

# Nopeutettu säilyvyystutkimus mansikkahillolla

Laaksonen Okko  
Kandidaatin tutkielma  
Ravitsemustiede  
Lääketieteen laitos  
Terveystieteiden tiedekunta  
Itä-Suomen yliopisto  
toukokuu 2018

## NOPEUTETTU SÄILYVYYSTUTKIMUS MANSIKKAHILLOILLA

Elintarvikkeen säilyvyysajan määrittäminen on alan yrityksille tärkeää. Säilyvyystutkimuksista saatua tietoa pystytään käyttämään apuna muun muassa optimaalisten säilytysolosuhteiden ja prosessointitekniikoiden valinnassa. Lisäksi väärät säilyvyysajat voivat aiheuttaa brändin maineen huononemista ja taloudellisia tappioita. Säilyvyystutkimukset voidaan suorittaa joko säilyttämällä elintarviketta sellaisissa olosuhteissa, joissa sitä ajatellaan kotitalouksissakin säilytettävän, tai nopeutetuissa olosuhteissa.

Kasvanut kilpailu elintarvikealalla on lisännyt yritysten pyrkimystä mahdollisimman nopeaan tuotekehitykseen ja tuotteiden julkaisemiseen. Varsinkin pitkään säilyvien tuotteiden kohdalla nopeutetut säilyvyystutkimukset ovat tällöin optimaalinen tapa mitata säilyvyyttä. Tämän kirjallisuuskatsauksen tarkoitus on tarkastella kirjallisuutta hillojen ja hedelmätuotteiden värinmuutoksista ja näin koettaa kartoittaa nopeutettua säilyvyystutkimusta mansikkahilloille.

Hillojen nopeutetuista säilyvyystutkimuksista on olemassa vain vähän kirjallisuutta. Kirjallisten lähteiden perusteella näyttäisi siltä, että pitkään säilyvien mansikkatuotteiden kohdalla väri on tärkeä laatukriteeri. Tähän kuluttaja kiinnittää ensimmäisenä huomiota ja arvioi sen avulla tuotteen makua ja sitä, onko tuote vielä syötävä vai pilaantunut. Mansikan värin aikaansaavat antosyaanit, mutta hillon värinmuutokset eivät aiheudu vain antosyaanien hajoamisesta. Lämpötila lisää mansikkatuotteiden värinmuutoksia, jolloin sitä voidaan käyttää pilaantumista edesauttavana tekijänä nopeutetussa säilyvyystutkimuksessa.

## LYHENNELUETTELO

---

Leipätekstissä:

$a^*$

väriparametri vihreästä punaiseen

$b^*$

väriparametri sinisestä keltaiseen

$\Delta E$

kokonaisvärinmuutos

$L^*$

väriparametri tummuudelle

$C^*$

värin intensiteetti

*ASLT*

nopeutettu säilyvyystutkimus

*HPLC*

korkean erotuskyvyn nestekromatografia

*HHP*

nestepaine-prosessointi

# SISÄLTÖ

1. JOHDANTO .....	5
1.1 Nopeutetut säilyvyystutkimukset .....	6
1.2 Kineettiset mallit nopeutetun säilyvyystutkimuksen lähtökohtana .....	8
1.3 Lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen .....	8
2. Väri tuotteen laatukriteerinä .....	9
2.1 Värin ja antosyaanien muutosten mittaaminen .....	10
2.1.1 Laitteistolla ja visuaalisesti tapahtuva mittaaminen .....	10
3. Antosyaanit .....	11
3.1 Antosyaanien ja värin muutokset hilloilla .....	11
4. Nopeutettuja säilyvyystutkimuksia hedelmätuotteilla .....	15
5. POHDINTA .....	18
6. JOHTOPÄÄTÖKSET .....	21
LÄHTEET .....	24

## 1. JOHDANTO

Mansikat ovat yksi maailman suosituimmista marjoista. Ne ovat sekä hyvänmakuisia että houkuttelevan värisiä. Niitä voidaan syödä tuoreena tai niistä voidaan valmistaa esimerkiksi mehuja tai hilloja. Mansikoista valmistetuilla tuotteilla on kuitenkin yksi ongelma: houkutteleva punainen väri häviää säilytyksen ja prosessoinnin aikana ja syntyy ruskeita pigmenttejä. Värin muuttuminen johtuu lähinnä antosyaanien hajoamisesta ja ei-entsyymaattisesta ruskistumisesta, koska entsyymit tuhoutuvat pastöroinnin aikana. Ei-entsyymaattinen ruskistuminen on yhteydessä Maillardin reaktioon sekä C-vitamiinin ja sokereiden hajoamiseen. (Buve ym. 2018)

Tuotteen säilyvyysaika määritellään ajaksi, jolloin tuote 1) säilyy turvallisena, 2) säilyttää halutut aistittavat, kemialliset, fysikaaliset ja mikrobiologiset ominaisuudet ja 3) vastaa tuoteselosteessa ilmoitettuja ravintoarvoja (Hough ja Garitta 2012). Erilaisten tuotteiden säilyvyyden tutkimisessa kiinnitetään huomioita eri asioihin. Helposti pilaantuvilla tuotteilla mikrobien kasvun seuraaminen on tärkeää. Pitkään säilyvien tuotteiden säilyvyyden tutkimiseen täytyy valita usein kuitenkin jokin muu parametri, jonka avulla voidaan määritellä tuotteen säilyvyysaika. Parametriksi voidaan valita esimerkiksi muutokset tuotteen värissä tai viskositeetissä. (Prachalová ym. 2016)

Säilyvyyden tutkimiseen voidaan käyttää suoria tai epäsuoria menetelmiä. Suorassa menetelmässä tuotetta säilytetään sellaisissa olosuhteissa, joissa sitä ajatellaan normaalisti säilytettävän. Epäsuorassa menetelmässä eli nopeutetussa säilyvyystutkimuksessa (*Accelerated shelf-life test*, ASLT) pyritään nopeuttamaan pilaantumista ja saamaan mahdollisimman nopeasti muutoksia valitussa parametrissa. (Prachalová ym. 2016) Pitkään säilyvien marjatuotteiden säilyvyys määritellään lähinnä värinmuutosten avulla (Buve ym.2018).

Väri on siis tärkeä ruuan laatumittari, koska se on ensimmäinen tuotteen laatuun viittaava kriteeri, jota kuluttaja arvioi. Sen avulla yleisesti kuluttaja joko hylkää tai hyväksyy tuotteen. (León ym. 2006) Värin saavat aikaan kemialliset, biokemialliset ja fysikaaliset muutokset, jotka tapahtuvat ruuassa kypsymisen, prosessoinnin ja säilytyksen aikana. Väriä käytetään myös mittarina arvioitaessa ruuan pigmenttien määrää ja sen makua. (Pathare ym. 2013)

Tässä kirjallisuuskatsauksessa tarkastellaan hedelmätuotteiden värinmuutoksia käsittelevää tutkimuskirjallisuutta ja pyritään sen avulla kartoittamaan mansikkahillolle sopivaa nopeutettua säilyvyystutkimusta.

