

Opinnäytetyö (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Elintarviketekniikka

2016

Janina Koivu

SAKEUTETTUJEN PUOLUKKAMEHUJEN REOLOGINEN TUTKIMUS



TURUN AMMATTIKORKEAKOULU
TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

OPINNÄYTETYÖ (AMK) | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Bio- ja elintarviketekniikka | Elintarviketekniikka

2016 | 39

Mika Jokinen ja Oskar Laaksonen

Janina Koivu

SAKEUTETTUJEN PUOLUKKAMEHUJEN REOLOGINEN TUTKIMUS

Opinnäytetyö tehtiin jatkona jo olemassa olevalle työlle, joka keskittyi enemmän puolukkamehun aistinvaraiseen arviointiin. Työn lähtökohtana oli tutkia kyseisten mehujen reologisia ominaisuuksia ja löytää mahdollisia korrelaatioita aistinvaraisten tulosten kanssa.

Mittauksilla selvitettiin erilaisten sakeutusaineiden vaikutusta 50 %:en puolukkamehun ominaisuuksiin. Sakeutusaineina toimivat pektiini, beetaglukaani, ksantaani, johanneksenleipäpuujauhe (carob) ja heraproteiini. Vaikutuksia mitattiin kolmessa eri lämpötilassa, joita olivat jääkaappilämpötila, huoneenlämpötila ja suunlämpötila. Mittaukset suoritettiin reometrillä, jolla suoritettiin neljä erilaista testiä, joista kaksi oli oskillaatiotestejä ja kaksi viskositeettitestejä.

Mittausten perusteella saatiin selville, että näytteet käyttäytyvät enemmän viskoelastisen kiinteän aineen tavoin. Tämä on ristiriidassa sen kanssa, että näytteet kuitenkin ovat nesteitä. Näytteillä onkin saattanut tapahtua faasiseparoitumista. Reologisia tuloksia aistinvaraisiin tuloksiin verratessa ei löytynyt huomattavaa korrelaatiota. Puolukkamehu oli tuloksissa arvioitu juoksevimmaksi, mutta reologiset tulokset eivät tätä tukeneet. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että hyytelömyisyys ja limaisuus liittyvät huonoon palautuvuuteen ja korkeaan elastiseen moduuliin.

ASIASANAT:

puolukkamehu, sakeutusaine, reologia, viskositeetti

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Biotechnology and Food Technology | Food Technology

2016 | 39

Mika Jokinen, Principal lecture; Oskar Laaksonen, Principal lecture

Janina Koivu

RHEOLOGICAL STUDY OF LINGONBERRY JUICE

The aim of this thesis was to study the rheological properties of lingonberry juices and to find some correlation with sensory analysis results, obtained during a previous study.

It was investigated how different thickeners influence the properties of 50 % lingonberry juice. Pectin, beta glucan, xanthan, carob and whey protein were used as thickeners in this study. The influences of these thickeners were measured in three different temperatures, i.e., fridge temperature, room temperature and mouth temperature. Four different measurements were performed using rheometer. Two of them were oscillation measurements and two of them were viscosity measurements.

It was found out that the samples behaved in the name of viscoelastic solid. This conflicts with the fact that the samples are liquid. Some phase separation may have occurred. Comparing the sensory analysis results to the rheological results, no considerable correlation was found. The lingonberry juice was seemed the most liquid in the sensory analysis but the rheology results did not support that. It can be concluded that jelliness and sliminess have something to do with poor reversibility and a high elastic module.

KEYWORDS:

lingonberry juice, thickener, rheology, viscosity

SISÄLTÖ

KÄYTETYT LYHENTEET	7
1 JOHDANTO	8
2 REOLOGIA	9
2.1 Viskositeetti	9
2.2 Newtoniset ja ei-newtoniset nesteet	10
2.2.1 Leikkausnopeudesta riippuvaiset nesteet	11
2.2.2 Leikkausajasta riippuvaiset nesteet	12
2.3 Viskoelastisuus	13
2.4 Aistinvarainen arviointi ja reologia	14
3 REOLOGISET MITTAUKSET	16
3.1 Mittauslaite	16
3.2 Oskillaatiomenetelmä	17
3.2.1 Amplitudimittaus	17
3.2.2 Taajuuspyyhkäisy	18
3.3 Rotaatiomenetelmä	18
3.3.1 Tiksotropiatesti	18
3.3.2 Hystereesialue-mittaus	19
4 SAKEUTUSAINEEET	20
4.1 Pektiini	20
4.2 Johanneksenleipäpuujauhe (carob)	20
4.3 Ksantaani	21
4.4 Beetaglukaani (β -glugaani)	21
4.5 Heraproteiini	22
5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT	23
5.1 Reologinen mittausmenetelmä	23
5.2 Työn suoritus	23
6 TULOKSET JA NIIDEN TULKINTA	27
6.1 Amplituditesti	27
6.2 Taajuuspyyhkäisy	27

6.3 Tikсотropiatesti	30
6.4 Hystereesialue -mittaus	32
6.5 Aistinvarainen arviointi	34
7 LOPPUPÄÄTELMÄT	36
LÄHTEET	37

LIITTEET

Liite 1. Reometrin tekniset tiedot	
Liite 2. Sakeutusaineiden määrät	
Liite 3. Taajuuspyyhkäisyn amplitudin arvot prosentteina	
Liite 4. Amplituditestin kuvaajia	
Liite 5. Hystereesialue –mittauksen kuvioita	
Liite 6. Tikсотropiatestin kuvioita	
Liite 7. Aistinvaraisen arvioinnin tulokset	

KUVAT

Kuva 1. Newtonin viskositeettimalli.	9
Kuva 2. Leikkausohenevien nesteiden (1) ja leikkauspaksunevien nesteiden (2) virtauskuvaajat. ⁴	11
Kuva 3. Plastisten nesteiden virtauskuvaajat. 1. Bingham-plastinen 2. Casson-plastinen. ⁵	12
Kuva 4. Tikсотtrooppisen- ja reopektisen nesteen virtauskuvaajat. ⁶	12
Kuva 5. Oskillaatiomittauksessa syntyvät sinikäyrät.	13
Kuva 6. Vaihekulman havainnointi.	14
Kuva 7. Anton Baar Modular Compact-reometri.	16
Kuva 8. Mittausmenetelmän mitat	17
Kuva 9. Mittausmenetelmän oikeanlainen ja vääränlainen täyttö. 1. Oikea määrä näytettä. 2. Liian vähän näytettä. 3. Liian paljon näytettä.	23

KUVIOT

Kuvio 1. Häviötekijät jääkaappilämpötilassa.	28
Kuvio 2. Häviötekijät huoneenlämpötilassa.	29
Kuvio 3. Häviötekijät suunlämpötilassa.	29
Kuvio 4. Hystereesialue –mittauksen kuvaajat jääkaappilämpötilassa.	33
Kuvio 5. Hystereesialue –mittauksen kuvaajat huoneenlämpötilassa.	33
Kuvio 6. Hystereesialue –mittauksen kuvaajat suunlämpötilassa.	34

TAULUKOT

Taulukko 1. Sakeutusaineiden määrät g/10 g 50 %:sta puolukkamehua.....	24
Taulukko 2. Amplitudimittauksen asetukset.	24
Taulukko 3. Taajuuspyyhkäisyasetukset.....	25
Taulukko 4. Tiksotropiatestin asetukset.	25
Taulukko 5. Hystereesialue -mittauksen asetukset taulukoituna.	26
Taulukko 6. Näytteiden palautuvuus 30 s:n, 60 s:n ja 120 s:n jälkeen lämpötilassa 6 °C. Viskositeetin yksikkönä käytettiin Pa · s ($\eta = \text{Pa} \cdot \text{s}$).....	31
Taulukko 7. Näytteiden palautuvuus 30 s:n, 60 s:n ja 120 s:n jälkeen lämpötilassa 20 °C. Viskositeetin yksikkönä käytettiin Pa · s ($\eta = \text{Pa} \cdot \text{s}$).....	31
Taulukko 8. Näytteiden palautuvuus 30 s:n, 60 s:n ja 120 s:n jälkeen lämpötilassa 37 °C. Viskositeetin yksikkönä käytettiin Pa · s ($\eta = \text{Pa} \cdot \text{s}$).....	32

KÄYTETYT LYHENTEET

Lyhenne	Lyhenteen selitys
BG	Beetagluteeni
G'	Varastomuuli eli elastinen moduuli
G''	häviömoduuli eli viskoottinen moduuli
LVE –alue	Lineaarinen viskoelastinen alue
tan δ	Häviötekijä

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön lähtökohtana oli tutkia puolukkamehun reologisia ominaisuuksia. Opinnäytetyö suoritettiin Turun AMK:n Biomateriaalit ja diagnostiikka - tutkimusryhmän ja Turun yliopiston biokemian laitoksen yhteistyönä. Opinnäytetyö oli jatkoa jo olemassa olevalle työlle, joka keskittyi enemmän puolukkamehun aistinvaraiseen arviointiin. Työn lähtökohtana oli tutkia kyseisten mehujen reologisia ominaisuuksia ja löytää mahdollisia korrelaatioita aistinvaraisten tulosten kanssa.

Mittauksissa selvitettiin erilaisten sakeutusaineiden vaikutusta 50 %:n puolukkamehun ominaisuuksiin. Sakeutusaineina toimivat pektiini, beetaglukaani, ksantaani, johanneksenleipäpuujauhe (carob) ja heraproteiini. Näytteet mitattiin kolmessa eri lämpötilassa, joita olivat jääkaappilämpötila (6 °C), huoneenlämpötila (20 °C) ja suunlämpötila (37 °C).

Reologian avulla tutkitaan aineiden virtausominaisuuksia ja viskoelastisuutta. Reologisten ominaisuuksien tiedetään vaikuttavan myös aistinvaraiseen arviointiin, esimerkiksi suutuntumaan. Mittauksissa käytettiin reometrinä Anton Baar Modular Compact -reometriä.

Näytteinä käytettävät puolukkamehut ovat ulkomuodoltaan nesteitä, mutta leikkausohenteisille nesteille on tyypillistä, että niillä on myös kiinteän aineen ominaisuuksia. Työssä tutkittiin reologisia mittauksia apuna käyttäen erilaisten sakeutusaineiden vaikutusta puolukkamehuun, jonka jälkeen tuloksia verrattiin aistinvaraisen tutkimuksen tuloksiin.

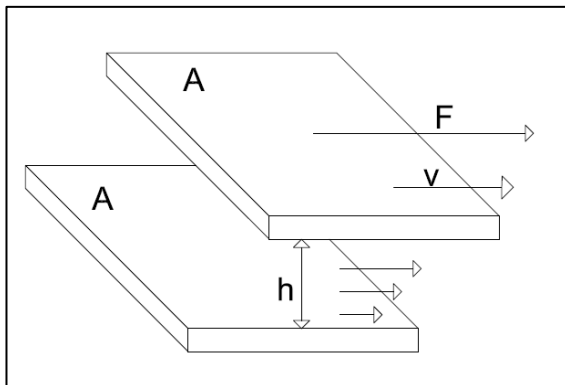
2 REOLOGIA

Reologia on tiede, joka tutkii aineen virtaus- ja muodonmuutosominaisuuksia. Aineella on käytännössä neljä eri perusominaisuutta: viskoosinen, elastinen, plastinen ja viskoelastinen. Ominaisuuksien ilmentymiseen vaikuttaa käytetty voima ja tarkastelu-aika. Viskoosinen neste virtaa tasolla kunnes pintajännitys pysäyttää sen liikkeen. Kiinteillä aineilla on elastisia ominaisuuksia ja elastinen aine kimpoaa takaisin, kun se osuu tasoon. Plastinen aine muotoutuu kynnyksensä mukaan. Viskoelastisilla aineilla on sekä viskoosisia että elastisia ominaisuuksia, aine voi ensin vastata rasitukseen elastisesti ja sen jälkeen virrata kuin neste.¹

2.1 Viskositeetti

Viskositeetilla kuvataan nesteen tai kaasun sisäistä kitkaa, joka vastustaa hiukkasten liikettä toisiinsa nähden. Viskositeetti on riippuvainen lämpötilasta ja paineesta. Alhaisen viskositeetin neste on esimerkiksi vesi ja korkean viskositeetin esimerkkinä voidaan pitää hunajaa.^{7,8}

Viskositeettia voidaan tarkastella Newtonin viskositeettimallin avulla (kuva 1), jossa on kaksi yhdensuuntaista tasoa, joiden välissä on nestettä. Nesteen viskositeetti on η . Levyjen pinta-ala on A ja tasojen etäisyys toisistaan on h . Levyyn kohdistetaan voima F , jolloin se liikkuu nopeudella v .^{7,8}



Kuva 1. Newtonin viskositeettimalli.

Leikkausjännitys τ saadaan voiman suhteesta pinta-alaan. Leikkausjännityksen yksikkö on Pascal (Pa).

$$\tau = \frac{F}{A}$$

Leikkausnopeus γ on levyjen välisen nopeuden suhde levyjen väliseen etäisyyteen. Leikkausnopeuden yksikkö on 1/s.

$$\gamma = \frac{v}{h}$$

Viskositeetin η yhtälö voidaan tällöin kirjoittaa seuraavaan muotoon:

$$\frac{F}{A} = \frac{v}{h} \cdot \eta \Rightarrow \eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

Viskositeetin yksikkö on Pa·s. ^{7,8}

2.2 Newtoniset ja ei-newtoniset nesteet

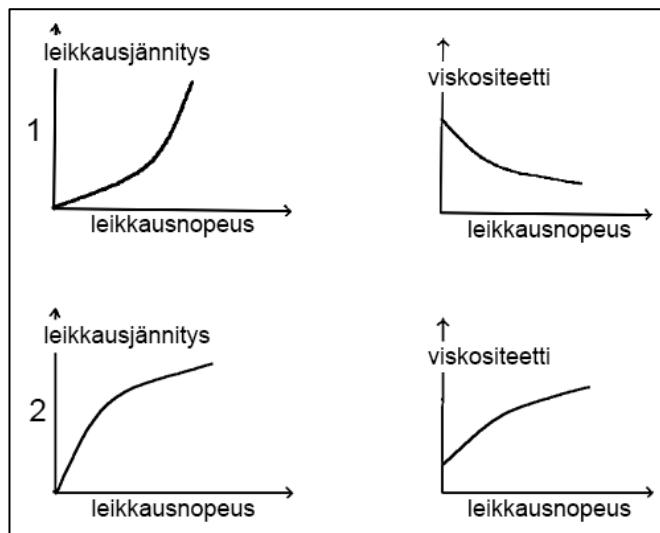
Newton aikoinaan oletti, että aineen viskositeetti on vakio, jolloin viskositeetti olisi riippumaton leikkausnopeudesta ja -ajasta. Tällöin viskositeetti pysyy samana rasituksen tasosta riippumatta. Tällaisia nesteitä kutsutaan newtonisiksi nesteiksi. Mikään neste ei ole täysin newtoninen, mutta hyvin lähellä sitä ovat esimerkiksi vesi, öljyt ja orgaaniset liuottimet.

