

Marja Larsson

# **Prosessoidun perunan kudoksen kovettuminen**

Opinnäytetyö

Syksy 2013

Elintarvike- ja maatalousyksikkö

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma



SEINÄJOEN AMMATTIKORKEAKOULU

## Opinnäytetyön tiivistelmä

Koulutusyksikkö: Elintarvike- ja maatalousyksikkö

Koulutusohjelma: Bio- ja elintarviketekniikka

Suuntautumisvaihtoehto: Elintarviketeknologia

Tekijä: Marja Larsson

Työn nimi: Prosessoidun perunan kudoksen kovettuminen

Ohjaaja: Merja Kyntäjä

Vuosi: 2013

Sivumäärä: 34

Liitteiden lukumäärä: 0

---

Työssä perehdytään reaktioon, jossa prosessoidun perunan kudoksesta kovettuu. Näin perunasta tulee käyttökelpoinen. Kovettumisreaktioon on yhdistetty monta eri tekijää. Onkin luultavaa, että kovan kudoksen muodostuminen vaatii useamman eri tekijän reaktion. Syytä kovettumisreaktiolle ei kuitenkaan toistaiseksi tiedetä.

Prosessointi vahingoittaa perunan kudosta ja tästä seuraa muutoksia normaaliin entsyymitoimintaan sekä soluhengitysnopeuteen. Perunan rakenteeseen vaikuttavat eniten soluseinän pektiiniaineet ja tärkkelys. Reaktio tapahtuukin luultavasti soluseinässä ja/tai tärkkelyksessä varastoinnin aikana.

Kovan kudoksen muodostumista edistää kuorinta sekä paloittelu, tummumisenestoaine, anaerobiset olosuhteet ja  $\text{Ca}^{2+}$ :n läsnäolo. Perunoissa, joissa on havaittu kovaa kudosta, on korkeampi kuiva-ainepitoisuus sekä korkeampi gelatinoitumislämpötila kuin normaalisti käyttäytyvillä perunoilla. Myös liukenemattoman pektiinin määrä on korkeampi ja liukoisen pektiinin määrä alhaisempi kuin normaalisti. Kovettuneiden perunoiden soluseinässä on myös havaittu alhaisempi esteröitymisaste ja korkeampi  $\text{Ca}^{2+}$ -pitoisuus. Pektiniimetyyliesteriäsiin aktiivisuudella ei todennäköisesti ole vaikutusta kovan kudoksen muodostumiseen.

Avainsanat: peruna, pektiinit, prosessointi, rakenne, koostumus, kovuus, tärkkelys

SEINÄJOKI UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

## **Thesis abstract**

Faculty: School of Food and Agriculture

Degree programme: Food Processing and Biotechnology

Specialisation: Food Technology

Author: Marja Larsson

Title of thesis: The tissue hardening of processed potato

Supervisor: Merja Kyntäjä

Year: 2013

Number of pages: 34

Number of appendices: 0

---

The purpose of the thesis was to write a literature review on the tissue hardening reaction that occurs with processed potatoes. This kind of reaction makes potatoes unsuitable for consumption. Several theories have been presented to explain this reaction. It can be assumed that combination of mechanisms is responsible for the tissue hardening effect. The reaction behind problem is still unclear.

During the processing potatoes are damaged by mechanical impacts, resulting in changes in enzyme activities and increased respiratory rate. Pectic substances in the cell wall area and starch are two major components affecting potato texture. It is assumed that the reaction takes place in the cell wall area and/or in starch granules during storage.

The following factors increase formation of hard tissue: peeling and cutting, anti-browning treatment, anaerobic conditions and the presence of calcium. Potatoes with hard tissue have higher solid content, increased gelatinization temperature, decreased amount of water-soluble pectins and increased amount of water-insoluble pectic materials. A lower degree of esterification and higher calcium concentration are found in potatoes with hard tissue. Most probably, pectin methyl-esterase activity has no effect on the tissue hardening reaction.

Keywords: potato, pectic substances, processing, structure, texture, hardness, starch

## SISÄLTÖ

Opinnäytetyön tiivistelmä.....	2
Thesis abstract .....	3
SISÄLTÖ.....	4
Käytetyt termit ja lyhenteet .....	5
1 JOHDANTO.....	7
2 PERUNAN PROSESSOINTI .....	8
2.1 Kuorinta.....	8
2.2 Tummumisen esto.....	9
2.3 Paloittelu .....	10
2.4 Pakkaus ja varastointi .....	11
3 PERUNAN RAKENNE JA KOOSTUMUS .....	14
3.1 Perunan kemiallinen koostumus .....	14
3.2 Muutokset rakenteessa perunan kypsyessä .....	15
4 PERUNAN SOLUSEINÄN RAKENNE.....	18
4.1 Soluseinä .....	18
4.2 Pektiniit.....	19
5 TÄRKKELYS .....	22
5.1 Rakenne.....	22
5.2 Täkkelyksen vaikutus perunan rakenteeseen .....	23
6 ENTSYIMITOIMINTA.....	25
7 MUUT TEKIJÄT .....	29
7.1 pH .....	29
7.2 Mineraalit.....	30
8 YHTEENVETO.....	32
LÄHTEET.....	33

## Käytetyt termit ja lyhenteet

<b><math>\beta</math>-eliminaatio</b>	Kemiallinen eliminaatioreaktio, jossa molekyylistä irtoaa osa ilman uuden atomin tai atomiryhmän tulemistä tilalle. Lähtöaineen tyydyttyneisyysaste pienenee.
<b>DE</b>	Esteröitymisaste. Prosentuaalinen osuus karboksyylihapoista, jotka ovat esteröityneet metanolin tai asetyyliryhmän kanssa.
<b>DM</b>	Metylaatioaste. Metyyliryhmien (-CH <sub>3</sub> ) prosentuaalinen osuus.
<b>Degradaatio</b>	Hajoaminen
<b>Demetylaatio</b>	Metyyliryhmän (CH <sub>3</sub> ) poistuminen molekyylistä. Ryhmä korvautuu usein vetyatomilla. Reaktiota katalysoi yleensä jokin entsyymi.
<b>Depolymeroituminen</b>	Polymeeriketjun hajoaminen yksittäisiksi monomeereiksi.
<b>Diffuusio</b>	Reaktio, jossa molekyylit pyrkivät siirtymään väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan tasoittaen väkevyyseron.
<b>GalA</b>	Galakturonihappo
<b>Gelatinoituminen</b>	Tärkkelyksen muuttuminen geelimäiseen muotoon.
<b>Glykosidisidos</b>	Kemiallinen sidos, joka yhdistää tässä tapauksessa happiatomilla kaksi sokerimonomeeriä toisiinsa.
<b>Hemiselluloosa</b>	Soluseinän polysakkaridi
<b>HM-pektiini</b>	DE > 50 %

<b>Hydrolyysi</b>	Kemiallinen reaktio, jossa yhdiste hajoaa reagoiessa veden kanssa. Esteri hajoaa karboksyylihapoksi ja alkoholiksi.
<b>Kationi</b>	Positiivinen ioni
<b>Kelaatio</b>	Metalli-ioni tarttuu saman molekyylin useaan eri ryhmään muodostaen metallikompleksin.
<b>Koheesio</b>	Ainetta koossa pitävä vetovoima, joka vastustaa sitä rikkovia voimia.
<b>LM-pektiini</b>	DE < 50 %
<b>Protopektiini</b>	Liukenematon pektiinin esiaste
<b>Rha</b>	Rhamnoosi
<b>Ristisilloittuminen</b>	Kahden polymeeriketjun liittyminen toisiinsa, joko kovalenttisella sidoksella tai ionisidoksella. Reaktio on yleensä palautumaton.
<b>Xyl</b>	Ksyloosi

## 1 JOHDANTO

Työssä perehdytään reaktioon, joka saa aikaan prosessoidun perunan kudoksen kovettumista. Paloiteltu peruna ei siis pehmene kuumennettaessa. Reaktiota ei tule sekoittaa niin kutsuttuun ”kumiperuna”-efektiin, joka syntyy pintasolukon tärkkelyksen liisteröityessä kuorittua perunaa keitettäessä. Tällöin myös säilytys lämpöhauteessa edesauttaa pinnan kuivumista.

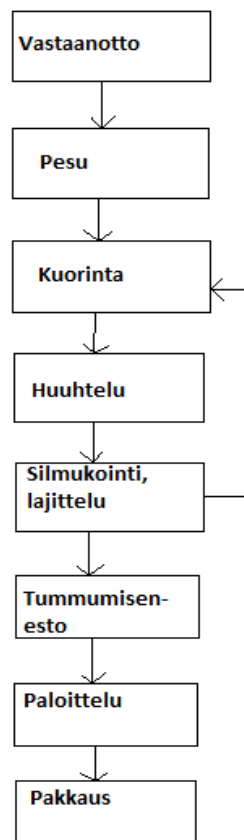
Työn alkupuolella selvennetään perunan prosessointia sekä perehdytään prosessoinnin seurauksena syntyviin vaurioihin ja niiden vaikutukseen kovan kudoksen syntyemisessä. Tämän jälkeen perehdytään tarkemmin perunan kemialliseen rakenteeseen ja sen muutoksiin eri tekijöiden vaikutuksesta.

