



Elina Försti

Hiilidioksidin säilyvyys PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

19.4.2024

Tiivistelmä

Tekijä:	Elina Försti
Otsikko:	Hiilidioksidin säilyvyys PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa
Sivumäärä:	41 sivua
Aika:	19.4.2024
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine:	Bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat:	Lehtori Markus Räsänen Laatupäällikkö Hannu Sistonen Pakkauskehityksen projektipäällikkö Johanna Siirilä

Insinööriyön aiheena oli hiilihapollisten virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyys polyeteenitereftalaatti- eli PET-pulloissa. Työn toimeksiantajana toimi Sinebrychoff Supply Company Oy. Yritys oli saanut kuluttajapalautteita koskien 0,33 litran PET-pulloihin pakattujen virvoitusjuomien matalaa hiilihappopitoisuutta. Työn tavoitteena oli selvittää, millä tavoilla voitaisiin parantaa hiilidioksidin säilyvyyttä PET-pulloissa sekä tutkia hiilidioksidin vähentymiseen vaikuttavia mekanismeja.

Insinööriyön teoriaosassa käsiteltiin yleisellä tasolla virvoitusjuomatuotteita ja niiden sisältämää hiilidioksidia sekä pakkausmateriaalina käytettävää PET-muovia. Lisäksi tarkasteltiin hiilidioksidin säilyvyyttä PET-pulloissa. Hiilidioksidia poistuu PET-pulloista kulkeutumalla mikrobeikien ja huokosten läpi sekä aktivoitulla diffuusiolla hiilidioksidin tasoittaessa osapaine-eroja pullon sisä- ja ulkopuolella.

Kokeellisessa osiossa tutkittiin hiilidioksidin säilyvyyttä 12 viikon ajan 0,33 litran PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa kolmen eri testin eli ylihiilihapotus-, ylitäyttö- ja säilytyslämpötilatestin avulla. Paras tulos saatiin säilytyslämpötilatestissä, jossa 5 °C:ssa juoman säilyvyysaika hiilidioksidipitoisuuden osalta pidentyi 76 vuorokautta ja 12 °C:ssa 36 vuorokautta verrattuna referenssiin. Ylihiilihapotustestissä juoman säilyvyysaika pidentyi 11 vuorokautta verrattuna referenssiin. Ylitäyttötestissä säilyvyysaika pidentyi vain kuusi vuorokautta referenssiin verrattuna.

Virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyden parantamiseksi yritys voisi muuttaa varastolämpötiloja viileämmiksi, mutta ensin täytyisi selvittää siitä aiheutuvat kustannukset. Ylihiilihapotuksesta aiheutuvat lisäkustannukset olisivat pienet, joten yritys voisi kokeilla ylihiilihapottaa matalahiilihapollisempia juomia, jos hiilidioksidin säilyvyys olisi niissä vielä parempi. Ylitäytöstä taas aiheutuisi yritykselle merkittävästi lisäkustannuksia lisääntyvinä raaka-ainekustannuksina, minkä vuoksi se ei olisi taloudellisesti järkevää. Yritys voi käyttää insinööriyössä havaittuja tuloksia virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyden parantamiseen PET-pulloissa paremman kuluttajakokemuksen saavuttamiseksi sekä pohjana suunniteltaessa lisätestejä hiilidioksidin säilyvyydelle.

Avainsanat: hiilidioksidi, hiilihapo, säilyvyys, PET-pullo, virvoitusjuoma

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Elina Försti
Title: Shelf Life of Carbon Dioxide in Soft Drinks Packaged in PET Bottles
Number of Pages: 41 pages
Date: 19 April 2024

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Biotechnology and Food Engineering
Supervisors: Markus Räsänen, Senior Lecturer
Hannu Sistonen, Quality Manager
Johanna Siirilä, Packaging Development Project Manager

The subject of this thesis was the shelf life in carbon dioxide in carbonated soft drinks packaged in polyethylene terephthalate (PET) bottles. The thesis was commissioned by Sinebrychoff Supply Company Oy. The company had received consumer feedback regarding the low carbonation of soft drinks packaged in 0.33-liter PET bottles. The aim of the thesis was to investigate ways to improve the shelf life of carbon dioxide in PET bottles and to examine the mechanisms involved in carbon dioxide reduction.

The theoretical part of the thesis explored soft drink products in general, focusing on their carbon dioxide content and the PET plastic used for packaging. It also examined the carbon dioxide's shelf life within PET bottles. Carbon dioxide dissipates from PET bottles through micro-holes and pores and through activated diffusion as it adjusts to the partial pressure variations between the inside and outside of the bottle.

In the experimental part, the shelf life of carbon dioxide in soft drinks packaged in 0.33-liter PET bottles was investigated for 12 weeks using three different tests; the super carbonation, overfill, and storage temperature tests. The best result was obtained in the storage temperature test, where at 5 °C, the shelf life of the drink, in terms of carbon dioxide content, was extended by 76 days and at 12 °C by 36 days compared to the reference. In the super carbonation test, the shelf life of the drink was extended by 11 days compared to the reference. In the overfill test, the shelf life was extended by only six days compared to the reference.

To improve the shelf life of carbon dioxide in soft drinks, the company could adjust storage temperatures to cooler levels, although associated costs must be determined first. Super carbonation incurs minimal costs; thus, company could experiment with super carbonating drinks with lower levels of carbonation so that the shelf life of carbon dioxide in them would be even better. However, overfilling would lead to increased raw material expenses, making it an unprofitable option. The thesis results can be used by the company to improve the shelf life of carbon dioxide in PET-bottled soft drinks, enhance consumer satisfaction, and as a basis for designing further tests on carbon dioxide shelf life.

Keywords: carbon dioxide, carbonic acid, shelf life, PET bottle, soft drink

Sisällys

Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
2	Virvoitusjuomatuotteet	2
2.1	Hiilidioksidi eli CO ₂	3
2.2	Polyeteenitereftalaatti eli PET	6
2.2.1	Pakatun tuotteen ja hiilidioksidin säilyvyyteen vaikuttavat tekijät	7
2.2.2	PET-pullojen hiilidioksidihäviö	9
3	Virvoitusjuomien valmistusprosessi Sinebrychoffilla	10
3.1	Valmistuksen ohjaus	11
3.2	Valmistus mikserillä	11
3.3	PET-pullojen täyttöprosessi	14
4	Materiaalit ja menetelmät	16
4.1	Testien tavoitteet ja toteutus	16
4.1.1	Ylihiilihapotustesti	17
4.1.2	Ylitäyttötesti	17
4.1.3	Säilytyslämpötilatesti	18
4.2	Mittausmenetelmät	19
4.2.1	Hiilidioksidimittaukset	19
4.2.2	Tilavuusmittaukset	21
5	Tulokset ja tulosten tarkastelu	22
5.1	Ylihiilihapotustestin tulokset	22
5.2	Ylitäyttötestin tulokset	25
5.3	Säilytyslämpötilatestin tulokset	28
5.4	Testien kustannukset	32
5.5	Tulosten vertailu	33
6	Yhteenveto	35
	Lähteet	38

Lyhenteet ja käsitteet

- CO₂: Hiilidioksidi. Kemiallinen yhdiste.
- H₂CO₃: Hiilihappo. Muodostuu, kun hiilidioksidi reagoi veden kanssa.
- Mikseri A: Sinebrychoffin virvoitusjuomien valmistus- eli sekoituslaitteisto, jossa valmistetaan usein PET 1 -konesarjan tuotteet.
- PET: Polyeteenitereftalaatti. Yleinen pakkausmateriaaleissa käytettävä muovi.
- PET-A: Polyeteenitereftalaatin amorfinen muoto.
- PET-C: Polyeteenitereftalaatin osakiteinen muoto.
- PET 1 -konesarja:
Sinebrychoffin konesarja, jossa täytetään 0,33; 0,4 ja 0,5 litran polyeteenitereftalaattipulloihin pakattavat virvoitus- ja energiajuomat sekä kivennäisvedet.
- VJ1: Virvoitusjuoma 1. Insinööriyön kokeellisen osion testeissä käytetty virvoitusjuoma.
- VJ2: Virvoitusjuoma 2. Insinööriyön kokeellisen osion testeissä käytetty virvoitusjuoma.
- Vol.: *Volume*. Tilavuus. Virvoitusjuomien hiilidioksidipitoisuus mitataan yleensä tilavuutena Vol.-arvoissa.

1 Johdanto

Insinööriyön tavoitteena oli tutkia hiilihapollisten virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyttä polyeteenitereftalaatti- eli PET-pulloissa ja selvittää mahdollisuuksia parantaa PET-pullotuotteiden hiilidioksidin säilyvyyttä. Lisäksi tavoitteena oli selvittää hiilidioksidin vähentymiseen vaikuttavia mekanismeja. Sinebrychoff Supply Company Oy on saanut kuluttajapalautteita virvoitusjuomien matalasta hiilihappopitoisuudesta koskien erityisesti 0,33 litran PET-pulloissa myytäviä tuotteita. Yrityksessä on myös aikaisemmin havaittu, että pienimmissä eli 0,33 litran pulloissa hiilidioksidihäviö on suurempaa kuin isommissa pulloissa. Tämän vuoksi insinööriyössä keskityttiin virvoitusjuomiin, jotka on pakattu 0,33 litran PET-muovipulloihin. Työn tarkoituksena oli samalla löytää keinoja vähentää kuluttajareklamaatioita koskien tuotteiden matalaa hiilihappopitoisuutta mahdollisten muutosten avulla, parantaa kuluttajien kokemaa makuelämystä ja sitä kautta lisätä Sinebrychoffin tuotteiden myyntiä. Kuluttajat arvioivat virvoitusjuomien laatua yleensä hiilihapon määrän perusteella. Matalasti hiilihapotettu juoma koetaan usein huonompilaatuiseksi. [1.] Tämän vuoksi hiilidioksidin pysyvyyteen pulloissa on tärkeää kiinnittää huomiota.

Tämän insinööriyön toimeksiantaja oli Sinebrychoff Supply Company Oy. Sinebrychoff koostuu kahdesta yhtiöstä eli Sinebrychoff Supply Company Oy:stä, joka vastaa tuotteiden valmistuksesta ja jakelusta sekä Oy Sinebrychoff Ab:stä, joka hoitaa juomien markkinoinnin ja myynnin. Sinebrychoff on Pohjoismaiden vanhin panimo, ja se perustettiin vuonna 1819. Yrityksen nykyinen tuotantolaitos sijaitsee Keravalla, ja se toimii noin 600 työntekijän voimin valmistaen siidereitä, oluita, kivennäisvesiä, energia-, virvoitus- ja long drink -juomia. Sinebrychoffin liikevaihto on noin 300 miljoonaa euroa vuosittain, ja yritys toimii osana kansainvälistä Carlsberg-konsernia. [2.] Sinebrychoffilla ja Carlsbergilla on yhteinen Together Towards ZERO and Beyond - Yhdessä kohti NOLLAA ja edemmäs -ohjelma. Ohjelmassa keskitytään kestävään kehitykseen ja vastuullisuuteen, ja se sisältää NOLLA-tavoitteita liittyen hiilijalanjälkeen, ei-kestävään viljelyyn, työtapaturmiin, vastuuttomaan juomiseen sekä pakkaus- ja vesihukkaan.

Sinebrychoffista tuli hiilineutraali panimo vuonna 2021 kyseisen ohjelman aikana. [3.]

Virvoitusjuomia valmistetaan ympäri maailmaa, ja virvoitusjuomatuotteiden markkinoilla on huomattavaa kasvupotentiaalia. Hiilihapolliset juomat muodostavat suurimman osan maailmanlaajuisesta virvoitusjuomateollisuudesta. [4.] Suomalaiset ovat kuluttaneet virvoitusjuomia muita eurooppalaisia vähemmän, mutta Suomen markkinat kuitenkin kasvavat tasaisesti. Virvoitusjuomat kuuluvat yhä useammin ruokapöytään ja take away -aterioiden lisukkeiksi. Nykyaikana sokerittomien ja vähäkaloristen virvoitusjuomien suosio on lisääntynyt, ja virvoitusjuomamausta erityisesti kolajuoman suosio on kasvanut reilusti Suomessa. [5.]

Aluksi insinööriyössä perehdytään yleisellä tasolla virvoitusjuomatuotteisiin ja niiden sisältämään hiilidioksidiin sekä pakkausmateriaalina käytettävään PET-muoviin. Seuraavaksi käsitellään hiilidioksidin pysyvyyteen vaikuttavia tekijöitä PET-pulloissa, minkä jälkeen työssä keskitytään virvoitusjuomien valmistusprosessiin Sinebrychoffilla. Materiaalit ja menetelmät -osiossa käsitellään insinööriyössä toteutettuja hiilidioksidin pysyvyyteen liittyviä testejä, jotka ovat ylihiilihapotus-, ylitäyttö- ja säilytyslämpötilatesti. Lopuksi käsitellään näiden testien tuloksia ja johtopäätöksiä.

2 Virvoitusjuomatuotteet

Virvoitusjuoman määritelmä ei ole täysin yksiselitteinen [6, s. 197]. Virvoitusjuomat sisältävät puhdistettuun veteen sekoitettua hedelmistä puristettua mehutiivistettä, aromeja, sokeria tai muita makeutusaineita sekä tarkasti valittuja lisäaineita. Kola- ja sitrushedelmäjuomat ovat kaksi virvoitusjuomien suurinta makusegmenttiä. [7.] Virvoitusjuomiin lisätään usein hiilihappoa, mutta joskus ne voivat olla myös hiilihapottomia [6, s. 197]. Virvoitusjuomat erottuvatkin usein hiilihapon ansiosta muista juomista. Virvoitusjuomassa olevat hiilidioksidikuplat saavat suussa virvoitusjuoman tuntumaan virkistävältä, viileältä ja happamalta, koska hiilihappo saa makunystyröiden happamat reseptorit aktivoitumaan.

Hiilidioksidikuplan koko voi vaihdella riippuen hiilidioksidin ja nesteen suhteesta. Hiilidioksidikupla on sitä suurempi, mitä enemmän hiilidioksidia on suhteessa nesteeseen. [7; 8.]

Virvoitusjuomia kuuluu säilyttää auringonvalolta suojattuna ja viileässä lämpötilassa, ja niiden maku on parhaimmillaan, kun ne on viilennetty jääkaappilämpötilaan [7; 9, s. 166]. Lisäksi lämpimässä säilytetyn virvoitusjuomapullon sisältö voi laajentua aiheuttaen pullon turpoamista, mikäli tuote on pulloitettu lämpötilavalvotussa viileässä paikassa ja tämän jälkeen tuotetta varastoidaan tai kuljetetaan lämpimämmässä paikassa. Tämä voi olla ongelma erityisesti kesällä, jos tuotteet seisovat pitkiä aikoja kuljetuskontissa kuumassa kesäauringossa. Pullon turpoaminen on visuaalinen haitta, mutta se voi olla myös turvallisuusriski kuluttajalle, mikäli pullo ei kestä turpoamista ja rikkoutuu. Pullon turpoamista voi aiheuttaa myös iskut, kuten pullon putoaminen maahan. [10.]