Useimmat nesteet eivät kuitenkaan noudata newtonin viskositeettimallia, näitä nesteitä kutsutaan ei-newtonisiksi nesteiksi. Näiden nesteiden viskositeetti on riippuvainen leikkausnopeudesta ja -ajasta. Ei-newtoniset nesteet voidaan jakaa tämän perusteella kahteen eri ryhmään. ^{2,3}

2.2.1 Leikkausnopeudesta riippuvaiset nesteet

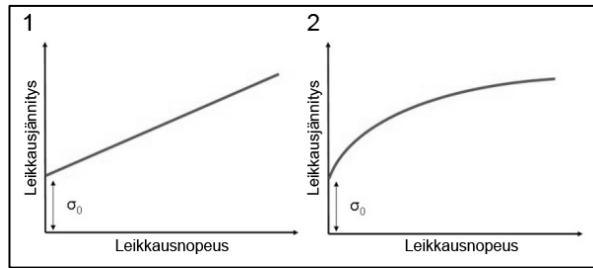
Leikkausnopeudesta riippuvaiset nesteet jaotellaan vielä kolmeen osaan: leikkausohenevat eli pseudoplastiset nesteet, leikkauspaksunevat eli dilatantit nesteet ja plastiset nesteet.

Leikkausohenevien nesteiden viskositeetti laskee, kun leikkausnopeus kasvaa. Leikkausjännitys puolestaan kasvaa leikkausnopeuden kasvaessa (kuva 2). Leikkauspaksunevien nesteiden viskositeetti päinvastaisesti kasvaa, kun leikkausnopeus kasvaa ja leikkausjännitys pienenee leikkausnopeuden kasvaessa. (kuva 2).^{2,3}



Kuva 2. Leikkausohenevien nesteiden (1) ja leikkauspaksunevien nesteiden (2) virtauskuvaajat.⁴

Plastisilla nesteillä on muodonmuutoksen raja, myötöraja, jolloin se käyttäytyy kuin kiinteä aine, kunnes siihen kohdistuu myötörajaa ylittävä voima. Tämän jälkeen neste alkaa virrata. Plastisia nesteitä on kahdenlaisia: binghamplastinen ja Casson-plastinen (kuva 3).^{2,3}

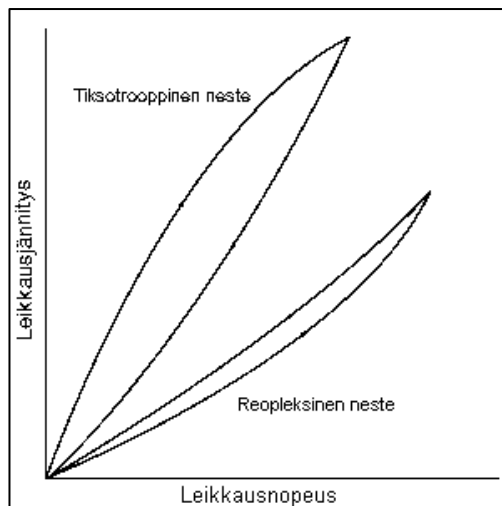


Kuva 3. Plastisten nesteiden virtauskuvaajat. 1. Bingham-plastinen 2. Casson-plastinen. ⁵

Bingham-plastisella nesteellä on lineaarinen riippuvuus leikkausvoimaan ja –nopeuteen virtauskynnyksen σ_0 jälkeen. Casson-plastinen neste käyttäytyy leikkauksenohenevasti virtauskynnyksen σ_0 jälkeen. ^{2,3}

2.2.2 Leikkauksajasta riippuvaiset nesteet

Leikkauksajasta riippuvaiset nesteet jaotellaan kahteen osaan: tiksotrooppiset ja reopektiset nesteet (kuva 4).



Kuva 4. Tiksotrooppisen- ja reopektisen nesteen virtauskuvaajat. ⁶

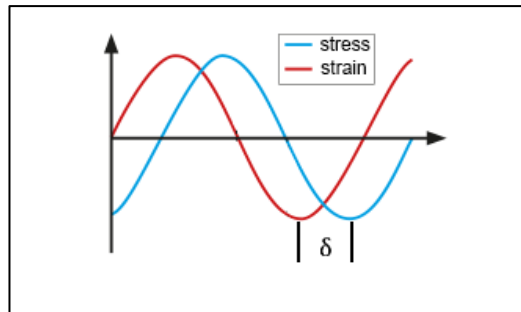
Tiksotrooppinen neste ohenee, kun leikkauksenopeus pidetään vakiona. Leikkauksen loputtua, tiksotrooppisen nesteen viskositeetti palautuu hiljalleen. Huna-

jaa voidaan pitää esimerkkinä tiksotrooppisesta nesteestä. Hunaja ohenee, kun sitä sekoitetaan, mutta viskositeetti palautuu hiljalleen sekoituksen loputtua.

Reopektinen neste toimii päinvastaisesti kuin tiksotrooppinen neste. Neste paksunee, kun leikkausnopeus pidetään vakiona. Leikkauksen loputtua neste palaa alkuperäiseen muotoonsa. Reopektinen neste on melko harvinainen.⁶

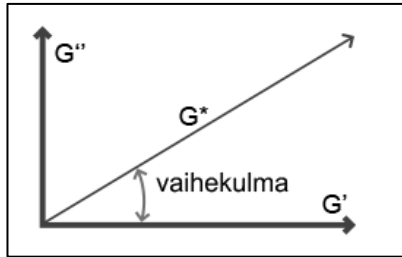
2.3 Viskoelastisuus

Aineella voi olla elastisia eli kiinteiden aineiden ominaisuuksia sekä viskoosisia eli nestemäisten aineiden ominaisuuksia. Aine, jolla on molempia ominaisuuksia, kutsutaan viskoelastiseksi. Puhtaasti elastinen aine saavuttaa välittömästi muodonmuutoksen, kun siihen kohdistetaan jännitys. Jännityksen poistuttua puhtaasti elastinen aine palautuu tilaan ennen jännitystä. Puhtaasti viskoosinen aine muotoutuu koko ajan, kunnes jännitys poistetaan. Jännityksen poistuttua viskoosiseen aineeseen jää palautumaton muodonmuutos.^{9,10}



Kuva 5. Oskillaatiomittauksessa syntyvät sinikäyrät.

Viskoelastisuutta voidaan mitata oskillaatiomittauksilla. Oskillaatiomittauksissa näytteeseen ohjataan oskilloiva rasitus (Kuva 5). Kuvasta voidaan havaita vaihekulma δ eli rasituksen (stress) ja amplitudin (strain) vaihe-ero.^{31,32}



Kuva 6. Vaihekulman havainnointi.

Vaihekulma näyttää sen, kuinka kiinteä tai nestemäinen näyte on (kuva 6). Nestemäisellä näytteellä vaihekulma on 90 astetta ja kiinteällä aineella 0 astetta. Viskoelastinen aine on näiden kahden välissä, 0-90 astetta. Vaihekulman avulla saadaan laskettua häviötekijä, $\tan \delta$, joka kuvaa viskoottisen ja elastisen moduulin suhdetta ($\tan \delta = G''/G'$).^{31,32}

2.4 Aistinvarainen arviointi ja reologia

Reologiaa ja aistinvaraista arviointia voidaan molempia käyttää hyväksi tuotteen laatua ja rakennetta tarkasteltaessa. Aistinvarainen arviointi perustuu tuotteen aistittavaan laatuun, josta vastaa ihmisen aistit, kuten näkö, maku, tunto, haju ja kuulo. Ihminen tuntee kielen eri osissa viisi perusmakua makean, suolaisen, karvaan, happaman ja umamin. Makuaistimukseen vaikuttavat näiden perusmakujen lisäksi ruoan rakenne, haju, lämpötila sekä näläntunne.¹¹

Reologiset mittaukset antavat paremman käsityksen näytteen sisäisestä rakenteesta, sekä antavat paremman ymmärryksen näytteen käyttäytymisestä erilaisissa sovelluksissa ja lopullisessa näytteen käyttötarkoituksessa.

Yksi ensimmäisistä aistittavista asioista tuotteessa yleensä on sen ulkonäkö. Ulkonäöllisesti voimme esimerkiksi nähdä, miten neste virtaa putkista ulos. Reologian avulla voimme tutkia tuotteiden virtausominaisuuksia enemmänkin. Tämä on hyödyllistä esimerkiksi teollisuudessa, jossa tarvitaan tietoa siitä, miten tuote käyttäytyy pumppauksessa tai putkistoissa. Toisena asiana on elintarvikkeen suutuntuma, johon vaikuttaa elintarvikkeen rakenne. Miten tuote esi-

merkiksi hajoaa suussa. Reologian avulla saamme enemmän tietoa tuotteen sisäisestä rakenteesta, jolloin voimme ennustaa tuotteen käyttäytymistä suussa.^{12,13} On myös huomattu, että voimakkaampi ei-newtoninen käyttäytyminen laskee makuaistimusta. Tämä voi olla seurausta siitä, että kielen pinnalla olevat makunystyrät olisivat pääasiallisesti vastuussa makuaistimuksesta.¹³

3 REOLOGISET MITTAUKSET

3.1 Mittauslaite

Mittaukset suoritettiin käyttämällä Anton Paar Modular Compact-reometriä (MCR 102). Reometrin tekniset tiedot on lueteltu liitteessä 1. Mittapäänä mittauksissa toimi CP 50-1.¹⁴

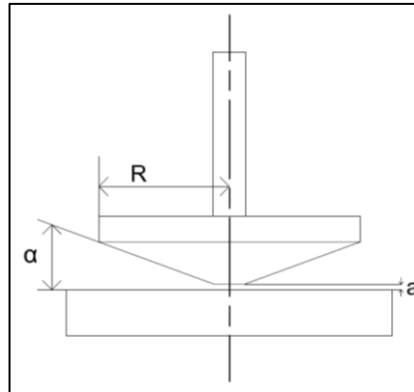


Kuva 7. Anton Paar Modular Compact-reometri.

Mittauksissa oli käytössä kartio – levy (cone-and-plate) – mittausmenetelmä, joka rakentuu kartionmallisesta mittauspäästä (cone), joka on mittauksissa liikkuva osa ja kiinteästä pyöreän mallisesta levystä (plate) alapuolella.

Mittausmenetelmän mitat muodostuvat seuraavista parametreista (kuva 8):

- Säde $R = 50 \text{ mm}$
- Kallistuskulma $\alpha = 0,997^\circ$
- Etäisyys levystä $a = 0,101 \text{ mm}$.



Kuva 8. Mittausmenetelmän mitat

Mittausmenetelmä on monissa tapauksissa ideaalinen valinta, koska sen avulla saadaan samanlaiset mittausolosuhteet koko näytteen alueelle. Lisäksi mittapää ja alusta on helppo puhdistaa, tarvittava näytemäärä on hyvin pieni sekä lämpötila saadaan nopeasti tasapainotettua koko näytteen alueella. ^{15,16}

Mittausmenetelmällä on myös huonot puolensa ja niistä suurin on rajallinen partikkelikoko. Liian isot partikkelit näytteessä estävät partikkelien liikkeen, joka taas vaikuttaa muodostus- ja virtausominaisuuksiin. Suurilla leikkausnopeuksilla näyte saattaa karata mittauskohdasta ja mittauksen aikana näyte voi kuivua. ^{15,16}

3.2 Oskillaatiomenetelmä

Oskillaatiomittauksissa mittapää tekee pientä värähtelevää liikettä. Sitä voidaan käyttää mittaamaan sekä näytteen elastisia että viskoosisia ominaisuuksia. Oskillaatiomittaukset tulisi suorittaa lineaarisella viskoelastisella alueella, jossa näytteen muodonmuutos on häviävän pieni. ¹

3.2.1 Amplitudimittaus

Amplitudimittaus on oskillaatiomittaus, jota käytetään pääsääntöisesti määrittämään näytteen lineaarinen viskoelastinen alue. Amplituditestissä taajuus ja

lämpötila pidetään koko testin ajan samana, mutta amplitudi on muuttuva parametri. Sitä voidaan käyttää myös määrittämään myötö- ja virtausraja. ^{1,17}

3.2.2 Taajuuspyyhkäisy

Taajuuspyyhkäisy suoritetaan myös oskillaatiomenetelmällä. Mittaus suoritetaan usealla eri taajuudella, mutta amplitudi ja lämpötila pidetään vakiona. Mittauksissa tarvitaan amplitudimittauksessa määritettyä lineaarista viskoelastista aluetta. Mittaus tulisi suorittaa tällä alueella, koska silloin näytteen muodonmuutosta ei juuri tapahdu. Taajuuspyyhkäisystä saatavat käyrät antavat hyvän reologisen käsityksen siitä, miten tuote käyttäytyy säilytyksessä ja erilaisissa käytännön sovelluksissa. ^{1,17}

Mittauksista syntyy kuvaaja, josta voidaan havaita varastomoduli (G') eli elastinen moduuli sekä häviömoduuli (G'') eli viskoosimoduuli sekä kompleksiviskositeetti. Varastomoduuli kuvaa näytteen elastista käyttäytymistä. Varastomoduuli ilmoittaa sen energian määrän, joka näytteeseen on varastoitunut mittauksen aikana. Mittauksen jälkeen tämä energia käytetään näytteen palautumiseen. Häviömoduuli kuvaa näytteen viskoosista käyttäytymistä. Häviömoduuli ilmoittaa sen energian määrän, joka käytetään mittauksen aikana. ¹⁸

3.3 Rotaatiomenetelmä

Rotaatiomittauksissa mittapää pyörii akselinsa ympäri. Mitä kovempaa mittapää pyörii oman akselinsa ympäri, sitä suuremmalle leikkausnopeudelle näyte altistetaan. Rotaatiomenetelmää käytetään mittamaan näytteen viskositeettia. Rotaatiomenetelmää käytettiin tiksotropiatestissä ja hystereesialue- mittauksessa.

