Tärkkelys ja tärkkelysteollisuus

Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto
Kemian laitos
Soveltavan kemian osasto
11.2.2016
Hannu Lamberg

Tiivistelmä

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin neljää eniten teollisesti valmistettavaa tärkkelystä (kasveista maissi, kassava, vehnä ja peruna) sekä tärkkelyksien valmistamiseen käytettäviä teknologioita, tuotantomääriä, käyttöä ja maailman markkinoita. Lisäksi tutkielmassa tutustuttiin tärkkelyksen kemialliseen ja fysikaaliseen rakenteeseen sekä ominaisuuksiin. Tärkkelyksen fysikaaliseen rakenteeseen liittyen selviteltiin yksityiskohtaisesti tärkkelyksen synteesi, tärkkelysjyväsen koko ja muoto sekä rakenne.

Tutkielmassa esiteltiin tärkkelyksen yleisimmät valmistusteknologiat. Tällöin läpikäytiin maissitärkkelyksen valmistuksen liuotukseen ja märkäjauhatukseen liittyvät menetelmät, vehnätärkkelyksen valmistuksen kolme märkäerotusprosessia (perinteinen prosessi sekä hydrosykloni- ja korkeapaine-erotteluprosessi) sekä peruna- ja kassavatärkkelyksen prosessien perusperiaatteet.

Tärkkelyksen muokkaus tehdään geneettisesti, entsymaattisesti, kemiallisesti ja fysikaalisesti, jotta tärkkelykselle saadaan haluttuja ominaisuuksia. Kyseisten ominaisuuksien aikaansaamiseksi voidaan käyttää yhtä tai useampaa menetelmää. Tässä tutkielmassa ei käsitelty geneettisesti muunneltuja tärkkelyksiä, mutta esiteltiin muut perusmenetelmät.

Tutkielman perusteella voitiin sanoa, että tärkkelys on erittäin monipuolinen uusiutuva raaka-aine, jota on mahdollista käyttää hyvin monenlaisissa sovelluksissa sellaisenaan, muokattuna tai muiden jatkojalosteiden raaka-aineena.

Esipuhe

Tämä tutkielma kirjoitettiin vuoden 2015 lopulla ja oli johdanto erikoistyölle, joka käsitteli vehnätärkkelysprosessin sivutuotteena syntyvien liuosjakeiden hyödyntämistä eläinrehuksi. Lisäksi tutkielma toimi perehdyttämisaineistona tärkkelykseen ja tärkkelysteollisuuteen. Erikoistyö oli luottamuksellinen ja tehtiin vuonna 2015 Elomatic Statech Oy:lle. Työn ohjaajana toimi tutkijatohtori, FT Hannu Pakkanen ja tarkastajana professori, TkT Raimo Alén Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen soveltavan kemian osastolta.

Kiitokset Hannu Pakkaselle ja Raimo Alénille työn ohjauksesta. Mielenkiintoisen aihepiirin toimeksiannosta sekä erinomaisesta kärsivällisyydestä kiitän Elomaticin liiketoimintajohtajaa, DI Kari Toivosta ja Elomatic Statech Oy:n toimitusjohtajaa Heikki Pirilää. Lisäksi haluan kiittää runsaasta kannustuksesta Tytti Laitista. Kannustuksen ansiosta sain tehtyä kirjoitustyöni valmiiksi varsinaisen päivätyön ohella.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä ..... **i**

Esipuhe ..... **ii**

Sisällysluettelo ..... **iii**

Käytetyt lyhenteet ..... **v**

1 Johdanto **1**

1.1 Tärkkelysteollisuuden historia 1

1.2 Tärkkelystuotannon lähteet 2

2 Tärkkelyksen kemiallinen rakenne **5**

2.1 Amyloosi ja amylopektiini 5

2.2 Tärkkelyksen muut komponentit 8

3 Tärkkelyksen fysikaalinen rakenne ja ominaisuudet **10**

3.1 Yleistä 10

3.2 Tärkkelyksen synteesi 10

3.3 Tärkkelysjyväsen muoto ja rakenne 11

3.4 Tärkkelyksen ominaisuudet 15

3.4.1 Tärkkelyksen vedensidontakyky ja liukeneminen 16

3.4.2 Tärkkelyksen liisteröityminen ja viskositeetti 18

3.4.3 Tärkkelysgeelin kovuus, sameus ja jäädytys-sulatuspysyvyys 20

4 Valmistusteknologiat **22**

4.1 Maissitärkkelys 22

4.2 Vehnätärkkelys 25

4.2.1 Perinteinen prosessi 26

4.2.2 Hydrosykloniprosessi 27

4.2.3 Korkeapaine-erotteluprosessi 28

4.3 Peruna- ja kassavatärkkelys 29

5 Tärkkelyksen muokkaus **34**

5.1 Entsymaattinen käsittely 36

5.2 Kemiallinen käsittely 37

5.2.1 Konversio (pilkkominen) 38

5.2.2 Ristisilloittaminen 39
5.2.3 Substituutio 40
5.3 Fysikaalinen käsittely 42

6 Tuotanto, käyttö ja markkinat maailmalla 43
6.1 Tuotantomäärät 43
6.2 Käyttökohteet 44
6.3 Maailmanmarkkinat 45

7 Yhteenveto 49

8 Kirjallisuusviiteluettelo 52

Käytetyt lyhenteet

ADP	Adenosiinidifosfaatti (Adenosine Diphosphate)
ADPGPP	Adenosiinidifosfaattiglukoosipyrofosforylaasi
DE	Dekstroosiekvivalentti (Dextrose Equivalent)
DHT	Kuivalämpökäsittely (Dry-Heat Treatment)
DP	Polymeroitumisaste (Degree of Polymerization)
DS	Substituutioaste (Degree of Substitution)
EPI	Epikloorihydriini (Epichlorohydrin)
EU	Euroopan Unioni
GCWS	Kylmävesiliukoinen (Granular Cold-Water-Soluble)
HD	Korkeapaine-erotus (High-Pressure Disintegration)
HMT	Kuumakosteakäsittely (Heat-Moisture Treatment)
rpm	Kierrosta minuutissa (revolutions per minute)
RVA	Viskonometri (Rapid Visco Analyser)
SBE	Tärkkelyksen haaroittumisentsyymi (Starch Branching Enzyme)
SEM	Pyyhkäisyelekronimikroskooppi (Scanning Electron Microscope)
SS	Tärkkelyssyntaasi (Starch Synthase)
STMP	Natriumtrimetafosfaatti (Sodium Trimetaphosphate)
STTP	Natriumtripolyfosfaatti (Sodium Tripolyphosphate)
USA	Yhdysvallat
USD	Yhdysvaltain dollari
UV	Ultravioletti

1 Johdanto

1.1 Tärkkelysteollisuuden historia

Suurimmalle osalle ihmiskuntaa tärkkelys on pääasiallinen hiilihydraattien lähde ja ihmiset ovat käyttäneet tärkkelyspitoisia kasvien osia ravintonaan esihistoriasta lähtien /1/. Ihmisten ravinnoksi on viljelty kasveja, kuten ohraa, riisiä, vehnää ja maissia, joista on myöhemmin kehittynyt myös merkittäviä puhtaan tärkkelyksen lähteitä. Ensimmäiset viitteet ohran ja riisin viljelystä löytyvät jopa 10 000 vuoden takaa Kiinasta, maissin käytöstä 7 000 vuoden takaa Meksikosta ja vehnän käytöstä lähes 9000 vuoden takaa Pohjois-Irakista.

Ensimmäisiä käytännön sovelluksia tärkkelyksen käytöstä on löytynyt Egyptissä esidynastiselta ajalta, jolloin papyruksen ominaisuuksia on parannettu vehnän tärkkelyksellä. Kiinasta on löytynyt vuodelta 312 dokumentteja, joissa on käytetty tärkkelystä /1/.

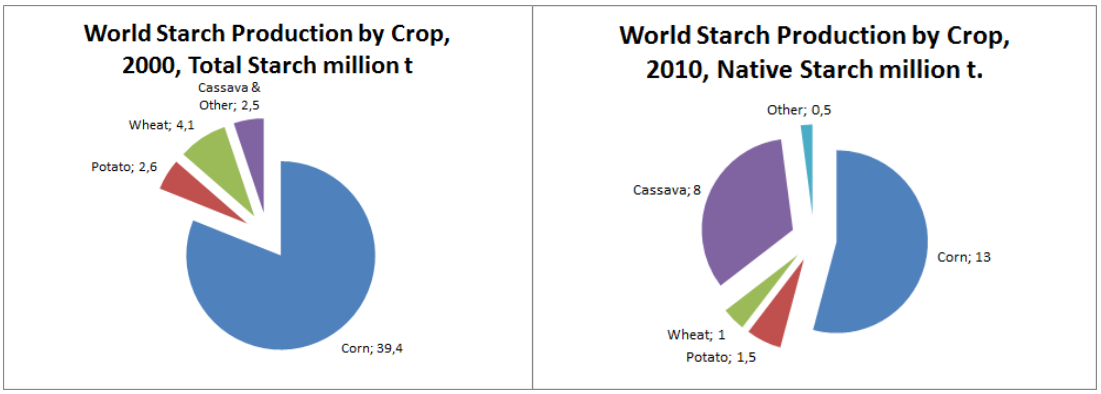
Varsinaisesti tärkkelysteollisuus alkoi kehittymään keskiajalla 1500-luvun puolesta välistä lähtien Hollannissa korkealuokkaisen tärkkelyksen tuottamisesta /1,2/. 1500-1600-luvuilla tärkkelystä käytettiin paperin modifioinnin ohella mm. pesuloissa tekstiilien käsittelyyn sekä hiusten ja peruukkien muotoiluun. Ensimmäisenä peruna tuli 1700-luvulla vehnän rinnalle tärkkelyksen lähteenä Ranskassa ja myöhemmin vuonna 1765 syntyi Saksassa perunatärkkelysteollisuutta. 1800-luvulla tärkkelyksen käyttö laajeni makeutusaineisiin. Tärkkelyssiirapin valmistus aloitettiin Yhdysvalloissa vuonna 1831. Yhdysvalloissa ensimmäinen vehnätärkkelystuotantolaitos aloitti toimintansa vuonna 1807 Uticassa. Ensimmäisenä maissitärkkelyksen tuotannon aloitti puolestaan Wm. Colgate & Co Jerseyn kaupungissa. Tärkkelystehtaiden määrä Amerikassa kasvoi nopeasti saavuttaen huippunsa vuonna 1880, jolloin laitoksia oli yhteensä 140 ja ne tuottivat tärkkelystä vehnästä, maississta, perunasta ja riisistä. 1900-luvulla tärkkelyksen käyttö raaka-aineena laajeni hyvin monenlaisiin tuotteisiin. Esimerkkinä voidaan mainita makeutusaineet, etanolin tuotanto sekä orgaanisten happojen, kuten sitruuna-, maito-, omena- ja glukonihapon valmistus elintarviketeollisuuden käyttöön. Lisäksi tärkkelystä käytetään tärkkelysjohdannaisten aminohappojen valmistukseen, joista esimerkkinä lysiini, treoniini, tryptofaani, metioniini ja kysteiini. Näitä aminohappoja on käytetty yleisesti eläinten ravintolisinä.

1.2 Tärkkelystuotannon lähteet

Puhdas tärkkelys on valkoinen, mauton, hajuton, kylmään veteen ja alkoholiin liukenematon pulveri. Tärkkelys on paperinvalmistuksessa käytetyn selluloosan jälkeen toiseksi yleisimmin käytetty kasviperäinen hiilihydraatti. Tärkkelys on tärkein ihmiskunnan ravinnonlähde, minkä lisäksi sitä käytetään laajasti elintarvike-, paperi-, kemian- ja lääketeollisuudessa /2,3/.

Tärkkelyksen tehtävänä on toimia kasvien energiavarastona. Kaikki kasvit varastoivat tärkkelystä energiaksi tulevaa kasvukautta varten. Tärkeimpiä runsaasti tärkkelystä sisältäviä viljelykasveja ovat pavut, peruna, maissi, riisi, vehnä, ohra, ruis, durra ja kassava /3/. Näistä käytetyimmät tärkkelysteollisuuden raaka-ainekasvit ovat maissi (*Zea mays* L.), vehnä (*Triticum aestivum* L.), peruna (*Solanum tuberosum* L.) ja kassava (*Manihot esculenta* Crantz).

Maailmalla tärkkelystuotanto perustuu lähinnä maantieteellisesti kullakin alueella tyypillisesti viljeltäviin runsaasti tärkkelystä sisältäviin viljelykasveihin /3/. Historiallisesti Pohjois-Euroopassa on käytetty ohraa sekä perunaa ja vastaavasti Etelä-Euroopassa tärkkelystuotannon raaka-ainelähteinä ovat vehnä sekä maissi. Amerikassa käytetään melkein yksinomaan maissia (98 %) raaka-aineena, kun taas riisi ja kassava ovat tyypillisiä tärkkelyksen lähteitä Aasiassa ja Afrikassa. Kuvasta 1 nähdään kuinka kassavan suhteellinen osuus maailmalla tuotetun tärkkelyksen osuudesta on lisääntynyt, koska Etelä-Aasian ja Tyynenmeren alueen valtiot ovat lisänneet voimakkaasti tärkkelystuotantoaan vuoden 2005 jälkeen.



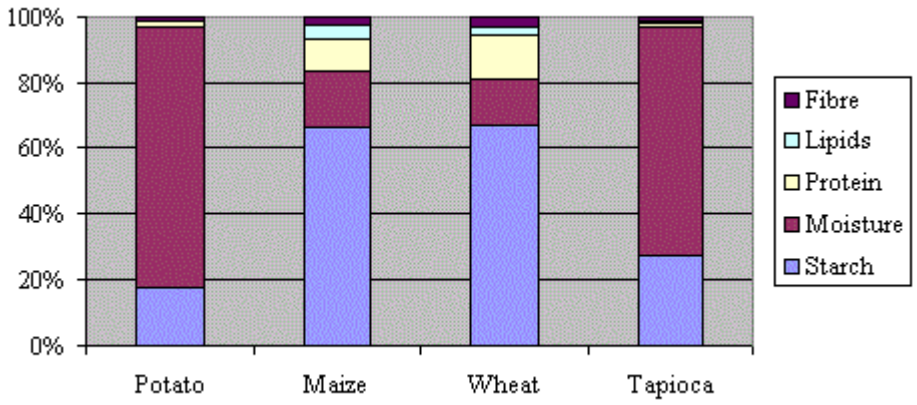
Kuva 1. Tärkkelystuotantomäärät raaka-ainelähteittäin vuosina 2000 ja 2010 /4/.

Tärkkelystuotannon raaka-aineena käytettävien kasvien tuotto hehtaaria kohden vaihtelee kasvien välillä sekä alueellisesti. Taulukossa 1 on esitetty tärkeimpien raaka-ainekasvien tuottomäärien hehtaarikohtaisia keskiarvoja sekä alueittain että maailmassa vuonna 2013.

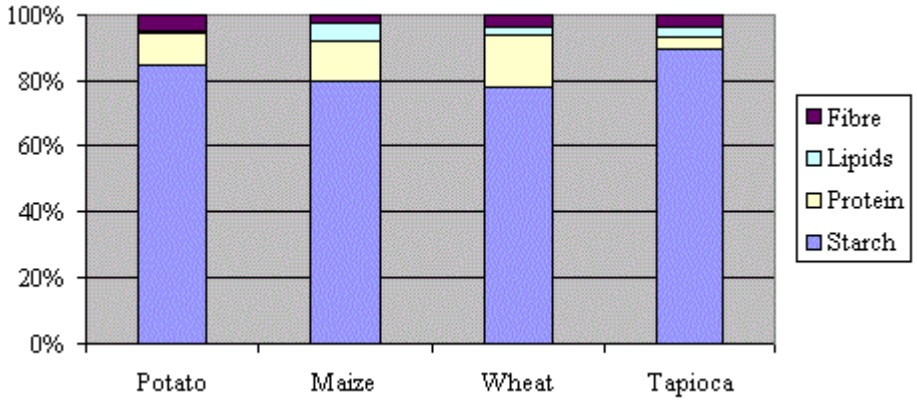
Taulukko 1. Tuotto (t/ha) raaka-ainelähteittäin maailmalla vuonna 2013 /5/

	Pohjois-Amerikka	Etelä-Amerikka	Eurooppa	Afrikka	Venäjä	Aasia	Maailma
Maissi	10,0	5,3	6,2	2,0	5,0	5,1	5,5
Kassava	n/a	13,6	n/a	11,5	n/a	21,1	13,6
Vehnä	3,3	2,7	3,9	2,9	2,2	3,1	3,3
Peruna	43,1	16,3	20,0	14,9	14,5	18,9	19,5

Taulukosta 1 tarkasteltuna nähdään, että maissilla ja vehnällä tuotto hehtaaria kohden on huomattavasti alhaisempi kuin kassavalla ja perunalla, jotka ovat mukulakasveja. Mukulakasvit sisältävät kuitenkin suhteellisesti huomattavasti vähemmän tärkkelystä kuin viljakasvit korjuuhetkellä, mikä tasoittaa eri raaka-aineiden välisiä eroja tarkasteltaessa hehtaarikohtaisia tuottoja tärkkelystuotannon kannalta. Kuvasta 2 nähdään perunan, maissin, vehnän sekä kassavan (tapioka) tärkkelyspitoisuuksia.



Kuva 2. Tärkeimpien tärkkelystuotannon raaka-ainelähteiden koostumus sadonkorjuuhetkellä /4/.



Kuva 3. Tärkeimpien tärkkelystuotannon raaka-ainelähteiden koostumus kuivana raaka-aineena /4/.

Kuvasta 3 nähdään, että tärkkelyksen osuus eri raaka-aineiden välillä tasoittuu, kun tarkastellaan tärkkelyksen pitoisuutta kasvien kuiva-aineesta. Kassavan ja perunan raaka-aineen kuljetuskustannukset tuotantolaitokselle ovat korkeammat kuin maissilla ja vehnällä johtuen suhteellisen korkeasta kosteuspitoisuudesta.

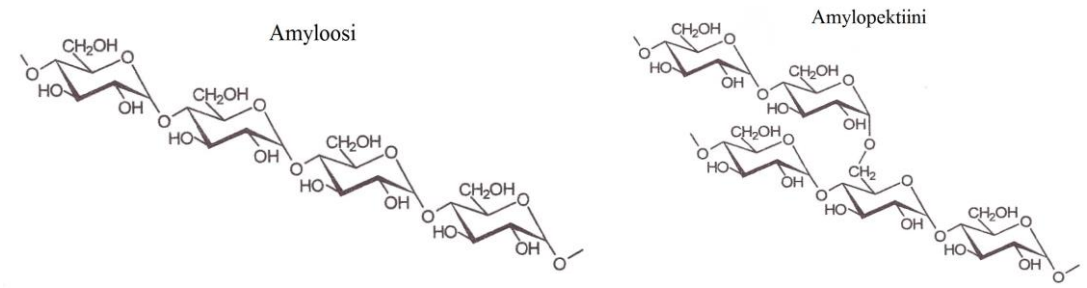
2 Tärkkelyksen kemiallinen rakenne

Tärkkelys koostuu pääosin kahdentyyppisistä polymeereistä /2/: lineaarisesta amyloosista ja haaroittuneesta amylopektiinistä. Molemmat polymeerit koostuvat α-D-glukopyranoosiyksiköistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa (1→4)-glykosidisilla sidoksilla. Amylopektiinin haaroittuvassa kohdassa on (1→6)-glykosidinen sidos. Amyloosin osuus tärkkelyksestä vaihtelee välillä 20-30 % ja amylopektiinin vastaavasti välillä 70-80 % riippuen tärkkelyksen lähteestä. Tärkkelys sisältää amyloosin ja amylopektiinin lisäksi lipidejä, proteiineja ja mineraaleja. Muiden aineiden kuin amyloosin ja amylopektiinin osuus tärkkelyksessä jää alle pitoisuusarvon 2 % tärkkelyksen kuiva-ainepitoisuudesta /6/.

