaa sen, että helposti haihtuvat yhdisteet häviävät elintarvikkeesta vesihöyryn mukana tai muuttuvat kemiallisten reaktioiden kautta toisiksi yhdisteiksi helposti. Muodostuneet yhdisteet saattavat olla muuttuneita aromeita, flavoreita ja väriaineita. Haihtumista ja kemiallisia reaktioita tapahtuu jo 35 °C:n lämpötilassa. Lämpötilan lisäksi haihtuvien yhdisteiden hajoamiseen vaikuttavat haihtuvien yhdisteiden määrä kuivattavassa tuotteessa, kuivattavan tuotteen koostumus ja vesipitoisuus. Sumutuskuivaamisessa on erittäin tärkeää löytää oikeat prosessiparametrit, jotta haihtuvien yhdisteiden häviäminen pystytään estämään. Sumutus- ja pakkaskuivatuissa tuotteissa kantaja-aineiden käyttö ja mikrokapselointi edesauttavat haihtuvien yhdisteiden säilymistä tuotteessa prosessin aikana ja sen jälkeen. Mikrokapseloinnilla tarkoitetaan haihtuvien yhdisteiden suojaamista jollakin apuaineella niin, etteivät ne pääse prosessissa haihtumaan. Pakkaskuivauksen aromien ja vitamiinien hyvä säilyvyys johtuu pitkälti haihtuvien yhdisteiden jäämisestä elintarvikematriisiin rakenteisiin kuivauksen aikana (Barbosa-Canovas ja Vega-Mercado 2005).

Yleisesti B-vitamiinien (tiamiini, foolihappo ja B6-vitamiini) määrä laskee 10 % kuivatuissa tuotteissa (Rahman 2008). Lämmön tiedetään vaikuttavan tuotteen C-vitamiinipitoisuuteen, joten kuivattujen tuotteiden C-vitamiinipitoisuus voi olla matalampi kuin vastaavassa tuoreessa

tuotteessa. Kuivatuissa tuotteissa saadaan A- ja C- vitamiinipitoisuudet säilytettyä, mikäli hapen määrää kuivausprosessissa rajoitetaan. Tämä tapahtuu korvaamalla kuivauksessa käytetty ilma inertillä kaasulla. Sumutus- ja pakkaskuivauksessa lämmön käyttö pyritään pitämään pienenä ja kuivauksessa tuotteen lämpötila pidetään alle 35 °C:ssa, jolloin lämmön vaikutukset tuotteeseen pidetään miniminä.

2.4.6 Varastointiolosuhteiden vaikutus jauheen ominaisuuksiin

Jauheita varastoitaessa tärkeintä on pitää jauhe kosteudelta, ilmalta ja valolta suojassa. Lisäksi lämpötilan pitäminen tahmeuspisteen alapuolella antaa parhaat edellytykset marjamehujauheen pitämiseen stabiilissa muodossa (Bhandari ym. 2009; Wang ja Langrish 2009). Hedelmistä ja marjoista valmistettujen jauheiden amorfiset sokerit ovat hyvin hygroskooppisia eli näitä sokereita sisältävät jauheet imevät herkästi kosteutta ympäröimästään ilmasta kuivauksen ja varastoinnin aikana. Lämpötilan nousu liian korkeaksi tahmeuspisteen yläpuolelle aiheuttaa marjamehujauheiden sisältämien sokerien tahmeutumista. Kosteuden imeytyminen ja/tai lämpötilan nousu yli tahmeuspisteen ilmenee jauheissa fysikaalisten ominaisuuksien heikentymisenä tahmeutena, virtaavuuden häviämisenä ja paakkuuntumisena.

Valon pääsy marjamehujauheisiin voi aiheuttaa vitamiinien ja väripigmenttien hajoamista (Fellows 2000) ja näin ollen tärkeiden laadullisten ominaisuuksien heikentymistä. Valoreaktiot saattavat aiheuttaa myös aromin muuttumista rasvoissa ja proteiineissa tapahtuvien reaktioiden välityksellä varastoinnin aikana. Marjamehujauheet eivät luontaisesti sisällä määrällisesti paljoa rasvoja ja proteiineja, mutta kuivausprosessissa tarvittavat apuaineet sen sijaan saattavat olla esimerkiksi proteiineja. Tällöin proteiinien aiheuttamat värimuutokset voivat olla mahdollisia varastoinnin aikana.

Marjamehujauheiden varastoinnissa kosteudelta, ilmalta, valolta ja lämmöltä suojaaminen tapahtuu pakkaamalla ja varastoimalla jauhe sopivan tiiviiseen pakkaukseen. Hyvän suojan marjamehujauheelle antavat erilaiset markkinoilla olevat yhdistelmäateriaalit. Alumiini, voimapaperi ja/tai kartonki yhdistettynä esimerkiksi polyeteeniin, antavat hyvät suojaominaisuudet jauhemateriaalille.

3 KOKEELLINEN OSA

3.1 Kokeellisen tutkimuksen tavoite

Työn tarkoituksena oli tutkia sumutus- ja pakkaskuivattujen puolukkamehunäytteiden staattista ja dynaamista veden sorptiota ja lasisiirtymälämpötilaa sekä fenolihdisteiden ja C-vitamiinin säilymistä eri kosteuspitoisuuksissa säilytettynä. Puolukkamehunäytteisiin lisättiin kantaja-aineiksi maltodekstriiniä (MD), heraproteiini-isolaattia (WPI) ja näiden 50:50 seosta (MD:WPI) kuhunkin näytetyyppiin saman verran. Jokainen näyte sumutus- ja pakkaskuivattiin. Veden sorptiokokeissa käytettiin kahdeksaa eri suhteellista kosteutta (RH) 11, 24, 33, 44, 54, 66, 76 ja 85 % ja 25 °C:n lämpötilaa, joissa näytteitä säilytettiin kaksi viikkoa. Tarkoituksena oli tutkia veden plastisoivaa vaikutusta eri säilytysolosuhteissa sumutus- ja pakkaskuivattuun näytteeseen. Lasisiirtymälämpötilojen mittausta varten näytteitä säilytettiin 0, 11, 24, 33, 44 %:n suhteellisessa kosteudessa. Tarkoituksena oli tutkia säilytysolosuhteiden vaikutusta lasisiirtymälämpötiloihin. Fenolihdisteiden ja C-vitamiinin säilymistä tutkittiin näytteistä, joita oli säilytetty neljässä eri kosteudessa 0, 11, 44 ja 76 % 25 °C:n lämpötilassa 0, 2 ja 4 kuukauden ajan. Kemiallisten kokeiden tarkoituksena oli tutkia fenolihdisteiden ja C-vitamiinin säilymistä eri säilytysolosuhteissa säilytetyillä näytteillä.

Työ jaettiin kolmeen eri vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa pakastepuolukoista valmistettiin mehu, lisättiin kantaja-aineet ja kuivattiin näytteet. Toisessa vaiheessa tehtiin fysikaaliset mittaukset ja sorptiokokeet ja kolmannessa vaiheessa tehtiin kemialliset määritykset säilytyksen jälkeen.

3.2 Materiaalit ja menetelmät

3.2.1 Käytetyt materiaalit ja puolukkamehunäytteiden valmistaminen

Pakastepuolukat 20 kg (8 x 2,5 kg, pakkaaja Valio Oy, pakastettu 2010) sulatettiin n. 3 tuntia huoneenlämmössä ja valmistettiin mehuksi mehupuristimella (Valpuri mehupuristin, Haf-tuotanto Oy, Heinola mlk). Kuvassa 4 on työssä käytetty mehupuristuslaitteisto. Puolukkamehu suodatettiin kankaalla peitetyn siivilän läpi. Tämän jälkeen puolukkamehu jaettiin kuuteen osaan, joista

pakkaskuivausta varten otettiin 3 x 700 g ja sumutuskuivausta varten 3 x 2500 g. Mehusta mitattiin myös pH (Knik Portamess 752) ja liukoisen kuiva-aineen määrä Brix-mittarilla (Knik Portamess 752).



Kuva 4. Puolukkamehun puristuslaitteisto.

Kantaja-aineena käytettiin maltodekstriiniä (Maltodextrin E5M Kyrosan Emsland-stärke GMRH, Germany, erä 02042328) ja heraproteiini-isolaattia (Isolat whey 90 instant, Armor proteins, Ranska). Kantaja-aineen määrä laskettiin puolukkamehun kuiva-aineen määrästä. Puolukkamehun kuiva-aineen määrän arvioitiin olevan n. 18 g /100 g mehua. Kuhunkin näyteastiaan lisättiin kantaja-ainetta yhtä paljon suhteessa 50:63 (kuiva-aine:kantaja-aine) eli kantaja-ainelisäys oli 23 g/100 g puolukkamehua. Taulukossa 10 on esitetty käytetyt kantaja-aineet ja niiden yhdistelmät sekä kantaja-aineiden lisäykset puolukkamehuihin. Puolukkamehun ja kantaja-aineiden punnitsemiseen käytettiin (Precisa 1000C-3000D vaaka, Sveitsi). Kantaja-aineen lisäyksen jälkeen puolukkamehussa oli laskennallisesti kuiva-ainetta 41 g/ 100 g puolukkamehua. Liukeneminen varmistettiin säilyttämällä mehut yön yli kylmiössä 4 °C:n lämpötilassa (Huurre, KHO-M 800-2065 RW, 2002, Group Oy, Suomi).

Taulukko 10. Käytetyt kantaja-aineet ja kantaja-aineiden annostelumäärät puolukkamehuihin.

Näyte	Kantaja-aine	Annostelumäärä	
		Sumutuskuivaus (S)	Pakkaskuivaus (P)
A	Maltodekstriini (DE 5)	563 g / 2500 g	161 g / 710 g
B	Heraproteiini- isolaatti (WPI)	563 g / 2500 g	161 g / 710 g
C	Maltodekstriini (DE 5) + Heraproteiini- isolaatti (WPI) (50:50)	281,5 g + 281,5 g / 2500 g	80,5 g + 80,5 g / 710 g

3.2.2 Puolukkamehunäytteiden pakkas- ja sumutuskuivaus

Pakkaskuivausta varten punnittiin (Mettler AE 160 vaaka, Mettler Toledo GWB, Saksa) 150 kpl 20 ml:n tuikepulloja lasisia näyteastioita, joihin pipetoitiin 5 ml puolukkamehun ja kantaja-aineen seoksia kutakin 50 kpl. Puolukkamehunäytteitä jäädytettiin 1 vrk $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja 3 vrk $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa, jonka jälkeen näytteet kuivattiin kahdessa erässä pakkaskuivaimella (Lyovac GT2 –pakkaskuivain, Amsco Finn-Aqua GmbH, Hürth, Germany) (kuva 5). Kuivaus aloitettiin jäädyttämällä ensin pakkaskuivaimen kondenseri eli tiivistin $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$:seen yhden tunnin ajan, jonka jälkeen kaksi näyteastioita sisältävää alumiinista kuivausastiaa laitettiin kuivuriin. Kammio suljettiin ja paine laskettiin 0,12 mbar:iin. Kuivausaika oli 72 h.

Sumutuskuivaimella (GEA Niro A/S, Tanska) kuivattiin sumutuskuivausta varten valmistetut puolukkamehunäytteet (kuva 5). Sumutuskuivaimen säätöinä käytettiin kuivausilman sisäänmenolämpötilana $260\text{--}284\text{ }^{\circ}\text{C}$ ja ulostulolämpötilana $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Puolukkamehun syöttönopeus kuivauksen aikana oli 45 ml/min ja poistoilman kierrosnopeutena käytettiin 2800–3200 rpm. Puolukkamehunäytteet kuivattiin erä kerrallaan ja jokaisen erän jälkeen laite puhdistettiin. Sumutuskuivauksesta saatujen näytteiden valmistusta varten punnittiin (Mettler AE 160 vaaka, Mettler Toledo, Sveitsi) 150 kpl lasisia näyteastioita. Näyteastioihin punnittiin tarkasti kaksi grammaa sumutuskuivattua puolukkamehua kutakin näytettä A, B ja C 50 kpl.

Pakkas- ja sumutuskuivattuja näytteitä säilytettiin huoneenlämmössä (~20°C) kaksi viikkoa fosforipentoksidia (P₂O₅) sisältävissä vakuumieksikkaattoreissa lopun vapaan kosteuden poistamiseksi. Painon muuttumista seurattiin päivittäin tehtävillä punnituksilla.



Kuva 5. Vasemmalla kuvassa pakkaskuivain ja oikealla sumutuskuivain. Molemmissa kuvissa on puolukkamehujen kuivaus käynnissä (Kuvat: Terhi Suihkonen).

3.2.3 Kuivattujen puolukkamehujauhenäytteiden veden sorptio

Sumutus- ja pakkaskuivattujen puolukkamehujauheiden tasapainokosteuden muuttumista eli veden sorptiota tutkittiin DVS-laitteella (DVS Intrinsic, SMS LTD, UK). DVS-laitteen näyteastiat punnittiin vaa'alla (Mettler AT20, Mettler Toledo, Sveitsi), jonka jälkeen astia taarattiin DVS-laitteeseen ja puolukkamehunäytettä punnittiin 5–10 mg astiaan. Näyteastia näytteineen asetettiin DVS-laitteeseen, jossa nostettiin ilman suhteellista kosteuspitoisuutta 0 %:sta-60 %:iin 25 °C:n lämpötilassa 10 % välein, jolloin hygroskooppisen puolukkamehujauhenäytteen paino kasvoi jokaisessa suhteellisessa kosteudessa. Jokaista näytetyyppiä tutkittiin kaksi rinnakkaista näytettä, jolloin määrittäksiä tehtiin yhteensä 12 kpl. Yksi määrittäys laitteella kesti n. 24 tuntia.

Sumutus- ja pakkaskuivattujen puolukkamehujauheiden tasapainokosteuden muuttumista eli veden sorptiota tutkittiin myös gravimetrisesti (staattinen veden sorptiomääritys). Staattista veden sorptiomääritystä varten valmistettiin rinnakkaiset näytteet (3 kpl), joita säilytettiin kahdeksassa eri suhteellisessa kosteudessa (11, 24, 33, 44, 54, 66, 76 ja 85 %) lämpökaapissa (Termarks cooling

incubator, Termaks Lien 79, Bergen Norja) 25 °C:ssa kaksi viikkoa. Vakuumieksikkaattoreiden ilmatilan suhteelliset kosteudet säädettiin kylläisillä suolaliuoksilla (LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃, Mg(NO₃)₂, NaNO₂, NaCl ja KCl). Lasiset näyteastiat mehujauhesisältöineen punnittiin kahdeksan kertaa kahden viikon ajanjakson aikana vaa'alla (Mettler Toledo AG, Greifensee, Sveitsi) siihen asti, kunnes näytteiden painot eivät enää muuttuneet. Kosteuden imeytymisen estämiseksi ympäröivästä ilmasta vakuumieksikkaattorien ulkopuolella näyteastioissa pidettiin korkkeja. Korkit poistettiin punnituksen ajaksi.

Kokeellisten vesipitoisuuksien ja veden aktiivisuuksien avulla laskettiin BET-yhtälön parametrien arvot. Laskettiin m:lle arvot (g/100 g k.a) staattiselle aineistolle a_w -arvoilla 0–0,85 0,05 yksikön välein ja DVS:n aineistolle A_w:n arvoille 0–0,60, 0,05 yksikön välein.

$$m = \frac{m1 * Cb * aw}{((1 - aw) * (1 + (Cb - 1) * aw))} \quad (2)$$

Edellisiä arvoja käyttäen laskettiin vesipitoisuudet eri veden aktiivisuuksissa ja piirrettiin BET-sorptioisotermit kuviin.

3.2.4 Lasisiirtymälämpötilojen määrittäminen

Sumutus- ja pakkaskuivatun puolukkamehujauheden lasisiirtymälämpötilat (T_g) määritettiin DSC-laitteella. Lasisiirtymälämpötilan määrittystä varten n. 15–20 mg näytemäärä puolukkamehujauhetta asetettiin 40 µl:n alumiinisiin näyteastioihin (ME-51119870, Mettler Toledo AG, Sveitsi). Alumiinisia näyteastioita säilytettiin 1–2 vrk vakuumieksikkaattoreissa lämpökaapissa (Termaks Cooling Incubator, Termaks, Lien 79, Bergen, Norja) 25 °C:ssa neljässä eri suhteellisessa kosteudessa (RH) 11, 24, 33 ja 44 %. Vakuumieksikkaattorien ilmatilan suhteelliset kosteudet säädettiin kylläisillä suolaliuoksilla (LiCl, CH₃COOK, MgCl₂, K₂CO₃). Lisäksi kutakin näytettä säilytettiin 0 %:n suhteellisessa kosteudessa huoneenlämmössä 21 °C:ssa 1–2 vrk. Vakuumieksikkaattorin kosteutta säädettiin P₂O₅:lla. Näytteiden eksikkaattorissa säilytyksen ja tasapainokosteuden saavuttamisen jälkeen näyteastiat suljettiin hermeettisesti alumiinikansilla (ME-51119871, Mettler Toledo AG, Sveitsi) sulkijalla (Mettler N-216 e, Sveitsi). Näytteet analysoitiin differentiaalisella skanningkalorimetrillä (engl. differential scanning calorimetry, DSC), (DSC823e, Mettler Toledo AG, Sveitsi). Mittauskammion haihtuvien yhdisteiden ja mahdollisen vesihöyryn puhdistamiseen käytettiin tyypeä virtauksella 50 ml/min. Näytteet skannattiin lasisiirtymäalueen yli lämmitysnopeudella 5–10 °C/min kolmea eri lämmitysväliä käyttäen. Lämmitysvälien valinta

riippui näytteen säilytysolosuhteesta ja jokainen lämmitysväli jouduttiin etsimään kullekin näytteelle sopivaksi. Lämmitysväleinä käytettiin (-30 °C) – (+70 °C); (-20 °C) – (+80 °C); (-10 °C) – (+90 °C). Kaikki puolukkamehunäytteet tehtiin kolmena rinnakkaisena sarjana.

DSC-laite rekisteröi lämpövuon käytetyllä lämmitysnopeudella, jolloin tulokseksi saatiin termogrammi. Termogrammi on käyrä, josta tarkasteltiin materiaalin lasisiirtymää. Lasisiirtymä havaittiin askelmaisena muutoksena materiaalin ominaislämmössä. Kokeellisesti mitatut lasisiirtymälämpötilat (T_g) määritettiin kunkin näytteen termogrammin lasisiirtymän alkukohdasta. Laskettiin kokeellisten T_g -arvojen ja niitä vastaavien vesipitoisuuksien avulla k :n arvo. Saadun k -arvolla voitiin laskea kullekin näytteelle odotetut lasisiirtymälämpötilat (T_g est.) alla olevalla Gordon-Taylor-yhtälöllä (3). Taulukossa 17 on esitetty kolmesta rinnakkaisesta näytteestä lasketut lasisiirtymälämpötilojen (T_g) keskiarvot.

$$T_g = \frac{W_1 * T_{g1} + k * W_2 * T_{g2}}{W_1 + k * W_2} \quad (3)$$

T_g = seoksen lasisiirtymälämpötila (lasketut lasisiirtymälämpötilat)

W_1 = kuiva – aineen massaosuus ($w_1 = 1 - w_2$)

T_{g1} = kuiva – aineen lasisiirtymälämpötila (= T_g kokeellinen RH 0 %)

W_2 = veden massaosuus ($m = m / (m + 100)$)

T_{g2} = amorfisen veden lasisiirtymälämpötila (= - 135 °C)

$k = W_1 * (T_{g1} - T_g) / W_2 * (T_{g1} - T_{g2})$

3.2.5 Näytteiden valmistelut kemiallisia määryksiä varten

Mehun puristamisen yhteydessä kaadettiin pakasterasiaan (Jäälle pakasterasia 0,5 l, Orthex, Suomi) puhdasta puolukkamehua 0,3 l kemiallisia määryksiä varten. Lisäksi kantaja-aineiden lisäyksen jälkeen puolukkamehuista otettiin mehupulloihin (Mehukas-pakastuspullo, Plastex, Suomi) A, B ja C näytteet kemiallisia määryksiä varten. Mehut jäädytettiin -20 °C:ssa 1 vrk, jonka jälkeen näytteet siirrettiin -85 °C:seen. Näytteitä säilytettiin -85 °C:ssa kemiallisiin määryksiin asti.

Kemiallisia määryksiä varten sumutus- ja pakkaskuivattuja puolukkamehunäytteitä (SA, PA, SB, PB, SC ja PC) säilytettiin kolmessa eri suhteellisessa kosteudessa 11, 44 ja 76 %. Näyteastioita säilytettiin vakuumiyksikkäattoreissa 25 °C:seen säädetyssä lämpökaapissa (Termaks Cooling Incubator, Termaks, Lien 79, Bergen, Norja) kaksi ja neljä kuukautta. Jokaisesta näytetyypistä ja suhteellisesta kosteudesta siirrettiin puolet kahden kuukauden ja puolet neljän kuukauden kohdalla ensin -20 °C:seen 1 vuorokaudeksi ja sitten -85 °C:seen. Lisäksi jokaista näytetyyppiä (SA, PA, SB, PB, SC ja PC) säilytettiin P₂O₅:a (RH 0 %) sisältävässä vakuumiyksikkäattorissa huoneenlämmössä (21 °C) niin kauan, että loppukosteus saatiin poistettua eli paino ei enää muuttunut. Painon muuttumista seurattiin punnitukseen. Näistä saatiin näytteet myös alkuketkistä 0 %:n suhteellisessa kosteudessa (0 kk, RH 0%). Näytteitä säilytettiin -85 °C:ssa kemiallisiin määryksiin asti.

Ennen jauheista tehtäviä määryksiä puolukkamehujauhe liuotettiin veteen uudelleen eli ennastettiin mehuksi. Ennastamisessa otettiin huomioon mehun kokonaiskuiva-aineen määrä. Liukoisen kuiva-aineen määrä oli mitattu puhtaasta puolukkamehusta aikaisemmin, jonka perusteella lisättävän veden määrä laskettiin. Kemiallisissa määryksissä käytettiin todellista kuiva-ainemäärää, joka perustui mehusta saatuun kuiva-ainemäärän mittaustulokseen (14,6 %) ja kantaja-aineen yhteenlaskettuun määrään. Puolukkamehun kuiva-aineen määrä oli kantaja-aineen lisäyksen jälkeen 39 g/ 100 g mehua. Tällöin veden osuus oli 61 g/100 g mehua kohden. Jokaisessa sumutuskuivatussa näytteessä oli punnittu tarkasti 2 g näytettä, jolloin laskennallisesti vettä olisi pitänyt lisätä 3,5 ml (taulukko 11). Näytteitä oli erittäin vaikea ennastaa pienen vesimäärän takia, jolloin vettä lisättiin 2 x 4 ml eli tehtiin 1:1 laimennos suoraan näytepulloon. Pakkaskuivattujen näytteiden painot vaihtelivat, sillä mehu kuivattiin suoraan näyteastioissa. Muutamalla koepunnituksella selvisi, että pakkaskuivattujen näytteiden painot olivat n. 1,5–1,75 g, jolloin veden laskennallinen lisästarve olisi ollut 2,5–3 ml/näytepullo. Hajonnan, ennastamisen vaikeuden takia ja edellä tehdyn sumutuskuivattujen näytteiden laimennosten takia jokaiseen pakkaskuivattuun näytepulloon lisättiin 2 x 3 ml vettä eli tehtiin 1:1-laimennus suoraan näytepulloihin. Tässä tutkimuksessa ei otettu huomioon näytteisiin eri suhteellisissa kosteuksissa säilytyksen aikana adsorboituneen veden määrää.

Taulukko 11. Puolukkamehujauheiden kuiva-aineen määrä ja veden lisääminen.

Näyte	Näytteen kokonaispaino laskettuna kuiva-ainepitoisuuden kautta	Veden lisäystarve	Veden todellinen lisäys
Sumutuskuivattu S	$2 \text{ g} / 39 \times 100 = 5,13 \text{ g}$	$5,13 - 2 = 3,13 \text{ g}$	4 ml
Pakkaskuivattu P	$1,5 \text{ g} / 39 \times 100 = 3,85 \text{ g}$ $1,75 \text{ g} / 39 \times 100 = 4,49 \text{ g}$	$3,85 - 1,5 = 2,25 \text{ g}$ $4,49 - 1,75 = 2,74 \text{ g}$	3 ml

3.2.6 Kokonaisfenolimääritys Folin- Ciocalteu -menetelmällä

Puolukkamehujauheista ennastetuista mehuista tutkittiin kokonaisfenolit Folin-Ciocalteu menetelmällä. Määritykset tehtiin näytteistä, joita oli säilytetty neljässä eri suhteellisessa kosteudessa 0, 11, 44 ja 76 % kolme eri ajanjaksoa (0, 2 ja 4 kk). Määritykset tehtiin kolmena rinnakkaisena sarjana.