3.3.1 Tiksotropiatesti

Reologiassa tiksotropialla tarkoitetaan aineen rakenteellista muuttumista mekaanisen rasituksen alla. Mittaukset voidaan suorittaa kokonaan rotaatiomene-

telmällä tai testin voi suorittaa myös kokonaan tai osittain oskillaatiomenetelmällä. Tiksotropitestissä näyte altistetaan hetkellisesti kovalle rasitukselle ja seurataan sen palautumista alkuperäiseen muotoonsa rasituksen loputtua.¹

Testi koostuu kolmesta erilaisesta vaiheesta, joista ensimmäistä voidaan pitää vertailuarvona kolmannelle vaiheelle. Ensimmäisessä vaiheessa leikkausnopeus pidetään alhaisena ja viskositeetti pyritään pitämään mahdollisimman tasaisena. Toisessa vaiheessa näyte altistetaan korkealle leikkausnopeudelle. Korkealla leikkausnopeudella pyritään rikkomaan näytteen sisäinen rakenne. Kolmannessa vaiheessa leikkausnopeus lasketaan takaisin ensimmäisen vaiheen tasolle ja seurataan aineen palautumista alkuperäiseen muotoonsa.^{1,19}

3.3.2 Hystereesialue-mittaus

Hystereesialue -mittaus suoritetaan rotaatiomenetelmällä. Mittaus sisältää kolme erilaista vaihetta, joilla pyritään mallintamaan näytteen tiksotrooppista ja reopektista käyttäytymistä. Näytteellä on tiksotrooppisia ominaisuuksia, jos näytteen viskositeetti laskee leikkausnopeuden kasvaessa. Reopektinen näyte toimii päinvastoin.¹⁹

Hystereesialue-mittaus sisältää kolme vaihetta, jolloin ensimmäisessä vaiheessa leikkausnopeus nostetaan minimiarvosta maksimiarvoon tasaisin välein. Toisessa vaiheessa leikkausnopeus pidetään tasaisena hetken aikaa. Kolmannessa vaiheessa leikkausnopeus lasketaan taas maksimiarvosta minimiarvoon tasaisin välein. Tällöin mittaus muodostaa ylös- ja alaspäin menevät virtauskäyrät, joiden väliin jäävää aluetta kutsutaan hystereesialueeksi.^{19,20,21}

Mitä isompi käyrien väliin jäävä alue on, sitä enemmän näyte osoittaa tiksotrooppista tai reopektista käyttäytymistä. Hystereesialueen suuruus on riippuvainen myös näytteeseen kohdistuvan rasituksen kestosta, leikkausnopeuden kasvun ja laskun suuruudesta sekä näytteen kinemaattisesta historiasta.^{20,21}

4 SAKEUTUSAINEEET

Sakeuttamisaineiden tarkoituksena on nostaa nesteiden viskositeettia kuitenkin muuttamatta rakennetta huomattavasti. Sakeuttamisaineita käytetään usein konsentraatiolla 0,25-0,50 m-%. Monia sakeuttamisaineita saadaan kasveista ja merileivistä. Toiset tehdään kemiallisella muuntelulla tai fermentoimalla, kuten ksantaani. Sakeuttamisaineina tässä työssä käytettiin pektiiniä, heraproteiinia, kahta eri vahvuista beetaglukaania, Carobia sekä ksantaania.

4.1 Pekiini

Pekiini on suurimolekyylinen hiilihydraatti, jota esiintyy kasvien soluseinissä ja sillä on hyödyttäviä ominaisuuksia. Pekiinin ominaisuuksiin kuuluu, että viskositeetti pektiiniliuoksissa laskee, mitä enemmän lämpötilaa nostetaan.²² Pekiiniä esiintyy luonnostaan puolikypsissä hedelmissä ja marjoissa, kuten puolukoissa, herukoissa, karpaloissa, karviaismarjoissa, vadelmissa, pihlajanmarjoissa ja happamissa omenissa. Pekiiniä käytetään yleisesti hillojen, hyytelöiden ja marmeladien valmistuksessa.²³

4.2 Johanneksenleipäpuujauhe (carob)

Johanneksenleipäpuujauhe, joka tunnetaan myös toiselta nimeltään carob, on johanneksen leipäpuun siemenistä valmistettua jauhetta. Johanneksenleipäpuu (*Ceratonia siliqua*) on hernekasveihin kuuluva kasvi. Carob muodostuu hyvinkin pitkistä ja jäykistä hiilihydraattiketjuista, jotka antavat liuotettuna suhteellisen korkean viskositeetin. Carob on osittain liukenevaa kylmiin liuoksiin, mutta vaatii kuumennuksen (yli 85 °C) liuetakseen kokonaan.²⁵ Tutkimusten mukaan lämpötilan noustessa Carobliuoksen viskositeetti laskee. Carobilla on suhteellisen laaja pH-alue, jossa sen pitäisi pysyä stabiilina (4-9). Jauhetta käytetään sakeuttamis- ja stabilointiaineena elintarviketeollisuudessa. Jauhetta voidaan käyttää muun muassa leivonnassa ja jäätelöiden valmistuksessa. Sitä käytetään

harvoin sellaisenaan ja useimmin sitä yhdistetään esimerkiksi ksantaanin kanssa.^{23,24}

4.3 Ksantaani

Ksantaanin voi valmistaa bakteerien avulla fermentoimalla, esimerkiksi bakteerista nimeltä *Xanthomonas Campestris*. Ksantaani ei tarvitse kuumennusta hyytyäkseen, joten sitä voidaan käyttää niin kylmiin kuin lämpimiinkin sovelluksiin. Ksantaani ei ole herkkä lämpötilan muutoksille, viskositeetissä ei ole selviä näkyviä muutoksia lämpötilan vaihdellessa 0 ° - 100 °C välillä.^{23,26}

Ksantaani sopii hyvin vesipohjaisiin dispersioihin, kuten suspensioihin ja emulsioihin. Ksantaanin vähäiset viskositeetin vaihtelut eri lämpötiloissa tekevät siitä oivallisen käytettäväksi esimerkiksi salaattinkastikkeissa, joiden pitää käyttäytyä samoin niin huoneen- kuin jääkaappilämpötilassakin. Ksantaania ei tarvita suuria määriä, jotta sen vaikutus on jo nähtävissä.^{23,26}

4.4 Beetaglukaani (β-glugaani)

Beetaglukaani on pitkäketjuinen hiilihydraatti, jota löytyy luonnostaan useista ruuista, kuten kaurasta, ohrasta ja joistain sienistä, sekä hiivoista. Beetaglukaani toimii luonnollisena sakeuttajana muun muassa jogurteissa ja hedelmämehuissa. Se muodostaa hyvin viskoosisen liuoksen jo pienillä pitoisuuksilla. Viskositeetti on kuitenkin riippuvainen pitoisuudesta, liukoisuudesta ja molekyyli-painosta. Beetaglukaani saattaa aiheuttaa tuotteeseen makumuutoksia sekä hyvinkin limamaisen rakenteen, varsinkin silloin, kun sitä on suhteessa paljon. Kuumennus tekee beetaglukaanista liukoisempaa ja parantaa sen fysiologista tehoa. Tutkimukset osoittavatkin, että beetaglukaanilla saattaa olla terveysvaikutuksia, esimerkiksi diabeteksen ehkäisyssä.^{27,28}

4.5 Heraproteiini

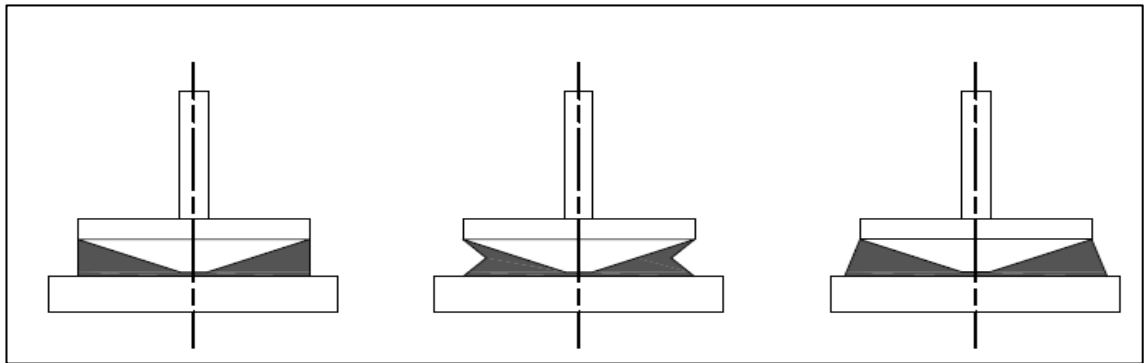
Heraproteiinia syntyy juustonvalmistuksen sivutuotteena ja sitä käytetään laajasti elintarviketeollisuudessa sen ravitsemuksellisten arvojen takia. Heraproteiini on hyvin liukenevaa riippumatta pH:sta, lämpötilasta, proteiinikonsentraatiosta tai ionikonsentraatiosta. Se ei aiheuta makumuutoksia elintarvikkeisiin ja sitä voidaan käyttää vaikka maitotuotteissa ja leivonnassa. Liuoksessa heraproteiinin rakenne alkaa hajota ja muodostaa aggregaatteja, jonka seurauksena viskositeetti kasvaa. Tällä on myös vaikutusta suutuntumaan sekä rakentamiseen.^{29,30}

5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

5.1 Reologinen mittausmenetelmä

Mittaukset tehtiin käyttämällä Anton Baar Modular Compact-reometriä. Mittausmenetelmänä toimi kartio – levy (cone-and-plate) –mittausmenetelmä.

Mittaukset suoritettiin laittamalla sopiva määrä näytettä mittapään ja alustan väliin (Kuva 9). Näytteen tulee juuri täyttää alustan ja mittapään muodostavan alueen. Liian suuri tai liian pieni näytteen määrä voi johtaa vääränlaisiin tuloksiin, joko liian suurin tai pieniin tuloksiin.



Kuva 9. Mittausmenetelmän oikeanlainen ja vääränlainen täyttö. 1. Oikea määrä näytettä. 2. Liian vähän näytettä. 3. Liian paljon näytettä.

5.2 Työn suoritus

Mittauksia varten valmistettiin 50 %:sta puolukkamehua. Puolukkamehu valmistettiin sekoittamalla pakastetuista puolukoista puristettu mehu veteen. Liuos sisälsi puolet vettä ja puolet puristettua puolukkamehua. Puolukkamehun sekaan sekoitettiin erilaisia sakeutusaineita eri suhteilla (taulukko 1). Sakeutusaineita olivat Pektiini, ksantaani, carob, heraproteiini sekä alhaisen molekyylipainon beetaglukaani (28) ja korkeanmolekyylipainon beetaglukaani (50).

Taulukko 1. Sakeutusaineiden määrät g/10 g 50 %:sta puolukkamehua

Sakeutusaine	Määrä g / 10 g
Pektiini	0,1 g
Ksantaani	0,01 g
Beetagluteeni 28	0,2 g
Beetagluteeni 50	0,2 g
Carob	0,1 g
Heraproteiini	0,05 g

Näytteitä mitattiin kolmessa eri lämpötilassa 6 °C, 20 °C ja 37 °C. Näillä pyrittiin mallintamaan näytteen käyttäytymistä jääkaappilämpötilassa, huoneenlämpötilassa sekä suunlämpötilassa. Kaikissa mittauksissa lämpötila pidettiin aina vakiona.

Ensimmäisenä kaikille näytteille suoritettiin amplitudimittaus. Amplitudimittauksen pääsääntöisenä tarkoituksena oli määrittää näytteen lineaarinen viskoelastinen alue (LVE), jota käytettiin hyödyksi muissa oskillaatiomittauksissa. Amplitudimittauksessa taajuus pidettiin koko mittauksen ajan samana (10 rad/s). Mittauksessa venymä eli amplitudi vaihteli 0,01:stä 100:aan. Mittauspisteitä mittauksen aikana oli 21 kappaletta. (Taulukko 2).

Taulukko 2. Amplitudimittauksen asetukset.

Mitattava arvo	Arvo
Mittauspisteiden LKM (kpl)	21
Kierrostaajuus (rad/s)	10
Amplitudi (%)	0,01...100

Amplitudimittauksen jälkeen näytteille voitiin suorittaa taajuuspyyhkäisy. Taajuuspyyhkäisyssä taajuus oli muuttuva parametri, jolloin taajuus pieneni koko

mittauksen ajan. Mittauspisteitä oli 16 kappaletta koko mittauksen aikana. (Taulukko 3).

Taulukko 3. Taajuuspyyhkäisyasetukset.

Mitattava arvo	Arvo
Mittauspisteiden LKM (kpl)	16
Kierrostaajuus (rad/s)	100...0,1

Taajuuspyyhkäisyssä käytettiin hyväksi amplitudimittauksessa mitattua LVE - aluetta, joka vaihteli hieman näytteestä riippuen 0,04 ja 0,1 välillä (Arvot lueteltu liitteessä 2).

Tiksotropiatesti sisältää kolme erilaista vaihetta. Leikkausnopeus vaihteli matalasta korkeaan ja korkeasta taas matalaan nopeuteen. Ensimmäisessä vaiheessa leikkausnopeus pidettiin matalana (1 1/s). Tämän jälkeen leikkausnopeus nostettiin korkeaksi (100 1/s) ja kolmannessa vaiheessa leikkausnopeus laskettiin taas matalaksi (1 1/s). Asetukset on lueteltu taulukossa 4.