2.1 Amyloosi ja amylopektiini

Amyloosi on kemialliselta koostumukseltaan homoglykaani ((1→4)-α-D-glukopyranaani), jossa α-D-glukopyranoosiyksiköt ovat liittyneet toisiinsa (1→4)-glykosidisilla sidoksilla /2,6,7,8/. Vaikka amyloosi on pohjimmiltaan lineaarinen polymeeri, niin siinä tavataan myös hyvin pieniä määriä (1→6)-glykosidisia sidoksia (<1 %) /6/. Amyloosin polymerisoitumisaste (DP) vaihtelee riippuen tärkkelyslähteestä, erottelutavasta ja määritysmenetelmästä välillä 250-1000 ja molekyylimassa siten välillä 10 000-100 000 Da. Kuvan 4 vasemmalla puolella on esitetty amyloosin kemiallinen rakenne, joka esiintyy luonnossa tärkkelyksessä tavallisesti kuvan 5 mukaisesti vasemmalle kiertyvänä yksittäisenä spiraalina (single helix) /7/. Amyloosin spiraalin yksi täysi kierros muodostuu kuudesta glukoosiyksiköstä /2/. Tämän kierteisen rakenteen johdosta amyloosi liukenee niukasti kylmään veteen, mutta liukenee kokonaan kuumaan veteen. Amyloosi voi muodostaa joissain tapauksissa myös kaksoisspiraalisen (double helix) rakenteen tärkkelyksen uudelleen järjestäytyessä, kun tärkkelystä on ensin keitetty ja sitten jäähdytetty uudelleen runsaassa vedessä /7/.

Amyloosi muodostaa jodin kanssa kompleksin, jossa jodimolekyyli tunkeutuu spiraalirakenteen sisään /9/. Yksi amyloosispiraalin kierros sitoo yhden jodimolekyylin, jolloin amyloosi värjäytyy tummansiniseksi (λ_{max}=640-660 nm) /2,7/. Tätä ilmiötä käytetään hyväksi tärkkelyksen ominaisuuksien määrittelyssä. Amyloosi voi muodostaa myös komplekseja vapaiden rasvahappojen kanssa.

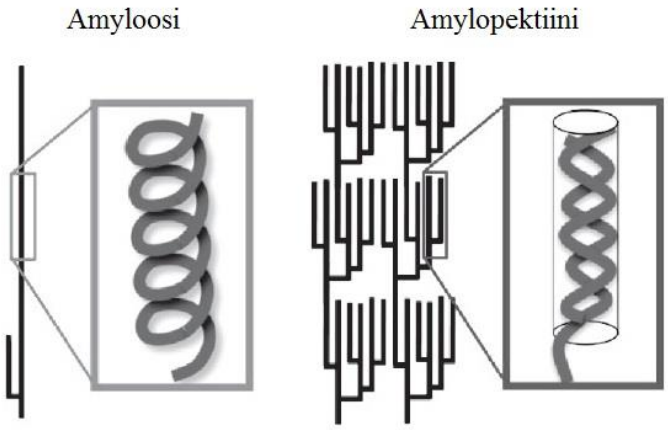


Kuva 4. Amyloosin ja amylopektiinin kemiallinen rakenne.

Tärkkelyksen toinen pääkomponentti on amylopektiini, joka on voimakkaasti haaroittunut polymeeri /2,6,7,8/. Amylopektiini muodostuu samoista (1→4)-glykosidisilla sidoksilla toisiinsa liittyneistä α-D-glukopyranoosi-yksiköistä kuin amyloosi, mutta 5-6 % α-D-glukopyranoosiyksiköistä on haaroittunut (1→6)-glykosidisella sidoksella /6/. Kuvassa 4 on esitetty oikealla amylopektiinin kemiallinen rakenne.

Amylopektiini on huomattavasti suurempi polymeeri kuin amyloosi ja sitä on luonnehdittu yhdeksi suurimmista luonnossa esiintyvistä molekyyleistä /7/. Amylopektiinin DP-arvo vaihtelee välillä 5 000-50 000 ja vastaavasti molekyylimassa välillä 10^6-10^8 Da. Amylopektiini esiintyy tärkkelyksessä kaksoisspiraalisena rakenteena kuvan 5 mukaisesti. Tämä rakenne tekee amylopektiinistä käytännössä kylmään veteen liukenemattoman ja vain osittain kuumaan veteen liukenevan molekyylin /2/. Amylopektiini muodostaa runsaassa kuumassa vedessä liimamaisen kolloidin, jossa vesimolekyylit tunkeutuvat amylopektiinin molekyyliketjujen väliin aiheuttaen rakenteen paisumisen ja molekyylien irtoamisen vähitellen toisistaan.

Amylopektiini muodostaa myös amyloosin tapaan komplekseja jodin kanssa, mutta tätä heikommin /2,7/. Amylopektiini sitoo painostaan jodia ainoastaan <1 % ja värjäytyy purppuranpunaiseksi (λ_{max}=530-550 nm) jodin vaikutuksesta.



Kuva 5. Amyloosin ja amylopektiinin polymeerirakenne.

Taulukossa 2 on esitetty neljän tärkkelyksen raaka-aineena eniten käytetyn kasvin amyloosin ja amylopektiinin ominaisuuksia /6/. Taulukon lukuarvot esittävät ns. normaalin tärkkelyksen arvoja. Kasvien sisältämän tärkkelyksen koostumusta voidaan muokata merkittävästi kasvinjalostusmenetelmien avulla. Kyseisten menetelmien avulla on tuotettu kasveja, joilla ei ole amyloosia lainkaan. Amyloosivapaata tärkkelystä kutsutaan vahatärkkelykseksi. Amyloosivapaata tärkkelystä sisältäviä kasvilajeja on saatavilla tärkeimmistä tärkkelyslähteinä käytettävistä kasveista. Vastaavasti kaupallisesti on saatavilla myös hyvin korkeita amyloosipitoisuuksia sisältäviä tärkkelyslaatuja. Esimerkiksi maissista löytyy laatuja, joiden amyloosipitoisuus vaihtelee välillä 50-90 % tai perunatärkkelyslaatuja, joiden amyloosipitoisuudet ovat välillä 56-92 %.

Taulukko 2. Maissin, kassavan, vehnän ja perunan amyloosin ja amylopektiinin ominaisuuksia

Ominaisuus	Maissi	Kassava	Vehnä	Peruna
Amyloosipitoisuus (%)	23-28	18-24	25-26	17-27
Amyloosi DP (ka.)	830-960	2660-3642	570-3827	4920-8025
Amylopektiini DP (ka.)	5100-15900	-	5000-18000	11200
Amyloosin molekyylimäärä tärkkelyksessä (kpl/g x10^{17})	9-10	2-3	3-11	1-2
Amylopektiinin molekyylimäärä tärkkelyksessä (kpl/g x10^{17})	2-6	-	2-6	3
Amyloosin polymeeriketjun pituus DP (ka.)	335-340	340	135-320	670
Amylopektiinin polymeeriketjun pituus DP (ka.)	20-28	18-28	19-25	23-34
Amyloosimolekyylin polymeeriketjujen määrä (ka.)	2,4-2,9	7,8	1,9-6,5	7,3
Amylopektiinimolekyylin polymeeriketjujen määrä (ka.)	240	-	660-920	500
Kiteisyysaste röntgendiffraktiolla määritettynä (%)	27-40	24-38	20-38	24-28

2.2 Tärkkelyksen muut komponentit

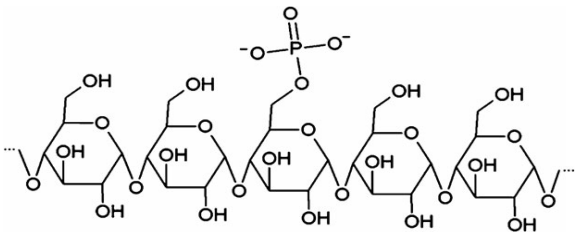
Tärkkelys sisältää amyloosin ja amylopektiinin lisäksi lipidejä, proteiineja ja mineraaleja. Muiden komponenttien pitoisuudet tärkkelyksessä ovat kuitenkin pieniä (yhteensä <2 % kuiva-aineesta) /6/. Taulukosta 3 nähdään, että lipidien määrä on pienempi mukulakasvien tärkkelyksessä kuin viljakasvien tärkkelyksessä ja lipidien määrä tärkkelyksessä kasvaa amyloosipitoisuuden kasvaessa. Tärkkelyksen sisäiset lipidit vähentä-

vät tärkkelyksen paisumista ja liukenemista runsaalla kuumalla vedellä tehdyn käsittelyn yhteydessä muodostamalla amyloosilipidikomplekseja. Proteiinien ja tuhkan pitoisuudet tärkkelyksessä ovat hyvin pieniä. Tärkkelyksestä löytyvän proteiinin uskotaan olevan peräisin tärkkelysjyväsen pinnalta.

Taulukko 3. Lipidien, proteiinien, fosforin ja tuhkan määrät tärkkelyksen kuiva-aineesta (%) /6/

Ainesosa	Maissi	Kassava	Vehnä	Peruna
Lipidit	0,6-0,8	0,2	0,8-1,2	0,1
Proteiinit	0,4	0,3	0,2-0,3	0,1
Fosfori	0,02	0,01	0,05	0,09
Tuhka	0,1	0,3	0,2	0,3

Muista tärkkelyksistä poiketen perunatärkkelys sisältää suhteellisesti paljon fosforia /6,10/. Fosfori esiintyy tärkkelyksessä fosfaatin monoestereinä, jotka ovat liittyneinä ensisijaisesti kovalenttisella sidoksella amylopektiiniin. Kuvassa 6 on esitetty glukoosi-6-fosfaatin kemiallinen rakenne. Fosfaatti kiinnittyy esterisidoksella ensisijaisesti glukoosin C6-hiileen (61 %), toissijaisesti C3-hiileen (38 %) ja vain 1 % kiinnittyy C2-hiileen. Fosfaattiryhmän negatiivinen varaus vaikuttaa työntämällä viereistä amylopektiiniketjua erilleen ja edesauttaa näin vesimolekyylien pääsyä rakenteeseen. Tämä nopeuttaa tärkkelyksen turpoamista ja veteen liukenemista. Viljakasvien tärkkelyksessä fosfori esiintyy pääosin fosforilipideinä.



Kuva 6. Glukoosi-6-fosfaatti glukoosiketjussa /6/.

3 Tärkkelyksen fysikaalinen rakenne ja ominaisuudet

3.1 Yleistä

Fotosynteesissä kasvit tuottavat glukoosia, jonka ne varastoivat tärkkelysmuotoon seuraavaa kasvukautta varten /2,3/. Tärkkelyksellä on rakenteensa ansiosta hyvin pieni osmoottinen paine, joten kasvit voivat tällä tavoin varastoida suuria määriä glukoosia häiritsemättä solujen vesitasapainoa /7,11/. Jotta tärkkelyksen sisältämä energia voidaan ottaa käyttöön myöhemmin ja hyödyntää, bakteerien, sienien, kasvien kuin eläintenkin on pilkottava tärkkelystä pienimmiksi sokeriyksiköiksi.

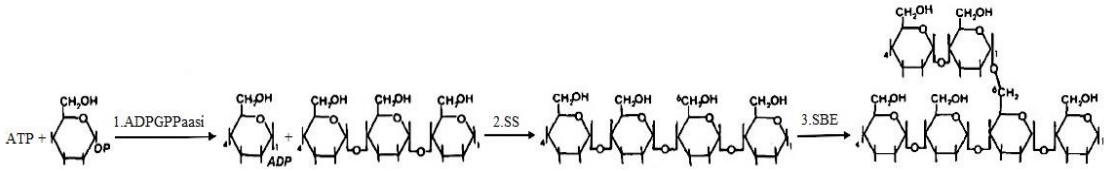
Tärkkelystä esiintyy kasveissa kahdentyyppisinä jyväsinä /2/: yhteyttämistärkkelyksenä ja varastotärkkelyksenä. Yhteyttämistärkkelys esiintyy pieninä jyväsinä viherhiukkasia sisältävissä kasvin osissa, kun taas varastotärkkelys esiintyy tätä suurempina jyväsinä kasvien varastosolukoissa. Varastotärkkelyksen solukkoja tavataan kasvien eri osissa, kuten hedelmissä, siemenissä, juurissa tai mukuloissa. Tärkkelysjyväset ovat lajityypillisiä, joten eri kasvien tärkkelyksillä on erilainen rakenne ja koostumus /3/. Tästä syystä eri lähteistä tehdyillä tärkkelyksillä voi olla erilaisia teollisia käyttökohteita.

3.2 Tärkkelyksen synteesi

Yhteyttämistärkkelyksen muodostuminen kasveissa tapahtuu hiilensidonnan yhteydessä fotosynteesin aikana ja tärkkelys syntetisoidaan päivän valoisana aikana kloroplasteissa /11/. Pimeään aikaan tärkkelys hajoaa sakkaroosisynteesituotteiksi, jotka kuljetetaan kasvin varastoiviin osiin. Yhteyttämistärkkelyksen synteesi ja hajoaminen ovat dynaamisia prosesseja, mikä aiheuttaa kasvissa olevan yhteyttämistärkkelyksen määrässä vuorokausivaihtelua. Yhteyttämistärkkelyksellä on merkittävä osuus myös kasvien ilmarakojen solujen toiminnassa. Päiväaikaan tärkkelys hajoaa, kun ilmaraot ovat auki ja syntetisoituu uudelleen myöhään iltapäivällä tai illalla, kun ilmaraot sulkeutuvat. Yhteyttämistärkkelyksen amyloosipitoisuus on pienempi kuin varastotärkkelyksen.

Viljakasveissa varastotärkkelyksen syntetisointi ja varastointi tapahtuu endopermissa ja tärkkelysjyväset muodostetaan amyloplasteissa /11,12/. Tärkkelyksen synteesi voidaan jakaa karkeasti kolmeen vaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa solulimasta tule-

vasta glukoosi-6-fosfaattista syntyy glukoosi-1-fosfaattia, joka muutetaan ADP-glukoosipyrofosforylaasin (ADPGPPaasi) avulla adenosiinidifosfaattiglukoosiksi (ADP-glukoosiksi). ADP-glukoosi toimii lähtöaineena, kun muodostetaan amyloosia ja amylopektiiniä. Toisessa vaiheessa tärkkelysyntaasin (SS) avulla ADP-glukoosi liitetään (1→4)-glykosidisella sidoksella α-D-glukopyranoosiyksiköistä muodostuneen glukoosiketjun pelkistävään päähän, jolloin syntyy amyloosia. Kolmannessa vaiheessa haaroittumisentsyymit (SBE) yhdistävät α-D-glukopyranoosiyksiköistä muodostuneet glukoosiketjut (1→6)-glykosidisella sidoksella toisiinsa. Haaroittuminen voi tapahtua joko syntyvään ketjuun tai jo toiseen valmiiseen ketjuun. Sekä SS- että SBE-entsyymeistä löytyy useita isomuotoja, jotka ohjaavat yhdessä sekä amyloosin että amylopektiinin muodostumista kasvilajikohtaisesti. Kuvassa 7 on esitetty tärkkelyssynteesin periaatekaavio. Amyloosin ja amylopektiinin muodostuminen tapahtuu tärkkelysjyväsen ulkokehällä.

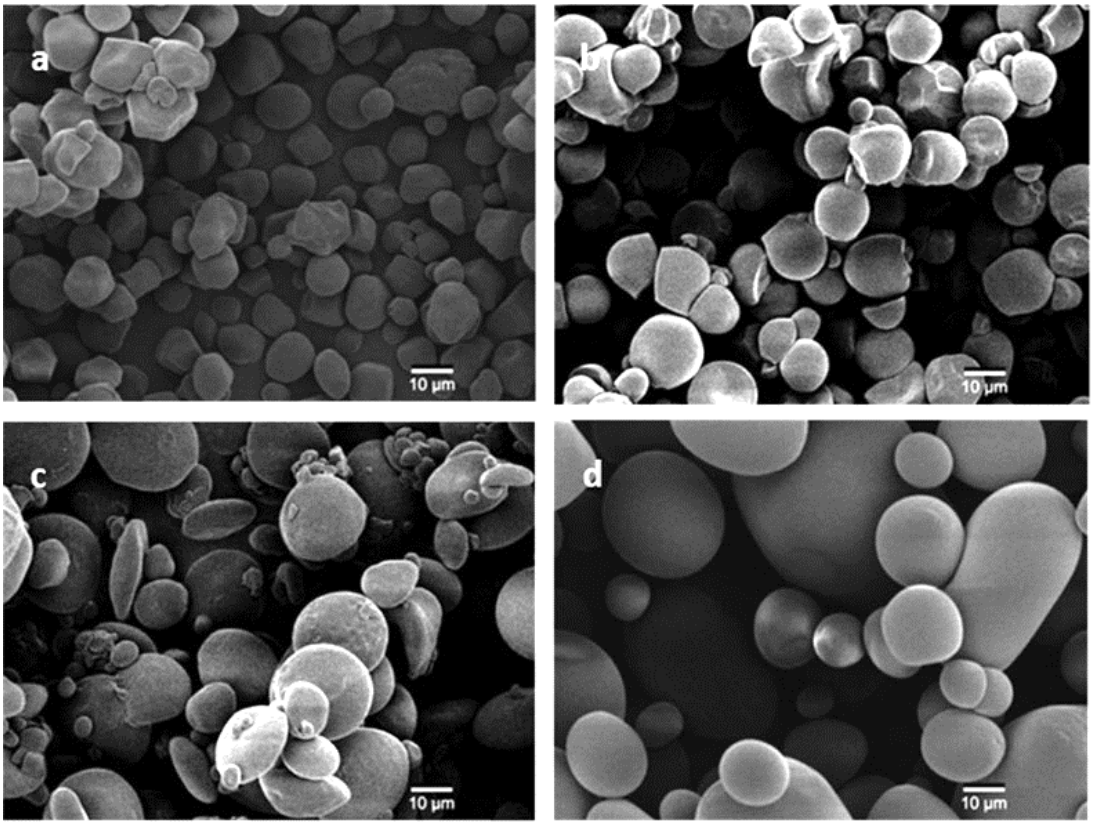


Kuva 7. Tärkkelyssynteesin periaate.

3.3 Tärkkelysjyväsen muoto ja rakenne

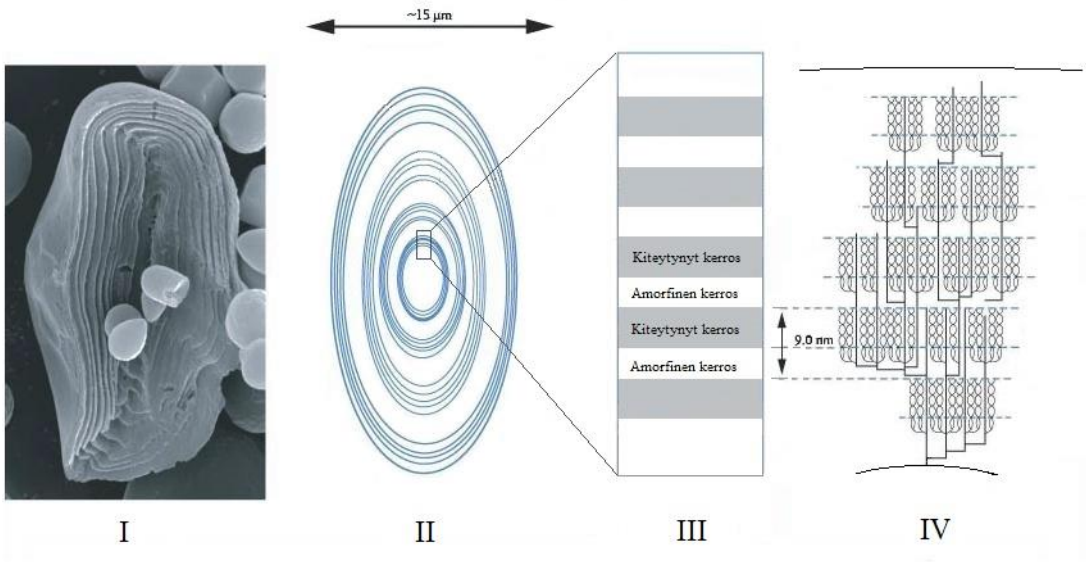
Tärkkelysjyväsen koko ja muoto vaihtelevat kasvilajista riippuen /2,6/. Kuvassa 8 nähdään pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) otettuja kuvia maissin, tapiokan, vehnän ja perunan tärkkelysjyväsistä. Maissin tärkkelysjyväset ovat muodoiltaan monikulmaisia ja läpimitaltaan 5-20 µm. Kassavan tärkkelysjyväset ovat läpimitaltaan 3-32 µm ja muodoiltaan pallomaisia. Vehnän tärkkelysjyväset jaotellaan pääsääntöisesti kahteen kokoluokkaan /13/. Suuremmat jyväset ovat luokkaa A ja pienemmät jyväset ovat luokkaa B. Vehnän A-luokan jyvästen koko vaihtelee välillä 15-50 µm ja B-luokan koko välillä 5-15 µm. Jyvästen muoto vaihtelee pienimpien pyöreästä muodosta suurempien linssimäiseen muotoon. Perunan tärkkelysjyväset ovat kooltaan suuria

/6/. Niiden halkaisijat vaihtelevat välillä 10-100 µm ja ovat muodoiltaan pyöreitä tai ovaalin muotoisia.