## 1.1 Nopeutetut säilyvyystutkimukset

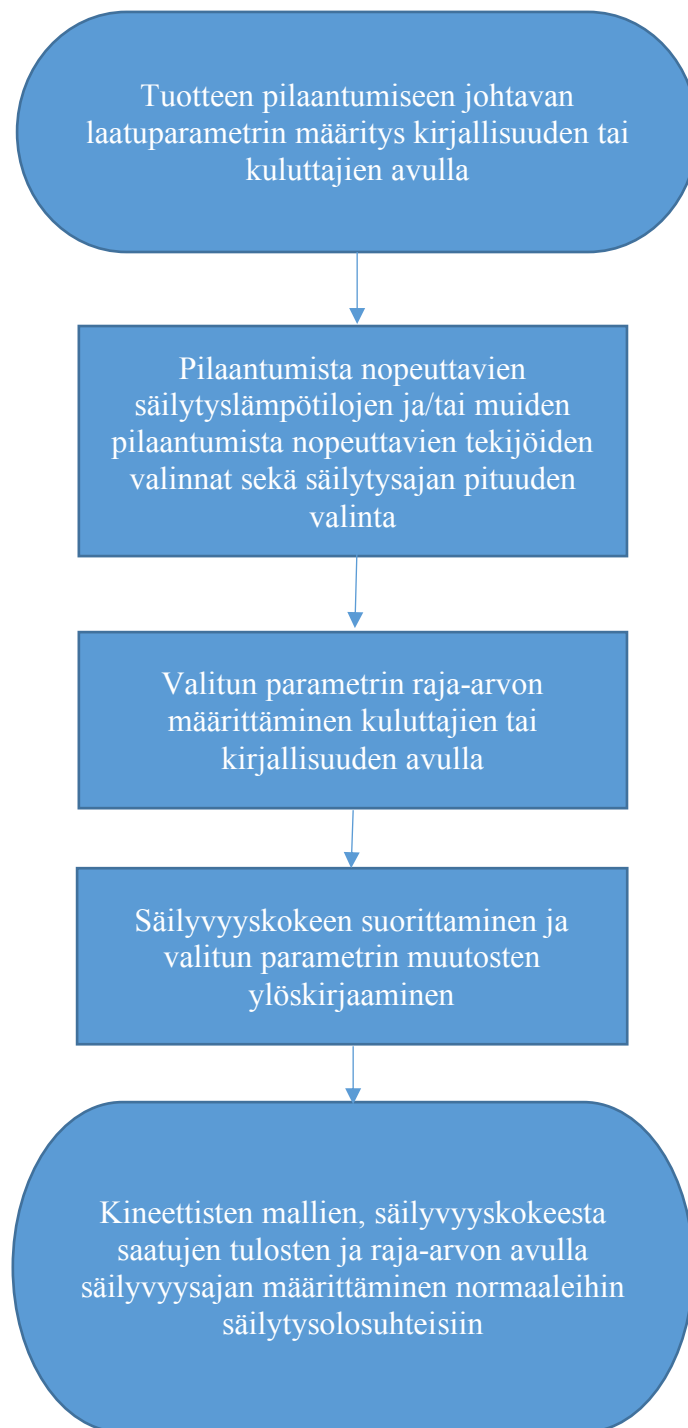
Yrityksillä on jatkuvan kilpailun takia kova kiire kehittää ja julkaista uusia tuotteita mahdollisimman nopeasti. Vaikka uusien tuotteiden säilyvyyden usein halutaan olevan useita viikkoja tai kuukausia, säilyvyyden määrittämiseen on varattu usein vain muutamia päiviä. Tällöin tietoa säilyvyydestä pyritään saamaan nopeutetuilla säilyvyystutkimuksilla. (Hough ym. 2006)

Optimaalisen säilyvyysajan määrittäminen on yritykselle tärkeää. Väärät säilyvyysajat huonontavat brändin mainetta ja aiheuttavat taloudellisia tappioita. (Buve ym. 2017) Lisäksi säilyvyystutkimuksista saatua tietoa pystytään hyödyntämään jakelussa ja optimaalisten säilytysolosuhteiden ja prosessointitekniikoiden valinnassa (Mizrahi 2000). Kahden viimeksi mainitun avulla pystytään pidentämään tuotteen säilyvyysaikaa ja vähentämään ruokahävikkiä, jota Luonnonvarakeskuksen (Luke) mukaan Suomessa syntyy vuosittain jopa 120—160 miljoonaa kiloa, eli 20—25 kiloa henkilöä kohden. Kaikki toimenpiteet, joilla näitä lukuja saadaan pienemmäksi, ovat siis monelta kannalta tarpeellisia.

Nopeutettuja säilyvyystutkimuksia käytetään usein esimerkiksi lääkkeiden, kosmetiikan ja pitkään säilyvien elintarvikkeiden tutkimiseen (Prachalová ym. 2016). Nopeutetussa säilyvyystutkimuksessa pilaantumista kiihdytetään esimerkiksi lisäämällä hapen määrää (Prachalová ym. 2016) tai poistamalla tuotteen pilaantumista hidastavia tekijöitä, esimerkiksi suolaa. Kolmas tapa on nostaa tuotteen lämpötilaa (Corradini ja Peleg 2007). Tämä onkin yleisin keino suorittaa nopeutettu säilyvyystutkimus.

Nopeutetut säilyvyystutkimukset voivat olla oikein suunniteltuina todella hyödyllisiä yrityksille. Niiden käytössä on kuitenkin myös useita haasteita. Väärät säilytysolosuhteet voivat lisätä sellaisia reaktioita, joita ei normaaleissa olosuhteissa tapahtuisi (Teoh 2010) tai käytetyt kineettiset mallit voivat aiheuttaa suuriakin virheitä tehtäessä johtopäätöksiä normaaleissa säilytysolosuhteissa tapahtuvasta pilaantumisesta (Mizrahi 2000).

Nopeutettuja säilyvyystutkimuksia voidaan toteuttaa siis usealla eri tavalla. Kaikkien näiden tavoitteena on kuitenkin saada luotettavaa tutkimustietoa pilaantumisesta mahdollisimman lyhyessä ajassa ja lopulta saadun tiedon avulla arvioida säilyvyyttä normaaleissa olosuhteissa. (Mizrahi 2000)



Kuva 1. Nopeutetun säilyvyystutkimuksen toteutus.

Muokattu tutkimuksesta Garcia-Viguera ym. 1999.

## 1.2 Kineettiset mallit nopeutetun säilyvyystutkimuksen lähtökohtana

Tehtäessä nopeutettua säilyvyystutkimusta valitaan yksi tai useampi tekijä, jonka/joiden avulla pyritään nopeuttamaan pilaantumista. Yleisin tapa on kuitenkin käyttää vain yhtä tekijää. Tekijän valinnan jälkeen suoritetaan tutkimus, jossa mitataan halutun parametrin muutosta. Saadun aineiston ja kineettisten mallien avulla tehdään johtopäätöksiä säilyvyydestä normaaleissa olosuhteissa. (Mizrahi 2000) Kineettisiä malleja on kehitelty arvioimaan laatuparametrien muutoksia, kuten värin hajoamista (Patras ym. 2010). Kineettinen malli voidaan valita joko saadun empiirisen tutkimusaineiston avulla tai sen valinta voi perustua muissa samankaltaisilla tuotteilla tehdyissä tutkimuksissa käytettyihin teorioihin tai malleihin (Mizrahi 2000).

## 1.3 Lämpötilan vaikutus reaktionopeuteen

Lämpötilan tiedetään nopeuttavan reaktiota, ja se onkin yleisimmin käytetty tekijä pilaantumisen nopeuttamiseksi (Mizrahi 2000). Jotta pystytään tekemään arvioita reaktionopeudesta normaaleissa olosuhteissa, täytyy siis ymmärtää, kuinka paljon lämpötilalla on vaikutusta reaktionopeuteen.

Arrheniuksen yhtälö on yksi tapa tutkia lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen. Se on käytetyin malli elintarvikkeiden tutkimiseksi, ja sitä pidetään nykyisin jopa nopeutetun säilyvyystutkimuksen synonyymina. (Mizrahi 2000)

Tärkein luku Arrheniuksen yhtälössä on aktivointienergia. Aktivointienergia lasketaan usein käyttäen hyväksi reaktionopeutta kolmessa eri lämpötilassa. Logaritmisen reaktionopeuden ja lämpötilan kuvaajan avulla saadaan laskettua aktivointienergia. Usein kuitenkin vain kolmen eri lämpötilan käyttö ei anna kovin tarkkaa tulosta, vaan pitäisi vähintään noin viittä eri lämpötilaa. (Hough ym. 2006)

Toinen tapa tutkia lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen on  $Q_{10}$  -arvo. Se kertoo, kuinka paljon reaktionopeus kasvaa, kun lämpötilaa nostetaan 10 °C. (Moura ym. 2011)

$Q_{10}$ -arvo lasketaan kaavalla

$$Q_{10} = \frac{\text{Reaktionopeus lämpötilassa } (T+10)^{\circ}\text{C}}{\text{Reaktionopeus lämpötilassa } T^{\circ}\text{C}} = \frac{\text{Tuotteen säilyvyys lämpötilassa } T^{\circ}\text{C}}{\text{Tuotteen säilyvyys lämpötilassa } (T+10)^{\circ}\text{C}}$$



(Gordon 2012).

Jotain osviittaa siitä, kuinka paljon lämpötila vaikuttaa mansikkatuotteiden säilyvyyteen, voidaan myös saada Siegmundin ja työryhmän (2001) tekemästä tutkimuksesta, jossa tutkittiin mansikkajuoman sensoristen parametrien muutoksia 37 °C:ssa verrattuna 4 °C:seen. Tutkimuksessa tehtiin aiemmissa tutkimuksissa saatujen tulosten avulla oletus, että viikon säilytys 37 °C:ssa vastaa noin kahden kuukauden säilytystä huoneenlämmössä (taulukko 1).