Ilmiötä reaktion taustalla ei tunneta. Aihetta ei ole juurikaan tutkittu ja materiaalia ei ole paljoa saatavilla. Aiheeseen liittyvät tutkimukset käsittelevät lähinnä perunoiden esiryöppäystä. Tilanne ei ole täysin sama, sillä esiryöppäyksen jälkeen perunat jäähdytetään ennen kypsennystä. Tällöin mahdollistuu monta eri reaktiota, joiden epäillään aiheuttavan kovaa kudosta, mutta eivät ole mahdollisia tavallisen keittämisen yhteydessä.

Ilmiö on perin mielenkiintoinen, sillä sen esiintyminen vaikuttaa olevan täysin sattumanvaraista. Se vaatii luultavasti useamman eri reaktion tapahtumista. Työ vaatii jatkotutkimuksia ja tämä työ toimii lähinnä suomenkielisenä tietolähteenä. Työn tarkoituksena on myös toimia ohjenuorana jatkotutkimuksia varten ja antaa osviittaa siitä, mitä mahdollisissa tulevissa tutkimuksissa kannattaa lähteä selvittämään. Prosessia ei ole kovin järkevää lähteä näillä tiedoilla muuttamaan.

## 2 PERUNAN PROSESSOINTI

Prosessointi altistaa perunan pilaantumiselle. Kosteusolojen muuttuessa ja ravinteiden vapautuessa solukoista mikrobien kasvumahdollisuudet paranevat. Solukon rikkoontuessa myös soluhengitys kiihtyy. Prosessoinnissa käytettävät kemikaalit voivat mahdollisesti aiheuttaa entsyymaattisia muutoksia. Perunan prosessointia havainnollistaa kuvio 1.



Kuvio 1. Lohkokaavio perunan prosessoinnista.

### 2.1 Kuorinta

Raakoina toimitettavat perunat voidaan kuoria joko karbokuorinnalla, veitsikuorinnalla tai niiden yhdistelmällä. Karbokuorinnassa perunan pinnasta hiotaan kuori pois karborundum-pinnan avulla. Sen etuina on jätteiden väheneminen sekä se, etteivät multa ja kivet häiritse kuorintaa. Karbokuoritun



perunan pintasolukot rikkoontuvat ja tämä altistaa perunan entsyymaattisille reaktioille. (Viikki Food Centre 2007, 8–9.)

Veitsikuorinnassa pyörivät terät leikkaavat kuoren irti ja perunan pinta pysyy sileänä. Tämä takaa hygieenisen ja säilyvän tuotteen. Terät ovat herkkiä rikkoontumaan kivien ym. johdosta. Yhdistelmäkuorinnassa saadaan molempien kuorintatapojen hyvät puolet toteutumaan minimoiden huonot puolet. Esikuorinta tehdään karbokuorintana ja viimeistely veitsikuorintana. Kuorinta voidaan toteuttaa joko märkä- tai kuivakuorintana. (Viikki Food Centre 2007, 8–12.)

Teollisessa kuorinnassa perunat saavat paljon iskuja. Verrattaessa käsin kuorittuihin perunoihin, teollisesti kuoritut perunat muodostavat huomattavan paljon enemmän kovaa kudosta. (Kaack, Larsen & Thybo 2002, 1.) Myös muun prosessoinnin aikana perunat saavat runsaasti kolhuja, muun muassa pudotessa korkealta. Näitä kolhuja tulisi pyrkiä välttämään, varsinkin siinä vaiheessa, kun perunalla ei ole enää kuorta suojaamassa sitä vaurioilta. Mikäli kolhut vaikuttavat ratkaisevasti kovan kudoksen syntymiseen, tulisi harkita linjaston pienimuotoista muokkaamista. Lisätasanteiden rakentaminen korkeimpien pudotusten kohtaan ei toisi vielä suuria kustannuksia. Voitaisiin myös selvittää, mitä vaikutusta olisi, jos käytettäisiin vain toista kuorintamenetelmää.

## **2.2 Tummumisen esto**

Entsyymaattinen ruskettuminen on merkittävä perunaa huonontava tekijä. Se johtuu fenolaasi-entsyymien aktiivisuudesta. Reaktion tapahtumiseksi vaaditaan fenolihdisteitä, fenolaasia, kuparia sekä happea. Kuorimisen ja pilkkomisen seurauksena perunan kudokset ovat vahingoittuneet. Fenolihdisteiden reagoidessa hapen kanssa, peruna ruskettuu. Perunan tummumista estetään säilyttämällä peruna vedessä, käyttämällä tummumista estäviä aineita, pakkaamalla peruna vakuumiin tai suojakaasuun. Vain lisäaineet estävät tummumisen pakkauksen avaamisen jälkeen. (Viikki Food Centre 2007, 34.)

Tummumisen estoon käytettäviä lisäaineita ovat mm. sulfiitit, askorbiinihappo sekä sitruunahappo. Sulfiitit toimivat hyvin ruskettumisen estoon, mutta niiden epäillään

olevan vaarallisia terveydelle. (Viikki Food Centre 2007, 35.) Thongsookin (2001, 11 & 54) mukaan Svensson (1971, 51–53) on havainnut tutkimuksissaan, että tummumisen estoon käytettävä natriumbisulfiitti edistää tiivin kerroksen muodostumista perunan pinnalle. Sitruunahappoa käytettäessä taas reaktiota ei havaittu. Sapers ja Miller (1995, 762–766 ja 776) ovat Thongsookin (2001, 11) mukaan tutkineet perunan käsittelyä kuumalla askorbiinihapolla ja/tai sitruunahapolla. Käsittelyn on havaittu aiheuttavan perunan pinnan kovettumista. Ilmiön aiheuttajaksi epäillään pektiinimetyyliesteriä aktiivisuutta. Tummumisenestoaineen epäillään edesauttavan pektiinimolekyylien ristisilloittumista, joka voi aiheuttaa pinnan kovettumista. (Thongsook 2001, 11–12.)

Thongsookin (2001, 54) tutkimuksen mukaan askorbiinihappo aiheuttaa enemmän kovaa kudosta kuin sitruunahappo. Eri tummumisenestoaineet toimivat eri tavalla, joten niillä voi olla myös erilainen vaikutus kovan kudoksen syntyyn. Sitruunahappo laskee pH:ta alle fenolaasi-entsyymin optimiarvon sekä se myös kelaat kuperin fenolaasin aktiivisesta kohdasta (Thongsook 2001, 53). Natriumbisulfiitti ja askorbiinihappo toimivat antioksidanteina ja ne toimivat samoin kuin entsyymiä inhiboivat aineet. Molemmilla voi olla vaikutusta myös muiden entsyymien toimintaan. Perunan keittämisen aikana pektinaasit ja sellulaasit toimivat soluseinässä. Mikäli tummumisenestoaine estää näiden entsyymien toimintaa, saattaa se vaikuttaa rakenteeseen. (Thongsook 2001, 54.)

Myös perunoihin, joita ei käsitellä tummumisenestoaineella, muodostuu kovaa kudosta. Mikäli tummumisenestoaineella on vaikutusta kovan kudoksen syntymiseen, niin se ei ole ainoa tekijä. (Thongsook 2001, 55 ja 69.) Tummumisenestoaine lisätään perunaan ennen paloittelua. Uusia leikkauspintoja ei ole käsitelty, joten tummumisenestoaine ei luultavasti vaikuta reaktioon.

### **2.3 Paloittelu**

Paloiteltavat perunat kuljetetaan nostokuljettimella pilkkomiskoneelle, joka pilkkoo perunan haluttuun kokoon ja muotoon. Leikkauspinnalta huuhdellaan tärkkelys ja soluneste pois. Perunapalat kuljetetaan pussiin tärykuljetinta pitkin. Sen

tarkoituksena on erotella silppu pois sekä poistaa ylimääräinen kosteus. Pussitettu tuote pakataan vakuumiin. (Viikki Food Centre 2007, 23.)

Soluhengitysnopeus kasvaa suhteessa kudoksen hajoamiseen (Riquelme ym. 1992, 152). Näin ollen paloitelluissa perunoissa voi olla havaittavissa kovaa kudosta useammin kuin kokonaisissa kuorituissa perunoissa.

## 2.4 Pakkaus ja varastointi

Varastoitu tuote voi pilaantua kolmen eri mekanismin kautta:

- mikrobikontaminaation kautta
- biokemiallisten muutosten kautta
- fysikaalisten prosessien kautta.

Tuotetta varastoidaan sadonkorjuun jälkeen ennen prosessointia sekä prosessoinnin jälkeen. Säilyvyyteen vaikuttaa erityisesti varastoinnin aikainen lämpötila, kosteus sekä ilman koostumus. Lämpötilan noustessa biokemiallisten reaktioiden määrä nousee.  $Q_{10}$ -arvo kuvaa, kuinka moninkertaisesti kemiallisten reaktioiden määrä kasvaa, kun lämpötilaa nostetaan 10 °C. Vihannesten  $Q_{10}$ -arvo on noin 2,5. (Brennan, Butters, Cowell & Lilley 1990, 465–467.) Kaackin, Larsenin ja Thybon (2002, 1) tutkimuksen mukaan varastointilämpötilan nousu +4 °C:sta 18 °C:seen edisti pinnan kovettumista huomattavasti. He myös huomasivat, että reaktiota ei tapahdu, mikäli perunan keittää pian kuorimisen jälkeen. Tästä voidaan vetää johtopäätökset, että reaktio tapahtuu varastoinnin aikana. On mahdollista, että lämpötila pääsee kohoamaan kuljetuksen aikana ja tämä laukaisee reaktion synnyn.

