
HAPPAMUUDENSÄÄTÖ JA SÄILÖNTÄAINEIDEN KÄYTTÖ VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUKSESSA

Reaaliaikaisen pitoisuusmittauksen hankinta ja käyttöönotto



Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Visamäki, 11.5.2012

Riikka Hilonen

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
Hämeenlinna

Työn nimi Happamuudensäätö- ja säilöntäaineiden käyttö virvoitus-
juomien valmistuksessa – Reaaliaikaisen pitoisuusmittauk-
sen hankinta ja käyttöönotto

Tekijä Riikka Hilonen

Ohjaava opettaja Riitta-Leena Ryyränen

Hyväksytty _____._____.20____

Hyväksyjä

VISAMÄKI

Bio- ja elintarviketekniikka

Elintarviketekniikka

Tekijä

Riikka Hilonen

Vuosi 2012**Työn nimi**

Happamuudensäätö- ja säilöntäaineiden käyttö virvoitusjuomien valmistuksessa – Reaaliaikaisen pitoisuusmittauksen hankinta ja käyttöönotto

TIIVISTELMÄ

Happamuudensäätö- ja säilöntäaineita lisätään virvoitusjuomiin ja alkoholipitoisiin juomiin tuotteiden säilyvyyden takaamiseksi. Keskeisessä osassa ovat liuosten oikea pitoisuus ja annostelu tuotteeseen. Työn toimeksiantajalla: Sinebrychoff Oy Ab:n virvoitusjuomien valmistusosastolla happamuudensäätö- ja säilöntäaineina käytettävät sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuokset valmistetaan panostyyppisesti. Liuosten pitoisuuksien vaihteluihin reagoiminen on hidasta, koska liuoksen pitoisuus on monesti tiedossa vasta, kun liuosta on jo käytetty.

Työn tavoitteena oli löytää sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuostankkeihin reaaliaikainen pitoisuuden mittausjärjestelmä, ja ottaa se käyttöön. Työssä selvitettiin, onko halutunlaista mittausjärjestelmää markkinoilla ja millaisia tuloksia sillä saadaan laboratoriomenetelmän tuloksiin verrattuna. Työn teoria koostettiin alan kirjallisuudesta, muista julkaisuista ja lainsäädännöstä sekä Sinebrychoff Oy Ab:n ja K-Patents Oy:n materiaaleista. Käytetyt tutkimusmenetelmät pohjautuivat Sinebrychoff Oy Ab:n käytössä oleviin menetelmiin ja prosesseihin.

Mittausjärjestelmäksi löydettiin prosessirefraktometri. Prosessissa ainoastaan sitruunahappoliuostankissa mittaus toimi halutulla tavalla. Refraktometrin sijoituspaikka ei ollut muissa liuostankeissa toimiva. Refraktometrin antamat pitoisuudet olivat laboratorion analysoimiin pitoisuuksiin verrattuna oikeaa suuruusluokkaa. Ei kuitenkaan saatu riittävästi tuloksia, jotta niistä olisi voitu tehdä luotettavia johtopäätöksiä.

Jatkossa tulisi varmistaa refraktometrin toiminta prosessissa, tai mahdollisesti miettiä uutta sijoituspaikkaa. Pitoisuusmittaus tulisi tehdä prosessissa uudelleen luotettavien johtopäätösten tekemiseksi. Työn perusteella tilanne, jossa liuosten pitoisuuksien vaihteluihin pystyttäisiin reagoimaan nopeammin, ei näytä kuitenkaan mahdottomalta.

Avainsanat Virvoitusjuomat, happamuudensäätöaineet, säilöntäaineet, pitoisuusmittaus

Sivut

46 s + liitteet 7 s.

VISAMÄKI

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Food Engineering

Author

Riikka Hilonen

Year 2012

Subject of Bachelor's thesis

Acidity regulators and preservatives in soft drinks – The acquisition and introduction of real-time concentration measurement

ABSTRACT

Acidity regulators and preservatives are added to soft drinks and alcoholic beverages to guarantee the preservability of the products. This mainly includes the correct concentration of the solutions and dosage to the product. This thesis was commissioned by Sinebrychoff Oy Ab in Kerava. The citric acid, potassium sorbate and sodium benzoate solutions used as acidity regulators and preservatives are prepared in batches. The concentration of the batches varies, and it is slow to react because in most cases the concentration is known when the solution is already in use.

The aim of this thesis was to find a real-time concentration measurement system to citric acid, potassium sorbate and sodium benzoate solution tanks and take it in use. The aim was to study whether there is the desired kind of measurement system on the market, and what kind of results it can give compared to the laboratory method. The theory was collected from literature and legislation of the field and the material of Sinebrychoff Oy Ab and K-Patents Oy. The research method was based on existing methods and processes in Sinebrychoff Oy Ab.

A process refractometer was acquired as a real-time measurement system. The measurement functioned as desired only in the citric acid solution tank. In other solution tanks the installation location of the refractometer was not functional. The concentrations given by the refractometer were the correct size range compared to the laboratory results. However, there were not enough results collected in order to draw reliable conclusions.

In the future, the function of the refractometer should be ensured in the process, or possibly think about a new location. The concentration measurement should be done again in the process in order to draw reliable conclusions. Based on this thesis, a situation in which it could be faster to react to the variations of concentrations of solutions, does not seem impossible.

Keywords Soft drinks, acidity regulators, preservatives, concentration measurement

Pages 46 p + appendices 7 p.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	PANIMOSSA VALMISTETTAVAT VIRVOITUSJUOMAT JA ALKOHOLIPITOISET JUOMAT	3
2.1	Virvoitusjuomat.....	4
2.2	Alkoholipitoiset juomat.....	5
2.3	Raaka-aineet	5
3	VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUSPROSESSI.....	7
3.1	Veden käsittely.....	7
3.2	Perusmehun valmistus.....	7
3.3	Liuosten valmistus.....	8
3.4	Virvoitusjuoman valmistus	8
4	VIRVOITUSJUOMIEN MIKROBIOLOGISEN PILAANTUMINEN JA SEN AIHEUTTAMAT RISKIT	9
4.1	Virvoitusjuomien mikrobiologinen pilaantuminen	9
4.2	Alkoholipitoisten juomien mikrobiologinen pilaantuminen	10
5	HAPETTUMISENESTO-, HAPPAMUUDENSÄÄTÖ- JA SÄILÖNTÄAINEIDEN KÄYTTÖ VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUKSESSA	12
5.1	Hapettumisenestoaineet.....	12
5.2	Happamuudensäätöaineet.....	12
5.2.1	Sitruunahappo.....	13
5.3	Säilöntäaineet	14
5.3.1	Säilöntäaineiden ADI-arvo	14
5.3.2	Lisäainelainsäädäntö ja enimmäismäärärajoitukset	14
5.3.3	Kaliumsorbaatti	15
5.3.4	Natriumbentsoaatti	16
6	HAPPAMUUDENSÄÄTÖ- JA SÄILÖNTÄAINEIDEN TOIMINTAMEKANISMIT	17
6.1	Happovakio ja hapon pK _a -arvo	17
6.2	Mikrobien energiametabolia	18
6.3	Happamuudensäätöaineet ja pH:n vaikutus mikrobien kasvuun	20
6.4	Säilöntäaineiden toimintamekanismit	21
6.4.1	Kaliumsorbaatin vaikutus mikrobien kasvuun	21
6.4.2	Natriumbentsoaatin vaikutus mikrobien kasvuun	22
7	MITTAUSJÄRJESTELMÄN HANKINTA JA KÄYTTÖÖNOTTO VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUSOSASTOLLA.....	24
7.1	Nykyiset mittausmenetelmät	24
7.2	Mittausjärjestelmän valinta ja hankinta.....	24
7.3	Refraktometrin toimintaperiaate	26
7.4	Sijoituspaikan valinta ja käyttöönotto	28

7.5	Refraktometrin kalibrointi.....	29
7.6	Mittausten suorittaminen.....	34
7.7	Vertailu laboratoriomenetelmän kanssa.....	34
8	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	35
8.1	Sitruunahapon pitoisuusmittaus	35
8.2	Kaliumsorbaatin pitoisuusmittaus	38
8.3	Natriumbentsoaatin pitoisuusmittaus	40
8.4	Virheiden tarkastelu	43
8.5	Tulosten yhteenveto	43
9	POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET	44
	LÄHTEET	47

Liite 1	Mittaustulokset kalibrointikäyriä varten
Liite 2	Parametrit liuosten laskennallisten pitoisuuksien mukaan
Liite 3	Parametrit liuosten mitattujen pitoisuuksien mukaan

1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön aiheena ovat panimolla valmistettavissa virvoitusjuomissa ja muissa alkoholipitoisissa juomissa kuin oluessa käytettävät happamuudensäätö ja säilöntäaineet sekä niiden pitoisuuden reaaliaikainen mittaaminen prosessissa. Työ toteutetaan Oy Sinebrychoff Ab:n virvoitusjuomien valmistusosastolla. Tuotantolaitos sijaitsee Keravalla, ja siellä valmistetaan oluita, siidereitä, lonkeroita, virvoitusjuomia, energijuomia, hyvinvointijuomia sekä kivennäisvesiä. Virvoitusjuomien valmistusosastolla valmistetaan kaikki juomat oluita lukuun ottamatta.