Taulukko 4. Tiksotropiatestin asetukset.

Mitattava arvo	Vaihe 1	Vaihe 2	Vaihe 3
Mittauspisteiden LKM (kpl)	5	100	500
Mittauspisteiden aikaväli (s)	5	0,5	0,5
Leikkausnopeus (1/s)	1	100	1

Hystereesialue-mittaus sisältää tiksotropiatestin lailla kolme erilaista vaihetta. Ensimmäisessä vaiheessa leikkausnopeutta nostettiin 5 s:n välein, kunnes leikkausnopeus lopulta saavutti nopeuden 100 1/s. Toisessa vaiheessa leikkausnopeus pidettiin samana 10 s:n ajan. Kolmannessa vaiheessa leikkausnopeutta

lähdettiin laskemaan samalla aikavälillä kuin sitä oli nostettukin, kunnes leikkausnopeus oli laskettu nopeuteen 1 1/s. (Taulukko 5)

Taulukko 5. Hystereesialue -mittauksen asetukset taulukoituna.

Mitattava arvo	Vaihe 1	Vaihe 2	Vaihe 3
Mittauspisteiden LKM (kpl)	50	2	50
Mittauspisteiden aikaväli (s)	5	5	5
Leikkausnopeus (1/s)	1...100	100	100...1

Näytteille suoritettiin kaikissa mittausolosuhteissa vähintään yksi rinnakkainen näyte. Jokaisesta mittauksesta syntyi kuvaaja, joita on analysoitu kohdassa tulokset ja niiden tulkinta.

6 TULOKSET JA NIIDEN TULKINTA

6.1 Amplituditestit

Amplituditestit käytetään määrittämään suurimmaksi osaksi näytteen lineaarinen viskoelastinen alue. LVE -alueeksi lasketaan se alue, jolloin varasto- ja häviömoduuli pysyvät vakiona, tällöin ne kulkevat tasaisesti toisiinsa nähden. LVE -alue päättyy heti, kun häviö- ja varastomoduli alkavat laskea. Mitä pidempi LVE -alue näytteellä on, sitä pysyvämpänä sitä voidaan pitää. Näytteiden LVE -alueiden pituuksissa ei ollut huomattavia eroja eri lämpötiloissa, kuten liitteestä 3 voidaan havaita. Huomattavin ero oli nähtävissä BG 50:llä, kun LVE -alue oli jääkaappilämpötilassa huomattavasti pidempi kuin muissa lämpötiloissa. Suurimmaksi osaksi amplitudin arvoiksi näytteillä saatiin 0,1 %. Arvoja mitattiin välillä 0,04 – 0,2 % (Liite 2).

Kuvaajat antavat kuitenkin enemmän informaatiota kuin vain LVE -alueen. Liitteen 3 kuvaajista voidaan havaita, että kaikilla näytteillä $G' > G''$, jolloin näytteillä on enemmän kiinteän viskoelastisen aineen ominaisuuksia. Vastakohtaisesti, jos näytteiden kuvaajissa häviömoduuli olisi ollut suurempi kuin varastomoduli ($G'' > G'$), olisi näytteillä ollut enemmän viskoelastisen nesteen ominaisuuksia.¹

Kohta, jossa varasto- ja häviömoduuli risteävät, voidaan pitää kohtana, jolloin näytteen rakenne hajoaa. Tämä tapahtui yleisesti ottaen amplitudin ollessa 1-10 % luokkaa. Tämän jälkeen näytteet rupeavat käyttäytymään viskoelastisen nesteen tavoin eli $G'' > G'$.

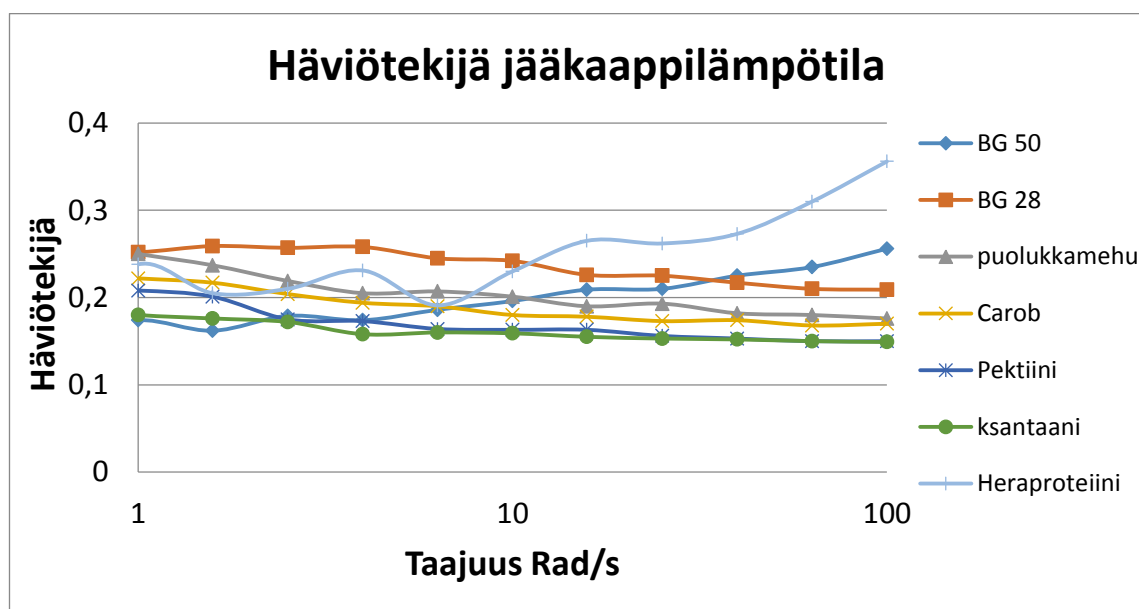
6.2 Taajuuspyyhkäisy

Mittauksessa voidaan havaita seuraavia parametreja: varastomoduli G' ja häviömoduuli G'' . Liitteessä 4 on esitetty taajuuspyyhkäisyn kuvaajat kolmella eri lämpötilalla.

Mittauksissa huomattiin, että näytteillä $G' > G''$, jolloin näytteillä on enemmän kiinteän viskoelastisen aineen ominaisuuksia (Liite 4). Mitä suurempi kahden moduulin välinen ero on, sitä enemmän näytteet osoittavat kiinteän viskoelastisen aineen ominaisuuksia.¹ Näytteet ovat dispersioita, joissa kiinteä faasi on dispergoituneena nestefaasiin tai toisinpäin. Silloin kun kiinteä faasi on jatkuva käyttäytyvät näytteet kiinteän aineen tavoin.

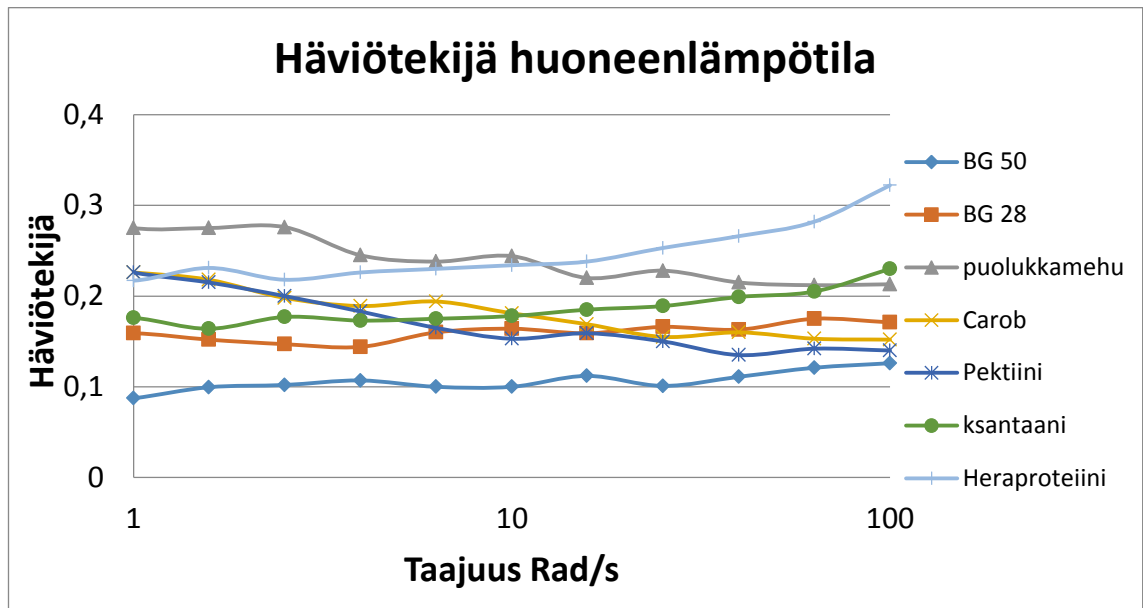
Carob ja pektiini osoittavat korkeimpia varasto- ja häviömoduulin arvoja jokaisella lämpötilalla. Ksantaanilla jääkaappilämpötilassa mitatut arvot ovat huomattavasti suurempia kuin muilla lämpötiloilla ja arvot laskevat koko ajan lämpötilan noustessa.

Kaikilla näytteillä varasto- ja häviömoduulin käyrät kulkevat melkein vaakatasossa koko taajuusalueen läpi (Liite 4). Tämä osoittaa, että näytteillä on tapahtunut sisäistä verkostoitumista. Mitä kauempana varasto- ja häviömoduulin käyrät kulkevat toisiinsa nähden, sitä vahvempi tämä verkostoituminen on. Häviötekijällä $\tan \delta$ ($\tan \delta = G''/G'$) kuvataan varasto- ja häviömoduulin suhdetta. Kaikilla näytteillä häviötekijä pysyttelee alle yhden, joka kertoo, että näytteet eivät ole juoksevia vaan geelimäisiä. (Kuviot 1, 2 ja 3).

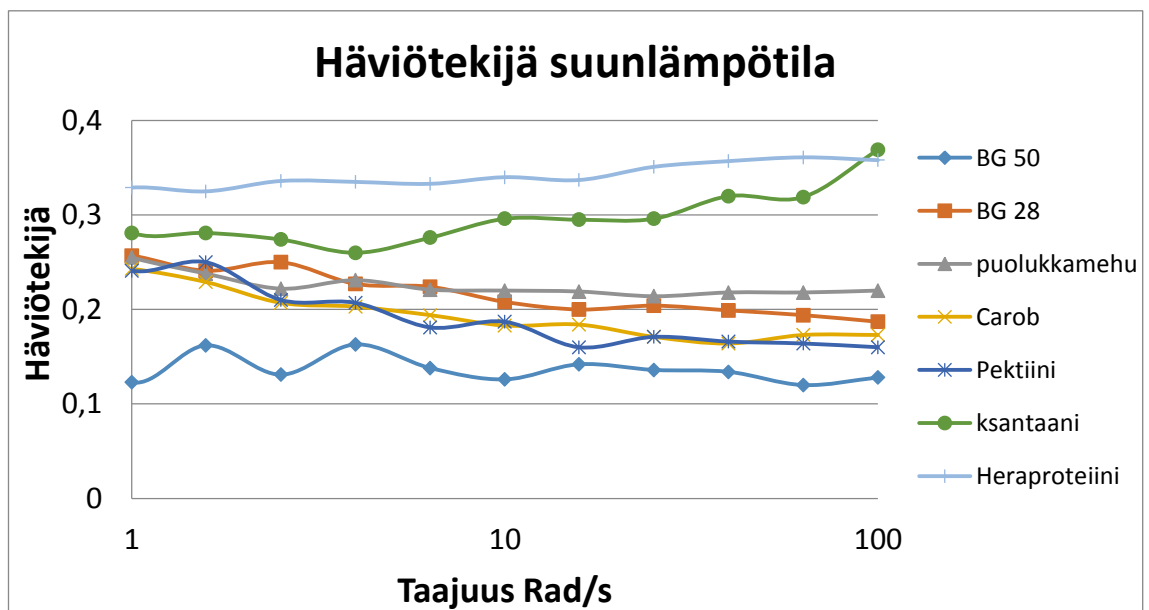


Kuvio 1. Häviötekijät jääkaappilämpötilassa.

Häviötekijän ollessa alle 1 aine on ominaisuuksiltaan kiinteä ja taas häviötekijän ollessa yli 1 se on ominaisuuksiltaan nestemäinen. Kaikilla lämpötiloilla häviötekijä on alle 1, joten näytteet ovat enemmän kiinteitä kuin nesteitä tulosten perusteella. Jääkaappilämpötilassa kaikilla näytteillä häviötekijässä on vähiten eroavaisuuksia. Häviötekijä pysyttelee siinä 0,2:n molemmin puolin.



Kuvio 2. Häviötekijät huoneenlämpötilassa.



Kuvio 3. Häviötekijät suunlämpötilassa.

Voisi olettaa, että pelkällä puolukkamehulla olisi korkeimmat häviötekijän arvot, mutta näin ei ole. Puolukkamehu pysyttelee huoneenlämmössä ja suunlämpötilassa siinä keskivaiheilla muihin verrattuna. Carob pysyi hyvinkin vakaana kaikissa lämpötiloissa, kun taas heraproteiinissa oli paljon heittoa eri lämpötiloissa. Häviötekijässä oli eniten vaihteluita suunlämpötilassa sekä häviötekijässä tapahtui suunlämpötilassa nousua. Monilla nesteillä viskositeetissä on havaittavissa laskua, kun lämpötila nousee, mutta dispersioilla voi tapahtua myös päinvastoin. Tätä voi tapahtua, esimerkiksi silloin, kun sakeutusaineen molekyylit aggregoituvat liuoksessa. Alhaisimpia häviötekijän arvoja havaittiin BG 50:llä.

Tulosten vaihteluun voi vaikuttaa näytteissä mahdollisesti tapahtuva faasien separoituminen ennen mittausta. Näytteissä on saattanut kiintoaine osuus myös vaihdella näytteestä riippuen, koska näytteet sisälsivät myös puolukassa olevaa hedelmälihaa sekä siemeniä.