Yleisesti ottaen, mitä alhaisempi lämpötila on, sitä hitaampia ovat biokemialliset hajoamisreaktiot. Myös mikrobien kasvu on tällöin hitaampaa. Alle 3 °C lämpötila altistaa perunan kylmävaurioille ja alle 10 °C lämpötila edesauttaa tärkkelyksen hajoamista sokereiksi. (Brennan, Butters, Cowell & Lilley 1990, 467–469.) Perunalle suositeltu säilytyslämpötila on +6–+8 °C suhteellisen kosteuden ollessa 90–95 % (Suosituslämpötilat [viitattu 1.9.2013]). Sopiva varastointilämpötila

vakumoidulle perunalle on 4–6 °C (Viikki Food Centre 2007, 50). Varastoinnin aikaisen suhteellisen kosteuden ollessa liian alhainen, peruna menettää kosteutta ympäristöön. Ympäröivän kosteuden ollessa liian suuri, peruna imee kosteutta itseensä. (Brennan, Butters, Cowell & Lilley 1990, 472.)

Kuorittu peruna tulee pakata vakuumiin tai hapettomaan suojakaasuun, jotta välttyttäisiin värimuutoksilta (Thongsook 2001, 67). Vakumoinnin keskeisiä tavoitteita on soluhengityksen hidastuminen sekä mikrobitoiminnan väheneminen. Vakumointi hidastaa aerobisten bakteerien kasvua. (Viikki Food Centre 2007, 32.) Matala O<sub>2</sub>- ja/tai korkea CO<sub>2</sub>-pitoisuus voi vaikuttaa yhdisteiden hajoamis- ja muodostumisasteeseen. Nämä saavat aikaan luonnollisen kypsymisen aiheuttaman pehmenemisen viivästyistä, tehden rakenteesta kiinteämmän. Ilmiö on paremmin havaittavissa CO<sub>2</sub>-pitoisuuden noustessa kuin O<sub>2</sub>-pitoisuuden laskiessa. Pehmeneminen on seurausta soluseinässä tapahtuvista muutoksista hydrolyyttisten entsyymien vaikutuksesta. (Riquelme ym. 1992, 147–149.) CO<sub>2</sub> lisää kudoksen happamuutta. CO<sub>2</sub>:n dissosiaatio on paljon suurempaa matalassa positiivisessa lämpötilassa kuin huoneenlämmössä. Joidenkin rakenteeseen vaikuttavien entsyymien toiminta voi häiriintyä näissä oloissa. (Thongsook 2001, 68.)

Vakumointiasteen suurentuessa kypsän perunan rakenteesta tulee hauraampi. Vakumoinnin vaikutus vaihtelee eri lajikkeilla. Marakassi-hankkeessa tehdyissä kokeissa ei tosin havaittu vakumoinnin vaikuttavan rakenteeseen. Varastointi lämpötila kokeessa oli +6 °C ja varastointiaika oli kaksi vuorokautta. (Viikki Food Centre 2007, 46–47.) Sen sijaan Thongsookin (2001, 47, 65–66) tekemän tutkimuksen mukaan hapettomilla oloilla on vaikutusta. Tällöin varastointilämpötilana oli 4 °C ja perunoita tutkittiin kahden vuorokauden välein. Täytyy kuitenkin muistaa, että perunan rakenteeseen vaikuttaa mm. sen lajike, kasvupaikka jne.

Thongsookin (2001, 65–69) mukaan perunoissa, jotka pakataan happea sisältävään suojakaasuun, on kovettumisreaktiota vähemmän havaittavissa. Sen sijaan hapettomaan suojakaasuun tai vakuumiin pakattaessa kovettumista ilmenee useammin. Tämä voi johtua siitä, että aerobisissa olosuhteissa liukenemattoman protopektiinin degradaatio liukoiseksi pektiiniksi on mahdollista.

Anaerobisissa oloissa pektiinin degradaatiota ei tapahdu tai tapahtuu hyvin vähäisissä määrissä. Happipitoisuus laskee radikaalisti runsashappisissa (happipitoisuus noin 20 %) pakkauksissa kahden ensimmäisen varastointipäivän aikana ja niissä ei havaita niin paljon kovettumisreaktioita. Tästä voidaan vetää johtopäätökset, että reaktio tapahtuu luultavasti kahden ensimmäisen varastointipäivän aikana. (Thongsook 2001, 61–62 ja 67.)

Kyseessä oleva Asterix-lajike ei tummu herkästi (Asterix [viitattu 27.9.2013]). Voittaisiinkin tutkia tummuuko tummumisenestoaineella käsitelty peruna suojavaasupakkauksessa, jossa on noin 5 % happea. Tässä happipitoisuudessa reaktiota esiintyy, muttei yhtä paljon kuin vakuumpakatuissa perunoissa. Kokonaisuudessa reaktion esiintyvyys on nykyisin melko pieni ja suojavaasupakkaus voisi mahdollisesti alentaa esiintyvyyttä prosenttia entisestään.

Vakumointi kasvattaa tummumisen estoon käytettävän dipppausliuoksen diffuusiota perunan solukkoon ja tämä laskee pH:ta (Thongsook 2001, 63). Happamat olosuhteet voivat johtaa rakenteeseen vaikuttavien entsyymien toiminnan vähenemiseen. Keittämisen aikana happamuus suojelee pektiiniä  $\beta$ -eliminaation kautta tapahtuvalta degradaatiolta. (Thongsook 2001, 67.)

### 3 PERUNAN RAKENNE JA KOOSTUMUS

Perunan rakenteeseen vaikuttavat eniten soluseinä ja tärkkelys. Näiden rakenteisiin on perehdytty tarkemmin omissa kappaleissa. Tärkkelyksellä ja soluseinän pektiiniaineilla on päinvastainen vaikutus rakenteeseen. Tärkkelys aiheuttaa solujen pyöristymistä ja erkanemista, kun taas pektiiniaineet estävät erkanemista koheesion takia. Perunan rakennetta voidaan kuvata sanoilla lohkeavuus, kiinteys, jauhoisuus ja vahamaisuus. Kiinteys yhdistetään sekä tärkkelyksen gelatinoitumiseen että pektiiniaineiden stabiilisuuteen. Jauhoisuus ja lohkeavuus yhdistetään solujen erkanemiseen. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 5–6.)

Perunan rakenteeseen vaikuttaa usea tekijä: ominaispaino, kuiva-ainepitoisuus, tärkkelyspitoisuus, solujen koko ja pinta alue, liukoinen amyloosi, pektiini ja polyvalenttisten kationien määrä. Keitetyn perunan rakenteeseen ei luultavasti vaikuta amyloosi, tärkkelyksen uuskitetyminen, pektiinimetyyliesteraasin aktiivisuus eikä metylaatioaste. Jälkimmäiset tekijät vaikuttavat luultavasti rakenteeseen esiryöppäyksen yhteydessä. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 6.)

#### 3.1 Perunan kemiallinen koostumus

Perunan kemiallinen koostumus vaihtelee suuresti riippuen mm. kasvukaudesta, iästä, ilmastosta, maaperästä ja lannoitteista. Koostumus myös muuttuu varastoinnin aikana. Kuiva-ainepitoisuus vaihtelee 13,1–36,8 % välillä, keskiarvon ollessa 24 %. Loput ovat vettä. Kuiva-aineet koostuvat erilaisista liukoista ja liukenemattomista yhdisteistä. Valtaosa on tärkkelystä (75,3 %). Kuiva-ainepitoisuus on yhdistetty perunan ominaispainoon. (Lisinska & Leszczynski 1989, 16–17.) Perunan kuiva-aineiden koostumusta havainnollistaa taulukko 1.

Taulukko 1. Kuiva-aineiden koostumus. (Lisinska &amp; Leszczynski 1989, 18.)

Ainesosa	Pitoisuus % (ka)
Tärkkelys	75,3
Sokerit	2,1
Kuitu	2,32
Proteiinit	7,94
Lipidit	0,5
Tuhka	4,41

Keitetyn perunan rakenteeseen vaikuttaa oleellisesti solujen välinen koheesio. Solujen välinen koheesio on yhdistetty tärkkelyksen amyloosipitoisuuteen sekä mukulan polyuroni-, kalsium- ja magnesiumpitoisuuteen. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 5.)

Perunoissa, joissa on havaittu kovettumisreaktiota, on havaittu korkeampi kuiva-ainepitoisuus kuin perunoissa, joissa reaktiota ei havaittu. Perunan ominaispainon on havaittu olevan suoraan verrannollinen kuiva-ainepitoisuuteen. (Thongsook 2001, 55–57.) Tärkkelyksen koostumuksella ei vaikuta olevan vaikutusta rakenteeseen (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 9).

