

Tärkkelyksen keiton seuraaminen NMR-menetelmällä

Jenna Raunio, Ekaterina Nikolskaya, Yrjö Hiltunen

Xamk Kuitulaboratorio

PURE – Puhdas reaktori- ja prosessitekniikka biotuotteiden
valmistuksessa



Tärkkelyksen keiton seuraaminen NMR-menetelmällä

- Tutkimuksen taustamotivaatio:
 - Kationisen massatärkkelyksen kunnollinen keittyminen ja oikea käsittely ennen lisäystä sellumassaan on tärkeä osa paperin ja kartongin valmistusta.
 - PURE-projektissa on tavoitteena tutkia ja kehittää online-mittausmenetelmiä paperikemikaalien laadun valvontaan.
- Kuitulaboratoriossa oli jo valmiina NMR-laitteisto, jota on käytetty onnistuneesti muihin sovelluksiin.
 - Rasvahappojen ketjunpituuden määrittäminen ¹
 - Metallien saostumisen mittaaminen kaivosvesistä ²

NMR – ydinmagneettinen resonanssi

- Tietyillä atomiytimillä, joilla on sopiva spinkvanttiluku, esiintyy NMR-aktiivisuutta. Esimerkiksi ^1H ja ^{13}C .
- NMR-laitteiston toimintaperiaate: ³
 - Näyte asetetaan magneettikenttään B_0 , jolloin sen atomien spinit kääntyvät magneettikentän suuntaisesti.
 - Näytteeseen kohdistetaan hetkellisesti toinen magneettikenttä B_1 , joka saa näytteen spinit heilumaan.
 - B_1 sammutetaan, heiluvat spinit palautuvat lähtöasentoonsa, ja tästä syntyvä magneettikentän vaihtelu voidaan mitata.
- Kuitulaboratoriolla on käytössä ns. protoni-NMR-relaksometri.
 - Relaksometria on ”yksinkertaisin” NMR:n muoto, ja siinä mitataan spinien tasapainotilaan paluuseen kuluva aikaa. ³
 - Mittauksen kohde on vedyn ^1H ydin eli protoni.