6.3 Tikotropiatesti

Tikotropiatestissä mittauksissa oleellisin vaihe tulosten kannalta on kolmas vaihe, joka kuvaajissa on huomattavissa 95 s:n jälkeen. Tämä vaihe kuvastaa näytteiden palautuvuutta rasituksen jälkeen. Kuvaajat on esitelty liitteessä 5.

Tikotropiatestin tulokset olivat aika vaihtelevia jokaisella näytteellä. Alla on esitetty kolme erilaista taulukkoa, joista nähdään näytteiden palautuvuus 30, 60 ja 100 s:n jälkeen (Taulukko 6, 7 ja 8). Kuvaajien mukaan BG 50 palautuu rasituksesta yli 100 %:sti suunlämpötilassa, mutta ei muilla lämpötiloilla. Arvon nousu voi johtua siitä, että näyte muuttuu rasituksen takia dilatantiksi, mutta hystereesialue –mittauksen tulokset eivät kuitenkaan tue tätä väitettä. Tämä on mahdollista silloin, jos kuiva-ainepitoisuus ja molekyylimassa ovat korkeat.

Puolukkamehun palautuvuudet ovat lähimpänä 100 %:a, mitkä ovat parhaimmat palautuvuudet, mutta suunlämpötilassa puolukkamehun palautuvuuskin on vain 55 %:a. Rasituksella näyttää olevan vähiten vaikutusta pektiiniin ja carobiin, joilla ero levon ja rasituksen (vaihe 1 ja 2) välillä ovat pienimmät.

Taulukko 6. Näytteiden palautuvuus 30 s:n, 60 s:n ja 120 s:n jälkeen lämpötilassa 6 °C. Viskositeetin yksikkönä käytettiin Pa · s ($\eta = \text{Pa} \cdot \text{s}$).

Näyte	Vaihe 1		Vaihe 2		Vaihe 3 (η)					
					30 s		60 s		100 s	
	(C)	%	(η)	%	(η)	%	(η)	%	(η)	%
Puolukkamehu	21,5	100	0,12	0,50	19,0	88,4	21,8	101	18,2	84,7
Pektiini	0,88	100	0,097	10,9	0,73	83,0	0,75	85,2	0,76	86,4
BG 50	50,5	100	0,048	0,095	8,58	17,0	7,45	14,8	7,45	14,8
BG 28	66,6	100	0,54	0,80	61,8	92,8	57,7	86,6	55,3	83,0
Carob	2,72	100	0,10	3,8	1,37	50,4	1,43	52,6	1,39	51,1
Heraproteiini	3,37	100	0,041	1,20	2,36	70,0	3,06	90,8	3,06	90,8
Ksantaani	7,28	100	0,062	0,85	2,25	30,9	2,61	35,9	2,63	36,1

Taulukko 7. Näytteiden palautuvuus 30 s:n, 60 s:n ja 120 s:n jälkeen lämpötilassa 20 °C. Viskositeetin yksikkönä käytettiin Pa · s ($\eta = \text{Pa} \cdot \text{s}$).

Näyte	Vaihe 1		Vaihe 2		Vaihe 3 (η)					
					30 s		60 s		100 s	
	(η)	%	(η)	%	(η)	%	(η)	%	(η)	%
Puolukkamehu	63,7	100	0,327	0,51	58,3	91,5	42,5	66,7	59,1	92,8
Pektiini	0,689	100	0,062	8,9	0,49	71,1	0,47	68,2	0,48	69,7
BG 50	39,9	100	0,044	0,11	1,1	2,76	11,2	28,1	11,5	28,8
BG 28	50,8	100	0,349	0,68	26,1	51,4	26,4	52,0	27,1	53,6
Carob	1,29	100	0,065	5,0	0,48	37,2	0,48	37,2	0,46	35,6
Heraproteiini	13,7	100	0,028	0,20	9,87	72,0	9,06	66,1	8,70	63,5
Ksantaani	9,40	100	0,057	0,61	3,12	33,2	3,38	36,0	3,58	38,1

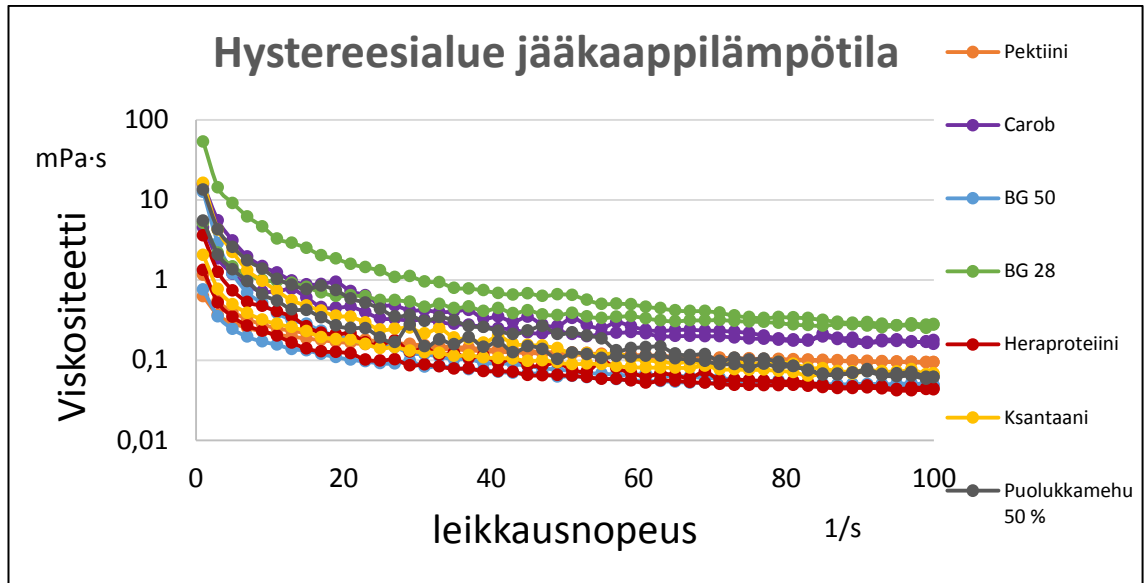
Taulukko 8. Näytteiden palautuvuus 30 s:n, 60 s:n ja 120 s:n jälkeen lämpötilassa 37 °C. Viskositeetin yksikkönä käytettiin Pa · s ($\eta = \text{Pa} \cdot \text{s}$)

Näyte	Vaihe 1		Vaihe 2		Vaihe 3 (η)					
					30 s		60 s		100 s	
	(η)	%	(η)	%	(η)	%	(η)	%	(η)	%
Puolukkamehu	50	100	0,117	0,23	23,2	46,4	22,4	44,8	27,7	55,4
Pektiini	1,16	100	0,056	4,8	0,69	59,5	0,70	60,3	0,70	60,3
BG 50	10,5	100	0,076	0,72	59,2	563	64,8	617	64,2	611
BG 28	4,54	100	0,153	3,4	2,03	44,7	2,13	46,9	2,28	50,2
Carob	3,27	100	0,091	2,7	1,5	45,9	1,48	45,3	1,37	41,9
Heraproteiini	14,5	100	0,025	0,17	9,16	63,2	8,66	59,7	9,07	62,6
Ksantaani	49,2	100	0,079	0,16	38,5	78,3	38,7	78,7	39,2	79,7

Kuten taulukoista 6, 7 ja 8 sekä liitteestä 5 huomataan BG 50:ttä suunlämpötilassa lukuun ottamatta, mikään näytteistä ei palautunut täysin rasituksen jälkeen. Palautuminen rasituksesta tapahtui oikeastaan kaikilla näytteillä melkein heti rasituksen jälkeen. Tämä osoittaa, etteivät näytteet käyttäydy kovinkaan tiksotrooppisesti. Joillakin näytteillä, kuten esimerkiksi heraproteiinilla huoneenlämmössä palautuminen lähti jopa laskuun alun palautumisen jälkeen.

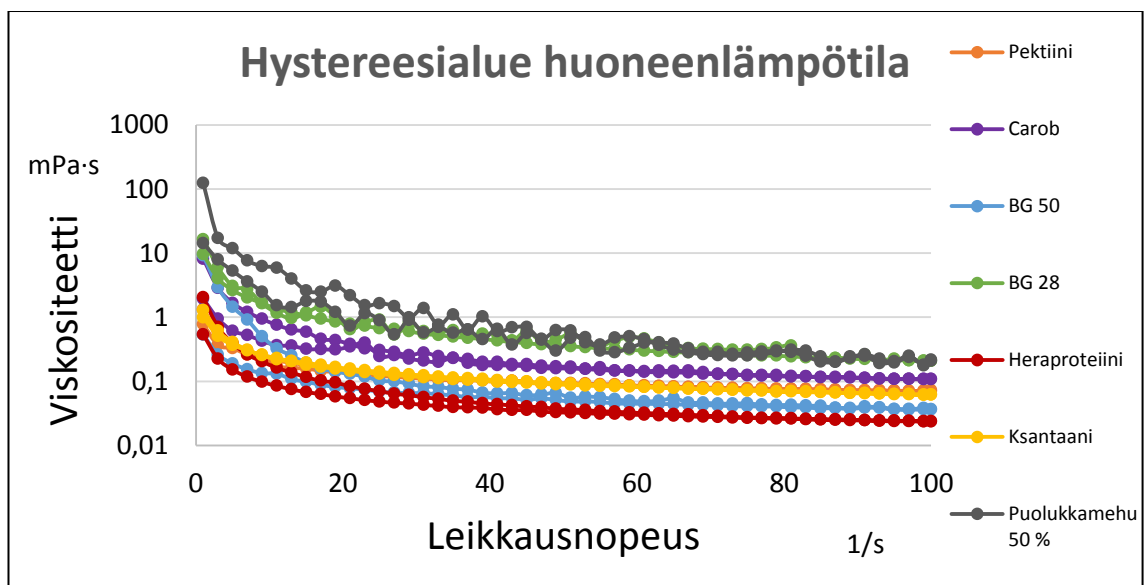
6.4 Hystereesialue -mittaus

Mittaustulosten perusteella näytteet osoittavat enemmän tiksotrooppista kuin reopektista käyttäytymistä, vaikka näytteet eivät voimakkaan tiksotrooppisesti käyttäydykään. Tämä voidaan havaita kuvaajista, koska kuvaajissa (Kuviot 4, 5 ja 6) alaspäin menevä käyrä on ylempänä kuin ylöspäin menevä käyrä.

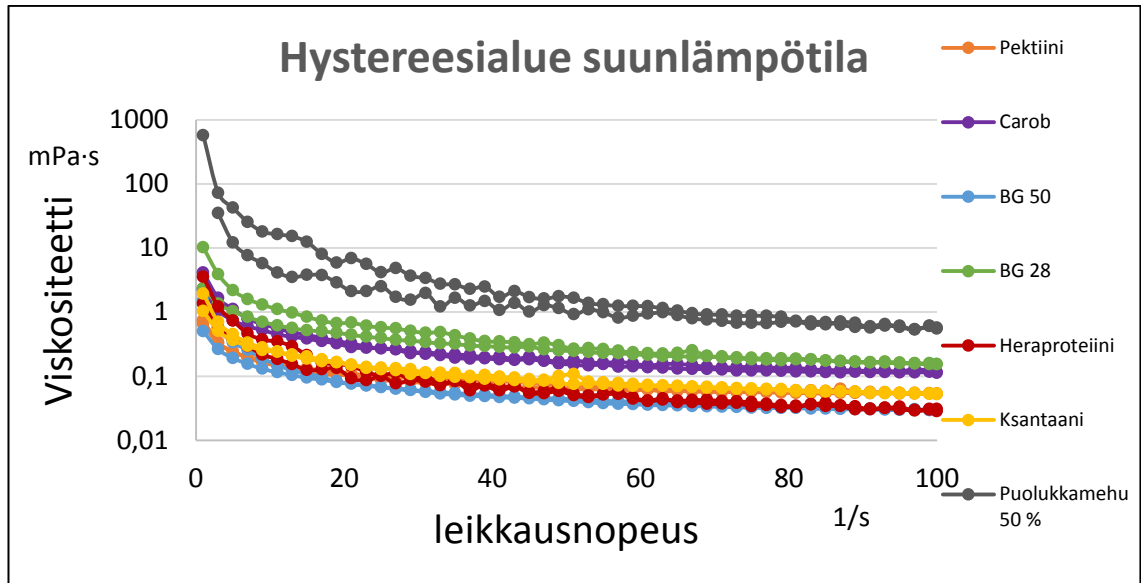


Kuvio 4. Hystereesialue –mittauksen kuvaajat jääkaappilämpötilassa.

Pääsääntöisesti kaikilla näytteillä hystereesialue jäi hyvin pieneksi, joka tarkoittaa sitä, että näytteet ovat melkein ajasta riippumattomia, eli osoittavat hyvin vähän tiksotrooppista käyttäytymistä, mikä tuli ilmi jo tiksotropiatestin tuloksissa. Kuvioden 5, 6 ja 7 kuvaajat puoltavat sitä käsitystä, että näytteet ovat kaikki leikkausohenteisia, koska näytteiden viskositeetti laskee leikkausnopeuden kasvaessa.



Kuvio 5. Hystereesialue –mittauksen kuvaajat huoneenlämpötilassa.



Kuvio 6. Hystereesialue –mittauksen kuvaajat suunlämpötilassa.

BG 50:llä esiintyy jääkaappilämpötilassa ja huoneenlämpötilassa enemmän aikariippuvuutta kuin suunlämpötilassa. BG 28 osoittaa myös jääkaappilämpötilassa pienimuotoista aikariippuvuutta. Kaikkein vähiten aikariippuvuutta osoitti pektiini, jolla tulokset olivat hyvin tasaiset ja selkeät.