Taulukko 1. Mansikkajuoman hypoteettisia säilyvyysaikoja huoneenlämmössä olettaen, että viikon säilytys 37 °C:ssa vasta kahden kuukauden säilytystä huoneenlämmössä

Muokattu Siegmundin ym. (2001) tutkimuksesta

Säilytysaika 37 °C (viikoissa)	Hypoteettinen säilytysaika huoneenlämmössä (kuukausia)
1	2
2	4
3	6
4	8
5	10

## 2. Väri tuotteen laatuksena

Ruuan väri on ensimmäinen asia, jota kuluttaja arvioi ja asia, joka vaikuttaa suuresti ostopäätöksen tekoon. Lähes jokaisella ruualla on sille ominainen väri, jota kuluttajat suosivat. Mansikalle ominainen väri on punainen. Väriin avulla voidaan tehdä arvioita ruuan ravitsemuksellisesta laadusta sekä mausta. (Pathare ym. 2013) Näyttää siltä, että varsinkin hedelmäperäisillä tuotteilla väriin muutokset vaikuttavat kuluttajan mielipiteeseen tuotteen laadusta. Aromin muutokset vaikuttavat olevan niin vähäisiä, että tuotteen väri ehtii pilaantua ennen selvää muutosta aromissa. (Buve ym. 2017) Tyypillisesti nopeutetut säilyvyystutkimukset, joissa parametrina käytetään väriä, tehdään säilyttämällä tuotetta säilytyskaapissa kontrolloiduissa olosuhteissa (lämpötila, kosteus ja valo), jotka nopeuttavat väriin muutoksia. Tämän jälkeen saatua väriinmuutoksen reaktionopeutta voidaan käyttää laskettaessa reaktionopeutta normaaleihin säilytysolosuhteisiin. (Teoh 2010)

Mansikkahillon punaisen väriin heikkeneminen ja hillon ruskistuminen säilytyksen ja valmistuksen aikana johtuvat useista tekijöistä. Näitä tekijöitä ovat muun muassa Maillardin reaktiossa tapahtuvat muutokset sekä C-vitamiinin (Garcia-Viguera ym. 1999) ja antosyaanien hajoaminen (Cao ym. 2012).

## 2.1 Värin ja antosyaanien muutosten mittaaminen

Yleisesti ruokateollisuudessa käytössä olevat värisysteemit ovat Hunter L, a, b ja CIE 1976 L\*a\*b\* (Pathare ym. 2013). Molemmat näistä systeemeistä perustuvat värien vastakkaisuusteoriaan. Systeemit arvioivat väriä kolmella väriparametrilla L\*, a\* ja b\*.

L\* -arvo kuvastaa sitä, kuinka vaalea objekti on. Se voi saada arvoja välillä 0-100, jossa arvot 0-50 viittaavat tummaan ja arvot 51-100 vaaleaan väriin. Arvo a\* kuvaa objektin punaisuutta tai vihreyttä. Positiiviset arvot viittaavat punaiseen väriin ja negatiiviset vihreään. Arvo b\* kuvaa objektin keltaisuutta tai sinisyyttä. Positiiviset arvot viittaavat keltaiseen väriin ja negatiiviset arvot siniseen. Näitä kaikkia edellä mainittuja arvoja tarvitaan, jotta pystytään ilmoittamaan objektin väri. Delta-arvojen ( $\Delta L$ ,  $\Delta a$ , and  $\Delta b$ ) avulla merkitään värinmuutosta standardin ja tutkitun näytteen välillä. (Whetzel 2016) Lisäksi voidaan mitata kokonaisvärinmuutos  $\Delta E$  ja C\*-arvo (*Crhoma*). Mitä suurempi on C\*:-n arvo, sitä vahvempi on väri havainnoitaessa ihmissilmällä (Pathare ym. 2013).

### 2.1.1 Laitteistolla ja visuaalisesti tapahtuva mittaaminen

Väriä voidaan mitata erilaisilla laitteilla tai visuaalisesti. Ruokateollisuudessa yleisin käytössä oleva värinmittauslaite on kolorimetri. Kolorimetri mittaa vain niitä aallonpituuksia, joita ihminen pystyy havaitsemaan. Kolorimetriä voidaan käyttää muun muassa tarkkailtaessa värieroja ja värin pysyvyyttä. Se voi siis olla hyvä apu säilyvyyden mittaamisessa. Toinen laite, jota käytetään värin mittaamiseen, on spektrofotometri. Spektrofotometri mittaa myös niitä aallonpituuksia, joita ihminen ei pysty havaitsemaan. Se on yleisesti tarkempi laite kuin kolorimetri, mutta myös tätä monimutkaisempi ja voi näin olla hankalampi käyttää. (Helena 2016)

Antosyaanien pitoisuus sekä ruskistuminen voidaan helposti määrittää spektrofotometrin avulla. Yksittäisten pigmenttien pitoisuuden määrittäminen tapahtuu korkean erotuskyvyn nestekromatografian (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) avulla. (Wrolstad ym. 2005)

Visuaalinen värinmittaus tapahtuu panelistien avulla. Visuaalisessa mittauksessa on erityisen tärkeää, että olosuhteet, joissa väriä arvioidaan, on standardisoitu. Yleisesti voidaan ajatella, että ihminen on hyvä mittaamaan värieroja, jos vertailtavat objektit ovat vierekkäin tai vertailu

pystytään suorittamaan väristandardien ollessa läsnä. Jos vertailu täytyy suorittaa muistin avulla, tehdyt arviot ovat epätarkempia. (Lawless ja Heymann 2010)

### 3. Antosyaanit

Mansikkahillon värin saavat aikaan mansikoiden antosyaanit. Antosyaanit ovat glykosideja, joiden aglykonია kutsutaan antosyanidiksi. Nykyisin tunnetaan 22 erilaista antosyanidia. Elintarvikkeiden ja ruuan osalta kuitenkin niistä oleellisia ovat vain kuusi: syanidiini, delfinidiini, malvidiini, pelargonidiini, peonidiini ja petunidiini. Antosyanidien konjugoituneet kaksoissidokset absorboivat valoa ja aikaansaavat värien syntymisen. (Rein 2005) Nykyisen tiedon mukaan antosyaanit näyttäisivät ehkäisevän elintapasairauksia, kuten syöpää, diabetesta ja sydän- ja verisuonitauteja. Vielä ei kuitenkaan olla varmoja, johtuvatko terveyshyödyt yksinään antosyaaneista vai niiden synergisistä vaikutuksista muiden fenolisten yhdisteiden kanssa. On myös epäselvää, kuinka suuri osa antosyaaneista lopulta imeytyy. (Konczak ja Zhang 2004)

Mansikan yleisimmät antosyaanit ovat pelargonidiini-3-glukosidi sekä syanidiini-3-glukosidi. Pelargonidiini-3-glukosidi saa aikaan kirkkaan punaisen värin ja syanidiini-3-glukosidi violetin värin. (Wicklund ym. 2005) Verrattuna muihin marjoihin mansikka sisältää hyvin vähän antosyaaneja (Clifford 2000).

Antosyaanit ovat epävakaita yhdisteitä, joiden väri on pH-arvosta riippuvainen. Väri pysyy punaisena pH-arvon ollessa alle kaksi ja muuttuu vähitellen siniseksi pH-arvon kasvaessa. (Verbeyst 2010) pH-arvon noustessa noin viiteen muuttuvat monomeeriset antosyaanit värittömiksi. Antosyaaninien stabiilius riippuu pH-arvon lisäksi lämpötilasta, hapen, sokerien ja C-vitamiinin konsentraatiosta sekä metallien läsnäolosta. (Wicklund ym. 2005) Varsinkin lämpötilasta johtuva antosyaanien hajoaminen on yleinen ongelma ruokateollisuudelle (Cisse ym. 2009).