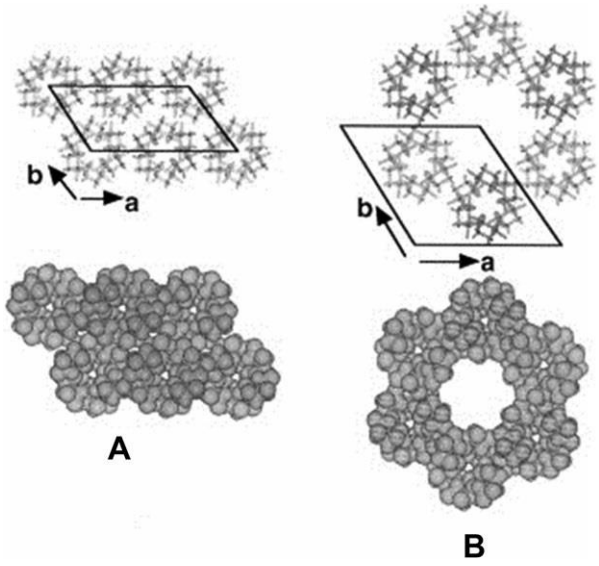
Kuva 8. Maissista (a), kassavasta (b), vehnästä (c) ja perunasta (d) otetut SEM-kuvat /6/.

Kasvit rakentavat tärkkelysjyväsen kerroksittain kerrostumiskeskuksen (hilum) ympärille /6,14/. Tärkkelysjyväsen kasvurenkaat muodostuvat kahdenlaisista kerroksista, jotka vuorottelevat keskenään. Amorfinen kerros muodostuu pääosin amyloosista ja amylopektiinin haaroittuvasta kohdasta, kun kiteytynyt kerros muodostuu amylopektiinin kaksoisspiraalisen rakenteen kohdasta. Kuvassa 9 on esitetty tärkkelysjyväsen rakenne.



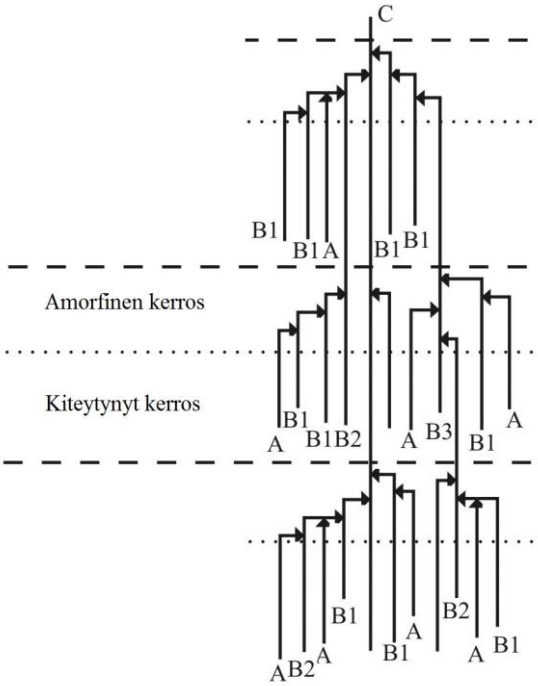
Kuva 9. Tärkkelysjyväsen rakenne. Poikkileikkauskuva tärkkelysjyväsestä (I). Tärkkelysjyväsen kasvurenkaat (II). Amorfinen ja kiteytynyt kerros vuorottelevat muodostaen 9 µm kasvurenkaita (III). Kemiallinen rakenne ja pelkistynyt pää jyväsen keskellä (IV).

Tärkkelyksen kiteytymisaste määritellään röntgendiffraktiomenetelmällä. Kiteytymisaste vaihtelee tyypillisesti välillä 20-40 % kasvilajista riippuen /6/. Amylopektiinin kaksoisspiraalien muodostama kiteytynyt rakenne voi esiintyä kolmen tyyppisinä muodostelmina. A-tyypin kiteytynyt rakenne muodostaa vierekkäin ja limittäin olevia muodostelmia. Viljakasvit muodostavat tyypillisesti A-tyyppisen kiteytyneen rakenteen. B-tyypin rakenne muodostaa ympyrämäisen rakenteen kuudesta toisissaan kiinni olevasta amylopektiinin kaksoisspiraalista. B-tyypin rakennetta tavataan esimerkiksi perunasta ja korkean amyloosipitoisuuden maissista. Kolmas rakenne on C-tyyppi, joka on yhdistelmä A- ja B-tyypin rakenteista. C-tyypin rakennetta esiintyy kassavan tärkkelyksessä. Kuvassa 10 näkyy A- ja B-tyypin rakenteet amylopektiinin muodostamassa kiteytyneessä kerroksessa. Vektorien a ja b tasossa muodostama kulma on 123,5 ° molemmissa rakenteissa. B-tyypin rakenne ei ole yhtä tiivis kuin A-tyypin rakenne ja tästä syystä B-tyypin rakenteeseen sitoutuu enemmän vettä kuin A-tyypin rakenteeseen.



Kuva 10. Kiteytyneen kerroksen amylopektiinin kaksoisspiraalin muodostama A- ja B-tyypin rakenteet /6/.

Amylopektiinimolekyylin ketjut ovat sijoittuneet jyväsen säteen suuntaisesti ja pelkistynyt pää polymeeriketjusta osoittaa kohti jyväsen keskustaa /15/. Kuvassa 11 on esitetty periaatekuva amylopektiinimolekyylin erilaisten haarautuneiden ketjujen sijoittumisesta molekyylissä. Erilaisia ketjuja nimitetään A-, B- ja C-ketjuiksi. A-ketjut ovat lyhimpiä (DP 6-15) ja ne ovat liittyneet vain yhdellä (1→6)-glykosidisella sidoksella joko B-ketjuun tai C-ketjuun. B-ketju liittyy pelkistävällä päällään joko toiseen B-ketjuun tai C-ketjuun. C-ketju on ainoa ketju, jolla on vapaa pelkistävä pää ja sitä esiintyy ainoastaan yksi jokaista amylopektiinimolekyyliä kohden. B-ketjut ovat erimittaisia keskenään ja ne numeroidaan sen mukaan kuinka monta erilaista ketjua niihin on liittynyt. B1-ketjuun on liittynyt yksi ketju, B2-ketjuun on liittynyt kaksi ketjua ja niin edelleen. B1-ketjun tyypillinen DP on välillä 15-25 ja B2-ketjun DP välillä 40-50. Rakenteesta huolimatta kaikki haaroittuneet kohdat sijaitsevat rajatulla amorfisella alueella. Amyloosimolekyyliin muodostuvien erilaisten ketjujen ja ketjujen pituudet ovat kasvilajista riippuvaisia.



Kuva 11. Periaatekuva amylopektiinimolekyylin erilaisten haarautuneiden ketjujen sijoittumisesta molekyylissä /10/.

3.4 Tärkkelyksen ominaisuudet

Eri tärkkelyslähteistä peräisin olevilla tärkkelyksillä on merkittäviä eroja sekä kemiallisissa ja fysikaalisessa rakenteissa että ominaisuuksissa /6/. Tärkkelystä käytetään laajasti ruuanvalmistusteollisuudessa sekä muussa teollisuudessa hyvin erityyppisissä tuotteissa ja tarkoituksissa. Käytetyn tärkkelyslähteen valinnalla on suuri merkitys joko suoraan lopputuotteen ominaisuuksiin tai niihin menetelmiin, joilla haluttuja ominaisuuksia voidaan saavuttaa. Tästä syystä tärkkelyslähteen valintaan ja ominaisuuksiin tulee suhtautua suurella huolellisuudella. Taulukkoon 4 on koottu yhteenveto kaupallisten muokkaamattomien tärkkelysten ominaisuuksista. Tässä kappaleessa tutustutaan yksityiskohtaisemmin tärkkelyksen perusominaisuuksiin.

Taulukko 4. Kaupallisten muokkaamattomien tärkkelysten ominaisuuksia /16/

Composition and characteristics	Potato	Maize	Wheat	Tapioca	Waxy maize	Waxy potato
Shape of granules	oval spherical	round polygonal	round lenticular	truncated round	round polygonal	oval spherical
Diameter, range (μm)	5–100	2–30	0.5–45	4–35	2–30	5–100
Diameter, number average (μm)	23	10	8	15	10	23
Diameter, weight average (μm)	45	15	25	25	15	45
Number of granules per gram starch $\times 10^6$	100	1300	2600	500	1300	100
Amount of taste and odor substances (gelatinized starch)	low	high	high	very low	medium	low
Number average DP of amylose	4900	930	1300	2600	–	–
Pasting temperature (°C)	60–65	75–80	80–85	60–65	65–70	63–67
Brabender peak viscosity[a]	3000	600	300	1000	800	2000
Swelling power at 95°C	1153	24	21	71	64	1500
Solubility at 95°C (%)	82	25	41	48	23	90
Starch paste viscosity	very high	medium	low	high	high	very high
Paste texture	long	Short	short	long	long	long
Paste clarity	almost clear	opaque	cloudy	quite clear	reasonably clear	clear
Paste, resistance to shear	low	medium	medium	low	low	low
Paste, rate of retrogradation	medium	high	high	low	very low	very low
Film clarity and gloss	high	low	low	high	high	high
Film strength	high	low	low	high	high	high
Film flexibility	high	low	low	high	high	high
Film solubility	high	low	low	high	high	high

[a] Average Brabender peak viscosity (5% starch concentration) in Brabender units

3.4.1 Tärkkelyksen vedensidontakyky ja liukeneminen

Huoneenlämmössä hygroskooppiset tärkkelykset voivat sitoa vettä 10-30 % tärkkelyksen painosta turpoamatta huomattavasti, koska tärkkelys pystyy sitomaan vettä ilmankosteudesta /2,6/. Tärkkelys imee itseensä runsaasti vettä, koska tärkkelyksessä olevat α-sidokset muodostavat ketjun spiraalimaiseksi ja vesi voi tunkeutua helpommin rakenteeseen. Lämpötilaa nostettaessa tärkkelyksen vedensidontakyky kuitenkin kasvaa vielä huomattavasti ja samalla tärkkelys turpoaa /6/. Lämpötilan ja veden määrän noustessa osa tärkkelyksen polysakkarideista alkaa liueta ja valua ulos tärkkelysjyväsistä. Vedensidontakyky ja liukeneminen muuttuvat paljon riippuen tärkkelyksen lähteestä, veden määrästä, ajasta ja lämpötilasta. Taulukkoon 5 on koottu arvoja tavanomaisten maissi-, kassava-, vehnä- ja perunatärkkelyksien vedensidontakyvystä ja liukenemisesta valituissa lämpötiloissa ja tärkkelysliuospitoisuuksissa.

Taulukko 5. Tärkkelyksen vedensidontakyky ja liukoisuus /6/

Tärkkelys	Liuoksen tärkke-lyspitoisuus, %	Lämpötila, °C	Vedensidontakyky*, g/g	Liukeneminen, %
Maissi	0,5	84	16	-
	1,0	95	23	17
	2,0	95	11	18
Kassava	0,5	84	40-60	-
	0,3	90	50	13
Vehnä	0,5	84	40	-
	2,0	90	13-25	-
	2,0	95	9	20
Peruna	0,5	84	168	-
	0,3	90	60-130	12-17
	1,0	95	91	12

*Vedensidontakyky on ilmoitettu grammoina vettä grammaa tärkkelystä kohti.

Taulukosta nähdään, että perunalla on huomattavasti korkeampi vedensidontakyky kuin muilla tärkkelyksillä. Tämä johtuu pääosin siitä, että perunatärkkelyksessä esiintyy runsaasti negatiivisesti varautuneita fosfaatin monoestereitä /6/. Myös kassavalla on suurempi vedensidontakyky verrattuna viljakasvien tärkkelyksiin. Yleisesti ottaen amyloosivapailla vahatärkkelyksillä on korkeampi vedensidontakyky kuin vastaavilla saman kasvilajin amyloosia sisältävillä tärkkelyksillä. Viljakasvien, kuten maissin ja vehnän, tärkkelyksen sisältämien lipidien poistamisella voidaan vähentää amyloosin ja lipidien muodostamia komplekseja ja näin ollen vedensidontakykyä voidaan lisätä. Tällä toimenpiteellä ei kuitenkaan päästä juurikasvien tärkkelyksen vedensidontakyvyn tasolle.

Tärkkelysten liukoisuus määritellään lämpötilassa 84-95 °C /6/. Tällä lämpötila-alueella useimpien tärkkelyksien liukoisuus vaihtelee välillä 10-20 %. Runsaassa ve-

dessä sekä amyloosi että amylopektiini liukenevat ja poistuvat tärkkelysjyväsestä. Amyloosi liukenee tärkkelysjyväsestä alemmassa lämpötilassa kuin amylopektiini. Amyloosin liukeneminen tärkkelysjyväsestä alkaa alle 70 °C:ssa ja amylopektiinin vastaavasti yli 90 °C:ssa.

3.4.2 Tärkkelyksen liisteröityminen ja viskositeetti

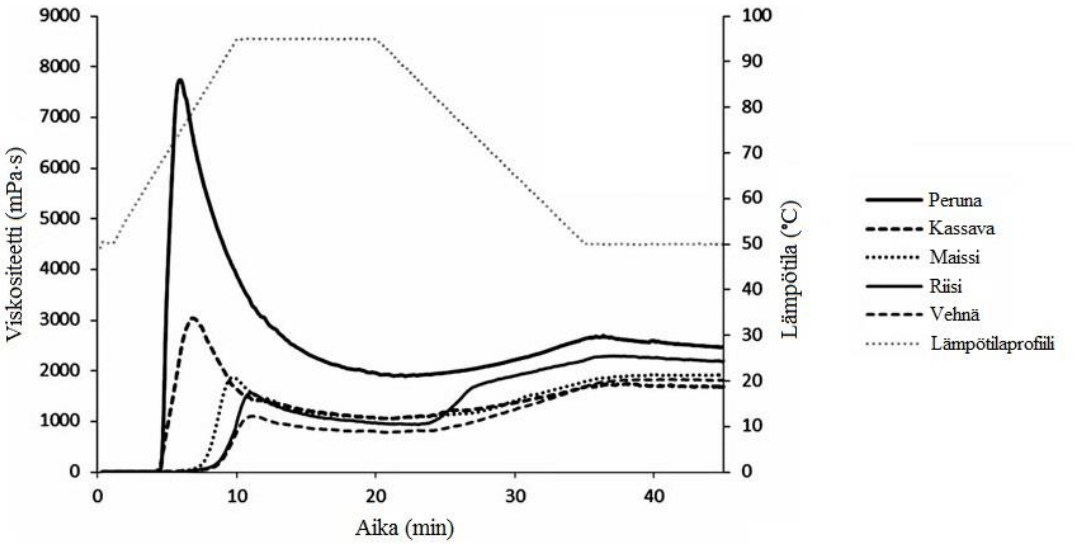
Lämpimässä vedessä tärkkelys imee itseensä vettä ja turpoaa yleisesti ottaen 5 % tilavuudestaan /17/. Tärkkelysjyväsen sekä veden imeytyminen että tilavuuden muutos ovat palautuvia ominaisuuksia tiettyyn lämpötilaan saakka ja tämän lämpötilan yli mentäessä muutokset tärkkelysjyväsessä ovat pysyviä. Tätä rajalämpötilaa kutsutaan liisteröitymislämpötilaksi.

Tärkkelystä runsaassa vedessä kuumennettaessa tärkkelysjyvänen turpoaa ja jyväsestä valuu amyloosia liuokseen muodostaen viskoosin geelin /7/. Liuoksen viskositeetti saavuttaa huippunsa, kun amylopektiinimolekyylirakenne pysyy vielä kasassa juuri ennen hajoamistaan. Lämmitystä edelleen jatkettaessa amylopektiinimolekyylit alkavat irrota vähitellen toisistaan vetysidoksien katketessa ja liuoksen viskositeetti laskee kunnes koko tärkkelysjyväsen rakenne on sulanut ja muodostanut kolloidisen liuoksen. Tämän jälkeen lämpötilaa pidettäessä vakiona liuoksen viskositeetti tasaantuu ja tätä saavutettua viskositeettiarvoa kutsutaan pitolujuudeksi. Liuosta jäähdytettäessä viskositeetti alkaa jälleen nousta, koska amyloosi- ja amylopektiinimolekyylit kiteytyvät osittain uudelleen ja molekyylien välille alkaa muodostua pysyväisluonteisia vetysidoksia. Amyloosi kiteytyy huomattavasti nopeammin kuin amylopektiini ja on näin ollen merkittävin tekijä uudelleen kiteytymisessä. Amyloosimolekyylit muodostavat jäähtyneeseen liuokseen kolmiulotteisen verkoston, mikä nostaa viskositeettia. Jäähtyneen liuoksen viskositeettia kutsutaan loppuviskositeetiksi. Taulukossa 6 on esitetty eri tärkkelyslähteiden liisteröitymislämpötila, huippuviskositeetti, loppuviskositeetti ja geelin kovuus. Jokaisen tärkkelyslähteen tärkkelyspitoisuus liuoksissa on 8 %, kun taulukon arvot ovat mitattu.

Taulukko 6. Eri tärkkelyslähteiden liisteröitymisominaisuuksia /6/

Tärkkelys	Liisteröitymis-lämpötila, °C	Huippuvisko-siteetti, mPa s	Loppuvisko-siteetti, mPa s	Geelin kovuus, N
Maissi	82	1800	2000	1,03
Kassava	68	2100	1300	0,35
Vehnä	89	1250	1850	0,70
Peruna	64	8400	2750	0,71

Tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksia tutkitaan Rapid Visco Analyser (RVA) tai viscoamylograph-laitteistoilla /6/. Kuvassa 12 on esitetty tyypillinen liisteröitymiskäyrä peruna-, kassava-, maissi-, riisi- ja vehnätärkkelykselle. Kaikilla liuoksilla on sama tärkkelyspitoisuus (8 %), sekoitusnopeus (160 rpm) ja seuraava lämpötilaprofiili (aika ja lämpötila): aluksi 1 minuutti ja 50 °C, lämpötilan nosto 50→95 °C 9 minuutissa, lämpötilan pito 10 minuuttia ja 95 °C, lämpötilan lasku 95→50 °C 15 minuutissa ja lopuksi pito 10 minuuttia 50 °C:ssa. Kuvasta 12 nähdään, että perunalla ja kassavalla on alhaisempi liisteröitymislämpötila kuin viljakasveilla. Alhaisempi liisteröitymislämpötila johtuu tärkkelyksessä olevien fosfaattiryhmien aiheuttamasta suuremmasta negatiivisesta varauksesta. Huippuviskositeetti jää viljakasveilla huomattavasti alhaisemmaksi kuin perunalla ja kassavalla johtuen viljakasvien alhaisesta vedensidontakyvystä. Amyloosivapailla tärkkelyksillä on korkeampi huippuviskositeetti kuin vastaavien kasvien tavanomaisilla tärkkelyksillä johtuen niiden korkeammasta vedensidontakyvystä. Korkean vedensidontakyvyn omaavilla tärkkelyksillä on myös suurempi tärkkelysjyväsen hajoamisherkkyys korkeassa lämpötilassa. Tämä näkyy käyrässä huippuviskositeetin terävänä kärkenä ja viskositeetin nopeana laskuna pitolämpötilan aikana. Loppuviskositeetti on viljakasveilla lähes yhtä suuri kuin huippuviskositeetti, kun taas perunalla ja kassavalla loppuviskositeetti on huomattavasti alhaisempi kuin huippuviskositeetti johtuen niiden suuremmasta tärkkelysjyvästen hajoamisherkkyydestä.



Kuva 12. Perunan, kassavan, maissin, riisin ja vehnän luonnon tärkkelyksen tyypillinen liisteröitymiskäyrä /6/.