Avaamattomat virvoitusjuomat säilyvät yleensä vähintään puolen vuoden ajan, ja virvoitusjuomien säilyvyyden merkitsemisessä käytetään parasta ennen -päiväystä. Virvoitusjuoma säilyy tähän mainittuun ajankohtaan asti hyvänä ja käytökelpoisena, minkä jälkeen sitä voi yhä juoda, jos juoma tuoksuu, näyttää ja maistuu normaalilta. [9, s. 166; 11.]

2.1 Hiilidioksidi eli CO₂

Virvoitusjuomissa käytetty hiilidioksidi on kemiallinen yhdiste, joka koostuu yhdestä hiiliatomista ja kahdesta happiatomista, ja sen molekyylikaava on CO₂. Hiilidioksidi on käytännössä mautonta, ja sitä on helposti saatavilla kohtuulliseen hintaan esimerkiksi käytettäväksi virvoitusjuomateollisuudessa. Hiilidioksidi liukenee nesteisiin, ja se voi esiintyä kiinteässä, nestemäisessä ja kaasumaisessa olomuodossa. Vapaana ilmakehässä hiilidioksidi voi esiintyä vain kiinteässä tai kaasumaisessa olomuodossa. Kiinteässä muodossa olevaa hiilidioksidia kutsutaan hiilidioksidi- eli kuivajääksi, joka on erittäin kylmää (−78,5 °C), hajutonta ja lumenkaltaista ainetta. Kaasuna hiilidioksidi on raskaampaa kuin ilma, väritöntä ja melkein hajutonta, mutta korkeissa pitoisuuksissa sillä on

hieman pistävä haju. Hiilidioksidin kuljetus ja varastointi tapahtuu hiilidioksidin ollessa paineenalaisena nesteytettynä kaasuna. Nestemäinen hiilidioksidi muuttuu kuitenkin heti kaasuksi ja kuivajääksi, jos se pääsee vuotamaan säiliöstä. [12; 13, s. 150–152.]

Hiilidioksidi liukenee suhteellisen hyvin veteen ja virvoitusjuomiin [4]. Liuetessaan veteen osa hiilidioksidista reagoi veden kanssa, jolloin muodostuu hiilihappoa eli heikkoa happoa. Tämä reaktio tunnetaan myös nimellä hiilidioksidin hydraatio. Kyseinen reaktioyhtälö on esitetty alapuolella kaavassa 1. [14.]



Hiilidioksidin liukoisuus nesteeseen riippuu paineesta, lämpötilasta ja nestefaasin koostumuksesta [15]. Englantilainen kemisti William Henry tutki kaasujen liukoisuutta 1800-luvun alkupuolella, minkä perusteella on luotu Henryn laki, joka kuvaa paineen vaikutusta kaasujen liukoisuuteen. Henryn lakiin sisältyy Henryn vakio, jonka arvo vaihtelee riippuen lämpötilasta, tarkasteltavasta yhdisteestä ja liuoksen ionivahvuudesta. [16.] Henryn laki on esitetty alapuolella kaavassa 2, ja se pätee pääasiassa vain laimeille liuksille [17, s. 145; 18, s. 161].

$$c_A = k \cdot p_A \quad (2)$$

c_A on kaasun konsentraatio liuoksessa ($\frac{mol}{dm^3}$)

p_A on kaasun osapaine liuoksen yläpuolella (kPa)

k on lämpötilasta riippuva, jokaiselle kaasu-nesteparille

ominainen vakio ns. Henryn vakio ($\frac{mol}{dm^3 \cdot kPa}$)

Henryn lain mukaan nesteeseen liukenevan kaasun määrä on suoraan verrannollinen kyseisen kaasun osapaineeseen nesteen yläpuolella [19]. Kaasun osapaine on kaasun osuus kaasuseoksen kokonaispaineesta. Henryn lain mukaan, jos kaasun paine nesteessä kasvaa, nesteeseen liunneen kaasun määrä kasvaa samassa suhteessa. Vastaavasti, kun kaasun paine nesteessä laskee, nesteeseen liunneen kaasun määrä vähenee. [20.]

Usein saatetaan ajatella, että Henryn laki pätee vain tilanteissa, jossa rajallinen nestemäärä on kosketuksessa äärettömän ilmakehän kanssa. Henryn laki pätee kuitenkin myös suljetussa systeemissä, jossa on rajoitettu ilman tai kaasun tila, kuten virvoitusjuomateollisuudessa ja -pakkauksissa. [21, s. 167.] Virvoitusjuomapullon korkin avaaminen johtaa pullossa olevan paineen laskemiseen, jolloin hiilidioksidia vapautuu kuplina ja vaahtona. Tämä on hyvä esimerkki Henryn laista käytännössä. [20.]

Hiilidioksidin liukenevuus nesteisiin, kuten virvoitusjuomiin, kasvaa lämpötilan laskiessa ja vastaavasti lämpötilan noustessa hiilidioksidin liukenevuus nesteisiin pienenee [4]. Esimerkiksi 0 °C:n lämpötilassa puhtaaseen veteen liukenee noin 3,6 g/l hiilidioksidia. Suurempiin pitoisuuksiin tai korkeampiin lämpötiloihin tarvitaan korkeampaa painetta hiilidioksidin pitämiseen liuoksessa. [22.]

Espanjassa vuonna 2018 tehdyssä tutkimuksessa tutkittiin hiilidioksidin liukoisuutta liuoksissa, joissa oli erilaisia sokeripitoisuuksia sekä pH-arvoja. Liukoisuudet määritettiin 8–20 MPa:n painealueella ja 34,85–44,85 °C:n lämpötila-alueella. Tutkimuksessa todettiin, että hiilidioksidin liukeneminen oli hieman alhaisempi liuoksiin, joiden pH oli 3,8 ja 6,2 kuin puhtaaseen veteen. Tämä johtui todennäköisesti liuoksen sisältämästä natriumsitraattisuolasta. Tutkimuksessa todettiin myös, että hiilidioksidin liukoisuus oli merkittävästi pienempi liuoksiin, jotka sisälsivät sokereita, kuten sakkaroosia, glukoosia tai fruktoosia. Espanjalaisen tutkimuksen tulosten perusteella voidaan päätellä, että hiilidioksidin liukoisuus saattaa olla alhaisempaa virvoitusjuomissa, jotka sisältävät sokereita tai suoloja. [15.]

Virvoitusjuomateollisuudessa hiilidioksidia käytetään eri juomien hiilihapottamiseen sekä parantamaan juomien säilyvyyttä [23]. Virvoitusjuomia pidetään hiilihapotuksen vuoksi yleensä turvallisina mikrobiologisesta näkökulmasta, sillä hiilidioksidi toimii säilöntäaineena homeita, hiivoja ja bakteereja vastaan [22; 24, s. 10]. Tiiviisti suljetussa virvoitusjuomapullossa osa hiilidioksidista on liuenneena juomaan ja osa on kaasumaisessa muodossa pullon yläosassa. Pullon kaasufaasin paine on hieman suurempi verrattuna normaalin ilmanpaineeseen,

ja tähän painearvoon vaikuttaa muun muassa lämpötila, pullon koko sekä juoman koostumus ja määrä. [25.]

Virvoitusjuomissa käytettävän hiilidioksidin on oltava elintarvikelaatua ja täytettävä tietyt puhtausvaatimukset [24, s. 10]. Sinebrychoffilla käytetään virvoitusjuomien valmistuksessa ulkopuolelta ostettua sekä omalla tehtaalla tuotettua hiilidioksidia. Sinebrychoffilla on otettu vuonna 2014 käyttöön hiilidioksidin talteenottojärjestelmä, jossa panimoprosessin käymisestä syntyvä hiilidioksidi otetaan talteen ja puhdistetaan. Tämän jälkeen hiilidioksidin puhtaus varmistetaan vielä mittauksilla sekä aistinvaraisesti. Tätä käymisestä talteen otettua hiilidioksidia käytetään juomien valmistuksessa samalla tavalla kuin ulkopuolelta ostettua hiilidioksidia. Hiilidioksidin talteenotto ja kierrätys vähentää juomien valmistuksen hiilidioksidikustannuksia ja pienentää hiilijalanjälkeä. [26; 27.]

Virvoitusjuomien hiilidioksidipitoisuus mitataan yleensä joko tilavuutena Vol.-arvoissa tai grammoina litrassa (g/l). Vol.-lyhenne tulee englannin kielen sanasta volume, joka tarkoittaa suomennettuna tilavuutta. Yksi Vol.-arvo tarkoittaa yhtä litraa liuennutta hiilidioksidia yhdessä litrassa juomaa, mikä vastaa 1,96:ta grammaa hiilidioksidia yhtä litraa kohden (usein pyöristetty 2 g/l:aan). Tyypillinen hiilihapotettu virvoitusjuoma sisältää noin 3–4 Vol. eli noin 6–8 g/l hiilidioksidia. Virvoitusjuomien hiilidioksidipitoisuus määritetään yleensä mittaamalla säiliön paine tunnetussa lämpötilassa. Säiliön sisäinen paine riippuu liuenneen hiilidioksidin määrästä ja lämpötilasta. [22.]

2.2 Polyeteenitereftalaatti eli PET

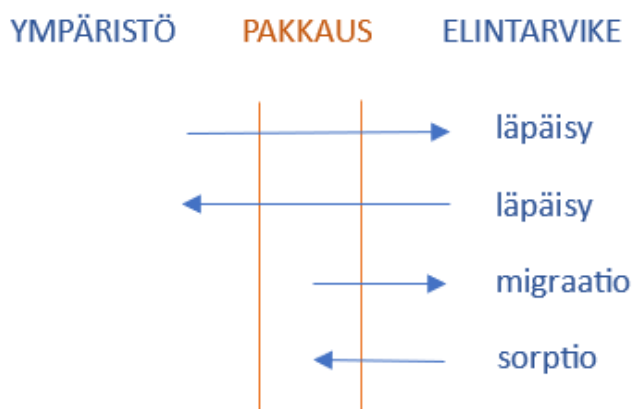
Polyeteenitereftalaatti eli PET on yleinen pakkauksissa käytettävä, kierrätettävä muovi, jonka tiheys on noin $1,3 \text{ g/cm}^3$ [28, s. 148]. PET valmistetaan eteeniglykolia ja tereftaalihappoa polymeroimalla [29, s. 97]. Elintarvikepakkauksissa sekä erityisesti virvoitusjuoma- ja kivennäisvesipulloissa käytetään paljon PET:n amorfista muotoa, jonka lyhenne on PET-A. Se on väriltään melkein lasinkirkasta eikä kovin jäykkää verrattuna muihin lasinkirkkaisiin muoveihin. PET-muovi on myrkytöntä, eikä sillä ole ominaishajua, minkä vuoksi se sopii hyvin

elintarvikepakkauksiin. [28, s. 148.] Lisäksi sen hyviä ominaisuuksia ovat muun muassa sen keveys, joustavuus, erinomainen kemikaalien kestävyys ja suuri vetolujuus [30, s. 85]. PET kestää hyvin lämpöä ja on myös hyvä hiilidioksidibarrieri (barrieri, barrier-materiaali, estomateriaali). Pakkausmateriaali toimii barrieerina eli estokerroksena tietyn aineen liikkumiselle, jos materiaali estää hyvin tämän tietyn aineen siirtymisen sen läpi. Barrieeri-termillä kuvataan monesti eri materiaalien tiiviys- ja suojaavuusominaisuuksia. PET:sta on myös osakiteinen muoto (PET-C), jota käytetään muun muassa uuninkestävissä annosvuoissa. [28, s. 43–44, 148; 31.]

2.2.1 Pakatun tuotteen ja hiilidioksidin säilyvyyteen vaikuttavat tekijät

Pakatun tuotteen säilyvyys riippuu useista eri tekijöistä [28, s. 43]. Säilyvyydellä tarkoitetaan aikaa, jolloin tuote säilyttää laatunsa, turvallisuutensa, ravintoarvonsa sekä halutut aistinvaraiset ominaisuudet [32]. Säilyvyyteen vaikuttavat muun muassa tuotteen omat ominaisuudet, pakkausmateriaali ja sen läpäisevyysominaisuudet sekä tuotteen pakkausmenetelmä ja pakkauksen suljennan tiiviys. Pakkausvuoja aiheuttavat esimerkiksi huonot saumaukset, reiät sekä sulkimen, kuten korkin heikko kiinnitys. Materiaalin läpi kulkevia aineita ovat erilaiset kaasut, kuten happi ja hiilidioksidi, vesihöyry, rasvat ja nesteet sekä pienimolekyyliset aineet, jotka ovat lienneet pakkausmateriaaliin, ja näiden kyky kulkeutua materiaalin läpi vaihtelee. Lisäksi ympäristön olosuhteilla, kuten lämpötilalla, valolla ja kosteudella, on vaikutusta tuotteen säilyvyyteen. [28, s. 43, 45.] Tämän vuoksi elintarvikkeen pakkauksen on suojattava tuotetta näiltä ympäristövaikutuksilta sekä myös kaasuilta, hajuilta, pölyltä, mikro-organismeilta ja iskuilta [30, s. 77]. Yleensä pakkaamisen tavoitteena on säilyttää pakkauksen sisätila niin muuttumattomana kuin mahdollista [28, s. 43]. Hiilidioksidipitoisuus eli hiilihapon määrä on yksi virvoitusjuomien tärkeimmistä ominaisuuksista. Tämän vuoksi hiilihapollisten virvoitusjuomien pakkausmateriaalilla ja niiden läpäisevyyden hallinnalla on suuri merkitys hiilidioksidin pysyvyyden ja siten tuotteen laadun kannalta. [33, s. 349.]

Läpäisevissä pakkausmateriaaleissa aineita liikkuu läpäisemällä, migraatiolla ja sorptiolla. Kuvassa 1 on esitetty aineiden virtauksia pakkauksen läpi. [28, s. 45.] Läpäisyä eli aineiden liikkumista pakkausmateriaalin läpi voi tapahtua ympäristöstä elintarvikkeeseen tai elintarvikkeesta ympäristöön. Esimerkiksi happimolekyylit pääsevät liikkumaan edellä mainitulla tavalla ympäristöstä tuotteeseen, kuten pulloitettuun virvoitusjuomaan, mikä voi aiheuttaa juoman pilaantumisen. Migraatio tarkoittaa pienimolekyyliainesten yhdisteiden siirtymistä pakkausmateriaaleista elintarvikkeisiin. Esimerkiksi tiettyjä kemikaaleja sisältävistä pakkausmuoveista voi siirtyä kemikaaleja elintarvikkeisiin, mikä voi aiheuttaa terveysriskin. Sorptio tarkoittaa elintarvikekomponenttien imeytymistä pakkausmateriaaleihin. Tästä esimerkkinä ovat rasvaiset elintarvikkeet, joista voi imeytyä rasvaa pakkausmateriaaleihin. [34, s. 521–522.]



Kuva 1. Aineiden virtaus pakkausmateriaaliin tai sen läpi [28, s. 44].