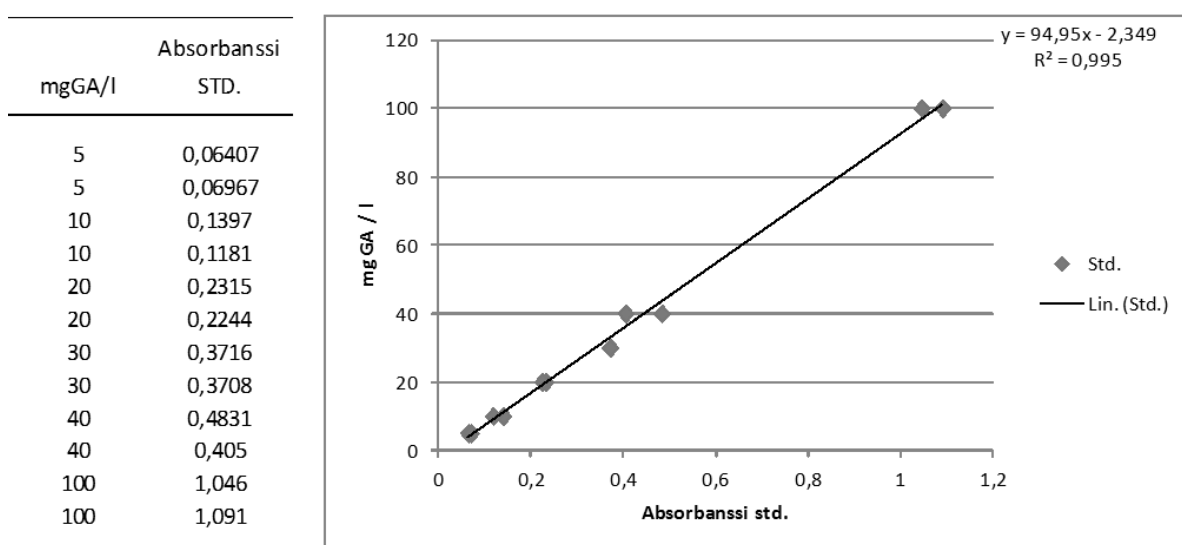
Mittauksia varten valmistettiin Folinin fenolireagenssin laimennos (1:10), gallihappokantaliuos (100 mg/100 ml) (Callic acid 50 g, Extrasynthese, Ranska) ja 7,5 prosenttinen Na_2CO_3 -liuos (Na_2CO_3 , Merck, Saksa). Standardisuoran liuokset valmistettiin koeputkiin annostelemalla gallihappokantaliuosta ja vettä taulukon 12 mukaisesti.

Taulukko 12. Standardisuoraa varten valmistettu sarja. GA on gallihappo.

Sarja	GA/l (mg)	GA-kantaliuosta (μl)	vettä (ml)
1. putki	5	25	4,975
2. putki	10	50	4,950
3. putki	20	100	4,9
4. putki	30	100	3,23
5. putki	40	100	2,4
6. putki	100	500	4,5

Standardisuoran liuoksista annosteltiin kustakin koeputkesta 200 μl näytteeksi kahteen uuteen sarjaan. Näiden sarjojen jokaiseen koeputkeen annosteltiin 1 ml Folinin fenolireagenssin laimennosta (1:10) ja tämän jälkeen 0,8 ml Na_2CO_3 -liuosta. Koeputket sekoitettiin

koeputkiravistelijalla ja seisotettiin pimeässä 30 min. Standardisuoran näytteet mitattiin spektrofotometrillä (Perkin Elmer, Lambda 25, UV/VIS spektrofotometer, USA) aallonpituudella 765 nm annostelemalla kustakin koeputkesta näytettä kertakäyttökyvetiin (Plastibrand disposable UV cuvettes, 1,5 ml, Brand GMBH+CO, Saksa). Spektrofotometri nollattiin ennen varsinaisten mittausten suorittamista Milli-Q-vedellä täytetyllä mittauskyyvetillä. Saaduista absorbanssilukemista laskettiin standardisuoran yhtälö, jota käytettiin varsinaisten näytteiden tulosten laskemisessa. Alla olevassa kuvassa 6 on esitetty standardisuoran näytteiden absorbanssit, tuloksista muodostettu suora ja sen yhtälö. Standardisuoran yhtälöä käytettiin laskettaessa näytteiden kokonaisfenolipitoisuudet, kun saatiin mitattua kunkin näytteen absorbanssit. Näytteet käsiteltiin työohjeen mukaisesti ja absorbanssit mitattiin spektrofotometrillä aallonpituudella 765 nm.



Kuva 6. Standardisuoran absorbanssit ja suoran yhtälö.

Varsinaiset näytteet laimennettiin oheisen taulukon mukaisesti ennen fenolimäärittystä (taulukko 13.). Laimennoksia jouduttiin tekemään, koska näytteiden pipetointi oli erittäin vaikeata näytteiden sakkaisuuden takia. Alussa pienempää laimennosta käytettäessä näytteiden absorbanssit olivat liian korkeita ja samat laimennokset eivät toimineet eri näytteille. Jokainen näyte sekoitettiin tasaiseksi koeputkiravistelijalla ennen jokaista laimentamista. Lopullisesta laimennoksesta pipetoitiin kustakin koeputkesta 200 µl näytteeksi. Näytesarjojen jokaiseen koeputkeen annosteltiin 1 ml Folinin fenolireagenssin laimennosta (1:10) ja tämän jälkeen 0,8 ml Na₂CO₃-liuosta. Koeputket sekoitettiin koeputkiravistelijalla ja seisotettiin pimeässä 30 min. Näytteet mitattiin aallonpituudella 765 nm annostelemalla kustakin koeputkesta näytettä kertakäyttökyvetiin. Spektrofotometri nollattiin ennen varsinaisten mittausten suorittamista Milli-Q-vedellä täytetyllä mittauskyyvetillä.

Taulukko 13. Näytteiden laimennokset

Koodi	Puolukkamehunäytteen kantaja-aine	Laimennokset	Kokonaislaimennos
SA	Sumutuskuivattu maltodekstriini	1:1, 1:10, 1:5	1:100
SB	Sumutuskuivattu maltodekstriinin ja heraproteiini-isolaatin seos	1:1, 1:10, 1:5	1:100
SC	Sumutuskuivattu heraproteiini-isolaatti	1:1, 1:11, 1:5	1:110
PA	Pakkaskuivattu maltodekstriini	1:1, 1:10, 1:5	1:100
PB	Pakkaskuivattu maltodekstriinin ja heraproteiini-isolaatin seos	1:1, 1:11, 1:5	1:110
PC	Pakkaskuivattu heraproteiini-isolaatti	1:1, 1:11, 1:5	1:110

3.2.7 L-askorbiinihapon määrittäminen ennastetuista puolukkamehujauheista

Puolukkamehujauheista ennastetuista mehuista tutkittiin askorbiinihapon määrä entsyymaattisella spektrofotometrimäärityksellä (L-askorbiinihappo, kalorimetrinen menetelmä, Boehringer Mannheim / R-Biopharm, Merck, Saksa, Cat. No. 10409677035). Entsyymaattiseen määritykseen spektrofotometrillä tarvittiin polyvinyylipolypyrrolidonia (P6755-100 g, #063K0096, Sigma-Aldrich Inc., USA), 30-prosenttista metafosforihapon kantaliuosta (Meta-Phosphoric acid ~65% (HPO₃)_n nro. 427386/3 20902, Fluka Chemika, Sveitsi), 15-prosenttista metafosforihapon laimennosta ja entsyymaattiseen määritykseen liittyviä liuoksia 1 ja 3 sekä putki 2 (L-askorbiinihappo, kalorimetrinen menetelmä, Boehringer Mannheim / R-Biopharm, Merck, Saksa, Cat. No. 10409677035). Pullossa 1 oli n. 43 ml natriumfosfaattia/sitraattipuskuria (MTT), jonka pH oli säädetty n. 3,5:een ja lämpötila 37 °C:ksi ennen käyttöä (liuos 1). Putkessa 2 oli askorbaattioksideasi (AAO) entsyymitikuja, joissa oli n. 17 U AAO/tikku. Pullossa 3 oli 4 ml PMS liuosta (engl. 5-methylphenazium methosulfate) (liuos 3). Liuokset käytettiin laimentamattomina. Reagenssit ovat stabiileja säilytettäessä jääkaapissa pimeässä. UV-spektrofotometrin (Perkin Elmer, Lambda 25, UV/VIS spektrofotometer, USA) aallonpituudeksi asetettiin 578 nm. Spektrofotometri nollattiin Milli Q-vedellä ennen näytteiden mittausta. Määritykset tehtiin kolmena rinnakkaisena sarjana.

Entsyymaattisesta määrityksestä saatiin tulokseksi kaksi abrosbanssiarvoa A₁ ja A₂ varsinaiselle näytteelle sekä nollanäytteelle. Näistä laskettiin abrosbanssien erotus seuraavasti:

$$\Delta A = (A_2 - A_1)_{\text{näyte}} - (A_2 - A_1)_{\text{nollanäyte}} \quad (4)$$

Näytteen L-Askorbiinihapon määrä laskettiin seuraavasti:

$$C = \frac{V \cdot MW}{\varepsilon \cdot d \cdot v \cdot 1000} * \Delta A \quad (5)$$

V = kyvetin liuoksen lopputilavuus = 2,7 ml

MW = aineen molekyylipaino = 176,13 g/mol

v = näytteen tilavuus = 0,1 ml

d = valon kulku = 1 cm

ε = valmistajan antama vakio = 16,9 (l/mmol⁻¹*cm⁻¹)

C = L – askorbiinihapon määrä g/l

Näytteistä tutkittiin SA, PA ja PB-näytteet, joita oli säilytetty neljässä eri suhteellisessa kosteudessa 0, 11, 44 ja 76 % kolme eri ajanjaksoa 0, 2 ja 4 kk. Yhtä näytepullon liuosta pipetoitiin neljään kertakäyttökyvetiin (Plastibrand disposable UV cuvettes, 1,5 ml, Brand GMBH+CO, Saksa). Kuhunkin kyvetiin pipetoitiin liuosta 1 (MTT) 1 ml, Milli Q-vettä 1,5 ml ja näyteliuosta 0,1 ml. Kyvetteihin 1–2 valmistettiin 2 kpl rinnakkaisia 0-näytettä ja kyvetteihin 3–4 2 kpl rinnakkaisia näyteliuoksia. Erona kyvetteillä 1 ja 2 (0-näytteen rinnakkaiset kyvetit) oli, että kumpaankin kyvetiin lisättiin putkesta 2 yksi askorbaattioksidaasi (AAO) entsyymitikki. Kyvettejä 3 ja 4 (rinnakkaiset näytteet) sekoitettiin pienellä muovisella sauvalla. Kaikkia näytteitä inkuboitiin kyvetissä 6 minuuttia 37 °C:ssa vesihauteessa (Falk MD 15, Teopal). Liuoksia sekoitettiin 2 minuutin välein n. 5 sekunnin ajan. Lukemat mitattiin spektrofotometrillä 578 nm:n aallonpituudella välittömästi askorbaattioksidaasitikon poistamisen jälkeen (A₁-mittaustulokset). Tämän jälkeen kuhunkin kyvetiin lisättiin 0,1 ml liuosta 3 (PMS). Putkia sekoitettiin ja inkuboitiin 15 minuutin ajan 37 °C:ssa valolta suojattuna. Tämän jälkeen mitattiin heti 0-näytteiden ja varsinaisten näytteiden absorbanssit spektrofotometrillä (A₂-mittaustulokset).

Puolukkamehulle (B-näyte (MD:WPI)) tehtiin värinpoisto annostelemalla polyvinyylipolypyrrolidonia (PVPP) (Poly(vinylpolypyrrolidone) P6755-100 g, #063K0096, Sigma-Aldrich inc. USA) 1 g/100 ml puolukkamehua kohden. Näytettä sekoitettiin magneettisekoittajalla (Lab disc IP 65, VWR International Europe BVBA) muutaman minuutin ajan. Todettiin, että väriä ei saatu poistettua, ja liuosta ei saatu suodatettua tavallisella tai Bühner-suodattimella.

Puolukkamehulle (B-näyte (MD:WPI)) tehtiin saantokoe. Puolukkamehussa (laimentamaton) oletettiin olevan C-vitamiinia enintään 2 mg/100 g (= 0,2 mg/ 10 ml = 200 µg/10 ml) (www.finel.fi). Saantokokeeseen valittiin kuivaamatonta puolukkamehua, johon oli annosteltu kantaja-aineksi heraproteiini-isolaattia ja maltodekstriiniä. Valmistettiin 20-prosenttinen metafosforihapon kantaliuos (HPO_3)_n punnitsemalla 31 g 65-prosenttista metafosforihappoa (Meta-Phosphoric acid ~65% (HPO_3)_n nro. 427386/3 20902, Fluka Chemika, Sveitsi) mittapulloon ja täyttämällä pullo milli Q-vedellä 100 ml:ksi. Metafosforihapon 20-prosenttisestä kantaliuoksesta tehtiin 2-prosenttinen laimennos ottamalla edellistä liuosta 10 ml ja laimentamalla milli Q-vedellä 100 ml:ksi. Valmistettiin L-askorbiinihappoliuos. Mittapulloon annosteltiin 20 mg askorbiinihappoa (L(+)-ascorbid acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), F980425542, Merck, Saksa) ja täytettiin 100 ml:ksi metafosforihapon 2-prosenttisellä laimennoksella. Valmistettiin 30-prosenttinen metafosforihapon kantaliuos (HPO_3)_n punnitsemalla 47 g 65 % metafosforihappoa (Meta-Phosphoric acid ~65 % (HPO_3)_n nro. 427386/3 20902, Fluka Chemika, Sveitsi) mittapulloon ja täyttämällä se milli Q-vedellä 100 ml:ksi. Metafosforihapon 30-prosenttisestä kantaliuoksesta tehtiin 15-prosenttinen laimennos lisäämällä puolukkamehunäytettä (B-näyte (MD:WPI)) ja kantaliuosta molempia 5 ml samaan koeputkeen. Näytteitä valmistettiin kaksi. Kummallekin näytteelle tehtiin värinpoisto annostelemalla polyvinyylipolypyrrolidonia 1,5 g/100 ml (0,15 g/10 ml) näytettä kohden. Tämän jälkeen näytteet sekoitettiin magneettisekoittajalla ja sentrifugoitiin 20 min 6000 kierrosta minuutissa (Hermle Z 323, Hermle laborortechnik, Saksa). Kirkas osa erotettiin sakasta uusiin sentrifugointiputkiin ja polyvinyylipolypyrrolidonia (PVPP) annosteltiin toiseen putkeen lusikallisen verran. Tämän jälkeen näytteet sentrifugoitiin toistamiseen 20 min 6000 kierrosta minuutissa ja kirkas osa erotettiin. Kirkas osa sentrifugoitiin vielä 10 min 8000 kierrosta minuutissa, jonka jälkeen sakkaa ei enää erottunut. Näistä kahdesta näytteestä valmistettiin kaksi eri näytesarjaa, jotka sisälsivät näytteet N_{A1}, N_{A2}, N_{B1} ja N_{B2} taulukon 14 mukaan. Näytesarjoissa oli erona polyvinyylipyrrolidonin annostelun määrä. N_A-näytteisiin annosteltiin L-askorbiinihappoliuosta, kun N_B-näytteisiin annosteltiin pelkkää 2-prosenttista metafosforihappoliuosta. Näytteistä tutkittiin askorbiinihapon määrä entsymaattisella spektrofotometrimäärityksellä työohjeen mukaisesti.

Taulukko 14. Näytteiden valmistus L-askorbiinihapon saantokoetta varten.

	N _{A1}	N _{A2}	N _{B1}	N _{B2}
Puolukkamehunäyte (B)	1 ml	1 ml	1 ml	1 ml
L-askorbiinihappoliuos	10 µl	10 µl	-	-
2 % metafosforihappoliuos	-	-	10 µl	10 µl

Askorbiinihapon määrä laskettiin työohjeen mukaisesti edellä esitetyillä kaavoilla 4 ja 5. Saantokokeen näytteiden L-askorbiinihapon lopullinen määrä laskettiin seuraavasti:

$$R = \frac{NA-NB}{C} \quad (6)$$

A = näyte, johon on lisätty L – askorbiinihappoa

B = näyte, johon ei ole lisätty L – askorbiinihappoa

C = 200 µg (puolukkamehun L – askorbiinihapon oletettu määrä)

C-vitamiinimääritys tehtiin puhtaasta jäädytettynä säilytetystä puolukkamehusta. Näytettä oli säilytetty pakastettuna –80 °C:ssa 4,5 kk ja kylmiössä sulatettuna pimeässä säilytettynä 2 kk. Näytteitä valmistettiin kaksi, joista toinen käsiteltiin runsaalla värinpoistolla (PVPP) ja toiselle ei tehty värinpoistoa lainkaan. PVPP:tä annosteltiin 2 g/ 15 ml puolukkamehua ja näyte suodatettiin. Puolukkamehua pystyi suodattamaan myös hyvin, kun kantaja-ainetta ei ollut. Kummatkin näytteet sentrifugoitiin vielä ja kirkas osa erotettiin sakasta. Kummastakin näytteestä tutkittiin askorbiinihapon määrä entsymaattisella spektrofotometrimäärityksellä.

Edellisten kokeiden jälkeen määritettiin C-vitamiini vesiliuoksista, joihin oli lisätty L-askorbiinihappoa. Mittapulloon (100 ml) punnittiin 20 mg L-askorbiinihappoa ja täytettiin milli Q-vedellä 100 ml:ksi. Tästä tehtiin yhteensä 6 eri laimennosta, joista tutkittiin askorbiinihapon määrä entsymaattisella spektrofotometrimäärityksellä (taulukko 15).

Taulukko 15. L-askorbiinihappoliuosten vesiliuosten laimennokset ja valmistus.

	pitoisuus		Tekotapa
1. liuos	20 mg/100 ml	0,2 g/l	Punnittu 20 mg L-askorbiinihappoa 100 ml mittapulloon ja täytetty loput MQ-vedellä
2. liuos	10 mg/ 100 ml	0,1 g/l	Pipetoitu 50 ml 1. liuoksesta ja täytetty 100 ml:ksi MQ-vedellä
3. liuos	5 mg / 100 ml	0,05 g/l	Pipetoitu 25 ml 1. liuoksesta ja täytetty 100 ml:ksi MQ-vedellä
4. liuos	0,2 mg/ 100 ml	0,002 g/l	Pipetoitu 1 ml 1. liuoksesta ja täytetty 100 ml:ksi MQ-vedellä
5. liuos	0,4 mg/ 100 ml	0,004 g/l	Pipetoitu 2 ml 1. liuoksesta ja täytetty 100 ml:ksi MQ-vedellä
6. liuos	0,8 mg/ 100 ml	0,008 g/l	Pipetoitu 4 ml 1. liuoksesta ja täytetty 100 ml:ksi MQ-vedellä

3.3 Tulokset

3.3.1 Mehujen valmistus ja kantaja-aineet

Mehun valmistuksessa 20 kg:sta pakastepuolukoita saatiin 9,8 kg mehua talteen. Saantoprosentti mehun valmistuksessa oli 49 %. Mehun pH oli 2,55. Liukoisen kuiva-aineen määrä brix-mittarilla määritettynä oli 14,6 %.

Kantaja-aineita lisättiin puolukkamehuihin mahdollisimman paljon: kantaja-aine/mehun kuiva-aine suhteeksi saatiin 63:50 eli kantaja-ainetta lisättiin 1,38-kertaisesti kuiva-aineen määrään nähden. Yhteensä 56 % kokonaiskuiva-ainepitoisuudesta oli kantaja-ainetta. Kantaja-aineen lisäys tehtiin kaikkiin mehunäytteisiin samaan aikaan, koska ennalta ei tiedetty kuinka paljon mehuihin voitiin kantaja-ainetta lisätä. Kantaja-aineiden liuottaminen kylmään mehuun oli vaikeaa riippumatta kantaja-aineesta. Kantaja-aineet muodostivat lisäysvaiheessa paakkuja ja vaahtoa mehuun. Vaahtokerros hidasti kantaja-aineen lisäystä mehuun. Lopulta kantaja-aineet saatiin liuotettua mehuun siivilöimällä mehut kantaja-aineineen. Liukeneminen varmistettiin säilyttämällä mehuja yön yli kylmiössä 4 °C:n lämpötilassa. Mehut pyrittiin pitämään mahdollisuuksien mukaan kylmänä ja valolta suojattuna. Heraproteiini-isolaatti liukeni helpommin kuin maltodekstriini. Kuvassa 7 sivulla 61 on esitetty kaikki valmistetut mehunäytteet kantaja-aineiden lisäyksen loppuvaiheessa.

Heraproteiini-isolaatti muutti puolukkamehun väriä enemmän kuin maltodekstriini (kuva 7 sivulla 61). Mitä enemmän heraproteiini-isolaattia oli, sitä vaaleampaa mehusta tuli. Maltodekstriinillä väri jäi syvemmän viininpunaiseksi, mutta vaaleammaksi kuin puhtaan puolukkamehun väri. Maltodekstriinin ja heraproteiini-isolaatin seos muutti puolukkamehun väriä odotetusti vähemmän kuin pelkkä heraproteiini-isolaatti, mutta enemmän kuin maltodekstriini. voidaan nähdä kantaja-aineiden aiheuttamat värimuutokset. Kantaja-aineiden lisäys muutti puolukkamehun koostumusta tiiviimmäksi.

3.3.2 Mehunäytteiden sumutus- ja pakkaskuivaus

Kutakin mehua sumutuskuivattiin 2,4 kg. Kuivauksen kesto oli 1h 15 min., joten kuivausnopeus oli n. 2 kg/h. Pelkkää maltodekstriiniä sisältäneen puolukkamehun (SA) sumutuskuivaus onnistui hyvin. Kuivauksen jälkeen laitteen puhdistusvaiheessa huomattiin, että osa puolukkamehujauheesta

oli jäänyt kuivaimen seinämiin ja putkistoon kiinni. Tämä jauhe oli väriltään ruskeampaa kuin keräyssäiliön mehujauhe ja sen sai poistettua vain kaapimalla seinämät lastalla. Keräyssäiliöön kuivauksen aikana saatu mehujauhe ei sisältänyt tummuneita jauhepartikkeleita. Jatkotutkimuksessa käytettiin vain keräyssäiliön jauhetta (kuva 8 sivulla 61). Mehujauhetta saatiin talteen n. 572 g, jolloin MD:ä sisältäneen näytteen saantoprosentti oli n. 24 %.

Toisena kuivattiin puolukkamehunäyte (SB), jossa oli kantaja-aineena maltodekstriiniä ja heraproteiini-isolaattia 50:50 (kuva 8 sivulla 61). Kuivaus sujui ongelmitta ja mehujauhetta saatiin talteen 539 grammaa, jolloin saantoprosentti oli n. 22 %. Laitteiston seinämiin ei jäänyt juuri lainkaan jauhetta kiinni. Saatu jauhe oli partikkelikooltaan pienempää ja staattisempaa kuin SA-näyte.

Sumutuskuivattaessa puolukkamehunäytettä, jossa oli kantaja-aineena pelkkää heraproteiini-isolaattia (SC), saatiin talteen 519 grammaa mehujauhetta, jolloin saantoprosentti oli n. 22 % (kuva 8 sivulla 61). Pelkkää heraproteiini-isolaattia sisältävä puolukkamehujauhe oli jauheista pölymäisintä, hienojakoisinta ja staattisinta. pölymäisintä, hienojakoisinta ja staattisinta. Sumutuskuivauksessa käytettiin täsmälleen samoja säätöjä kuin edellisissä kuivauksissa, mutta kuivaimen suodatin tukkeutui ajon aikana. Väriltään tämä näyte oli vaaleimman punaista ja eniten violettia taittavaa (kuva 8 sivulla 61).

Pakkaskuivaus tehtiin kahdessa osassa ja sen aikana ei ilmennyt ongelmia. Pakkaskuivauksessa toisesta kuivuserästä rikkoutui 5 näytepulloa. Kuivauksesta saatiin muuten kaikki talteen. Pakkaskuivauksesta saatiin kiinteä tablettimaisen rakenteen omaava kappale, joka irtosi lasipulloista helposti. Kappale ei ollut hauras, vaan kova ja kohtalaisen luja rakenteeltaan. Eri kantaja-aineita sisältävien näytteiden rakenteiden välillä ei ollut eroa. Tabletti jauhettiin jauhemaiseksi huumareen survimella ja pienellä spaattelilla.