Happamuudensäätöaineena käytettävä sitruunahappo- sekä säilöntäaineina käytettävät kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuokset valmistetaan panostyyppisesti, ja niitä annostellaan tankista valmistettavaan tuotteeseen tarvittava määrä. Yhtä valmistettua liuosta käytetään siis useampaan tuotteeseen. Jokaisesta valmistetusta erästä viedään näyte laboratorioon analysoitavaksi. Tämä toimintatapa koettiin hitaaksi ja prosessinohjauksen kannalta epävarmaksi, koska usein tulos on tiedossa vasta, kun liuosta oli jo käytetty. Työssä selvitettiin, voidaanko liuosten pitoisuuksia mitata prosessista reaaliaikaisesti.

Työ rajautui prosessin mukaan koskemaan ainoastaan sitruunahappo-, kaliumsorbaatti-, ja natriumbentsoaattiliuoksia. Muita liuoksia valmistetaan aina vain kuhunkin tuotteeseen tarvittava määrä, ja valmistettu liuos käytetään loppuun, joten niiden mittaaminen prosessista ei ole tarpeellista. Reaaliaikainen mittaaminen on ajankohtaista erityisesti riskien hallinnan kannalta. Jos esimerkiksi liuosta, jonka pitoisuus on liian laimea, annostellaan normaalisti tuotteeseen, mikrobiologisen pilaantumisen riski ja näin ollen myös taloudellisen tappion riski kasvaa.

Virvoitusjuomien ja alkoholipitoisten juomien valmistus ei ole kokonaan aseptinen prosessi, joten juomat altistuvat valmistuksen aikana monenlaisille mikrobeille. Virvoitusjuomien mikrobiologinen pilaantuminen johtaa juoman aistittavien ominaisuuksien, kuten maun, tuoksun ja ulkonäön muuttumiseen tai heikkenemiseen ja on näin ollen erittäin ei-toivottua. (Juvonen ym. 2010, 18.) Monien mikrobien kasvu saadaan pidettyä kurissa hyvillä tuotantotavoilla, mutta lisäksi tarvitaan muun muassa happamuudensäätö- ja säilöntäaineita tuotteen mikrobiologisen säilyvyyden varmistamiseksi. Säilyvyyden varmistamisessa keskeisessä osassa ovat liuosten oikea pitoisuus ja annostelu tuotteeseen.

Työn tavoitteena on löytää sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuostankkeihin reaaliaikainen pitoisuuden mittausjärjestelmä, ja ottaa se käyttöön. Työssä selvitetään, onko halutunlaista mittausjärjestelmää markkinoilla, mikä mittausjärjestelmän toimintaperiaate on, miten se on järkevin sijoittaa prosessiin ja millaisia tuloksia sillä saadaan laboratoriomenetelmän tuloksiin verrattuna.

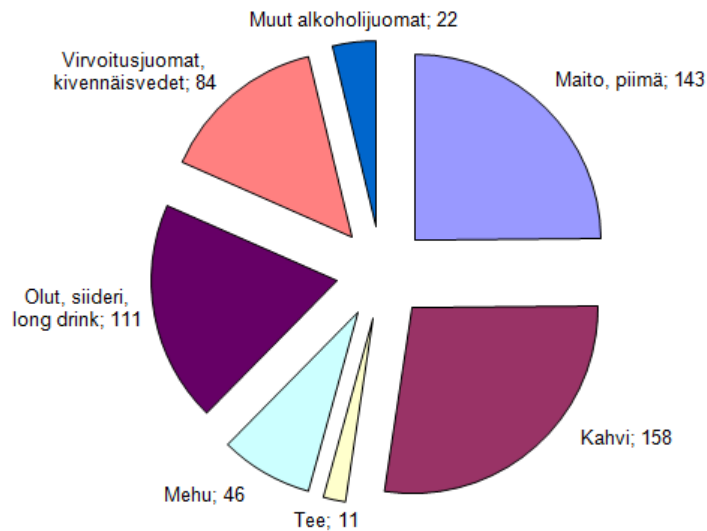
Työn teoriaosassa käsitellään panimoilla yleensä valmistettavat erilaiset virvoitusjuomat ja alkoholipitoiset juomat sekä niiden valmistuksessa käy-

tettävät raaka-aineet. Työssä käydään läpi lyhyesti virvoitusjuomien valmistusprosessi Sinebrychoff Oy Ab:n virvoitusjuomien valmistusosastolla. Enemmän paneudutaan mikrobitoiminnasta aiheutuvan pilaantumisen aiheuttamiin riskeihin tuotteessa, happamuudensäätö- ja säilöntäaineiden ominaisuuksiin ja käyttöön sekä niiden toimintamekanismeihin mikrobeja vastaan.

Kokeellisessa osassa käydään läpi mittausjärjestelmän valinta, hankinta ja käyttöönotto. Happopitoisuuksien mittaamista varten osastolle hankittiin PR-23 prosessirefraktometri. Työssä käsitellään refraktometrin kalibrointi sekä sillä saatujen tulosten vertailu laboratorion menetelmillä saatujen tulosten kanssa.

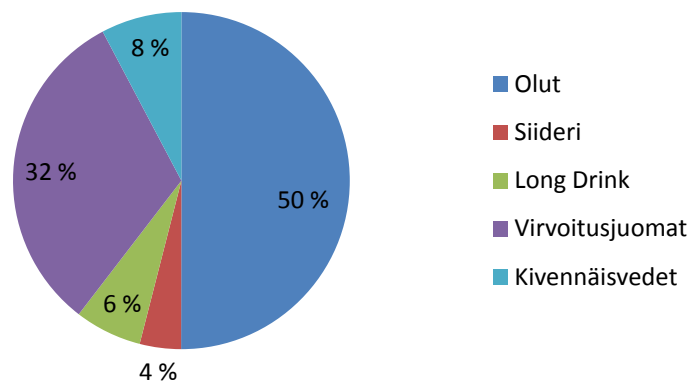
2 PANIMOSSA VALMISTETTAVAT VIRVOITUSJUOMAT JA ALKOHOLIPITOISET JUOMAT

Kaikista Suomessa teollisesti valmistetuista ja pakatuista juomista panimo- ja virvoitusjuomateollisuuden osuus oli vuonna 2009 runsas neljännes (kuvio 1) (Panimoliitto n.d.a).



Kuvio 1 Panimoliiton mukaan (n.d.a) vuonna 2009 jokainen suomalainen joi olutta, siideriä ja long drink -juomia yhteensä 111 litraa ja virvoitusjuomia ja kivennäisvesiä 84 litraa.

Kaikista panimolla valmistettavista juomista muiden juomien kuin oluen osuus tuotannosta oli vuonna 2010 puolet (kuvio 2). Tuotantoluvut eivät sisällä Panimo- ja virvoitusjuomateollisuusliiton ulkopuolisten toimijoiden lukuja. (Panimoliitto, n.d.b.)



Kuvio 2 Panimo- ja virvoitusjuomateollisuusliiton jäsenyritysten juomien tuotanto vuonna 2010. (Panimoliitto n.d.b) Oluen ja muiden juomien osuus jakautuu puoleen ja puoleen.