### 3.2 Muutokset rakenteessa perunan kypsessä

Solujen rakenteet rikkoutuvat, kun perunaa keitetään. Tällöin tärkkelysmolekyylit pääsevät kosketuksiin solunesteen veden kanssa, minkä seurauksena tärkkelys liisteröityy. Soluihin vaikuttaa kaksi vastakkaista voimaa. Tärkkelysmolekyylien turvotessa solun sisään syntyy kova paine. Vierekkäiset solut irtoavat toisistaan paineen ollessa tarpeeksi suuri. Vastakkaisena voimana toimii soluseinän pektiiniyhdisteiden liimavaikutus. (Keittolaatu, [viitattu 1.9.2013]).

Keittämisen aikana  $\beta$ -eliminaation johdosta tapahtuva pektiinimolekyylien depolymerisaatio sekä vetysidosten katkeaminen aiheuttaa keskilamellien

liukenemisen tai hajoamisen. Tämä johtaa soluseinän löyhentymiseen ja tärkkelyksen gelatinoitumiseen. (Thongsook 2001, 15.)

Keitetyn perunan rakenne riippuu monesta tekijästä. Eniten siihen vaikuttaa liukenevan pektiinin määrä. Perunat, joiden solut ovat suuria ja pektiiniainepitoisuus on pieni, ovat koostumukseltaan jauhoisia. Keiton aikaiset koostumuksen muutokset ovat yhdistetty pektiinin veteen liukenemiseen. Perunoissa, joiden pektiinit ovat sitoutuneet kalsiumiin suuremmissa määrissä, on havaittu tiiviimpää rakennetta.  $\text{Ca}^{2+}$ -ionit stabiloivat pektiinien rakennetta ja soluseinien liallinen hydrolysoituminen estyy. Näin perunan rakenne ei pääse hajoamaan. (Lisinska & Leszczynski, 26.)

Perunan eheys heikkenee liukoisen pektiinin liuetessa keittämisen aikana. Liukoisuus riippuu keittoajasta, pH:sta ja mahdollisesti keitinveden suolasta. Keittämisen jatkuessa soluja yhdessä pitävät solujenväliset pektiinit alkavat myös liueta. Tämä löyhentää parenkymikudosta. Lämpötilan yhä kohotessa protopektiini alkaa osittain hajota liukoiseksi pektiiniksi. (Lisinska & Leszczynski 1989, 74.)

Perunaa keitettäessä tärkkelysjyväsiin imeytyy nestettä ja tärkkelys turpoaa. Solukalvoston eheys heikkenee ja tämän seurauksena solun sisäinen paine pienenee ja soluaineiden vapaa diffuusio mahdollistuu. Kuumuus vaikuttaa myös soluseinän rakenteeseen ja denaturoi proteiineja. Näiden seurauksena solujen väliset kiinnikkeet heikkenevät. Nämä tekijät johtavat tärkkelyksen gelatinoitumiseen ja solujen erkanemiseen. Gelatinoitunut tärkkelys pysyy solun sisällä, mutta amyloosia voi vuotaa ulos jyväsestä. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 3.)

Perunan rakenteen romahtaminen johtuu yleensä solujen erkanemisesta eikä solujen rikkoutumisesta. Soluseinän rakenteet ovat merkittäviä tekijöitä molemmissa tapahtumissa. Pekiinit alkavat hajota  $60 \pm$  °C lämpötilassa soluseinän kaikissa osissa. Tiivis pektiinikerros erkanee mikrofibrilleiksi. Pekiinin määrä vähenee paikoitellen ja tämä johtaa soluseinän helppoon murtumaan. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 11.)



Solun koolla on luultavasti vaikutusta perunan rakenteeseen. Keiton aikana solun koossa tapahtuu mahdollisesti muutoksia. Solun koolla ja solujen välisellä koheesiolla on havaittu yhteys. Mitä suurempi solu on, sitä pienempi kontaktipinta solujen välillä on. Näin myös solujen välisen koheesion arvo on pienempi. Solujen väliseen koheesioon vaikuttaa kuitenkin myös polyuroni-,  $\text{Ca}^{2+}$ - ja amyloosipitoisuus. Keiton aikana solukoko luultavasti kasvaa gelatinoitumisen johdosta. Solun koko on yhdistetty perunan jauhoisuuteen ja tärkkelyspitoisuuteen. Solukoon ja kudoksen hajoamisen välillä on yhteys. Niin kutsutut ”uudet perunat” harvoin hajoavat. Ne muodostavat samanlaisen rakenteen kuin pienisoluiset perunat. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 10–13).

Tärkkelyksen gelatinoitumisella ei vaikuta olevan tekemistä solujen erkanemisen tai solujen välisen koheesion kanssa. Solujen välisen koheesion heikkeneminen alkaa alhaisemmassa lämpötilassa kuin tärkkelyksen gelatinoituminen. Tämän johdosta voidaan olettaa, että ne ovat toisista riippumattomia. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 11–12.)

## 4 PERUNAN SOLUSEINÄN RAKENNE

### 4.1 Soluseinä

Kasvisolujen soluseinä tukee ja pitää soluja muodossaan sekä antaa mekaanista ja kemiallista tukea patogeenejä vastaan. Soluseinä koostuu pääosin polysakkarideista, kuten selluloosasta, hemiselluloosasta ja pektiinistä. Soluseinä jakautuu primääri- ja sekundääriseinämaan sekä keskilevyyn, joka sisältää runsaasti pektiinejä. Keskilevy jää kahden solun väliin yhteiseksi seinämäksi pitäen solut liiman tavoin kiinni toisissaan. Keskilevyn molemmille puolille syntyy ensin primääriseinä. Se sisältää suurinpiirtein 50 % hemiselluloosaa, 25 % selluloosaa, 10–30 % pektiiniaineita sekä proteiinia ja vettä. (Terävä & Kanervo 2008, 27–28.)

Sekundääriseinäma syntyy useimpiin soluihin primääriseinäman sisäpuolelle solun laajuuskasvun päätyttyä. Se sisältää noin 50–90 % selluloosaa, 25 % hemiselluloosaa, 25 % ligniiniä sekä lipidiyhdisteitä ja vettä. Sekundääriseinä koostuu useista kerroksista, joiden selluloosasäikeet ovat toisiinsa nähden erisuuntaisia. (Terävä & Kanervo 2008, 27 ja 30.)

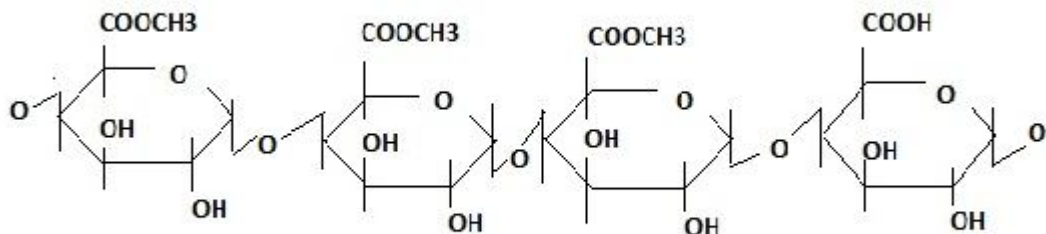
Selluloosamolekyylit eli  $\beta$ -1,4-glukaaniketju koostuu  $\beta$ -D-glukoosi-molekyyleistä. Selluloosasäike koostuu 30–36 selluloosamolekyylistä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa vetysidoksin. (Terävä & Kanervo 2008, 29.) Selluloosa on kemiallisesti kestävä ja liukenee huonosti. Hemiselluloosat muistuttavat selluloosaa, mutta hydrolysoituvat helpommin. (Pyykkö 1980, 60–61.) Primääriseinäman yleisimpiin hemiselluloosamolekyyleihin kuuluvat ksyloglukaanit ovat liittyneet heikoilla sidoksilla selluloosasäikeisiin. Pekiinit liittyvät toisiinsa kovalenttisin sidoksin ja ksyloglukaanien kanssa sekä kovalenttisin että heikoin sidoksin. (Terävä & Kanervo 2008, 29–30.)

Soluseinän synteesiin ja sen rakenteiden hajotukseen osallistuvat soluseinän entsyymit, kuten pektinaasit, sellulaasit ja peroksidaasit. (Terävä & Kanervo 2008, 30.)

## 4.2 Pekiinit

Pekiinit ovat ryhmä erilaisia polysakkarideja, kuten homogalakturnaani (HG), ksylogalakturnaani (XGA), rhamnogalakturnaani I (RGI) ja rhamnogalakturnaani II (RGII). Eri pektiinien välinen suhde vaihtelee, mutta useimmiten HG on vallitseva. RGI:n määrä on n. 20–35 % ja XGA:n ja RGII:n osuus on pieni. Eri pektiinipolysakkaridit eivät ole erillisiä molekyylejä, vaan ne ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisesti. (Harholt, Suttangkakul & Scheller 2010, 384.) Primäärisestä soluseinästä on eristetty kolme pektiinipolysakkaridia, joiden rakenne on määritetty. Nämä ovat homogalakturnaani, rhamnogalakturnaani I sekä substituoidut galakturnaanit. (Ridley, O'Neill & Mohnen 2000, 930.)