Kuitulaboratorion NMR-relaksometri

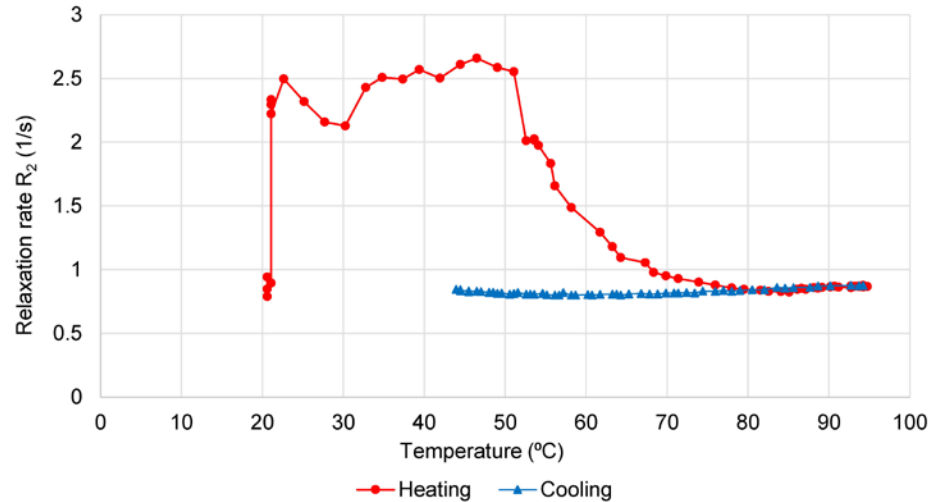


NMR-relaksaatio ja tärkkelys

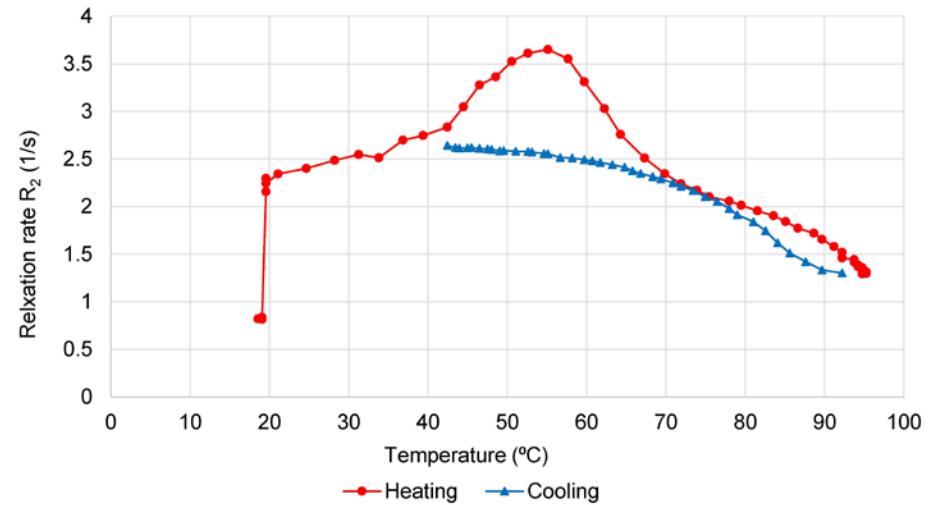
- Relaksaatioaika T on verrannollinen protonien ”liikkuvuuteen” liuoksessa. Sen käänteisarvo on relaksaationopeus R . ⁴
- Pelkän veden tai veteen liuenneen tärkkelyksen R on pieni, eli spinit palautuvat hitaasti tasapainotilaansa. Heikosti liuenneen tai uudelleen kiteytyneen tärkkelysliuoksen R taas on suurempi. ⁵
 - Siis tärkkelyksen keiton edetessä relaksaationopeuden pitäisi laskea, ja mahdollisen uudelleen kiteytymisen tapahtuessa relaksaationopeuden pitäisi kasvaa.
- Suurin osa signaalista tulee vedestä.