Suomalaisissa panimoissa valmistetaan oluen lisäksi siis myös monia muita juomia. Tässä kappaleessa on käsitelty panimoilla yleensä valmistettavat erilaiset virvoitusjuomat ja alkoholipitoiset juomat sekä niiden valmistuksessa käytettävät raaka-aineet.

2.1 Virvoitusjuomat

Virvoitusjuomille on hankala antaa yksiselitteistä määritelmää. Saleva-Sjöblomin (2005, 191) mukaan yleisesti hyväksytty määritelmä on se, että virvoitusjuoma on veteen pohjautuva makeutettu juoma, joka voi sisältää myös hedelmämehua, -uutteita, aromeja, happoja ja värejä. Usein virvoitusjuomat sisältävät hiilihappoa, mutta ne voivat olla myös hiilihapottomia eli still-juomia. Juvosen ym. (2010, 11) mukaan virvoitusjuomat ovat alkoholittomia hiilihapotettuja juomia, joiden pääraaka-aineena ovat perinteisesti vesi, makeutusaineet, aromit, hapot ja mehu.

Virvoitusjuomat ovat ryhmä monenlaisia juomia, ja niitä voidaankin jaotella usealla eri tavalla. Saleva-Sjöblomin (2005, 191) mukaan ulkonäön mukaan voidaan noudattaa seuraavaa jaottelua: hiilihapotetut juomat, hiilihapottomat juomat ja laimennettavat juomat. Kun taas koostumuksen mukaan virvoitusjuomat voidaan jaotella: kivennäisvesiin, mehua sisältäviin juomiin, hedelmien ja kasvien uutteita sisältäviin juomiin sekä emulsioihin ja aromiaineisiin perustuviin juomiin.

Juvosen ym. mukaan (2010, 11) virvoitusjuomia voidaan luokitella esimerkiksi sen perusteella, onko niissä käytetty sokeria vai muuta makeutusainetta tai onko juoma hiilihapotettu vai hiilihapoton still-juoma. Lisäksi virvoitusjuomia voidaan luokitella niiden mehupitoisuuden ja muiden pääraaka-aineiden kuin veden perusteella. Pääraaka-aineita voivat olla esimerkiksi hedelmät, mallas tai tee.

Erilaiset funktionaaliset virvoitusjuomat ovat tämän päivän trendi (Saleva-Sjöblom 2005, 195; Juvonen ym. 2010, 11). Funktionaaliselle elintarvikkeelle ei ole EU:ssa virallista määritelmää (Juvonen ym. 2010, 11). Yleisesti funktionaaliset elintarvikkeet ovat sellaisia elintarvikkeita, joilla on kliinisin kokein osoitettu olevan terveydelle edullisia vaikutuksia (Helsingin yliopisto, 2003). Toisaalta funktionaaliin virvoitusjuomiin ajatellaan usein sisältyvän myös kaikki ei-perinteiset virvoitusjuomat sekä sellaiset juomat, joihin on lisätty esimerkiksi vitamiineja ja mineraaleja tai muita ainesosia lisäarvon tuomiseksi, kuten urheiluvirvoitusjuomat, energiajuomat, hyvinvointijuomat ja muut terveyttä edistävät juomat (Juvonen ym. 2010, 11).

Kaksi suurinta makusegmenttiä virvoitusjuomamarkkinoilla ovat sitrushedelmäpohjaiset juomat ja kolajuomat, joista kummankin osuus kokonaisuusmarkkinoista on 40 % (Panimoliitto n.d.c).

2.2 Alkoholipitoiset juomat

Alkoholilain (1143/1994, 3 §) mukaan alkoholipitoisiksi juomiksi luetaan tuotteet, jotka sisältävät enemmän kuin 2,8 tilavuusprosenttia etyylialkoholia. Oluen lisäksi tärkeimpiä suomalaisissa panimoissa valmistettavia alkoholijuomia ovat siiderit ja long drinkit eli lonkerot. Siidereissä ja joissain lonkeroissa käytettävä alkoholi on käymisteitse valmistettua. Lonkeroita valmistetaan myös tislatasta alkoholista niin sanotusti gini-pohjaisina. (Juvonen ym. 2010, 12.)

Suurin vaikuttava tekijä Suomessa valmistettaviin alkoholijuomiin on lainsäädäntö. Se sallii ainoastaan käymisteitse valmistetun alle 4,7 tilavuusprosenttia etyylialkoholia sisältävien alkoholijuomien vähittäismyyntin. Tästä johtuen esimerkiksi panimolla valmistettavien gini-pohjaisten lonkeroiden myynti on sallittua ainoastaan Alkon kautta, kun taas käymisteitse valmistettuja lonkeroita saa myydä vähittäiskaupassa. (STMa 1994/1344, 14–15 §; Panimoliitto n.d.d)

Sosiaali- ja terveystieteiden ministeriön asetuksessa alkoholijuomista ja väkiviinasta (1994/1344, 1 §) siideri määritellään hedelmäviiniksi, joka on valmistettu tuoreista tai kuivatuista omenoista tai päärynöistä tai niistä valmistetuista täysmehuista taikka täysmehutiivisteistä ja jonka alkoholipitoisuus on enintään 8,5 tilavuusprosenttia. Siiderin alkoholin on siis oltava kokonaan käymisteitse valmistettua, jotta tuotetta saa kutsua siideriksi, ja lisäksi kuten aiemmin mainittiin, alkoholipitoisuuden tulee olla alle 4,7 tilavuusprosenttia, jotta tuotetta saa myydä vähittäiskaupassa. Tislattua alkoholin lisääminen siiderin on kielletty. (Panimoliitto n.d.e)

Suomessa teollisesti valmistettavat skandinaavistyylliset siiderit eroavat perinteisistä siidereistä valmistustavaltaan. Kun perinteiset siiderit käytetään suoraan omenamehusta, skandinaavisten siiderien valmistus aloitetaan valmistamalla niin sanottu käymispohja tai viinipohja, johon lisätään hiilidioksidi, mehu, makeuttajat sekä mahdolliset aromit ja värit.

2.3 Raaka-aineet

Alkoholia lukuun ottamatta sekä virvoitusjuomien, siiderien että lonkeroiden valmistuksessa käytettävät raaka-aineet ovat samantyyppisiä. Tärkein raaka-aine on vesi. Panimolla käytettävän veden laatuvaatimukset ovat samat kuin hyvän talousveden laatuvaatimukset (Saleva-Sjöblom 2005, 192; Juvonen ym. 2010, 13). Lisäksi vesi puhdistetaan erilaisin menetelmin, joista on kerrottu tarkemmin kappaleessa 3.1.

Perinteisesti juomien makeuttamiseen on käytetty sakkaroosia. Yleisesti käytössä olevia makeuttajia ovat myös fruktoosi sekä glukoosifruktoosisiirapit. Intensiivimakeuttajien suosio on kasvanut lighttuotteiden suosion kasvun myötä. Yleisimmin käytetyt intensiivimakeuttajat ovat aspartaami ja asesulfaami K sekä sukraloosi. Intensiivimakeuttajia voidaan käyttää yksinään tai yhdessä sokerin kanssa. (Saleva-Sjöblom 2005, 192; Juvonen ym. 2010, 13.)

Steviakasvin (*Stevia rebaudiana Bertoni*) lehtiutteesta valmistettujen stevioliglykosidien käyttö makeutusaineena sallittiin 2.12.2011 alkaen. (Evira, 2011). Stevioliglykosien käytön virvoitusjuomien makeuttajana ennustetaan yleistyvän.

Hedelmä- ja marjamehuja lisätään juomiin tuomaan makua, väriä, ravintoaineita ja bioaktiivisia yhdisteitä. Mehut ovat hyvä lähde monille ravintoaineille ja bioaktiivisille yhdisteille kuten sokereille, orgaanisille hapoille, fosfaateille, mineraaleille, vitamiineille, aminohapoille ja antioksidanteille. (Juvonen ym. 2010, 14.)

Hiilidioksidi tuo virvoitusjuomiin, siidereihin ja lonkeroihin niille ominaisen kuplivan koostumuksen sekä tyypillisen suutuntuman ja flavorin (Salleva-Sjöblom 2005, 193; Juvonen ym. 2010, 14). Hiilidioksidi vaikuttaa myös juoman pH-arvoon ja säilyvyyteen. Juoman pH-arvoon voidaan vaikuttaa myös happamuudensäätöaineilla. Happamuudensäätöaineita, erityisesti sitruunahappoa, on käsitelty kappaleessa 5.2.