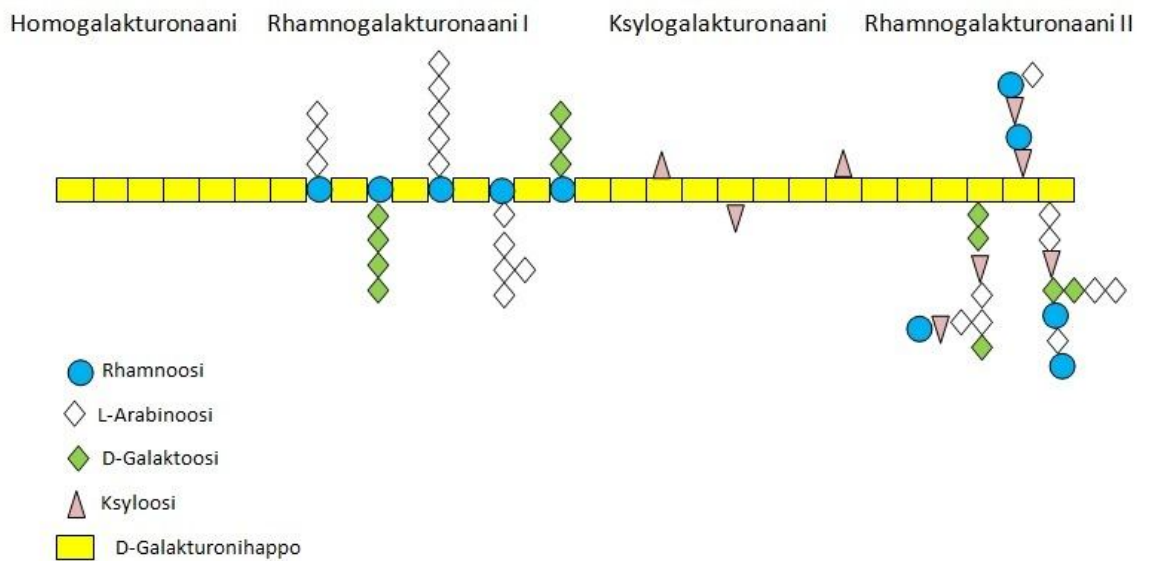
Pekiinin pääketju on lineaarinen ketju, joka koostuu  $\alpha$ -D-1,4-galakturnihappoyksiköistä (GalpA). Ketjun karboksyyliyhdyt voivat olla esteröityneet. Tätä pääketjua kutsutaan homogalakturnaaniksi. Kasvista riippuen HG:n GalpA-yksikkö voi olla osittain O-asetyloitunut joko kolmannesta tai toisesta hiiliatomista. (Ridley, O'Neill & Mohnen 2000, 930–931.) Pekiinin pääketjua kuvaa kuvio 2.



Kuvio 2. Pekiinin pääketju.

Homogalakturnaani haaroittuu aika-ajoin rhamnoosipitoisilla alueilla. Rhamnoosiin on voinut liittyä neutraaleita tai happamia sokeririkkaita sivuketjuja. Haaroittunutta kohtaa kutsutaan RGI:ksi, jonka pääketju koostuu  $\alpha$ -D-1,4-GalA- $\alpha$ -L-1,2-Rha yksiköistä. RGI:n GalpA-yksiköt voivat olla O-asetyloituneita toisesta ja/tai kolmannesta hiiliatomista. (Ridley, O'Neill & Mohnen 2000, 931.)

Substituoituihin galakturonaaneihin kuuluvat mm. XGA, apiogalakturonaanit sekä RGII. Niiden pää rakenne on GalpA, johon on voinut liittyä sokeriosa – kuten ksyloosi. Ensimmäiseen ksyloosimolekyylin voi liittyä toinen ksyloosimolekyylin  $\beta$ -1,4-sidoksella. GalpA-yksikköön on voinut liittyä suurempi sokeripitoinen kompleksi, jolloin rakennetta kutsutaan RGII:ksi. (Harholt, Suttangkakul & Scheller 2010, 384.) RGII:n pääketjun rakenne on GalpA ja tästä syystä sitä ei lasketa RGI ryhmään kuuluvaksi, vaan substituoituihin galakturonaaneihin. (Ridley, O'Neill & Mohnen 2000, 932.) Pektiniinimolekyylin rakennetta havainnollistaa kuvio 3.



Kuvio 3. Pektiniinimolekyylin.

Pektiniaineet muodostavat noin 47–66 % perunan soluseinästä. Tästä happoon liukenevan, mutta veteen liukenemattoman protopektiinin osuus ra'assa perunassa on 69–77 %. Se on erittäin polymerisoitunut pektiini, jonka metylaatioaste on pieni. Sen on todettu vaikuttavan soluseinän rakenteeseen. Juuri nostetut perunat sisältävät protopektiiniä runsaasti, mutta sen määrä pienenee varastoinnin aikana. Veteen liukenevan pektiinin määrä on 6-13 %. Niiden molekyylipaino on pieni, metylaatioaste on korkeampi ja kalsiumpitoisuus pienempi kuin muilla pektiiniyhdisteillä. Pektinihappojen määrä on 13–25 %. Niiden kalsium- ja magnesiumsuolat ovat solujen välisen aineen pääkomponentit sitoen solut tiukasti yhteen. (Lisinska & Leszczynski 1989, 25.)

Perunan pektiinin metylaatioaste vaihtelee 34–64 %:n välillä kasvukauden aikana. Selvää yhteyttä kypsyysasteeseen ei ole löydetty. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 14.)

Perunan pektiiniainepitoisuus pienenee keitetessä. Se, kuinka paljon pitoisuus pienenee, riippuu perunan lajikkeesta, lannoitteen määrästä, perunan iästä ja varastoinnin kestosta. Pekiinin esteröitymisaste riippuu lannoitteen Ca ja Mg määristä. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 14.) Pekiinin esteröitymisaste vaihtelee välillä 60–90 % (Thongsook 2001, 13). Mitä matalampi esteröitymisaste ja korkeampi divalenttien kationien määrä, sitä kiinteämpi soluseinä on. Mukulan hajoaminen ja lohkeaminen keiton aikana johtuu luultavasti solujen välisen materiaalin koostumuksesta, sillä hajoaminen johtuu ennemmin solujen erkanemisesta kuin hajoamisesta. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 15.)

Matalan ominaispainon omaavassa perunassa ei ole eroa esteröitymisasteessa eikä protopektiinin, liukenevan pektiinin tai divalenttien kationien määrässä verrattuna korkean ominaispainon omaavaan perunaan. Sen sijaan matalan ominaispainon omaavalla perunalla on havaittu korkeampi hydrolysoitumisaste, merkittävää protopektiinin hajoamista sekä korkeampi vapaan kalsiumin määrä kuin korkean ominaispainon omaavalla perunalla. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 14.) Matalan ominaispainon omaavalla perunalla on siis hajoavampi rakenne.

## 5 TÄRKKELYS

### 5.1 Rakenne

Tärkkelys koostuu rengasrakenteisista D-glukoosimolekyyleistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa  $\alpha$ -1,4 ja  $\alpha$ -1,6 glykosidisilla sidoksilla. Sidos mahdollistaa helikaalisen rakenteen. Tärkkelys jakaantuu kahteen erilaiseen muotoon – lineaariseen  $\alpha$ -1,4-sidoksiseen amyloosiin sekä haarautuneeseen amylopektiiniin, jonka haaroittuneen kohdan  $\alpha$ -1,4-sidos korvautuu  $\alpha$ -1,6-sidoksella. (Thomas & Atwell, 1–2.)

Amyloosi on usein helikaalinen. Kierteen sisäpuoli on hydrofobinen ja voi muodostaa komplekseja lipidien, joidenkin alkoholien ja jodin kanssa. Kompleksi voi muuttaa tärkkelyksen ominaisuuksia. Amyloosi-lipidikompleksi voi muuttaa tärkkelyksen gelatinoitumislämpötilaa, liisteröityneen tärkkelyksen rakenteen ja viskositeetin ominaisuuksia sekä rajoittaa retrogradaatiota eli uuskitetyymistä. (Thomas & Atwell, 4–5.)

Myös amylopektiiniketju tai osa siitä on usein helikaalinen. Amylopektiini eroaa rakenteeltaan amyloosista ja täten sen ominaisuudet ovat erilaisia kuin amyloosilla. Retrogradaatio on hitaampaa ja geelin muodostuminen voi joko olla hidastunut tai estynyt kokonaan. Haaroittuneen rakenteen vuoksi amylopektiinin molekyylipaino on moninkertainen amyloosiin verrattuna. Perunan tärkkelyksestä noin 20 % on amyloosia ja 80 % amylopektiiniä. (Thomas & Atwell, 6.)

Amyloosi ja amylopektiini eivät esiinny vapaana, vaan ne muodostavat muiden aineiden kanssa tärkkelysjyväsiä. Jyvästen koko, muoto ja rakenne vaihtelevat kasvista riippuen. Perunan tärkkelysjyväset ovat joko ovaalin muotoisia tai pallomaisia. Niiden halkaisija vaihtelee viidestä sataan mikrometriin. Amyloosi ja amylopektiini ovat järjestäytyneet tiettyyn järjestykseen jyväsessä. Keiton aikana järjestäytynyt rakenne muuttuu. (Thomas & Atwell, 7–8.)