3.4.3 Tärkkelysgeelin kovuus, sameus ja jäädytys-sulatuspysyvyys

Tärkkelyksen kuumentamisen ja jäähdyttämisen jälkeen syntyneen tärkkelysgeelin ominaisuuksista kovuus, kirkkaus ja jäädytys-sulatuspysyvyys ovat merkittäviä suureita arvioitaessa geelin laatua ja ominaisuuksia /6/.

Tärkkelysgeelin kovuutta voidaan mitata puristamalla geeliä määrätty prosenttimäärä kasaan /6/. Puristusmäärä riippuu tärkkelyspitoisuudesta, varastointiajasta ja varastointilämpötilasta. Taulukossa 5 on esitetty maissin, kassavan, vehnän ja perunan kovuusarvoja. Taulukon arvot ovat mitattu, kun geelin tärkkelyspitoisuus on 8 %, varastointiaika 7 päivää, varastointilämpötila 4 °C ja puristusmäärä 40 %. Katsottaessa kovuusarvoja huomataan, että maissilla, vehnällä ja perunalla on huomattavasti suuremmat kovuusarvot kuin kassavalla. Kassavan alhainen kovuusarvo saattaa johtua matalammasta amyloosin määrästä ja tärkkelysjyväsen suuresta hajoamisherkkyydestä. Tärkkelyslähteen amyloosipitoisuuden suurempi määrä vahvistaa kiteytyneiden amyloosiketjujen verkottumista ja kasvattaa geelin kovuutta. Tästä johtuen amyloosivapaiden tärkkelysten kovuusarvot ovat heikompia kuin vastaavien tavanomaisten kasvilähteiden tärkkelysten kovuusarvot. Lipidit muodostavat amyloosien kanssa komplekseja, jotka vas-

taavasti heikentävät amyloosiketjujen verkottumista ja näin ollen vähentävät geelin kovuutta.

Tärkkelysgeeli on sitä sameampaa mitä lyhyempiä geelin amyloosi- ja amylopektiiniketjut ovat /6/. Tärkkelysgeelin sameus määritellään mittaamalla valon läpäisykyky tärkkelysgeelistä, jonka tärkkelyspitoisuus on 1 %. Valolähteenä käytetään valoa, jonka aallonpituus on 650 nm. Maissin, kassavan, vehnän ja perunan valonläpäisykyvyistä korkein valonläpäisykyky löytyy perunatärkkelykseltä, joka on 42-96 %. Kassavalla valonläpäisykyky on 51-81 %, joka on toiseksi korkein. Viljatärkkelyksillä valonläpäisykyky on taas heikoin (13-62 %). Vastaavasti amyloosivapailla tärkkelyksillä on parempi valonläpäisykyky kuin vastaavien kasvien tavanomaisilla tärkkelyksillä. Perunan ja kassavan tärkkelyksen suurempi kirkkaus johtuu näiden tärkkelysjyvästen täydellisemmästä hajoamisesta liuokseen. Muita jyväsiä täydellisempi hajoaminen johtuu puolestaan näiden tärkkelyksien korkeasta vedensidontakyvystä ja suuresta tärkkelysjyvästen hajoamisherkkyydestä. Viljapohjaisilla tärkkelyksillä sameus johtuu vastaavasti siitä, että niiden tärkkelysjyvästen hajoaminen liuokseen ei ole niin täydellistä ja liuokseen jää enemmän liukenemattomia jyvästen osia. Tämän lisäksi viljapohjaisilla tärkkelyksillä on tärkkelysgeelissä amyloosin muodostamia lipidikomplekseja, jotka heikentävät osaltaan geelin kirkkautta.

Jäädytys-sulatuspysyvyys on tärkeä tärkkelysgeelin laadun arvioinnissa /6/. Tärkkelysgeeliä jäädytettäessä ja uudelleen sulatettaessa geelistä vapautuu vettä. Tämä veden erottuminen tärkkelysgeelistä on nimeltään synereesi /17/. Jäädytyksen aikana tapahtuu faasimuutos, jolloin geeliin alkaa muodostua jääkiteitä. Tärkkelys tiivistyy faasimuutoksen aikana vielä jäätymättömiin kohtiin jääkiteiden tieltä. Sulatuksen aikana amyloosi- ja amylopektiiniketjut jäävät suuremmiksi pitoisuuksiksi määrätyille alueille. Tämän seurauksena syntyy liukenemattomia ryhmittymiä ja jäästä sulanut vesi ei imeydy takaisin tärkkelysgeeliin. Syntyneestä sienimäisestä rakenteesta sulanut vesi erottuu geelistä erilleen. Synereesin avulla voidaan arvioida tärkkelysgeelin pysyvyyttä. Tavanomaisilla amyloosia sisältävillä tärkkelyksillä jäädytys-sulatuspysyvyys on alhainen. Vastaavasti amyloosivapailla tärkkelyksillä on olennaisesti parempi pysyvyys kuin amyloosia sisältävillä tärkkelyksillä.

4 Valmistusteknologiat

Eri kasvilähteistä valmistetun tärkkelyksen valmistus ja siinä käytettävä teknologia on perusperiaatteeltaan samankaltainen, vaikka teknologia on vuosien mittaan kehittynyt ja tuotteiden laatu parantunut /2/. Ensin puhdistettu kasviraaka-aine jauhetaan ja lietetään veteen suspensioksi, minkä jälkeen tärkkelys erotellaan suspensiosta erilleen. Tämän jälkeen tärkkelys pestään vedellä ja kuivataan tuotteeksi. Vaikka perusperiaatteet ovatkin samankaltaisia, neljälle eniten käytetylle kasviraaka-aineelle on muodostunut vakiintuneet menetelmät ja tekniikat. Jatkuva laitetekniikan ja automaation kehittyminen parantavat materiaali- ja energiatehokkuutta sekä tuotteen laatua. Tärkkelysprosesseissa käytetty laitetekniikka on suurimmalta osaltaan ns. yleisprosessitekniikkaa. Tärkkelysprosesseissa käytettyjä laitteita on laajalti käytössä myös muilla teollisuuden aloilla.

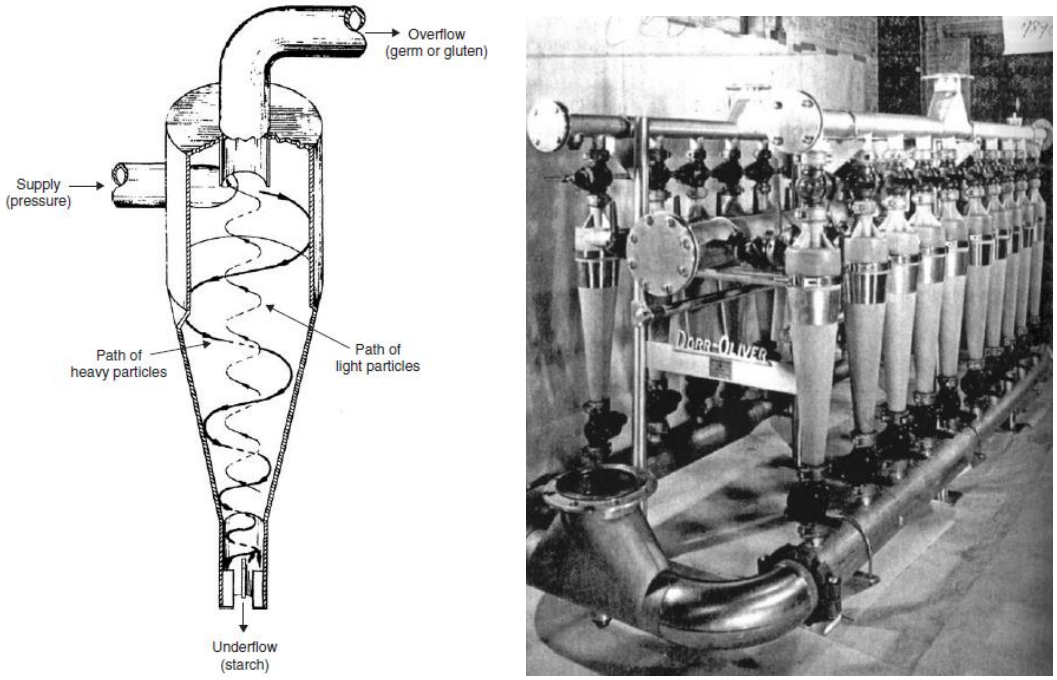
4.1 Maissitärkkelys

Maissitärkkelyksen valmistus alkaa maissin puhdistuksella /18/. Saapuessaan maissin joukossa on usein tähkiä, akanoita, hiekkaa, rikkakasvin siemeniä sekä muuta eitoivottua ainesta. Puhdistus on tärkeä toimenpide ennen liuotusta, koska pienet kappaleet saattavat vahingoittaa jyviä ja aiheuttaa myöhemmin epätasaisen liuotuksen. Lisäksi ylimääräiset kappaleet aiheuttavat tärkkelysjyväsissä eroosiota prosessin aikana ja heikentävät näin tärkkelyksen laatua.

Puhdistuksen jälkeen maissi syötetään liuotussäiliöihin liuotukseen. Liuotuksen tarkoituksena on pehmentää maissi jauhatusta ja erottelua varten /18/. Maissin liuotukseen vaikuttavia tekijöitä ovat veden virtaus, lämpötila, rikkidioksidin määrä ja pH. Kokonaisliuotusaika on normaalisti 24-40 h ja liuotuslämpötila 48-52 °C. Perinteinen liuotus jakaantuu kolmeen vaiheeseen. Ensimmäinen vaihe on maitohappokäymisvaihe, jossa bakteeri *Lactobacillus sp.* tuottaa maitohappoa liuotusveteen. Maitohappopitoisuuden annetaan nousta 2 %:in liuotusvedessä prosessin aikana. Käymisvaiheen pituutta säädetään valvomalla liuotusveden rikkidioksidipitoisuuden tasoa. Tyypillisesti käymisvaihe kestää 8-12 h ja rikkidioksidipitoisuuden raja-arvo on 100-300 ppm, jolloin käyminen pysäytetään. Liuotuksen toinen vaihe on rikkidioksidin imeytymisvaihe, joka kestää ajallisesti yhtä kauan kuin ensimmäinen vaihe. Imeytymisvaiheessa rikkidioksidi imeytyy maissinjyvään ja irrottaa tärkkelystä maissin jyvästä. Liuotuksen

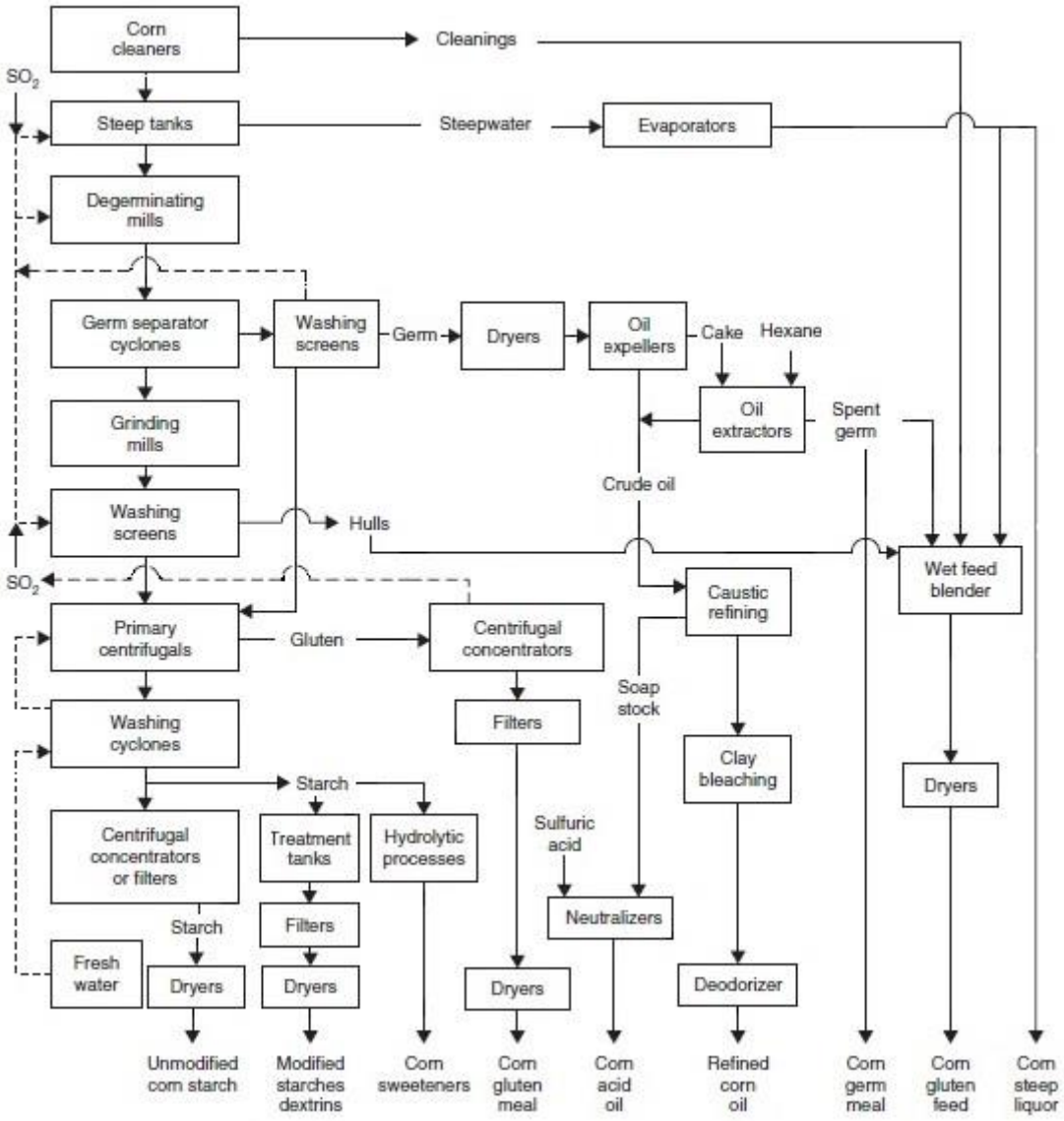
kolmannessa vaiheessa rikkidioksidipitoisuutta nostetaan arvoon 2500 ppm. Tässä vaiheessa suurin osa rikkidioksidista imeytyy maissiin ja pehmentää maississa olevan proteiinin sekä irrottaa tärkkelystä maissinjyvästä. Liuotusvaihe toimii vastavirtaperiaatteella, jolloin väkevin rikkidioksidi syötetään pisimpään liuotuksessa olleen maissin joukkoon. Liuotusvaiheen lopuksi maissinjyvät ovat absorboineet vettä 45 %, luovuttaneet 6,0-6,5 % kuiva-aineestaan liuenneina yhdisteinä liuotusveteen, absorboineet 0,2-0,4 g rikkidioksidia maissin kuiva-ainekiloa kohden ja pehmentyneet niin, että valkoinen tärkkelys ja keltainen proteiini erottuvat helposti toisistaan.

Liuotuksen jälkeen maissille tehdään kaksivaiheinen märkäjauhatus, jonka ensimmäisessä vaiheessa gluteeni ja alkiot erottuvat jyvästä /18/. Erottelu tehdään hydrosykloneilla, joissa raskas jae (tärkkelys) poistuu syklonin alaosasta ja kevyet jakeet (alkio ja osa gluteenista) poistuvat syklonin yläosasta. Kuvassa 13 vasemmalla näkyy hydrosyklonin toimintaperiaate ja oikealla on kuva syklonipatteristosta, jossa jokainen yksittäinen sykloni on kytketty rinnakkain toisiinsa nähden. Märkäjauhatuksen toisessa vaiheessa tärkkelys ja gluteeni erottuvat toisistaan. Kuituaines pestään erilleen tärkkelys- ja gluteenivirrasta toisen märkäjauhatuksen jälkeen.



Kuva 13. Hydrosyklonin toimintaperiaate /18/.

Kuituaineksen jälkeen tärkkelys erotetaan gluteenista sentrifugilla ja valmis tärkkelysliuos pestään. Pesun jälkeen liuoksen kuiva-aineesta on tyypillisesti 85 % tärkkelystä ja 10 % proteiinia. Lopullinen erottelu tehdään sentrifugeilla tai hydrosykloneilla. Erottelun jälkeen maissitärkkelys kuivataan 10-12 % kosteuspitoisuuteen ilmakuivurilla tai rumpukuivurilla. Kuvassa 14 on esitetty maissitärkkelysprosessin lohkokaavio. Maissitärkkelyksen valmistuksen yhteydessä syntyy useita sivuvirtoja, joita voidaan hyödyntää joko jatkojalosteiden yhteydessä tai sellaisenaan eläinrehuna.



Kuva 14. Maissitärkkelysprosessin lohkokaavio /18/.

4.2 Vehnätärkkelys

Vehnätärkkelyksen erottamista vaikeuttavia tekijöitä maissitärkkelykseen verrattuna ovat viskoosin arabinoksylaanin sekä vesiliukoisten proteiinien ja rikkoutuneiden tärkkelysjyvästen esiintyminen vehnäjauhoissa /13/. Vehnäjauho sisältää 2-7 % kuituja, jotka koostuvat enimmäkseen arabinoksylaanista sekä pienistä määristä β-glukaania, arabinogalaktaania ja selluloosaa. Arabinoksylaanista noin 25 % on vesiliukoisia ja ne muodostavat 95 % vehnäjauhojen viskoottisesta vesiuutteesta.

Muihin tärkkelyksen erotusprosesseihin verrattuna teollinen vehnätärkkelysprosessi on varsin yksilöllinen prosessi, johon voidaan käyttää useita eri tekniikoita /13/. Vehnätärkkelyksen valmistukseen on kehitetty maailmalla 15 eri prosessia (taulukko 7). Vehnästä tärkkelystä tuotettaessa prosessissa on otettava huomioon neljä pääkohtaa: raaka-aine, lopputuotteet, kustannukset ja käytettävyys. Prosessin on oltava joustava raaka-aineen laatuvaihtelulle, jotta lopputuotteiden ominaisuudet voidaan pitää vakioina. Prosessin lopputuotteiden, kuten A- ja B-tärkkelyksen, gluteenin ja sivutuotteiden hallinta on oltava helppoa sekä prosessin tuottavuus, vedenkulutus ja jätevirrat ovat pidettävä hallinnassa prosessia käytettäessä. Toisin kuin maissitärkkelyksen valmistuksessa vehnätärkkelyksen valmistuksessa ei ole käytössä pitkäaikaista lämmitysvaihetta ja liuotusta. Märkäjauhatus tärkkelyksen erotusmenetelmänä ei ole taloudellisesti kannattavaa, koska vehnän kuivajauhatuksessa menetetään ainoastaan 6-7 % jyvän sisältämästä tärkkelyksestä.

Taulukko 7. Vehnätärkkelyksen ja gluteenin valmistuksen prosesseja /13/

Process	Raw material	Separation	Gluten quality
Alsatin	Wheat kernels	Mechanical	Vital
Halle	Wheat kernels	Fermentative	Non-vital
Alsace	Wheat kernels	Mechanical	Non-vital
Martin	Wheat flour	Mechanical	Vital
Fesca	Wheat flour	Mechanical	Vital
Batter	Wheat flour	Mechanical	Vital
Dimler	Wheat flour	Chemical	Non-vital
Longford-Slotter	Wheat kernels	Chemical	Non-vital
Phillips-Salans	Wheat flour	Chemical	Non-vital
Alfa-Laval/Raisio	Wheat flour	Mechanical	Vital
Verberne-Zwitzerloot	Wheat flour	Mechanical	Vital
Weipro	Wheat flour	Mechanical	Vital
Far-Mar-Co	Wheat kernels	Chemical	Vital
Pillsbury	Wheat kernels	Chemical	Non-vital
Tenstar	Wheat flour	Mechanical	Vital

Kaikki kaupallisesti käytössä olevat prosessit alkavat vehnäjauhojen ja veden sekoituksesta /13/. Alkuvaiheen sekoituksessa kaikilla prosesseilla saavutetaan huomattavan suuri gluteenin erottumisaste. Näitä prosesseja nimitetään dough-, dough-batter- ja batter-prosesseiksi. On myös monia muita prosesseja, jotka alkavat vehnäjauho-vesiseosmenetelmällä. Näissä prosesseissa vaihtelevat tyypillisesti seoksen vehnäjauhopitoisuus, sekoitusmenetelmä ja lämpötila. Vehnätärkkelyksen märkäerotusprosessit voidaan jakaa karkeasti kolmenlaiseen ryhmään: perinteiset prosessit, hydrosykloniprosessit ja korkeapaine-erotteluprosessit, jotka esitellään seuraavissa kappalaissa.