Näiden lisäksi virvoitusjuomien, siiderien ja lonkeroiden valmistuksessa käytetään erilaisia lisäaineita kuten aromeja, värejä, hapettumisenestoaineita, säilöntäaineita, stabilointiaineita ja sakeuttamisaineita (Juvonen 2010, 14; Panimoliitto n.d.f). Lisäaineiden käytöstä säädetään 20.1.2009 voimaan tulleella Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksella (EY) N:o 1333/2008 sekä muutoksella (EU) N:o 238/2010. (Evira, 2010.) Säilöntäaineiden, erityisesti kaliumsorbaatin ja natriumbentsoaatin, käytöstä kerrotaan tarkemmin kappaleessa 5.3.

EU:ssa elintarvikkeiden lisäaineiden turvallisuutta arvioi Euroopan Elintarviketurvallisuusviranomainen EFSA (European Food Safety Authority). Lisäaineen on läpikäytävä turvallisuusarviointi, ennen kuin se hyväksytään käyttöön, ja elintarvikkeiden valmistuksessa saa käyttää vain hyväksytyjä lisäaineita. (Evira Lisäaineopas 2009, 10.)

3 VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUSPROSESSI

Sekä virvoitusjuomien että alkoholipitoisten juomien valmistusprosessi on Sinebrychoffilla periaatteeltaan alkoholia lukuun ottamatta samanlainen. Valmistusprosessin käsittelyssä on keskitytty liuosten valmistukseen, koska se on tämän työn kannalta olennaisin prosessivaihe.

3.1 Veden käsittely

Veden käsittely alkaa virvoitusjuomaosaston ulkopuolella kloorin lisäämisellä. Ensimmäiseksi vesi pumpataan automaattisten 10 µm verkkosuodattimien ja 1 µm patruunasuodattimien läpi. Tämän jälkeen ovat vuorossa ultrasuodatus ja nanosuodatus, joissa vesi pumpataan 0,002 µm ja 0,001 µm membraanien eli kalvojen läpi. Nanosuodatus poistaa vedestä orgaanista ainesta sekä jotain suoloja. Suodatettu vesi varastoidaan säiliössä. (Osmonics, 1999)

Virvoitusjuomien valmistusosastolla tuotevesi suodatetaan edelleen aktiivihiihliisuodattimien, UV-valon ja lopuksi 5 µm suodattimien läpi. Aktiivihiihliisuodattimilla poistetaan tuotevedestä kloori. UV-valolla ja suodatuksella varmistetaan veden mikrobiologinen puhtaus. (Osmonics, 1999)

Suodatuksen tavoitteita ovat:

- Sameus: < 0,5 NTU
- Mikrobiologinen puhtaus: < 25 pmy/ml
- Mauttomuus, värittömyys, hajuttomuus
- Varastoitavan suodatetun veden klooripitoisuus: 0,5-1 ppm vapaana kloorina
- Tuotevesi: klooriton
- Epäorgaaniset: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , Fe ja Al tasot säilyvät (Osmonics, 1999)

3.2 Perusmehun valmistus

Virvoitusjuomien ja alkoholipitoisten juomien valmistus alkaa perusmehun valmistamisella. Perusmehun valmistus perustuu resepteihin, joilla määritetään perusmehuun pumpattavan veden, sokerin ja muiden raaka-aineiden määrä. Valmistus on pitkälti automaattista; ohjelmisto hoitaa automaattiset annostelut ja ohjaa operaattoria suorittamaan manuaaliset toimenpiteet. Lopuksi perusmehua sekoitetaan reseptin määräämä aika.

Jotain perusmehuissa tarvittavia raaka-aineita valmistetaan tankkeihin valmiiksi, ja ohjelmisto suorittaa niiden annostelut reseptin tarpeen mukaan. Tällaisia aineita ovat muun muassa sitruunahappo, natriumbentsoaatti ja kaliumsorbaatti. Jotkin raaka-aineet valmistetaan aina kutakin perusmehua varten.

Perusmehua varten valmistetaan erilaisia liuoksia ja baaseja niiden omien reseptien mukaan. Baasit ovat nestemäisessä muodossa olevia maku-, väri- ja aromiaineita, kun taas liuokset valmistetaan pääasiassa jauhemaisista raaka-aineista veteen liuottamalla.

3.3 Liuosten valmistus

Myös liuosten valmistus perustuu resepteihin. Resepteillä määritellään liuokseen annosteltavan veden ja muiden raaka-aineiden määrä. Liuoksiin voidaan annostella kylmää ja kuumaa vettä automaattisesti sekä suorittaa manuaalisia annosteluja. Liuoksen valmistus aloitetaan valitsemalla liuoksen koodi, jolloin ohjelmisto hakee liuoksen reseptin, ja valitsemalla valmistettava määrä. Liuoksen valmistus käynnistetään, jolloin ohjelmisto suorittaa veden annostelun automaattisesti reseptin mukaan ja ohjaa operaattoria suorittamaan manuaalisen annostelun eli jauhemaisen raaka-aineen annostelun. Lopuksi liuosta sekoitetaan reseptin määräämä aika. Sekoituksen jälkeen ohjelmisto suorittaa veden syrjäytyksen liuoksella siirtolinjalle.

Sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuokset valmistetaan panostyyppisesti. Kaliumsorbaatti ja natriumbentsoaatti valmistetaan suoraan käyttötankkeihinsa. Sitruunahappo voidaan valmistaa suoraan käyttötankkiinsa tai suursäkistä erillisessä liuotustankissa ja siirtää sitten käyttötankkiinsa. Kun valmistettu erä on käytetty loppuun, tankki pestään, ja valmistetaan uusi erä. Jokaisesta valmistetusta erästä viedään näyte laboratorioon analysoitavaksi.

3.4 Virvoitusjuoman valmistus

Virvoitusjuoman valmistus tapahtuu mikserilaitteistolla. Mikserillä perusmehu sekoitetaan oikeassa sekoitussuhteessa veteen tai panimolta tulevaan alkoholipitoiseen juomaan ja hiilidioksidiin. Valmis juoma siirretään edelleen puskuritankkiin ja konesarjoille pullotettavaksi.

4 VIRVOITUSJUOMIEN MIKROBIOLOGISEN PILAANTUMINEN JA SEN AIHEUTTAMAT RISKIT

Virvoitusjuomien ja alkoholipitoisten juomien valmistus ei ole kokonaan aseptinen prosessi, joten juomat altistuvat valmistuksen aikana monenlaisille mikrobeille. Virvoitusjuomien mikrobiologinen pilaantuminen johtaa juoman aistittavien ominaisuuksien, kuten maun, tuoksun ja ulkonäön muuttumiseen tai heikkenemiseen ja on näin ollen erittäin ei-toivottua. (Juvonen ym. 2010, 18.) Tässä kappaleessa on käyty lyhyesti läpi yleisimmät virvoitusjuomia ja alkoholipitoisia juomia pilaavat mikrobit ja niiden tyypilliset vaikutuksen tuotteen ominaisuuksiin.

4.1 Virvoitusjuomien mikrobiologinen pilaantuminen

Pilaantumista tapahtuu, kun mikrobisolunäärä juomassa on riittävän korkea. Mikrobien on siis pystyttävä kasvamaan ja lisääntymään tuotteessa. Virvoitusjuomia pilaavien mikrobien on pystyttävä myös sietämään happamia, hiilidioksidipitoisia olosuhteita, jossa happea ja ravinteita ei ole jäljellä. Koska mikrobeilla on erilaiset kasvu ympäristövaatimukset, erilaisilla virvoitusjuomilla on yleensä erityyppiset pilaajamikrobit. Spesifisiä pilaajamikrobeja voi kasvaa tuotteissa, vaikka tuotanto olisi ollut hyvien tuotantotapojen mukaista, kun taas prosessihäiriöissä voi tuotteeseen päästä vähemmän erikoistuneita, opportunistisia lajeja. Myös uusien raaka-aineiden tai vakiintuneiden raaka-aineiden epätavanomainen käyttö saattaa antaa uusille pilaajamikrobeille kasvumahdollisuuden. (Juvonen ym. 2010, 18.)