Jyväsessä on vuorotellen kiteytyneitä ja kiteytymättömiä kohtia. Amylopektiiniä esiintyy jyväsessä lyhyemmissä sekä pidemmissä ketjuissa. Lyhyet ketjut ovat

vuorovaikutuksessa toistensa kanssa ja muodostavat yhdessä jyväsien kiteytyneen alueen. Sädemäisesti muodostuneet amylopektiinikimput ovat luultavasti yhteydessä amyloosiin, jota on kiteytymättömien ja kiteytyneiden alueiden välissä. Jyväsien kiteytymättömän alueen rakenne hajoaa helpommin happojen ja entsyymien vaikutuksesta kuin kiteisen alueen rakenne. (Thomas & Atwell, 8.)

Jyväsien sisältää myös proteiineja, lipidejä ja tuhkaa hyvin pienissä määrissä. Jyväsien proteiinit jaotellaat pintaproteiineihin sekä jyväsien sisäpuolen proteiineihin. Sisäpuolen proteiinien epäillään sitoutuneen kovalenttisesti amyloosi-amylopektiinirakenteeseen, kun taas pintaproteiinit ovat sitoutuneet löyhästi jyväsien pintaan. Täkkelysjyväsien proteiinit voivat vaikuttaa merkittävästi rakenteen kovuuteen. (Thomas & Atwell, 8–9.)

## **5.2 Täkkelyksen vaikutus perunan rakenteeseen**

Perunan kuiva-aineesta täkkelyksen osuus on lajikkeesta riippuen 70–80 % (Keittolaatu [viitattu 1.9.2013]). Kuumennettaessa kuumassa vedessä täkkelysjyväsien rakenne muuttuu. Ensimmäisenä tapahtuu gelatinoituminen ja liisteröityminen. Keiton aikana täkkelysmolekyylien väliset vetysidokset katkeavat ja jyväsien rakenne heikentyy. Rakenteen heikentyessä jyväsien imee itsensä vettä, sen puolikiteinen rakenne rikkoutuu sekä jyväsien turpoaa. Tätä kutsutaan gelatinoitumiseksi. Kuumennuksen jatkuessa yhä useampi ja useampi jyväsien turpoaa ja viskoosisuus lisääntyy. Täkkelys liisteröityy, kun suurin osa jyväsistä on läpikäynyt nämä tapahtumat. Nämä vaikuttavat koostumukseen, viskositeettiin sekä kosteudensitomiskykyyn. Kolmas tapahtuma on retrogradaatio eli uus kiteytyminen, joka tapahtuu kuumennuksen jälkeen. (Thomas & Atwell, 25–27.)

Täkkelyksen gelatinoituessa solun sisään syntyy painetta. Turpoamis paineen vaikutuksesta solut muuttuvat pyöreämmiksi ja solujen väliset koheesivoimat heikkenevät. Näin solujen erkaneminen toisistaan helpottuu. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 9.) Mikä tahansa tekijä, joka vähentää täkkelyksen gelatinoitumista, johtaa pienempään paineeseen ja näin ollen solujen erkaneminen estyy (Thongsook 2001, 22).

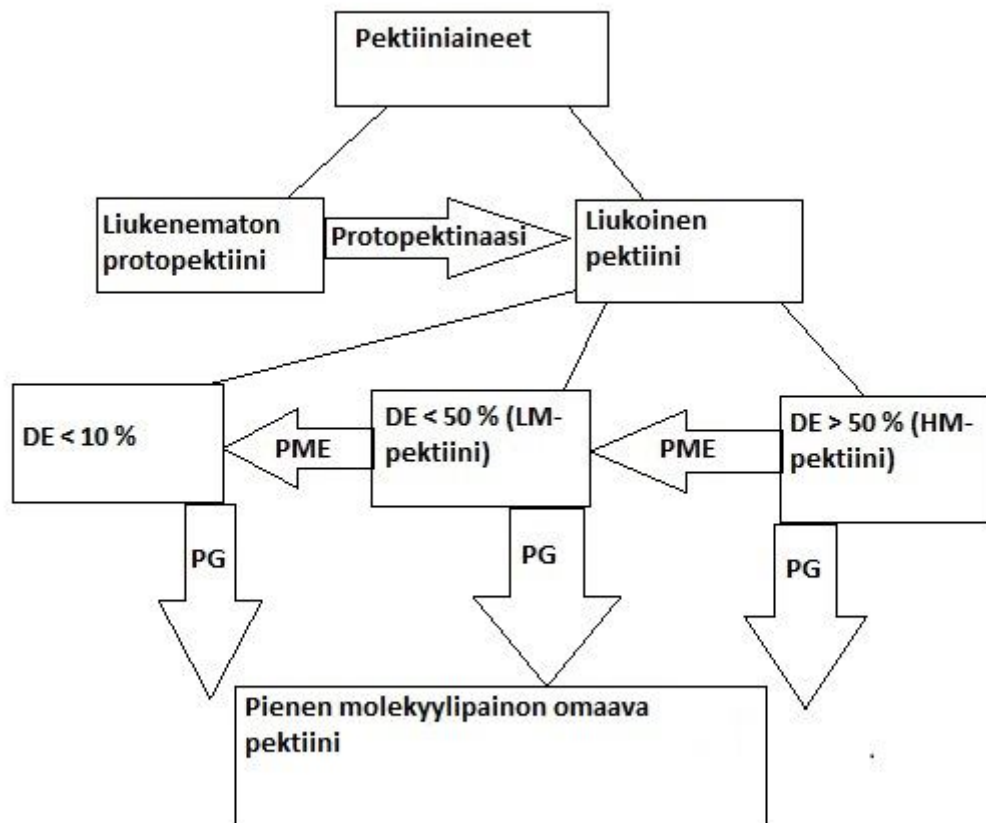
Amyloosimolekyylit alkavat liueta ja vuotavat ulos tärkkelysjyvästä, kun jyvänen rikkoontuu keittämisen yhteydessä (Thomas & Atwell, 27–28). Tärkkelysjyvät, joiden gelatinoitumislämpötila on matala, turpoavat nopeasti käyttäen suuren osan vedestä. Veden määrän ollessa pieni, amyloosin vuotaminen heikentyy. Näin tärkkelysjyväsille, joilla on korkeampi gelatinoitumislämpötila, ei myöskään jää jäljelle paljoa vettä turpoamiseen. Turpoamisen sekä amyloosin ja amylopektiinin määrä vaihtelee eri gelatinoitumislämpötilan omaavien jyvästen kesken. Amyloosipitoisuudella ja solujen välisellä koheesiolla on havaittu yhteys. Tämä voi johtua myös soluseinän biokemiallisista muutoksista. Pienemmät tärkkelysmolekyylit aiheuttavat vähemmän jauhoisen rakenteen. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 9–10.)

Svenssonin (1971, 51–53) tutkimuksen mukaan kovettuneiden perunoiden soluseinät eivät olleet heikentyneet eikä tärkkelys ollut turvonnut yhtä paljon kuin tavallisessa kudoksessa (Thongsook 2001, 105). Thongsookin (2001, 107) tutkimuksen mukaan tärkkelyksen gelatinoitumislämpötila nousi prosessoiduilla perunoilla. Tämä voi johtaa tärkkelyksen pienempään turpoamiseen ja täten vaikuttaa osaltaan kovan kudoksen muodostumiseen. Korkeampi gelatinoitumislämpötila oli havaittavissa, pakattiin peruna sitten anaerobisesti tai aerobisesti.



## 6 ENTSYIMITOIMINTA

Pektiinin hajoamiseen liittyy pääasiassa kaksi entsyymiä: polygalakturonaasi (PG) ja pektiinimetyyliesteraasi (PME). Kasvun aikana, PME poistaa metyyliesteriryhmät soluseinän pektiiniaineista, jotka edelleen hydrolysoituvat PG:n vaikutuksesta. Tämän johdosta solujen välinen liimavaikutus ja jäykkyys pienenevät. (Banjongsinsiri 2003, 2.) Kuvio 4 havainnollistaa pektiinin hajoamista PME:n ja PG:n vaikutuksesta.



Kuvio 4. Pektiinien entsymaattinen hajoaminen PME:n ja PG:n vaikutuksesta.

Rakenteen muutoksiin liittyy yleensä vesiliukoisen pektiinin määrän kasvaminen ja protopektiinin määrän pieneneminen. Vesiliukoisen pektiinin määrän lisääntyminen johtuu entsymaattisesta hajoamisesta, jonka aiheuttaa joko PG, PME tai  $\beta$ -galaktosidaasi. (Banjongsinsiri 2003, 23). PME vaikuttaa galakturonihapon

metyyliesteriryhmiin, pektiinilyaasi hajottaa HM-pektiinin glykosidisen sidoksen metyyliesteriryhmän vierestä  $\beta$ -eliminaation kautta, peктаattilyaasi hajottaa glykosidisen sidoksen vapaan karboksyylihapon vierestä ja PG hydrolysoi glykosidisen sidoksen vapaan karboksyylihapon vierestä. (Banjongsinsiri 2003, 25.)

Kovettumisreaktion aiheuttajaksi on usein ehdotettu PME:n aktivoitumista. Se aktivoituu 50–70 °C:ssa ja inaktivoituu tai tuhoutuu lähestyttäessä 80 °C (Ni, Lin & Barret 2004, 549). Entsyymien fysiologinen rooli ei ole täysin selvä, mutta sen epäillään pehmentävän hedelmää kypsymisen ja varastoinnin aikana hydrolysoimalla pektiiniä ja täten tekemällä sen alttiiksi hajoamiselle polygalakturonaasin vaikutuksesta. Entsyymien toimintaan yleisesti vaikuttaa monta asiaa, kuten pH, lämpötila, suolat ja substraattien pitoisuus. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 17–18.)