Tulokset

Peruna

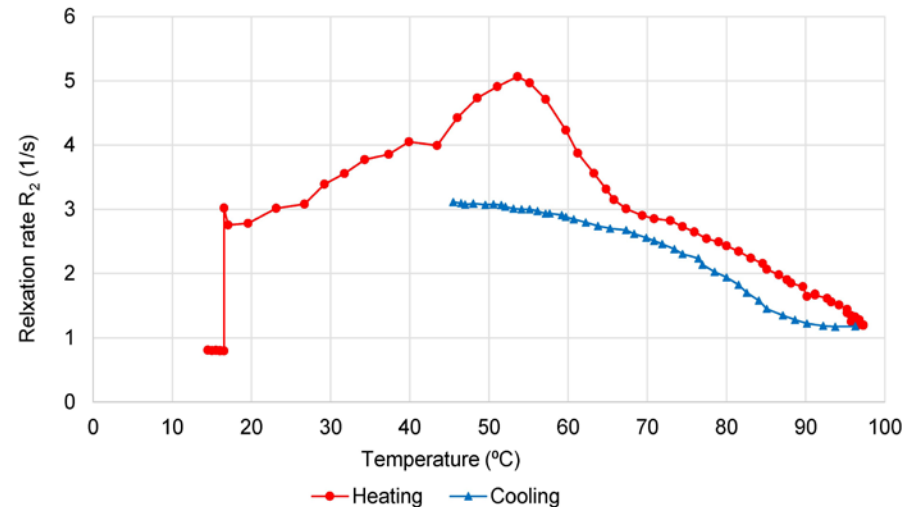


Vehnä



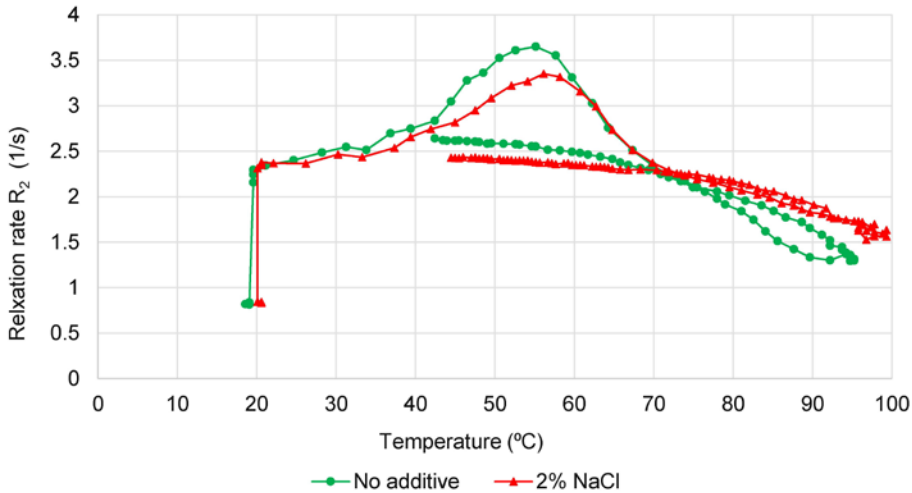
- Mittaukset tehtiin panoskeitossa normaali-ilmanpaineessa 5% sakeudessa.
- Vain perunatärkkelys vaikuttaa keittyvän loppuun asti.
- Viljatärkkelyksissä tapahtuu luultavasti nopeaa uudelleenkiteytymistä. ⁶