Hiivat ovat tavallisimpia pilaajamikrobeja virvoitusjuomissa. Niitä esiintyy tyypillisesti panimoympäristössä ja monissa virvoitusjuomien raaka-aineissa. Ne sietävät hyvin hiilidioksidipitoisia ja happamia olosuhteita. Monet hiivat pystyvät kasvamaan pH:n ollessa 1,5–8,5 ja pH:n optimaalinen alue kasvuun on 3,0–6,5. Hiivojen aiheuttama pilaantuminen virvoitusjuomissa havaitaan usein käymisen aiheuttamina virhemakuina ja -hajuina sekä sameutena. Hiilidioksidin tuotto voi aiheuttaa pakkausten turpoamista ja jopa räjähtelyä. Hiivat voivat myös helpottaa muiden mikrobien kasvua hajottamalla säilöntäaineina käytettyjä heikkoja orgaanisia happoja. Koska hiiva tuottaa metaboliensa avulla etanolia, voi pilaantuneen virvoitusjuoman alkoholipitoisuus nousta yli sallitun rajan. (Juvonen ym. 2010, 19.)

Bakteereista maitohappobakteerit ovat tavallisimpia virvoitusjuomia pilaavia bakteereja. Ne pystyvät kasvamaan virvoitusjuomissa, koska ne sietävät hyvin matalaa pH-alueita ja happipitoisuutta. Maitohappobakteerit pääsevät panimoihin tyypillisesti raaka-aineiden, mehun komponenttien ja pakkausmateriaalien mukana. Maitohappobakteerit fermentoivat sokereita pääasiassa laktaatiksi. Riippuen lajista ja kasvuolosuhteista, sokerin hajottaminen voi johtaa joko etanolin, asetaatin, formaatin tai sukkinaiinin muodostumiseen. Jotkin maitohappobakteerit muodostavat diasetyyliä, jonka voimakas aromi ei ole toivottu virvoitusjuomissa. Lisäksi maitohappobakteerit voivat aiheuttaa tuotteelle pistävää makua, hiilidioksidin vähenemistä, ja lankamaista sameutta (ropiness). (Juvonen ym. 2010, 20–21.)

Raaka-aineet ja tuotteet voivat kontaminoitua myös homeitiöillä tai rihmastoilla. Kontaminaatio voi tapahtua raaka-aineena käytettävien hedelmien ja marjojen kasvun aikana, virvoitusjuoman raaka-aineena käytettävän mehuvalmisteen valmistuksen aikana tai lopullisen virvoitusjuoman valmistuksen aikana. Erityisesti raaka-aineet voivat kontaminoitua erilaisilla homeilla. Maaperää pidetään homeiden pääasiallisena alkuperänä sekä itiöitä muodostaville bakteereille että lämpöä kestäville homeille. Mitä lähempänä raaka-aineena käytettävä marja tai hedelmä on maan pintaa, sitä suurempi on pintakontaminaation mahdollisuus. Virvoitusjuomien valmistuksessa lämpöä kestävät homeet ovat pääasiallisia syitä sellaisten tuotteiden pilaantumislle, joiden raaka-aineena on käytetty lämpökäsiteltyjä hedelmäpohjaisia raaka-aineita. (Juvonen ym. 2010, 22–23.)

Raaka-aineiden lisäksi homeet voivat päästä panimoihin huonon prosessihygienian seurauksena tai kontaminoituneiden pakkausmateriaalien mukana. Toisin kuin hiivat ja bakteerit, homeet tarvitsevat kasvuunsa yleensä happea. Jotkin lajit voivat kuitenkin kasvaa matalissakin happipitoisuuksissa tai kokonaan anaerobisissa oloissa. Kuten hiivat, myös monet homeet sietävät matalaa pH:ta. Homeet voivat tuottaa entsyymejä, kuten pektinaaseja, jotka pilkkovat hedelmän rakennetta. Pektinaasien lisäksi homeet voivat tuottaa suuren määrän muita entsyymejä kuten lipaaseja, proteaaseja sekä hiilihydraatteja pilkkovia entsyymejä, jotka voivat aiheuttaa virhemakuja tai -hajuja. Homekontaminaatiosta voi aiheutua tuotteen värin muuttumista, allergeenien muodostumista tai jopa mykotoksiinien eli homeiden tuottamien myrkyllisten yhdisteiden muodostumista. (Juvonen ym. 2010, 23.)

4.2 Alkoholipitoisten juomien mikrobiologinen pilaantuminen

Panimoissa valmistettavat alkoholipitoiset juomat, eli siiderit ja lonkerot ovat tyypillisesti hyvin happamia (pH 2,4–3,5), voimakkaasti hiilihapotettuja, sisältävät alkoholia ja niissä on matala happipitoisuus. Tästä johtuen vain harvat mikrobit pystyvät niissä lisääntymään. Kuten virvoitusjuomisissa, suurimpia pilaajamikrobiryhmiä ovatkin hiivat ja maitohappobakteerit. Oluista pilaavista mikrobeista on laajoja katsauksia, kun taas muihin panimoilla valmistettavaan alkoholijuomiin liittyvistä mikrobiologisista riskeistä ei löytynyt tietoa, joten alkoholipitoisten juomien mikrobiologisen pilaantumisen käsittely perustuu niiden ominaisuuksiin ja valmistusprosessiin. (Juvonen ym. 2010, 24.)

Hiivat ovat todennäköisimpiä alkoholipitoisia tuotteita pilaavia mikrobeja panimolla. Ne voivat toimia happamissa ja anaerobisissa oloissa sekä näiden tuotteiden alkoholipitoisuuksissa. Lisäksi monet kannat sietävät säilöntäaineita, kuten siidereissä käytettyä natriumdisulfiittia. Perinteisissä siidereissä hiivojen kasvu voi näkyä mm. hiutalemaisena sameutena sekä virhemakuina, jotka johtuvat hiivan tuottamista korkeista asetaldehydi, asetoini tai fenoli pitoisuuksista. Jotkin kannat tuottavat runsaasti hiilidioksidia, mikä voi johtaa pullojen räjähtelyyn kasvaneesta paineesta johtuen. Hiivat voivat kasvaa siiderin valmistuksen kaikissa vaiheissa, mutta yleensä kontaminaatio tapahtuu pullotusvaiheessa. (Juvonen ym. 2010, 24–25)

Perinteisissä siidereissä asidofiiliset alkoholia sietävät maitohappobakteerit voivat kasvaa ja muodostaa virhemakua sekä alentaa alkoholisaantoa kaikissa valmistuksen vaiheissa. Maitohappobakteerit ovat myös potentiaalisia skandinaavisten siiderien pilaajia. Heterofermentatiiviset maitohappobakteerit voivat tuottaa etikkahappoa, joka suurissa pitoisuuksissa pilaa tuotteen maun. Ne voivat aiheuttaa tuotteeseen myös karvasta makua muuttamalla hiivan tuottamaa glyserolia 3-hydroksipropionaldehydiksi, joka voi muuttua kemiallisesti akroleiiniksi. Akroleiini muodostaa polyfenolien kanssa karvaan makuisia yhdisteitä. Jotkin maitohappobakteerit voivat muodostaa diasetyyliä, joka aiheuttaa voimaista virhemakua siidereissä jo 0,6 mg/l pitoisuuksissa. Monet maitohappobakteerit pystyvät muokkaamaan fenolisia yhdisteitä, mikä voi johtaa lääkemäisten virhemakujen muodostumiseen. Lankamainen sameus on myös yleinen maitohappobakteerien aiheuttama virhe siidereissä. (Juvonen ym. 2010, 25.)

5 HAPETTUMISENESTO-, HAPPAMUUDENSÄÄTÖ- JA SÄILÖNTÄAINEIDEN KÄYTTÖ VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUKSESSA

Hapettumisenesto-, happamuudensäätö- ja säilöntäaineet luetaan kaikki elintarvikelisiä aineisiin. Tämä tarkoittaa, että niitä koskee oma lainsäädäntö, ne ovat käyneet läpi turvallisuusarvioinnin, ja niiden käyttö voi olla rajoitettua. Kaikki EU:ssa sallitut elintarvikelisiä aineet on listattu ja merkitty niin sanotuin E-koodein. (Evira, Lisäaineopas 2009, 10)

Tässä kappaleessa on käyty läpi yleisimmät Suomessa virvoitusjuomien ja muiden panimotootteiden kuin oluen valmistuksessa käytettävät hapettumisenesto-, happamuudensäätö- ja säilöntäaineet. Tarkemmin on kerrottu tämän työn kannalta keskeisistä aineista eli sitruunahaposta, kaliumsorbatista ja natriumbentsoaatista.