Pääasiassa kolme toimintamekanismia vaikuttaa materiaalin kaasujen läpäisevyyteen. Ensimmäinen mekanismi on aineen kulkeutuminen materiaalin mikroreikien ja huokosten läpi. Tällöin läpäisevyyteen vaikuttaa molekyylien koon suhde huokosten kokoon sekä aineen viskositeetti. Mikäli pakkausmateriaali ei ole huokoista tai siinä ei ole mikroreikiä, molekyylit menevät pakkausmateriaalin läpi toisen mekanismin kautta eli aktivoituneen diffuusion avulla. Aktiivisessa diffuusiossa aine yrittää tasoittaa kokonaispaine-eron pakkauksen sisäpuolella ja ympäristössä. Esimerkiksi kaasun osapaineen ollessa suurempi

pakkauksen ulkopuolella kuin sisäpuolella kaasu pyrkii tasapainoittamaan osapaineet pakkauksen sisällä ja ympäristössä kulkemalla pakkauksen läpi. Kaasut läpäisevät saman materiaalin eri nopeuksilla, mihin vaikuttaa esimerkiksi molekyylin koko. Kaasuista tyrellä on pienin materiaalin läpäisevyys, hapen läpäisevyys on 3–5 kertaa sitä suurempi, ja hiilidioksidin läpäisevyys on vielä 15–30 kertaa typpiä suurempi. Hiilidioksidi on näistä suurin kaasumolekyyli, mutta se läpäisee materiaalin nopeammin, koska sillä on suurin läpäisevyyskerroin. Läpäisevyyskerroimeen vaikuttaa molekyylikoon lisäksi kaasujen liukenevuus, ja hiilidioksidilla on suurempi liukenemiskerroin, minkä vuoksi se liukenee muovihin helpommin kuin happi tai typpi. [28, s. 45–46, 50; 29, s. 118.]

Pakkausmateriaalin ja sitä läpäisevän aineen läpäisevyys vaihtelee lisäksi lämpötilan mukaan, koska liukoisuus ja diffuusionopeus muuttuvat lämpötilan vaihtuessa. Usein korkeissa lämpötiloissa läpäisevyys on suurempaa, koska molekyylit pääsevät liikkumaan nopeammin, ja korkeampi lämpötila pehmentää useita materiaaleja, minkä vuoksi läpäisy helpottuu. Aktiivinen diffuusio on tärkeässä roolissa tutkittaessa barriereeri-polymeerien läpäisevyyksiä. Kolmannessa mekanismissa nämä kaksi edellä mainittua mekanismia toimivat materiaalissa yhtäaikaisesti, ja se on pääasiainen mekanismi hiilidioksidin poistumiselle PET-pulloista. [28, s. 46–47, 49; 29, s. 118.]

2.2.2 PET-pullojen hiilidioksidihäviö

PET:n haittana virvoitusjuomatuotteissa on juuri edellä mainittu kaasujen läpäisevyys, minkä vuoksi hiilidioksidia poistuu pullosta ja happea pääsee pullon sisään [33, s. 367]. Pullon seinämän paksuuden kasvattaminen vähentää pullon hiilidioksidin läpäisyä, mutta se myös lisää pullon hintaa ja muovin käyttöä [35, s. 582]. Erilaisilla ohuilla kalvoilla sekä pinnoitteilla voidaan parantaa PET-pullojen barriereeri-ominaisuuksia. Esimerkiksi eteenivinyylialkoholia voidaan käyttää PET:n barriereeri-kerroksena. [28, s. 144, 146.] Usein kuitenkin muiden kuin PET-kerrosten ja pinnoitteiden käyttö voi olla haitallista pullojen kierrätysprosesseille, koska barriereeri-kerrosten erottaminen toisistaan kierrätystä varten asettaa omat haasteensa [36, s. 21].

PET-muoviin pakattujen hiilihapotettujen tuotteiden säilyvyysaika on yleensä huomattavasti lyhyempi kuin lasi- ja metalliastioihin pakatuilla tuotteilla, johtuen hiilihapollisten juomien hiilidioksidihäviöstä [33, s. 367]. Hiilidioksidin poistuminen on voimakkainta ensimmäisten päivien aikana pullon täyttämisen jälkeen suurimman kokonaispaine-eron vuoksi. Lisäksi täyttämisen jälkeen tapahtuu pakkauksen elastinen muodonmuutos. Hiilidioksidin hidaskoistuminen ja elastinen muodonmuutos yhdessä lisäävät säilytyksessä pullon tilavuutta noin 2,5 % ensimmäisten 3–4 päivän aikana täyttämisen jälkeen. Kahden litran PET-pulloissa hiilidioksidista katoaa noin 7,5 % 3–4 päivässä alkuperäisestä hiilidioksidipitoisuudesta. Tämä johtuu pullon tilavuuden kasvusta ja hiilidioksidin imeytymisestä pullon seinämään. 3–4 päivän kuluttua hiilidioksidihäviö tasaantuu noin 1 %:n tilavuuskatoon viikossa. [35, s. 582–583.]

Hiilihapollisten juomien valmistajat ovat todenneet enintään noin 15 %:n hiilidioksidihäviön 26 viikon aikana 1,5 litran ja 2,0 litran pulloissa. Pienemmillä pulloilla 15 %:n hiilidioksidihäviö tapahtuu jo noin 10–12 viikon aikana, koska pakkauksen pinta-alan suhde tilavuuteen on suurempi, jolloin hiilidioksidiläpäisyalue, ja sitä kautta myös hiilidioksidihäviö on suurempi kuin isommissa pulloissa. [33, s. 367.] Insinööriyöhön ei kuitenkaan löytynyt suoraan tietoa juuri 0,33 litran PET-pullojen hiilidioksidihäviöstä.

Seuraavaksi käsitellään, miten virvoitusjuomat valmistetaan Sinebrychoffilla, jotta on helpompi hahmottaa, miten insinööriyön kokeellisessa osiossa tehdyt testit toteutettiin, ja saadaan kokonaiskuva virvoitusjuomien valmistusprosessista alkaen raaka-aineista aina valmiiksi pulloitettuun tuotteeseen asti. Samalla saadaan selville, miten ja missä vaiheessa hiilidioksidi lisätään virvoitusjuomiin.

3 Virvoitusjuomien valmistusprosessi Sinebrychoffilla

Virvoitusjuomien valmistusprosessi on Sinebrychoffilla pitkälle automatisoitu. Juomien valmistus tapahtuu virvoitusjuomaosastolla, minkä jälkeen juoma siirretään täyttöosastolle pulloitukseen. Insinööriyössä keskityttiin tarkemmin Kera-
van tuotantolaitoksen mikseriin, josta käytetään tässä työssä nimitystä mikseri A

sekä konesarjaan, josta käytetään tässä työssä nimitystä konesarja PET 1. Tämä rajaus on tehty sen vuoksi, että konesarjalla PET 1 pullotetaan 0,33 litran PET-pulloihin pakattavat virvoitusjuomat, ja nämä juomat valmistetaan usein mikserillä A. Mikseri on virvoitusjuomien valmistus- eli sekoituslaitteisto.

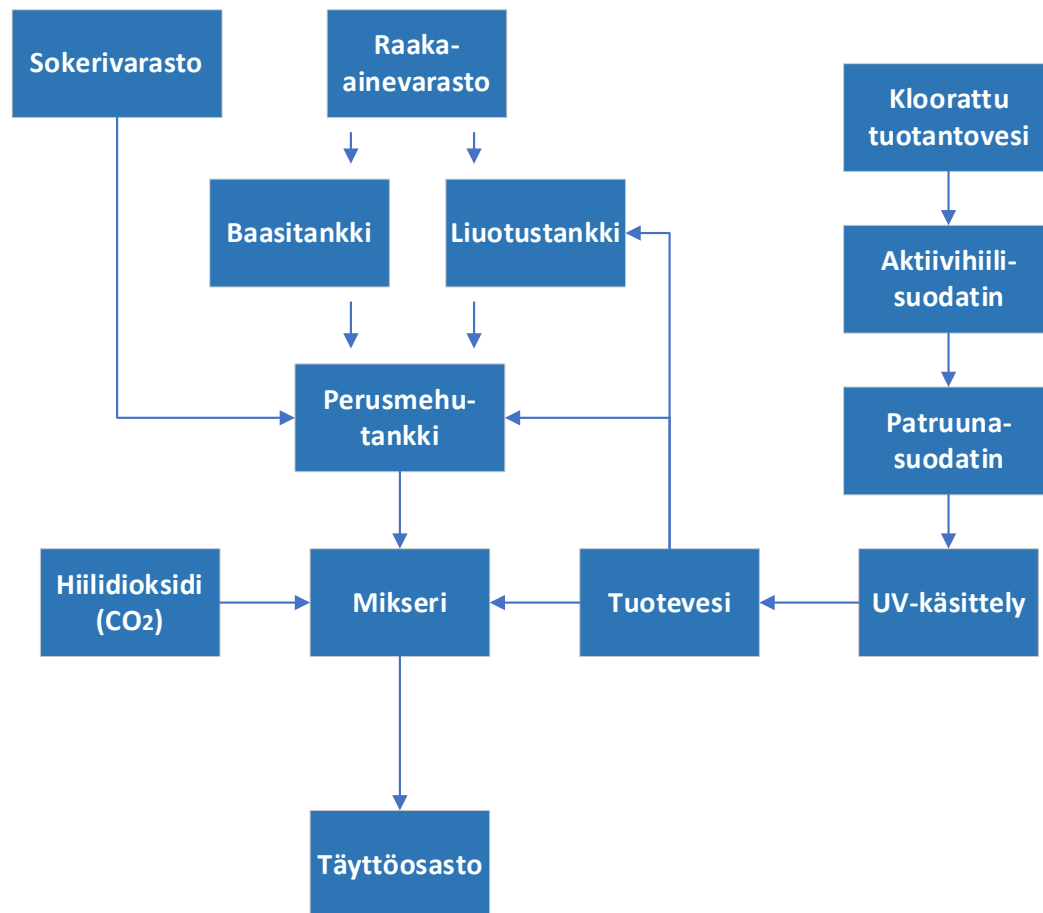
3.1 Valmistuksen ohjaus

Sinebrychoffilla virvoitusjuomien valmistusta ohjataan tietokoneilla prosessinohjausjärjestelmän avulla erillisessä valvomossa. Yksinkertaistettuna valvomossa valitaan perusmehutankki, josta halutaan ajaa mehupohjaa valitulle mikserille eli mikseri A:lle. Valitaan konesarja, johon virvoitusjuomaa ajetaan, eli konesarja PET 1. Tämän jälkeen tarkistetaan taulukosta, mikä on hiilidioksidin tavoitearvo ajettavalla tuotteella. Ajo aloitetaan hiilidioksidin tavoitealoitusarvolla, ja sillä ajetaan tietty konesarjakohtainen määrä juomaa. Aloitusajon jälkeen ajoarvo vaihdetaan lopulliseen hiilidioksidin ajoarvoon, jolla ajetaan lopputuotanto.

PET 1 -konesarjalla vesi ajetaan putkessa ennen virvoitusjuomaa, minkä vuoksi aloitushiilidioksidiarvo on usein hieman korkeampi. Ajoarvoa voidaan säätää ajon aikana esimerkiksi täytön ilmoittaman mittaustuloksen perusteella, jos täytön mittaama tulos ei ole spesifikaatioissa. Aloitus- ja loppuajoarvot määritetään kokeellisesti jokaiselle tuotteelle erikseen. 0,33 litran PET-pulloihin ajettaviin tuotteisiin mikseri nostaa automaattisesti hiilidioksidin tavoitearvoa hieman, jotta pullotettuun tuotteeseen saadaan haluttu hiilidioksidipitoisuus. [37; 38.]

3.2 Valmistus mikserillä

Virvoitusjuomat sekoitetaan virvoitusjuomaosastolla mikserillä, jossa sekoitetaan tuotevesi, mehupohja ja hiilidioksidi [39]. Kuvassa 2 on esitetty yksinkertaistettuna Sinebrychoffin virvoitusjuomien valmistusprosessi vuokaavion muodossa.



Kuva 2. Vuokaavio virvoitusjuomien valmistusprosessista Sinebrychoffilla [40].

Sinebrychoffille tuleva raakavesi on talousveden laatuvaatimukset täyttävää vettä, jonka Keski-Uudenmaan vesikuntayhtymä on puhdistanut. Sinebrychoffin omalla vesilaitoksella raakavesi kloorataan ja suodatetaan. Tämän jälkeen kloorattu ja suodatettu tuotantovesi suodatetaan vielä virvoitusjuomaosastolla aktiivihiili- ja patruunasuodattimilla. Aktiivihiilisuodattimet poistavat vedestä kloorin ja patruunasuodattimet keräävät aktiivihiilisuodattimilta mahdollisesti karkaavan hienojakoisen aktiivihiilen. Suodatuksen jälkeen vesi vielä UV-käsitellään, jotta mikrobit kuolevat. Virvoitusjuomaosastolla tapahtuvan suodatuksen ja UV-käsittelyn jälkeen vettä kutsutaan tuotevedeksi, joka on valmiina käytettäväksi virvoitusjuomiin. [39.]

Liuotustankeissa sekoitetaan mehupohjien kiinteitä raaka-aineita ja baasitankeissa vastaavasti mehupohjien nestemäisiä raaka-aineita. Liuotus- ja

baasitankeissa sekoitetut aineet siirtyvät sekoittimilla varustettuihin perusmehutankkeihin, joissa mehuihin annostellaan vielä sokeri. Näin saatu mehupohja on valmista virvoitusjuomien raaka-ainetta. [39.]

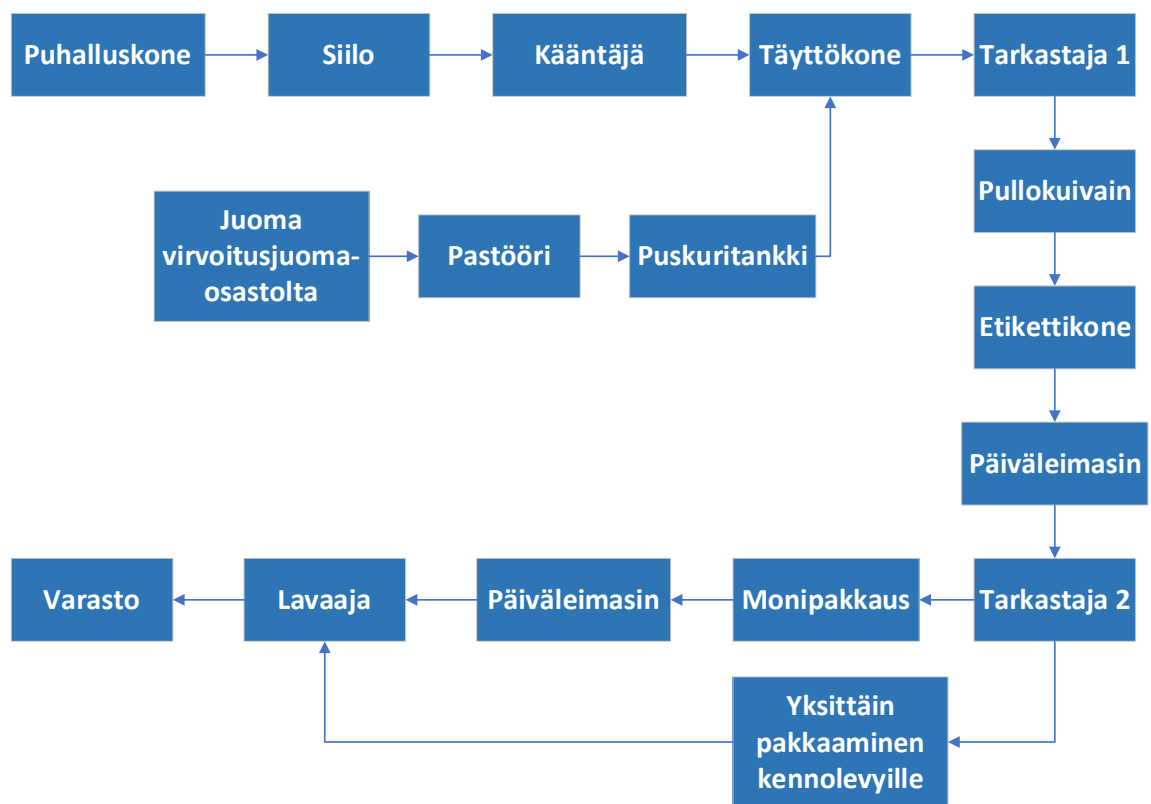
Mikserillä on oma vakuumisäiliö, jonka läpi tuotevesi tulee sekoituspisteelle. Vakuumisäiliössä tuotevedestä poistetaan happea, jolloin vedestä tulee vielä parempilaatuista. [39.] Happi tuhoaa makukomponentteja ja vanhentaa tuotetta, minkä vuoksi on tärkeää poistaa nesteestä mahdollisimman paljon happea [41]. Vakuumpumppu imee ilman vakuumisäiliöstä, jonka sisällä on kennomainen rakenne, mikä lisää pintoja vakuumisäiliön sisälle, ja sitä kautta pinta-alaa. Tuotevesi valuu pintoja pitkin vakuumisäiliössä ylhäältä alas, jolloin siitä poistuu happea. Tämä tuotevesi ja perusmehutankeista pumpattu mehupohja sekoitetaan mikserin sekoituspisteellä. [39.]