#### 3.1 Antosyaanien ja värin muutokset hilloilla

Koska väri on ruuan tärkeä laatuparametri, on sitä tutkittu paljon. Perinteisesti hillon valmistuksessa käytetään korkeita lämpötiloja. Lämpötila prosessoinnin aikana nousee noin 90 °C:seen. Näin korkeat lämpötilat aiheuttavat antosyaanien hajoamista. (Patras ym. 2010) Hajoaminen johtaa värinmuutoksiin, jolloin syntyy esimerkiksi kellertäviä tai ruskeita

pigmenttejä (Clifford 2000). Prosessoinnin vaikutus voi olla suuri. Eräässä tutkimuksessa, jossa valmistettiin vadelmahilloa, huomattiin antosyaanipitoisuuden vähenevän hillon valmistuksen aikana jopa 17-40 % alkuperäisestä pitoisuudesta. (Garcia-Viguera ym. 1998) Esimerkiksi lajike, josta hillo valmistetaan näyttäisi vaikuttavan siihen, kuinka paljon antosyaaneja hajoaa. (Garcia-Viguera ym. 1998, Wicklund ym. 2005) Lisäksi hillon valmistaminen pakastetuista marjoista näyttäisi nopeuttavan hajoamista. Pakastaminen luultavasti lisää mansikan solujen hajoamista ja helpottaa näin hajoamista edesauttavien entsyymien toimintaa. (Garcia-Viguera ym. 1998) Prosessointitekniikalla voidaan kuitenkin vaikuttaa antosyaanien hajoamiseen. Näyttäisi siltä, että mansikkahillon valmistaminen nestepaine-prosessoinnin avulla (*high-hydrostatic-pressure*, HHP) lisää antosyaanien pysyvyyttä prosessoinnin aikana verrattuna perinteiseen menetelmään. Kuitenkin säilytyksen aikana perinteisesti valmistetun hillon antosyaanit säilyvät paremmin. (Gimenez ym. 2001)

Prosessointi ei ole ainoa tekijä, joka aiheuttaa hedelmien antosyaanipitoisuuksien pienenemistä. Myös säilytyksen aikana tapahtuu selkeää antosyaanien hajoamista. Säilytyksen aikana erityisesti säilytyslämpötila vaikuttaa hajoamiseen. Garcia-Vigueran ja muun tutkimusryhmän tutkimuksessa (1999), jossa tutkittiin hillojen antosyaanien hajoamista 200 päivän aikana kolmessa eri lämpötilassa (taulukko 2), huomattiin, että antosyaanipitoisuus ei pienentynyt merkittävästi enää 33 päivän jälkeen, kun hilloja säilytettiin 37 °C:ssa. Säilytettäessä taas 30 °C:ssa kesti 66 päivää ennen kuin ei enää nähty merkittävä muutosta. Muissakin tutkimuksissa lämpötilan nostaminen on nopeuttanut antosyaanien hajoamista säilytyksen aikana. (Garcia-Viguera ym. 1998, Patras ym. 2010) Wicklund ja muut (2005) huomasivat tutkiessaan antosyaanien muutoksia hilloissa säilytyksen aikana, että lämpötila selittää 59 % vaihtelusta hajoamisnopeudessa. Erot valmistuslajikkeissa selittivät vain 24 % vaihtelusta. Hilloja suositellaankin säilytettävän 4 °C:ssa, jotta antosyaanit säilyisivät mahdollisimman hyvin (Ochoa ym. 1999, Patras ym. 2010). Tutkimusten mukaan hillon antosyaanien hajoaminen seuraa reaktion kertalukua 1. (Garzon ja Wrolstad 2006, Patras ym. 2010). Reaktion kertaluku kuvastaa sitä, kuinka paljon reaktionopeus riippuu lähtöaineiden konsentraatioista.

Vaikka antosyaanien tiedetään vaikuttavan hillon punaisen värin syntymiseen, väri ei näyttäisi aina korreloivan antosyaanipitoisuuksien muutosten kanssa. Esimerkiksi eräässä tutkimuksessa, jossa hillon antosyaanipitoisuus oli pienentynyt alle 5 %:iin alun pitoisuudesta, oli tapahtunut vain pieni muutos  $a^*$ :n arvossa. Lisäksi mansikkahillo arvioitiin visuaalisesti vielä syötäväksi (taulukko 2). Mielenkiintoista on myös, että Garcia-Vigueran ja muun tutkimusryhmän tutkimuksessa (1998), jossa tutkittiin kahden eri vadelmalajikkeesta

valmistetun hillon parametrien muutoksia säilytyksen aikana, huomattiin, että vaikka toinen lajikkeista sisälsi enemmän monomeerisia antosyaaneja oli sillä oli heikompi  $a^*$ :n arvo. Näyttäisi siis siltä, että antosyaanien hajoaminen ei olisi suorassa yhteydessä värinmuutosten kanssa. Kuitenkin tutkimuksissa on löydetty myös selkeä korrelaatio antosyaanipitoisuuden ja  $a^*$ -arvon välillä (Wicklund ym. 2005, Patras ym. 2010, Cao ym. 2012).

Tutkittaessa hillojen väriparametrien muutoksia näyttäisi siltä, että värin punaisuutta kuvaavan  $a^*$ -arvon muutos on erityisen herkkä lämpötilalle säilytyksen aikana. Tutkimuksissa  $a^*$ -arvo pienenee säilytyksen aikana johtaen hillon punaisen värin heikkenemiseen. Säilytyslämpötilan nostaminen nopeuttaa  $a^*$ -arvon pienenemistä. (Garcia-Viguera ym. 1998, Patras ym. 2010 ja Garcia-Viguera ym. 1999) Keltaisuutta kuvaava  $b^*$ -arvo ja tummuutta kuvaava  $L^*$  -arvo eivät näyttäisi pienenevän yhtä paljon säilytyksen aikana kuin  $a^*$ -arvo (Garcia-Viguera 1999). Kokonaisvärinmuutos ja  $C^*$ -arvo näyttäisivät muuttuvan selvästi lämpötilan vaikutuksesta. Patraksen ja kumppaneiden tutkimuksessa (2010) hillon kokonaisvärin ( $\Delta E$ ) ja  $C^*$ -arvon muutokset arvioitiin sensitiivisimmiksi väriparametreiksi lämpötilan muutoksille säilytyksen aikana. Tutkimuksessa jo todella merkittävä  $\Delta E$ -arvon muutos tapahtui 11 päivän jälkeen säilytettäessä 15 °C:ssa. Reaktion kertaluku väriparametrien arvoille  $a^*$ ,  $b^*$  ja  $L^*$  näyttäisi olevan 1 ja  $\Delta E$ -arvolle 0 (taulukko 5).

Taulukko 2. Visuaaliset värinmuutokset ja a\* -arvot mansikkahilloille, joita on valmistettu kolmesta eri lajikkeesta (Chandler, Tudla ja Oso Grande) ja joita on säilytetty kolmessa eri lämpötilassa 20 °C, 30 °C ja 37 °C. Taulukko mukautettu Garcia-Vigueran ym. 1999 tutkimuksesta

Säilytysaika (päiviä)	Chandler Visuaalinen värinmuutos*	Tudla Visuaalinen värinmuutos*	Oso Grande Visuaalinen värinmuutos*	Chandler CIE a*	Tudla CIE a*	Oso Grande CIE a*	Chandler Antosyaanipitoisuuden muutos**	Tudla antosyaanipitoisuuden muutos**	Oso Grande antosyaanipitoisuuden muutos**
Lämpötila 20°C									
0	7,44±1,01	7,44±1,33	6,88±0,60	42,71±0,79	42,12±0,33	35,37±1,36	122,82±12,92	82,68±7,34	62,23±6,34
33	7,57±0,78	7,14±0,37	6,42±0,78	36,15±2,26	37,79±2,01	30,91±0,92	62,63±14,37	61,61±12,84	36,45±2,72
66	7,25±0,78	7,66±0,88	6,16±0,83	35,17±1,37	35,61±1,35	29,58±0,87	40,48±0,74	39,07±6,90	23,10±4,87
96	7,40±0,69	7,50±0,70	6,10±0,73	34,84±0,83	35,86±1,01	27,96±1,28	17,93±0,86	20,17±0,65	10,71±1,96
120	7,33±0,88	7,16±0,93	5,75±1,48	24,91±1,33	34,81±0,83	28,36±1,36	6,76±1,25	7,46±1,79	3,82±0,69
150	7,50±0,75	7,25±0,70	5,50±1,19	33,65±0,27	33,28±1,32	25,61±0,61	4,52±0,22	5,53±0,20	3,54±0,12
174	7,50±0,75	7,50±0,75	5,50±0,92	30,92±1,32	31,50±0,58	24,53±0,37	3,87±0,41	4,67±0,40	2,72±0,63
200	6,71±0,48	7,14±0,69	5,71±0,75	31,96±0,76	31,54±1,58	25,45±0,76	3,55±0,29	3,94±1,12	1,69±0,11
Lämpötila 30°C									
0	7,44±1,01	7,44±1,33	6,88±0,60	42,71±0,79	42,12±0,33	35,37±1,26	122,82±12,92	82,68±16,31	62,23±6,34
33	7,00±0,57	7,28±0,75	6,00±0,81	32,96±0,79	34,18±1,33	28,81±1,71	5,55±1,00	28,27±5,03	15,28±1,69
66	6,91±0,99	6,41±0,79	5,50±1,24	31,72±1,83	30,76±0,60	25,52±0,70	7,22±2,45	6,78±2,15	4,45±1,29
96	6,30±0,82	6,30±0,48	4,40±1,34	27,57±1,08	30,04±1,19	22,85±0,34	1,43±0,30	2,81±1,42	1,78±0,51
120	6,50±0,75	6,37±0,91	4,37±1,30	29,64±3,05	29,15±0,80	23,19±1,03	0,32±0,01	0,36±0,08	0,35±0,08
150	5,37±0,74	5,12±0,64	3,75±0,88	28,31±0,35	25,57±1,19	21,38±0,72	0,26±0,05	0,33±0,02	0,23±0,05
Lämpötila 37°C									
0	7,44±1,01	7,44±1,33	6,88±0,60	42,71±0,79	42,12±0,33	35,37±1,36	122,82±12,93	82,68±16,31	62,23±6,34
33	6,85±0,69	6,85±0,89	5,70±0,75	33,17±0,59	33,87±1,62	27,40±0,61	5,55±1,00	7,13±1,32	5,14±1,34
66	5,75±1,42	5,33±1,15	4,25±1,48	27,61±0,57	26,34±0,90	22,14±0,97	0,67±0,10	1,20±0,30	0,65±0,04
96	4,50±1,08	4,00±1,15	3,00±0,66	23,90±0,32	22,72±0,41	18,70±0,70	0,15±0,03	-	-