5.1 Hapettumisenestoaineet

Hapettumisenestoaineet eli antioksidantit parantavat elintarvikkeiden säilyvyyttä. Ne suojaavat elintarviketta hapettumisen aiheuttamalta pilaantumiselta, kuten värin muuttumiselta ja vitamiinien hajoamiselta. Hapettuminen tapahtuu nopeammin, jos elintarvikkeessa on metalleja kuten rautaa tai kuparia. Kun metalleja sitovia aineita käytetään yhdessä hapettumisenestoaineiden kanssa, hapettumista estävä vaikutus tehostuu, ja hapettumisen estoainetta tarvitaan tällöin vähemmän. Tällaista lisäaineiden yhteisvaikutusta kutsutaan synergiaksi, ja yhteisvaikutuksen omaavaa lisäainetta synergistiseksi. Esimerkiksi sitruunahappo on synergistinen lisäaine metallinsitomiskykyä vuoksi. Sitruunahappoa ja monia näin vaikuttavia aineita käytetään elintarvikkeissa myös happamuudensäätöaineina tai muista lisäaineellisista syistä. (Evira, Lisäaineopas 2009, 30).

Virvoitusjuomien ja alkoholipitoisten juomien valmistuksessa hapettumisenestoaineena käytetään yleensä askorbiinihappoa, natriumdisulfiittia tai kaliumdisulfiittia. Virvoitusjuomissa käytettävää askorbiinihappoa eli C-vitamiinia esiintyy luontaisesti useimmissa tuoreissa hedelmissä ja vihanneksissa. Hapettumisenestoaineena käytetyllä askorbiinihapolla ei ole merkitystä vitamiinina. Sulfiitit luetaan säilöntäaineisiin, ja ne ovat tehokkaita bakteereja vastaan, mutta niillä on myös hapettumista estävä vaikutus. Sulfiitteja käytetään alkoholipitoisten juomien hapettumisenestoaineena. (Evira, Lisäaineopas 2009, 27, 31.)

5.2 Happamuudensäätöaineet

Happamuudensäätöaineita käyttämällä pyritään nimensä mukaisesti säätlemään elintarvikkeen happamuutta. Happamuudensäätöaineet voivat olla happoja tai emäksiä. (KTMA 752/2007, Liite 1a; Evira, Lisäaineopas 2009, 54.)

Virvoitusjuomien valmistuksessa happamuudensäätöaineilla vaikutetaan pääasiassa tuotteen säilyvyyteen ja makuun. Säilyvyyden parantuminen

perustuu tuotteen pH:n laskuun, jolloin mikrobien toiminta ja lisääntyminen hidastuvat (Evira, Lisäaineopas 2009, 54; Lücke 2003, 109). Lisäksi virvoitusjuomissa käytettävien säilöntäaineiden aktiivinen toiminta vaatii matalaa pH-aluetta, pH 2,5–6,5 (Belitz, Grosch, Schieberle 2004, 456–458; Coultate 2009, 371–373).

Virvoitusjuomissa käytetään happamuudensäätöaineena pääasiassa sitruunahappoa, ja sen suoloja kuten natriumsitraattia. Kolajuomissa käytetään usein happamuudensäätöaineena fosforihappoa, joka on elintarvikkeissa laajimmin käytetty epäorgaaninen happo. (Lindsay 2008, 692; Panimoliitto n.d.e.)

5.2.1 Sitruunahappo

Sitruunahappo ja sen suolat ovat synergistisiä happamuudensäätöaineita, jotka toimivat hapettumisenestoaineiden vaikutusta vahvistavasti sitomalla metalleja. Niitä esiintyy luontaisesti monissa elintarvikkeissa, erityisesti sitruushedelmissä. Sitruunahappoa valmistetaan bioteknisesti esimerkiksi melassista tai glukoosista homesienten, kuten *Aspergillus niger*, avulla. (Evira, Lisäaineopas 2009, 33; Beliz ym. 2004, 453–455)

Sitruunahappo (kuva 1) on tuoksuton, kidemäinen ja vahvasti happaman makuinen rae, ja se liukenee hyvin veteen (Xiamen JieJing Biology Technology Co.,Ltd 2007a). Sitruunahappoa käytetään virvoitusjuomien ja alkoholipitoisten juomien valmistuksessa pääasiassa happamuudensäätöaineena. Sitä käytetään myös yhdessä hapettumisenestoaineiden; askorbiinihapon, natriumdisulfiitin tai kaliumdisulfiitin kanssa. Sitruunahapon käytöllä ei ole enimmäismäärärajoituksia juomien valmistuksessa. (Evira, Lisäaineopas 2009, 33.)



Kuva 1 Sitruunahappo (Xiamen JieJing Biology Technology Co.,Ltd 2007a)

5.3 Säilöntäaineet

Säilöntäaineet ovat aineita, jotka pidentävät elintarvikkeiden säilyvyyttä suojelemalla niitä mikro-organismien aiheuttamalta pilaantumiselta ja/tai patogeenisten mikro-organismien kasvulta (Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1333/2008 Liite 1). Virvoitusjuomissa ja alkoholi-pitoisissa juomissa säilöntäaineina käytetään yleisesti kaliumsorbaattia ja natriumbentsoaattia.

Säilöntäaineina käytettyjen aineiden kirjo ei ole merkittävästi muuttunut viime aikoina. On vaikea löytää uusia yhdisteitä, joilla olisi laajempi biologinen aktiivisuus, merkityksetön toksisuus ja siedettävät kustannukset. (Belitz ym. 2004, 456.) Lisäksi säilöntäaineisiin kohdistuu vähän tutkimus- ja kehitystyötä, ja uusien säilöntäaineiden tulo markkinoille onkin erittäin epätodennäköistä (Komission päätös (EY) 493/2005).

Säilöntäaineiden käytössä tärkeitä asioita ovat säilöntäaineen toimintamekanismien ja säilöttävän tuotteen koostumuksen tunteminen, tuotteen säilyvyyden varmistaminen sekä säilöntäaineen turvallisen käytön ja käyttörajoitusten tunteminen. Joillekin säilöntäaineille on annettu ADI-arvot, jotka kuvaavat hyväksyttävää päivittäistä enimmäissaantia, ja joidenkin säilöntäaineiden käyttöä on rajoitettu lainsäädännöllä.

5.3.1 Säilöntäaineiden ADI-arvo

Säilöntäaineiden yhteydessä käytetään usein termiä ADI-arvo, joka tulee sanoista Acceptable Daily Intake. ADI-arvolla tarkoitetaan hyväksyttävää päivittäistä enimmäissaantia, ja se ilmoitetaan milligrammoina henkilön painokiloa kohti vuorokaudessa. (Evira, Lisäaineopas 2009, 10.)

Kaikkien elintarvikelisiä aineiden, mukaan lukien säilöntäaineet, on käytävä läpi turvallisuusarviointi ennen kuin ne hyväksytään käyttöön. EU:ssa elintarvikelisiä aineiden turvallisuutta arvioi EFSA (European Food Safety Authority) eli Euroopan Elintarviketurvallisuusviranomainen. Arvioinnissa käydään läpi tieteellinen tutkimusmateriaali, jossa kartoitetaan aineen mahdolliset haitalliset vaikutukset. (Evira, Lisäaineopas 2009, 10.)

Turvallisuusarvioinnin perusteella määritetään aineen hyväksyttävä päiväsaanti. Jos arvioinnissa huomataan kielteisiä vaikutuksia ihmisen terveydelle suurissa käyttömäärissä, lisäaineelle määritetään ADI-arvo. Jos kielteisiä vaikutuksia ei suurissakaan käyttömäärissä havaita, lisäaineelle ei anneta ADI-arvoa. (Evira, Lisäaineopas 2009, 10.)