Sekoitettu tuote siirtyy mikserillä seuraavaksi hiilidioksidin annostelulaitteelle. Hiilidioksidiannostelulaitteella lisätään hiilidioksidia virtauksen mukaan: mitä kovempi mikserin virtaus on, sitä enemmän hiilidioksidia annostellaan. Hiilidioksidin annostelulaitteen putket eivät ole täysin pyöreät, mikä aiheuttaa turbulenttia virtausta, jolloin hiilidioksidi imeytyy paremmin juomaan. [39.]

Hiilidioksidin sekoituksen jälkeen juoma menee mikserin puskuritankkiin, jossa on oikeassa sekoitussuhteessa sekoitettu tuotevesi, mehupohja ja hiilidioksidi eli tuore, valmis juoma. Puskuritankissa on korkea vastapaine, jotta hiilidioksidi ei pääse karkaamaan juomasta, ja paine pyritään pitämään koko ajan vakiona, vaikka juoman määrä tankissa vaihtelee. Tämän vuoksi puskuritankin täyttyessä hiilidioksidia päästetään pois tankista, ja taas puskuritankin tyhjentyessä hiilidioksidia lisätään paineistamalla. Kaikkien puskuritankkien päätarkoituksena on varmistaa prosessin sujuvuus. Ne puskurivat pääprosesseja lyhyiden häiriöiden varalta. Mikserin säädöt toimivat parhaiten tasaisessa tuotannossa, ja katkonainen ajo on haaste säädöille. Mikserin puskuritankin jälkeen on Anton Paarin Carbo 2100 -hiilidioksidimittauslaite, joka mittaa juoman hiilidioksidipitoisuutta suoraan putkesta reaaliaikaisesti. Tämän jälkeen valmis juoma menee putkea pitkin pullojen täyttöosastolle. [39.]

3.3 PET-pullojen täyttöprosessi

Myös PET-pullojen täyttöprosessi on Sinebrychoffilla pitkälle automatisoitu. Tässä työssä perehdyttiin tarkemmin PET 1 -konesarjan virvoitusjuomien täyttöprosessiin. Virvoitusjuomaosastolta tulee valmis juoma täyttöosastolle pulloitetavaksi. Täyttöosastolla PET-pullot puhalletaan, täytetään, korkitetaan, etiketöidään, pakataan ja pinotaan lavoille, jotka varastoidaan. Kuvassa 3 on esitetty vuokaavion muodossa, miten PET-pulloihin pakattujen virvoitusjuomien täyttöprosessi etenee Sinebrychoffilla PET 1 -konesarjalla.



Kuva 3. Vuokaavio virvoitusjuomien täyttöprosessista Sinebrychoffin PET 1 -konesarjalla [42].

PET-pullot puhalletaan preformeista eli pulloaihoista puhalluskoneella lopulliseen muotoonsa muottien avulla. Puhalletut pullot siirtyvät siiloon, josta ne jatkavat kääntäjälle, joka kääntää pullot oikein päin. Kääntäjän jälkeen pullot kulkevat ilmakuljetinta pitkin täyttökoneelle. [43.]

Virvoitusjuomaosastolta tullut juoma menee täyttöosastolla ensin pastöörin läpi, jossa osa juomista pastöroidaan. Osaa juomista ei pastöroida, jolloin juoma menee vain pastöörin jäähdytysosan läpi. Pastöörin jälkeen juoma siirtyy puskuritankkiin, josta se ohjataan staattisen tankin kautta täyttökoneelle. Staattinen tankki toimii täyttökoneen omana puskurina. Täyttökoneella pullot huuhdellaan ensin huuhtelijassa vedellä, minkä jälkeen pullot siirtyvät täyttöventtiileille. Täyttöventtiilillä tapahtuu neljä eri vaihetta, jotka ovat huuhtelu, paineistus, täyttö ja paineentasaus. Ensin pullot huuhdellaan hiilidioksidilla. Tällöin täyttöventtiilit ovat auki, jotta ilma pääsee virtaamaan pois pulloista. Tämän jälkeen pullot paineistetaan hiilidioksidilla. Paineistuksen jälkeen täyttökone täyttää pullot suurin piirtein samassa paineessa, missä juoma on ollut, jotta hiilidioksidi pysyy pulloissa. Seuraavaksi täyttökone tasoittaa paineen eli vapauttaa ylipaineen, kun pullo tulee täyttöventtiililtä ulos. [39; 44.] Tämän jälkeen pulloihin laitetaan korkit korkituskoneella, joka on täyttökoneen sisäpuolella [43].

Täyttökoneen jälkeen pullot kulkevat ensimmäisen tarkastajan läpi, joka tarkastaa, että pulloissa on oikea määrä juomaa ja korkit ovat oikein kiinni. Sitten pullot kulkevat pullokuivaimen läpi etikettikoneelle, jossa pulloihin laitetaan etiketit sekä parasta ennen -päivämäärät. Etikettikoneen jälkeen on vielä toinen tarkastaja, joka tarkastaa pullojen oikean juomamäärän, korkkien oikeellisuuden sekä etiketin. [43.]

Etikettikoneen jälkeen yksittäin pakatut tuotteet siirtyvät suoraan lavaukseen, jossa ne pinotaan kennolevyille. Pienet 0,33 litran PET-pullot pakataan monipakkauksiin pakkaajalla ennen lavausta. Monipakkauksiin leimataan pakkaajan jälkeen vielä parasta ennen -päivämäärä, minkä jälkeen monipakkaukset siirtyvät lavaukseen. Lavauksen jälkeen valmiit lavat siirretään varastoon säilytykseen. [43.]

Seuraavaksi keskitytään insinööriyön kokeelliseen osioon eli toteutettuihin testeihin, ja tarkastellaan niiden onnistumista, saatuja tuloksia ja näiden pohjalta tehtyjä johtopäätöksiä.

4 Materiaalit ja menetelmät

Insinööriyössä tutkittiin erilaisilla testeillä hiilidioksidin säilyvyyttä 0,33 litran PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa. Testeissä oli mahdollista vaikuttaa raaka-aineista ainoastaan hiilidioksidin määrään. Juoman sisältämiin muihin raaka-aineisiin tai tuotteiden pakkauksissa käytettyihin materiaaleihin ja niiden paksuuteen ei voitu vaikuttaa. Yrityksessä oli samaan aikaan meneillään toinen insinööriyö liittyen pullojen korkkeihin, minkä vuoksi tässä työssä ei keskitytty pullojen suljinmekanismiin, eikä sen aiheuttamiin hiilidioksidivuotoihin. Tässä insinööriyössä yritettiin löytää ratkaisuja hiilidioksidin pysymiseen pulloissa vaikuttamalla säilytysolosuhteisiin sekä hiilidioksidin ja juoman määrään.

4.1 Testien tavoitteet ja toteutus

Kokeellinen osio toteutettiin Keravalla Sinebrychoffin tuotantolaitoksella. Testit tehtiin PET 1 -konesarjalla, jossa täytetään 0,33; 0,4 ja 0,5 litran PET-pulloihin pakattavat virvoitus- ja energiajuomat sekä kivennäisvedet. Kokeellisessa osiossa toteutettiin kolme erilaista testiä eli ylihiilihapotus-, ylitäyttö- ja säilytyslämpötilatesti. Kaikki testit tehtiin 0,33 litran PET-pullotuotteille. Testien seuranta-aika oli 12 viikkoa, koska Sinebrychoffilla on käytäntönä seurata hiilidioksidin säilyvyyttä aina 12 viikkoa, jotta tuloksia voidaan verrata helposti toisiinsa. Testien näytteet mitattiin seitsemän kertaa 12 viikon aikana: heti täytön jälkeen, seuraavana päivänä täytöstä sekä 1, 2, 4, 8, ja 12 viikon kuluttua täytöstä. Kaikista näytteistä mitattiin hiilidioksidipitoisuutta. Lisäksi säilytyslämpötilatestien näytteistä mitattiin pullon tilavuutta, koska yritys halusi toteuttaa tässä samassa yhteydessä tilavuusmittaukset, kun näytepullot olivat nyt valmiina ja helposti hyödynnettävissä sitä varten.

Kokeellisen osion päätarkoituksena oli selvittää, miten eri testien menetelmät vaikuttavat hiilidioksidin säilyvyyteen 0,33 litran PET-pulloissa ja millä testimenetelmällä hiilidioksidin säilyvyyttä saataisiin parannettua eniten. Kahdelle yrityksen valitsemalle virvoitusjuomalle tehtiin eri testit yrityksen toiveiden mukaisesti. Ensimmäinen testi toteutettiin virvoitusjuomatuotteelle, josta käytetään

tässä työssä nimitystä virvoitusjuoma 1 (VJ1). Toinen ja kolmas testi toteutettiin eri virvoitusjuomatuotteelle, josta käytetään tässä työssä nimitystä virvoitusjuoma 2 (VJ2).

4.1.1 Ylihiilihapotustesti

Ensimmäinen testi oli tuotteen ylihiilihapotustesti. Sen tarkoituksena oli selvittää, onko hiilidioksidihäviö sama ylihiilihapotetuilla näytteillä verrattuna normaalihiihihapotettuihin näytteisiin vai häviääkö ylihiilihapotetuista näytteistä hiilidioksidia enemmän kuin normaalihiihihapotetuista näytteistä samassa ajassa. Hiilidioksidihäviön ollessa sama yli- ja normaalihiihihapotetussa ylihiilihapottamalla saataisiin hiilidioksidia enemmän pulloon, jolloin tuotteen hiilidioksidipitoisuus olisi suurempi pidemmällä aikavälillä. Epäilynä kuitenkin oli, että paine saattaa kasvaa pullon sisällä liikaa, jolloin hiilidioksidia häviää enemmän johtuen kokonaispaine-eron kasvamisesta pullon sisä- ja ulkopuolen välillä [28, s. 45–46].

Tämän testin tavoitteena oli ylihiilihapottaa virvoitusjuomaa 1. Hiilidioksidipitoisuuden tavoitearvoa haluttiin nostaa maksimimäärä, mikä oli sallittu Sinebrychoffin omien spesifikaatioiden mukaan. Tämän vuoksi hiilidioksidin tavoitearvoa nostettiin noin 11,8 % normaalista tavoitearvosta. Ylihiilihapotustestiä varten otettiin 21 ylihiilihapotettua näytettä sekä normaalista ajosta 21 normaalihiihihapotettua näytettä referenssi- eli vertailunäytteiksi. Näytteet otettiin 25.10.2023, ja niitä säilytettiin Sinebrychoffin tuotekehityslaboratoriossa huoneenlämmössä 22 °C:ssa.

4.1.2 Ylitäyttötesti

Toinen testi oli tuotteen ylitäyttötesti, ja se tehtiin virvoitusjuomalle 2. Ylitäyttötetillä haluttiin selvittää, vaikuttaisiko pullon kaulailman vähentäminen positiivisesti hiilidioksidin säilyvyyteen. Pienemmissä 0,33 litran PET-pulloissa kaulailman tilavuus on suurempi suhteessa nesteen määrään kuin esimerkiksi 1,5 litran PET-pulloissa. Tällöin tasapainotilassa kaulailmaan siirtyy 0,33 litran PET-pulloissa hiilidioksidia suhteessa enemmän, minkä vuoksi pohdittiin, saisiko

kaulailmaa vähentämällä hiilidioksidia säilymään paremmin tasapainotilassa nesteessä. Ylitäytön avulla saataisiin myös pullon pinta-alan ja tilavuuden suhde hieman pienemmäksi, jolloin hiilidioksidiläpäisyalue pienenesi [33, s. 367].

Tavoitteena oli täyttää 0,33 litran PET-pulloja noin 6,1 % eli 20 ml enemmän kuin normaalisti. 0,33 litran PET-pullon kokonaistilavuus on 352 ml, johon täytetään juomaa 330 ml, eli kaulailman tilavuudeksi jää 22 ml. Pulloja haluttiin täyttää mahdollisimman paljon eli lähes piriipintaan asti, joten tavoitteeksi otettiin 20 ml:n ylitäyttö. Tarkoituksena oli vähentää ylitäyttömäärää tarvittaessa, jos kyseinen 20 ml:n ylitäyttö ei onnistuisi. Ylitäyttötestiä varten otettiin 21 ylitäytettyä näytettä. Referenssinäytteitä eli normaalisti täytettyjä pulloja otettiin tavallisesta ajosta myös 21 pulloa. Näytteet otettiin 27.10.2023, ja niitä säilytettiin Sinebrychoffin tuotekehityslaboratoriossa huoneenlämmössä 22 °C:ssa.

4.1.3 Säilytyslämpötilatesti

Kolmannessa testissä virvoitusjuomaa 2 säilytettiin neljässä eri lämpötilassa täytön jälkeen. Teoriatiedon (luku 2.2.1) perusteella oletuksena oli, että viileämissä säilytyslämpötiloissa hiilidioksidi säilyisi paremmin, koska hiilidioksidi läpäisee PET-muovin hitaammin matalammassa lämpötilassa [28, s. 46, 49]. Tämän testin avulla haluttiin selvittää, kuinka paljon eri säilytyslämpötilat vaikuttavat hiilidioksidin pysyvyyteen virvoitusjuomassa. Tulosten avulla saataisiin tietoa tuotteiden optimaalisesta säilytyslämpötilasta varastoinnissa.

Säilytyslämpötiloiksi valikoituivat 5 °C, 12 °C, 22 °C ja 27 °C, koska nämä lämpötilat olivat jo valmiina Sinebrychoffin kylmä- ja lämpökaapeissa. Näytteitä otettiin sujuvasta ajosta yhteensä 63 pulloa, sillä toisen testin eli ylitäyttötestin referenssinäytteet olivat samat kuin tämän kolmannen testin huoneenlämmössä eli 22 °C:ssa säilytettävät näytteet. Näytteet otettiin 27.10.2023, ja niitä säilytettiin Sinebrychoffin kylmä- ja lämpökaapeissa, ja jokaisessa lämpötilassa oli 21 näytepulloa. 22 °C:ssa (huoneenlämpö) pidettävät näytteet säilytettiin tuotekehityslaboratoriossa samassa paikassa ylihiilihapotus- ja ylitäyttöttestien näytteiden kanssa.