Perunan PME:n aktiivisuus riippuu perunan kohdasta. Suurin entsyymiaktiivisuus on mukulan itupäässä, jossa suurin osa perunan metabolisesta aktiivisuudesta tapahtuu. Perunan sisemmässä nilassa aktiivisuus on pienimmillään. 25 % aktiivisuudesta tapahtuu soluseinässä. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 18.)

PME hydrolysoi metyyliesterisidokset pektiinimolekyylistä vapauttaen metanolia ja vapaita galakturonihapon karboksyyliiryhmiä. Vapaat karboksyyliiryhmät voivat muodostaa ristsilloja kahdenarvoisten kationien, kuten  $\text{Ca}^{2+}$  ja  $\text{Mg}^{2+}$ , avulla pektiinimolekyylien kanssa. (Ni, Lin & Barret 2004, 547.) Tämän seurauksena pektiinin liukoisuus pienenee. PME:n oletetaan hydrolysoivan vain metyyliesteriryhmän, joka sijaitsee vapaan karboksyyliiryhmän vieressä. Tästä reaktio etenee lineaarisesti ketjua pitkin. Täten täydellinen demetylaatio ei ole mahdollista. Reaktio pysähtyy yleensä viimeistään, kun metyyliesteriryhmiä on 5 % jäljellä. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 18.)  $\beta$ -eliminaatio tarvitsee tapahtuakseen metyloituneen karboksyyliiryhmän, joka auttaa poistamaan protonin C-5 hiilestä. Metyyliesteripitoisuuden pienentyessä pektiinin hajoaminen  $\beta$ -eliminaation kautta pienenee. Myös tämä voi olla mahdollinen kovettumisreaktion aiheuttaja. (Thongsook 2001, 23.)

Näissä tapauksissa on kuitenkin ollut kyse perunan esiryöppäyksestä PME:n optimilämpötilassa. Anderssonin ym. (1994, 17) mukaan Moledina, Haydar, Ooraikul & Hadziyev (1981, 1091–1102) ovat tutkimuksissaan havainneet, että ryöpätessä ja jäädytettäessä peruna kalsiumpitoisessa vedessä rakenteesta tulee kiinteämpi. Samaa ilmiötä ei ole havaittavissa, kun peruna keitetään ilman ryöppäystä kalsiumpitoisessa vedessä. Näin ollen pektiinin ristosilloittuminen kalsiumin kanssa tapahtuisi vasta jäädytysvaiheessa.

Kyseenomaisessa tapauksessa entsyymien aktivoitumisen todennäköisyys on melko pieni. Eräs mahdollisuus on se, että perunat laitetaan keitossa kylmään veteen isoon pataan. Tällöin syntyy pieni teoreettinen mahdollisuus, että entsyymi ehtii aktivoitumaan. Tässä tapauksessa ongelma ratkeaisi helposti laittamalla perunat vasta kiehuvaan veteen ja pakkaukseen lisättäisiin valmistusohjeet. On myös mahdollista, että entsyymien aktivoi jokin toistaiseksi tuntematon tekijä.

Ni ym. (2004, 546–556) ovat tutkineet PME:n vaikutusta esiryöppäyksen yhteydessä eri vihanneksiin. Tutkimuksessa käytetyistä vihanneksista vihreän paprikan kalsiumpitoisuus (8 mg / 100 g (Paprika, vihreä, [viitattu 1.9.2013])) on lähinnä perunan kalsiumpitoisuutta (5,6 mg / 100 g (Peruna, vanha, kuorittu, [viitattu 1.9.2013])). Vihreän paprikan kiinteytyminen kohosi 1,36-kertaiseksi ensimmäisen 15 minuutin aikana. Ensimmäisen viiden minuutin aikana kiinteydessä ei kuitenkaan tapahtunut muutosta. Ryöppäyksessä lämpötila pidetään vakiona, kun taas tavallisen keiton yhteydessä lämpötila kohoaa koko ajan. Ryöppäystilanteessa on siis mahdollista, että vain PME aktivoituu. PG aktivoituu 5 °C korkeammassa lämpötilassa kuin PME (Mathewson 1998, 91). Keittämisessä pitäisi PG:n, joka alkaa hajottaa PME:n aikaansaamaa yhdistettä, aktivoitua nopeasti PME:n aktivoitumisen jälkeen. On kyseenalaista, ehtikö mahdollinen ristosilloittuminen tapahtumaan, koska ensimmäisen viiden minuutin aikana ei kiinteydessä tapahtunut muutosta. Muilla vihanneksilla kiinteytyminen alkoi kuitenkin heti ja on mahdollista, että perunallakin kävisi näin. Vertailtujen vihanneksien kalsiumpitoisuus oli tosin moninkertainen verrattuna perunaan ja vihreään paprikaan.

Reaktion tulisi esiintyä vain syksyisin lyhyen ajanjakson aikana, mikäli PME aiheuttaa reaktion. Varastointiajalla on merkittävä vaikutus PME:n aktiivisuuteen.

PME:n aktiivisuus lähestulkoon tuplaantuu alkuperäisestä aktiivisuusarvosta 35 varastointipäivän jälkeen. Reilun kuukauden varastoinnin jälkeen aktiivisuustaso on korkeimmillaan ja tästä eteenpäin aktiivisuus pienenee. 50 varastointipäivän jälkeen aktiivisuus on laskenut n. 42 % alkuperäisestä aktiivisuudesta. Reilun kahden kuukauden varastoinnin jälkeen ei entsyymiaktiivisuutta enää ole. (Canet, Alvarez & Fernandez 2005, 427 & 430.)

Ryöppäystutkimuksissa uskotaan PME:n olevan vain pieni osatekijä kovettumisreaktiossa ja sen vaikutukset jäävät muiden reaktioiden alle. (Canet, Alvarez & Fernandez 2005, 427; Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 19.) Myöskään Kaackin, Larsenin ja Thybon (2002, 1) mukaan PME:n toiminta ei vaikuta kovan kudoksen syntymiseen.

## 7 MUUT TEKIJÄT

Kalsiumin ja pH:n vaikutus liittyvät toisiinsa. Kun kalsium ristosilloittuu pektiinin kanssa, muodostuu suolahappoa (HCl). Yleisesti ottaen happamat olosuhteet aiheuttavat kudoksen kovettumista. Syntyneen HCl:n vaikutuksesta pH alenee, mikä aikaansaa kiinteämpää rakennetta. Tästä syystä on vaikea tietää, johtuuko mahdollinen kovettunut kudos kalsium-pektiinirakenteesta vai pH:sta. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 17.)

### 7.1 pH

Kohonneen lämpötilan lisäksi heikosti happamat olosuhteet edesauttavat pektiinin hajoamista  $\beta$ -eliminaation kautta. pH:n aleneminen vaikuttaa myös suuresti solujen välisen koheesion suurentumiseen. Pekiinit muodostavat sitä heikomman geelin, mitä korkeampi pH on. pH:n pysyessä välillä 5.0–6.5 tämä johtuu luultavasti glykosidisen sidoksen hajoamisesta  $\beta$ -eliminaation kautta. (Thongsook 2001, 26–27.)

Kaikista hankalinta pilkkoutuminen on pH-välillä 3.3–4.5. pH:n laskiessa alle 3:n pektiinien muodostama geeli heikentyy. Tämä johtuu glykosidisten sidosten happohydrolyysistä. Hydrolysaation johdosta vapautuu paljon karboksyylihapporyhmiä. Tästä syystä korkea esteröitymisaste alentaa keittoliuoksen pH:ta. Keittoliuoksen alhainen pH taas häiritsee  $\beta$ -eliminaation kautta tapahtuvaa hajoamista. (Thongsook 2001, 26–27.)

Vesiliukoisten pektiinien määrä pienenee lineaarisesti pH:n pienentyessä. Vesiliukoisten pektiinien määrän ollessa pieni kiinteys kasvaa. (Thongsook 2001, 28.)

## 7.2 Mineraalit

Ionit reagoivat pektiinin kanssa vaikuttaen perunan rakenteeseen. Yksiarvoiset kationit heikentävät perunan rakennetta ja kaksiarvoiset kationit vahvistavat rakennetta. (Thongsook 2001, 29.)

Mineraalit eivät ole jakaantuneet tasaisesti mukulaan. Mukulan ulompi kudokse lohkeaa helpommin kuin sisempi. Tämä johtuu luultavammin kaliumin, fosforin ja orgaanisten happojen pitoisuuksien eroista. Kalsiumin ja pektiinin pitoisuus on suurimmillaan mukulan ulommissa osissa. Ulko-osan helpompi lohkeavuus on ristiriidassa pektiinien ja kalsiumionien muodostaman vahvan rakenteen kanssa. Tämä voi selittyä solun koolla. Pintasolut ovat paljon pienempiä kuin varastosolut. Kalsiumin ja pektiinin määrä per solu vaikuttaa olevan sama kaikkialla. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 15.)

Perunan kudoksesta tulee kiinteämpi ja lohkeaminen ja jauhoisuus pienenevät, kun keitinvedessä on mukana kalsiumia (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 16). Ylimääräistä kalsiumia voi tulla esimerkiksi keittoon mahdollisesti lisättävistä maitotaloustuotteista.