4.2.1 Perinteinen prosessi

Perinteisistä prosesseista vanhin on Martin-prosessi, jossa tehdään vehnäjauhon vesiseos sekoittamalla 10 osaa vehnäjauhoja ja 6-7 osaa vettä /13/. Prosessissa gluteeni pestään erilleen tärkkelyksestä kaukalossa runsaalla vedellä. Tämän jälkeen laimea tärkkelysmaito tiivistetään ja kuivataan tärkkelystuotteeksi. Prosessi käyttää tyypillisesti 10-15 osaa tuoretta vettä yhtä vehnäjauho-osaa kohden. Tämä runsas veden käyttö prosessissa johtaa suureen määrään laimeita prosessijätevesiä, jotka pitää käsitellä prosessissa. Tyypillisesti Martin-prosessin tärkkelyksen saanto vaihtelee välillä 45-60 % ja gluteenin saanto välillä 10-15 % vehnäjauhojen kuiva-aineesta. Martin-prosessi oli vehnätärkkelyksen valmistuksessa hallitsevin prosessi aina 1970-luvulle saakka.

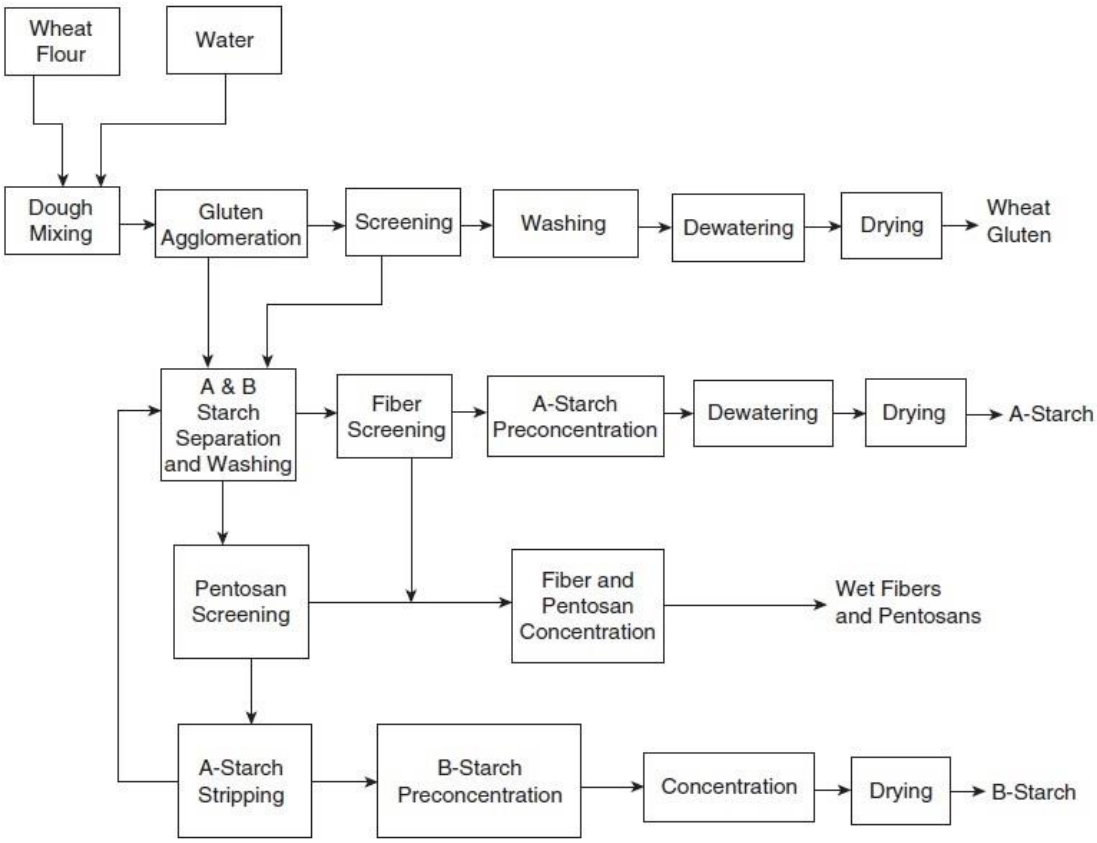
Toiseksi vanhin perinteisistä prosesseista on 1970-luvulla kehitetty Fesca-prosessi, jossa käytetään 1,3-1,7 osaa vettä yhtä vehnäjauho-osaa kohden /13/. Prosessissa veden

ja jauhojen muodostaman seoksen pH säädetään joko ammonium- tai natriumhydroksidilla arvosta 5,9 arvoon 7,5-8,0 ja lämpötila säädetään 25-30 °C:seen. Tärkkelyksen ja gluteenin erotus tehdään sentrifugilla. Prosessilla saavutetaan 70 %:n saanto tärkkelykselle vehnäjauhojen kuiva-aineesta.

Uusin perinteisistä prosesseista on Alfa-Laval/Raisio-prosessi, joka kehitettiin Fesca-prosessista /13/. Prosessissa vesi-jauhoseos sisältää 30 % (w/w) kuiva-ainetta ja muodostunutta seosta sekoitetaan voimakkaasti leikkaavalla menetelmällä. Seos erotellaan dekantterisentrifugilla kahdeksi jakeeksi: tärkkelysjakeeksi, jossa on <1 % proteiinia ja kevyeksi gluteenijakeeksi, jossa on 40 % proteiinia. Tärkkelysjae puhdistetaan pyörivällä kartioseulalla sekä dekanttereilla ja sen jälkeen kuivataan tuotteeksi. Proteiinirikas gluteeni puhdistetaan, tiivistetään levy-tyyppisellä erotusseulalla ja kuivataan tuotteeksi. Gluteenin puhdistuksesta syntyvä suodosvesi sisältää B-tärkkelystä, liuenneita sokereita ja pieniä määriä A-tärkkelystä. Suodosvedestä erotetaan dekantterisentrifugilla A-tärkkelys edelleen puhdistettavaksi. B-tärkkelys ja liukoiset sokerit erotetaan sentrifugilla, josta B-tärkkelys edelleen kuivataan tuotteeksi.

4.2.2 Hydrosykloniprosessi

Vehnätärkkelyksen ja gluteenin märkäerotuksessa käytetään kahta perusteknologista menetelmää /13/: voimakkaasti leikkaavaa sekoitusta ja hydrosyklonierottelua gluteenin erottamiseksi. Hydrosykloniprosessia käytettiin maailmalla eniten vehnätärkkelyksen valmistuksessa 1980-luvun alkupuolelle saakka, koska tarvittavat laitteet olivat pienikokoisia ja suhteellisen edullisia. Lisäksi muita prosessin etuja olivat suhteellisen vähäinen vedenkulutus, liikkuvien osien vähyys ja laajat säätömahdollisuudet. Hydrosykloneja käytetään laajasti maissitärkkelysprosessissa, joka on kuvattu kappaleessa 4.1. Vehnätärkkelyksen hydrosykloniprosessin lohkokaavio on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Hydrosykloniprosessin lohkokaavio vehnätärkkelyksen valmistuksessa /13/.

Hydrosykloniprosessi alkaa vehnäjauhojen ja lämpimän veden sekoittamisella löysäksi seokseksi /13/. Seos johdetaan 10-12 minuutin sekoittamisen jälkeen säiliöön, jossa sitä sekoitetaan voimakkaasti gluteenipartikkelien muodostamiseksi. Tämän jälkeen seos johdetaan hydrosykloniryhmien läpi, jossa A-tärkkelys ja gluteeni erottuvat toisistaan. Gluteenista seulotaan ja pestään B-tärkkelys erilleen, minkä jälkeen gluteeni kuivataan tuotteeksi. Liukoiset sokerit sekä A- ja B-tärkkelys erotellaan toisistaan sarjalla hydrosykloneja. A-tärkkelyksestä erotellaan vielä hienot kuidut, minkä jälkeen tärkkelys kuivataan valmiiksi tuotteeksi.

4.2.3 Korkeapaine-erotteluprosessi

Uusin vehnätärkkelyksen märkäerotteluteknologia on korkeapaine-erotteluprosessi (HD-prosessi), joka on yhdistetty korkeapainejakoprosessista ja Tricanter®-prosessista /13/. HD-prosessi perustuu voimakkaasti sekoitettuun vesi-jauhoseokseen ja keskipakovoimiin erotuksessa. Prosessin on kehittänyt Westfalia Separator GmbH ja Berlinin

yliopisto ja se on käytössä useissa maissa Euroopassa sekä Australiassa, Kanadassa, Meksikossa, Intiassa ja Venezuelassa.

HD-prosessin alussa vehnäjauhoihin sekoitetaan 0,85-0,95 osaa 35 °C:sta vettä yhtä osaa vehnäjauhoa kohti /13/. Seos pumpataan korkeapainepumpulla (100 bar) sekoitusventtiilin läpi, jolloin korkeat leikkausvoimat vapauttavat tärkkelysjyväset hydrolysoituneesta endospermistä ja gluteeni erottuu mikrometrien kokoisiksi partikkeleiksi. Tarpeeksi suuret leikkausvoimat sekoituksessa ovat tärkeitä, koska niillä saavutetaan tärkkelyksen korkea saanto ja laatu mahdollisimman vähäisellä veden määrällä. Korkeapainepumpulta tuleva seos laimennetaan venttiilin jälkeen 30 %:n kuiva-ainepitoisuuteen ja syötetään edelleen kolmivaiheiseen dekantterisentrifugiin, josta saadaan kolme eri jaetta. Raskain jae on A-tärkkelystä, keskijae sisältää B-tärkkelystä sekä gluteenia ja kevein jae on liukoisia pentosaaneja. Tämän jälkeen A- ja B-tärkkelys sekä gluteeni pestään, seulotaan sekä kuivataan tuotteiksi.

HD-prosessin hyötyjä ovat vähäinen vedenkulutus, 10 % lisääntynyt A-tärkkelyksen saanto perinteisiin menetelmiin verrattuna ja lisäksi prosessi ei ole yhtä herkkä vehnäjauhojen laadulle kuin muut menetelmät /13/. HD-prosessia voidaan soveltaa vehnän lisäksi myös perunalle, pavuille, herneille ja maissille.

4.3 Peruna- ja kassavatärkkelys

Perunatärkkelyksen valmistus alkaa perunan vastaanotolla, pesulla ja murskauksella /16/. Tämä alkuvaihe on useimmissa perunatärkkelysprosesseissa sama. Perunan murskauksessa perunan solut rikkoutuvat ja näin syntyy seos, jossa on tärkkelysjyväsiä, rikkoutuneita soluseinämiä ja muita solujen aineita, kuten vesiliukoisia proteiineja, aminohappoja, sokereita ja suoloja. Tätä solunestettä kutsutaan perunamehuksi. Taulukossa 8 on esitetty perunan sisältämät ainepitoisuudet painoprosentteina.

Taulukko 8. Perunan ainesosat /16/

Ainesosa	Keskimääräinen osuus, %	Keskihajonta
Tärkkelys	19	5,5
Kuitu	1,6	
Proteiini (sis. aminohapot)	2	1
Sokerit	1,1	
Suolat (sis. kivet ja epäpuhtaudet)	1,2	0,45
Lipidit	0,15	
Vesi	75	6

Perunan murskauksen jälkeen yleisimmät perunatärkkelyksen valmistusmenetelmät jakautuvat kolmeen eri prosessiin. Prosessissa I soluneste erotetaan ensin murskatusta perunasta ja toisessa vaiheessa tärkkelys ja kuitu erotetaan toisistaan. Prosessissa II tärkkelys erotetaan murskatusta perunasta ensin ja toisessa vaiheessa soluneste ja kuidut erotetaan toisistaan. Prosessissa III kuidut erotetaan ensin murskatusta perunasta ja toisessa vaiheessa soluneste ja tärkkelys erotetaan toisistaan. Taulukossa 9 on vertailtu näiden kolmen prosessin ominaisuuksia.

Taulukko 9. Kolmen eri perunatärkkelysprosessin vertailu /16/

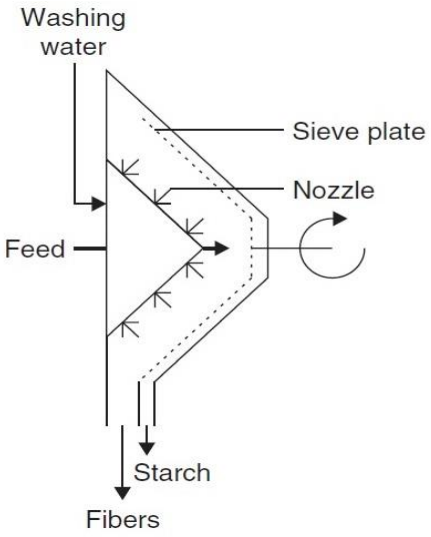
Ominaisuus	Prosessi I	Prosessi II	Prosessi III
Investointikustannus	keskinkertainen	alhainen	korkea
Tärkkelyksen saanto	keskinkertainen	heikko	korkea
Proteiinin saanto	keskinkertainen	korkea	keskinkertainen
Proteiinin laatu	hyvä	keskinkertainen	heikko
Prosessin käyttökulut	keskinkertainen	alhainen	keskinkertainen
Vedenkulutus	keskinkertainen	alhainen	alhainen
Prosessin hallinta	keskinkertainen	helppo	hienostunut

Perunatärkkelysprosessi alkaa perunavarastosta /19/. Perunavaraston pohja on valmistettu betonista ja sen pohjalla on uittokanavisto, jota pitkin perunat uitetaan prosessin kiertovedellä pesuun. Uiton yhteydessä perunoista poistetaan sekä kiviaines että kevyemmät jakeet, kuten perunanvarret rumpu- tai syklonityyppisessä kivenerottimessa. Uiton yhteydessä käytetään vaahdonestoaineita prosessiveden vaahtoamisen estämiseksi. Perunoiden pesu tehdään kahdessa vaiheessa. Varsinainen perunoiden puhdistus tehdään pesukoneessa, joka voi olla joko rumpupesuri tai lapapesuri. Pesurin jälkeen perunat syötetään vielä jälkipesuun, joka voi olla suuttimilla varustettu rumpu-, täry-, pystyruuvi- tai mattokuljetin.

Puhdistuksen jälkeen perunat murskataan rumpuraspilla /16/. Murskauksen tavoitteena on rikkoa perunan solurakenne ja vapauttaa tärkkelysjyväset. Murskaus tapahtuu rumpuraspin avulla. Rumpuraspin pyörivässä rummussa on terät, jotka murskaavat perunat rei’itettyä levyä vasten. Perunaliete valuu reikien läpi ja se johdetaan erilliseen säiliöön. Perunalietteeseen lisätään hapettumisenestoainetta, jotta vältytään haitalliselta lietteen värjäytymiseltä. Hapettumisenestoaineet estävät tyrosiinia, dihydroksifenyylialaniinia ja klorogeenihappoa hapettumasta ja muodostamasta melaniinia perunan polyfenolioksidaasin (perunan entsyymi) katalysoimana. Muodostunut melaniini värjää

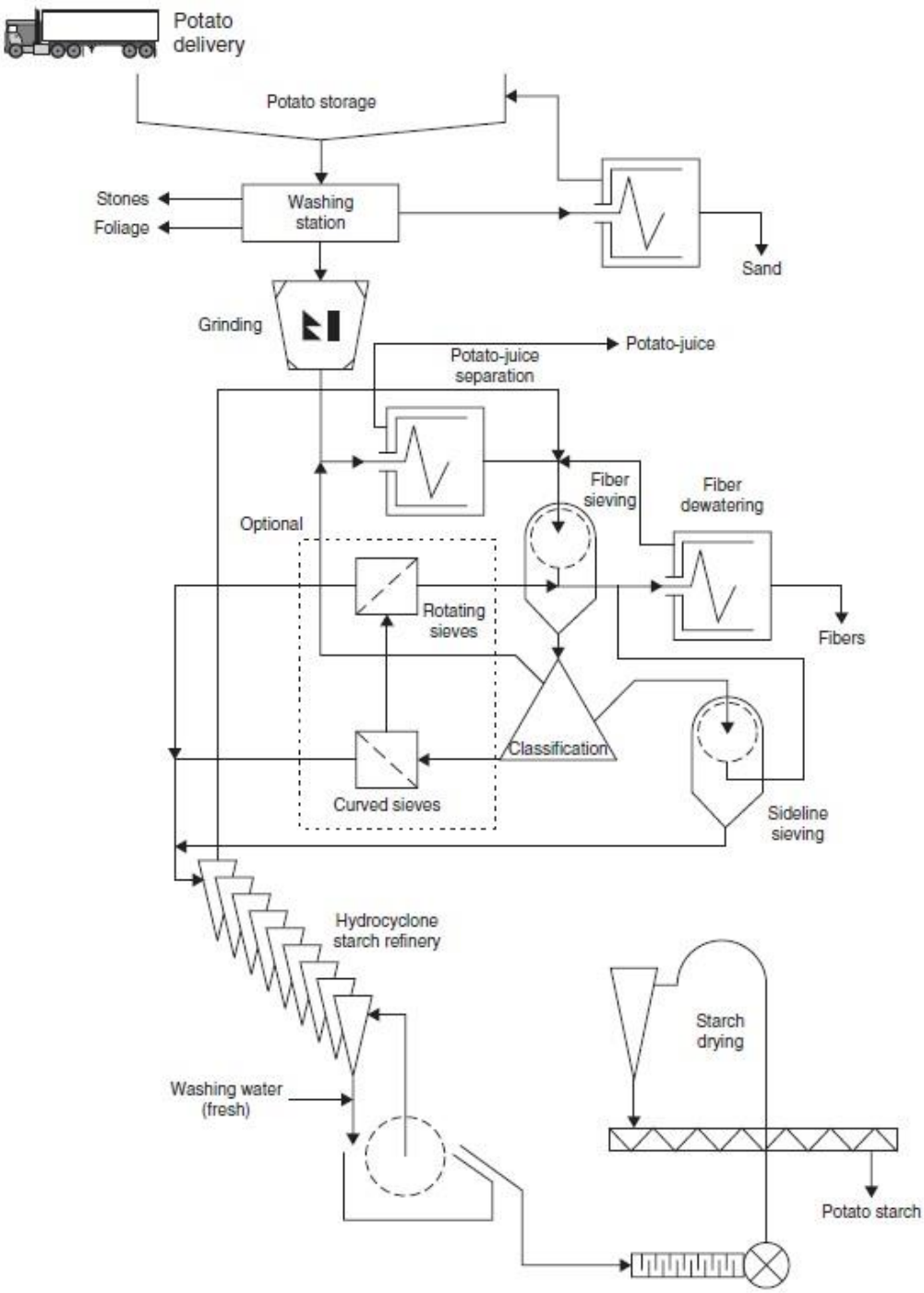
solunesteen punaruskeaksi. Murskauksen yhteydessä saadaan 98 % tärkkelyksestä irtoamaan perunan solurakenteesta.

Seuraavaksi prosessissa I erotetaan soluneste perunalietteestä /16,19/. Erottelu voidaan suorittaa joko dekantterisentrifugilla tai panostoimisella tasoviirasuotimella. Erottelussa tärkkelys ja kuidut erotetaan erilleen solunesteestä. Proteiinia sisältävä soluneste kerätään erilliseen säiliöön ja edelleen proteiinin talteenottoon tai vesien käsittelyyn. Tärkkelys ja kuidut erotellaan toisistaan keskipakokartioseulalla (kuva 16).



Kuva 16. Keskipakokartioseulan periaatekuva /16/.

Kuitujae kuivataan ja toimitetaan eläinrehuksi /19/. Kuitujen erotuksessa menetetään myös 2-3 % tärkkelyksestä kuitujakeen joukkoon /16/. Seuraavaksi tärkkelysjakeesta poistetaan pienet kuitupartikkelit ja proteiini. Tärkkelyksen puhdistus ja väkevöinti tehdään sentrifugien ja hydrosyklonien avulla. Lopuksi puhdistettu tärkkelys kuivataan rumpusuotimen ja ilmakuivaimen avulla tuotteeksi. Esimerkki perunatärkkelyksen valmistusprosessin lohkokaaviosta on esitetty kuvassa 17.