4.2 Mittausmenetelmät

Mittauksissa käytettiin jokaisella mittauskerralla samoja mittauslaitteita, jotta tulokset olisivat mahdollisimman vertailukelpoisia. Myös sama henkilö suoritti kaikki mittaukset, jotta mittaustapa olisi mahdollisimman samanlainen jokaisella mittauskerralla ja mittausepävarmuus pienenesi. Lisäksi mittausepävarmuuden vähentämiseksi jokaista hiilidioksidi- ja tilavuusmittausta varten oli varattu kolme rinnakkaista näytepulloa, ja näistä kaikista näytteistä suoritettiin mittaukset.

4.2.1 Hiilidioksidimittaukset

Kokeellisen osion hiilidioksidimittaukset tehtiin kuvassa 4 esitetyllä PET 1 -konesarjan Anton Paar CarboQC -hiilidioksidimittauslaitteella. Itävallassa valmistettu CarboQC-mittauslaite on tarkoitettu juomien liuenneen hiilidioksidin mittamiseen tuotantoympäristössä. CarboQC-mittauslaitteet mahdollistavat valmiiden pakkausten luotettavan laadunvalvonnan, ja CarboQC-mittauslaite antaa hiilidioksidituloksen jopa 55 sekunnissa. Juomaan liuenneet muut kaasut, kuten happi ja typpi, eivät vaikuta mittaukseen. Laite siirtää mitattavan näytteen pullosta mittauskammioon menettämättä hiilidioksidia. CarboQC-mittauslaitteella pystyy mittaamaan hiilidioksidia erilaisista juomapakkauksista, kuten tölkeistä sekä muovi- ja lasipulloista. [45.]



Kuva 4. Opinnäytetyön kokeellisen osion mittauksissa käytetty Anton Paarin CarboQC-hiilidioksidimittauslaite.

CarboQC-mittauslaite ei mittaa suoraan hiilidioksidia, vaan se mittaa painetta ja lämpötilaa, joiden avulla se määrittää näytteen hiilidioksidipitoisuuden. Mittauksen alussa näyteputki lävistää pullon korkin. Tämän jälkeen laitteen mittauskammio täyttyy mitattavalla näytteellä, ja kammio suljetaan mekaanisesti venttiileillä. Seuraavaksi mittauskammion tilavuus laajenee, ja mittauskammioon syntyy paineen ja lämpötilan tasapainotila, jossa paine ja lämpötila mitataan. Tämän jälkeen mittauskammion tilavuutta laajennetaan edelleen, jolloin syntyy uusi tasapainotila, ja paine ja lämpötila mitataan uudelleen. Näitä kahta mitattua paine- ja lämpötila-arvoa käytetään hiilidioksidipitoisuuden määrittämiseen. [46.]

Kokeellisen osion testien näytteitä mitattaessa CarboQC-mittauslaitteeseen asetettiin mittauspaikalle mitattava virvoitusjuomapullo, ja valittiin oikea mittausohjelma. Tämän jälkeen mittaus tehtiin laitteen ohjeiden mukaisesti. Mittauksen

loputtua hiilidioksidimittaustulos tuli näytölle näkyviin Vol.-arvoissa. Lopuksi mitauslaite huuhdeltiin vielä ionivaihdetulla vedellä.

4.2.2 Tilavuusmittaukset

Kokeellisen osion tilavuusmittauksissa käytettiin Sinebrychoffin tuotekehityslaboratorion pöytävaaka. Käytössä oli sveitsiläinen Mettler Toledon PB1502-pöytävaaka, joka antoi mittaustulokset kahden desimaalin tarkkuudella. Kuvassa 5 on esitetty kokeellisessa osiossa käytetty pöytävaaka.



Kuva 5. Opinnäytetyön kokeellisen osion mittauksissa käytetty Mettler Toledon PB1502-pöytävaaka.

Hiilidioksidimittausten jälkeen pullot tyhjennettiin juomasta ja huuhdeltiin vesijohtovedellä. Tämän jälkeen pullot täytettiin noin 35-asteisellä eli kädenlämpöisellä vesijohtovedellä samalla tavalla kuperasti piripintaan asti, ja punnittiin pöytävaakalla. Pullojen massat muutettiin tilavuudeksi veden tiheyden avulla. Laskuissa käytetty kaava 3 on esitetty alapuolella.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (3)$$

V on tilavuus (ml)

m on massa (g)

ρ on tiheys ($\frac{g}{cm^3}$)

Vedellä täytetyn pullon massasta vähennettiin tyhjän pullon massa, ja saatu tulos jaettiin veden tiheydellä, josta saatiin edelleen pullon tilavuus millilitroina.

Veden tiheys 35 °C:ssa on 0,99404 g/cm³ [47, s. 81].

5 Tulokset ja tulosten tarkastelu

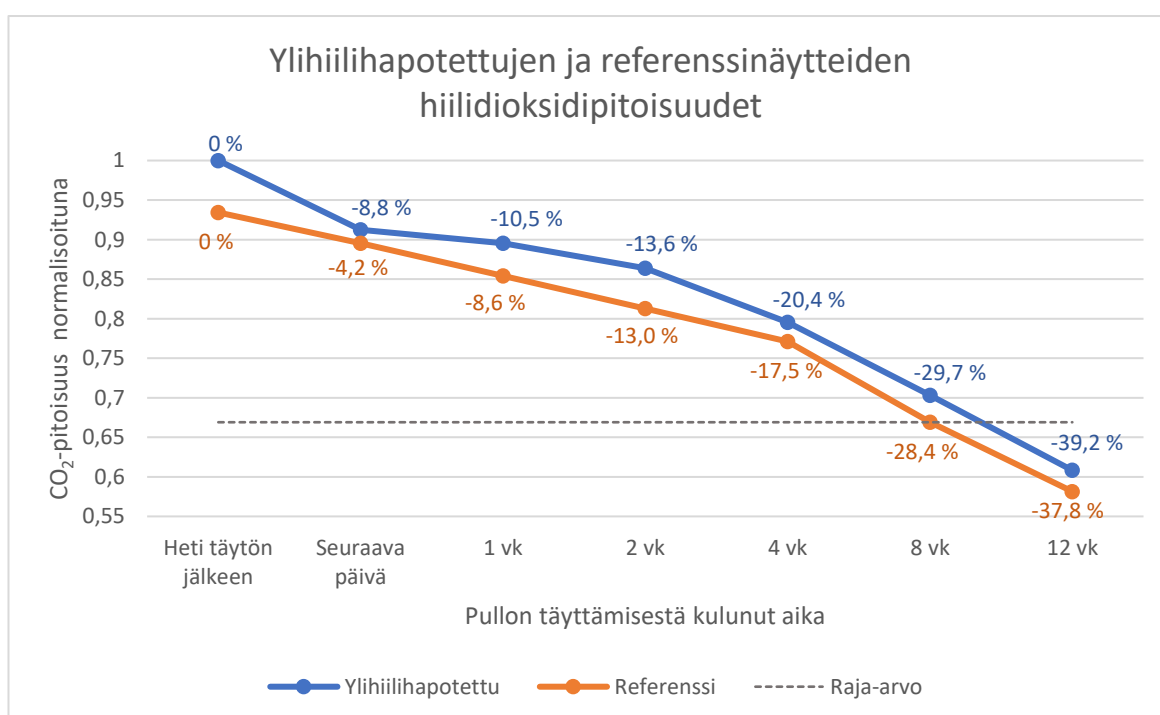
Insinööriyön alussa määritettiin raja-arvot virvoitusjuomien 1 ja 2 hiilidioksidipitoisuuksille. Raja-arvojen avulla vertailtiin, kuinka paljon pidempään tai lyhyempään eri testien näytteet pysyivät toivottujen raja-arvojen sisällä, ja tämän tiedon avulla pystyttiin määrittämään juomien säilyvyysaikojen muutokset hiilidioksidipitoisuuden suhteen. Tämän työn kokeellisessa osiossa käytetty termi ”säilyvyysaika” tarkoittaa sitä aikaa, kun juoman hiilidioksidipitoisuus pysyy insinööriyössä määritetyn raja-arvon sisällä. Yritys määrittäi raja-arvot, koska yrityksellä oli aikaisempaa kokemusta hiilidioksidihäviön määrästä ja siitä, millä raja-arvoilla tuloksia olisi hyvä vertailla. Tuloksia analysoitaessa ei otettu huomioon virvoitusjuomien koostumusta tai niiden sisältämiä aineita, vaan keskityttiin ainoastaan hiilidioksidipitoisuuteen.

5.1 Ylihiilihapotustestin tulokset

Virvoitusjuomaa 1 saatiin ylihiilihapotettua 8,2 % verrattuna virvoitusjuoman 1 normaaliin tavoitehiilidioksidipitoisuuteen eli tämä jäi hieman alle ylihiilihapotustavoitteen, joka oli 11,8 %. Juoman hiilidioksidipitoisuus ei noussut käytännössä yhtä paljon kuin sen olisi teoriassa pitänyt nousta, vaikka haluttu hiilidioksidiarvo oli syötetty virvoitusjuomaosastolla prosessinohjausjärjestelmään. Kuten teoriaosassa (luku 3.1) on kerrottu, jokaiselle tuotteelle määritetään kokeellisesti se

hiilidioksidipitoisuuden arvo, joka syötetään prosessinohjausjärjestelmään oikean hiilidioksidimäärän saamiseksi pulloon [37]. Kyseinen testi toteutettiin ensimmäistä kertaa, minkä vuoksi testi jouduttiin toteuttamaan kokeilemalla. Testin jälkeen havaittiin, että prosessinohjausjärjestelmään syötettyä arvoa olisi pitänyt nostaa, jotta olisi saatu haluttu ylihiilihapotusmäärä pulloon. Testissä saatiin kuitenkin ylihiilihapotettua virvoitusjuomaa 1 riittävästi, mikä mahdollisti ylihiilihapotustulosten vertailun referenssinäytteisiin.

Hiilidioksidipitoisuuden mittaustulokset koottiin Microsoft Excel -tiedostoon taulukkomuodossa. Mittauspäivinä hiilidioksidimittaukset mitattiin kolmesta rinnakkaisnäytteestä, ja näistä mittaustuloksista laskettiin keskiarvot, jotka normalisoitiin siten, että ylihiilihapotettujen näytteiden korkein hiilidioksidipitoisuus oli arvoltaan 1, ja muut tulokset sijoittuivat prosentuaalisesti sen alle. Normalisoiduista tuloksista piirrettiin Excelillä viivakaavio, joka on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Viivakaavio (virvoitusjuoma 1) ylihiilihapotettujen ja referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuuksien muutoksista normalisoituna 12 viikon seurantajaksolla. Y-akselilla arvo 1 kuvaa ylihiilihapotettujen näytteiden korkeinta hiilidioksidipitoisuusarvoa. X-akselilla on aikajana, joka kuvaa pullon täyttämisestä kulunutta aikaa. Pisteiden viereen on merkitty hiilidioksidipitoisuuksien prosentuaaliset vähenemiset verrattuna alkuperäisiin hiilidioksidipitoisuuksiin. Harmaa katkoviiva

kuvaa virvoitusjuoman 1 hiilidioksidipitoisuuden raja-arvoa, joka on määritetty insinööriyössä.

Ylihiilihapotettujen näytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi insinööriyössä määritetyn virvoitusjuoman 1 raja-arvon sisällä laskennallisesti arvioituna 67 vuorokautta eli yhdeksän viikkoa ja neljä vuorokautta. Referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi 56 vuorokautta eli kahdeksan viikkoa raja-arvon sisällä, eli ylihiilihapotuksen avulla saatiin pidennettyä virvoitusjuoman 1 säilyvyysaika 11 vuorokautta. Mittauksia ei tehty viikoittain, minkä vuoksi näytteiden säilymistä raja-arvojen sisällä arvioitiin laskennallisesti interpoloimalla. Näin saatiin selville näytteiden säilyvyysaikojen muutokset. Laskelmissa oletettiin, että hiilidioksidihäviö olisi tasaista mittauspäivien välillä.

12 viikon seurantajaksoilla ylihiilihapotettujen näytteiden hiilidioksidihäviö oli 39,2 % ja referenssinäytteiden oli 37,8 % eli ylihiilihapotetuista näytteistä poistui hiilidioksidia 1,4 % enemmän kuin referenssinäytteistä. Ylihiilihapotettujen näytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi kuitenkin koko seurantajakson ajan suurempana kuin referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuus. Seurantajakson päätyttyä ylihiilihapotettujen näytteiden hiilidioksidipitoisuus jäi 4,3 % suuremmaksi verrattuna referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuuteen.

Ensimmäisen seurantapäivän aikana ylihiilihapotettujen ja referenssinäytteiden hiilidioksidihäviö oli koko seurantajakson suurinta, mutta ylihiilihapotettujen näytteiden hiilidioksidihäviö oli vielä huomattavasti (4,6 %) suurempi verrattuna referenssinäytteiden hiilidioksidihäviöön. Tämä selittyy teoriaosassa (luku 2.2.1) käsitellyllä kokonaispaine-eroteorialla, eli hiilidioksidi yrittää tasoittaa osapaineerot pullon sisäpuolen ja ympäristön välillä [28, s. 45–46]. Ylihiilihapotettujen ja referenssinäytteiden hiilidioksidin osapaine-erot olivat suurimmat ensimmäisen päivän aikana, mikä selittää molempien näytteiden suurimman hiilidioksidin poistumismäärän seurantajaksoilla. Lisäksi ylihiilihapotetuissa näytteissä osapaine-ero oli suurempi kuin referenssinäytteissä, minkä vuoksi hiilidioksidia poistui pulloista enemmän.

Ensimmäisen seurantaviikon jälkeen hiilidioksidihäviöt alkoivat pieneneään, mutta vaihtelivat hieman, eivätkä vähentyneet viikoittain täysin tasaisesti. Hiilidioksidihäviöiden pientyminen johtui todennäköisesti pullon sisäpuolen ja ympäristön välisen hiilidioksidin osapaine-eron tasoittumisesta seuranta-ajan edessä. Pienet vaihtelut hiilidioksidihäviöissä voivat johtua mittausepävarmuuksista sekä pullokohtaisista hiilidioksidipitoisuuseroista, vaikka hiilidioksidipitoisuudet mitattiin aina kolmesta rinnakkaisnäytteestä, millä pyrittiin pienentämään näitä mittausepävarmuuksia. Neljännen ja kahdeksan viikon välillä molempien näytteiden hiilidioksidihäviöt tasaantuivat melkein samaan, eli ylihiilihapotetuilla näytteillä hiilidioksidihäviö oli noin 2,3 % viikossa ja referenssinäytteillä noin 2,7 %. Viimeisten neljän seurantaviikon aikana molempien näytteiden hiilidioksidihäviö oli sama eli noin 2,4 % viikossa. Prosentuaaliset hiilidioksidihäviöt on arvioitu samalla tavalla laskennallisesti kuin näytteiden pysyminen raja-arvojen sisällä, olettaen, että hiilidioksidihäviö olisi tasaista mittauspäivien välillä.