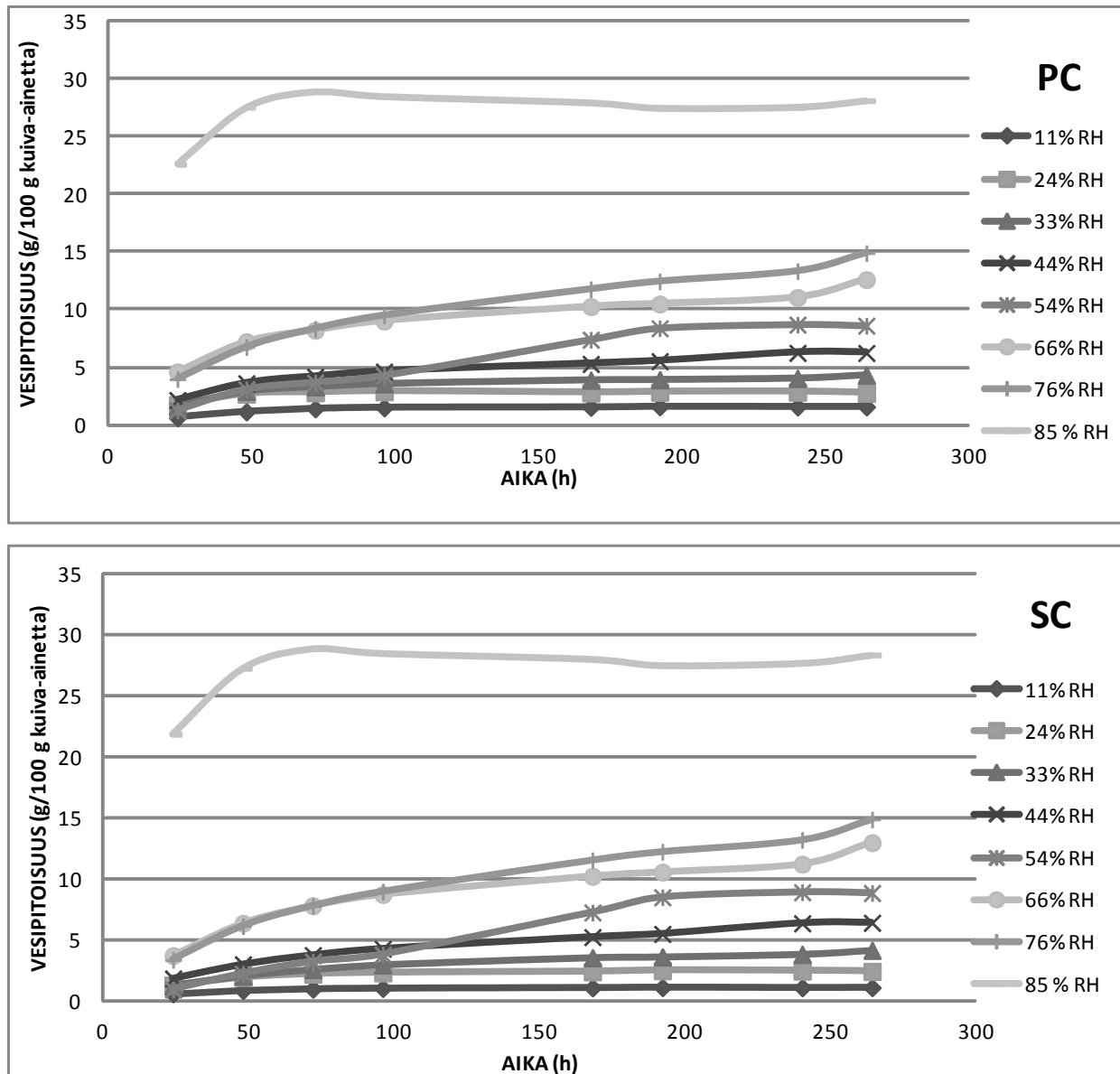
Pakkaskuivatut näytteet erosivat väriltään toisistaan (kuva 8 sivulla 61). Pelkkää maltodekstriiniä sisältävä näyte (PA) oli tumman viininpunainen. Mitä vähemmän maltodekstriiniä näytteessä oli, väri vaihtui enemmän violetiksi. Niissä näytteissä, joissa oli maltodekstriiniä, näkyi näytteen pinnalla valkoisia juovia. Näitä juovia ei näkynyt tarkasteltaessa näytettä lasin läpi sivuilta tai pohjasta. Heraproteiini-isolaattia sisältänyt näyte oli kuivunut tasaisen väriseksi. Juovat saattoivat johtua maltodekstriinin huonosta liukoisuudesta puolukkamehuun, jolloin maltodekstriini ja mehu ovat saattaneet osittain jäädä eri faaseihin. Juovat saattoivat johtua myös siitä, ettei kantaja-aine

ollut liennut kokonaan tai kantaja-aine oli saattanut saostua jäädytyksen aikana. Kun verrattiin sumutuskuivattuja ja pakkaskuivattuja mehuja toisiinsa, pakkaskuivattujen näytteiden värit olivat tummempia ja lähempänä puolukkamehun luonnollista väriä.

3.3.3 Veden sorptio

Lasisia näyteastioita mehujauheesisältöineen punnittiin kahdeksan kertaa kahden viikon ajanjakson aikana, kunnes näytteiden painot eivät enää muuttuneet. Tasapainokosteudet saavutettiin eri ajankohtina. Kuvassa 9 on esitetty esimerkkinä pakkas- ja sumutuskuivattujen C (WPI)-näytteiden vesipitoisuuksien muutos eri suhteellisissa kosteuksissa. Liitteessä 1 on esitetty kaikkien näytteiden vesipitoisuudet eri suhteellisissa kosteuksissa. Näistä kuvaajista nähtiin, että 11–54 % suhteellisissa kosteuksissa näytteet olivat saavuttaneet tasapainokosteuden 6. punnituspäivän kohdalla. 66–85 % suhteellisissa kosteuksissa säilytettyjen näytteiden painot käyttäytyivät epävakaemmin. Liitteen 1 kuvista nähtiin, että näiden näytteiden painot näyttäisivät nousevan vielä viimeisenä päivänä lähes kaikilla näytteillä. Kuivausmenetelmällä ei huomattu olevan eroa tasapainokosteuden ajankohdan saavuttamisessa, sillä kuvaajat käyttäytyivät samalla tavalla kuivausmenetelmästä riippumatta.

Kuvassa 10 sivulla 61 tarkasteltiin eri suhteellisissa kosteuksissa säilytettyjen näytteiden ulkonäköä ja rakennetta. Sumutuskuivattua A (MD)-näytettä tarkasteltaessa huomattiin, että säilytettäessä 11–33 %:n suhteellisissa kosteuksissa ulkonäkö ei juuri muuttunut, mutta 44–85 %:n suhteellisissa kosteuksissa säilytettynä vesi adsorboitui jauheeseen, jolloin jauhe luhistui ja väri muuttui tummemmaksi. Heraproteiini-isolaattia sisältäneet näytteet olivat sitä vaaleampia väriltään, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa niitä oli säilytetty. Sumutuskuivatut B (MD/WPI)- ja C (WPI)-näytteet olivat vähiten luhistuneita. Heilutettaessa näyteastioita jauheet liikkuivat näyteastioissa, joita oli säilytetty 66 %:n suhteellisessa kosteudessa. C (WPI)-näyte liikkui näyteastiassa 76 %:n suhteellisessa kosteudessa säilytyksen jälkeen, kun taas maltodekstriininäyte oli yhtenä paakkuna jo 44–85 % suhteellisessa kosteudessa säilytyksen jälkeen. Kaikkien näytteiden värit olivat muuttuneet sitä ruskeammaksi, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa jauhenäytettä oli säilytetty.

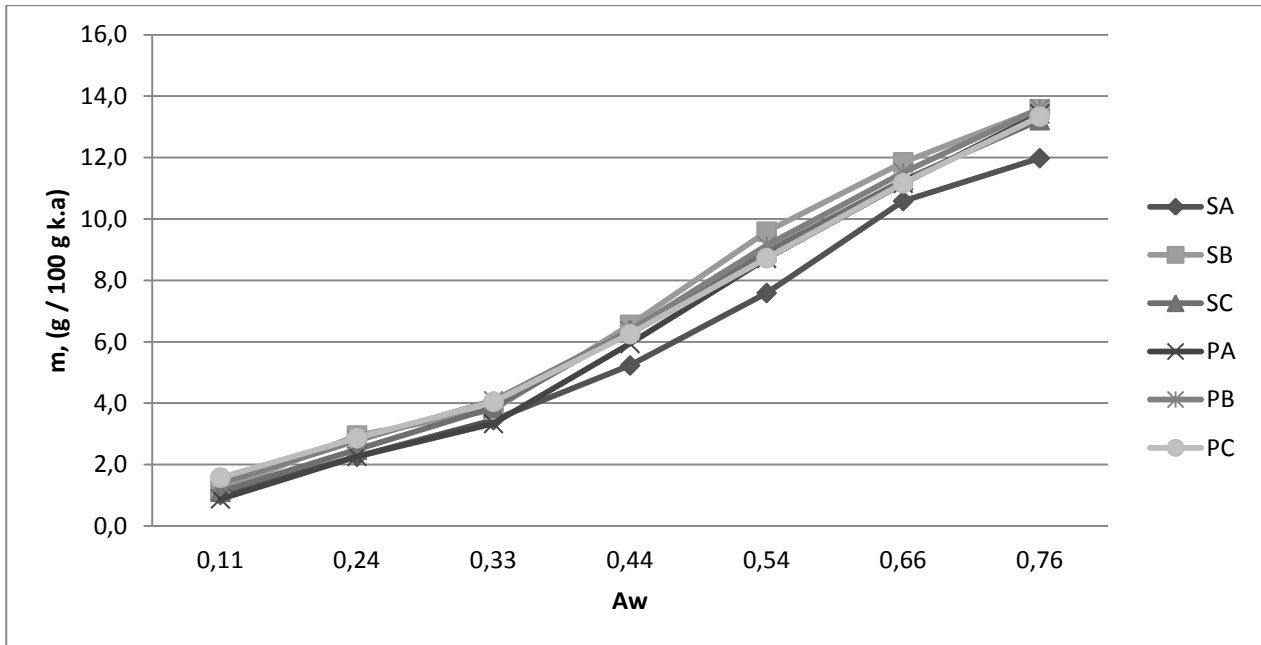


Kuva 9. Esimerkki pakkas- ja sumutuskuivattujen C (WPI) -näytteiden vesipitoisuuksien (g/100 g kuiva-ainetta) muutoksesta eri suhteellisissa kosteuksissa 0–85 % säilytettynä. P = pakkaskuivaus ja S= sumutuskuivaus.

Vesipitoisuuskeskiarvon laskemista varten otettiin arvot siitä ajankohdasta, jolloin 11–54 suhteellisissa kosteuksissa säilytettävien näytteiden painot kaikissa säilytysolosuhteissa olivat saavuttaneet tasapainokosteuden. Keskiarvo laskettiin kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvona. Vesipitoisuuskeskiarvot on esitetty kuvassa 11. Liitteessä 2 on esitetty tarkempi yksityiskohtaisempi tarkastelu näytteiden välisistä eroista.

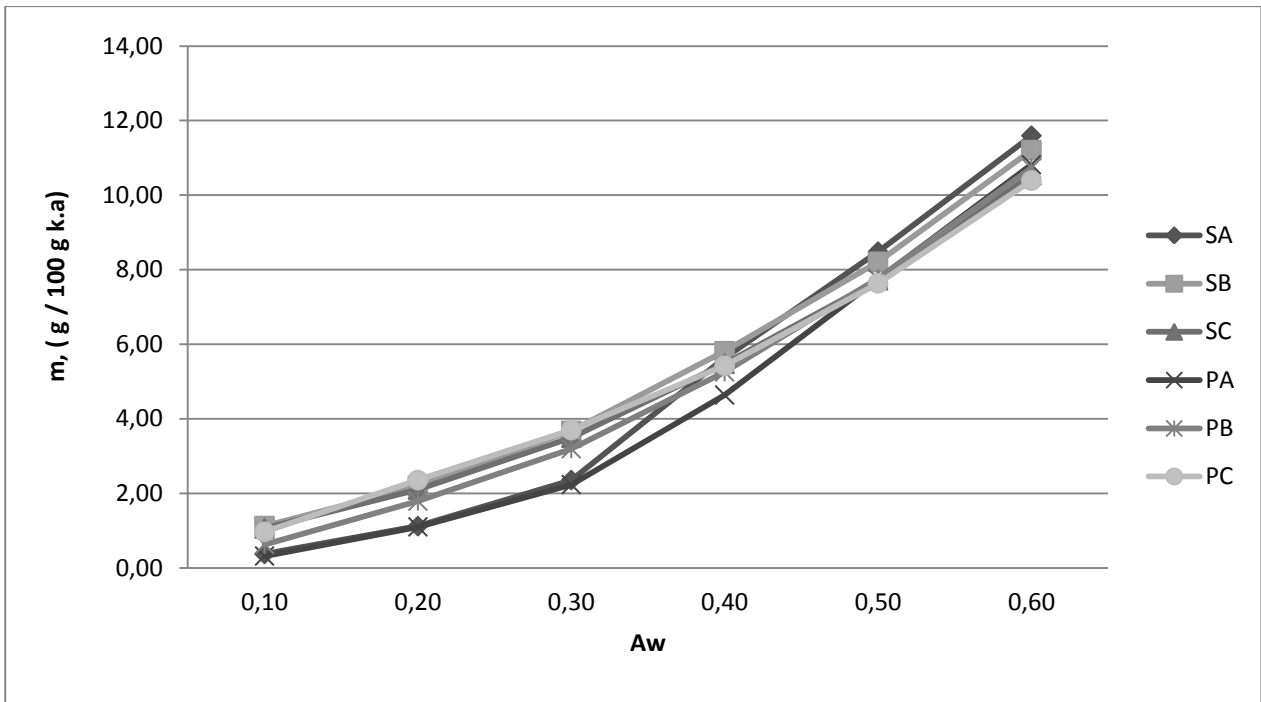
Tuloksista laskettujen vesipitoisuuskeskiarvojen lähempi tarkastelu kuvassa 11 ja liitteessä 2 osoittivat, että a_w 0,11–0,24:ssä näytteistä suurin veden sorptio oli pakkaskuivatuilla PB(WPI/MD)- ja PC(WPI) -näytteillä. Pienin veden sorptio tällä välillä oli maltodekstriiniä sisältäneillä näytteillä

SA (MD) ja PA (MD). A_w 0,33–0,76:ssa erot näytteiden välillä tasoittuivat, mutta SA(MD) -näytteen veden sorptio on kaikilla A_w :n arvoilla pienin. A_w 0,33–0,76:ssa suurin vedensidontakyky on SB(WPI/MD)-näytteellä. Muiden näytteiden välillä ei juuri eroa ole näissä veden aktiivisuuden arvoissa.



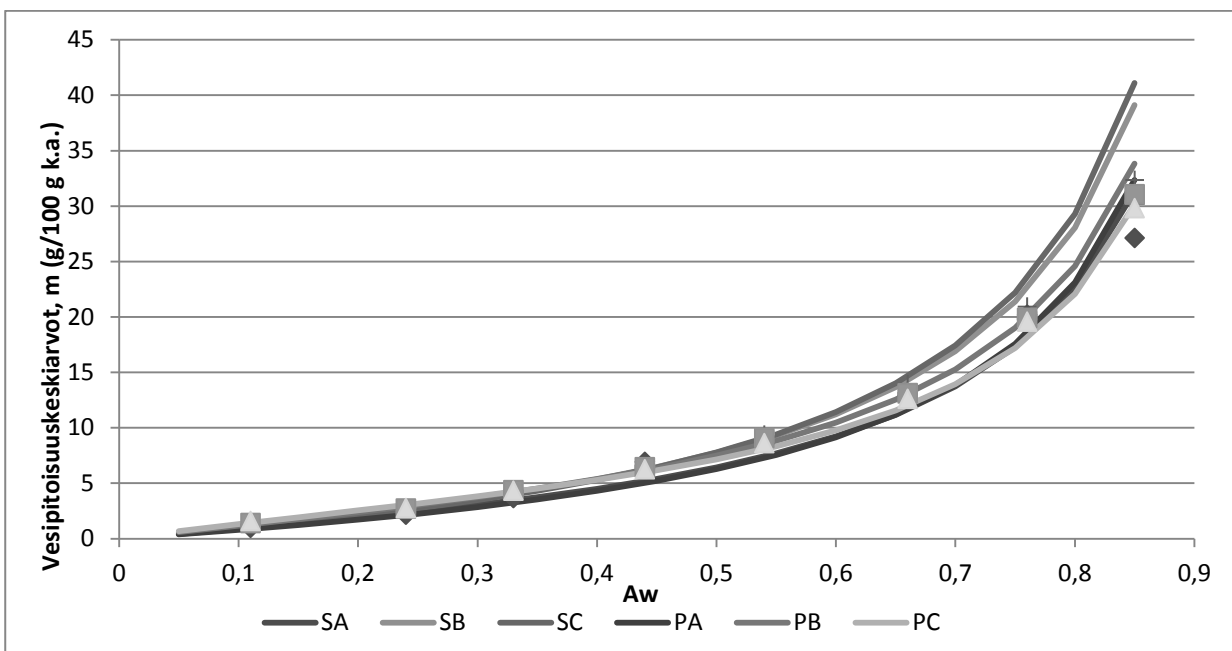
Kuva 11. Näytteiden vesipitoisuuskeskiarvot m (g/100 g kuiva-ainetta) staattisesta aineistosta laskettuna. Näytteiden vesipitoisuudet on laskettu siitä ajankohdasta, jolloin suurimman osan näytteiden painot olivat saavuttaneet tasapainokosteuden.

Kuvassa 12 tarkasteltiin veden sorptiota DVS-laitteella mitattuna. Pienillä a_w :n arvoilla välillä 0,10–0,30, SA- ja PA-näytteillä oli matalampi veden sorptio kuin muilla näytteillä. SB- ja SC -näytteillä oli suurin veden sorptio a_w :n välillä 0,10–0,30. A_w 0,40:ssä veden sorptioiden erot tasoittuivat ja sumutuskuihattu maltodekstriiniä sisältävä näyte SA adsorboi lähes yhtä paljon kosteutta ympäristöstään kuin sumutuskuivatut SB- ja SC-näytteet. Veden aktiivisuuden arvoissa 0,50–0,60 SA- ja SB-näytteiden vedensidontakyky on suurin näytteiden absorboidessa eniten kosteutta, kun taas vähiten ovat absorboineet SC- ja PC-näytteet. Tosin erot SC, PA, PB ja PC näytteiden välillä olivat pienet A_w väillä 0,50–0,60.



Kuva 12. DVS -laitteella mitattujen näytteiden vesipitoisuuskeskiarvot m (g/100 g kuiva-ainetta).

Lasketuista BET-yhtälön parametrien arvoista muodostettiin BET-sorptioisotermit jokaiselle näytteelle (kuva 13). Kokeellisesti määritetyt vesipitoisuuskeskiarvot sijoitettiin samaan kuvaan BET-sorptioisotermien kanssa. Liitteissä 3 ja 4 on esitetty sekä dynaamisen että staattisen mittausten BET-sorptioisotermit.



Kuva 13. Puolukkamehujauheiden BET-sorptioisotermit ($T = 25 \text{ } ^\circ\text{C}$). S on sumutuskuivattu näyte ja P pakkaskuivattu näyte. A (MD), B (WPI/MD) ja C (WPI). Kuvassa on myös pakkas- ja sumutuskuivattujen mehujen vesipitoisuuskeskiarvot.

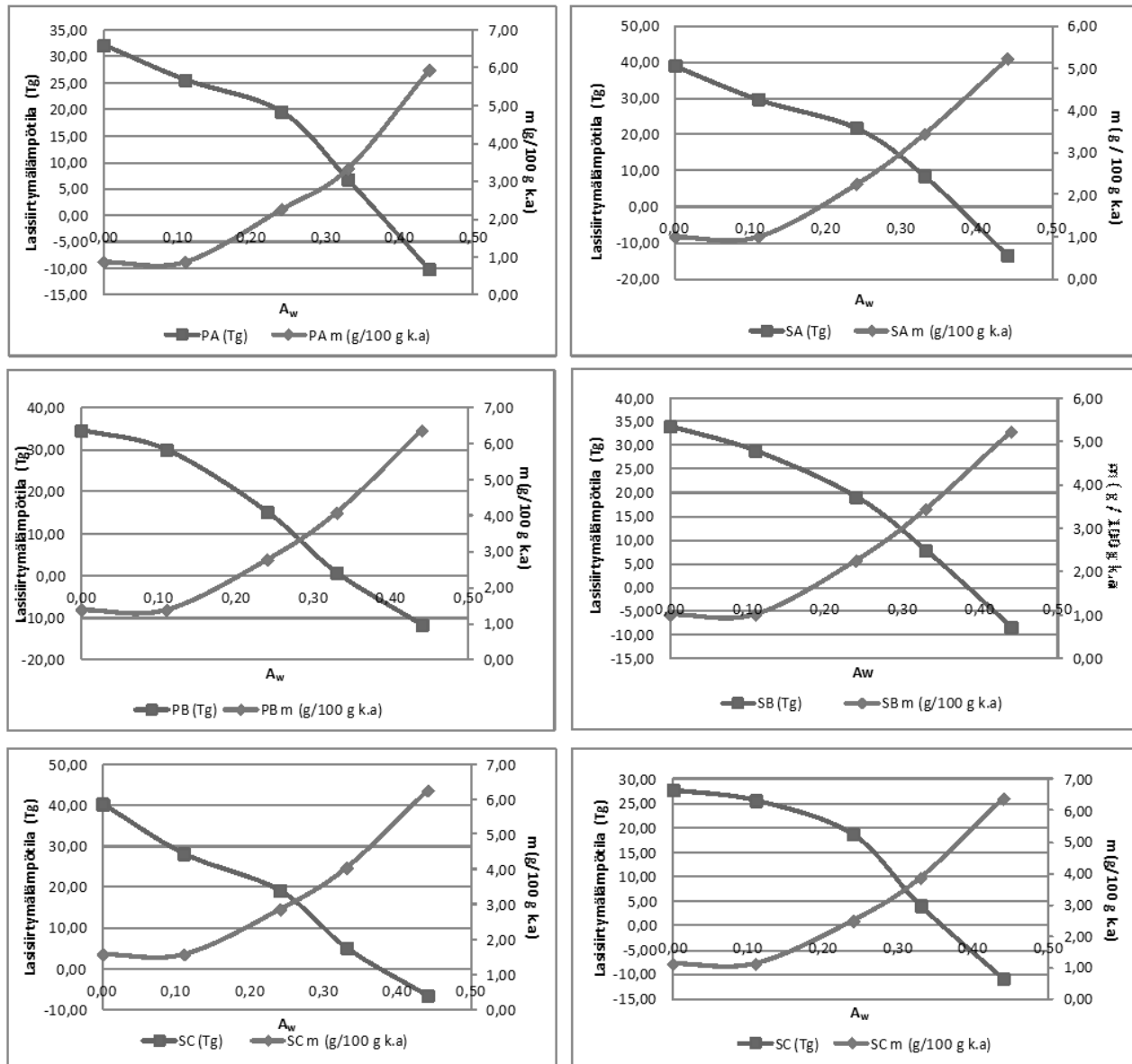
3.3.4 Lasisiirtymälämpötilat

Kokeellisesti mitatut lasisiirtymälämpötilat (T_g) määritettiin kunkin näytteen termogrammin lasisiirtymän alkukohdasta. Taulukossa 16 on esitetty kolmesta rinnakkaisesta näytteestä lasketut lasisiirtymälämpötilojen (T_g) keskiarvot. Liitteessä 6 on esimerkkejä puolukkamehujauheiden DSC-laitteella saaduista termogrammeista ja lasisiirtymälämpötilan määrittämisestä.

Taulukko 16. Lasisiirtymälämpötilojen (T_g) keskiarvot.