Ohra

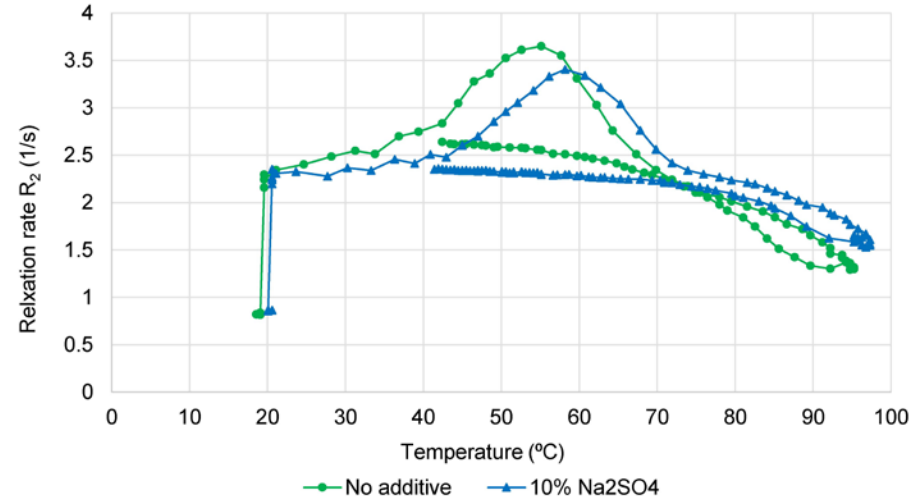


Tulokset

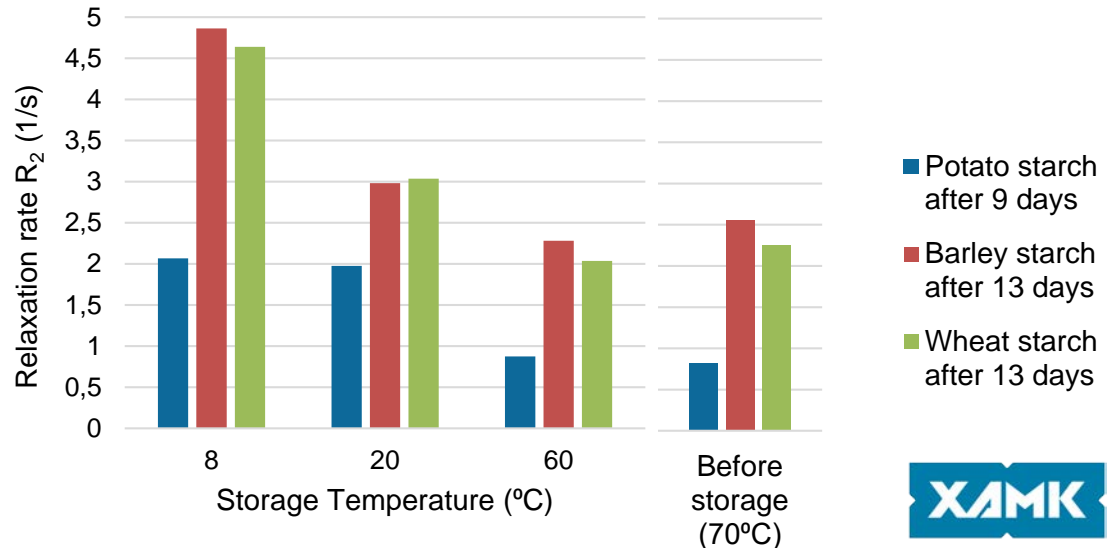
Vehnä ja NaCl



Vehnä ja Na₂SO₄



- Suoloilla ei näytä olevan merkittävää vaikutusta keittymiseen.
- Säilytys 60°C:ssa vaikuttaa ehkäisevän uudelleenkiteytymistä tehokkaasti. ⁶



Yhteenveto

- NMR-relaksometrialla pystyy seuraamaan tärkkelyksen keittymistä ja säilytystä jatkuvatoimisesti.
- Tämä mittaustekniikka voisi olla sopiva esim. paperitehtaiden tärkkelysliuosten laadun seurantaan.
- Laitteisto voitaisiin kytkeä tehtaan säiliöön tai linjastoon, josta se voi mitata liuoksen tilaa automaattisesti.
- Koska laitteisto on melko pieni, sen voisi tuoda tehtaalle myös väliaikaiseen käyttöön.
- Tutkimuksia jatketaan käyttäen Xamk Kuitulaboratorion jet-keitintä, jolloin päästään 120-140°C lämpötiloihin. Tavoitteena on löytää sopivat keitto-olosuhteet vehnälle ja ohralle.

Lähteet

1. Nikolskaya, E. & Hiltunen, Y. *Appl Magn Reson* (2018) 49: 185. <https://doi.org/10.1007/s00723-017-0953-2>
2. A novel online method for monitoring precipitation of metals in mining waters, June 2015, Conference: Automaatio XXI seminar 2015, Helsinki, Finland
3. Bosmans, G. M., Pareyt, B., & Delcour, J. A. (2016). Non-additive response of blends of rice and potato starch during heating at intermediate water contents: A differential scanning calorimetry and proton nuclear magnetic resonance study. *Food Chemistry*, 192(Supplement C), 586-595. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.07.056>
4. Baranowska, H. M., Sikora, M., Kowalski, S., & Tomasik, P. (2008). Interactions of potato starch with selected polysaccharide hydrocolloids as measured by low-field NMR. *Food Hydrocolloids*, 22(2), 336-345. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.12.014>
5. Wang, S., Li, C., Copeland, L., Niu, Q., & Wang, S. (2015). Starch retrogradation: A comprehensive review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 14(5), 568-585. 10.1111/1541-4337.12143
6. Raunio, J., Nikolskaya, E. & Hiltunen, Y. (2018). On-line monitoring of cationic starch gelatinization and retrogradation by ¹H NMR-relaxometry. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 0(0), pp. -. Retrieved 11 Sep. 2018, from doi:10.1515/npprj-2018-0010

PURE-projektissa mukana



Ceresto Oy

BUSINESS
FINLAND



kemira



Vipuvoimaa
EU:lta
2014–2020





Tunne huomisen - All for the future.