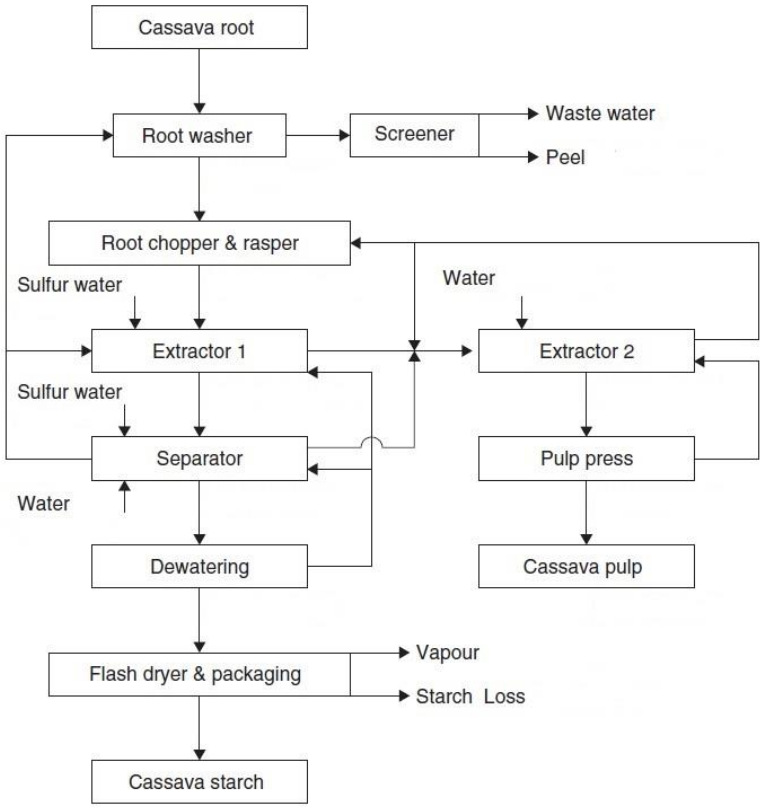


Kuva 17. Perunatärkkelysprosessin lohkokaavio /16/.

Kassavalla on maailmalla useita nimiä /20/: yucca Keski-Amerikassa, manioca Brasiliassa, tapioca Intiassa ja Malesiassa sekä cassada tai cassava Afrikassa ja Etelä-Aasiassa. Kaikki luokitellaan samaksi lajiksi *Manihot esculenta*. Tyypillisesti kassavan juuret sisältävät 60-70 % vettä, 30-35 % hiilihydraatteja, 1-2 % rasvoja, 1-2 % kuituja

ja 1-2 % proteiineja. Kassava sisältää jonkin verran myrkyllisiä syanogeenisiä yhdisteitä, jotka poistuvat kassavaa prosessoitaessa asianmukaisesti.

Kassavatärkkelyksen valmistusprosessi on hyvin samankaltainen kuin perunalla /20/. Maailmalla kassavatärkkelyksen valmistusta on koneellistettu vaihtelevalla laajuudella. Thaimaassa ja Brasiliassa löytyy hyvin pitkälle koneellistettuja tehtaita ja laitekanta on samanlainen kuin perunalla. Kuvassa 18 on kassavatärkkelyksen valmistusprosessin lohkokaavio.



Kuva 18. Kassavatärkkelysprosessin lohkokaavio /20/.

5 Tärkkelyksen muokkaus

Tärkkelystä muokataan sekä monille teollisuuden aloille että moniin eri käyttötarkoituksiin /21/. Taulukossa 10 on esitetty eräitä pääsovelluksia tärkkelysjohdannaisille. Tärkkelyksen muokkausta tehdään geneettisesti, entsymaattisesti, kemiallisesti ja fysikaalisesti, jotta tärkkelykselle saadaan haluttuja ominaisuuksia. Kyseisten ominaisuuk-

sien aikaansaamiseksi voidaan käyttää yhtä tai useampaa menetelmää. Tässä tutkielmassa ei käsitellä geneettisesti muunneltuja tärkkelyksiä, mutta muut tyypilliset tärkkelyksen muokkausmenetelmät on esitelty seuraavissa kappaleissa.

Taulukko 10. Eräitä sovelluksia tärkkelysjohdannaisille /21/

Sovellus	Tärkkelysjohdannainen
Sideaine	Dekstriinit (British gums), keltainen dekstriini
Ruoka-aineet	Tärkkelysfosfaattit, ditärkkelysadipaatit, hydroksipropyylitärkkelykset, tärkkelysasetaatit
Lasikuitu	Kationiset tärkkelykset, bentsyloidut tärkkelykset
Paperinvalmistus	Hydroksietyylitärkkelykset, kationiset tärkkelykset, hapetetut tärkkelykset
Lääketuotteet	Esigelanitoidut tärkkelykset, natriumkarboksimetyylitärkkelykset
Tekstiilit	Hydroksietyylitärkkelys, karboksimetyylitärkkelykset, tärkkelysasetaatit, happomodifioidut tärkkelykset, hapetetut tärkkelykset

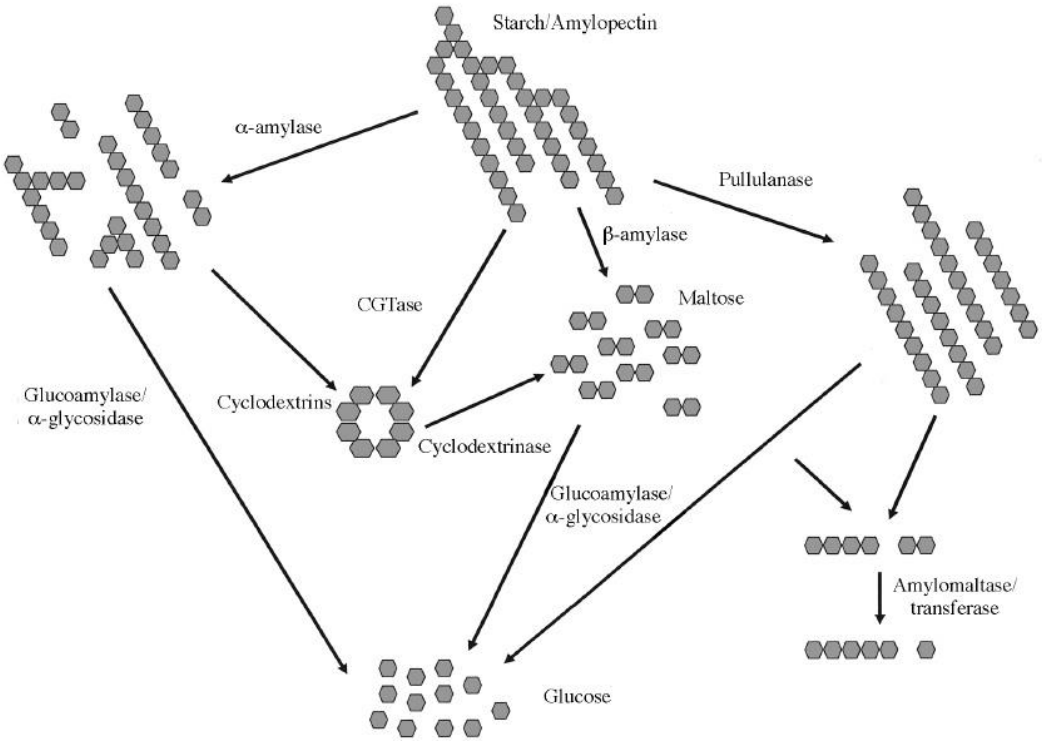
Kemiallisella tai fysikaalisella muokkauksella tärkkelykselle halutaan antaa joko yksi tai useampi ominaisuus. Näitä ominaisuuksia voivat olla:

- kyky toimia emulgointiaineena,
- kyky toimia emulsiostabilaattorina,
- kyky kiteyttää,
- tärkkelysmolekyylille voidaan antaa joko negatiivinen tai positiivinen varaus,
- kyky turvota kylmässä vedessä,
- kyky toimia kalvon muodostajana,
- lisätä sietokykyä prosessiolosuhteisiin (pH, leikkausvoimat ja lämpötila),
- lisätä stabiliteettia suolaisessa olosuhteissa ja
- parantaa kalvojen vedenkestävyyttä tai vedensidontaominaisuuksia.

5.1 Entsymaattinen käsittely

Tärkkelyksen pilkkomiseen on kehitetty paljon erilaisia entsyymejä, joilla tärkkelystä saadaan muokattua /22/. Ennen entsyymien käyttöä tärkkelyksen pilkkominen tehtiin happohydrolyysillä. Tyypillinen happohydrolyysi tehtiin säätämällä 30-40 %:n tärkkelysliuos hapolla pH-arvoon 1,5 ja pitämällä lämpötila 140-160 °C:ssa määrätyn ajan. Ajan pituus riippui halutusta hydrolysointiasteesta. Tämän jälkeen liuos jäähdytettiin ja neutralisoitiin. Happohydrolyysin haittana oli tärkkelyksen hallitsematon satunnainen pilkkoutuminen ja liuoksen värjäytyminen. Happohydrolyysistä luovuttiin, kun saatiin kehitettyä teollisiin prosesseihin sopivia entsyymejä, joilla oli esimerkiksi riittävän korkea lämpötilan sietokyky. Kuvassa 19 on esitetty osa tärkkelyksen pilkkomisen mahdollisuuksista eri entsyymien avulla sekä pilkkomisen seurauksena syntyneitä erilaisia johdannaisia. Tärkkelyksen hydrolysoitumisastetta ilmaistaan dekstroosiekvivalentiluvulla (DE-luku). DE-luku ilmaisee massasuhteena pelkistävien sokereiden määrän suhteessa tärkkelyksen määrään. Toisin sanoen DE-luku 0 kuvaa puhdasta tärkkelystä ja DE-luku 100 kuvaa puhdasta glukoosia (glukoosia kutsutaan perinteisesti dekstroosiksi). Matalan DE-luvun omaavaa tärkkelystä kutsutaan nesteytetyksi tärkkelykseksi, jossa tärkkelyksen viskositeetti laskee ja sen käsittely prosessissa helpottuu. Korkean DE-luvun omaavaa tärkkelystä kutsutaan puolestaan sokeroiduksi tärkkelykseksi.

Yleisimmät tärkkelyksen pilkkomiseen käytetyt entsyymit ovat α-amylaasi, β-amylaasi, pullulanaasi ja glykoamylaasi /23/. α-Amylaasi pilkkoo tärkkelyksen (1→4)-glykosidisia sidoksia sekä osittain (1→6)-glykosidisia sidoksia muodostaen seoksen lineaarisista ja haaroittuneista malto-oligosakkarideista. α-Amylaasia käytetään teollisissa prosesseissa tärkkelyksen viskositeetin laskemiseen siten, että pumppaus- ja sekoitustoimenpiteet helpottuvat. β-Amylaasi pilkkoo tärkkelyksen (1→6)-glykosidisia sidoksia muodostaen seoksen maltoosia ja pitempiketjuisia malto-oligosakkarideja, kuten maltotrioosia tai maltotetroosia. Haluttaessa puhtaampaa maltoosia tarvitaan yhdessä sekä α-amylaasia että β-amylaasia. Glykoamylaasientsyymin avulla saadaan pilkottua malto-oligosakkaridit edelleen glukoosiksi.



Kuva 19. Tärkkelyksen entsymaattista hydrolysointia ja sen johdannaisia /22/.

5.2 Kemiallinen käsittely

Tärkkelyksen kemiallinen muokkaus on yleisin tapa parantaa tärkkelyksen ominaisuuksia teollisesti /22/. Tärkkelyksen kemiallisia muokkausmenetelmiä käytetään joko yksinään tai eri menetelmiä yhdistelemällä, jotta haluttu lopputulos saavutetaan. Reagenssien aiheuttama kemiallinen reaktio tai käsittely tuo mukanaan tärkkelykselle uusia substituenttiryhmiä, vaikuttaa molekyylien katkeamiseen, edistää hapettumista tai aiheuttaa molekyylien uudelleen järjestäytymistä. Kemialliseen muokkaukseen vaikuttavia tekijöitä on kahdenlaisia. Sisäisenä tekijänä vaikuttavat tärkkelysjyväsen kemiallinen koostumus (amyloosin ja amylopektiinin suhde ja hienokemiallinen rakenne sekä muut jyväsen ainesosat) sekä tärkkelysjyväsen fyysinen rakenne (jyväsen muoto, pinnan luonne ja koko). Ulkoisena tekijänä vaikuttavat reagessin ominaisuudet (reagenssin reaktiivinen ryhmä, molekyylin koko, fyysiset ominaisuudet ja väkevyys) sekä reaktio-olosuhteet (pH, lämpötila ja aika). Tärkkelyksen kemiallisista muokkausmene-

telmistä tutustutaan seuraavissa kappalaissa konversioon, ristisilloittamiseen ja substituutioon.

5.2.1 Konversio (pilkkominen)

Tärkkelyksen muokkauksen yhteydessä konversiolla tarkoitetaan tärkkelyksen osittaista pilkkomista /21/. Tärkkelystä konvertoidaan kolmella eri perusmenetelmällä: käyttämällä happoa, käyttämällä hapettamista alkalisissa olosuhteissa tai lämpökäsittelyllä.

Happomuunneltuja tärkkelyksiä valmistetaan sekoittamalla mineraalihappoa kuiva-ainepitoisuudeltaan 36-40 %:seen tärkkelysliuokseen ja pitämällä lämpötila 40-60 °C:ssa /21/. Haluttua konversioastetta valvotaan mittaamalla kuuman liuoksen viskositeettia. Kun haluttu konversioaste on saavutettu, liuos neutralisoidaan, lajitellaan sentrifugilla tai suodattamalla sekä pestään ja kuivataan. Tärkkelyksen molekyylipaino laskee happokäsittelyllä, mutta samalla tärkkelyksen rakenne säilyy, koska lämpötila pidetään liisteröitymislämpötilan alapuolella. Tästä syystä happomuunnellut tärkkelykset hajoavat kuumaan veteen helpommin. Lisäksi ne vähentävät pastan viskositeettia, lisäävät pastan lujuutta ja ovat kirkkaampia kuin vastaavat käsittelemättömistä tärkkelyksistä valmistetut pastat.

Hapettamalla alkalisissa olosuhteissa tärkkelykselle tehtävä konversio perustuu periaatteeseen, että β-alkoksikarbonyyliryhmä muodostuu, kun karbonyyli muodostuu D-glukopyranoosi-yksikköön C2, C3 tai C6 asemaan ja rengas aukeaa β-eliminaation seurauksena alkalisissa olosuhteissa /21/. Hapetus tehdään usein natriumhypokloriittikäsittelyllä. Lisäksi hapetettua tärkkelystä voidaan valmistaa käyttäen vetyperoksidia tai kupari(II)ioneja. Ammoniumpersulfaatilla hapetettuja tärkkelyksiä käytetään paperinvalmistuksen liima- ja päällystysprosesseissa. Haluttua tärkkelyksen hapetusastetta valvotaan samalla tapaa viskositeettia mittaamalla kuin happomuunneltujen tärkkelysten valmistuksessa. Happikäsitellyillä tärkkelyksillä on kaksi eroavaisuutta verrattuna happokäsiteltyihin tärkkelyksiin. Happikäsitellyt tärkkelykset ovat kirkkaampia ja stabiilimpia kuin vastaavat happokäsitellyt tärkkelykset. Happikäsiteltyjen tärkkelysten stabiilisuus johtuu todennäköisesti siitä, että karboksylaattiryhmät ovat suurempia kuin hydroksimetyyliryhmät ja muodostavat näin ollen steerisen esteen uudelleen kiteytymiselle. Lisäksi karboksylaattiryhmillä on negatiivinen varaus.

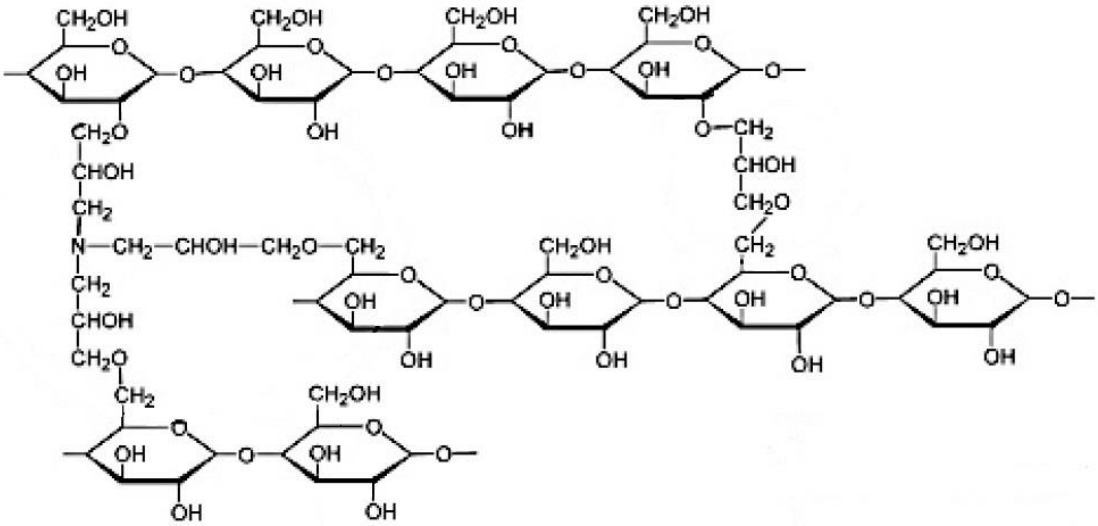
Kolmannella konversiomenetelmällä, joka on lämpökäsittely, saadaan aikaiseksi dekstriinejä /21/. Lämpökäsittely tehdään joko ilman tai lisätyn hapon avulla. Tällä tavoin valmistettuja pyrodekstriinejä on kolmen tyyppisiä: valkoinen dekstriini, keltainen dekstriini ja tärkkelyskumi. Valkoinen dekstriini valmistetaan tyypillisesti happokatalyytin avulla suhteellisen alhaisessa lämpötilassa ja käsittelyaika on lyhyt. Keltainen dekstriini valmistetaan korkeammassa lämpötilassa ja käsittelyaika on edellistä pitempi. Tärkkelyskumi valmistetaan samalla tavalla kuin keltainen dekstriini, mutta käsittelyssä käytetään edellistä vähemmän tai ei lainkaan happoa. Happo lisätään joko kaasumaisena tai ruiskutetaan sumuna tärkkelyksen joukkoon, jonka kosteuspitoisuus on 20-30 %. Happoina käytetään kloorivety-, rikki- tai fosforihappoa. Tämän jälkeen tärkkelys esikuivataan 2-5 %:n kosteuspitoisuuteen suhteellisen matalassa lämpötilassa, tietyissä tapauksessa alipaineessa, jotta hydrolyysi voidaan pitää minimissään. Esikuivauksen jälkeen varsinaisessa lämpökäsittelyssä tärkkelyksen lämpötila pidetään 100-200 °C:ssa. Yleisesti voidaan todeta, että mitä tummempi dekstriini, sitä alhaisempi viskositeetti. Keltainen dekstriini on kaikkein pysyvin dekstriini.

5.2.2 Ristisilloittaminen

Ristisilloitusta käytetään lujittamaan turvonneiden tärkkelysjyvästen rakennetta liisteröitymisen aikana /21/. Ristisilloitus parantaa tärkkelyksen kykyä kestää pidemmän aikaa ennen kuin viskositeetti romahtaa, minkä seurauksena tärkkelyksen mekaanisten leikkausvoimien kestävyys, happamien olosuhteiden sietokyky tai lämpötilan kestävyys paranevat.

Ristisilloitusreaktioissa käytetään kaksi- tai monitoiminnallisia reagensseja, jotka voivat muodostaa joko molekyylin sisäisiä tai molekyylien välisiä sidoksia vierekkäisten tärkkelysketjujen välille /21/. Kaupallisessa tuotannossa käytetyistä reagensseista yleisimpiä ovat fosforyylikloridi ($POCl_3$), natriumtrimetafosfaatti (STMP) ($Na_3P_3O_9$), natriumtripolyfosfaatti (STTP) ($Na_5P_3O_{10}$), epikloorihydriinin (EPI) (C_3H_5ClO) sekä adipiini- ja etikkahapon seka-anhydridi. Reaktio-olosuhteet vaihtelevat käytetyn reagenssin mukaan, mutta edellä mainituilla reagensseilla reaktio-olosuhteet ovat kaikki alkalisella puolella (pH >8). STMP- ja STTP-reagensseja käytettäessä tärkkelysliuoksen kosteuspitoisuus on <15 % ja lämpötila 130 °C. Muita mahdollisia reagensseja ovat atsidit, urea, hydrokolloidit ja vapaat karboksyylihapot. Lisäksi voidaan käyttää suulakepuristusta ja altistusta UV-valolle tai polarisoidulle valolle ristisilloituksen yhteydes-

sä. Kuvassa 20 on esitetty eräs esimerkki ristisilloitetun tärkkelyksen rakenteesta. Silloitus syntyy tärkkelyksen hydroksidiryhmien välille. Ristisilloitusta voidaan käyttää tärkkelyksen silloittamiseen myös muihin aineisiin (oksastus) ja muodostaa näin hybridimateriaaleja.