Kalsiumilla voi olla kaksi päinvastaista vaikutusta rakenteeseen. Se kiinteyttää rakennetta ristsiltojen avulla, mutta se myös lisää kudoksen pehmentymistä  $\beta$ -eliminaation avulla. Kuitenkin kalsiumin lisäys on poikkeuksetta lisännyt kiinteyttä. Kalsiumin optimikonsentraatio, joka on 5–25 mM, voi aktivoida PME:n aktiivisuuden. Suuremmalla konsentraatiolla on inhibitoiva vaikutus. (Banjongsinsiri 2003, 3.)

Kalsiumin aikaansaama ristsilloittuminen voi estää hydrolyyttisten entsyymien pääsyn soluseinän osiin, erityisesti hemiselluloosaan. Hemiselluloosa on kovalenttisesti sitoutunut pektiiniin ja näin pektiini ei pääse irtoamaan. Välilamelli pysyy myös liittyneenä primääriseen soluseinään ylläpitäen solujen välistä koheesiota. (Banjongsinsiri 2003, 38.)

Kalsiumsidoksen kestävyys paranee esteröitymisasteen pienentyessä. Esteröitymisasteen ollessa alle 10 % kalsiumionien ”käyttö” on huomattavan paljon

suurempaa kuin kaliumionien. Esteröitymisasteen ollessa 80 % eroa niiden välillä ei ole. (McFeeters, 357.)

Kalsiumionit pitävät soluseinän pektiiniaineet liukenemattomina  $\beta$ -eliminaatiosta huolimatta. Sitraatti, malaatti ja fytaatti aiheuttavat päinvastaisen efektin. Sitraatti ja malaatti ovat kalsiumia kelatoivia aineita. Näin kalsiumia on vähemmän vapaana ristisilloittumiseen pektiinin kanssa. Mainitut ionit stimuloivat galakturonin  $\beta$ -eliminaatiota.  $[Ca^{2+}] / [COO^-]$  suhde on tärkeä sekä  $\beta$ -eliminaatiolle että pektiinin stabiiliudelle. Suhde 1:2 on optimi pektiinille,  $\beta$ -eliminaation optimi on korkeampi. (Andersson, Gekas, Lind, Oliveira & Öste 1994, 16–17.)

## 8 YHTEENVETO

Kovettuneen kudoksen muodostumista edistää useampi eri tekijä. Reaktiota kuitenkin esiintyy, vaikka yksi kovettumista edesauttava tekijä poistettaisiinkin. Täten on luultavaa, että kovettumisreaktion aikaansaamiseksi vaaditaan useampaa eri tekijän aiheuttamaa reaktiota.

Perunan rakenteeseen vaikuttaa pääasiassa soluseinä ja tärkkelys. Täten voidaan olettaa, että reaktio johtuu luultavasti muutoksista toisen tai molempien rakenteessa.

Perunaa prosessoitaessa se saa runsaasti iskuja ja kolhuja. Nämä vaikuttavat soluhengitysnopeuteen sekä entsyymien vapautumiseen.

Seuraavien tekijöiden on todettu edistävän kovan kudoksen syntymistä:

- tummumisenestoaine
- kuorinta ja paloittelu
- anaerobiset olosuhteet
- korkea  $\text{Ca}^{2+}$ -pitoisuus
- varastointilämpötilan nousu.

Kovettuneilla perunoilla on havaittu seuraavia eroavuuksia kemiallisessa rakenteessa sekä ominaisuuksissa verrattaessa normaalisti käyttäytyvään perunaan:

- Liukenemattoman pektiinin määrä on suurempi sekä liukenevan pektiinin määrä on pienempi.
- Esteröitymisaste on pienempi ja  $\text{Ca}^{2+}$ -pitoisuus on korkeampi soluseinässä.
- Tärkkelyksen gelatinoitumislämpötila on korkeampi.
- Kuiva-ainepitoisuus on suurempi.



## LÄHTEET

- Andersson, A., Gekas, V., Lind, I., Oliveira, F. & Öste, R. 1994. Effect of Preheating on Potato Texture. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 34(3):229-251.
- Asterix. Ei päiväystä. [www-lähde]. [viitattu 27.9.2013]. Saatavissa: [http://www.kasvikset.fi/Suomeksi/Asiakkaille/Kasvitieto/Syotavat\\_kasvit/Peruna/asterix](http://www.kasvikset.fi/Suomeksi/Asiakkaille/Kasvitieto/Syotavat_kasvit/Peruna/asterix).
- Banjongsinsiri, P. 2003. Effect of pectinmethylesterase and calcium infusion on texture and structure of fruits and vegetables. The University of Georgia.
- Brennan, J.G., Butters, J.R., Cowell, N.D. & Lilley, A.E.V. 1990. Food engineering operations. ; New York: Elsevier Applied Science.
- Canet, W., Alvarez, M.D. & Fernandez, C. 2005. Optimization of low-temperature blanching for retention of potato firmness: Effect of previous storage time on compression properties. *European Food Research and Technology*, 221, 423–433.
- Harholt, J., Suttangkakul, A. & Scheller, H.V. 2010. Biosynthesis of pectin. *Plant Physiology*, Vol. 153, 384–395.
- Kaack, K., Larsen, E. & Thybo, A.K. 2002. The influence of mechanical impact and storage conditions on subsurface hardening in pre-peeled potatoes. *Potato Research*, 45, 1–8.
- Keittolaatu. Ei päiväystä. [www-lähde]. [viitattu 1.9.2013]. Saatavissa: <http://www.energiapaju.fi/palstaviljely/keittolaatu.htm>.
- Lisinska, G. & Leszczynski, W. 1989. *Potato Science and Technology*. Essex; New York: Elsevier Applied Science.
- Mathewson, P.R. 1998. *Enzymes*. St. Paul (Minn.): Eagan Press, cop.
- McFeeters, R.F. Changes in Pectin and Cellulose during Processing. Teoksessa: Richardson, T. & Finley, J.W. (toim.).1985. *Chemical Changes in Food during Processing*. New York; Wokingham; Melbourne; Agincourt: Van Nostrand Reinhold Company. 347–372.
- Moledina, K.H., Haydar, M., Oraikul, B. & Hadziyev, D. 1981. Pectin changes in the precooking step of dehydrated mashed potato production. *J. Sci. Food Agric.*, 32, 1091–1102.

- Ni, L., Lin, D. & Barret, D.M. 2004. Pectin methylesterase catalyzed firming effects on low temperature blanched vegetables. *Journal of Food Engineering*, 70, 546–556.
- Paprika, vihreä. Ei päiväystä. [www-lähde]. [viitattu 1.9.2013]. Saatavissa: <http://www.fineli.fi/food.php?foodid=387&lang=fi>.
- Peruna, vanha, kuorittu. Ei päiväystä. [www-lähde]. [viitattu 1.9.2013]. Saatavissa: <http://www.fineli.fi/food.php?foodid=205&lang=fi>.
- Pyykkö, M. 1980. *Kasvianatomia*. Helsinki: Gaudeamus.
- Ridley, B.L., O'Neill, M.A. & Mohnen, D. 2000. Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related signaling. *Phytochemistry*, 57, 929–967.
- Riquelme, F., Pretel, M.T., Martinez, G., Serrano, M. Amoros, A. & Romojaro, F. 1992. Packaging of fruits and vegetables: recent results. Teoksessa: M. Mathlouthi (toim.) *Food Packaging and Preservation*. London; Glasgow; Weinheim; New York; Tokyo; Melbourne; Madras. Blackie Academic and Professional. 141–158.
- Sapers, G.M. & Miller, R.L. 1995. Heated ascorbic/citric acid solution as browning inhibitor for pre-peeled potatoes. *J. Food Sci.* 60. 762–766, 776.
- Suosituslämpötilat. Ei päiväystä. [www-lähde]. [viitattu 1.9.2013]. Saatavissa: <http://www.kasvikset.fi/WebRoot/1033640/Oletussivu.aspx?id=1047498>.
- Svensson, B. 1971. Formation of a compact layer in pre-peeled potatoes. *Swedish J. Agric. Res.* 1. 51–53.
- Terävä, E. & Kanervo, E. 2008. *Kasvianatomia*. Helsinki: Edita.
- Thomas, D.J. & Atwell, W.A. 1999. *Starches*. St. Paul (Minn.): Eagan Press, cop.
- Thongsook, T. 2001. Study on the tissue hardening problem of refrigerated raw pre-peeled potatoes. University of Alberta. Department of Agricultural, Food and Nutritional Science, Food Science and Technology. A thesis submitted to the faculty of graduate studies and research partial fulfillment of the requirement for the degree of Master of Science.
- Viikki Food Centre. 2007. ”Perunat ja vihannekset kuorinta- ja paloitteluprosessissa.” Viikki Food Centren oppaat. [verkkosivu]. [Viitattu 01.08 2013]. Saatavissa: [http://www.hbsp.net/viikkifoodcentre/julkaisut/oppaat/fi\\_FI/oppaat/\\_files/11736978730003212/](http://www.hbsp.net/viikkifoodcentre/julkaisut/oppaat/fi_FI/oppaat/_files/11736978730003212/).