T _g (lasketut arvot)						
RH %	SA (MD)	SB (MD:WPI)	SC (WPI)	PA (MD)	PB (MD:WPI)	PC (WPI)
0,0	39,0	34,0	27,8	32,1	34,7	40,3
11,0	29,8	28,9	25,7	25,5	30,0	28,2
24,0	21,9	19,2	18,7	19,6	15,2	19,2
33,0	8,6	7,8	4,1	6,8	0,8	5,2
44,0	-13,4	-8,4	-10,8	-10,1	-11,6	-6,5

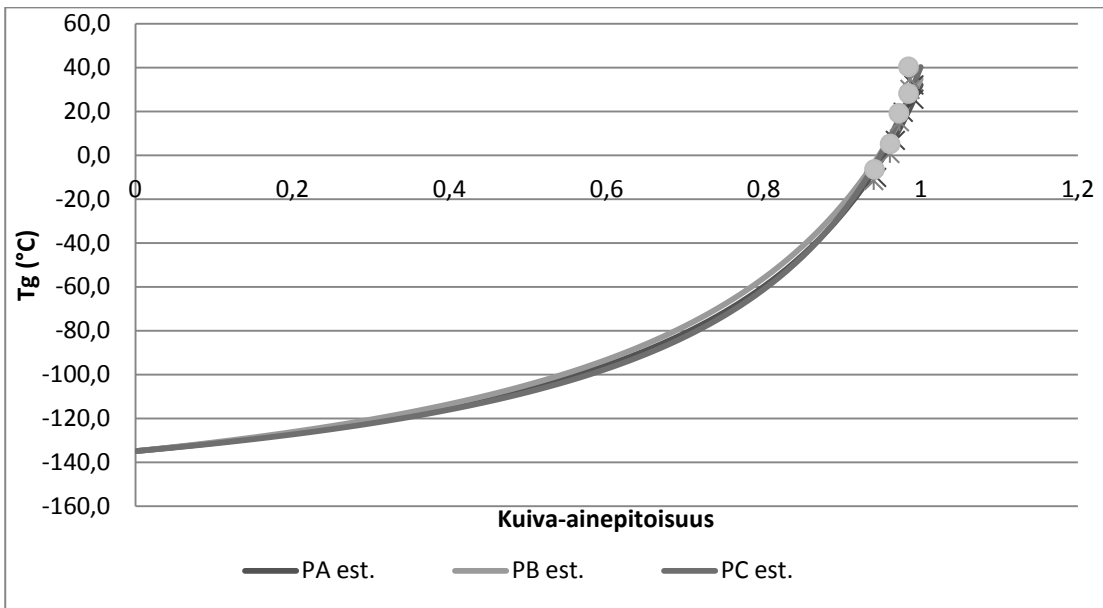
Kuvassa 14 on esitetty kunkin sumutus- ja pakkaskuivatun puolukkamehujauheen lasisiirtymälämpötilat (T_g) ja kuiva-aineen vesipitoisuudet m (g/100 g) eri veden aktiivisuus-arvoilla (0; 0,11; 0,24; 0,33; 0,44). Kuvasta 14 ja taulukosta 16 voitiin todeta, että kaikkien näytteiden lasisiirtymälämpötilat olivat sitä matalammat, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä säilytettiin. SA (MD)- ja PC (WPI) -näytteiden lasisiirtymälämpötilat olivat keskimäärin korkeammat veden aktiivisuuden arvolla 0 kuin muiden näytteiden. Matalin lasisiirtymälämpötila tällä veden aktiivisuuden arvolla oli SC (WPI) -näytteellä. Ainoastaan pakkaskuivatun PB (MD/WPI) lasisiirtymälämpötilat olivat matalampia a_w 0,24–0,33 muihin näytteisiin nähden. Erot tasoittuvat a_w 0,44 näytteillä. Näytteiden lasisiirtymälämpötilat laskivat n. 10 °C, kun säilytystilan suhteellinen kosteus nousi n. 10 %.



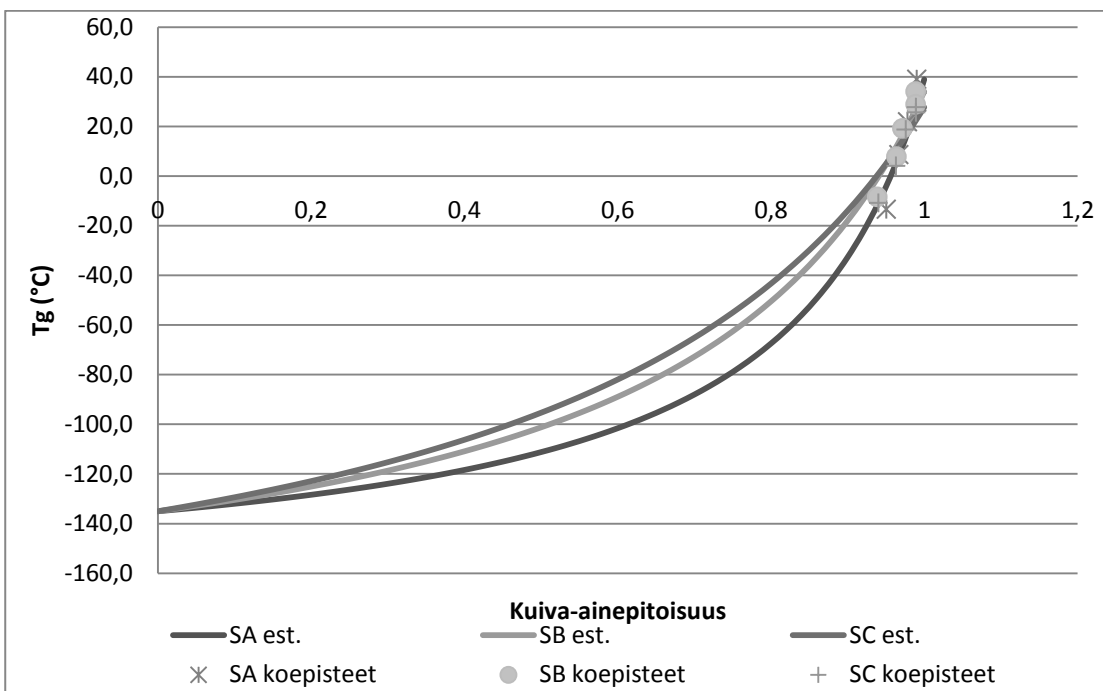
Kuva 14. Sumutus- ja pakkaskuivattujen puolukkamehujen lasisiirtymälämpötilat (T_g) ja kuiva-aineen vesipitoisuus m (g/100 g) eri veden aktiivisuusarvoilla (0; 0,11; 0,24; 0,33; 0,44). A = (MD), B = (MD:WPI), C = (WPI). S = sumutuskuivattu näyte ja P = pakkaskuivattu näyte.

Pakkaskuivattujen näytteiden lasketut T_g (est.) -käyrät ja kokeellisten T_g -arvojen keskiarvot on esitetty kuvassa 15 ja sumutuskuivattujen näytteiden kuvassa 16. Kuvista nähtiin, että pakkaskuivattujen näytteiden arvioiduilla lasisiirtymälämpötiloilla eri kuiva-ainepitoisuuksissa ei ollut eroa toisiinsa nähden, kun taas sumutuskuivatuissa näytteissä oli eroa. SA (MD) näytteiden lasisiirtymälämpötilat nousivat maltillisemmin kuin SB (MD:WPI) ja SC (WPI) näytteiden lasisiirtymälämpötilat, kun kuiva-aineen pitoisuus kasvoi. Esimerkiksi kuiva-aineen massaosuuden arvolla 0,8 (80 %) odotettavissa olevat lasisiirtymälämpötilat olivat SA (MD) näytteellä $-67,4$ °C, SB (MD:WPI) näytteellä $-50,5$ °C ja SC (WPI) näytteellä $-43,3$ °C. Pakkaskuivatuilla näytteillä

lasisiirtymälämpötilat ovat samalla kuiva-aineen massaosuuden arvolla PA (MD) $-59,9\text{ °C}$, PB (MD:WPI) $-56,1\text{ °C}$ ja PC (WPI) $-61,2\text{ °C}$.



Kuva 15. Pakkaskuivattujen näytteiden PA (MD), PB (MD:WPI) ja PC (WPI) lasketut T_g -käyrät (est.) ja kokeellisten T_g -arvojen keskiarvot.



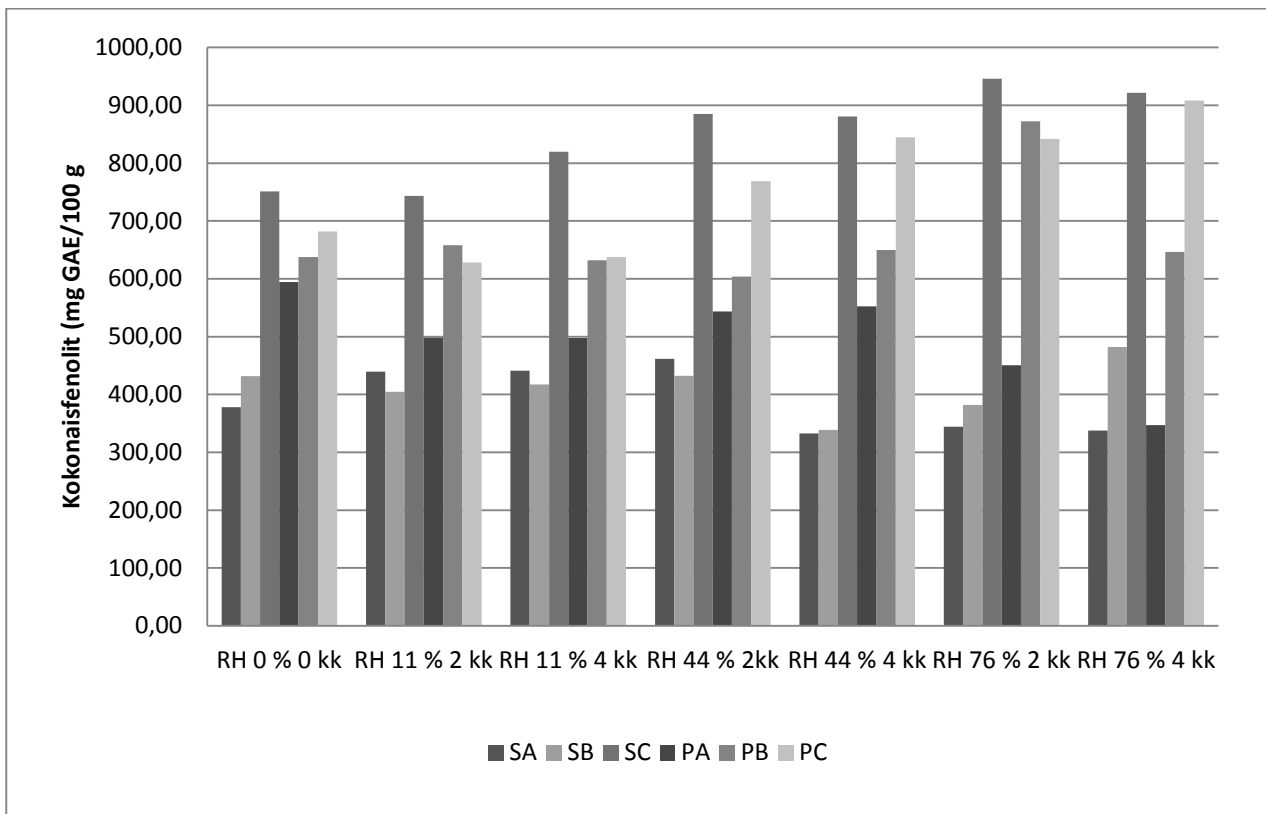
Kuva 16. Sumutuskuiivattujen näytteiden SA (MD), SB (MD:WPI) ja SC (WPI) lasketut T_g -käyrät (est.) ja kokeellisten T_g -arvojen keskiarvot.

3.3.5 Kokonaisfenolimääritys

Ennastetuista puolukkamehunäytteistä, joita oli säilytetty eri suhteellisissa kosteuksissa (RH 0, 11, 44 ja 76 %) 0-4 kk, tehtiin laimennussarjat. Taulukossa 17 on esitetty lasketut kokonaisfenolien keskiarvot (mg GAE/ 100 g) ja keskihajonnat. Kuvassa 17 on esitetty kuivausmenetelmän ja kantaja-aineen vaikutus ennastettujen puolukkamehunäytteiden fenolipitoisuuteen. Taulukosta 18 ja kuvasta 17 huomattiin, että näytteiden SC (WPI), PB (MD:WPI) ja PC (WPI) kokonaisfenolipitoisuudet olivat suurempia kuin näytteiden SA (MD), SB (MD:WPI) ja PA (MD) fenolipitoisuudet. Kaikilla näytteillä keskihajonnat pienenevät, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä säilytettiin. SC (WPI) ja PC (WPI) eli pelkkää heraproteiini-isolaattia sisältävissä näytteissä kokonaisfenolipitoisuudet olivat korkeimmat, kun taas maltodekstriiniä (SA) ja heraproteiini-isolaatin ja maltodekstriinin seosta (SB) sisältävissä näytteissä kokonaisfenolipitoisuudet olivat matalimmat. Pakkaskuivattujen näytteiden fenolipitoisuudet olivat keskimäärin korkeammat kuin sumutuskuivattujen näytteiden lukuun ottamatta SC- näytettä. Pakkaskuivattujen näytteiden tulosten keskihajonnat olivat suuremmat kuin sumutuskuivatuilla näytteillä.

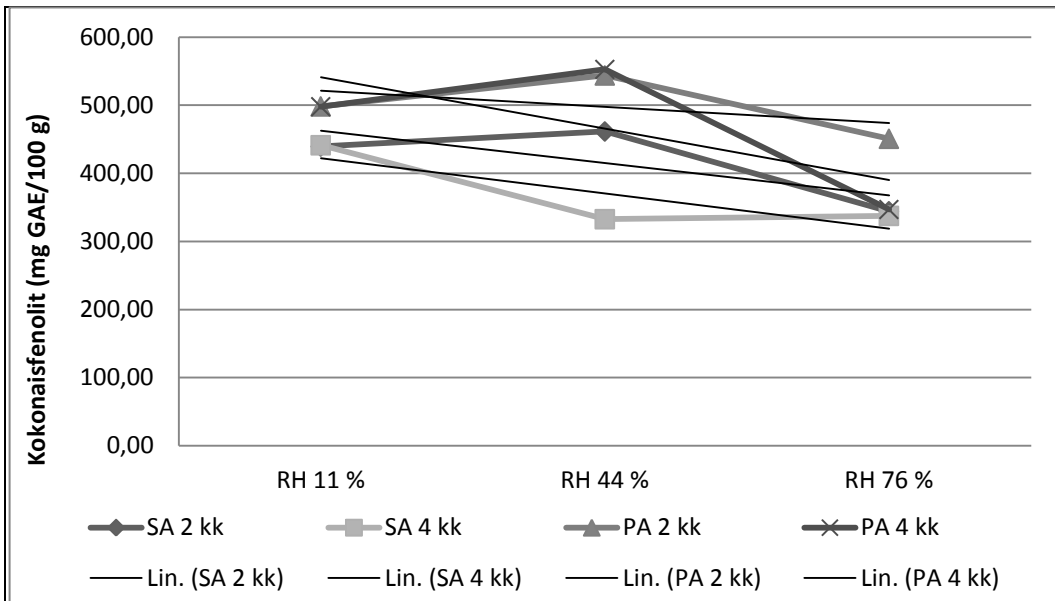
Taulukko 17. Kokonaisfenolien pitoisuuksien keskiarvot (mg GAE/100 g) ja keskihajonnat eri säilytysolosuhteineen sekä ajanjaksoineen.

Kokonaisfenolit (mg GAE/100 g) keskiarvot ja keskihajonta								
Näyte	RH 11 %		RH 44 %		RH 76 %		RH 0 %	
	2 kk	keski-hajonta	2 kk	keski-hajonta	2 kk	keski-hajonta	0 kk	keski-hajonta
SA (MD)	439,34	± 1,7	461,42	± 17,6	344,30	± 6,0	378,28	± 7,9
SB (MD:WPI)	404,50	± 17,1	432,08	± 29,5	381,82	± 5,1	431,65	± 16,4
SC (WPI)	743,50	± 8,7	885,13	± 5,9	945,97	± 2,1	751,34	± 3,8
PA (MD)	498,21	± 37,5	543,65	± 19,2	450,71	± 16,5	594,21	± 3,4
PB (MD:WPI)	658,21	± 31,3	604,12	± 38,0	872,44	± 21,0	637,42	± 30,5
PC (WPI)	628,14	± 21,9	769,04	± 2,3	841,79	± 35,0	682,19	± 19,1
Näyte	4kk	keski-hajonta	4 kk	keski-hajonta	4 kk	keski-hajonta		
SA (MD)	441,20	± 3,8	332,62	± 0,9	337,51	± 13,8		
SB (MD:WPI)	417,46	± 22,0	338,93	± 41,2	482,07	± 6,0		
SC (WPI)	819,59	± 17,8	880,50	± 9,4	921,84	± 12,0		
PA (MD)	497,83	± 8,1	552,62	± 7,2	346,91	± 20,5		
PB (MD:WPI)	632,16	± 17,3	649,82	± 26,3	646,73	± 0,5		
PC (WPI)	637,54	± 30,8	844,50	± 10,9	908,47	± 32,4		



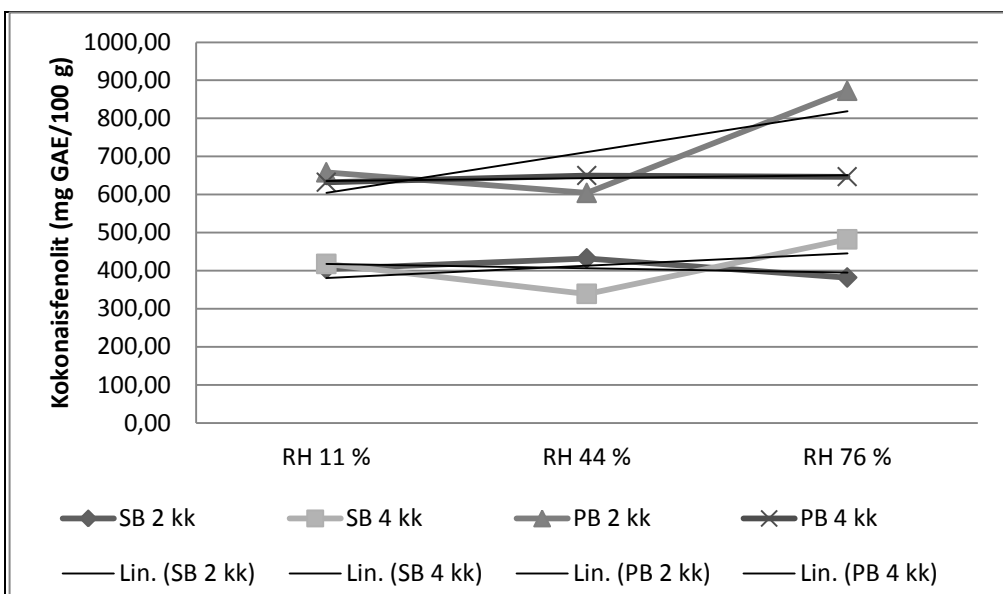
Kuva 17. Näytteiden kokonaisfenolit säilyvyys eri säilytysolosuhteissa säilytettynä.

Kuvassa 18 vertailtiin maltodekstriinin vaikutusta kokonaisfenolipitoisuuteen eri säilytysolosuhte ja -aika-yhdistelmissä. Kuviin piirrettiin trendiviivat. Maltodekstriiniä sisältäneiden puolukkamehujen (SA ja PA) kokonaisfenolipitoisuudet laskivat kaikissa säilytysolosuhteissa, mitä kauemmin näytteitä oli säilytetty kuivausmenetelmästä riippumatta. Sumutuskuihattujen näytteiden (SA) kokonaisfenolipitoisuudet olivat kaikissa suhteellisissa kosteuksissa 2 kuukauden säilytysajan jälkeen suuremmat kuin 4 kuukauden säilytysajan jälkeen. Pakkaskuihattuilla näytteillä ero kokonaisfenolipitoisuudessa syntyi vasta 76 %:n suhteellisessa kosteudessa, jolloin 2 kuukautta säilytetyissä näytteissä oli enemmän fenoliyhdisteitä kuin 4 kuukautta säilytetyissä näytteissä. Kun verrattiin menetelmiä toisiinsa, huomattiin pakkaskuihattujen näytteiden kokonaisfenolipitoisuuksien olevan suuremmat kuin sumutuskuihattujen kaikissa suhteellisissa kosteuksissa ja aikapisteissä.



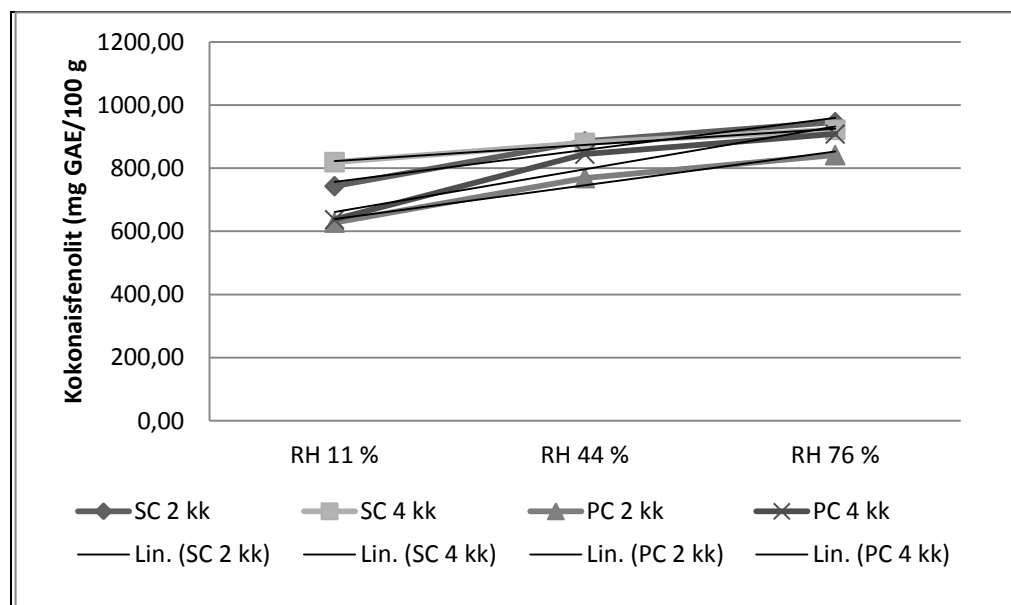
Kuva 18. Maltodekstriinin vaikutus kokonaisfenolipitoisuuteen eri säilytysolosuhte ja -aika yhdistelmässä.

Kuvassa 19 tarkasteltiin heraproteiini-isolaatin ja maltodekstriinin seosta (50:50) sisältäneiden puolukkamehunäytteiden kokonaisfenolipitoisuuksia. Kuviin on piirretty trendiviivat. Näytteiden kokonaisfenolipitoisuuksissa ei tapahtunut juurikaan muutoksia säilytyksessä, lukuun ottamatta pakkaskuivatun B-näytteen (PB) poikkeavaa tulosta 76 %:n suhteellisessa kosteudessa 2 kuukauden säilytyksen jälkeen. Pakkaskuivatujen näytteiden kokonaisfenolipitoisuudet olivat suuremmat verrattuna sumutuskuivattuihin näytteisiin. Säilytysajalla ei ollut merkitystä kokonaisfenolipitoisuuksiin.



Kuva 19. Maltodekstriinin ja heraproteiini-isolaatin seoksen (MD:WPI) vaikutus näytteen kokonaisfenolipitoisuuteen.

Kuvassa 20 tarkasteltiin heraproteiini-isolaattia sisältäneiden puolukkamehunäytteiden (SC ja PC) kokonaisfenolipitoisuuksia. Kuviin on piirretty trendiviivat. Näytteiden kokonaisfenolipitoisuudet kasvoivat lievästi mitä suuremmassa suhteellisessa kosteudessa näytteitä oli säilytetty. Kokonaisfenolipitoisuuksissa ei ollut merkittäviä eroja säilytysajan suhteen. Kuivausmenetelmä ei vaikuttanut kokonaisfenolipitoisuuteen.



Kuva 20. Heraproteiini-isolaatin (WPI) vaikutus näytteen kokonaisfenolipitoisuuteen.

3.3.6 L-askorbiinihappomäärityksen tulokset

Taulukossa 20 on listattu kaikki näytteille tulokset. Näytteistä tutkittiin SA, PA ja PB-näytteet, joita oli säilytetty neljässä eri suhteellisessa kosteudessa 0, 11, 44 ja 76 % kolme eri ajanjaksoa 0, 2 ja 4 kuukautta (taulukko 19 kohdat 1-3). Näytteistä valmistettiin erilaisia laimennussarjoja. L-askorbiinihapon määräksi saatiin 0 mg/l. Kun edellisistä ei saatu tuloksia, kokeiltiin yhdelle näytteelle (PB) värinpoistoa ja suodatusta (taulukko 19 kohta 4). Heraproteiini-isolaattia sisältäneiden mehun (PB) suodatus ei onnistunut, jolloin näytettä ei analysoitu. Seuraavaksi tutkittiin laimentamatonta mehua, johon oli kuitenkin lisätty kantaja-aine B (MD:WPI) (taulukko 19 kohta 5). Näyte sekoitettiin tasaiseksi ja näytteelle tehtiin värinpoisto, mutta pipetoiminen ei onnistunut mehun koostumuksen takia. Tähän näytteeseen kokeiltiin myös suodatusta, joka ei myöskään onnistunut. Lopulta näytettä ei analysoitu.