5.3.2 Lisäainelainsäädäntö ja enimmäismäärärajoitukset

Lisäaineiden käytöstä, käytön ehdoista ja lisäaineiden käytön seurannasta säädetään 20.1.2009 voimaan tulleella Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksella (EY) N:o 1333/2008 sekä muutoksella (EU) N:o 238/2010. Uudet asetukset ovat kumonnet muun muassa Kauppa- ja teollisuusministeriön asetuksen elintarvikkeissa ja alkoholijuomissa käytettävistä

muista lisäaineista kuin makeutusaineista ja väreistä 752/2007. Sädöksen liitteet lisäaineiden yksityiskohtaista käyttöä koskien pysyvät kuitenkin toistaiseksi edelleen voimassa. (Evira, Lisäainelainsäädäntö, 2010.)

Kauppa ja teollisuusministeriön asetuksessa (752/2007 Liite 3) on annettu enimmäismäärärajoituksia sorbaateille ja bentsoaateille. Sorbaateilla tarkoitetaan sorbiinihappoa ja se suoloja kalium- ja kalsiumsorbaattia. Bentsoaateilla tarkoitetaan bentsoehappoa ja sen suoloja natrium-, kalium- ja kalsiumbentsoaattia.

Asetuksen (752/2007 Liite 3) mukaan alkoholittomiin maustettuihin juomiin saa lisätä sorbaatteja 300 mg/l ja bentsoaatteja 150 mg/l tai sorbaatteja ja bentsoaatteja yhdessä niin, että sorbaattien enimmäismäärä on 250 mg/l ja bentsoaattien 150 mg/l. Alkoholijuomiin, joiden alkoholipitoisuus on alle 15 tilavuusprosenttia saa lisätä sorbaatteja 200 mg/l tai bentsoaatteja 200 mg/l tai sorbaatteja ja bentsoaatteja yhdessä 400 mg/l.

Koska sekä kaliumsorbaatille että natriumbentsoaatille on määritelty ADI-arvot, ja niiden käytöllä on enimmäismäärärajoituksia, on niiden säilöntäaineina käytettävien liuoksien pitoisuuksien tunteminen erityisen tärkeää, jotta liuoksia osataan annostella valmistettavaan tuotteeseen oikea määrä.

5.3.3 Kaliumsorbaatti

Sorbaatit eli sorbiinihappo ja sen suolat kuten kaliumsorbaatti valmistetaan kemiallisesti. Sorbiinihappoa esiintyy luontaisesti esimerkiksi pihlajanmarjoissa. Happo ja sen suolat ovat tehokkaita hiivoja, homeita ja eräitä bakteereja vastaan erityisesti happamissa ja lievästi happamissa elintarvikkeissa. Sen käytöllä on enimmäismäärärajoituksia, ja sen ADI-arvo eli ylin hyväksyttävä päivittäinen saantimäärä on 25 mg/kg/vrk. (Evira, Lisäaineopas 2009, 26; Lindsay 2008, 707.)

Sorbiinihappo ja sen suolat ovat Länsi-Euroopassa eniten käytettyjä säilöntäaineita ja muodostavat säilöntäainealan merkittävimmän tuotesegmentin. Kaliumsorbaatti (kuva 2) on valkoinen, rakeinen ja liukenee hyvin veteen. Hyvän vesiliukoisuutensa vuoksi se on runsaasti vettä sisältävien tuotteiden pääasiallinen säilöntäaine. (Komission päätös (EY) 493/2005.)

Sorbiinihapon käytön etuna on, että se ei vaikuta säilöttävien tuotteiden tuoksuun ja makuun tavallisilla käyttömäärillään eli korkeintaan noin 0,3 % pitoisuuksilla. (Komission päätös (EY) 493/2005; Beliz ym. 2004, 458.) Sorbiinihapon aktiivisuus riippuu pH:sta, ja aktiivisuus lisääntyy pH:n laskiessa. Kuitenkin sen käyttö on mahdollista jopa pH:n ollessa 6,5, joka on huomattavasti korkeampi pH-alue, kuin esimerkiksi bentsoehapolla. (Beliz ym. 2004, 458; Lindsay 2008, 707.)



Kuva 2 Kaliumsorbaatti (Xiamen JieJing Biology Technology Co.,Ltd 2007b)

5.3.4 Natriumbentsoaatti

Bentsoaatit eli bentsoehappoa ja sen suolat kuten natriumbentsoaatti valmistetaan usein kemiallisesti. Niitä esiintyy luontaisesti marjoissa, erityisesti puolukoissa, karpaloissa ja lakoissa, luumuissa, kanelissa ja neilikassa. Happo ja sen suolat ovat tehokkaita hiivoja, homeita ja eräitä bakteereja vastaan happamissa elintarvikkeissa. Bentsoaattien käytöllä on enimmäismäärärajoituksia, ja sen ADI-arvo eli ylin hyväksyttävä päivittäinen saantimäärä on 5 mg/kg/vrk. (Evira, Lisäaineopas 2009, 26; Lindsay 2008, 711.)

Natriumbentsoaatti (kuva 3) on valkoinen ja rakenteeltaan jauhemainen tai rakeinen. Koska bentsoehappo on aktiivisin happamassa, alle pH-arvossa 4, sen käyttö rajoittuu lähinnä happamiin elintarvikkeisiin, joissa pH-arvo on välillä 2,5-4 (Coultrate 2009, 371).



Kuva 3 Natriumbentsoaatti (Fiwa International 2010)

6 HAPPAMUUDENSÄÄTÖ- JA SÄILÖNTÄAINEIDEN TOIMINTAMEKANISMIT

Happamuudensäätö- ja säilöntäaineita käytetään virvoitusjuomissa saman tavoitteen saavuttamiseksi - tuotteen säilyvyyden takaamiseksi. Ne ovat kaikki orgaanisia happoja tai orgaanisten happojen suoloja, mutta eroavat toisistaan toimintamekanismiensa perusteella. Mikro-organismien lisääntyminen perustuu niiden solujen aineenvaihdunnan toimintaan. Happamuudensäätö- ja säilöntäaineet vaikuttavat solujen aineenvaihduntaan eri tavoin.

6.1 Happovakio ja hapon pK_a -arvo

Happoja ja emäksiä luokitellaan muun muassa vahvuuden ja pitoisuuden perusteella. Vahvuus on tietyn hapon ominaisuus, kun taas pitoisuus liittyy aina liuokseen. Happoliuos on väkevä, jos liuenneen hapon pitoisuus on suuri, ja laimea, jos liuenneen hapon pitoisuus on pieni. Hapon vahvuus kuvaa sen kykyä luovuttaa protoneja eli H^+ -ioneja. Happo-emäs reaktioita kutsutaan protolyysi eli protoninsiirtoreaktioiksi. (Antila, Karppinen, Leskelä, Mölsä, Pohjakallio 2005, 133,135.)

Happo on vahva, jos sen molekyylit ovat laimeassa vesiliuoksessa lähes täydellisesti ioneiksi hajonneina eli dissosioituneina. Happo on heikko, jos vesiliuoksessa osa sen molekyyleistä dissosioituu ja osa säilyy kokonaisuina (kuva 4.). Orgaaniset hapot ovat heikkoja happoja eivätkä näin ollen dissosioitu vesiliuoksessa kokonaan. Niiden protolyysireaktiot tapahtuvat tasapainoreaktiona, jota voidaan kuvata tasapainovakioiden avulla. (Antila ym. 2005, 135–136.)



Kuva 4 Vahvan hapon HA molekyylit ovat vedessä täydellisesti dissosioituneina. Heikon hapon HB molekyyleistä suurin osa on vedessä dissosioitumattomina. (Zumdahl & Zumdahl 2007, 627)

Tasapainovakioita, jotka kuvaavat happojen protolyysireaktioita veden kanssa, kutsutaan happovakioiksi. Happovakioita kuvataan hapon K_a -arvoilla. Mitä pienempi vakion arvo on, sitä enemmän protolyysireaktion tasapaino on lähtöaineiden puolella, ja sitä heikommin happo protolysoituu. Happovakioiden arvo riippuu lämpötilasta. (Antila ym. 2005, 139.)

Hapon pK_a on happovakion negatiivinen kymmenkantainen logaritmi eli $pK_a = -\lg K_a$. pK_a -arvo kertoo kuinka suuressa määrin happo protolysoituu vedessä. Vesiliuoksen pH taas on H^+ -ionikonsentraation negatiivinen kymmenkantainen logaritmi, eli $pH = -\lg[H^+]$. Kun $pK_a = pH$ eli liuoksen pH on sama kuin hapon pK_a on hapon anionimuotoa ja dissosioitumatonta muotoa liuoksessa yhtä paljon. (Betts & Everis 2008, 198; Zumdahl & Zumdahl 2007, 631.)