Kaikilla näytteillä, paitsi pelkällä puolukkamehulla, viskositeetti laski, kun lämpötilaa nostettiin. Tämä on hyvin ominaista jokaisen näytteen kohdalla. Vähiten lämpötilariippuvuutta oli huomattavissa ksantaanilla, jolla ei paljon muutosta tapahtunut lämpötilan vaihtelusta huolimatta. Lämpötilariippumattomuus kuuluu ksantaanin ominaisuuksiin, koska ksantaanin pitäisi olla hyvin vähän lämpötilasta riippuvainen välillä 0-100 °C. Puolukkamehulla tapahtui päinvastoin, viskositeetti nousi, kun lämpötilaa nostettiin.

6.5 Aistinvarainen arviointi

Liitteessä 7 on esitelty näytteille tehdyn aistinvaraisen arvioinnin tulokset. Tuloksissa oli arvioitu mm. juoksevuutta, limaisuutta, tasaisuutta jne. Aistinvaraisissa tuloksissa näyte, jossa oli pelkästään puolukkamehua, oli arvioitu juoksevimmaksi. Reologisten mittausten mukaan pelkkä puolukkamehu ei kuitenkaan

ollut viskositeetiltaan alhaisin, vaikka niin olisi voinut olettaa. Pelkällä puolukamehulla on saattanut tapahtua kaikkein selvimmin faasiseparoitumista, jossa kuiva-aine on erottunut nesteestä. Alhaisimman viskositeetin tuloksia syntyi he-raproteiinilla, mikä oli aistinvaraisissa tuloksissa toiseksi juoksevinta.

BG 28:lla oli aistinvaraisissa tuloksissa korkeimmat arvot limaisuudessa sekä hyytelömäisyydessä. Tämä oli havaittavissa myös oskillaatiotuloksissa, missä BG 28:n arvot olivat suunlämpötilassa korkeimpien joukossa. Carobilla, jolla oli aistinvaraisissa tuloksissa toiseksi korkeimmat arvot limaisuudessa ja hyytelö-mäisyydessä, oli korkeimmat arvot niin elastisessa kuin viskoottisessakin mo-duulissa. Carobilla oli myös huonoin palautuvuus tiksotropiatestissä ja BG 28:lla oli toiseksi huonoimmat palautuvuudet. Tästä voisi päätellä että limaisuutta ja hyytelö-mäisyys liittyy näytteiden huonoon palautuvuuteen ja korkeaan elastiseen moduuliin.

7 LOPPUPÄÄTELMÄT

Näytteitä tutkittiin neljällä erilaisella mittauksella, amplituditestillä, taajuuspyyhkäisyllä, tiksotropiatestillä sekä hystereesialue –mittauksella. Mittaukset suoritettiin kolmessa eri lämpötilassa, jääkaappilämpötilassa, huoneenlämpötilassa sekä suunlämpötilassa. Heti ensimmäisen mittauksen perusteella saatiin selville, että näytteet käyttäytyvät enemmän viskoelastisen kiinteän aineen tavoin. Tämä on ristiriidassa sen kanssa, että näytteet kuitenkin ovat nesteitä. Näytteet voivatkin olla levossa geelimäisiä ja muuttua rasituksen alla juokseviksi. Näytteillä onkin saattanut tapahtua faasiseparoitumista, jolloin on saatettu mitata enemmän kuiva-ainetta, minkä takia näytteet käyttäytyvät enemmän kiinteän aineen tavoin kuin juoksevan.

Viskositeettimittauksissa huomattiin, että näytteet eivät ole kovinkaan ajasta riippuvaisia, eli eivät käyttäydy tiksotrooppisesti. Mutta näytteet käyttäytyivät leikkausohenevasti eli pseudoplastisesti. Samalla huomattiin, että näytteiden viskositeetti laskee lämpötilan noustessa, paitsi pelkällä puolukkamehulla, jolla kävi päinvastoin, viskositeetti kasvoi lämpötilan noustessa. Oskillaatio- ja rotaatiomittaukset antoivat erilaisia tuloksia, mutta tämä on riippuvaista siitä, että oskillaatiomittaukset perustuvat näytteen lepo-ominaisuuksiin, kun taas rotaatiomittauksissa näytteet altistetaan leikkausjännitykselle.

Reologisia tuloksia aistinvaraisiin tuloksiin verratessa ei löytynyt huomattavaa korrelaatiota. Puolukkamehu oli tuloksissa arvioitu juoksevimmaksi, mutta reologiset tulokset eivät tätä tukeneet. Tulosten perusteella voidaan päätellä, että hyytelömäisyys ja limaisuus liittyvät näytteen huonoon palautuvuuteen ja korkeaan elastiseen moduuliin.

Näytteiden puolukkamehu oli puristettu puolukoista, joten näytteet sisälsivät hedelmälihaa ja siemeniä. Jatkossa faasien separoitumista pitäisi tutkia enemmän ja varmistaa, että mitattavat dispersiot ovat stabiileja.

LÄHTEET

1. Mezger, T. G. 2011. The Rheology Handbook. Third edition. Hanover, Germany: Vincentz Network
2. Rheosence. Viscosity of newtonian and non-newtonian fluids. Viitattu 2.11.2015. <http://www.rheosence.com/applications/viscosity/newtonian-non-newtonian>
3. Rheotec. Introduction to rheology. Saksa: Rheotec Messtechnik. Viitattu 11.2.2015. <http://www.dongjins.com/service/file/Introduction%20to%20rheology.pdf>
4. BYK instruments. 2014. An introduction to measuring viscosity for the paint industry. Viitattu 18.12.2015. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=10630>
5. Malvern instruments Ltd. 2013. Yield stress calculation methods. Viitattu 18.12.2015. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9929>
6. Civil Engineering Handbook. 2016. Timedependent fluid behaviour. Viitattu 11.2.2015. <http://www.civilengineeringhandbook.tk/bingham-plastic/14-timedependent-fluid-behaviour.html>
7. Viljanen Valtteri. 2012. Viskositeettimittausten hyödyntäminen bioetanoli-tehtaan suunnittelussa. Viitattu 17.2.2016. <https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/46313/1.pdf?sequence=1>
8. Polyvinyylialkoholin molekyyli­massan määrittäminen viskositeetista. Viitattu 17.2.2016. <https://koppa.jyu.fi/avoimet/kemia/kems448/suomeksi/ohjeet/liuokset/viskositeetti>
9. Annila Maija. 2006. Pää­llysteen reologiaan vaikuttavat tekijät. Opinnäytetyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu
10. Moisio Juhani. 2006. Tarraliimojen ja paksuntajien vaikutus viskositeettiin. Opinnäytetyö. Tampereen Ammattikorkeakoulu.
11. Food Chemistry. Sensory Analysis of Foods. Viitattu 9.5.2016 http://www.cfs.purdue.edu/fn/fn453/pdf_full/sensory_2.pdf

12. Bourne, M. 2002. Food Texture and Viscosity Concept and Measurement. 2nd Edition. Elsevier Science & Technology Book
13. Herh, P.K.W.; Colo, S.M.; Roye, N.; Hedman, K. 2000. ATS RheoSystems: Rheology of Foods: New Techniques, Capabilities, and Instruments. Viitattu 15.9.2015
http://www.atsrheosystems.com/articles/food_paper.php
14. Anton Paar. MCR Rheometer series. Viitattu 17.2.2016. <http://www.anton-paar.com/no-en/products/group/rheometer/>
15. Anton Paar käyttöohjeet
16. Rheosys. Selecting Measuring System. Viitattu 23.4.2015.
http://rheosys.com/Help_system/selecting_measuring_systems.htm
17. Fabian Meyer. Performing Rheological Tests in Oscillation with the HAAKE Viscotester iQ Rheometer: Application notes. Karlsruhe, Saksa.
18. World of rheology. Rheology Glossary. Viitattu 19.3.2016.
[http://www.world-of-rheology.com/glossary/?tx_news_pi1\[overwriteDemand\]\[categories\]=17](http://www.world-of-rheology.com/glossary/?tx_news_pi1[overwriteDemand][categories]=17)
19. Rao. M.A. 2007. Rheology Of Fluid And Semisolid Foods. Toinen painos. Washington USA: Springer.
20. Triantafillopoulos, N. 1988. Measurement of Fluid Rheology and Inter-
preparation of Rheograms. Toinen painos. USA: Kaltec scientific,
21. Schramm, G. 2000. A practical Approach to rheology and rheometry. Toinen painos. Saksa: HAAKE.
22. Herbstreith & Fox. Rheological Properties of Pectins in Solutions, Fruit Preparations and Gels. Viitattu 9.5.2016. http://www.herbstreith-fox.de/fileadmin/tmpl/pdf/awtinfo/AWT_praxisrelevante_Rheometrie_e.pdf
23. Damodaran, S.; Parkin K. L. & Fennema, O. R. 2008. Fennema's Food Chemistry. Neljäs painos. USA: CRC Press.
24. Barak, S.; Mudgil, D. 2014. Locust bean gum: Processing, Properties and Food applications: International Journal of Biological Macromolecules. No. 66, s. 74-80.

25. El Batal, H.; Hasib, A.; Ouatmane, A.; Jaouad, A.; Naimi, M. 2012. Rheology and influence factor of Locust Bean Gum solution: Revue de génie industries. No. 8, s. 55-62.
26. Katzbauer, B. 1998. Properties and applications of Xanthan gum: Polymer Degradation and Stability. No. 59, s. 81-84.
27. Lyly, M. 2006. Added β -glucan as a source of fibre for consumers. Espoo: VTT PUBLICATIONS 594.
28. Oats and health .2013. β -glucan. Viitattu 26.01.2016.
<http://www.oatsandhealth.org/composition-oats-and-health-27/beta-glucan-oats-and-health-38>
29. Technical Evaluation Report. 2015. Whey Protein Concentrate. Viitattu 19.3.2016.
<https://www.ams.usda.gov/sites/default/files/media/Whey%20Protein%20Concentrate%20TR.pdf>
30. Jovanovic, S.; Barac, M.; Macej, O. 2005. Whey proteins – Properties and possibility of application: Us Dairy.
31. Stading, M. Rheology for beginners. Viitattu 8.10.2016.
http://projekt.sik.se/rheology/Undre_rheobeginners2.htm
32. Princeton University Press. Viitattu 8.10.2016.
<http://press.princeton.edu/chapters/s9774.pdf>

Reometrin tekniset tiedot

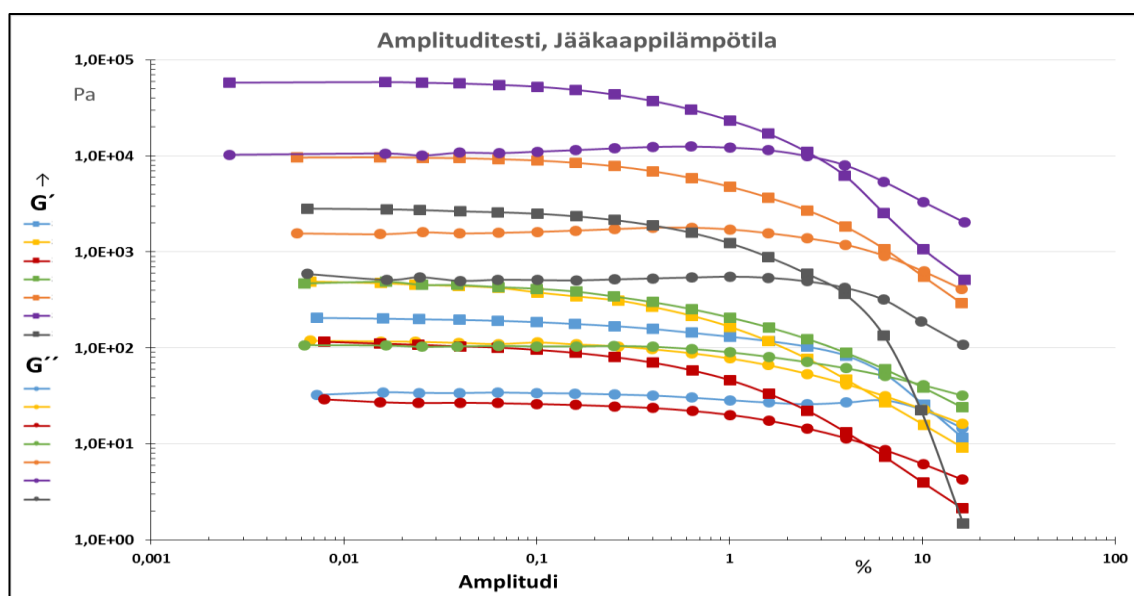
Technical Data	Unit	MCR 52	MCR 102	MCR 302	MCR 502
Bearing		Ball	Air	Air	Air
EC motor		Yes	Yes	Yes	Yes
Maximum torque	mNm	200	200	200	230 (300)*
Min. torque, rotation	nNm	200 μ Nm	5	1	1
Min. torque, oscillation	nNm	200 μ Nm	7.5	0.5	0.5
Angular deflection (set value)	μ rad	1 to ∞	0.5 to ∞	0.05 to ∞	0.05 to ∞
Min. angular velocity	rad/s	10 ⁻⁴	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻²
Max. angular velocity	rad/s	314	314	314	314
Max. speed	1/min	3000	3000	3000	3000
Min. angular frequency	rad/s	10 ⁻²	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁷
Max. angular frequency	rad/s	628	628	628	628
Normal force range	N	-	0.01-50	0.005-50	0.005-50 (70)*
Normal force resolution	mN	-	1	0.5	0.5
Max. temperature range	°C	-150 to +1000	-150 to +1000	-150 to +1000	-150 to +1000
Toolmaster™		Yes	Yes	Yes	Yes
QuickConnect	-	Yes	Yes	Yes	Yes
Automatic gap control / setting (AGC/AGS)	-	Yes	Yes	Yes	Yes
TruGap™	-	No	Yes	Yes	Yes
TwinDrive-ready	-	No	No	No	Yes
Direct strain controller	-	No	Yes	Yes	Yes
Direct stress controller	-	No	Yes	Yes	Yes
TruRate™	-	Optional	Optional	Yes	Yes
TruStrain™	-	No	Optional	Yes	Yes
Normal force and velocity profiles, tack, squeeze	-	No	Optional	Yes	Yes
Raw data (LAOS, waveform)	-	No	Optional	Optional	Yes