Saantokoe tehtiin B (MD:WPI) näytteelle, joka oli kuivaamaton kantaja-aineellinen puolukkamehu. Saantokokeesta ei saatu määritettyä L-askorbiinihappoa (taulukko 19 kohta 6). Näytteelle tehtiin normaali entsyymaattinen askorbiinihappomääritys ja tulokset laskettiin työohjeen mukaisesti.

Tulokseksi saatiin 0 g/l. Saantokokeen jälkeen tutkittiin C-vitamiini käsittelemättömästä puolukkamehusta, joka oli pakastettu sellaisenaan heti mehuksi puristamisen jälkeen. Toiselle näytteistä tehtiin voimakas värinpoisto, mutta kaikkea väriä ei saatu poistettua. Kuvassa 21 sivulla 61 on sentrifugoidut puolukkamehunäytteet ilman värinpoistoa ja voimakkaan värinpoiston jälkeen. Kummallekin näytteelle tehtiin normaali entsyymattinen askorbiinihappomääritys ja tulokset laskettiin työohjeen mukaisesti. Tulokseksi saatiin 0 g/l. Viimeisenä määrittämisnäytteenä tehtiin L-askorbiinihappomääritykset vesiliuoksista. Laimennoksia tehtiin yhteensä 6 kpl ja ne on esitetty taulukossa 18. Näytteet tehtiin kahtena rinnakkaisena sarjana ja Näytteille tehtiin normaali entsyymattinen askorbiinihappomääritys ja tulokset laskettiin työohjeen mukaisesti. Tulokset on esitetty taulukossa 18.

Taulukko 18. Vesiliuoksista L-askorbiinihappomääritysten tulokset.

	Pitoisuus		Tulos (mg / 100 ml)	
1. liuos	20 mg/100 ml	0,2 g/l	19,38	18,94
2. liuos	10 mg/ 100 ml	0,1 g/l	9,4	7,9
3. liuos	5 mg / 100 ml	0,05 g/l	4,1	3,9
4. liuos	0,8 mg/ 100 ml	0,008 g/l	-	-
5. liuos	0,4 mg/ 100 ml	0,004 g/l	-	-
6. liuos	0,2 mg/ 100 ml	0,002 g/l	-	-

Taulukko 19. L-askorbiinihappomäärityksen tulokset.

Askorbiinihappomäärityksen kokeet		
Koeasetelma	Näyte	Tulos
1. Laimennettu tasaisesti sekoitettu näyte (1:2)	SA, SB	0 mg/l
2. Laimennettu tasaisesti sekoitettu näyte (1:10)	PA, PB	0 mg/l
3. Laimennettu näyte (1:100). Näytesarjassa oli sakka laskeutunut koeputkien pohjalle, jolloin voitiin erottaa mehun kirkas osa	PB	0 mg/l
4. Näytteen värinpoisto ja suodatus	PB	-
5. Kuivaamaton puolukkamehu kantaja-aineen lisäyksen jälkeen, värinpoisto ja suodatus	B	ei voitu pipetoida
6. Puolukkamehu kantaja-aineen lisäyksen jälkeen, liuottimena 30 % metafosforihappo proteiinin poistamiseksi, värinpoisto ja sentrifugointi	B	0 mg/l
7. Käsittelemätön pakastettu puolukkamehu laimentamattoma. Kaksi näytettä, joista toiseen tehtiin värinpoisto ja suodatus.	puhdas puolukkamehu, pakastettu	0 mg/l



Kuva 6. Puolukkamehunäytteet kantaja-aineiden lisäyksen jälkeen. Vasemmalla MD:tä, keskellä WPI:MD:tä ja oikealla WPI:tä sisältäneet näytteet.



Kuva 7. Vasemmalla kuvassa ovat (P) pakkaskuivatut ja oikealla (S) sumutuskuivatut näytteet .

A = Maltodekstriini kantaja-aineena,

B = Maltodekstriini ja heraproteiini-isolaatti 50:50

C = heraproteiini-isolaatti.

Numero kyljessä on näytteen järjestysnumero.



Kuva 21. vasemmalla puolukkamehu värinpoiston jälkeen ja oikealla mehu ilman värinpoistoa



Kuva 9. Eri olosuhteissa säilytetyt puolukkamehujauheet.

3.4 Pohdinta

3.4.1 Kantaja-aineet puolukkamehussa

Tässä työssä kantaja-ainetta annosteltiin niin paljon, kuin mehu otti kantaja-ainetta vastaan. Kaikkien näytteiden lopullinen kantaja-aineen pitoisuus oli yhtä suuri. Kantaja-aineen lisääminen pienentää alkuperäisen puolukkamehun sisältämien ainesosien pitoisuutta, jolloin esimerkiksi bioaktiivisten yhdisteiden määrää/ 100 ml:ssa on pienempi kuin kantaja-aineettomassa puolukkamehussa. Tästä johtuen puolukkamehunäytteissä oli lähtökohtaisesti vähemmän bioaktiivisia yhdisteitä kuin alkuperäisessä puolukkamehussa. Alkuperäisen puolukkamehun c-vitamiinipitoisuus on Finelin mukaan alle 0,02 mg/l, jolloin kantaja-aineen lisäys mehuun pienentää edelleen tätä C-vitamiinin määrää. Puolukan luonnollisten ominaisuuksien säilyttämisen kannalta katsottuna kantaja-aineen määrää tulisi pitää mahdollisimman matalana. On kuitenkin muistettava, että kantaja-ainetta lisätään mehuun, jotta kuivaus onnistuisi. Mitä enemmän kantaja-ainetta lisätään, sitä korkeammaksi saadaan jauheen lasisiirtymälämpötila ja sitä paremmin mehu saadaan kuivattua ja säilytettyä.

Tarkasteltaessa kantaja-aineita liukoisuuden perusteella heraproteiini-isolaatti oli parempi kantaja-aine kuin maltodekstriini, koska se liukeni alussa kylmään puolukkamehuun helpommin. Pelkkää maltodekstriiniä oli vaikein liuottaa kylmään puolukkamehuun, varsinkin kantaja-aineen pitoisuuden noustessa. Mehun jäi paakkuja maltodekstriinistä. Lisättäessä kantaja-aineita mehuun, heraproteiini-isolaatti näytti helpottavan maltodekstriinin liukenemista mehuun näytteessä B. Tosin tähän mielikuvaan saattoi vaikuttaa se, että näytteessä B vaikealiukoisempaa maltodekstriiniä liuotettiin määrällisesti vähemmän. On kuitenkin muistettava, ettei mitään kantaja-ainetta ollut helppo lisätä näytteisiin. Kantaja-aineiden erilaiset ominaisuudet vaikuttivat todennäköisesti niiden liukoisuuteen ja kuivausprosessissa toimimiseen.

Mehujen ennastaminen eli mehujauheiden uudelleen veteen liuottaminen oli useilla näytteillä varsin hankalaa. Mitä matalammassa suhteellisessa kosteudessa näytteitä oli säilytetty, sitä vaikeampaa jauheen liuottaminen veteen oli. Erityisesti jauhemaisilla sumutuskuivatuilla näytteillä, joita oli säilytetty alle 33 % suhteellisessa kosteudessa, veteen liottaminen oli erityisen vaikeaa. Yleisesti ottaen pakkaskuivatut näytteet olivat helpompia ennastaa, mutta näissäkin näytteissä matalammassa

suhteellisessa kosteudessa säilytetyt näytteet olivat vaikeammin ennastettavissa. Mitä kosteampi näyte oli, sitä paremmin näyte otti vastaan lisätyn veden. Esimerkiksi 76–85 % suhteellisessa kosteudessa säilytettyjä näytteitä ei tarvinnut sekoittaa juuri lainkaan vettä lisättäessä, sillä näyte liukeni lisättyyn veteen helposti. Jauheiden säilymisen ja varastoinnin kannalta on parempi, että jauhe hylkii vettä, jolloin jauheen kosteuspitoisuuden pitäminen mahdollisimman matalana varastoinnissa on helpompaa. Sumutuskuivattuja näytteitä saattaa olla helpompi säilyttää ja varastoida kuin pakkaskuivattuja näytteitä sumutuskuivattujen näytteiden vettä hylkivän ominaisuuksien takia. Toisaalta, mikäli jauhe halutaan ennastaa mehuksi, on jauheessa hyvä olla kosteutta jonkin verran. Abadio ym. (2004) tutkivat sumutuskuivattujen ananasmehujen ominaisuuksia. Tutkimuksessa huomattiin, että kantaja-aineen pitoisuuden lisääminen pienensi mehujauheen vesipitoisuutta. Jauheen tekniset ominaisuudet, kuten virtaavuus ja liukoisuus veteen eli ennastaminen, huononivat. Puolukkamehunäytteisiin oli lisätty runsaasti kantaja-ainetta, ja sumutuskuivattuja B ja C näytteitä oli erittäin vaikea ennastaa ja näytteet olivat pölyäviä.

Värin säilymisen kannalta parempi kantaja-aine oli maltodekstriini, sillä se antoi syvän pinkin värin mehulle ja jauheelle. Ennastettaessa maltodekstriiniä sisältävää mehujauhetta väri palautui lähemmäksi puolukkamehun väriä kuin heraproteiini-isolaattia käytettäessä. Heraproteiini-isolaatti vaalensi jauheen väriä sitä vaaleanpunaisemmaksi, mitä enemmän heraproteiini-isolaattia näytteessä oli. Eli B-näyte oli tummempi kuin C-näyte. Heraproteiini-isolaatin aiheuttama vaaleampi väri näkyi myös eri olosuhteissa säilytetyissä näytteissä. Säilytyskokeissa oli havaittavissa kaikilla kantaja-aineilla muutoksia 54–85 %:n suhteellisessa kosteuksissa säilytetyissä näytteissä. Ruskean ja vaalean värin sävyjä oli sitä enemmän, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä oli säilytetty. Osa heraproteiini-isolaattia sisältävistä sumutuskuivatuista näytteistä, joita oli säilytetty korkeissa suhteellisissa kosteuksissa, olivat hyvin haaleita lähennellen valkoista väriä. Näytteitä säilytettiin 2 ja 4 kuukautta, mutta ajalla ei tuntunut olevan vaikutusta väriin, ainoastaan olosuhteella. Alkuperäisen kaltainen väri säilyy parhaiten alle RH 54 % suhteellisessa kosteudessa säilytettynä.

Mikäli kantaja-ainetta haluttaisiin lisätä mahdollisimman paljon kuivattavaan mehuun, liukoisuutta voitaisiin yrittää parantaa lämmittämällä puolukkamehua. Lämmittämisen huono puoli olisi bioaktiivisten komponenttien, aromiyhdisteiden tuhoutuminen ja lämmön aiheuttamat kemialliset reaktiot. Toinen vaihtoehto kantaja-aineen liukoisuuden parantamiseksi voisi olla kantaja-aineen esiliuottaminen pieneen määrään vettä tai muuhun elintarvikekelpoiseen liuottimeen. Liukenemista

voitaisiin edistää lämmittämällä seosta. Kun olisi saatu aikaan tasainen paksu kantaja-aineliuotinseos, voitaisiin tämä jäähtynyt seos lisätä kylmään puolukkamehuun.

3.4.2 Sumutuskuivauksen ja pakkaskuivauksen onnistuminen

Heraproteiini-isolaatin ja maltodekstriinin (50:50) yhdistelmää sisältävä puolukkamehu toimi sumutuskuivauksessa paremmin kuin pelkkää heraproteiini-isolaattia tai maltodekstriiniä sisältävä puolukkamehu. Tosin maltodekstriiniä sisältänyttä näytettä kuivattiin alussa suuremmalla ilmavirran sisäänmenolämpötilalla (280 °C), jolloin tarttuminen seinämiin ja putkistoihin saattoi tapahtua kuivaamisen alussa aiheuttaen mielikuvan huonommasta toimivuudesta prosessissa. Oikeilla lämpötiloilla sumutuskuivattuna Maltodekstriiniä sisältävän puolukkamehun kuivaus voi onnistua yhtä hyvin kuin heraproteiini-isolaatin ja maltodekstriinin (50:50) yhdistelmän kuivaminen. Pelkkää heraproteiini-isolaattia sisältävä puolukkamehujauheen partikkelikoosta tulee liian pieni näillä sumutuskuivaimen säädöillä. Lisäksi staattinen jauhe voi takertua kuivurin seinämiin ja hienojakoista jauhetta on vaikea erottaa kuivausilmasta syklonilla tai suodattimella. Heraproteiini-isolaatti kantaja-aineena saattaisi onnistua paremmin, mikäli kantaja-ainetta annosteltaisiin vähemmän mehuun. Mikkonen (2011) maisterin tutkielmassaan lisäsi heraproteiini-isolaattia 4,5 g/100 g puolukkamehua kohti, kun omassa tutkimuksessa lisättiin heraproteiini-isolaattia 23 g/100 g puolukkamehua kohti. Mikkonen (2011) sai heraproteiini-isolaatin pienemmällä annostelulla sumutuskuivattua puolukkamehua, mikä antaa viitteitä siitä, että jauheen sumutuskuivaaminen onnistuisi pienellä annosmäärällä. Pienentämällä annostelua kantaja-aineen ja mehun konsentraation suhde muuttuisi enemmän puolukkamehun suuntaan, jolloin pölyäminen saattaisi vähentyä.

Abadio ym. (2004) käyttivät kantaja-aineena maltodekstriiniä (DE 10) ananasmehun sumutuskuivaamisessa, jota annosteltiin 10–15 % mehun painosta. Kun kantaja-aineen pitoisuutta laskettiin 15 %:sta 10 %:iin, jauhe virtasi vapaammin ja ennastaminen oli helpompaa. Proteiinipohjaisia kantaja-aineita on käytetty sumutuskuivauksessa jonkin verran, ja ne ovat toimineet hyvin kuivauksessa. Adhikari ym. (2007) tutkivat heraproteiini-isolaatin vaikutusta tahmeutumiseen sumutuskuivauksessa. Heraproteiini-isolaatti muodosti ohuen kalvon heti, kun se pääsi kosketukseen kuumen kuivausilman kanssa. Hunajan sumutuskuivaamisessa jo 0,5–1 % heraproteiini-isolaatin lisäys vähensi hunajajauheen tahmeutta. Korvaamalla 5 % (W/W) maltodekstriinistä heraproteiini-isolaatilla saatiin hunajajauheen saantoa suurenemaan 28 %:sta 80

%:iin. Fang ja Bhandari (2012) havaitsivat saman vaikutuksen marjamehujauheen (engl. bayberry) saannon parantamisessa. He havaitsivat jo 1 % heraproteiini-isolaatin lisäyksen nostavan saantoprosentin 50 %:iin, kun saman vaikutuksen saamiseksi maltodekstriiniä piti annostella 30 %. Nämä tutkimukset antavat viitteitä siitä, että heraproteiinia kannattaisi käyttää sumutuskuivauksessa joko vähemmän kuin meidän tutkimuksessa tai yhdessä maltodekstriinin kanssa. Tällöin voitaisiin saada sekä maltodekstriinin että heraproteiini-isolaatin hyvät ominaisuudet jauheeseen. Tässä työssä lisättiin heraproteiini-isolaattia ja maltodekstriiniä B-näytteeseen yhtä paljon. Jos heraproteiini-isolaatin määrää tässä kantaja-aineseoksessa pienennettäisiin, voitaisiin saada ehkä parempi jauheen saanto. Seoksen maltodekstriini saattaisi vaikuttaa kuivauksen onnistumiseen ja jauheen väriin positiivisesti, kun heraproteiini-isolaatti saattaisi parantaa fenolisten yhdisteiden ja herkästi haihtuvien yhdisteiden säilymistä mikrokapseloinnilla. Maltodekstriinillä (DE 5) ja heraproteiini-isolaatilla onkin havaittu olevan yhtä hyvät mikrokapselointiominaisuudet (Werner ym. 2007). Rosenberg ja Sheu (1996) huomasivat heraproteiini-isolaatin ja heraproteiini-isolaatin seosten mikrokapseloivan sumutuskuivauksessa helposti haihtuvia estereitä tehokkaasti. Nämä tutkimukset antavat viitteitä siitä, että heraproteiini-isolaatin lisäämisellä saavutetaan etua ja sen pitäisi toimia lähes samalla tavoin kuin maltodekstriini.

Sumutuskuivaimen kuivausilman sisäänmenolämpötila oli 260–284 °C ja ulostulolämpötila 80–90 °C. Lämpötila oli sumutuskuivauksessa korkeampi kuin muissa tutkimuksissa oli käytetty, mikä voi vaikuttaa mm. bioaktiivisten komponenttien säilymiseen. Ersus ym. (2005) käyttivät sumutuskuivauksessa 107, 118 ja 131 °C ja kuivausilman sisäänmenolämpötiloina 160, 180, 200 °C tutkiessaan mustaporkkanauutteesta valmistetun sumutuskuivatun antosyaanipigmenttijauheen antosyaanin säilymistä eri prosessilämpötiloissa. Mitä korkeampia lämpötiloja sumutuskuivauksessa käytettiin, sitä matalampia olivat antosyaanipitoisuudet. Myös Abadio ym. (2004) käyttivät ananasmehun sumutuskuivauksessa kuivausilman sisäänmenolämpötilana 190 °C ja ulostulolämpötilana 90 °C. Goula ja Adamopoulos (2010) käyttivät kuivausilman sisäänmenolämpötiloina 110, 120, 130 ja 140 °C kuivatessaan appelsiinimehua kolmella eri maltodekstriinillä (DE 6, 12 ja 21). Edellisten tutkimusten kuivausilman sisäänmenolämpötiloilla saatiin jauheita, joilla oli hyvät tekniset ominaisuudet. Nämä tutkimukset antavat viitteitä siitä, että sumutuskuivauksessa tulisi aina pyrkiä mahdollisimman mataliin prosessointilämpötiloihin.

Pakkaskuivaus onnistui hyvin ja kuivaus oli yksinkertainen sekä ongelmaton prosessi. Kantaja-aineilla ei todettu olevan mitään vaikutusta pakkaskuivauksen kulkuun tai onnistumiseen.

3.4.3 Veden sorptio puolukkamehujauheisiin

Maltodekstriiniä sisältävien näytteiden SA ja PA vesipitoisuuskeskiarvot käyttäytyivät samalla tavalla sekä staattisessa että dynaamisessa määrittelyssä. Molemmissa sekä dynaamisessa että staattisessa veden sorptiomittauksessa maltodekstriiniä sisältävien sumutus- ja pakkaskuivattujen näytteiden vesipitoisuudet olivat pienimmät. Staattisessa määrittelyssä a_w välillä 0,11–0,85 heraproteiinia ja maltodekstriiniä 50:50 sisältävien sumutuskuivatun SB-näytteen vesipitoisuudet olivat korkeimmat, kun taas eroa muiden näytteiden välillä ei juuri ollut. Mosquera ym. (2010) tutkivat maltodekstriinien (DE 4–7 ja DE 16,5–19,5) vaikutusta borojo-hedelmämehestä pakkaskuivattujen jauheiden vesipitoisuuksiin. Tulokset osoittivat, että maltodekstriinillä pystyttiin vaikuttamaan pakkaskuivatun jauheen vesipitoisuuteen. Vesipitoisuudet olivat matalammat maltodekstriiniä sisältävissä näytteissä a_w välillä 0,30–0,80 verrattuna puhtaana pakkaskuivattuun borojo-soseeseen. Tonon ym. (2009) tutkivat sumutuskuivatun acaimarjamehun veden sorptiota eri kantaja-aineilla. Kantaja-ainetta annosteltiin 6 painoprosenttia. Tulosten mukaan tapiokatärkkelystä ja maltodekstriiniä (DE10) sisältävän acaimarjamehujauheen vesipitoisuus oli matalin, kun taas maltodekstriiniä (DE20) ja arabikumia sisältävien vesipitoisuus oli korkein. Tutkimuksen acaimarjamehujauheen vesipitoisuuden tulokset olivat maltodekstriinillä (DE 10) lähes yhteneväiset oman tutkimuksemme maltodekstriiniä sisältävien näytteiden (A) tulosten kanssa a_w 0,11–0,85. Fang ja Bhandari (2012) tutkivat maltodekstriiniä ja heraproteiini-isolaattia sisältäviä sumutuskuivattuja 'bayberry'-jauheita. Tutkimuksen tulokset antoivat viitteitä, että heraproteiini-isolaatti sitoi kosteutta enemmän kuin maltodekstriini. Annosteltaessa kumpaakin kantaja-ainetta (mehun kuiva-aineen määrä: kantaja-aine = 90:10) jauheiden vesipitoisuudet olivat 3.74 ± 0.45 % (WPI) ja 2.96 ± 0.55 % (MD), kun veden aktiivisuus oli molemmissa n. 0,22. Edellä mainittujen tutkimusten tulokset antavat viitteitä siitä, että maltodekstriiniä sisältävien näytteiden veden sorptiot ovat matalammat kuin heraproteiini-isolaattia sisältävien. Mitä pienempi DE-luku on sitä paremmin maltodekstriini madaltaa vedensidontakykyä, joten puolukkamehun kuivaamiseen maltodekstriini (DE 10) on hyvä valinta.

BET-malli sovitettiin dataan ja saatiin piirrettyä BET-sorptioisotermiä sekä dynaamisesta että staattisesta vedensorptioaineistosta. Kokeellisesti määritetyt vesipitoisuudet sijoitettiin samaan kuvaajaan BET-sorptioisotermien kanssa. BET-sorptioisotermi sopivat hyvin kuvaamaan puolukkamehusta valmistettujen näytteiden veden sorptiota lukuun ottamatta SA-näytettä. Malli ennusti matalampia vesipitoisuuksia kuin mitä oli havaittu kokeellisesti. BET-mallinnusta on

käytetty muillakin marjamehujauheilla kuvaamaan veden sorptiota. Tonon ym. (2009) totesivat BET-mallinnuksen sopivan hyvin kuvaamaan acaimarjamehujauheen veden sorptiota.

Tonon ym. (2009) tutkivat sumutuskuivatun acaimarjan veden sorptiota eri kantaja-aineilla. Alle 45 %:n suhteellisessa kosteudessa säilytetyt jauhenäytteet olivat kaikilla kantaja-aineilla vapaasti virtaavia. Yli 53 %:n suhteellisessa kosteudessa säilytetyissä näytteissä oli havaittavissa paakkuuntumista. Yli 69 %:n suhteellisessa kosteudessa säilytetyillä maltodekstriiniä ja arabikumia sisältäneillä näytteillä havaittiin paakkuja ja tummia kohtia. Maltodekstriiniä ja arabikumia sisältäneet näytteet olivat 85 %:n suhteellisessa kosteudessa säilytettyinä nesteytyneet. Oman tutkimuksen näytteissä havaittiin paakkuuntumista ja värin tummentumista, mutta ei näytteiden nesteytymistä edes 85 %:n suhteellisessa kosteudessa säilytetyillä näytteillä.

3.4.4 Lasisiirtymälämpötilat puolukkamehujauheessa

Tonon ym. (2009) tutkivat acai-hedelmämehestä sumutuskuivatun mehujauheita samoissa olosuhteissa kuin omassa tutkimuksessamme. Kantaja-aineena käytettiin maltodekstriiniä (DE 10 ja 20) arabikumia ja tapiokatärkkelystä, joita lisättiin 6 % (w/w). Heidän tutkimuksensa maltodekstriinin (DE 10) lasisiirtymälämpötilat olivat korkeammat kuin oman tutkimuksemme lasisiirtymälämpötilat. Myös Telis & Martinez (2010) tutkivat pakkaskuivatun puhtaan rypälemehun lasisiirtymälämpötiloja veden aktiivisuusarvojen välillä 0,112–0,645. Lasisiirtymälämpötilat ovat samaa luokkaa kuin tässä tutkimuksessa, mutta kantaja-ainetta ei käytetty lainkaan, kun omassa tutkimuksessamme annostelumäärä oli 32 painoprosenttia. Huomattavaa on, että rypälemehun pH on 3 ja kokonaissokerimäärä on 7,4 g/100 g. Kokonaissokerimäärästä sakkaroosia, fruktoosia ja glukoosia on suhteessa 54:25:21. Erona rypäleellä ja puolukalla on monosakkaridien määrä, joita on puolukassa enemmän kuin sakkaroosia. Kuivattavan hedelmä- ja marjamehun sokeripitoisuus sekä happamuus olivat tärkeimpiä tekijöitä lasisiirtymälämpötilan ja tahmeuspisteen kannalta (Adhikari ym. 2004; Wang ja Langrish 2009). Edellisten tutkimusten lasisiirtymälämpötiloja verrattaessa omiin vastaaviin arvoihin näyttää, että kantaja-aine vaikuttaisi vain vähän lasisiirtymälämpötiloihin. Kaikki kantaja-aineet ja niiden yhdistelmät ovat nostaneet lasisiirtymälämpötiloja keskimäärin 10 °C.