\*visuaalisesti mitattuna hillon ajateltiin olevan pilalla, kun näyte sai tulokseksi >5

\*\*arvot ovat µg antosyaaneja/g mansikkaa hillossa

#### 4. Nopeutettuja säilyvyystutkimuksia hedelmätuotteilla

Garcia-Viguera ja kumppanit (1999) tutkivat mansikkahillojen säilyvyyttä nopeutetulla säilyvyystutkimuksella. Tutkimuksessa mansikkahilloja säilytettiin 200 päivän ajan kolmessa eri lämpötilassa (Taulukko 2). Värin muutoksia arviotiin panelistien ja  $L^*$ -,  $b^*$ - ja  $a^*$ -arvojen avulla. Tulokseksi saatiin, että punaisuutta mittaava  $a^*$ -arvo korreloi parhaiten visuaalisen mittauksen kanssa ja se oli ainoa väriparametrin arvo, jonka hajoaminen nopeutui lämpötilan kasvaessa. Antosyaanien hajoaminen oli myös riippuvainen lämpötilasta, mutta antosyaanit eivät korreloineet visuaalisten värinmuutosten kanssa. Lämpötilan vaikutusta reaktionopeuksiin laskettiin Arrheniuksen yhtälön avulla. Lisäksi laskettiin raja-arvo arvolle  $a^*$ . Raja-arvo saatiin vertailemalla  $a^*$ -arvoa panelistien arvioon tuotteen visuaalisesta laadusta. Raja-arvoksi  $a^*$ -arvolle saatiin 23. Raja-arvon avulla lasketut säilyvyudet löytyvät taulukosta 3.

Taulukko 3. Kolmesta eri mansikkalajikkeesta valmistettujen mansikkahillojen säilyvyys (päivinä) eri lämpötiloissa. Muokattu Garcia-Vigueran 1999 tutkimuksesta.

Lämpötila	Chandler	Tudla	Oso Grande
20 °C	422	418	229
30 °C	180	171	105
37 °C	103	94	63

Cao ja muu tutkimusryhmä (2012) tutkivat HHP-käsiteltyjen mansikkamehujen säilyvyyttä kuuden kuukauden säilytyksen aikana lämpötiloissa 4 °C ja 25 °C. Säilytyksen aikana mikrobiologinen laatu ei huonontunut, joten tutkimuksessa keskityttiin tarkastelemaan muitten parametrien muutoksia. Väriä mitattiin arvojen  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$  ja ruskistumisasteen BD (*Browning degree*) avulla. Tutkimuksessa antosyaanien hajoaminen nopeutui lämpötilan noustessa.  $L^*$ -,  $a^*$ -, BD- ja  $\Delta E$ -arvojen muutos oli merkittävästi nopeampaa 25 °C:ssa verrattuna 4 °C:seen. Mielenkiintoista oli, että  $L^*$ - ja  $a^*$ -arvot korreloivat antosyaanikonsentraation kanssa. Punaisuutta kuvaava  $a^*$ -arvo korreloi lisäksi C-vitamiinikonsentraation kanssa. Kokonaisvärinmuutos  $\Delta E$ -arvo korreloi negatiivisesti sekä antosyaanikonsentraation että C-vitamiinikonsentraation kanssa. Tutkimuksessa määritettiin myös reaktioiden kertaluvut. Aistinvaraisen säilyvyyden laskemiseen käytettiin parametrina antosyaaneja. Antosyaanien käyttöä perusteltiin sillä, että ne aiheuttavat mansikkamehun värin ja niiden muutokset olivat herkimpiä parametreja lämpötilan nousulle. Antosyaanien hajoaminen oli noin puolitoista kertaa nopeampaa kuin C-vitamiinin.

Prachalová ja kumppanit (2016) tutkivat nopeutetulla säilyvyystutkimuksella pitkään säilyviä lasten hedelmäsoseita. Pilaantumista nopeutettiin lämpötilaa nostamalla. Käytetyt lämpötilat olivat 40, 55, 70 ja 90 °C. Hedelmäsosetta säilytettiin näissä lämpötiloissa kolmen viikon ajan. Lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen laskettiin Arrheniuksen yhtälön avulla. Värin muutoksia mitattiin  $L^*$ -,  $a^*$ - ja  $b^*$ -arvoilla. Lisäksi mitattiin  $\Delta E$ . Kuluttajien avulla määriteltiin värin raja-arvo pilaantumiselle. Raja-arvoa määritettäessä tuotteen ajateltiin olevan pilaantunut, kun yli 50 % tutkimukseen vastanneista hylkäsi tuotteen. Raja-arvoksi  $\Delta E$ - arvolle saatiin 4 ja  $L^*$ -arvolle 37. Säilyvyyden laskeminen normaaleihin säilytysolosuhteisiin tapahtui  $L^*$ -arvon ja kokonaisvärinmuutosten avulla. Tutkimuksen tuloksena oli, että värin muutoksen reaktionopeus kasvoi, kun lämpötilaa nostettiin ja että varsinkin kokonaisvärinmuutos olisi hyvä parametri mittaamaan säilyvyyttä. Värinmuutosten ajateltiin tutkimuksessa johtuvan antosyaanien hajoamisesta. Väriparametriarvojen  $a^*$  ja  $b^*$  muutos seurasi reaktion kertalukua 1.  $\Delta E$ - ja  $L^*$ -arvo seurasivat reaktion kertalukua 0.

Buve ja tutkimusryhmä (2017) tutkivat, kuinka mansikkamehun väri ja aromi muuttuvat säilytyksen aikana. Mehuja säilytettiin sekä normaaleissa säilytysolosuhteissa eli 20 °C:ssa, että nopeutetuissa olosuhteissa 28-42 °C. Säilytys kesti yhteensä 32 viikkoa. Tutkimuksessa aromia ja väriä arviointiin belgialaisista opiskelijoista koostuvan raadin avulla. Lisäksi määritettiin  $L^*$ -,  $b^*$ - ja  $a^*$ -arvot sekä antosyaanien ja C-vitamiinin konsentraatio. Näiden parametrien raja-arvot laskettiin käyttäen hyväksi hyväksymisen todennäköisyyttä 50 % ja 75 % (taulukko 4). Tulokseksi saatiin, että aromi ei muutu 32 viikon aikana 20 °C:ssa merkittävästi huonommaksi. Värinmuutos taas oli kaikissa lämpötiloissa merkittävää. Lämpötilan nostaminen nopeutti värin hajoamista selvästi. Värin muutokset johtivat tuotteen suurempaan hylkäämisprosenttiin. Tutkimuksessa huomattiin, että parametrin raja-arvo on riippuvainen säilytyslämpötilasta, jolloin näyttäisi siltä, että mikään laitteistolla mitatuista parametreista ei ole optimaalinen värin visuaalisen arvioinnin kanssa (Taulukko 4).



Taulukko 4. Värimuutosten avulla arvioidut säilyvyysajat ( $\pm$  keskihajonta) pastöroidulle mansikkamehulle kahdessa lämpötilassa (20 ja 35 °C) kahdella eri hyväksymisen todennäköisyydellä 50 % ja 75 %. Lisäksi taulukossa parametrien  $a^*$ - ja  $\Delta E$ -raja-arvot.

Taulukko muokattu Buve ym. 2017 tutkimuksesta.