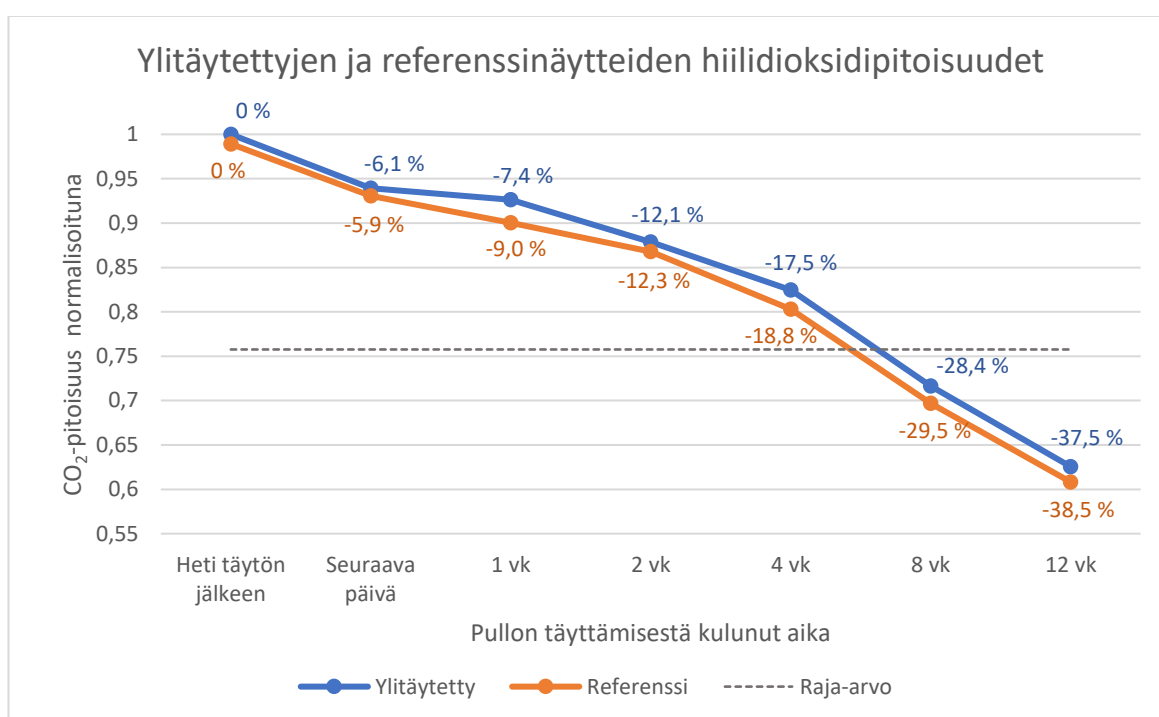
Ylihiilihapotettujen rinnakkaisnäytteiden mittaustulosten keskihajonnat olivat 0,01–0,03 Vol. ja referenssirinnakkaisnäytteiden vastaavasti 0,00–0,02 Vol. Mittaustulosten keskihajonnat olivat pienet eli yksittäiset mittaustulokset eivät poikenneet merkittävästi toisistaan, joten mittausprosessia voidaan pitää tarkkana ja luotettavana. Mittaustuloksia tarkastellessa on kuitenkin otettava huomioon mittausepävarmuus, johtuen esimerkiksi mittauslaitteen kalibroinnista.

5.2 Ylitäyttötestin tulokset

Virvoitusjuomaa 2 onnistuttiin ylitäyttämään 12 ml eli 330 ml:n sijaan juomaa täytettiin pulloon 342 ml, eikä päästy tavoitteena olleeseen 20 ml:n ylitäyttöön. Suuremman ylitäytön saavuttaminen osoittautui mahdottomaksi johtuen täyttökoneesta. Kuten teoriaosassa (luku 3.3) kerrottiin, paineentasausvaiheessa täyttökone vapauttaa ylipaineen ja imee ylimääräistä kaasua kaulatilasta [44]. Ylitäytön seurauksena juoman pinta nousi reilusti korkeammalle kaulaosaan, jolloin täyttökone niesti osan juomasta pois, kun se imi kaasua. Lisäksi juoma pääsi kuohumaan pois pullosta ennen korkitusta, koska pinta oli niin korkealla. Yrittäessä ylitäyttää pulloja yli 12 ml tuloksena tuli erittäin vajaatäyttöisiä pulloja,

joissa juomaa oli jopa huomattavasti alle 330 ml. Suurin mahdollinen ylitäyttömäärä oli 12 ml, mikä pystyttiin saavuttamaan 0,33 litran pulloon tämänhetkisillä täyttökoneen asetusarvoilla.

Hiilidioksidipitoisuuden mittaustulokset käsiteltiin Microsoft Excel -ohjelman avulla samalla tavalla kuin ylihiilihapotustestin tuloksia. Mittaustulokset normalisoitiin siten, että ylitäytettyjen näytteiden korkein hiilidioksidipitoisuus sai arvon 1, ja muut tulokset sijoituivat prosentuaalisesti sen alle. Normalisoiduista tuloksista luotiin Excelillä viivakaavio, joka on esitetty kuvassa 7.



Kuva 7. Viivakaavio (virvoitusjuoma 2) ylitäytettyjen ja referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuuksien muutoksista normalisoituna 12 viikon seurantajaksoilla. Y-akselilla arvo 1 kuvaa ylitäytettyjen näytteiden korkeinta hiilidioksidipitoisuusarvoa. X-akselilla on aikajana, joka kuvaa pullon täyttämisestä kulunutta aikaa. Pisteiden viereen on merkitty hiilidioksidipitoisuuksien prosentuaaliset vähenevät verrattuna alkuperäisiin hiilidioksidipitoisuuksiin. Harmaa katkoviiva kuvaa virvoitusjuoman 2 hiilidioksidipitoisuuden raja-arvoa, joka on määritetty insinööriössä.

Viivakaaviosta voi huomata, että hiilidioksidin säilyvydessä ei ollut suurta eroa ylitäytettyjen ja referenssinäytteiden välillä. Ylitäytettyjen näytteiden

hiilidioksidipitoisuus pysyi insinööriyössä määritetyn virvoitusjuoman 2 raja-arvon sisällä laskennallisesti arvioituna 46 vuorokautta eli kuusi viikkoa ja neljä vuorokautta. Referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi laskennallisesti arvioituna kyseisen raja-arvon sisällä 40 vuorokautta eli viisi viikkoa ja viisi vuorokautta, eli ylitäytön avulla saatiin virvoitusjuoman 2 säilyvyysaikaa pidennettyä vain kuusi vuorokautta.

12 viikon seurantajaksolla ylitäytettyjen näytteiden hiilidioksidihäviö oli 37,5 %, ja referenssinäytteiden 38,5 % eli ylitäytetyissä näytteissä säilyi 1 % enemmän hiilidioksidia. Tämän 1 %:n hiilidioksidihäviöeron voi selittää teoriaosassa (luku 2.2.2) mainittu pinta-alan ja tilavuuden suhde, eli pullon ylitäytön avulla saatiin pinta-alan ja tilavuuden suhdetta hieman pienemmäksi, jolloin myös hiilidioksidiläpäisyalue pienentyi, eikä hiilidioksidia päässyt poistumaan pullosta niin paljoa. 0,33 litran PET-pulloon ei saatu suurempaa ylitäyttömäärää, mutta isommissa pulloissa suuremmalla ylitäyttömäärällä voitaisiin teorian mukaan saada isompi hiilidioksidihäviöero. [33, s. 367.] 12 viikon seurantajakson loputtua ylitäytettyjen näytteiden absoluuttinen hiilidioksidipitoisuus jäi 3,1 % suuremmaksi verrattuna referenssinäytteisiin, mutta ylitäytetyissä näytteissä oli jo testin alussa hieman korkeampi hiilidioksidipitoisuus.

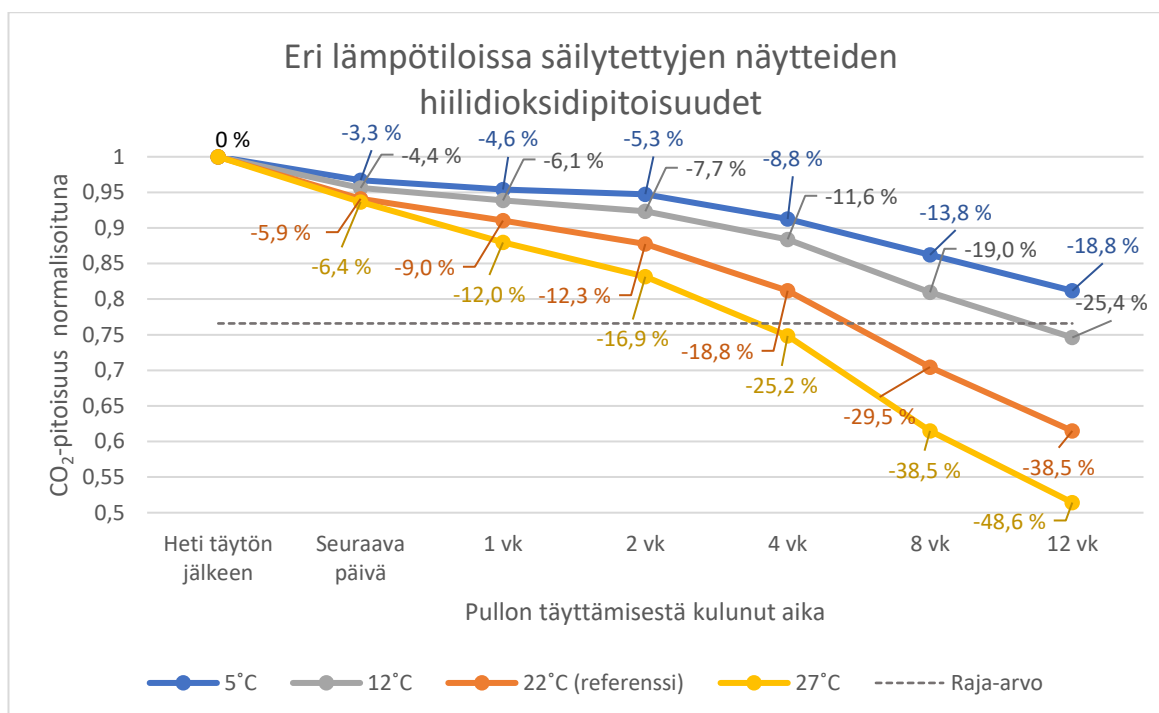
Hiilidioksidihäviö oli ylitäytetyillä ja referenssinäytteillä suurinta ensimmäisen seurantapäivän ja -viikon aikana, minkä jälkeen hiilidioksidin poistuminen pulloista hidastui. Tämän ilmiön selittää ylihiilihapotustestin tuloksissa mainittu kokonaispaine-eroteoria [28, s. 45–46]. Ensimmäisen viikon jälkeen ylitäytettyjen näytteiden hiilidioksidihäviö oli 7,4 % ja referenssinäytteiden 9,0 %. 4–8 seurantaviikon välillä molempien näytteiden hiilidioksidihäviö oli tasaantunut laskennallisesti arvioituna noin 2,7 %:iin viikossa, ja viimeisten 8–12 seurantaviikon aikana vastaavasti noin 2,3 %:iin viikossa.

Ylitäytettyjen näytteiden mittaustulosten keskihajonnat olivat 0,01–0,05 Vol. ja referenssinäytteiden 0,01–0,03 Vol. Mittausten keskihajonnat olivat siis tässäkin testissä pienet, joten mittausprosessia voidaan pitää tarkkana ja luotettavana,

mutta on kuitenkin otettava huomioon mahdollinen jo ylihiilihapotustestien tuloksissa mainittu mittausepävarmuus.

5.3 Säilytyslämpötilatestin tulokset

Säilytyslämpötilatesti onnistui suunnitellusti, ja virvoitusjuoman 2 näytettä saatiin säilytettyä neljässä eri lämpötilassa (5 °C, 12 °C, 22 °C ja 27 °C) koko 12 viikon seuranta-ajan. Myös tämän testin hiilidioksidipitoisuuden mittaustulokset käsiteltiin Microsoft Excel -ohjelmalla samalla tavalla kuin aikaisempien testien tulokset. Mittaustulokset normalisoitiin siten, että näytteiden korkein eli ensimmäinen testissä mitattu hiilidioksidipitoisuus sai arvon 1, ja muut tulokset sijoituivat prosentuaalisesti sen alle. Normalisoiduista tuloksista Excelillä piirretty viivakaavio on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Viivakaavio (virvoitusjuoma 2) eri lämpötiloissa säilytettyjen näytteiden hiilidioksidipitoisuuksien muutoksista normalisoituina 12 viikon seurantajaksoilla. Y-akselilla arvo 1 kuvaa näytteiden korkeinta hiilidioksidipitoisuusarvoa. X-akselilla on aikajana, joka kuvaa pullon täyttämistä kulunutta aikaa. Pisteiden viereen on merkitty hiilidioksidipitoisuuksien prosentuaaliset vähenemiset verrattuna alkuperäiseen hiilidioksidipitoisuuteen. Harmaa katkoviiva kuvaa virvoitusjuoman 2 hiilidioksidipitoisuuden raja-arvoa, joka on määritetty insinööriyössä.

Ainostaan 5 °C:n lämpötilassa säilytettyjen näytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi insinööriyössä määritetyn virvoitusjuoman 2 raja-arvon sisällä koko 12 viikon seuranta-ajan, ja se jäi vielä 6 % korkeammaksi kuin raja-arvo. Jos 5 °C:n näytteen hiilidioksidihäviö pysyisi samana, mitä se oli laskennallisesti arvioituna 12 viikon kohdalla eli noin 1,3 % viikossa, niin sen hiilidioksidipitoisuus olisi säilynyt raja-arvon sisällä vielä noin 32 vuorokautta eli neljä viikkoa ja neljä vuorokautta seuranta-ajan jälkeen. Kokonaisuudessaan 5 °C:n näyte olisi säilynyt raja-arvon sisällä 116 vuorokautta eli 16 viikkoa ja neljä vuorokautta. 12 °C:n lämpötilassa säilytettyjen näytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi kyseisen raja-arvon sisällä 76 vuorokautta eli kymmenen viikkoa ja kuusi vuorokautta. Referenssinäytteiden eli 22 °C:n lämpötilassa säilytettyjen näytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi raja-arvon sisällä 40 vuorokautta eli viisi viikkoa ja viisi vuorokautta. 27 °C:n lämpötilassa säilytettyjen näytteiden hiilidioksidipitoisuus pysyi raja-arvon sisällä huomattavasti lyhyimmän ajan eli vain 25 vuorokautta, mikä on kolme viikkoa ja neljä vuorokautta.

5 °C:n säilytyksessä virvoitusjuoman 2 säilyvyysaika saatiin pidennettyä laskennallisesti arvioituna 76 vuorokautta, ja 12 °C:n säilytyksessä säilyvyysaika saatiin pidennettyä 36 vuorokautta verrattuna referenssinäytteisiin. 27 °C:n säilytyksessä virvoitusjuoman 2 säilyvyysaika lyhentyi 15 vuorokautta verrattuna referenssinäytteisiin.