*Rheometer EC-Twist 502 with max. 300 mNm / 70 N available on request

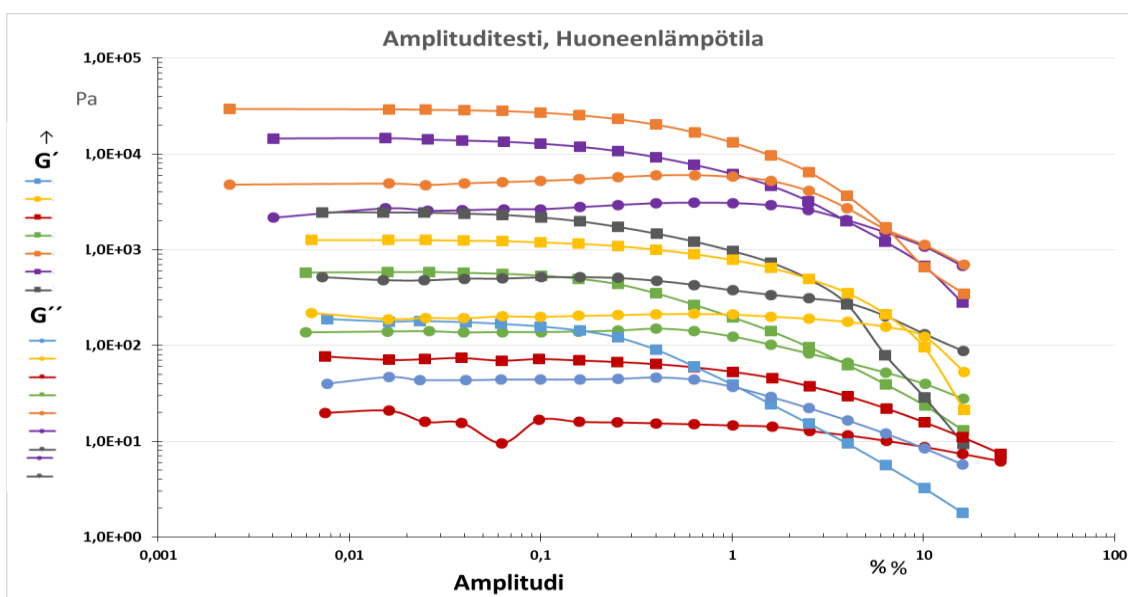
Taajuuspyyhkäisyn amplitudin arvot prosentteina

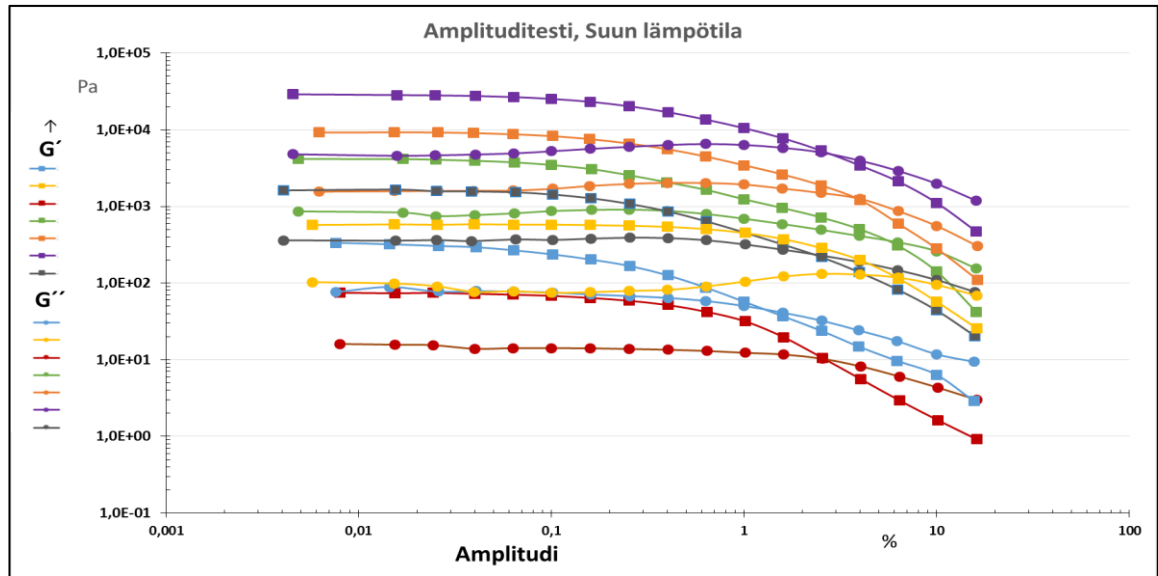
Sakeutusaine	Amplitudi (%)		
	Kylmä	Huone	Suu
Puolukkamehu 50 %	0,1	0,1	0,1
Pektiini	0,06	0,1	0,06
Carob	0,1	0,1	0,06
Heraproteiini	0,04	0,1	0,1
Ksantaani	0,2	0,1	0,1
Beetagluteeni 28	0,1	0,1	0,1
Beetagluteeni 50	0,1	0,1	0,1

Amplituditestin kuvaaja



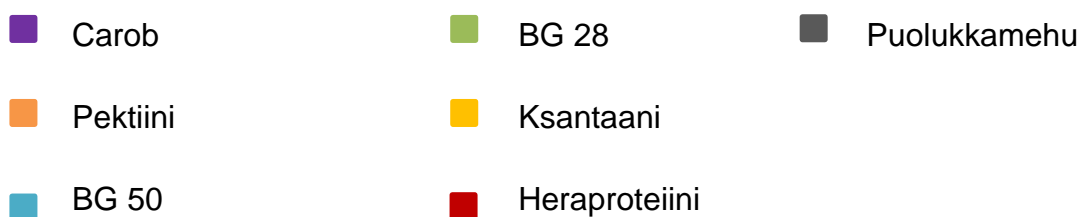
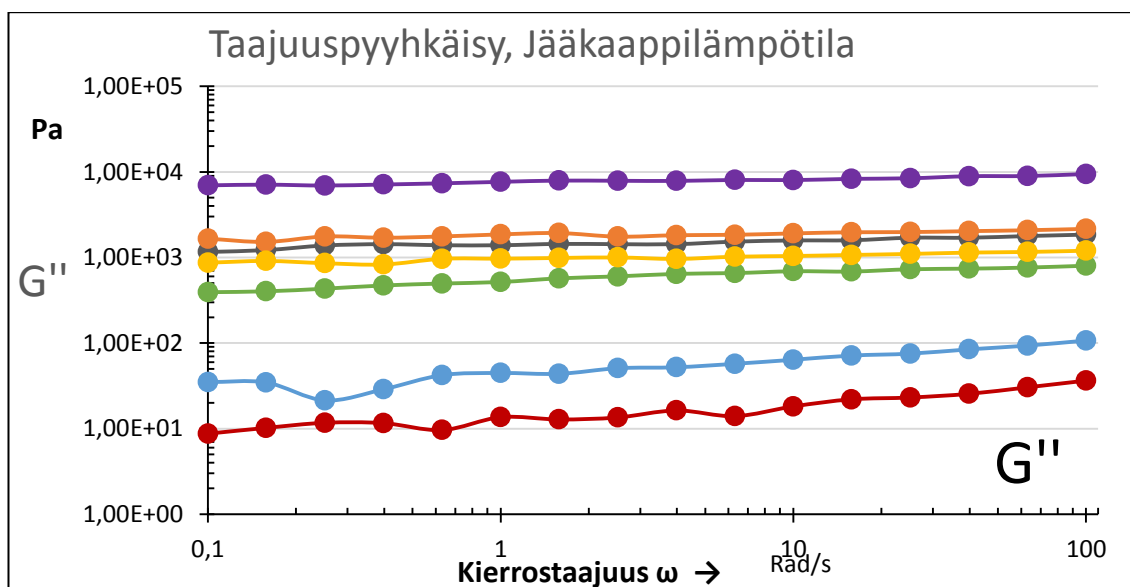
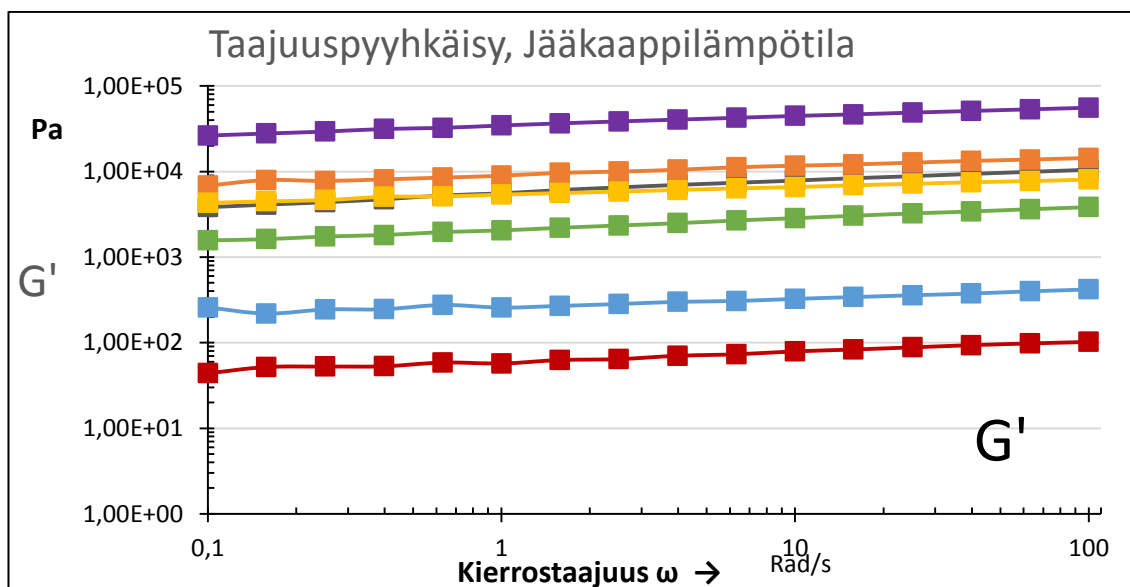
- Carob
- BG 28
- Puolukkamehu
- Pektiiini
- Ksantaani
- BG 50
- Heraproteiini

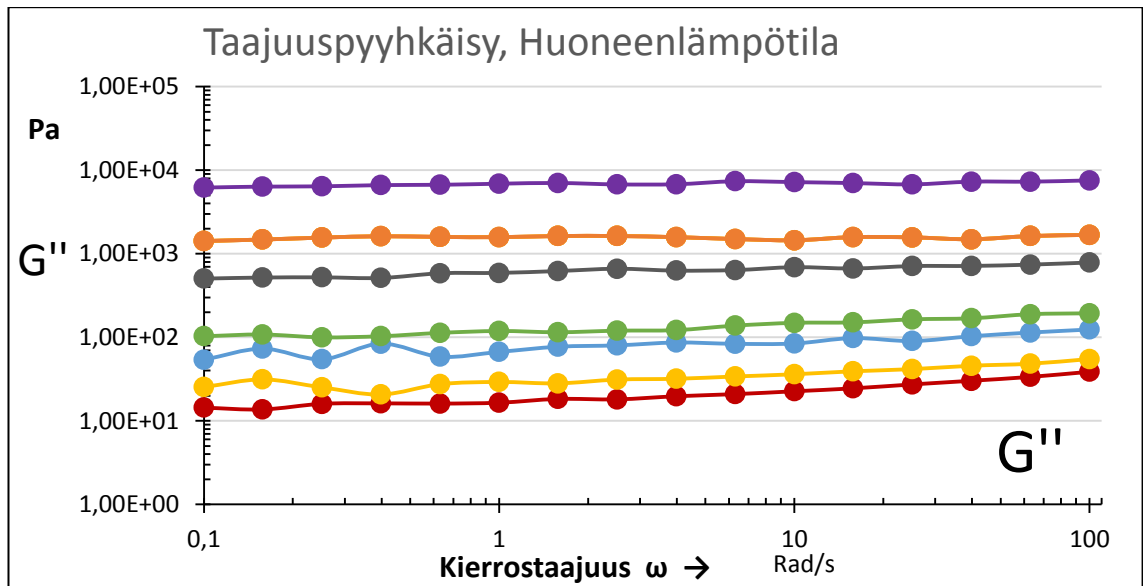
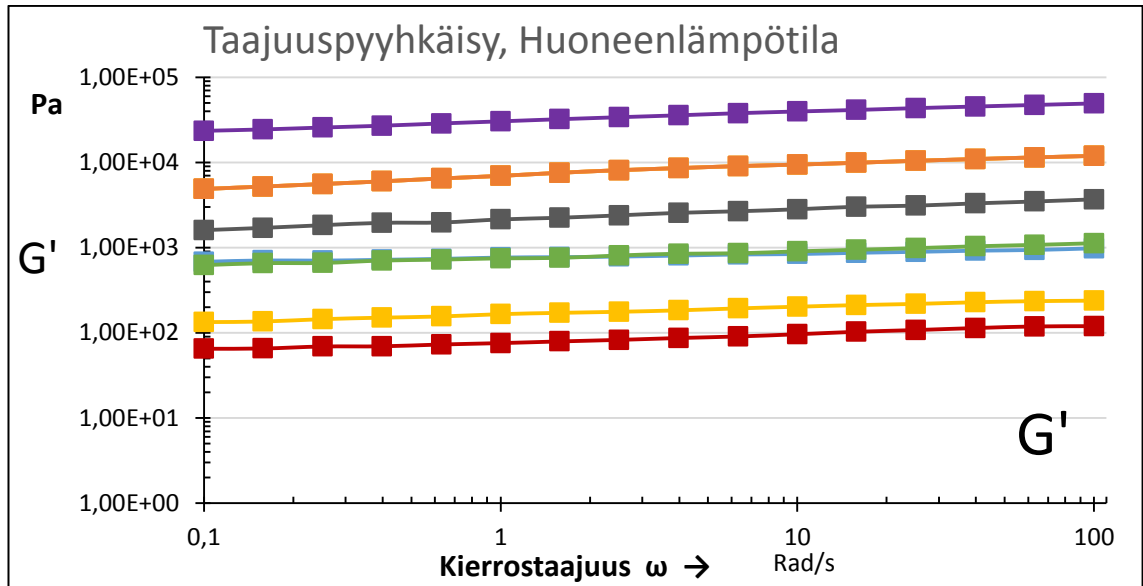