	20 °C	35 °C
<b>75 % hyväksymisen todennäköisyys</b>		
Värin perusteella laskettu säilyvyysaika (viikoissa)	6,6 $\pm$ 0,03	2,7 $\pm$ 0,02
Raja-arvot		
$a^*$	27,7 $\pm$ 0,2	26,2 $\pm$ 0,4
$\Delta E$ arvo	9,6 $\pm$ 0,5	11,2 $\pm$ 0,9
Antosyaanit ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	178 $\pm$ 12	202 $\pm$ 27
AA (C-vitamiini) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	353 $\pm$ 3	356 $\pm$ 4
<b>50 % hyväksymisen todennäköisyys</b>		
Värin perusteella laskettu säilyvyysaika (viikoissa)	11,0 $\pm$ 0,03	3,9 $\pm$ 0,1
Raja-arvot		
$a^*$	23,4 $\pm$ 0,3	22,9 $\pm$ 0,5
$\Delta E$ arvo	14,0 $\pm$ 0,7	14,7 $\pm$ 1,1
Antosyaanit ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	85 $\pm$ 10	128 $\pm$ 26
AA (C-vitamiini) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	325 $\pm$ 1	338 $\pm$ 10

Moura ja tutkimusryhmä (2011) tutkivat värimuutoksia vähäkalorisilla mansikka- ja guavahyytelöillä. Värimuutosten aikaansaamiseksi hyytelöitä varastoitiin 180 päivän ajan kahdessa eri lämpötilassa, jotka olivat 10 °C ja 25 °C. Säilytyksen aikana värimuutoksia mitattiin joka 30:s päivä. Muutokset merkittiin  $L^*$ -,  $a^*$ - ja  $b^*$ -arvoilla. Lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen tutkittiin Arrheniuksen yhtälön avulla. Lämpötilan vaikutusta säilyvyyteen mitattiin  $Q_{10}$  -arvolla (taulukko 5).  $Q_{10}$ -arvo laskettiin käyttäen hyväksi kokonaisvärin muutoksen eli  $\Delta E$ -arvon reaktionopeutta. Lisäksi laskettiin reaktioiden kertaluvut väriparametreille (taulukko 5).

Taulukko 5. Mansikkahyytelön kineettisiä parametreja tutkittaessa kahdessa eri lämpötilassa (10 °C ja 25 °C). Muokattu tutkimuksesta Moura ym. (2011)

Kineettinen parametri	Lämpötila 10 °C	Lämpötila 25 °C
<b>L*</b>		
Reaktion kertaluku	1	1
k (päivä <sup>-1</sup> )	-0,0002	-0,0004
<b>a*</b>		
Reaktion kertaluku	1	1
k (päivä <sup>-1</sup> )	-0,001	-0,0025
<b>b*</b>		
Reaktion kertaluku	1	1
k (päivä <sup>-1</sup> )	-0,0004	-0,0006
<b>ΔE</b>		
Reaktion kertaluku	0	0
k (päivä <sup>-1</sup> )	0,0097	0,0298
Q10		2,11
Ea* (cal/gmol)		13,266,22

\*Aktivoitumisenergia

## 5. POHDINTA

Nopeutettujen säilyvyystutkimusten tarkoitus on siis tutkia laadun huononemista tuotteissa, jotka normaaleissa säilytysolosuhteissa säilyisivät useita kuukausia. Säilyvyysajan tutkiminen nopeasti on tärkeää, koska elintarvikeyritysten on saatava tuote mahdollisimman vauhdikkaasti myyntiin elintarvikealalla vallitsevan kovan kilpailun takia. Nykyisin säilyvyysaika määritellään usein yritysten ja erehdysten avulla. Elintarvikevalmistajalla voi myös olla käytössään jo vanhasta määriteltyjä säilytysaikoja tietyille tuoteryhmille. Nämä ajat voivat olla paljonkin tuotteen optimaalista säilyvyysaikaa lyhyempiä.

Vaikka laadun huononeminen johtuu kemiallisista muutoksista, määrittelevät kuluttajat kuitenkin pitkään säilyvien hedelmätuotteiden kohdalla, milloin tuote on syömäkelvoton. Vaikka pitkään säilyvä tuote olisi vielä syötävä mikrobiologisen laatunsa takia, voi kuluttaja hylätä tuotteen ulkonäön perusteella. Pitkään säilyvien tuotteiden säilyvyyttä olisi hyvä arvioida kuluttajien avulla. Säilyvyysajan mittaaminen kuluttajien avulla on kuitenkin hankalaa. Pilaantumisen voidaan määritellä tapahtuneen hyvinkin eri aikoihin riippuen arvioijasta (Prachalová ym. 2016). Värin visuaalinen arvio riippuu paljon havainnoijasta ja olosuhteista, joissa väriä arvioidaan (Pathare ym. 2013). Lisäksi teollisuudessa kuluttajien käyttäminen

laadunarvioinnissa on aikaa vievää ja hankalaa. Teollisuudessa olisikin tärkeää löytää jokin laitteistolla mitattava parametri, joka korreloisi kuluttajien arvioon tuotteen laadusta. (Buve ym. 2017) Tietääkseni on kuitenkin vain vähän tutkimusta siitä, mikä laitteistolla mitattava parametri korreloisi parhaiten kuluttajan arvioon mansikkatuotteiden laadusta.

Pitkään säilyvien tuotteiden kohdalla mikrobiologinen laatu säilyttää usein sallitut raja-arvot. Näyttäisi myös siltä, että esimerkiksi mansikkatuotteiden aromi ei muutu kuluttajan mielestä säilytyksen aikana merkittävästi (Buve ym. 2017). Kuitenkin värin tiedetään muuttuvan hedelmätuotteiden säilytyksen aikana ja vaikuttavan mansikkahillon ostopäätökseen. (Gössinger ym. 2009)

Taulukosta 6 voidaan huomata, että nostettaessa säilytyslämpötilaa 28 °C:sta 42 °C:seen  $a^*$ -arvon muutoksen reaktionopeus kasvaa noin viisinkertaiseksi. Taulukosta 4 nähdään taas, että väriparametrien arvoista  $a^*$ ,  $b^*$  ja  $L^*$ , on  $a^*$ -arvon muutoksen reaktionopeus herkin lämpötilan muutoksille. Mansikkahillon väri mielletään punaiseksi ja  $a^*$ -arvo kuvastaa väriä vihreästä punaiseen. Erityisesti muutokset  $a^*$ -arvossa voisivat siis vaikuttaa kuluttajan mielipiteeseen mansikkahillon laadusta. Garcia-Viguera ja tutkimusryhmä (1999) huomasivat  $a^*$ -arvon korreloivan panelistien visuaaliseen arvioon mansikkahillon laadusta. Raja-arvoksi  $a^*$ -arvolle tutkimuksessa saatiin 23. Saman suuruisia raja-arvoja saatiin myös Buven ja tutkimusryhmän (2017) tutkimuksessa (taulukko 4). Kuitenkin Gössingerin ja kumppaneiden (2009) tekemässä kyselyssä vuosina 2006 ja 2007  $a^*$ -arvon muutos korreloi tilastollisesti merkitsevästi kuluttajan mielipiteeseen tuotteen laadusta vain vuonna 2006 (taulukko 7). Lisäksi  $a^*$ -arvon potentiaalia nopeutetun säilyvyystutkimuksen laatumittarina heikentää se, että  $a^*$ :n raja-arvo on riippuvainen lämpötilasta (taulukko 4). Tällaisessa tilanteessa arvioitaessa säilyvyyttä normaaleihin olosuhteisiin voidaan kuitenkin käyttää ns. huonointa raja-arvoa. Taulukon 4 tapauksessa se olisi raja-arvo, joka on saatu säilyttämällä tuotetta 20 °C:ssa.

Taulukko 6. Katsaus siitä kuinka paljon lämpötilan muutos on vaikuttanut parametrien  $a^*$ - ja  $\Delta E^*$ -arvojen, antosyaanien ja C-vitamiinin hajoamiseen. Kerroin saatu vertaamalla hajoamisnopeutta lämpötilassa 20 °C. Tutkimus tehty mansikkamehulla. Taulukko muokattu tutkimuksesta Buve ym. (2018).