Tässä työssä kantaja-ainetta lisättiin määrällisesti yhtä paljon kaikkiin näytteisiin ja niin paljon kuin mehu pystyi vastaanottamaan, koska kantaja-aineen suuren määrän ajateltiin nostavan

lasisiirtymälämpötiloja. Fang ja Bhandari (2012) havaitsivat tutkimuksessaan, että heraproteiini-isolaatti ei nostanut sumutuskuivatun 'bayberry'-jauheen lasisiirtymälämpötilaa kantaja-aineen annostelupitoisuutta nostettaessa. He havaitsivat vain maltodekstriinin annostelupitoisuuden nostavan lasisiirtymälämpötilaa. Fangin ja Bhandarin (2012) tutkimuksessa on huomattava, että heraproteiini-isolaatin annostelumäärä oli yhdistelmäkantaja-aineessa maksimissaan 90:10 (kuiva-ainetta:kantaja-ainetta), kun maltodekstriiniä annosteltiin tässä tutkimuksessa enimmillään 50:50 (kuiva-ainetta:kantaja-ainetta) suhteessa. Lasisiirtymälämpötilan kohoama ei välttämättä tule esiin tutkimuksen pienemmällä heraproteiinin annostelumäärillä. Telis ja Martinez (2010) tutkivat pakkaskuivatun rypälemehun lasisiirtymälämpötiloja veden aktiivisuusarvojen välillä 0,112–0,645. Lasisiirtymälämpötilat olivat hyvin samankaltaisia suuruudeltaan kuin oman tutkimuksemme puolukkamehujauheiden vastaavissa veden aktiivisuusarvoissa mitatut lasisiirtymälämpötilat. Mosquera ym. (2010) tutkivat eri maltodekstriinien vaikutusta 'borojo'-hedelmämehestä pakkaskuivatujen jauheiden lasisiirtymälämpötiloihin. Tutkimuksessa huomattiin maltodekstriinin nostavan seoksen lasisiirtymälämpötiloja verrattuna ilman maltodekstriiniä kuivattuun näytteeseen. Maltodekstriinin dekstroosiekvivalentti ei vaikuttanut lasisiirtymälämpötiloihin mitenkään ja kantaja-aineen annostelumäärää nostamalla lasisiirtymälämpötilat eivät nousseet. Päinvastaisia tuloksia ovat saaneet Takeiti ym. (2008) ja Sablani ym. (2008), joiden tutkimusten tulosten mukaan kantaja-aineen konsentraation nostaminen kuivattavassa liuoksessa 25–50 % nosti lasisiirtymälämpötilaa niinkin paljon kuin n. 37 °C. Edelliset tutkimukset ovat osittain ristiriidassa oman työmme tuloksiin. Useassa tutkimuksessa on todettu, että maltodekstriinin annostelumäärää nostamalla saavutetaan lasisiirtymälämpötilojen nousu (Takeiti ym. 2008; Sablani ym. 2008; Ramoneda ym. 2011; Fang ja Bhandari 2012). Kuitenkin on myös tutkimuksia, joissa kantaja-aineen annostelulla ei ole ollut juuri vaikutusta lasisiirtymälämpötiloihin (Mosquera ym., 2010; Fang ja Bhandari 2012). Huomattava on, ettei heraproteiini-isolaatin annostelua nostamalla välttämättä saavuteta lasisiirtymälämpötilojen nousua lainkaan (Fang & Bhandari, 2012). Tosin Ramoneda ym. (2011) mukaan proteiini kantaja-aineena nostaisi lasisiirtymälämpötiloja. Tutkimuksessa gelatiinin huomattiin toimivan samalla tavalla muiden kantaja-aineiden kanssa ja eroa gelatiinilla sekä maltodekstriiniillä ei juuri tutkimuksessa löytynyt. Näin ollen proteiinipohjaisten aineiden voidaan ajatella sopivan hyvin kantaja-aineeksi. Edellisiin tutkimuksiin tukeutuen, on todennäköistä, että pienemmällä kantaja-aineen annostelulla todennäköisesti saadaan sama vaikutus lasisiirtymälämpötiloihin kuin tämän tutkimuksen kantaja-aineiden annostelumäärillä.

Tässä tutkimuksessa mukaan kaikkien näytteiden lasisiirtymälämpötilat olivat sitä matalammat, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä säilytettiin. Mitä suurempi oli veden aktiivisuus a_w , sitä suurempi oli jauheen vesipitoisuus. Näihin samoihin tuloksiin on päädytty useassa tutkimuksessa (Tonon ym., 2009; Telis & Martinez, 2010; Goula & Adamopoulos, 2010; Ramonenda ym. 2011). Kuivausmenetelmällä ei havaittu olevan vaikutusta lasisiirtymälämpötiloihin. Sekä pakkaskuivattujen että sumutuskuijattujen näytteiden lasisiirtymälämpötiloissa ei ollut oleellista eroa toisiinsa nähden.

Tarkasteltaessa veden plastisoivaa vaikutusta mehujauheiden lasisiirtymälämpötiloihin T_g (est.), huomattiin, että pakkaskuivattujen näytteiden käyrillä ei ollut eroa. Pakkaskuivauksessa kantaja-aineella ei ollut merkitystä lasisiirtymälämpötilojen T_g (est.) suuruuteen. Sumutuskuijattujen näytteiden lasisiirtymälämpötiloissa T_g (est.) oli eroja. Näytteistä pelkkää heraproteiini-isolaattia sisältäneiden näytteiden (C) lasisiirtymälämpötilat olivat korkeimmat ja pelkkää maltodekstriiniä sisältäneiden näytteiden (A) lasisiirtymälämpötilat olivat pienimmät. Edellisten mukaan heraproteiini-isolaatti voi nostaa sumutuskuijatun puolukkamehujauheen lasisiirtymälämpötilaa enemmän kuin maltodekstriini.

3.4.5 Olosuhteiden, kantaja-aineiden ja kuivausmenetelmän vaikutus kokonaisfenolipitoisuuksiin

Fenolisten yhdisteiden määrä vaihteli tutkimuksessamme 300–900 mg/100 g puolukkamehua. Tuloksia tarkasteltaessa, huomattiin kokonaisfenolien määrien olevan osalla heraproteiinia sisältävillä näytteillä olevan melko suuria. Esimerkiksi näytteillä PB (MD/WPI), SC (WPI) ja PC (WPI) kokonaisfenolien määrät olivat 600–900 mg/100 g puolukkamehua. Tarkasteltaessa tuloksia maltodekstriiniä sisältäneiden näytteiden SA (MD), SB (MD/WPI) ja PA (MD) kokonaisfenolien määrät olivat 300–600 mg/100 g puolukkamehua. Wang ym. (2005) tutkivat eri puolukkalajikkeista valmistettujen mehujen ja uutteen kokonaisfenolipitoisuudet Folin-Ciocalteu-menetelmällä. Absorbanssit mitattiin 500 ja 700 nm:n aallonpituudella. Tutkimusaineistona käytettiin Pohjois-Amerikkaa kasvatettuja puolukoita. Puolukat kerättiin ja tutkittiin kolmessa eri kypsytysvaiheessa. Yhtenä tutkittavana lajikkeena oli eurooppalainen puolukka (engl. European Red), jonka kokonaisfenolipitoisuudeksi saatiin kypsimmässä vaiheessa 291 mg/100 g mehua. Eurooppalaisen puolukan korkein kokonaisfenolipitoisuus saatiin puolikypsille puolukoille 656 mg/100 mg mehua. Tutkittavia lajikkeita oli yhteensä 10 kpl ja kokonaisfenolipitoisuus puhtaassa mehussa vaihteli punaisessa eli kypsimmässä vaiheessa 95,4–765,4 mg / 100 mg puolukkamehua. Keskimäärin

kokonaisfenolipitoisuus oli 378,6 mg / 100 mg puolukkamehua. Törrösen (2008) mukaan fenolisten yhdisteiden määrä puolukkamehussa oli n. 300 mg / 100 g mehua. Müller ym. (2010) tutkivat myös erilaisten hedelmä- ja marjamehujen kokonaisfenolipitoisuutta Folin-Ciocalteu-menetelmällä käyttäen spektrofotometrin 740 nm:n aallonpituutta. Eräänä tutkittavana marjana oli puolukkamehukonsentraatista valmistettu mehu. Kokonaisfenolien määräksi saatiin $363,69 \pm 0,65$ mg/100 mg. Tutkimuksessa Brix-mittarilla määritetty kuiva-ainepitoisuus oli 65 %, kun tässä työssä mehun kuiva-ainepitoisuus oli n. 60 % kantaja-aineen lisäyksen jälkeen. Tuloksia ei voi kuitenkaan täysin verrata tämän työn tuloksiin, koska tässä tutkimuksessa kuiva-ainepitoisuutta nostettiin lisäämällä kantaja-ainetta mehuun, ei konsentroimalla mehua. Mainitut tutkimukset antavat suuntaa kokonaisfenolien määrästä puolukkamehussa.

Näytesarjoille, joiden kokonaisfenolipitoisuudet olivat suuria, oli tyypillistä suuret keskihajonnat. Heraproteiini-isolaatista kantaja-aineena marjamehuissa on vähän tutkimuksia, mutta tämän työn C-vitamiinimäärityksen yhteydessä ilmeni, että väri voi olla häiritsevä tekijä spektrofotometrisissä mittauksissa. Toinen häiritsevä tekijä saattoi olla proteiini. Tämä voisi selittää kokonaisfenolien määrien ja niiden keskihajonnan suuren vaihtelun juuri heraproteiini-isolaattia sisältäneissä näytteissä. Tämän tutkimuksen proteiinien poistaminen olisi ollut erittäin hankalaa, sillä näytemäärä oli suuri, eikä näytettä ollut määrällisesti paljoa näyteastiassa. Toisaalta Laine ym. (2008) esittävät mikrokapseloidun lakkauutteen antioksidanttiaktiivisuuden pysyvän samana tai jopa hiukan parantuvan eri olosuhteissa säilytyksen aikana, joka saattoi johtua fenoliprofiilin muutoksista. Muutokset puolukkamehujauheen fenoliprofiilissa ovat siis myös mahdollisia.

Ennastaminen vaikutti näytteisiin. Suuremmissa suhteellisissa kosteuksissa (44–76 %) säilytettyjen näytteiden ennastaminen oli huomattavasti helpompaa kuin pienemmissä kosteusprosentteissa (RH % 0-11) säilytettyjen näytteiden. Tämä saattaa näkyä kokonaisfenolimäärien epätasaisuuksina. Vaikeasti ennastettavissa näytteissä on saattanut jäädä joitain liukenemattomia osia tai epätasaisuuksia, jotka saattoivat aiheuttaa virhettä laimennussarjoissa. Pakkaskuivatut näytteet liukenivat veteen paremmin kuin sumutuskuivatut näytteet.

Tuloksista voidaan kuitenkin tarkastella hyvin säilytysajan ja -olosuhteen sekä kantaja-aineen ja kuivausmenetelmän vaikutusta kokonaisfenolipitoisuuteen, sillä tuloksista on nähtävissä selviä trendejä. Huomattiin, että näytteiden SA (MD), SB (MD:WPI) ja PA (MD) fenolipitoisuudet laskivat, mitä korkeammassa kosteusprosentissa ja mitä kauemmin näytteitä oli säilytetty. Sitä vastoin kokonaisfenolien määrä nousi lievästi tai pysyi muuttumattomana näytteillä SC (WPI), PB

(MD:WPI) ja PC (WPI), mitä suuremmat kosteuspitoisuus ja säilytysaika olivat. Fenolipitoisuuden kasvaminen ei ole todennäköistä, jolloin voidaan epäillä edellä mainittuja virhelähteitä. Todennäköisempää on, että näillä näytteillä SC (WPI), PB (MD:WPI) ja PC (WPI) kokonaisfenolipitoisuus pysyy muuttumattomana koko säilytyksen ajan kaikissa olosuhteissa säilytettynä. Kokonaisfenolipitoisuuksien trendi näkyy hienoisena nousuna suuren keskihajonnan ja muiden epätarkkuustekijöiden takia. Lisäksi PB(MD/WPI) näytteellä on tuloksissa yksi selkeästi muista poikkeava mittaustulosten keskiarvo (RH % 76, 2 kk), joka vaikuttaa koko sarjan trendiin. Tämän näytteen keskihajonta on melko suuri, mutta ei tuloksista suurimpia. Ilman tätä pistettä myös PB(MD/WPI) näytteen kokonaisfenolipitoisuus pysyisi muuttumattomana koko säilytyksen ajan kaikissa olosuhteissa säilytettynä. Edellä mainittujen tulosten mukaan heraproteiini-isolaatti voisi säilyttää paremmin fenoliset yhdisteet kuin maltodekstriini.

Robert ym. (2010) vertailivat soijaproteiini-isolaattia ja maltodekstriiniä kantaja-aineena kranaattiomenamehun sumutuskuivaamisessa tarkoituksenaan polyfenoleiden ja antosyaanien mikrokapselointi. Bioaktiivisten yhdisteiden säilymistä tutkittiin 60 °C:ssa 56 päivän ajan. Soijaproteiini-isolaatin tehokkuus mikrokapseloida bioaktiivisia yhdisteitä oli parempi kuin maltodekstriinin, mutta maltodekstriini säilytti paremmin bioaktiiviset yhdisteet säilytyksen aikana. Huomattavana erona omaan tutkimukseemme on säilytyslämpötila. Korkea, 60 °C:n lämpötila on saattanut vaikuttaa soijaproteiini-isolaatin kapselointiominaisuuksiin. Omassa tutkimuksessa säilytyslämpötilana oli 25 °C, jolloin proteiiniin ei ole vaikuttanut säilytyksen aikana korkea lämpötila ja heraproteiini-isolaatti on saattanut tästä syystä säilyttää fenoliset yhdisteet hyvin. Kun näytteisiin lisättiin maltodekstriinin lisäksi heraproteiini-isolaattia (SB ja PB), kokonaisfenolien määrät pysyivät muuttumattomana säilytyksen aikana poikkeuksena PB -näytteen mittaustulos RH 76 % 2 kk.

Maltodekstriini säilytti fenoliset yhdisteet huomommin yli 44 %:n suhteellisessa kosteudessa kaikissa aikapisteissä kaikilla näytteillä. Sumutuskuivatun SA (MD) -näytteen fenolisten yhdisteiden määrä laski 11 % suhteellisessa kosteudessa 4 kk:n aikapisteessä. Tonon ym. (2009) tutkivat antosyaanien säilyvyyttä sumutuskuivatusta acai-mehusta, joita säilytettiin 120 päivää eri suhteellisissa kosteuksissa (32,8–52,9 %) 25 ja 35 °C:ssa. Kantaja-aineena käytettiin maltodekstriinejä (DE 10 ja 20), arabikumia ja tapiokatärkkelystä. Tulokset osoittivat, että antosyaanipitoisuus laski mitä pidempään näytteitä säilytettiin. Antosyaanien tuhoutuminen oli voimakkaampaa ensimmäisten 45–60 päivän aikana ja hitaampaa seuraavan 120 säilytyspäivän

aikana. Mitä korkeampia lämpötila ja veden aktiivisuus olivat, sitä huonommin antosyaanit säilyivät.

Myös Fang ja Bhandari (2011) totesivat säilytysajan ja olosuhteen vaikuttavan 'bayberry' -jauheen antosyaanipitoisuuteen. Jauheen kokonaisfenolipitoisuus laski 6–9 % ja antosyaanipitoisuus laski 7–27 % kuuden kuukauden säilytyksen aikana, kun kantaja-aineena oli maltodekstriini DE 10 ja jauheen säilytysolosuhteet olivat 25 °C ja suhteellinen kosteus 11–44 %. Säilytyslämpötilan nostaminen 40 °C:seen laski kokonaisfenolipitoisuutta 7–37 %. Paras säilytysolosuhde jauheelle todettiin olevan alle 33 %:n suhteellinen kosteus ja 25 °C:n lämpötila.

Ersus ym. (2005) tutkivat mustaporkkanauutteesta valmistetun sumutuskuivauksella valmistetun antosyaanipigmenttijauheen mikrokapseloidun antosyaanin säilymistä eri sumutuskuivauslämpötiloissa, kun kantaja-aineena käytettiin maltodekstriinejä, joilla oli erilaiset DE-arvot. Tutkimuksessa tutkittiin myös varastoinnin vaikutusta antosyaanipitoisuuteen. Jauhenäytteitä säilytettiin 4 °C:n ja 25 °C:n lämpötiloissa pimeässä 64 päivää ja 25 °C:ssa 3000 luksin valossa 64 päivää. Antosyaanipitoisuus laski kaikilla kantaja-aineilla samassa suhteessa, mitä pidempään jauheita säilytettiin. Antosyaanipitoisuus oli korkein maltodekstriiniä DE 10 sisältävissä näytteissä, joita oli säilytetty 4 °C:ssa. Antosyaanipitoisuus oli matalin maltodekstriiniä (DE 28–31) sisältäneissä näytteissä, joita oli säilytetty +25 °C:ssa 3000 luksin valossa. Mitä korkeampia lämpötiloja sumutuskuivauksessa käytettiin, sitä matalampia olivat antosyaanipitoisuudet. Heti kuivausprosessin jälkeen mitattuna maltodekstriiniä DE 20–21 sisältäneiden näytteiden antosyaanipitoisuudet olivat suurimmat. Varastointi 4 °C:ssa kolminkertaisti antosyaanipitoisuuden verrattuna 25 °C:ssa säilytettyihin näytteisiin. Tämä tulos tukee myös tämän työn tuloksia maltodekstriiniä sisältäneissä näytteissä (SA ja PA), joissa fenolisten yhdisteiden pitoisuus laski, mitä pidempään näytteitä oli säilytetty.

Pakkaskuivattujen näytteiden kokonaisfenolipitoisuudet olivat tulosten mukaan hiukan suurempia kuin sumutuskuivattujen näytteiden kaikissa olosuhteissa ja aikapisteissä, jolloin pakkaskuivaus saattaa säilyttää fenoliset yhdisteet paremmin kuin sumutuskuivaus. Pakkaskuivatut PC (WPI)- ja PB (MD:WPI) -näytteet olivat kaikkein syvimmän punaisia, kun taas sumutuskuivatut näytteet SB (MD:WPI)- ja SC (WPI) -näytteet olivat näytteistä eniten alkuperäistä puolukkamehun väriä menettäneitä. Obon ym. (2009) totesivat sumutuskuivauksen olevan hyvä tapa tuottaa punaisenvioletteja jauheita elintarvikevärikkäyttöön. Tutkimuksessa sumutuskuivattiin *Opuntia stricta* -hedelmästä valmistettua mehua kantaja-aineenaan glukosisiirappi (DE 29). Jauhe oli

voimakkaan sinivioletin väristä, ja väri säilyi jauheessa 98-prosenttisesti kuukauden huoneenlämmössä säilytyksen jälkeen. Fang ja Bhandari (2011) totesivat sumutuskuivauksen vähentävän antosyaanipitoisuutta eli punaisen ja violetin värien yhdisteitä 'bayberry' -jauheessa vain muutaman prosentin (4–6 %), mutta säilytyksen vaikuttavan oleellisemmin antosyaanien määrään.

3.4.6 C-vitamiinin määrittäminen mehujaubeista

L-askorbiinihappoa ei pystytty määrittämään entsyymaattisella spektrofotometrisellä määrittelyllä, jolloin tulokseksi saatiin 0 mg/l kaikilla näytteillä, myös puhtaalla puolukkamehulla. C-vitamiinitappioihin voi olla lukuisia syitä, mutta tässä tapauksessa syynä on saattanut olla näytteiden perustana käytetty pakastepuolukoista puristettu puolukkamehu, jossa on ollut alun perin C-vitamiinia alle 0,02 mg/l (www.finel.fi) tai puolukan punainen väri, jota ei saatu poistettua. Punaisen värin tiedetään haittaavan spektrofotometristä mittausta, jolloin mittausten luotettavuus kärsii. Mehun puristamisen jälkeen puolukkamehua säilytettiin $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ja pimeässä C-vitamiinimääritykseen asti yhteensä n. 6 kk. Raaka-aineena mehun valmistuksessa käytettiin pakastettuja puolukoita, joita oli mehun puristushetkellä säilytetty vuoden pakasteena $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa. Puolukoita pakkaavan yrityksen käsittelymenetelmistä ja säilytysolosuhteista ei ole tietoa, jolloin ne voivat vaikuttaa säilytysajan pituuden lisäksi C-vitamiinin pieneen pitoisuuteen. Matalin vesiliuoksen L-askorbiinihappopitoisuus, joka saatiin määritettyä vesiliuoksesta, oli 0,039 mg/l. Entsyymaattisen askorbiinihappomäärityksen valmistajan ohjeessa sanotaan, että määritettävän liuoksen L-askorbiinihappopitoisuuden tulee olla välillä 0,03–0,2 g/l. Edellisten perusteella voidaan tehdä päätelmä, että alkuperäisen puolukkamehun L-askorbiinihappopitoisuus oli alle 0,03 g/l. Näytteiden valmistukseen liittyvät käsittelymenetelmät, kuivausprosessit, säilytysaika ja -olosuhteet ovat todennäköisesti pienentäneet näytteiden C-vitamiinin määrää edelleen, jolloin entsyymaattinen spektrofotometrinen määrittäminen ei ollut oikea menetelmä L-askorbiinihapon määrittämiseen tässä työssä.

Tämän työn kuivausmenetelmät ovat saattaneet vaikuttaa C-vitamiinin tuhoutumiseen. Pakkaskuivaus on hellävarainen, hyvin herkästi haihtuvia yhdisteitä säilyttävä menetelmä verrattuna sumutuskuivaukseen. Tätä tukee myös Theansuwan ym. (2008) tutkimus, jossa vertailtiin limemehun ja pakkaskuivatun limemehun C-vitamiinipitoisuuksia. Mehussa oli C-vitamiinia 330 mg/100 g mehua, kun taas jauheen C-vitamiinipitoisuudeksi mitattiin 280 mg/100 g mehua kohden.

Myös Vanamalan ym. (2006) mukaan pakkaskuivaus vähensi 15 % askorbiinihapon määrää pakkaskuivatussa greippiseessä. Tutkimuksen mukaan hapettuminen saattoi olla syynä askorbiinihapon vähentymiseen. Rodriguez-Hernandez ym. (2005) totesivat ennastun sumutuskuivatun kaktuspäärynämehun C-vitamiinipitoisuuden pienentyneen 30–50 % mehun alkuperäisen C-vitamiinin määrästä. Tutkimuksessa otaksuttiin C-vitamiinitappioiden johtuvan kuivausilman sisäänmenolämpötilasta, mehun pH:sta (n. 5) ja valon määrästä. Kuivaimen kuivausilman sisäänmenolämpötila oli 205 °C ja 225 °C. Lämpötilat olivat samankaltaisia kuin tässä työssä käytetyt sumutskuivaimen kuivausilman sisäänmenolämpötilat. Molemmat kuivausmenetelmät voivat aiheuttaa C-vitamiinitappioita, mutta sumutskuivaus aiheuttanee tässä työssä käytettyjen kuivausilman sisäänmenolämpötilojen takia enemmän C-vitamiinitappioita. Lisäksi pitkä säilytysaika todennäköisesti lisää C-vitamiinitappioita hapettumisreaktioiden kautta.

4 PÄÄTELMÄT

Kantaja-aineiden lisäysvaiheessa kantaja-aineita oli erittäin vaikea saada liukenemaan kylmään puolukkamehuun. Liukoisuuden perusteella heraproteiini-isolaatti (WPI) oli hiukan parempi kantaja-aine kuin maltodekstriini (MD), sillä se liukeni lisäämisen alussa helpommin puolukkamehuun. Värin säilymisen kannalta parempi kantaja-aine oli maltodekstriini (MD), sillä se muutti mehun ja jauheen väriä vähemmän kuin heraproteiini-isolaatti (WPI). Kummatkin kantaja-aineet muodostivat vaahtoa ja paakkuja. Maltodekstriini (MD) toimi sumutuskuivauksessa paremmin kuin heraproteiini-isolaatti (WPI). Heraproteiini-isolaatin takia sumutuskuivattu jauhe oli hienojakoista ja staattista.

Kaikkien näytteiden ennastaminen eli liuottaminen uudelleen veteen oli vaikeaa. Mitä matalammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä oli säilytetty, sitä vaikeampaa jauheen ennastaminen oli. Mitä kosteampi näyte oli, sitä paremmin näyte kostui vettä lisättäessä. Vaikeimpia ennastettavia näytteitä olivat heraproteiini-isolaattia sisältäneet RH 0–11 %:ssa säilytetyt näytteet. Yleisesti ottaen pakkaskuivatut näytteet olivat helpompia ennastaa, mutta näissäkin näytteissä matalammassa suhteellisessa kosteudessa säilytetyt näytteet olivat vaikeammin ennastettavissa. Maltodekstriiniä sisältävä mehujauheen väri palautui lähemmäksi alkuperäisen puolukkamehun väriä veden lisäyksen jälkeen. Väritappioita oli kaikilla RH 54 -85 % suhteellisessa kosteudessa säilytetyillä näytteillä. Väritappiot ilmenivät ruskeina ja vaaleina värisävyinä.