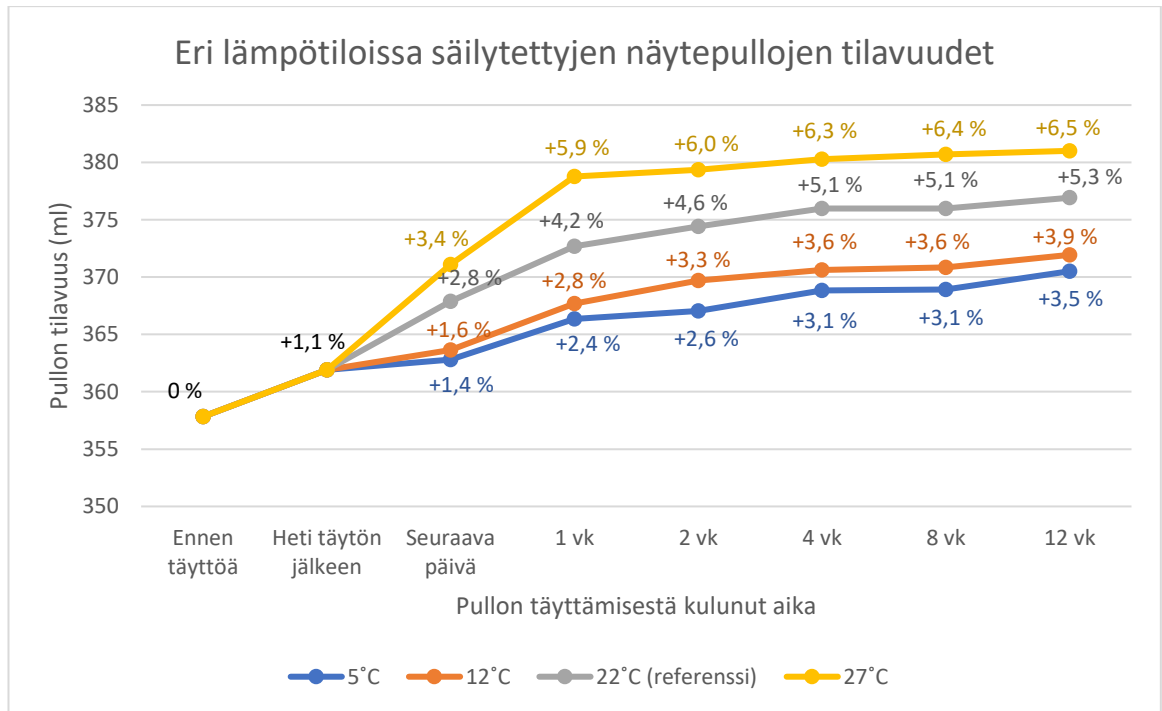
12 viikon seurantajaksolla hiilidioksidihäviöt olivat seuraavat eri lämpötiloissa: 5 °C:ssa 18,8 %, 12 °C:ssa 25,4 %, 22 °C:ssa 38,5 % ja 27 °C:ssa 48,6 %. Näytteissä, jotka säilytettiin 5 °C:ssa, säilyi 19,7 % enemmän hiilidioksidia kuin referenssinäytteissä, ja jopa 29,8 % enemmän kuin 27 °C:n näytteissä. Vastaavasti 12 °C:n näytteissä säilyi hiilidioksidia 13,1 % enemmän kuin referenssinäytteissä, kun taas 27 °C:n näytteissä hiilidioksidia poistui pullosta 10,1 % enemmän kuin referenssinäytteissä. Seurantajakson päätyttyä 5 °C:n näytteiden absoluuttinen hiilidioksidipitoisuus jäi 32,3 % korkeammaksi verrattuna referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuuteen. 12 °C:n näytteiden hiilidioksidipitoisuus jäi 21,6 % korkeammaksi verrattuna referenssinäytteisiin, ja 27 °C:n näytteiden hiilidioksidipitoisuus jäi 16,4 % matalammaksi kuin referenssinäytteiden.

Lämpötilatestin tulokset osoittavat, että hiilidioksidi säilyy virvoitusjuomissa paremmin, mitä viileämmässä lämpötilassa ne säilytetään. Tämä tieto on samassa linjassa teoriaosassa (luku 2.2.1) kerrotun tiedon kanssa, eli korkeammissa lämpötiloissa hiilidioksidin läpäisevyys on suurempaa, koska hiilidioksidimolekyylit liikkuvat nopeammin. Lisäksi korkeammat lämpötilat pehmentävät PET-pulloa, jolloin hiilidioksidimolekyylit pääsevät poistumaan helpommin pullon läpi ympäristöön. [28, s. 46, 49.] Hiilidioksidihäviöön vaikuttaa myös, että hiilidioksidin liukoisuus juomaan vähenee lämpötilan noustessa, jolloin hiilidioksidia poistuu enemmän juomasta [4].

Myös tässä testissä hiilidioksidihäviö oli kaikilla näytteillä suurinta ensimmäisen viikon aikana, jolloin hiilidioksidihäviöt olivat 5 °C:ssa 4,6 %, 12 °C:ssa 6,1 %, 22 °C:ssa 9,0 % ja 27 °C:ssa 12,0 %, ja tämän jälkeen hiilidioksidin poistuminen pulloista hidastui. Viimeisten 8–12 seurantaviikon aikana hiilidioksidihäviöt per viikko olivat laskennallisesti arvioituna seuraavat: 5 °C:ssa 1,3 %, 12 °C:ssa 1,6 %, 22 °C:ssa 2,3 % ja 27 °C:ssa 2,5 %. Hiilidioksidihäviön pienentyminen seurantajakson edetessä liittyy ylihiilihapotustestien tuloksissa käsiteltyyn kokonaispaine-eroteoriaan [28, s. 45–46].

Myös tässä testissä mittaustulosten keskihajonnat olivat pienet. 5 °C:n ja 12 °C:n näytteiden keskihajonnat olivat 0,01–0,04 Vol., ja 22 °C:n ja 27 °C:n näytteiden keskihajonnat olivat 0,01–0,03 Vol., joten mittausprosessia voidaan jälleen pitää tarkkana ja luotettavana, kuitenkin huomioiden mahdollinen jo edellisten testien tuloksissa mainittu mittausepävarmuus.

Säilytyslämpötilatestien tilavuusmittaustulokset koottiin myös Microsoft Excel-tiedostoon taulukkomuodossa. Mittauspäivinä tilavuudet mitattiin kolmesta rinnakkaisnäytteestä, ja näistä mittaustuloksista laskettiin keskiarvot millilitroina. Näiden keskiarvojen perusteella piirrettiin Excelissä viivakaavio, joka on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Viivakaavio (virvoitusjuoma 2) eri lämpötiloissa säilytettyjen 0,33 litran näytepullojen tilavuuksien muutoksista 12 viikon seurantajaksolla. Y-akselilla on pullon tilavuus millilitroina. X-akselilla on aikajana, joka kuvaa pullon täyttämistä kulunutta aikaa. Pisteiden viereen on merkitty tilavuuksien prosentuaaliset muutokset verrattuna alkuperäiseen tilavuuteen.

Virvoitusjuoman 2 näytepullojen tilavuuden kasvu oli suurinta ensimmäisen viikon aikana, jonka jälkeen turpoaminen tasaantui. 27 °C:ssa pullojen tilavuus kasvoi ensimmäisen seurantaviikon aikana 5,9 % alkuperäisestä tilavuudesta, 22 °C:ssa 4,2 %, 12 °C:ssa 2,8 % ja 5 °C:ssa 2,4 %. 2–12 seurantaviikon aikana 27 °C:ssa pullojen tilavuus kasvoi yhteensä vain 0,6 %, kun taas 22 °C:ssa, 12 °C:ssa ja 5 °C:ssa tilavuus kasvoi yhteensä 1,1 %.

Säilytyslämpötilatestin näytepullot turposivat eli niiden tilavuudet kasvoivat eniten korkeammissa lämpötiloissa. Tämä tulos on samassa linjassa teoriaosassa (luku 2) käsiteltyjen tietojen kanssa, missä todettiin, että virvoitusjuomapullon sisältö voi laajentua aiheuttaen pullon turpoamista, mikäli tuote pullotetaan lämpötilavalvotussa viileässä paikassa, ja tämän jälkeen tuote varastoidaan lämpimämmässä paikassa eli tapahtuu lämpölaajenemista [10]. Lisäksi pullon turpoamisella on vaikutusta hiilidioksidin häviämiseen, koska pullon laajentuminen

suurentaa pullon pinta-alan suhdetta tilavuuteen, jolloin hiilidioksidiläpäisyalue suurenee ja hiilidioksidia häviää enemmän pullosta [33, s. 367].

Tilavuusmittausten keskihajonnat olivat huomattavasti suuremmat kuin hiilidioksidimittausten keskihajonnat eli tilavuusmittaustulokset poikkesivat enemmän toisistaan. 5 °C:n näytteiden keskihajonnat olivat 0,04–0,59 ml, kun taas 12 °C:n näytteiden keskihajonnat olivat 0,04–0,99 ml. 22 °C:n näytteissä keskihajonnat olivat 0,20–1,30 ml ja 27 °C:n näytteissä 0,33–1,30 ml. Tilavuusmittaukset suoritettiin manuaalisesti eli näytepullot täytettiin käsin vesijohtovedellä, ja täyttömäärä katsottiin silmämääräisesti, minkä jälkeen pullot punnittiin. Tämän vuoksi tilavuusmittauksissa mittauserävarmuus on suurempaa kuin hiilidioksidimittauksissa, jotka suoritettiin automaattisella hiilidioksidimittauslaitteella.

5.4 Testien kustannukset

Kokeellisessa osiossa otettiin huomioon testeistä aiheutuvat kustannukset yleisellä tasolla, mikäli testien toteutustavat otettaisiin jatkossa käytäntöön yrityksessä. Juoman ylihiilihapotus ei tulisi lisäämään merkittävästi kustannuksia yritykselle, koska hiilidioksidin hinta on edullinen, ja lisäksi hiilidioksidikustannuksia alentaa yrityksessä talteen otetun hiilidioksidin uudelleenkäyttö. Sen sijaan ylitäyttö aiheuttaisi yritykselle huomattavasti suuremmat kustannukset verrattuna ylihiilihapotukseen, sillä juomasta aiheutuva kustannus on reilusti korkeampi kuin hiilidioksidista aiheutuva kustannus.

Lämpötilatestien kustannuksia ei pystytty määrittämään tässä työssä, koska ei ollut saatavilla tietoa, miten varastojen lämpötiloja voitaisiin säätää halutulle alueelle. Lisäksi ei ollut tietoa, miten tämä lämpötilasäätö vaikuttaisi energiakustannuksiin ja mitä uusia laitteita pitäisi hankkia. Tuotteiden säilyttäminen viileämmässä tilassa, kuten 5–12 °C:ssa, aiheuttaisi kuitenkin yritykselle erityisesti kesällä huomattavasti suuremmat kustannukset tarvittavan viilennyksen vuoksi.

5.5 Tulosten vertailu

Testien alussa virvoitusjuoman 2 referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuus oli 19 % suurempi kuin virvoitusjuoman 1 referenssinäytteiden hiilidioksidipitoisuus. Virvoitusjuoman 1 referenssinäytteiden hiilidioksidihäviö oli 37,8 % ja virvoitusjuoman 2 referenssinäytteiden hiilidioksidihäviö vastaavasti 38,5 %. Kokonaispaine-eroteorian (luku 2.2.1) perusteella olisi voinut ajatella, että virvoitusjuoman 2 hiilidioksidihäviö olisi ollut huomattavasti suurempi. Virvoitusjuomat 1 ja 2 oli kuitenkin pakattu erimuotoisiin pulloihin, joiden ominaisuudet erosivat toisistaan, mikä voi selittää eroa. Virvoitusjuomapullon 1 kaulailman tilavuus oli 30 ml ja virvoitusjuomapullon 2 vastaavasti 22 ml. Tämän vuoksi virvoitusjuomassa 1 pullon pinta-alan suhde tilavuuteen oli suurempi, jolloin myös hiilidioksidin läpäisyalue oli suurempi. Tämä voi olla yksi syy, mikä lisäsi hieman virvoitusjuoman 1 hiilidioksidihäviötä. Mahdollisesti kuitenkin suurempi vaikutus hiilidioksidin säilyvyyteen oli virvoitusjuomien sisältämällä eri ainesosilla, mutta näitä ainesosia ei otettu huomioon tässä työssä.

Insinööriyössä tehtyjen eri testimenetelmien avulla saatiin hiilidioksidin säilyvyyteen muutoksia. Taulukossa 1 on koottuna kaikkien testien näytteiden (virvoitusjuoma 1 ja virvoitusjuoma 2) säilyvyysaikojen muutokset vuorokausina. Säilyvyysajalla kuvataan, kuinka kauan juoman hiilidioksidipitoisuus pysyy insinööriyössä määritetyn raja-arvon sisällä.

Taulukko 1. Ylihiilihapotus-, ylitäyttö- ja säilytyslämpötilatestien näytteiden säilyvyysaikojen muutokset verrattuna referenssinäytteisiin. Virvoitusjuomatestinäytteiden viereen on merkitty suluissa, mille virvoitusjuomalle testi on tehty. Virvoitusjuoma 1 on lyhennetty VJ1 ja virvoitusjuoma 2 on lyhennetty VJ2.

Virvoitusjuomatestinäyte	Näytteen säilyvyysaika (vrk)	Referenssin säilyvyysaika (vrk)	Näytteen säilyvyysajan muutos verrattuna referenssiin (vrk)
Ylihiilihapotettu (VJ1)	67	56	+11
Ylitäytetty (VJ2)	46	40	+6
Säilytyslämpötila 5 °C (VJ2)	116	40	+76
Säilytyslämpötila 12 °C (VJ2)	76	40	+36
Säilytyslämpötila 27 °C (VJ2)	25	40	-15

Hiilidioksidin säilyvyyttä saatiin pidennettyä parhaiten säilytyslämpötilatestissä, mikä oli odotettavissa teoretian (luku 2.2.1) perusteella, mutta hiilidioksidin säilyvyysajan huomattava pidentyminen oli yllättävää. 5 °C:ssa säilytetyissä näytteissä hiilidioksidipitoisuus säilyi laskennallisesti arvioiden 76 vuorokautta pidempään, ja 12 °C:ssa säilytetyissä näytteissä 36 vuorokautta pidempään kuin referenssinäytteissä. Yritys voisi pidentää PET-pullotuotteiden hiilidioksidin säilymistä muuttamalla varastolämpötiloja viileämmäksi, mutta ensin täytyisi selvittää siitä aiheutuvat kustannukset, koska tässä työssä niitä ei pystytty määrittämään.

Toiseksi parhaiten hiilidioksidin säilyvyyttä saatiin pidennettyä ylihiilihapotustestissä, jossa ylihiilihapotetuissa näytteissä haluttu hiilidioksidipitoisuus säilyi 11 vuorokautta pidempään kuin referenssinäytteissä. Yritys voisi ottaa ylihiilihapotuksen käyttöön, mikäli tavoitteena olisi pidentää tuotteiden säilyvyysaikaa vain pari viikkoa. Toinen mahdollinen vaihtoehto yritykselle olisi ylihiilihapottaa matalahiilihapollisia juomia, joissa hiilidioksidin osapaine-erot pullon sisällä ja ympäristössä eivät kasvaisi niin suuriksi, ja hiilidioksidi voisi säilyä paremmin juomassa. Lisäksi matalahiilihapollista juomaa voitaisiin ylihiilihapottaa enemmän

verrattuna testissä ylihiilihapotettuun normaalihiilihapolliseen juomaan. Yrityksen tulisi ottaa huomioon, että ylihiilihapotuksessa hiilidioksidia kuluisi enemmän, mutta toisaalta hiilidioksidin kustannukset ovat pienet.