Laatuun viittaava parametri	Lämpötila, jonka avulla reaktiota nopeutetaan		
	28 °C	35 °C	42 °C
$a^*$ (punaisuus)	1,81	2,98	4,78
$\Delta E^*$ (Kokonaisvärinmuutos)	1,83	3,04	4,92
Antosyaanit	1,54	2,19	3,09
C-vitamiini	1,57	4,02	7,36

Prachalová ja muu tutkimusryhmä (2016) arvioivat, että paras väriparametri säilyvyyden tutkimiseen lasten hedelmäsoseille olisi kokonaisvärinmuutosta kuvaava  $\Delta E$ -arvo. Samaisessa tutkimuksessa laskettiin  $\Delta E$ -raja-arvoksi 4. Taulukossa 4 raja-arvo arvolle  $\Delta E$  on noin 10 tai 14 riippuen mitä hyväksymisen todennäköisyyttä käytetään.  $\Delta E$ -arvo ottaa huomioon kaikkien väriparametrien  $a^*$ -,  $b^*$ - ja  $L^*$  muutokset, jolloin se kuvaa tarkemmin värin muutoksia kuin vain yksi tietty väriparametri. Lisäksi  $\Delta E$ -arvo näyttäisi olevan hyvin herkkä lämpötilan muutoksille (taulukko 6 ja taulukko 5). Itse uskon, että näiden syiden takia  $\Delta E$ -arvon olisi yksi potentiaalisimmista parametreista nopeutetun säilyvyystutkimuksen tekemiseen. Väriparametrien  $b^*$ - ja  $L^*$ -arvot eivät näyttäisi olevan erityisen herkkiä lämpötilan muutoksille, jolloin en itse näe niiden käyttämistä varteenotettavana vaihtoehtona nopeutetun säilyvyystutkimuksen tekemiseen.

Taulukko 7. Korrelaatio väriparametrien  $L^*$ -,  $a^*$ -,  $b^*$ - ja  $C^*$ -arvojen muutoksen ja tuotteen hyväksynnän välillä. Muokattu tutkimuksesta Gössinger ym. (2009)

Kysely	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$C^*$
2006	-0,57	0,71*	-0,31	0,23
2007	-0,82**	0,59	-0,72*	-0,02

\*  $P = 0,05$ ;

\*\*  $P = 0,01$ .

Antosyaanikonsentraatiota on myös käytetty mittaamaan aistittavaan laatuun perustuvaa säilyvyysaikaa. Antosyaanien käyttöä säilyvyyden mittarina on perusteltu sillä, että ne ovat vastuussa mansikan värien syntymisestä ja antosyaanien hajoamisnopeus kasvaa lämpötilaa nostettaessa. Lisäksi antosyaanikonsentraatio korreloi negatiivisesti  $\Delta E$ -arvon muutosten kanssa. (Cao ym. 2012) Näiden oletusten perusteella voisi ajatella antosyaanikonsentraation

olevan varteenotettava vaihtoehto aistinvaraisen säilyvyyden mittaamiseen. Kuitenkin Garcia-Vigueran ja tutkimusryhmän (1999) tutkimuksessa antosyaanien muutos ei korreloinut mansikkahillon visuaalisesti mitattujen muutosten kanssa. Taulukosta 4 voi nähdä, että mansikkamehulla tutkittaessa antosyaanien raja-arvot ovat riippuvaisia säilytyslämpötilasta. Lisäksi värinmuutokset ovat usein paljon hitaampia kuin antosyaanikonsentraation muutokset. Värinmuutoksia tapahtuu myös Maillardin reaktion ja C-vitamiinin hajoamisesta johtuvan ruskistumisen takia. Näiden syiden takia en itse näkisi antosyaanikonsentraation käyttämistä nopeutettuun säilyvyystutkimukseen kovin potentiaalisena.

C-vitamiinikonsentraatio näyttäisi korreloivan  $a^*$ -arvon ja  $\Delta E$ -arvon kanssa (Cao ym. 2012). C-vitamiinikonsentraation muutos saattaa siis olla yhteydessä hillon värinmuutoksiin. C-vitamiinin käyttäminen säilyvyyden mittaamiseen voi kuitenkin olla hankalaa, sillä sitä lisätään usein erikseen hedelmätuotteisiin vielä valmistuksen jälkeen. Tämän takia alkukonsentraatiot voivat vaihdella hyvin paljon tuotteiden välillä. (Prachalová ym.2016)

Kun yritys on valinnut mielestään sopivan laitteistolla mitattavan parametrin, joka korreloi visuaalisen mittauksen kanssa, on yrityksen valittava hyväksymisen todennäköisyys, jolla mitataan kuluttajien visuaalista arviota tuotteen laadusta. Hyväksymisen todennäköisyydellä tarkoitetaan sitä, ajatellaanko tuotteen olevan pilalla vasta silloin, kun yli 50 % kuluttajista hylkää tuotteen vai jo silloin, kun yli 25 % kuluttajista hylkää tuotteen. Kirjallisuudessa käytetään usein arvoja 50 % ja 75 %. (Buve ym. 2017) Taulukosta 4 voidaan nähdä, kuinka paljon arvon valinta vaikuttaa säilyvyysajan pituuteen.

Yleensä laskettaessa lämpötilan vaikutusta tiettyyn parametriin käytetään apuna Arrheniuksen yhtälöä. Näin tehtiin siis myös Garcia-Vigueran ja hänen tutkimusryhmänsä (1999) tutkimuksessa. Lämpötilan vaikutusta reaktionopeuteen voidaan myös tutkia  $G_{10}$ -arvon avulla.  $G_{10}$ -arvoa käytettiin hyväksi Mouran ja kumppaneiden (2011) tutkimuksessa, jossa tutkittiin värien hajoamista mansikkahyytelöllä.  $G_{10}$  arvoksi saatiin noin 2 (taulukko 5). Tämä tarkoittaa sitä, että nostettaessa säilytyslämpötilaa 10 °C nopeutuvat reaktiot kaksinkertaiseksi. Tämä voidaan myös ilmoittaa niin, että nostettaessa lämpötilaa 10 °C säilyvyysaika puolittuu.

## 6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Vaikka näyttäisi siltä, että tämänhetkisen tiedon valossa mikään laitteistolla mitattava parametri ei ole optimaalinen mittamaan visuaalista säilyvyyttä, niin uskoisin, että mansikkahillon kohdalla paras parametri nopeutetuissa säilyvyystutkimuksissa olisi joko  $\Delta E$ - tai  $a^*$ -arvo.  $\Delta E$ -

arvo kuvaa kaikkien väriparametrien  $a^*$ -,  $b^*$  ja  $L^*$ -arvojen muutoksia. Lisäksi tiedetään, että  $\Delta E$ -arvon reaktion kertaluku seuraa mansikasta valmistetuilla tuotteilla nollaa, joten reaktion kertalukua ei tarvitsisi kokeellisesti määrittää.  $a^*$ -arvo taas on ollut käytössä tietävästi ainoassa mansikkahillolla toteutetussa nopeutetussa säilyvyystutkimuksessa.  $a^*$ -arvon muutos näyttäisi olevan erityisen herkkä lämpötilalle ja se näyttäisi korreloivan ainakin jossain määrin kuluttajien arvioon tuotteen laadusta.

Arrheniuksen yhtälö näyttäisi olevan useimmiten käytössä ja soveltuvan hyvin lämpötilan vaikutuksen tutkimiseen mansikkatuotteilla. Yleisesti nopeutetussa tutkimuksessa tulosten estimointiin käytetään kolmea lämpötilaa. Vain kolmen eri lämpötilan käyttö voi kuitenkin antaa harhaanjohtavia tuloksia reaktionopeuksista, ja optimaalista olisikin käyttää useampia lämpötiloja.

Yleisesti nopeutetun säilyvyystutkimuksen suorittamiseen mansikkahillolla voisi ehdottaa esimerkiksi seuraavaa:

Tuote testataan neljässä lämpötilassa (40, 55, 70 ja 90 °C), joissa sitä säilytetään enintään 19 päivän ajan. Säilytys tapahtuu pimeässä. Parametrin raja-arvo mitataan kuluttajien avulla käyttäen hyväksi hyväksymisen todennäköisyyttä 50 %. Tuotteen säilytys aloitetaan muutamana eri ajankohtana. Näin saadaan visuaaliseen mittaukseen useita eri säilytysaikoja, vaikka kuluttajat arvioisivatkin tuotetta vain yhtenä päivänä. Väriparametreista tuotteen säilyvyyden mittaamiseen käytetään  $\Delta E$ -arvoa, joka määritetään spektrofotometrillä laskemalla keskiarvo kolmesta rinnakkaisesta mittauksesta. Arvo määritetään kaikista säilytyslämpötiloista joka päivä 19 päivän ajan. Aktivoitumisenergia määritetään kokeellisesti, ja lämpötilan vaikutusta reaktion nopeuteen tutkitaan Arrheniuksen yhtälön avulla. Reaktio kantaluku tutkimusten perustella arvolle  $\Delta E$  on 0, jolloin värinmuutokset voidaan esittää kaavalla  $\Delta E = \Delta E_0 - kt$  jossa  $\Delta E$  on kokonaisvärinmuutoksen arvo silloin, kun näyte hylätään,  $\Delta E_0$  on kokonaisvärinmuutoksen arvo aluksi,  $k$  on reaktionopeusvakio normaaleissa säilytysolosuhteissa ja  $t$  on aika päivissä. Edellä mainitun kaavan ja säilyvyyskokeessa saatujen tulosten perusteella voidaan laskea säilyvyys normaaleissa olosuhteissa.