Veden sorptiokokeissa sumutuskuivatuilla heraproteiinia sisältävillä jauheilla oli korkeampi vedensidontakyky kuin pakkaskuivatuilla näytteillä. Pelkkää maltodekstriiniä sisältäneiden näytteiden vesipitoisuudet olivat pienimmät sekä dynaamisella että staattisella menetelmällä mitattuna. BET-sorptioisotermit sopivat hyvin kuvaamaan puolukkamehusta valmistettujen näytteiden veden sorptiota lukuun ottamatta SA-näytettä. Malli ennusti matalampia vesipitoisuuksia kuin mitä oli havaittu kokeellisesti.

Tässä tutkimuksessa mukaan kaikkien näytteiden lasisiirtymälämpötilat olivat sitä matalammat, mitä korkeammassa suhteellisessa kosteudessa näytettä säilytettiin. Mitä suurempi oli veden aktiivisuus a_w , sitä suurempi oli jauheen vesipitoisuus. Heraproteiini-isolaatti toimi samalla tavalla kuin maltodekstriini eli nosti lasisiirtymälämpötilaa, eikä lasisiirtymälämpötiloissa ei ollut eroja

kantaja-aineiden välillä. Pakkas- ja sumutuskuivattujen näytteiden lasisiirtymälämpötiloissa ei ollut oleellista eroa toisiinsa nähden.

Kokonaisfenolien määrät olivat osalla näytteistä alkuperäisen puolukkamehun kokonaisfenolipitoisuutta suurempia. Kokonaisfenolipitoisuudet olivat suuria heraproteiinia sisältäneillä näytteillä. Maltodekstriini säilytti fenoliset yhdisteet huonommin ja näytteiden fenolipitoisuudet laskivat, mitä suurempi suhteellinen säilytyskosteus ja aika oli. Sitä vastoin kokonaisfenolien määrä nousi lievästi tai pysyi muuttumattomana näytteillä SC (WPI), PB (MD:WPI) ja PC (WPI), mitä suuremmat kosteuspitoisuus ja säilytysaika olivat. Heraproteiini-isolaatti voi säilyttää paremmin fenolit kuin maltodekstriini. Pakkaskuivattujen näytteiden kokonaisfenolipitoisuudet olivat tulosten mukaan hiukan suurempia kuin sumutuskuivattujen näytteiden kaikissa olosuhteissa ja aikapisteissä, jolloin pakkaskuivaus saattaa säilyttää fenoliset yhdisteet paremmin kuin sumutuskuivaus. L-askorbiinihappoa ei pystytty määrittämään entsyymaattisella spektrofotometrisellä määrittelyllä, koska puolukkamehun pitoisuus on ollut alle 0,03 g/l tai mittausta on häirinnyt väri.

Maltodekstriini ja maltodekstriini-heraproteiini-isolaattiseos sopivat kantaja-aineiksi puolukkamehuun. Puolukkamehujauheissa kokonaisfenolien määrä saadaan säilymään hyvin heraproteiini-isolaatin ansiosta. Tämän vuoksi sumutuskuivausprosessia olisi hyvä kehittää siten, että WPI:a sisältävän jauheen partikkelikoko saataisiin suuremmaksi.

LÄHDELUETTELO

- Abadio FDB, Domingues AM, Borges SV, Oliveira VM. 2004. Physical properties of powdered pineapple (*Ananas comosus*) juice—effect of malt dextrin concentration and atomization speed. *Journal of Food Engineering* 64: 285–287.
- Abu-Bakr A, Abu-Goukh HA. 2003. Changes in pectic enzymes and cellulase activity during guava fruit ripening. *Food Chemistry* 83(2): 213-218.
- Adhikari B, Howes T, Bhandari BR, Troung V. 2004. Effect of addition of maltodextrin on drying kinetics and stickiness of sugar and acid-rich foods during convective drying experiments and modelling. *Journal of Food Engineering* 62(1): 53–68.
- Adhikari B, Howes T, Shrestha AK, Bhandari BR. 2007. Development of stickiness of whey protein isolate and lactose droplets during convective drying. *Chemical Engineering and Processing* 46: 420–428.
- Ashurst P. 2009. New directions in fruit juice processing. Teoksessa: Paquin, P. *Functional and Specialty Beverage Technology*. CRC Press 2009. Print ISBN: 978-1-4200-9987-4.
- Barbosa-Canovas GV, Juliano P. 2005. Physical and Chemical Properties of Food Powders. Teoksessa: Onwulata C, toim. *Encapsulated and Powdered Foods*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. s.39-71.
- Barbosa-Canovas GV, Vega-Mercado H. 1996. Dehydration of foods. International Thomson Publishing, NY, USA: Chapman & Hall. 330 s.
- Bhandari BR, Patel KC, Chen XD. 2008. Spray drying of food materials process and product characteristics. Teoksessa: Chen XD and Mujumdar AS, toim. *Drying Technologies in Food Processing*. West Sussex, United Kindom: Blackwell Publishing Ltd.
- Cano-Chauca M, Stringheta PC, Ramos AM, Cal-Vidal J. 2005. Effect of the carriers on the microstructure of mango powder obtained by spray drying and its functional characterization. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 6: 420 – 428.
- Chawla C, Kaur D, Oberoi DPS, Sogi DS. 2008. Drying characteristics, sorption isotherms, and lycopene retention of Tomato Pulp. *Drying Technology*, 26: 1257–1264.
- Chopda CA, Barrett DM. 2007. Optimization of guava juice and powder production. *Journal of Food Processing and Preservation* 25(6): 411-430.
- Dybdahl HP, Bach P, Jensen AD. 2008. Two-fluid spray atomization and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review. *Chemical Engineering Science* 63 s. 3821 – 3842.
- Elo A, Lampinen P, Metsälä L, Montonen K. 2006. Kasvisten ravintoarvo-opas: Tietoa marjojen, hedelmien ja vihannesten ravitsemuksellisesta koostumuksesta ja teknologisista ominaisuuksista - kirjallisuus- ja tutkimuskatsaus. Toimittajat: Peusa J ja Piilo T. Julkaisija: Viikki Food Centre/Helsinki Business and Science Park Oy Ltd.
- Elo A, Peusa J, Montonen K, Metsälä L, Lampinen P, Palviainen S, Piilo T. 2006. Marjat ja hedelmät prosessissa. Toimittajat: Peusa J ja Piilo T. Julkaisija: Viikki Food Centre/Helsinki Business and Science Park Oy Ltd.
- Erlund I, Marniemi J, Hakala P, Alfthan G, Meririnne E, Aro A. 2003. Consumption of black currants, lingonberries and bilberries increases serum quercetin concentrations. *European Journal of Clinical Nutrition* 57: 37-42.
- Ersus S, Yurdagel U. 2007. Microencapsulation of anthocyanin pigments of black carrot (*Daucus Carota L.*) by spray drier. *Journal of Food Engineering* 80:805–812.
- Euroopan parlamentin ja neuvoston direktiivin (EY) N:o 2001/112 perusteella annettu vastaava kauppaja- ja teollisuusministeriön asetus (473/2004) mehuista ja tietyistä vastaavista valmisteista. Saatavilla: <http://www.finlex.fi/fi/laki/alkup/2004/20040943> [luettu 03/2010].
- Fang Z, Bhandari B. 2012. Comparing the efficiency of protein and maltodextrin on spray drying of bayberry juice. *Food Research International* 48: 478–483.

- Farahnaky A, Abbasi A, Jamaljan J, Mesbahi, G. 2008. The use of tomato pulp powder as a thickening agent in the formulation of tomato ketchup. *Journal of Texture Studies* 39 (2): 169-182.
- Filkova I, Huang LX, Mujumdar AS. 2007. *Industrial Spray Drying Systems*. Teoksessa: Mujumdar AS. *Handbook of Industrial Drying*. 3 p. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. s 215-254.
- Fineli: Elintarvikkeiden koostumustietopankki –Terveyden ja hyvinvoinnin laitos. Saatavilla osoitteesta: <http://www.fineli.fi/> [luettu: 03/2010].
- Fukuji TS, Tonin FG, Tavares MFM. 2010. Optimization of a method for determination of phenolic acids in exotic fruits by capillary electrophoresis. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 51: 430–438.
- Fellows P J. 2000. *Food Processing Technology: Principles and Practice*. 2nd edition. Cambridge: Woodhead Publishing Limited. 575 s.
- Galmarini MV, Zamora MC, Baby R, Chirife J, Mesina V. 2008. Aromatic profiles of spray-dried encapsulated orange flavours: influence of matrix composition on the aroma retention evaluated by sensory analysis and electronic nose techniques. *International Journal of Food Science and Technology* 43: 1569–1576.
- Goula A M, Konstantinos G, Adamopoulos A. 2010. New technique for spray drying orange juice concentrate. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 11(2): 342-351.
- Heinonen MI, Meyer AS. 2005. *Antioxidants in fruits, berries and vegetables*. Teoksessa: Jongen, W. M. F. *Fruit and vegetable processing: improving quality*. Woodhead Publishing Limited, Abington Hall, Abington, Cambridge, CB21 6AH, UK.
- Häkkinen S. 2000. Flavonols and phenolic acids in berries and berry products. Kuopion yliopiston julkaisu D. Lääketiede.
- Häkkinen SH, Kärenlampi SO, Heinonen MI, Mykkänen HM, Törrönen AR. 1999. Content of the flavonols quercetin, myricetin, and kaempferol in 25 edible berries. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 47:2274–2279.
- Jiang Y, Duan X, Joyce D, Zhang Z, Li J. 2004. Advances in understanding of enzymatic browning in harvested litchi fruit. *Food Chemistry* 88(3): 443-446.
- Jouppila K. 2006. Veden aktiivisuus on oleellinen tekijä elintarvikkeiden säilyvyydelle. *Kehittyvä elintarvike* 17(3):38.
- Juan W, Renren C, Yuanzhi L, Li G, Gongming Y. 2008. Comparison of volatiles of banana powder dehydrated by vacuum belt drying, freeze-drying and air-drying. *Journal of Chinese Institute of Food Science & Technology*. 8 (1) 103-107.
- Knekt P. 2002. Flavonoidit hyödyllisiä kroonisten tautien ehkäisyssä. *Kansanterveys-lehti* 8/2002. Lehden artikkeli saatavilla osoitteesta: http://www.ktl.fi/portal/suomi/julkaisut/kansanterveyslehti/lehdet_2002/8_2002/flavonoidit_hyodyllisia_kroonisten_tautien_ehkaisyssa/ [luettu 1.4.2010]
- Kontiokari T, Sundqvist K, Nuutinen M, Pokka T, Koskela M, Uhari M. 2001. Randomised trial of cranberry-lingonberry juice and Lactobacillus GG drink for the prevention of urinary tract infections in women. *BMJ*, 322: 1571. Lehden artikkeli saatavilla osoitteesta: <http://www.bmj.com/content/322/7302/1571> [luettu 16.11.2012].
- Laine P, Kylli P, Heinonen M, Jouppila K. Storage stability of microencapsulated Cloudberry (*Rubus chamaemorus*) Phenolics. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 56(23): 11251–11261.
- Lehtonen H-M, Rantala M, Suomela J-P, Viitanen M, Kallio H. 2009. Urinary excretion of the Main Anthocyanin in Lingonberry (*Vaccinium vitis-idaea*), Cyanidin 3-O Galactoside, and Its Metabolites. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 57: 4447–4451.

- Lee JH, Kim IY. 2009. Consumer perception and sensory characteristics of cookies incorporated with strawberry powder. *Journal of Food Science & Nutrition* 14 (1): 66-70.
- Liapis AI, Bruttini R. 2007. Freeze drying. Teoksessa: Mujumdar AS, toim. *Handbook of Industrial Drying*. 3 p. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. s. 257 -283.
- Ma KLM, Dolan KD. 2011. Effects of spray drying on antioxidant capacity and anthocyanidin content of blueberry and grape by-products. *Journal of Food Science* Volume 76 (7): 156-164.
- Maltini, E, Anese, M, Shtylla, I (1997). State diagram of some organic acid-water systems of interested in food. *Cryo-Letters* 18: 263.
- Maltini E, Nani R, Bertolo G. 1992. Role of serum viscosity and of pulp content in vacuum belt drying of pure fruit juices. *International of Food Science and Technology* 27(5):531-539.
- Mazur WM, Uehara M, Wähälä K, Adlercreutz H. 2000. Phyto-oestrogen content of berries, and plasma concentrations and urinary excretion of enterolactone after a single strawberry-meal in human subjects. *British Journal of Nutrition*. 83(4): 381-387.
- McLellan, MR, Padilla-Zakour, OI. 2005. *Juice Processing*. Teoksessa: Barrett, DM, Somogyi, LP and Ramaswamy, HS. *Processing Fruits. Science and Technology*. CRC Press 2005.
- Mikkonen T. 2011. Puolukkamehun sumutuskuivaus ja puolukkamehujauheen käyttösovellukset. Maisterin tutkielma. EKT-sarja 1538. Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto, Helda
- Misikangas M, Pajari AM, Päivärinta E, Oikarinen S, Rajakangas J, Martinen M, Tanayama H, Törrönen R, Mutanen M. 2007. Three Nordic berries inhibit intestinal tumorigenesis in multiple intestinal neoplasia/+ mice by modulating β -Catenin Signaling in the tumor and transcription in the mucosa 1–3. *Journal of Nutrition* 137:2285-2290.
- Mokkila M. 2007. Marjojen terveelliset yhdisteet tuotteisiin uusilla tekniikoilla. Luonnosta sinulle -nettilehti. 1/2007. Saatavilla: <http://www.arktisetaromit.fi/nettilehti/artikkeli.php?aid=22&lid=6> [luettu 16.4.2010].
- Mosquera L H, GMoraga G, Martínez-Navarrete N. 2011. Critical water activity and critical water content of freeze-dried strawberry powder as affected by maltodextrin and arabic gum. *Food Research International* 47(2):201–206.
- Obón JM, Castellar MR, Alacid M, Fernández-López JA. 2009. Production of a red–purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. *Journal of Food Engineering* 90: 471–479.
- Ortega-Rivas E. 2005. Handling and Processing of Food Powders and Particulates. Teoksessa: Onwulata C, toim. *Encapsulated and Powdered Foods*. 1 p. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. s.75-144.
- Papadakis SE, Gardeli C, Tzia C. 2006. Spray drying of raisin juice concentrate. *Drying Technol* 24:173–80.
- Pihkala J. 2007. Prosessitekniiikan yksikköprosessit. Opetushallitus, Helsinki, Suomi
- Pua CK, Sheikh N, Hamid A, Rusul G, Rahman RA. 2007. Production of drum-dried jackfruit (*Artocarpus heterophyllus*) powder with different concentration of soy lecithin and gum Arabic. *Journal of Food Engineering* 78: 630–636.
- Raharitsifa N, Ratti C. 2009. Foam-mat freeze-dying of apple juice part 1: Experimental data and ANN simulations. *Journal of Food Process Engineering* 33:268-283.
- Rahman MS. 2008. Post-drying aspects for meat and horticultural products. Teoksessa: Chen XD and Mujumdar AS, toim. *Drying Technologies in Food Processing*. West Sussex, United Kindom: Blackwell Publishing Ltd.
- Rajkumar P, Kailappan R, Viswanathan R, Raghavan GSV, Ratti C. 2007. Foam mat drying of alphonso mango pulp. *Drying Technology* 25: 357–365.
- Ratti C. 2009. Freeze and vacuum drying of foods. Teoksessa: Chen XD and Mujumdar AS, toim. *Drying Technologies in Food Processing*. West Sussex, UK: Blackwell Publishing Ltd. s. 225-251.

- Righetto AM, Netto FM. 2005. Effect of encapsulating materials on water sorption, glass transition and stability of juice from immature Acerola. *International Journal of Food Properties*. 8:337-346.
- Rimando AM, Kalt W, Magee JB, Ballington JR, Dewey J. 2004. Resveratrol, pterostilbene and piceatannol in Vaccinium berries. *The Journal of Agriculture and Food Chemistry* 52:4713-4719.
- Robert P, Gorena T, Romero N, Sepulveda E, Chavez J, Saenz C. 2010. Encapsulation of polyphenols and anthocyanins from pomegranate (*Punica granatum*) by spray drying. *International Journal of Food Science and Technology* 45: 1386–1394.
- Rodriguez-Hernandez GR, Gonzalez-Garcia R, Grajales-Lagunes A, Ruiz-Cabrera MA. 2005. Spray-drying of cactus pear juice (*Opuntia streptacantha*): Effect on the physicochemical properties of powder and reconstituted product. *Drying Technology* 23: 955–973.
- Roos YH. 1993. Melting point and glass transition of low molecular weight carbohydrates. *Carbohydrate Research* 238: 39–48.
- Roos Y, Karel M. 1991a. Water and molecular weight effects on glass transitions in amorphous carbohydrates and carbohydrate solutions. *Journal of Food Science* 56: 1676–1681.
- Roos Y, Karel M. 1991b. Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science* 56: 38–43.
- Rosenberg M, Sheu TY. 1997. Microencapsulation of volatiles by spray drying in whey protein-based wall systems. *International Dairy Journal* 6: 273-284.
- Roustapour OR, Hosseinalipour M, Ghobadian B, Mohaghegh F, Azad NM. 2009. A proposed numerical–experimental method for drying kinetics in a spray dryer. *Journal of Food Engineering* 90 (1): 20-26
- Sablani, SS, Shrestha, AK, Bhandari, BR. 2008. A new method of producing date powder granules: physicochemical characteristics of powder. *Journal of Food Engineering* 87 (3): 416–421.
- Sahu JK. 2008. The Effect of Additives on Vacuum Dried Honey Powder Properties. *International Journal of Food Engineering* 4 (8) 9: 1-26.
- Schuck P. 2009. Understanding the factors affecting spray-dried dairy powder properties and behavior. Teoksessa: Cooredig M, toim. *Dairy-Derived Ingredients, Food and Nutraceutical Uses*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press. s.
- Silva MA, Sobral PJA, Kieckbusch TG. 2006. State diagrams of freeze-dried camu-camu pulp with and without maltodextrin addition. *Journal of Food Engineering* 77 (3): 426-432.
- Sharma SK, Sharma PC, Lalkaushal BB. 2004. Storage studies of foam mat dried hill lemon (*Citrus pseudolimon* tan.) juice powder. *Journal of Food Science and Technology*. 41(1):9-13.
- Shrestha AK, Ua-arak T, Adhikari B, Howy T, Bhandari BR. 2007. Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (dsc) and Thermal mechanical compression (tmct). *International Journal of Food Properties* 10: 661–673.
- Shui G, Leong LP. 2002. Separation and determination of organic acids and phenolic compounds in fruit juices and drinks by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 977: 89–96.
- Shrestha AK, Ua-arak T, Adhikari BR, Howes T, Bhandari BR. 2007. Glass transition behavior of spray dried orange juice powder measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermal mechanical compression test (TMCT). *International Journal of Food Properties* 10: 661–673.
- Spray drying. The Ohio State University, Food Science and Technology. [Luettu: 12.4.2010]. http://class.fst.ohio-state.edu/Dairy_Tech/14Spraydrying.htm
- Takeiti, CY, Kieckbusch, TG, Collares-Queiroz, FP. 2008. Optimization of the jet steam instantizing process of commercial maltodextrins powders. *Journal of Food Engineering* 86 (3): 444–452.

Talcott ST. 2007. Chemical components of berry fruits. Teoksessa: Zhao, Y. Berry Fruit. Value-Added Products for Health Promotion. CRC Press.

Telis, VRN, Martinez-Navarrete, N. 2010. Application of compression test in analysis of mechanical and color changes in grapefruit juice powder as related to glass transition and water activity. *LWT - Food Science and Technology* 43: 744–751.

Theansuwan W, Triratanasirichai K & Tangchaichit K. 2008. Continuous production of lime juice by vacuum freeze drying. *American Journal of Applied Sciences*. 5 (8): 959-962.

Tonon RV, Baroni AF, Brabet C, Gibert O, Pallet D, Míriam D, Hubinger MD. 2009. Water sorption and glass transition temperature of spray dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice. *Journal of Food Engineering* 94: 215–221.

Tonon RV, Brabet C, Hubinger MD. 2008. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleracea* Mart.) powder produced by spray drying. *Journal of Food Engineering* 88 (3): 411-418.

Tran TH, Nguyen MH, Zabarar D, Vu LTT. 2008. Process development of Gac powder by using different enzymes and drying techniques. *Journal of Food Engineering* 85: 359–365.

Truong V, Bhandari BR, Adhikari B, Howes T. (2002). Physical ageing of amorphous fructose. *Journal of Food Science J. Food Sci.* 67: 3011–3018.

Törrönen R, Sarkkinen E, Karvonen H, Tapola N. 2008. Yhteenveto tieteellisestä näytöstä koskien mustikan, karpalon ja puolukan ravitsemus- ja terveysvaikutuksista. Oy Foodfiles Ltd ja ETTK, Kuopion yliopisto. Helsinki, Sitra.

Visti A, Viljakainen S, Laakso S. 2003. Preparation of fermentable lingonberry juice through removal of benzoic acid by *Saccharomyces cerevisiae* yeast. *Food Research International* 36: 597–602.

Vanamala J, Cobb G, Turner ND, Lupton JR, Yoo KS, Pike LM, Patil BS. 2005. Bioactive Compounds (Citrus paradise Cv. Rio Red) Respond Differently to postharvest irradiation, storage and freeze drying. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:3980-3985.

Wang J, Li YZ, Chen RR, Bao JY, Yang GM. 2007. Comparison of volatiles of banana powder dehydrated by vacuum belt drying, freeze-drying and air-drying. *Food Chemistry* 104 (4): 1516-1562.

Wang S, Langrish T. 2009. A review of process simulations and the use of additives in spray drying. *Food Research International* 42: 13–25.

Wei J, Ma F, Shi S, Qi X, Zhu X, Yuan J. 2010. Changes and postharvest regulation of activity and gene expression of enzymes related to cell wall degradation in ripening apple fruit. *Postharvest Biology and Technology*. 56 (2): 147-154.

Welti-Chanes J, Bermudez D, Valdez-Fragoso A, Mujica-Paz H, Alzamora SM. 2004. Principles of freeze-concentration and freeze-drying. Teoksessa: Hui YH, Cornillon P, Guerro Legaretta I, Lim MH, Murrell KD and Nip W-K. *Handbook of Frozen Foods*. 3 p. New York, USA: Marcel Dekker inc. s.13-24.

Werner SRL, Jim R. Jones JR, Paterson AHJ. 2007. Stickiness during drying of amorphous skin-forming solutions using a probe tack test. *Journal of Food Engineering* 86: 647–656.

Tietoa sumutuskuivausprosessista. Saatavilla: http://class.fst.ohio-state.edu/Dairy_Tech/14Spraydrying.htm [luettu: 5.5.2010].

Faasimuutokset. Saatavilla: <http://ylivieska.cop.fi/karip/kemia/wwwsivut/kp14/AINEEN%20LOMUODOT.htm> [luettu: 8.5.2010].

Pakkaskuivauslaitteiston kuva.

<http://www.blastcapsdrink.com/blog/wp-content/uploads/2009/10/freeze-drying-machine.gif> [luettu: 29.5.2010].

Tietoa sumutus-, pakkas-, ja valssikuivaimista. Saatavilla:

http://opetus.ruokatieto.fi/Suomeksi/Nuoret/Elintarviketeollisuus/Elintarvikkeiden_valmistus/Vihannekset/Pakka-sumutus-_ja_valssikuivaus [luettu: 4.11.2011]

Tietoa eri kuivausmenetelmistä ja niiden yhdistämisestä sumutus- sekä pakkaskuivaukseen. <http://www.geape.fi/nfi/cmsdoc.nsf/WebDoc/crl15p4ajb> [luettu: 4.11.2011]

Nauhakuivaimen toimintaperiaate.