Ylitäytetyissä PET-pulloissa haluttu hiilidioksidipitoisuus pysyi näytteissä vain kuusi vuorokautta pidempään kuin referenssinäytteissä. Ylitäyttömäärä oli melko vähäinen, ja suuremmalla ylitäyttömäärällä voitaisiin saada merkityksellisempi ero hiilidioksidin säilyvyydessä. Yrityksen näkökulmasta ylitäyttö olisi teknisesti haastavaa toteuttaa täyttökoneen tämänhetkisillä asetuksilla, ja tulisikin selvittää, onko asetuksia ylipäänsä mahdollista muuttaa. Toisaalta ylitäytön kustannukset olisivat yritykselle huomattavasti korkeammat verrattuna esimerkiksi ylihiilihapotuksen kustannuksiin, minkä vuoksi ylitäyttö ei olisi yritykselle taloudellisesti niin kannattavaa.

6 Yhteenveto

Insinööriyössä tutkittiin hiilihapollisten virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyttä 0,33 litran PET-pulloissa. PET-muoviin pakattujen hiilihapotettujen tuotteiden säilyvyysaikaa rajoittaa suuri hiilidioksidihäviön määrä. Työssä saavutettiin pää tavoitteet eli saatiin selville hiilidioksidin vähentymiseen vaikuttavia mekanismeja sekä selvitettiin, millaisilla tavoilla voitaisiin pidentää hiilidioksidin säilyvyyttä PET-pullotuotteissa. Hiilidioksidia poistuu PET-pulloista pääasiassa kulkeutumalla mikroreikien ja huokosten läpi sekä aktivoitulla diffuusiolla, jossa hiilidioksidi yrittää tasoittaa osapaine-erot pullon sisäpuolella ja sen ympäristössä kulkeutumalla PET-pullon läpi.

PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa hiilidioksidi säilyy parhaiten viileämmässä lämpötiloissa, koska hiilidioksidimolekyylit eivät pääse liikkumaan viileässä yhtä nopeasti kuin korkeammassa lämpötiloissa. Lisäksi viileämmässä lämpötiloissa PET-muovi on jäykempää, mikä vaikeuttaa hiilidioksidimolekyylien läpäisyä muovin läpi. Alhaisemmissa lämpötiloissa myös hiilidioksidin liukoisuus nesteeseen kasvaa, mikä auttaa hiilidioksidin säilymistä virvoitusjuomassa.

Työssä saatiin myös selville, mistä voisi johtua, että 0,33 litran PET-pullojen hiilidioksidihäviö on suurempaa verrattuna isompiin PET-pulloihin. Pienissä pulloissa pakkauksen pinta-alan suhde tilavuuteen on suurempi, jolloin hiilidioksidin läpäisyalue ja sitä kautta myös hiilidioksidihäviö on suurempi kuin isommissa pulloissa. Hiilidioksidin vähentymistä voitaisiin pienentää paksuntamalla pullojen PET-muovia, mutta tämä toisi yritykselle lisää kustannuksia, eikä olisi tämän vuoksi taloudellisesti kannattavaa. Vaihtoehtoisesti pulloissa käytettävä PET-muovi voitaisiin pinnoittaa kalvolla, mutta pinnoitteiden käyttö voi olla haastavaa pullojen kierrätysprosesseille.

Insinööriyössä tutkittiin hiilidioksidin säilyvyyttä 0,33 litran PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa kolmen eri testin eli ylihiilihapotus-, ylitäyttö- ja säilytyslämpötilatestin avulla. Säilytyslämpötilatestissä saatiin pidennettyä 5 °C:n säilytyksessä virvoitusjuoman 2 säilyvyysaikaa laskennallisesti arvioituna 76 vuorokautta, ja 12 °C:n säilytyksessä 36 vuorokautta. Nämä olivat parhaimmat tulokset hiilidioksidin säilyvyysajan pidentämisessä. Ylihiilihapotustestissä saatiin pidennettyä virvoitusjuoman 1 säilyvyysaikaa 11 vuorokautta. Sen sijaan ylitäyttötestissä virvoitusjuoman 2 säilyvyysaika pidentyi lyhyimmän ajan eli vain kuusi vuorokautta.

Yritys voi käyttää insinööriyössä havaittuja tuloksia hiilidioksidin säilyvyyden pidentämiseen PET-pulloihin pakatuissa virvoitusjuomissa paremman kuluttajakokemuksen saavuttamiseksi sekä pohjana suunniteltaessa lisätestejä hiilidioksidin säilyvyydelle. Tulosten perusteella paras vaihtoehto PET-pulloihin pakattujen virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyden pidentämiseen olisi muuttaa varastolämpötiloja viileämmiksi. Yrityksen täytyisi kuitenkin ensin selvittää, mitkä olisivat varastolämpötilojen muuttamisen lisäkustannukset, ja olisiko se käytännössä mahdollista käytössä olevissa tiloissa. Ylihiilihapotus voisi olla hyvä vaihtoehto erityisesti matalahiilihapollisten virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyden pidentämiseen. Ylihiilihapotuksessa hiilidioksidia kuluisi enemmän, mutta hiilidioksidin hinta on alhainen, ja hintaa vähentää myös yrityksessä talteen otetun hiilidioksidin uudelleenkäyttö. Jatkossa olisi mielenkiintoista tutkia, kuinka paljon matalahiilihapollisten virvoitusjuomien hiilidioksidin säilyvyyttä ja sitä kautta

tuotteen säilyvyysaikaa saataisiin pidennettyä ylihiilihapotuksen avulla. Toisaalta voisi myös tutkia ylihiilihapotettujen näytteiden säilyttämistä viileämmässä lämpötilassa, jolloin saataisiin selville, miten ylihiilihapotus ja viileä säilytyslämpötila yhdessä vaikuttaisivat hiilidioksidin säilyvyyteen. Ylitäyttö ei olisi yritykselle kannattavaa, koska hiilidioksidin säilyvyysero ei ollut merkittävä verrattuna referenssinäytteisiin, ja ylitäytön kustannukset olisivat huomattavan paljon suuremmat.

Lähteet

- 1 Gonzalez Viejo, Claudia; Torrico, Damir; Dunshea, Frank & Fuentes, Sigfredo. 2019. Bubbles, Foam Formation, Stability and Consumer Perception of Carbonated Drinks: A Review of Current, New and Emerging Technologies for Rapid Assessment and Control. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- 2 Sinebrychoff lyhyesti. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://www.sinebrychoff.fi/yhtio/lyhyesti/>>. Luettu 4.12.2023.
- 3 Yhdessä kohti nollaa & edemmäs. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://www.sinebrychoff.fi/vastuu/tavoitteemme/>>. Luettu 4.12.2023.
- 4 Carbonated Beverage. 2022. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/carbonated-beverage>>. Luettu 15.12.2023.
- 5 Mikkola, Timo. 2022. Virvoitusjuomien myynti jatkaa kasvuaan. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://sinebrychoff-asiakas.fi/virvoitusjuomien-myynti-jatkaa-kasvuaan/>>. 21.10.2022. Luettu 5.12.2023.
- 6 Saarela, Anna-Maria; Hyvönen, Paula; Määttä, Sinikka & von Wright, Atte (toim.). 2010. Elintarvikeprosessit. 3. uudistettu painos. Kuopio: Savonia-ammattikorkeakoulu.
- 7 Virvoitusjuomat piristävät ja virkistävät. Verkkoaineisto. Panimo- ja virvoitusjuomateollisuusliitto. <<https://panimoliitto.fi/tutustu-meihin/jasenyriykset-ja-tuotteet/virvoitusjuomat/>>. Luettu 1.12.2023.
- 8 Hiilihapo – Mitä se on ja miten kuplat muodostuvat? Verkkoaineisto. Linde Gas. <https://www.linde-gas.fi/fi/news_ren/linde_stories/carbonic-acid-what-is-it-and-how-do-bubbles-form.html>. Luettu 1.12.2023.
- 9 Ijäs, Tuija; Saloniemi, Maisa; Repo, Tuukka & Välimäki, Arttu. 2019. Elintarvikkeet tunne ruokasi. Turku: Hygienia-konsultointi Välimäki.
- 10 McNally, Jack. 2019. Bloating – Causes and Correction. Verkkoaineisto. M-industrions. <https://mindustrions.com/wp-content/uploads/2019/05/M_Ind_bloating_whitepaper.pdf>. Luettu 8.12.2023.
- 11 Päiväysmerkinnät. 2023. Verkkoaineisto. Ruokavirasto. <<https://www.ruokavirasto.fi/elintarvikkeet/ohjeita-kuluttajille/pakkausmerkinnat/paivaysmerkinnat/>>. 13.9.2023. Luettu 14.12.2023.

- 12 Hiilidioksidi. 2022. Verkkoaineisto. Työterveyslaitos. <<https://ova.ttl.fi/hiilidioksidi>>. 25.5.2022. Luettu 16.10.2023.
- 13 Ashurst, Philip. 2005. Chemistry and Technology of Soft Drinks and Fruit Juices. Second Edition. Oxford: Blackwell Publisher.
- 14 Soli, Alan L. & Byrne, Robert H. 2002. CO₂ system hydration and dehydration kinetics and the equilibrium CO₂/H₂CO₃ ratio in aqueous NaCl solution. Marine Chemistry Vol. 78, s. 65–73.
- 15 Illera, A.E.; Sanz, M.T.; Beltrán, S. & Melgosa, R. 2018. High pressure CO₂ solubility in food model solutions and fruit juices. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0896844618303437?via%3Dihub>>. 20.8.2018. Luettu 16.12.2023.
- 16 Sander, R. 2015. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. Atmospheric Chemistry and Physics.
- 17 Laitinen, Risto & Toivonen, Jukka. 2007. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 17. painos. Helsinki: Otatieto.
- 18 Hakkarainen, Marjatta. 2001. Kemia. 3. painos. Jyväskylä: Opetushallitus.
- 19 Jones, Mark W.; Brett, Kaighley; Han, Nathaniel & Wyatt Alan. 2022. Hyperbaric Physics. Verkkoaineisto. National Library of Medicine. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK448104/>>. 26.9.2022. Luettu 15.12.2023.
- 20 Avishay, Dor M. & Tenny, Kevin M. 2023. Henry's Law. Verkkoaineisto. National Library of Medicine. <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK544301/>>. 29.1.2023. Luettu 15.12.2023.
- 21 Bengtsson, Lars. 2022. Physical Processes in Lakes. Lund: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- 22 Carbonation. 2022. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/carbonation>>. Luettu 15.11.2023.
- 23 Woikoski: Hiilidioksidi CO₂. Verkkoaineisto. Woikoski Oy. <<https://www.woikoski.fi/hitsaus/hitsauskaasut/hiilidioksidi.html>>. Luettu 16.10.2023.

- 24 Galanakis, Charis M. 2020. Trends in Non-alcoholic Beverages. Wien: Food Waste Recovery Group.
- 25 Halonen, Lauri. 2014. Miksi ravistaminen kuohuttaa limupulloa? Verkkoaineisto. LUMA-keskus Suomi. <<https://www.luma.fi/kysymykset/2014/03/03/miksi-ravistaminen-kuohuttaa-limupulloa/>>. 3.3.2014. Luettu 27.12.2023.
- 26 Weckström, Marja-Liisa. 2017. Kansainvälisellä asenteella, uutta pelkäämättä. Verkkoaineisto. Sinebrychoff. <<https://www.sinebrychoff.fi/newsroom/kansainvalisella-asenteella-uutta-pelkaamatta/>>. 5.5.2017. Luettu 20.12.2023.
- 27 CO2-talteenottojärjestelmän käyttö- ja huolto-ohjeet. Yrityksen sisäinen dokumentti. Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab.
- 28 Lehtinen, Liisa (toim.). 2021. Kestävä pakkaus. Helsinki: Suomen Pakkausyhdistys ry.
- 29 Järvi-Kääriäinen, Terhen & Ollila, Margareetta (toim.). 2007. Toimiva pakkaus. Helsinki: Tekijät ja Pakkausteknologia – PTR ry.
- 30 Robertson, G. L. 2016. The Stability and Shelf Life of Food. Second Edition. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition 2016, Pages 77–106.
- 31 Vähä-Nissi, Mika; Rautkoski, Hille & Kataja, Kirsi. 2020. Barrieerit suojaavat sisältöä. Verkkoaineisto. Suomen Pakkausyhdistys Ry. <https://www.pakkaus.com/wp-content/uploads/2020/06/Pakkaus_04_2020_termit.pdf>. Luettu 31.1.2024.
- 32 Shelf Life. 2022. Verkkoaineisto. ScienceDirect. <<https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/shelf-life>>. Luettu 31.1.2024.
- 33 Ashurst, P. 2016. The Stability and Shelf Life of Fruit Juices and Soft Drinks. Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition 2016, Pages 347-374.
- 34 Gnanasekharan, Vivek; Floros, John D. & Glacin, Jack R. 1997. Migration and Sorption Phenomena in Packaged Foods. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 37:6, 519-559.
- 35 Robertson, Gordon. 2012. Food Packaging: Principles and Practice. Third Edition. E-kirja. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group.

- 36 Van Dongen, Cees; Dvorak, Robert & Kosior, Ed. 2012. Design Guide for PET Bottle Recyclability. Verkkoaineisto. EFBW & Unesda. <<https://www.yumpu.com/en/document/read/10097334/coca-cola-pet-bottle-recyclability-design-guidelines-efbw->>. Luettu 11.12.2023.
- 37 Sipari, Ilpo. 2023. Operaattori, Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 13.11.2023.
- 38 Ristaniemi, Jari. 2023. Operaattori, Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 13.11.2023.
- 39 Hörkkö, Hanna. 2023. Prosessi-insinööri, Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 13.11.2023.
- 40 Virvoitusjuomaproessin vuokaaviot. 2022. Yrityksen sisäinen dokumentti. Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab.
- 41 Premix elements. Yrityksen sisäinen dokumentti. Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab.
- 42 Prosessikaavio. 2023. Yrityksen sisäinen dokumentti. Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab.
- 43 Försti, Elina. 2023. Täytön työnjohtaja, Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Henkilökohtainen työskentely 23.11.2023.
- 44 Gazdag, Ákos. 2023. Prosessi-insinööri, Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab, Kerava. Keskustelu 23.11.2023.
- 45 Portable dissolved CO2 meter: CarboQC. Verkkoaineisto. Anton Paar. <<https://www.anton-paar.com/fi-en/products/details/car-boqc/?sku=107626>>. Luettu 15.11.2023.
- 46 CarboQC CO2 principle. Yrityksen sisäinen dokumentti. Sinebrychoff Supply Company Oy & Oy Sinebrychoff Ab.
- 47 Seppänen, Raimo; Mannila, Leena; Kervinen, Martti; Parkkila, Irma; Kontinen, Pasi; Karkela, Lea & Yli-kokko, Tuomas. 2016. MAOL-taulukot. 1.–6. painos. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.