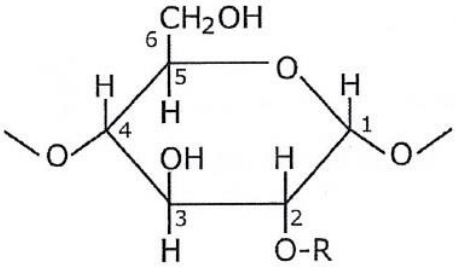
Kuva 20. Esimerkki ristisilloitetusta tärkkelyksestä.

5.2.3 Substituutio

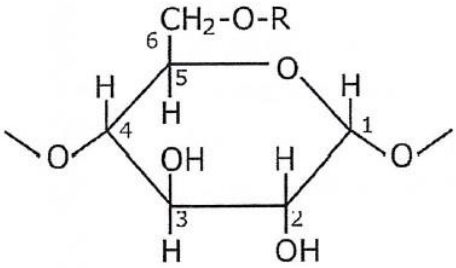
Substituoituja tärkkelyksiä valmistetaan reagensseilla, joilla tärkkelyksen hydroksidiryhmien tilalle liitetään suurempia esteri- tai eetteriryhmiä /21/. Nämä ryhmät estävät tärkkelysmolekyylin hydroksidiryhmien sisäisen vuorovaikutuksen ja seurauksena syntyy pysyvämpiä pastoja ja geelejä sekä tärkkelyksen uuskiteytyminen vähenee.

Tärkkelyksen eetteröinti tehdään samalla menetelmällä kuin esteröinti /21/. Tärkkelysliuokseen, jonka kuiva-ainepitoisuus on 30-45 %, sekoitetaan 10-30 %:sta natriumsulfaatti- tai natriumkloridiliuosta inhibiittoriksi. Liuoksen pH säädetään arvoon 8-12 ja lämpötila pidetään hieman liisteröitymislämpötilan alapuolella (49 °C). Emäksinen olosuhde, lämpötila ja inhibiittorisuola saavat osan tärkkelyksen hydroksidiryhmistä muuttumaan alkoksidi-ioneiksi, jotka reagoivat lisätyn reagenssin (monosubstituentin) kanssa nukleofiilisen substituutioreaktion kautta. Kun haluttu substituutioaste (DS) on saavutettu, tärkkelys suodatetaan, pestään ja kuivataan tuotteeksi. Kuvassa 21 on esi-

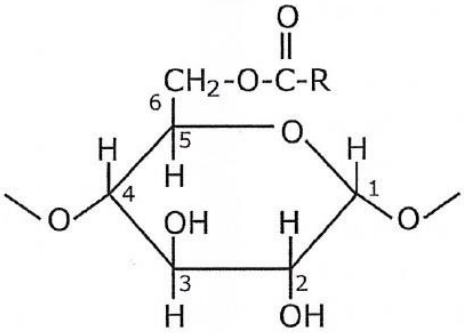
tetty eräitä tärkkelyksen eetteri- ja esterijohdannaisia sekä niiden muodostamiseen käytettyjä reagensseja.



REAGENT	FUNCTIONAL GROUP R
3-chloro-2-hydroxy-propyltrimethyl-ammonium chloride (CHPT)	Cationic quatenary ammonium chloride
Sodium monochloroacetate	Anionic carboxylmethyl starch
Propylsulphone	Anionic sulphonate starch
Calcium maleate	Anionic dicarboxylethyl starch



Ethylene oxide	Non-ionic hydroxyethyl starch
Propylene oxide	Hydroxypropyl starch
Epoxy propanol	Dihydroxypropyl starch



REAGENT	DERIVATIVE O ‖ C-R
Acetic anhydride	Acetyl starch
Inorganic phosphates	Monophosphate starch
Carbon disulphide	Xanthane starch
Urea	Carbamate starch
Sulphur trioxide/amine complex	Sulphate starch

Kuva 21. Tärkkelyksen eetteri- ja esterijohdannaisia sekä niiden valmistuksessa käytettyjä reagensseja /24/.

Substituoituja kationisia tärkkelyksiä käytetään runsaasti paperinvalmistuksessa parantamaan tärkkelyksen sitoutumista (retentiota) anionisiin kuituihin suurinopeuksisissa paperikoneissa /21,24/. Tyypillinen paperinvalmistussovelluksessa käytetyn kationisen tärkkelyksen DS on 0,02-0,05. Kationisilla tärkkelyksillä on hyvin paljon erilaisia sovelluksia, kuten lietteiden veden poistossa ja mineraalien saostuksessa kaivosteollisuudessa flokkulanttina ja metalli-ionien (Hg^{2+}, Cu^{2+} ja Zn^{2+}) poistossa adsorbenttina.

Näissä sovelluksissa DS on huomattavasti korkeampi (0,2-0,7). Emulgoivia ominaisuuksia tärkkelykselle saadaan käyttämällä reagenssina oktenyylisukkinaattia.

5.3 Fysikaalinen käsittely

Useimmat tärkkelyksen fysikaaliset muutokset saadaan aikaan joko kuumentamalla tai mekaanisesti muokkaamalla /21/. Tärkkelystä voidaan muokata fysikaalisesti usealla eri menetelmällä, kuten esiliisteröinnillä, kuulamyllyjauhatuksella, lämpökäsittelyllä, lämpökosteuskäsittelyllä ja kuivakuumennuksella.

Esiliisteröinnin tarkoitus on antaa tärkkelykselle ominaisuuksia liueta kylmään veteen ja lisätä viskositeettia liuoksessa ilman kuumennusta /21/. Perinteisesti teollisesti valmistettua esiliisteröityä tärkkelystä on tehty kahdella eri menetelmällä joko rumpukuivurilla tai suulakepuristuksella. Muita tavanomaisia menetelmiä ovat resistiivinen kuumennus ja korkeapaineinen lämpökäsittely. Rumpukuivauksessa tärkkelysliuoksen kosteuspitoisuus on 70 % ja prosessilämpötila 90-95 °C. Tällöin saavutetaan riittävä tärkkelysjyväsen sulaminen ja optimaaliset tärkkelyksen viskositeettiarvot. Rumpukuivauksen jälkeen tärkkelys kuivataan lopulliseen kosteuteen ja jauhetaan. Suulakepuristuksessa tärkkelyksen puristumisen aiheuttama lämpötila ja leikkausvoimat sulattavat tärkkelysjyväset. Tärkkelyksen esiliisteröintiominaisuuksia voidaan parantaa edelleen käyttämällä esiliisteröinnin lähtöaineena kemiallisesti muokattua tärkkelystä.

Samoja ominaisuuksia, kuin perinteisillä esiliisteröintimenetelmillä, saavutetaan erityisellä ruiskukeitolla tai kuumennuksella nestemäisessä etanolissa ilman vettä /21/. Tällä tavoin valmistettuja tärkkelyksiä kutsutaan GCWS-tärkkelyksiksi ja niillä saavutetaan samanlaiset viskositeettiset ominaisuudet 25 °C:ssa kuin vastaavalla käsittelemättömällä tärkkelyksellä 95 °C:ssa.

Kuulamyllyjauhatusta käyttämällä voidaan muuttaa tärkkelysjyvästen muotoa, kiteisyyttä, liukoisuutta ja sulamisominaisuuksia /21/. Kuulamyllyjauhatus lisää tärkkelyksen veden imeytymistä, sulamiskapasiteettia ja liukoisuutta, mikä johtuu tärkkelysjyvästen rikkoutumisesta. Tärkkelyksen geeliytymislämpötila ja -aika pienenevät jauhatuksen lisääntyessä. Lisäksi kuulamyllyjauhatus lisää amyloottisten entsyymien tehokkuutta tärkkelyksen hydrolyysissä.

Tärkkelyksen lämpökäsittely suoritetaan vesiliuoksessa 40 %:n kosteuspitoisuudessa ja lämpötila pidetään tärkkelyksen lasittumislämpötilan yläpuolella, mutta kutenkin liiste-

röitymislämpötilan alapuolella /21/. Prosessi ei aiheuta näkyviä muutoksia tärkkelykseen. Prosessiolosuhteet voivat vaihdella merkittävästi, esimerkiksi kosteuspitoisuus voi olla 20-60 % ja lämpötila alimmillaan 15 °C ja ylimmillään kunkin tärkkelyslähteen liisteröitymislämpötilan kohdalla. Optimaalisin lämpökäsittelyaika on 6 tuntia. Lämpökäsittely suoritetaan tyypillisesti yksi- tai monivaiheisena prosessina niin, että korkeimmat tärkkelyksen liisteröitymislämpötilat saavutetaan usealla peräkkäisellä lämpötilan nostolla ja laskulla. Lämpökäsittelyllä vaikutetaan tärkkelyksen liisteröitymisominaisuuksiin. Tärkkelyksen lämpökäsittely nostaa sekä liisteröitymislämpötilaa että huippuviskositeetin lämpötilaa.

Lämpökosteuskäsittely (HMT) eroaa lämpökäsittelystä prosessiolosuhteiden pienemmällä kosteuspitoisuudella ja korkeammalla lämpötilalla /21/. Kosteuspitoisuus on tyypillisesti <35 % ja lämpötila 80-140 °C. HMT-tärkkelyksille tyypillisiä ominaisuuksia ovat tavanomaista alhaisempi liukenevuus, liisteröityminen sekä huippuviskositeetin arvo. Vastaavasti HMT-tärkkelysten geeliytymislämpötila nousee ja geelin kovuus kasvaa verrattuna käsittelemättömiin tärkkelyksiin.

Kuivakuumennuskäsittelyssä (DHT) tärkkelyksen kosteuspitoisuus on <15 % ja lämpötila pidetään tärkkelyksen termisen hajoamisrajan alapuolella, jotta vältytään tärkkelyksen fysikaalisilta muutoksilta /21/. Menetelmää voidaan yleisellä tasolla verrata HMT-tärkkelysten valmistukseen.

6 Tuotanto, käyttö ja markkinat maailmalla

6.1 Tuotantomäärät

Tärkkelystä käytetään hyvin laajasti eri tarkoituksiin ja monella teollisuuden alalla, kuten ruoka-, paperi-, kemian- ja lääketeollisuudessa /6/. Tärkkelystä tuotettiin maailmanlaajuisesti yhteensä 75 miljoonaa tonnia vuonna 2012 ja ennuste vuodelle 2015 oli 85 miljoonaa tonnia. Tärkeimpinä tärkkelyksen lähteitä ovat maissi, vehnä, peruna ja kassava. Taulukossa 11 on esitetty ennuste vuoden 2015 tuotantomäärille tärkeimpien kasvilajien osalta sekä niiden päätuotantomaat.

Taulukko 11. Maailmanlaajuinen tärkkelyksen tuotantoennuste vuodelle 2015 (Mt)

	Maissi	Vehnä	Peruna	Kassava
Ennuste 2015	64,6	6	3,4	10,2
Päätuotantomaat	USA, Japani, Kiina ja Etelä-Korea	Ranska, Saksa, USA ja Kiina	Alankomaat, Saksa, Ranska ja Kiina	Thaimaa, Indonesia, Brasilia ja Kiina

Kaksi suurinta tärkkelyksen tuottajaa ovat Yhdysvallat ja Kiina, joilla molemmilla on 30 %:n osuus koko maailman tuotantomäärästä /25/. Kolmanneksi suurin tuottajamaa on Thaimaa kassavatärkkelyksen tuotannollaan. Euroopan osuus tuotannosta on 14 %.

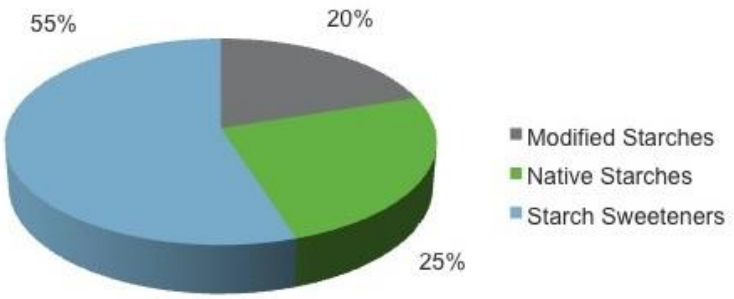
Vuonna 2013 Yhdysvalloissa oli toiminnassa 27 tuotantolaitosta, joiden yhteinen vuosituotanto oli 26,9 miljoonaa tonnia. Keskimääräinen tuotantolaitoksen koko oli 996 000 t/a ja lähes 80 % tärkkelyksestä tuotettiin maissista /6,26/. Vastaavasti Euroopan Unionin (EU) alueella tuotettiin tärkkelystä 10 miljoonaa tonnia 78 laitoksella ja keskimääräinen tuotantolaitoksen koko oli 128 000 t/a. EU:ssa tuotettiin tärkkelystä maissista 47 %, vehnästä 39 % ja perunasta 14 %. EU on suurin perunatärkkelyksen tuottaja maailmassa. Koillis-Aasiassa ja Brasiliassa tuotetaan tärkkelystä pääasiassa kassavasta.

6.2 Käyttökohteet

Tärkkelyksen suurin käyttökohde on erityyppiset makeuttajat /6/. Tärkeimmät näistä ovat glukoosi ja fruktoosisiirapit sekä polyolit, kuten mannitoli, sorbitoli ja maltitoli. Lisäksi tuotetaan erilaisia maltodekstriinejä ja oligosakkarideja. Luonnon tärkkelystä käytetään erityyppisissä paksuntimissa ja geeleissä. Yleisin tärkkelyksen muokkausmenetelmä elintarvikesovelluksissa on ristisilloitus. Elintarviketeollisuuden ulkopuolisissa sovelluksissa käytetään tärkkelystä eniten paperiteollisuudessa. Paperiteollisuudessa tärkkelystä käytetään esimerkiksi pintaliimauksessa ja retentioaineina. Muita tärkkelystä käyttäviä teollisuuden aloja ovat kemian-, lääke-, kosmetiikka-, tekstiili- ja kaivosteollisuus. Lisäksi pieni osa menee rehuteollisuuden käyttöön.

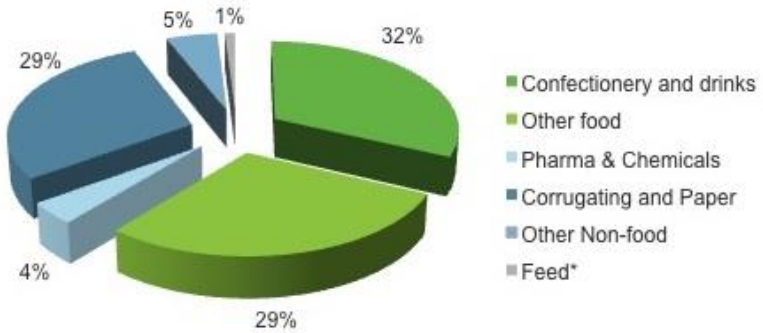
Euroopassa tärkkelyksen kulutuksesta 60 % menee elintarviketeollisuuden käyttöön ja 40 % muuhun teollisuuteen /3/. Kuvassa 22 on esitetty tärkkelyksen kulutusjakauma

Euroopassa vuonna 2014 luonnon tärkkelyksen, muokattujen tärkkelysten ja tärkkelyspohjaisten makeuttajien suhteen.



Kuva 22. Tärkkelyksen kulutus EU-alueella tärkkelyslajeittain vuonna 2014 /27/.

Kuvassa 23 on esitetty tärkkelyksen kulutus käyttöaloittain EU-alueella vuonna 2014. Makeis- ja virvoitusjuomateollisuus on suurin 32 %:n osuudella ja paperiteollisuus on toiseksi suurin 29 %:n osuudella yhdessä muun elintarviketeollisuuden kanssa tärkkelyksen kulutuksesta.

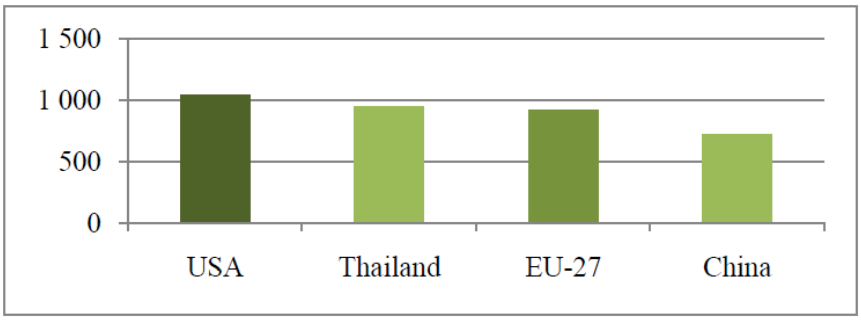


Kuva 23. Tärkkelyksen käyttö EU-alueella teollisuusaloittain vuonna 2014 /27/.

6.3 Maailmanmarkkinat

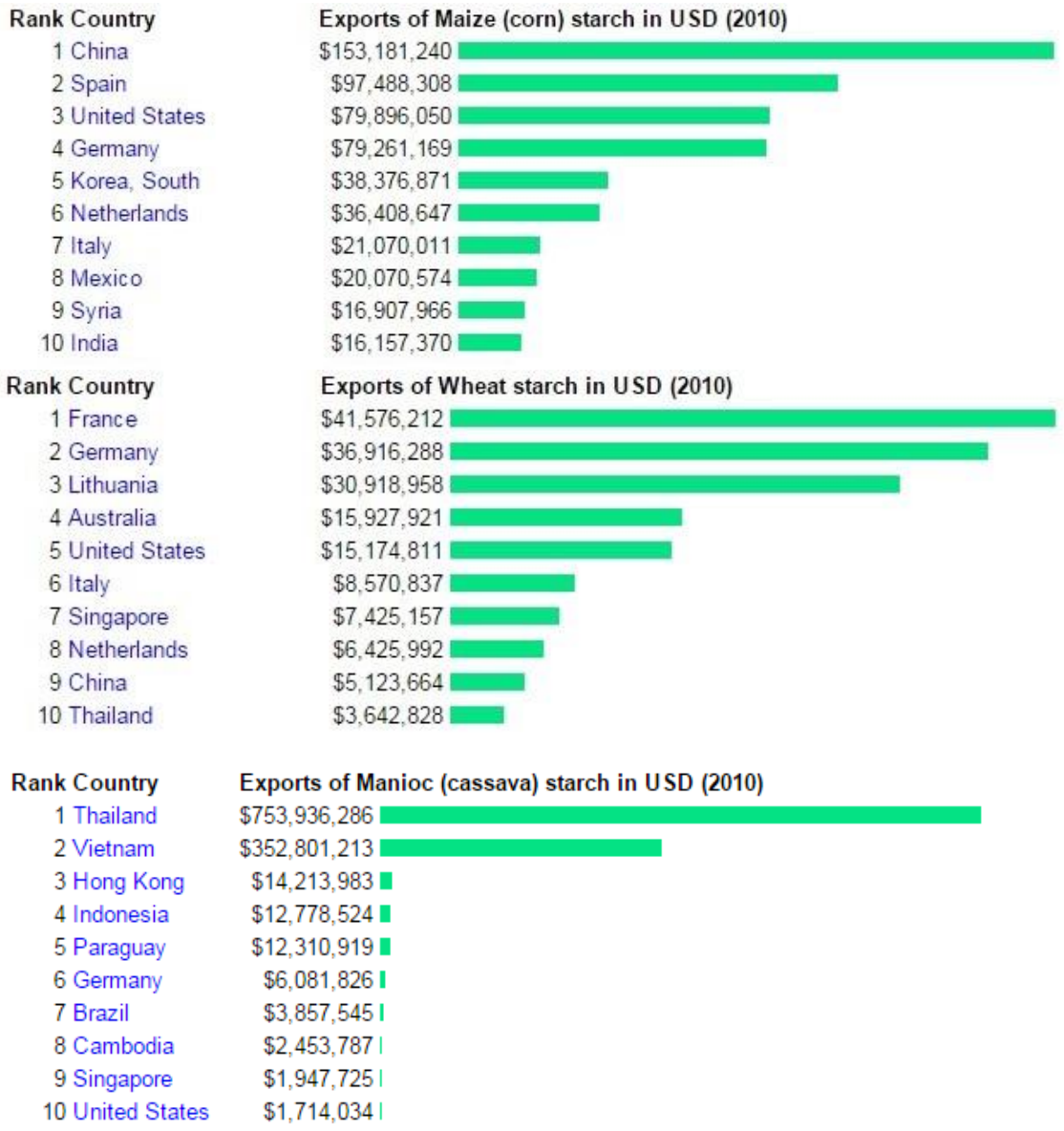
Tärkkelyksellä tai sen johdannaisilla käydään suhteellisen vähän kauppaa maailmanmarkkinoilla verrattuna tuotantomääriin /3/. Tämä johtuu siitä, että tärkkelys ja sen johdannaiset ovat luonteeltaan massatuotteita ja niitä pyritään tuottamaan mahdollisimman lähellä loppukäyttäjää. Esimerkiksi EU vei vuonna 2008 318 kilotonnia luon-

non tärkkelystä, 125 kilotonnia muokattuja tärkkelyksiä ja 55 kilotonnia hydrolysoituja tärkkelyksiä ja samaan aikaan vastaavasti tuotti 682, 1 985 ja 5 734 kilotonnia kyseisiä laatuja. Kuvassa 24 näkyy neljän suurimman alueen viennin arvo vuonna 2008. Lisäksi kuvassa 25 on esitetty maissin, vehnän ja kassavan 10 suurinta vientimaata ja niiden viennin arvo. Esille nousee Thaimaa, joka tuottaa ja samalla vie runsaasti kassavatärkkelystä.