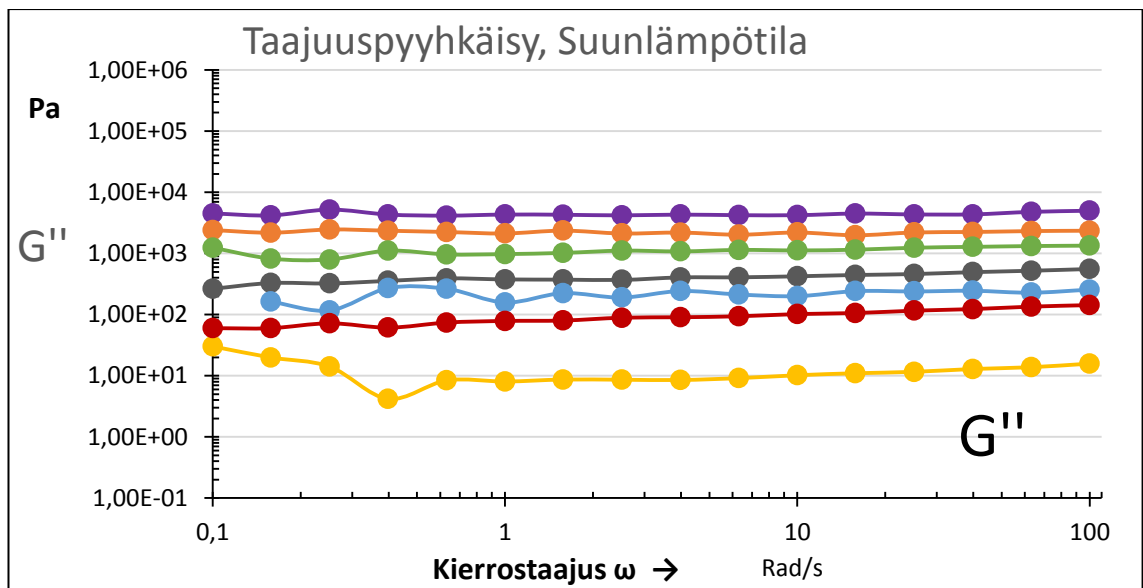
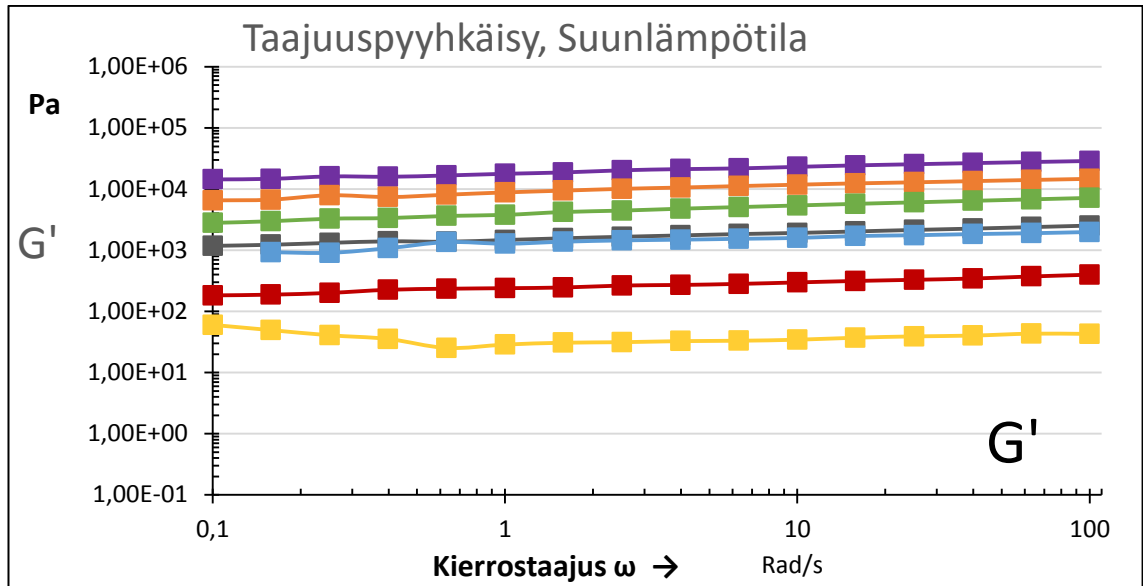
- | | | |
|--|--|--|
| ■ Carob | ■ BG 28 | ■ Puolukkamehu |
| ■ Pektini | ■ Ksantaani | |
| ■ BG 50 | ■ Heraproteiini | |

Taajuuspyyhkäisyn kuvioita



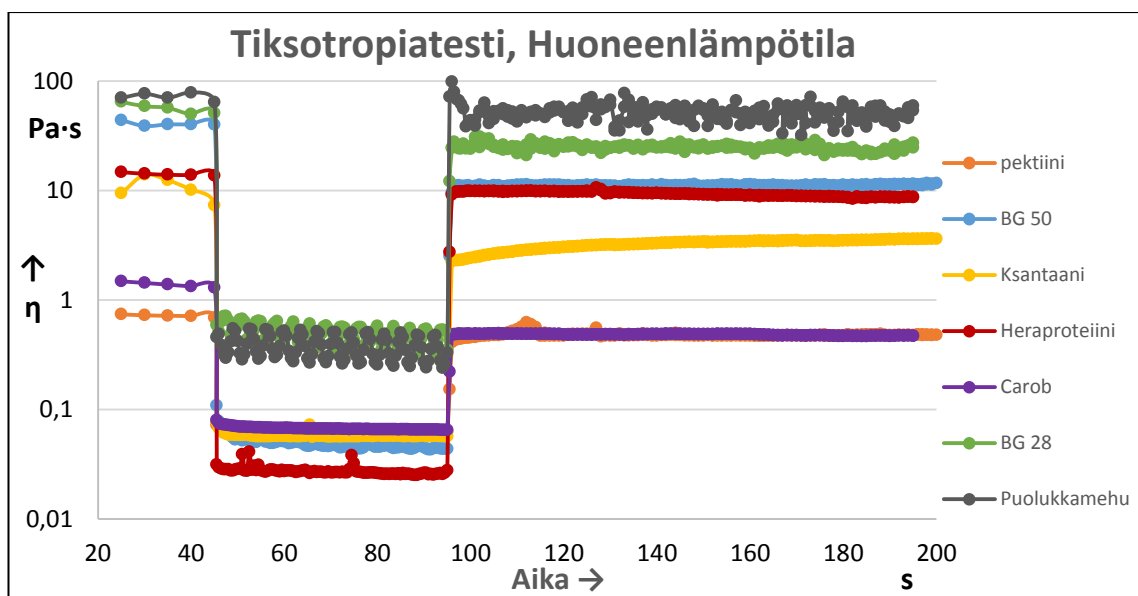
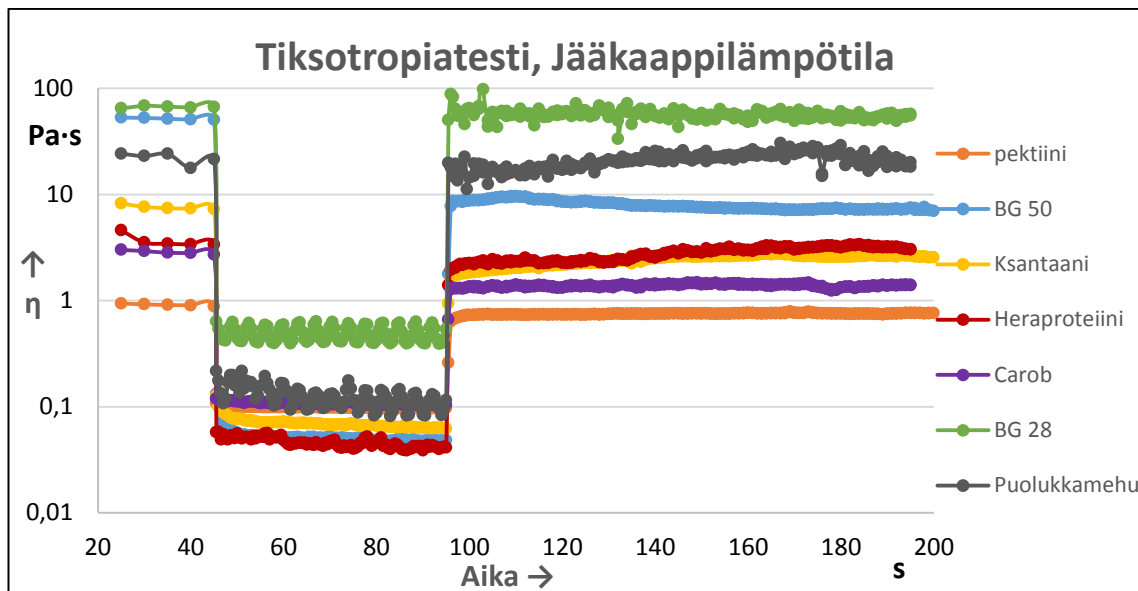


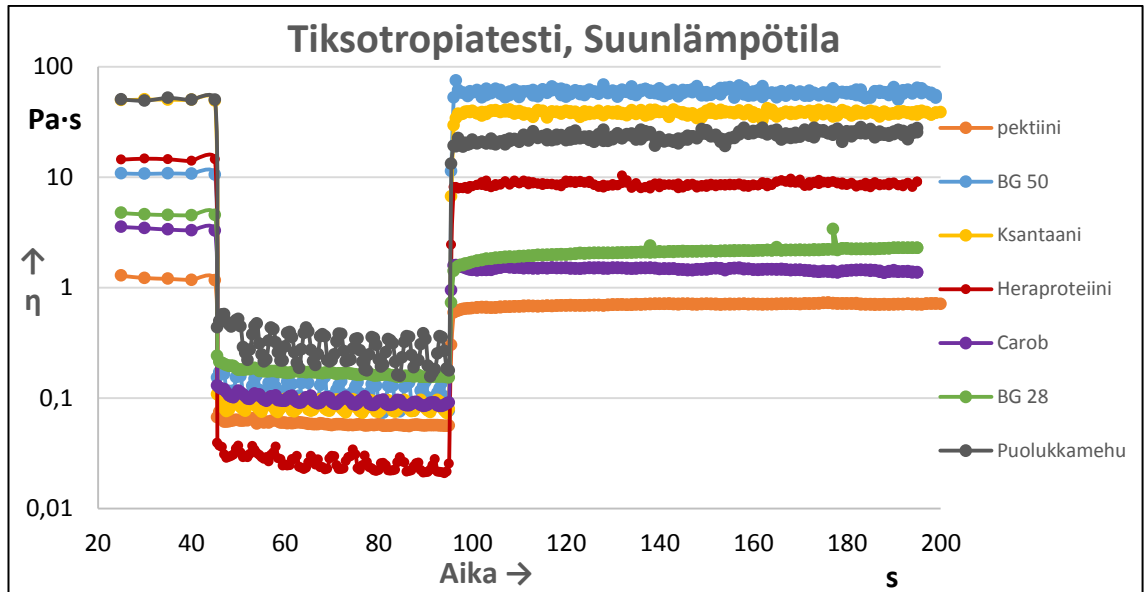
- | | | |
|---|--|--|
| ■ Carob | ■ BG 28 | ■ Puolukkamehu |
| ■ Pekiini | ■ Ksantaani | |
| ■ BG 50 | ■ Heraproteiini | |



- | | | |
|--|--|--|
| ■ Carob | ■ BG 28 | ■ Puolukkamehu |
| ■ Pekiini | ■ Ksantaani | |
| ■ BG 50 | ■ Heraproteiini | |

Tiksotropiatestin kuvioita





Aistinvaraisen arvioinnin tulokset

Tuotteen ominais-suudet	Juoksevuus	Rakeisuus	Limaisuus	Hyytelömäisyys	Tasaisisuus	Maalaus	Happamuus	Karvaus	Suuta kuivatavuus	Suun kurttavuus
Hera-proteiini	5,8 ± 0,05	1,5 ± 0,05	1,5 ± 0,05	1,5 ± 0,05	5,6 ± 0,05	2,6 ± 0,05	4,9 ± 0,05	3,9 ± 0,05	3,6 ± 0,05	3,5 ± 0,05
BG 50	5,5 ± 0,05	2,6 ± 0,05	2,1 ± 0,05	1,7 ± 0,05	4,3 ± 0,05	2,6 ± 0,05	4,8 ± 0,05	4,6 ± 0,05	3,9 ± 0,05	3,6 ± 0,05
BG 28	3,1 ± 0,05	2,2 ± 0,05	3,9 ± 0,05	4,0 ± 0,05	4,5 ± 0,05	2,7 ± 0,05	4,3 ± 0,05	3,8 ± 0,05	2,9 ± 0,05	2,6 ± 0,05
Carob	4,1 ± 0,05	1,6 ± 0,05	3,1 ± 0,05	3,2 ± 0,05	5,5 ± 0,05	2,8 ± 0,05	4,7 ± 0,05	3,8 ± 0,05	3,6 ± 0,05	3,5 ± 0,05
Pektiini	4,4 ± 0,05	1,7 ± 0,05	2,9 ± 0,05	3,0 ± 0,05	5,3 ± 0,05	2,6 ± 0,05	4,8 ± 0,05	4,2 ± 0,05	3,4 ± 0,05	3,5 ± 0,05
Puoluk-kame.	6,1 ± 0,05	1,5 ± 0,05	1,6 ± 0,05	1,3 ± 0,05	6,1 ± 0,05	2,2 ± 0,05	5,3 ± 0,05	4,4 ± 0,05	4,1 ± 0,05	4,0 ± 0,05
Ksantaani	4,7 ± 0,05	1,9 ± 0,05	2,3 ± 0,05	2,3 ± 0,05	5,1 ± 0,05	2,7 ± 0,05	4,5 ± 0,05	4,1 ± 0,05	3,7 ± 0,05	3,2 ± 0,05