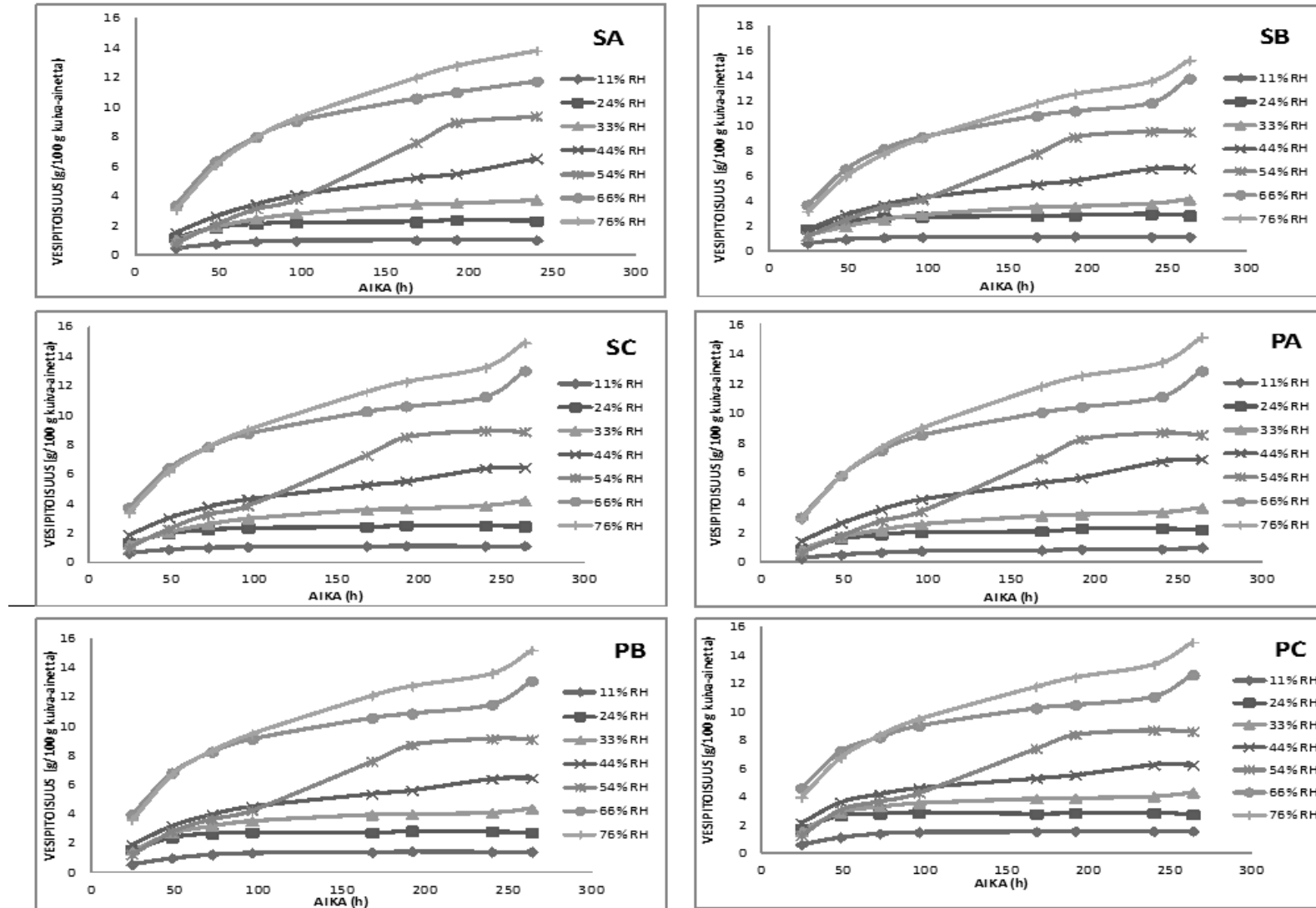
https://ciweb.chydenius.fi/project_files/HighBio%20projekti%20INFO/INFO%20HighBio%20F14.pdf
[luettu: 4.11.2011]

Sumutuskuvaimen sumutintyytit ja ultraäänisuutin. Saatavilla: <http://berliner-ultrasonics.org/uson-5.html> [luettu: 7.11.2011]

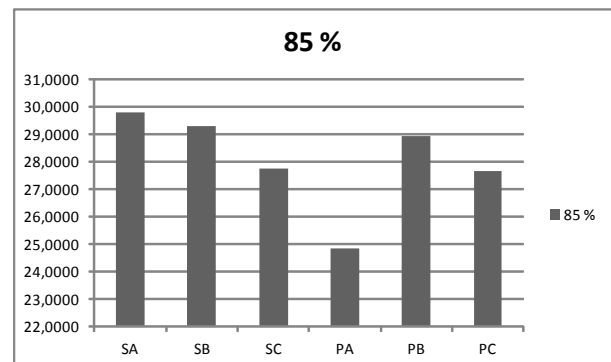
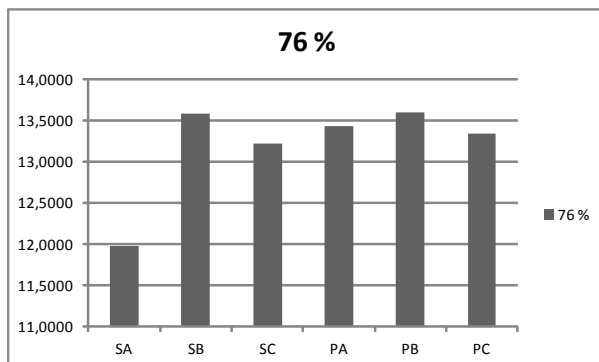
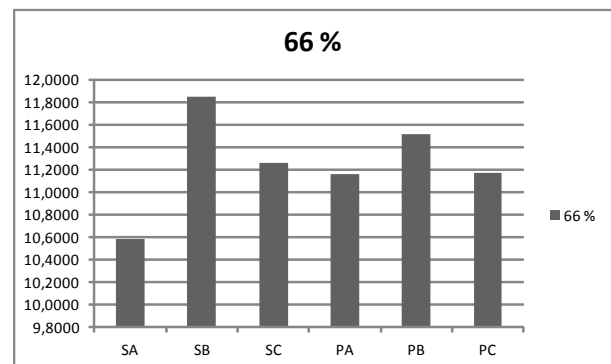
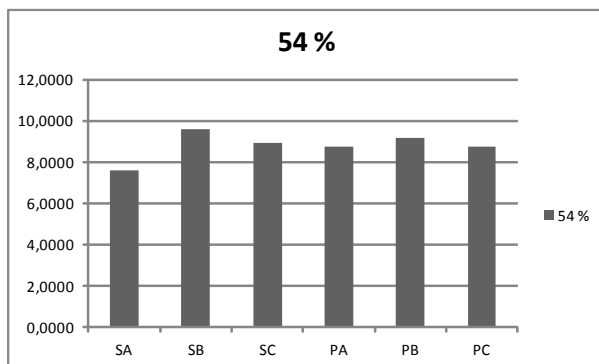
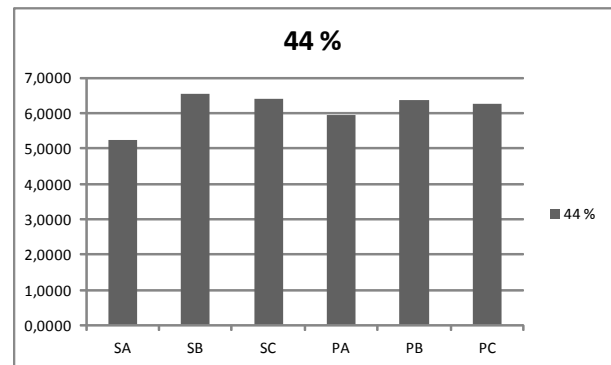
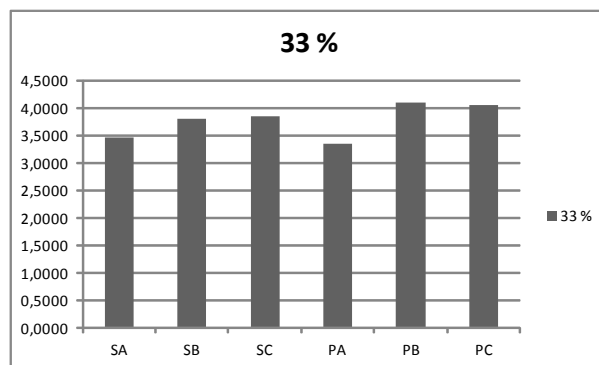
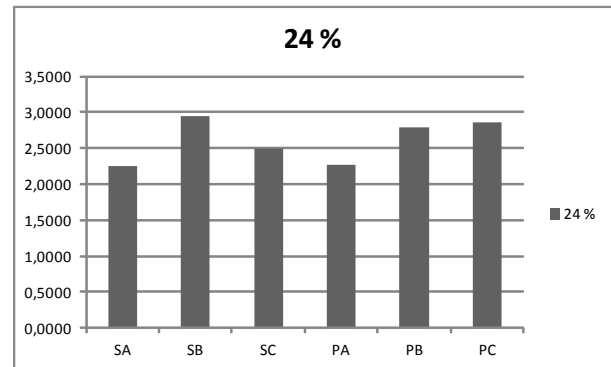
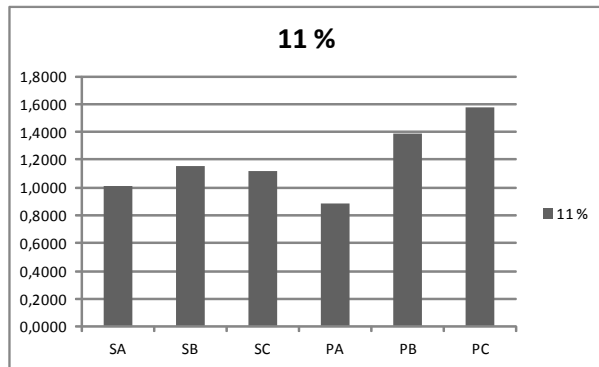
Hunajan koostumustietoa.

<http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/hyonteiskemiaa/Hunaja.htm> [luettu 27.11.2012]

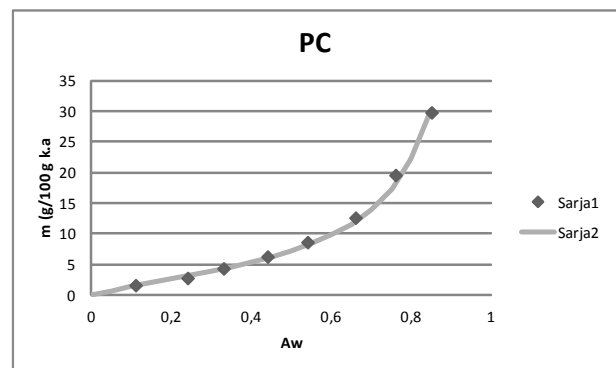
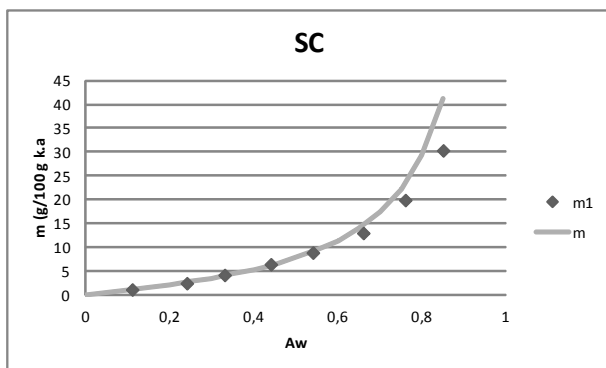
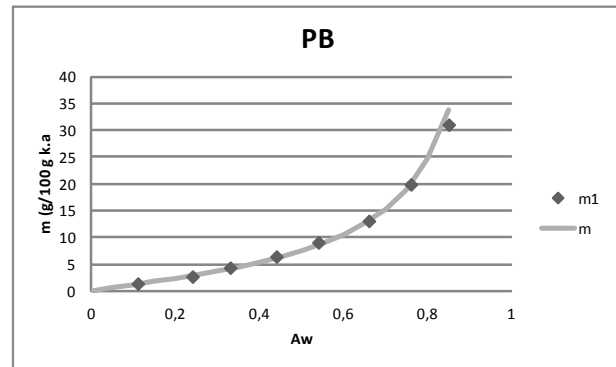
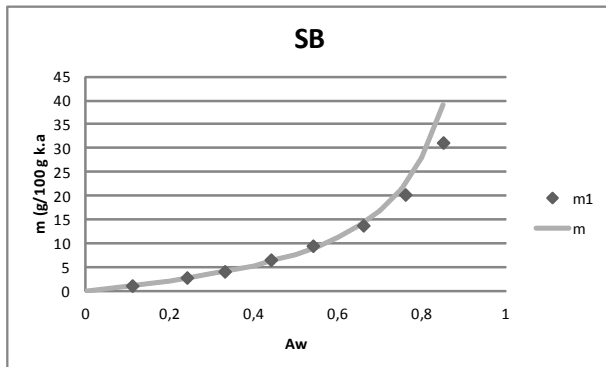
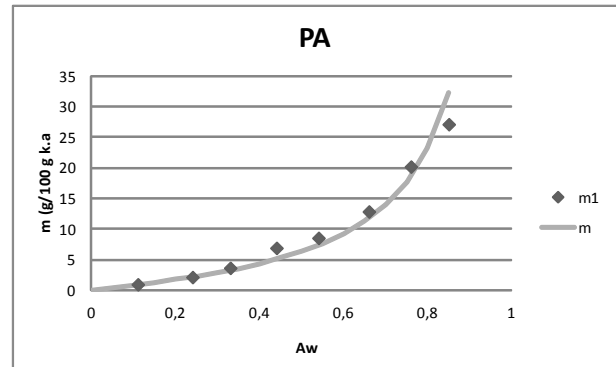
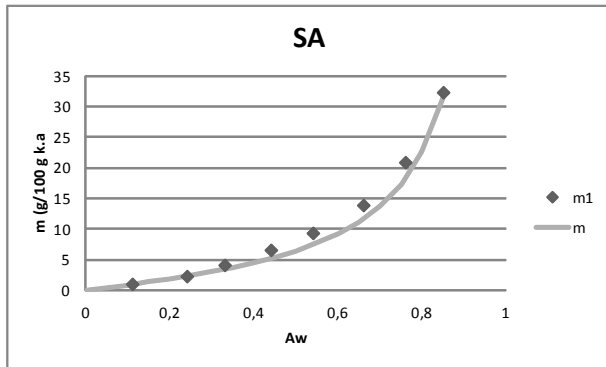
LIITE 1. Staattisen veden sorptiomäärityksen vesipitoisuuskeskiarvot.



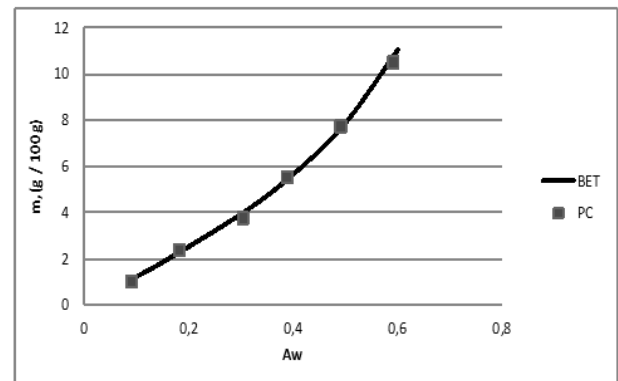
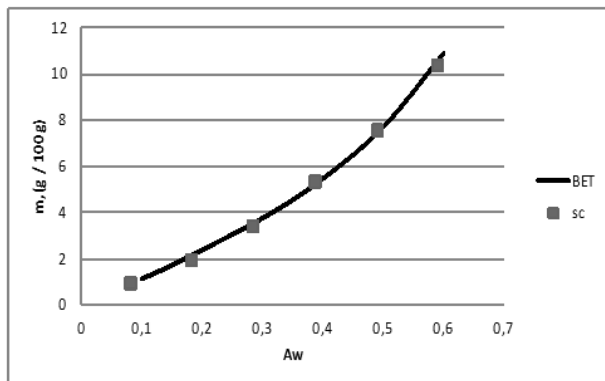
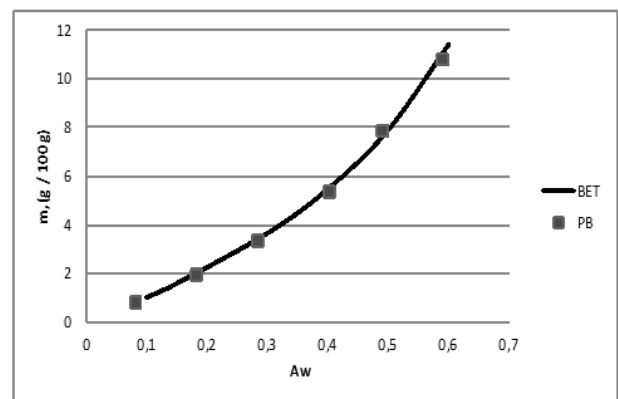
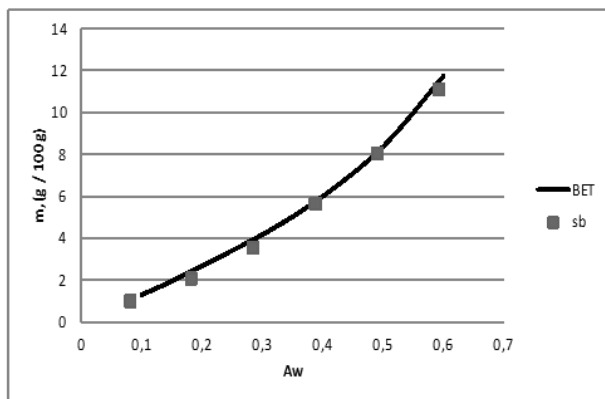
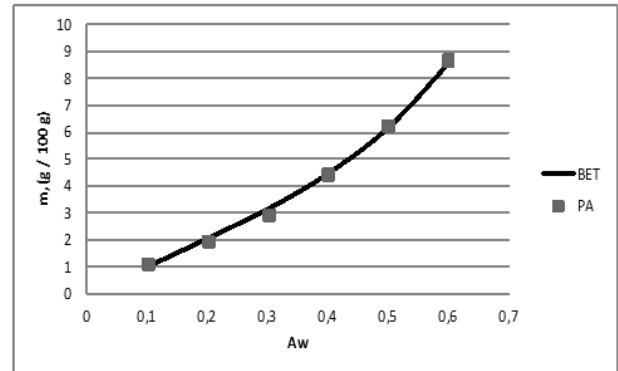
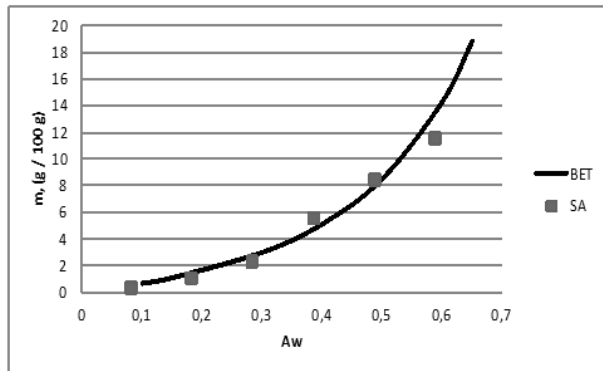
LIITE 2. Staattisen veden sorptiomäärityksen vesipitoisuuskeskiarvojen erot.



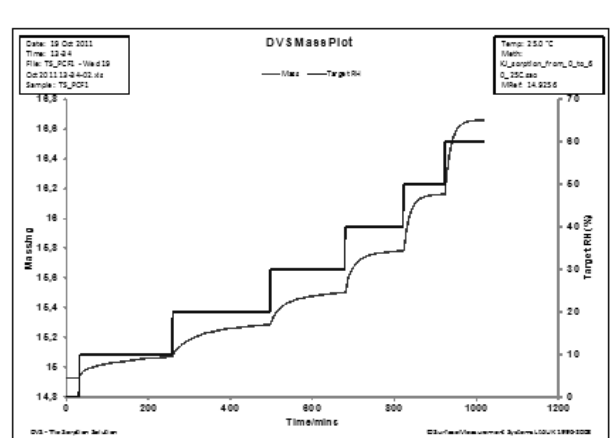
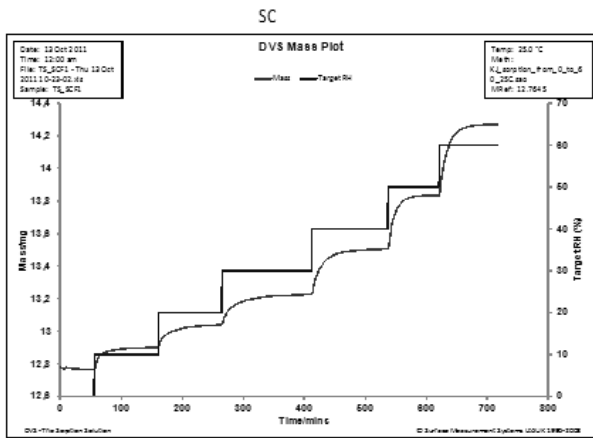
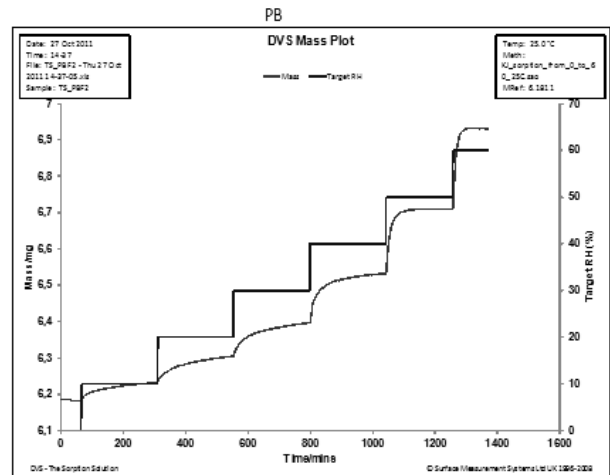
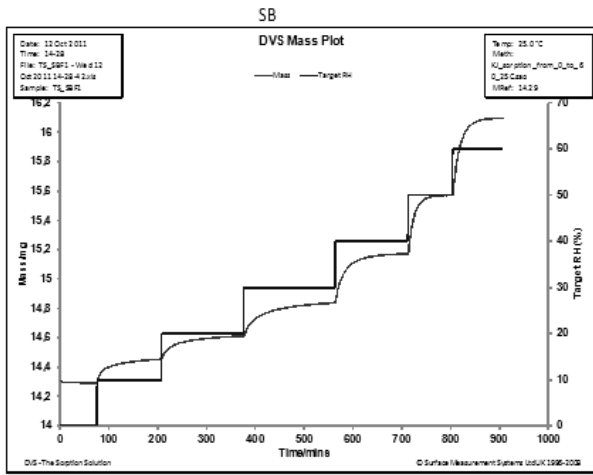
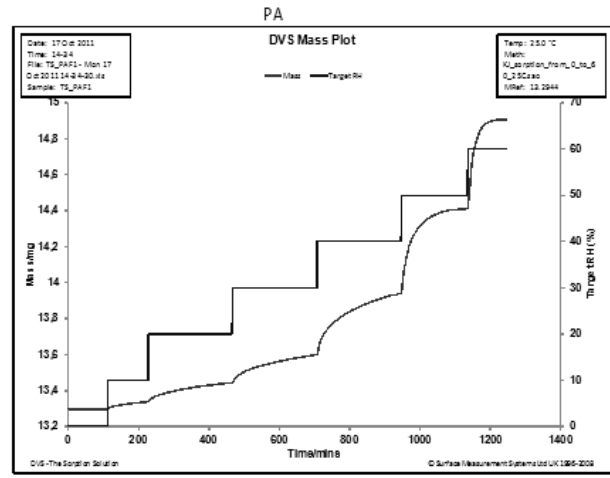
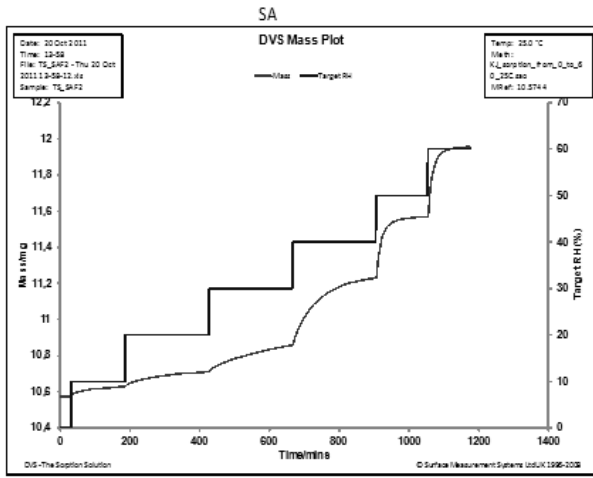
LIITE 3. Puolukkamehujen BE -sorptioisotermit (staattinen menetelmä).



LIITE 4. Puolukkamehujen BET-sorptioisotermit (dynaaminen menetelmä).



LIITE 5. DVS-laitteella mitattujen näytteiden massan ja suhteellisen kosteuden muutos ajan suhteen.



LIITE 6. Esimerkkejä DSC -laitteen termogrammeista.