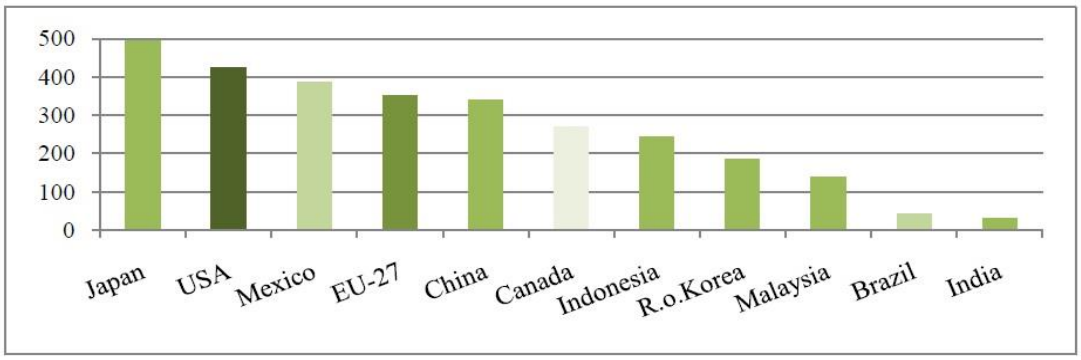
Source: Comtrade

Kuva 24. Tärkkelyksen viennin arvo vuonna 2008 neljällä suurimmalla alueella (miljoona USD) /3/.



Kuva 25. Maissin, vehnän ja kassavan 10 suurinta vientimaata vuonna 2010 /28/.

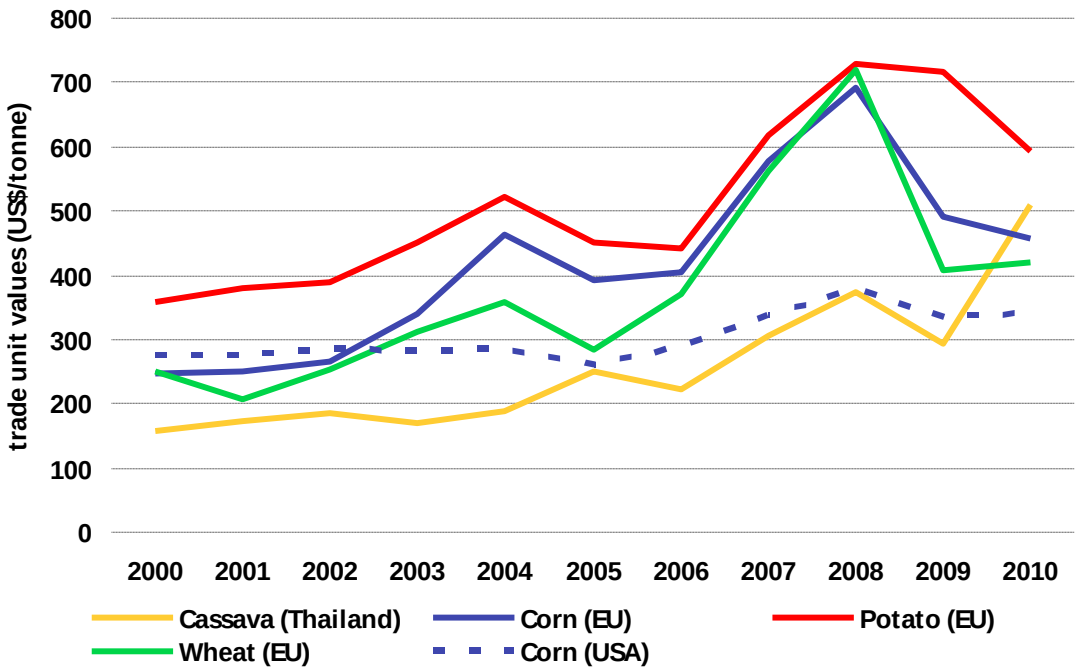
Kuvassa 26 näkyy suurimmat tärkkelyksen tuojat alueittain vuonna 2008 /3/. Japani on selvästi suurin tärkkelystuotteiden ostaja (500 miljoonaa USD) ja seuraavaksi suurin on Yhdysvallat (425 miljoonaa USD). Japanin ostamista tärkkelystuotteista muokatut tärkkelykset ovat selvästi suurin ryhmä, määrältään 477 kilotonnia. Tästä määrästä kassavan osuus on suurin, koska kassavan ominaisuuksia arvostetaan aasialaisessa ruuanlaitossa.



Source: Comtrade

Kuva 26. Suurimmat tuojat alueittain tärkkelystuotteille (miljoona USD) /3/.

Pohjois-Amerikassa isoglukoosin (maissisiirapin) osuus on suurin tärkkelystuotteissa /3/. Yhdysvalloissa valtio tukee vahvasti isoglukoosin tuotantoa virvoitusjuomateollisuuden vuoksi. Tämä näkyy esimerkiksi naapurimaan Meksikon ostaman tärkkelyksen määrässä, mikä seuraa hyvin tarkasti Yhdysvaltain tärkkelystuotteiden viennin muutosta vuosittain.



Kuva 27. Muokkaamattoman tärkkelyksen tonnihinta vuosina 2000-2010 /29/.

Kuvasta 27 nähdään, että muokkaamattoman tärkkelyksen hinta vuonna 2010 ollut vehnällä ja maissilla EU-alueella 400-500 USD/tonni ja vastaavasti perunalla ja kassavalla hinta ollut 500-600 USD/tonni. Yhdysvalloissa maissitärkkelyksen hinta pysyy kohtuullisen vakaana, koska tuotantokustannukset eivät ole nousseet. Syynä tähän on aikaisemmin mainittu Yhdysvaltain harjoittama tukipolitiikka.

7 Yhteenveto

Fotosynteesissä kasvit tuottavat glukoosia, jonka ne varastoivat tärkkelysmuotoon seuraavaa kasvukautta varten. Tärkkelystä esiintyy kasveissa kahdentyyppisinä jyväsinä sekä yhteyttämistärkkelyksenä että varastotärkkelyksenä. Kaupallisesti hyödynnetty tärkkelys on varastotärkkelystä, joka esiintyy kasvien varastosolukoissa, kuten juurakoissa, mukuloissa, sipuleissa ja siemenissä. Neljä eniten käytettyä teollista tärkkelyksen lähdettä ovat maissi, kassava, vehnä ja peruna. Eri tärkkelyslähteistä peräisin olevilla tärkkelyksillä on merkittäviä eroja sekä kemiallisessa ja fysikaalisessa rakenteessa että ominaisuuksissa. Käytetyn tärkkelyslähteen valinnalla on suuri merkitys joko suoraan lopputuotteen ominaisuuksiin tai niihin menetelmiin, joilla haluttuja ominaisuuksia voidaan saavuttaa.

Tärkkelys koostuu pääosin lineaarisesta amyloosista ja haaroittuneesta amylopektiinistä. Molemmat polymeerit koostuvat α-D-glukopyranoosiyksiköistä, jotka ovat liittyneet toisiinsa (1→4)-glykosidisilla sidoksilla. Amylopektiinin haaroittuvassa kohdassa on (1→6)-glykosidinen sidos. Amyloosin osuus tärkkelyksestä vaihtelee välillä 20-30 % ja amylopektiinin vastaavasti välillä 70-80 % riippuen tärkkelyksen lähteestä. Tärkkelys sisältää amyloosin ja amylopektiinin lisäksi lipidejä, proteiineja ja mineraaleja, joiden pitoisuudet tärkkelyksessä ovat kuitenkin pieniä (yhteensä <2 % kuiva-aineesta).

Tärkkelysjyväsen koko ja muoto vaihtelevat kasvilajista riippuen. Maissin tärkkelysjyväset ovat muodoiltaan monikulmaisia ja läpimitaltaan 5-20 µm. Kassavan tärkkelysjyväset ovat läpimitaltaan 3-32 µm ja muodoiltaan pallomaisia. Vehnän tärkkelysjyväset jaotellaan pääsääntöisesti kahteen kokoluokkaan. Suuremmat jyväset ovat luokkaa A ja pienemmät jyväset ovat luokkaa B. Vehnän A-luokan jyvästen koko vaihtelee välillä 15-50 µm ja B-luokan koko välillä 5-15 µm. Jyvästen muoto vaihtelee pienim-

pien pyöreästä muodosta suurempien linssimäiseen muotoon. Perunan tärkkelysjyväset ovat kooltaan suuria. Niiden halkaisijat vaihtelevat välillä 10-100 µm ja ovat muodoiltaan pyöreitä tai ovaalin muotoisia.

Eri kasvilähteistä valmistetun tärkkelyksen valmistus ja siinä käytettävä teknologia on perusperiaatteeltaan samankaltainen, vaikka teknologia on vuosien mittaan kehittynyt ja tuotteiden laatu parantunut. Ensin puhdistettu kasviraaka-aine jauhetaan ja lietetään veteen suspensioksi, minkä jälkeen tärkkelys erotellaan suspensiosta erilleen. Tämän jälkeen tärkkelys pestään vedellä ja kuivataan tuotteeksi. Vaikka perusperiaatteet ovatkin samankaltaisia, niin neljälle eniten käytetylle kasviraaka-aineelle on kuitenkin muodostunut vakiintuneet menetelmänsä ja tekniikkansa. Maissin valmistuksessa käytetään yleisesti rikkidioksidiliuotusta ja märkäjauhatusta. Maissitärkkelyksen erottelu ja puhdistus hoidetaan sentrifugeilla ja hydrosykloneilla. Vehnätärkkelyksen valmistuksessa käytetään puolestaan kuivajauhatusta ja vehnäjauhot sekoitetaan voimakkaasti veteen entsyymien avustamana, jolloin gluteeni saadaan erottumaan seoksesta. Tärkkelysjyvästen kokolajittelu ja liuenneet sokerit erotellaan toisistaan sentrifugidekantterilla. Vehnätärkkelyksen puhdistuksessa käytetään samoja menetelmiä kuin maissitärkkelyksen puhdistuksessa. Peruna- ja kassavatärkkelyksien valmistus on samankaltaista keskenään. Prosessi alkaa mukuloiden huolellisella puhdistuksella ja pesulla, minkä jälkeen mukulat puristetaan reikälevyä vasten. Puristuksen yhteydessä soluneste vapautuu mukulasta ja syntyy liuos. Tärkkelys erotetaan liuoksesta dekantterisentrifugilla tai panostoimisella tasoviirasuotimella. Tärkkelyksen puhdistukseen käytetään keskipakokartioseulaa, sentrifugia ja hydrosykloneita.

Tärkkelystä muokataan sekä monille teollisuuden aloille että moniin eri käyttötarkoituksiin. Tärkkelyksen muokkaus suoritetaan entsymaattisesti, kemiallisesti tai fysikaalisesti, jotta tärkkelykselle saadaan haluttuja ominaisuuksia. Haluttujen ominaisuuksien aikaansaamiseksi voidaan käyttää joko yhtä tai useampaa menetelmää. Entsymaattisesti muokattuja tärkkelyksiä käytetään pääasiallisesti makeuttajina. Yleisimmin käytetyt entsyymit ovat α-amylaasi, β-amylaasi, pullulanaasi ja glykoamylaasi. Tärkkelyksen muokkauksessa käytetyt kemialliset menetelmät ovat konversio eli tärkkelyksen osittainen pilkkominen, ristisilloittaminen ja substituutio. Edellä mainituista menetelmistä ristisilloittaminen on yleisin kemiallinen muokkausmenetelmä. Tärkkelyksen fysikaalinen muokkaus perustuu joko kuumentamiseen tai mekaaniseen muokkaukseen. Fysi-

kaalisella muokkauksella vaikutetaan tyypillisesti tärkkelyksen liisteröitymiseen ja viskositeettiominaisuuksiin.

Tärkkelyksen tuotanto kasvaa maailmalla tasaisesti. Vuonna 2012 maailmanlaajuisesti tuotettiin 75 miljoonaa tonnia tärkkelystä ja ennuste vuodelle 2015 on 85 miljoonaa tonnia. Neljän eniten käytetyn raaka-aineen osalta tuotanto jakautuu maantieteellisesti seuraavasti: eniten tuotetaan maissitärkkelystä Yhdysvalloissa, vehnä- ja perunatärkkelystä Euroopassa ja kassavatärkkelystä Thaimaassa, Kaakkois-Aasiassa ja Brasiliassa. Tärkkelystä käytetään eniten elintarviketeollisuudessa. Toiseksi suurin kuluttaja on paperiteollisuus. Muita teollisuuden aloja ovat kemian-, lääke-, kosmetiikka-, tekstiili- ja kaivosteollisuus. Maailmalla tärkkelyksellä käydään kauppaa suhteellisen vähän verrattuna tuotantomääriin. Tämä johtuu siitä, että tärkkelys ja sen johdannaiset ovat luonteeltaan massatuotteita ja niitä pyritään tuottamaan mahdollisimman lähellä loppukäyttäjää. Yhdysvallat vei tärkkelystä vuonna 2008 hieman yli miljardin USD arvosta. Toiseksi suurin viejä oli Thaimaa 942 miljoonaa USD ja Eurooppa kolmantena 920 miljoonaa USD. Vuonna 2010 muokkaamattoman tärkkelyksen tonnihinta oli 400-500 USD. Vastaavasti perunalla ja kassavalla hinta oli 500-600 USD/tonni.

8 Kirjallisuusviiteluettelo

1. Schwartz, D. ja Whistler, R.L., History and future of starch. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc. USA, 2009, s. 1-10.
2. Alén, R., *Kokoelma orgaanisia yhdisteitä - Ominaisuudet ja käyttökohteet*, Consalen Consulting, Helsinki, 2009, s. 996-998.
3. Bålsten, A., Kvistgaard, M., Gooijer, Y., Karlsson, T., Lopaciuk, W. ja Simons, J., Evaluation of Common Agricultural Policy Measures Applied to the Starch Sector. Final Report. AGROSYNERGIE, November 2010. http://ec.europa.eu/agriculture/eval/reports/starch/index_en.htm (luettu:10.10.2015).
4. International Starch Institute, http://www.starch.dk/isi/stat/rawmaterial.asp (luettu:10.10.2015).
5. FAO stat, http://faostat3.fao.org/download/Q/QC/E (luettu: 14.10.2015).
6. Waterschoot, J., Gomand, S. V., Fierens, E. ja Delcour, J. A., Production, structure, physicochemical and functional properties of maize, cassava, wheat, potato and rice starches. *Starch/Stärke*, 67 (2015)14–29.
7. Ross, A.S., Starch in foods. Kirjassa: Wrolstad, R.E., (toim.), *Food Carbohydrate Chemistry*, 1. painos, John Wiley & Sons Inc., UK, 2012, s. 107-133.
8. Smith, J.G., *Organic Chemistry*. McGraw-Hill Inc., USA, 2006, s. 157-159 ja 1000-1001.
9. Yu, X., Houtman, C. ja Atalla, R. H., The complex of amylose and iodine. *Carbohydrate Research*, 292 (1996)129-141.
10. Jane, J., Structural features of starch granules II. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc. USA, 2009, s. 193-237.
11. Preiss, J., Biochemistry and molecular biology of starch biosynthesis. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc., USA, 2009, s. 84-148.

12. Smith, A.M., Denyer, K., Zeeman, S.C., Edwards, A. ja Martin, C., The synthesis of the starch granule. Kirjassa: Bryant, J.A., Burrell, M.M., ja Kruger, N.J., (toim.), *Plant Carbohydrate Biochemistry*, Scientific Publishers Ltd., Oxford, UK, 1999, s. 79-89.

13. Maningat, C.C., Seib, P.A., Bassi, S.D., Woo, K.S. ja Lasater, G.D., Wheat starch: production, properties, modification and uses. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc. USA, 2009, s. 441-510.

14. Pérez, S., Baldwin, P.M. ja Gallant, D.J., Structural features of starch granules I. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc., USA, 2009, s. 149-192.

15. Donald, A.M., Understanding starch structure and functionality. Kirjassa: Eliasson, A-C., (toim.), *Starch in Food: Structure, Function and Applications*, Woodhead Publishing Limited, UK, 2004.

16. Grommers, H.E. ja van der Krogt., D.A., Potato starch: production, modifications and uses. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc., USA, 2009, s. 511-540.

17. Hoseney, R.C., *Principles of Cereal Science and Technology*. American Association of Cereal Chemists Inc., St. Paul, Minnesota, USA, 1986, s. 33-68.

18. Eckhoff, S.R. ja Watson, S.A., Corn and soghum starches: Production. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc. USA, 2009, s. 373-440.

19. Pääkkönen, J., Vuorikoski, S., Pirkanniemi, K. ja Hyytiä, H., *Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT) Suomen perunatärkkelysteollisuudessa.* Suomen ympäristökeskus, Helsinki, 2004.

20. Breuninger, W.F., Piyachomkwan, K. ja Sriroth, K., Tapioka/Cassava starch: Production and use. Kirjassa: BeMiller, J. ja Whistler, R., (toim.), *Starch: Chemistry and Technology*, 3. painos, Elsevier Inc., USA, 2009, s. 541-566.

21. Huber, K.C., BeMiller, J.N., Modified starch: Chemistry and properties. Kirjassa: Bertolini, A.C., (toim.) *Starches: Characterization, Properties and Applications*, CRC Press Taylor & Francis Group, USA, 2010, s. 145-203.

22. Butler, D.P., van der Maarel, M.J.E.C. ja Steeneken, P.A.M., Starch-acting enzymes. Kirjassa: Eliasson, A-C., (toim.), *Starch in Food: Structure, Function and Applications*, Woodhead Publishing Limited, UK, 2004.

23. Hansen, M.R., *Food Uses of Enzyme-modified Starches*, väitöskirja, University of Copenhagen, Faculty of Life Sciences, Department of Food Science, Quality & Techology, Tanska, 2008.

24. Krogerus, B., Papermaking additives, Kirjassa: Alén, R. (toim.), *Papermaking Chemistry*, Papermaking Science and Technology, Book 4, 2. painos, Finnish Paper Engineers´ Association/Paperi ja Puu Oy, Helsinki, 2007, s. 79-87.

25. Starch Europe, http://www.starch.eu/aaf-position-on-trade-and-competitiveness (luettu 10.12.2015).

26. Starch Europe, http://www.starch.eu/position-on-the-eu-us-ttip/

(luettu: 9.12.2015).

27. Starch Europe, http://www.starch.eu/european-starch-industry/

(luettu: 9.12.2015).

28. Index Mundi, http://www.indexmundi.com/ (luettu:15.12.2015).

29. Todd, M., Trends in the Global Starch Industry, *World Tapioca Conference 2011*, Presentation 28th June 2011, www.kfeedia.org/_down/20110802_3.ppt (luettu: 29.12.2015).