## LÄHTEET

Buvé C, Van Bedts T, Haenen A, ym. Shelf-life dating of shelf-stable strawberry juice based on survival analysis of consumer acceptance information. *J Sci Food Agric*. 2017.

(Tekstissä viite: Buvé ym. 2017)

Buvé C, Kebede B.T, Cédric De B, ym. Kinetics of colour changes in pasteurised strawberry juice during storage. *Journal of Food Engineering*. 2018;216:42-51.

(Tekstissä viite: Buvé ym. 2018)

Cao X, Bi X, Huang W, Wu J, Hu X, Liao X. Changes of Quality of High Hydrostatic Pressure Processed Cloudy and Clear Strawberry Juices During Storage. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2012;16:181-190.

(Tekstissä viite: Cao ym. 2012)

Cisse M, Vaillant F, Acosta O, Dhuique-Mayer C, Dornier M. Thermal Degradation Kinetics of Anthocyanins from Blood Orange, Blackberry, and Roselle Using the Arrhenius, Eyring, and Ball Models. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2009;57:6285-6291.

(Tekstissä viite: Cisse ym. 2009)

Clifford M.N. Anthocyanins - Nature, Occurrence and Dietary Burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2000;80:1063-1072.

(Tekstissä viite: Clifford 2000)

Corradini M.G, Peleg M. Shelf-life estimation from accelerated storage data. *Trends in Food Science & Technology*. 2007;18:37-47.

(Tekstissä viite: Corradini ja Peleg 2007)

Garcia-Viguera C, Zafrilla P, Romero F, Abellan P, Artés F, Tomas-Barberán FA. Colour and anthocyanin stability of red raspberry jam. *J Sci Food Agric*. 1998;78:565-573.

(Tekstissä viite: Garcia-Viguera 1998)



Garcia-Viguera C, Zafrilla P, Romero F, Abellan P, Artés F, Tomas-Barberán FA. Color stability of strawberry jam as affected by cultivar and storage temperature. *Journal of Food Science*. 1999;64:243-247.

(Tekstissä viite: Garcia-Viguera ym. 1999)

Garzón G.A, Wrolstad R.E. Comparison of the Stability of Pelargonidin-based Anthocyanins in Strawberry Juice and Concentrate. *Journal of Food Science*. 2006;67:1288-1299.

(Tekstissä viite: Garzón ja Wrolstad 2006)

Gimenez J, Kajda P, Margomenou L, Piggott JR, Zabetakis I. A Study on the colour and sensory attribute of high-hydrostatic-pressure jams as compared with traditional jams. *Journal of the science of food and agriculture*. 2001;81:1228-1234. (Tekstissä viite: Gimenez ym. 2001)

Gordon L. Shelf-life of food. Kirjassa: Gordon L. *Food packaging : Principles and practice*. kolmas painos. Florida: CRC press 2012, s: 329-363.

(Tekstissä viite: Gordon 2012)

Gössinger M, Mayer F, Radocha N, ym. Consumer's Color Acceptance of Strawberry from Puree. *Journal of Sensory Studies*. 2009;24:78-92.

(Tekstissä viite: Gössinger ym. 2009)

Helena K. Colorimeter vs. Spectrophotometer: Knowing the Differences Among Color Measurement Technologies. 2016. <https://www.hunterlab.com/blog/color-measurement-2/colorimeter-vs-spectrophotometer-knowing-the-differences-among-color-measurement-technologies/>.

(Tekstissä viite: Helena 2016)

Hough G, Garitta L, Gómez G. Sensory shelf-life predictions by survival analysis accelerated storage models. *Food Quality and Preference*. 2006;17:468-473.

(Tekstissä viite: Hough ym. 2006)

Hough G, Garitta L. METHODOLOGY FOR SENSORY SHELF-LIFE ESTIMATION: A REVIEW. *Journal of sensory studies*. 2012;27:137-147.

(Tekstissä viite: Hough ja Garitta 2012)

Konczak I, Zhang W. Anthocyanins-More Than Nature`s Colours. J Biomed Biotechnol. 2004;5:239-240.

(Tekstissä viite: Konczak ja Zhang 2004)

Lawless H.T, Heymann H. Color and Appearance. Kirjassa: Lawless H.T, Heymann H, toim. Sensory evaluation of food, toinen painos. Berliini: Springer 2010. s. 283-299.

(Tekstissä viite: Lawless ja Heymann 2010)

León K, Mery D, Pedreschi F, León J. Color measurement in  $L^* a^* b^*$  units from RGB digital images. Food Research International. 2006;39:1084-1091

(Tekstissä viite: León ym. 2006)

Luke, Luonnonvarakeskus. Ruokahävikki ja ruokajärjestelmän kiertotalous.

<https://www.luke.fi/tietoa-luonnonvaroista/ruoka-ja-ravitsemus/ruokahavikki/>

(Luettu 15.04.2018).

Mizrahi. Accelerated shelf-life tests. Kirjassa: D. Kilcast and P. Subramaniam, toim. The Stability and Shelf-Life of Food. Sawton: WoodHead publishing 2005, s. 107-128

(Tekstissä viite: Mizrahi 2000)

Maarit Rein. Copigmentation reactions and color stability of berry anthocyanins. Väitöskirja. University of Helsinki. 2005.

(Tekstissä viite: Rein 2005)

Moura S, Prati P, Vissotto F, Ormenese R, Rafacho M. Color degradation kinetics in low-calorie strawberry and guava jellies. Ciènc, Tecnol, Alimant, Campinas. 2011;31:756-764.

(Tekstissä viite: Moura ym. 2011)

Ochoa M.R, Kessler A.G, Vullioud M.B, Lozano J.E. Physical and Chemical Characteristics of Raspberry Pulp: Storage Effect on Composition and Color. Food Science and Technology. 1999;32:149-153.

(Tekstissä viite: Ochoa ym. 1999)

Teoh A. Predicting the stability of natural colours in food products. *AgroFOOD industry hi-tech*. 2010;21.

(Tekstissä viite: Teoh 2010)

Patras A, Brunton N.P, O'Donnell C, Tiwari B.K. Effect of thermal processing on anthocyanin stability in food; mechanisms and kinetics of degradation. *Trends in Food Science & Technology*. 2010;21:3-11.

(Tekstissä viite: Patras ym. 2010)

Pathare P, Opara U, Al-Said F. Colour Measurement and Analysis in Fresh and Processed Foods: A Review. *Food and Bioprocess Technology*. 2013;6:36-60.

(Tekstissä viite: Pathare ym. 2013)

Prachalová J, Čížková H, Sevcik R, Rajch A. Evaluation of shelf-life of fruit baby food. *Agronomy Research*. 2016;14:556-568.

(Tekstissä viite: Prachalová ym. 2016)

Siegmund B, Derler K, Pfannhauser W. Changes in the aroma of a strawberry drink during storage. *American Chemical Society Journals*. 2001;49:3244-52

(Viite tekstissä: Siegmund ym. 2001)

Verbeyst L, Oye I, Plancken I, Hendrickx M, Loey A. Kinetic study on the thermal and pressure degradation of anthocyanins in strawberry. *Food Chemistry*. 2010;123:269-274.

(Tekstissä viite: Verbeyst 2010)

Whetzel N. Measuring color using Hunter L, a, b versus CIE 1976 L\*a\*b\* - AN-1005b.

Päivitetty 2016. <https://support.hunterlab.com/hc/en-us/articles/204137825-Measuring-Color-using-Hunter-L-a-b-versus-CIE-1976-L-a-b-AN-1005b>.

(Tekstissä viite: Whetzel 2016)

Wicklund T, Rosenfeld H.J, Martinsen B.K, ym. Antioxidant Capacity and Colour of Strawberry Jam as Influenced by Cultivar and Storage Conditions. *Food Science and Technology*. 2005;38:387-391.

(Tekstissä viite: Wicklund ym. 2005)

Wrolstad R.E, Durst R.W, Jugmin L. Tracking Color and Pigment Changes in Anthocyanins Products. Trends in Food Science & Technology. 2005;16:423-428.

(Tekstissä viite: Wrolstad ym. 2005)