6.2 Mikrobien energiametabolia

Solujen energiametabolian (kuva 5) tavoitteena on energialähdettä hajottamalla saada käyttöön energiaa ATP:n muodossa, pelkistysvoimaa NADH:n tai NADPH:n muodossa sekä rakennusaineita uusien yhdisteiden rakentamista varten. Entsyymit katalysoivat aineenvaihduntareaktioita ja käyttävät siihen syntynyttä energiaa ja pelkistysvoimaa. Yksinkertaisten solut koostuvat nukleiinihapoista, proteiineista, lipideistä, polysakkarideista sekä erilaisista pienmolekyyleistä. (Suominen 2002, 32.)

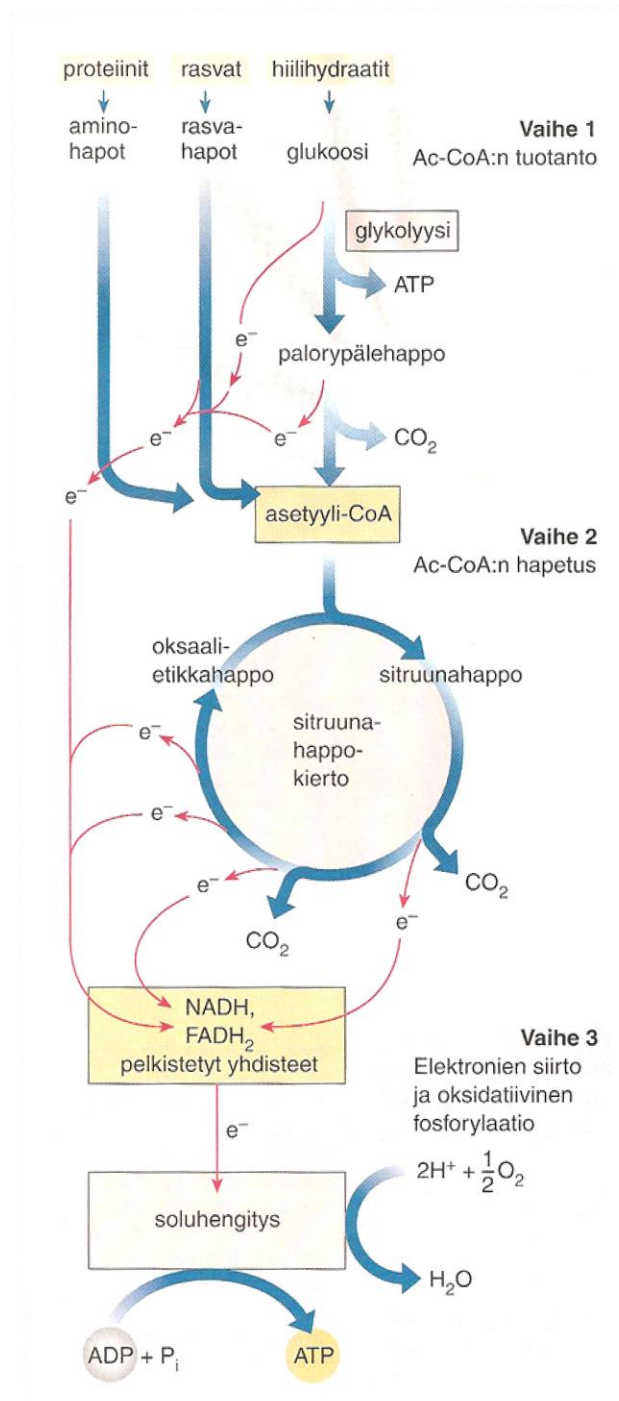
Elävillä soluilla on kahdentyyppisiä aineenvaihduntareaktioita. Kataboliset reaktiot hajottavat yhdisteitä sekä tuottavat energiaa, pelkistysvoimaa ja rakennusaineita solun käytettäväksi. Anabolisten reaktioiden avulla solu valmistaa kasvuun tarvittavia yhdisteitä. Tärkein katabolinen reaktiotie on glukoosin hajotus eli glykolyysi, kun taas tärkeimpiä anabolisten reaktioiden lopputuotteita ovat proteiinit, nukleiinihapot, hiilihydraatit ja lipidit. (Suominen 2002, 31.)

Mikrobien aineenvaihdunta voi tapahtua aerobisesti, hapen läsnä ollessa tai anaerobisesti, ilman happea. Aerobisissa oloissa katabolisissa reaktioissa saadaan enemmän kasvuun tarvittavaa energiaa kuin anaerobisissa oloissa. Anaerobisissa kataboliareaktioissa syntyy epätäydellisesti hajonneita lopputuotteita, esimerkiksi etanolikäymisessä etanolia, joita ei hapettomissa oloissa pystytä hajottamaan täydellisesti. (Suominen 2002, 31.)

Glukoosi on useimmille soluille tärkein energian lähde. Muut sokerit muutetaan joksikin glykolyysin välituotteeksi ennen hajotusta. Mikrobisolut voivat käyttää energialähteenä myös monia muita yhdisteitä, kuten rasvoja ja proteiineja. Ne hajotetaan ensin yksinkertaisiksi rasvahapoiksi ja aminohapoiksi sekä muutetaan glykolyysin tai sitruunahappokierron välituotteeksi ja saadaan näin energiametabolia käyttöön. (Suominen 2002, 34, 36.)

Sitruunahappokierrolla on kaksi tehtävää. Se syöttää välituotteita anabolisiin reaktioihin, ja siinä muodostunutta pelkistysvoimaa käytetään oksidatiivisen fosforylaation eli soluhengityksen reaktioissa ja samalla vapautuu energiaa. Anabolisissa reaktioista syntyy energiaa, pelkistysvoimaa

ja välituotteita käytetään solujen biosynteesireaktioihin ja kasvuun. (Suominen 2002, 34–36.)



Kuva 5 Solujen aerobisessa metaboliassa proteiinit, rasvat ja hiilihydraatit hajotetaan ensin yksinkertaisiksi sokereiksi, rasvahapoiksi ja aminohapoiksi (vaihe 1). Sitruunahappokierrossa (vaihe 2) solu tuottaa pelkistysvoimaa ja raaka-aineita anabolisiin reaktioihin. Oksidatiivisessa fosforylaatioissa (vaihe 3) eli soluhengityksessä solu tuottaa energiaa käyttöönsä ATP:n muodossa. (Suominen 2002, 34–36.)

6.3 Happamuudensäätöaineet ja pH:n vaikutus mikrobien kasvuun

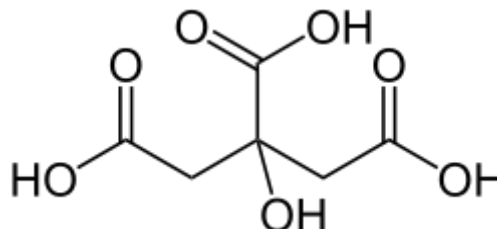
Kuten aiemmin todettiin, virvoitusjuomien valmistuksessa happamuudensäätöaineilla pyritään vaikuttamaan tuotteen säilyvyyteen ja makuun. Happamuudensäätöaineilla nostetaan tai lasketaan tuotteen pH:ta, jolloin säilyvyys paranee. Virvoitusjuomien valmistuksessa säilyvyyden parantuminen perustuu pH:n laskuun.

Kaikilla mikro-organismeilla on tietty ulkoinen pH-alue, jossa ne voivat kasvaa ja toimia. Bakteereilla tämä alue on yleensä pH:n ollessa välillä 4-8, kun taas hiivat ja homeet voivat kasvaa ja toimia jopa pH:n ollessa välillä 2-11. (Betts & Everis 2008, 197.) Bakteerien kasvua voidaan inhiboida riittävästi jo pelkällä pH:n laskulla, kun taas hiivojen ja homeiden kasvun inhibointiin tarvitaan usein spesifisiä antimikrobisia aineita eli säilöntäaineita.

Bettsin ja Everisin (2008, 197) mukaan jotkin mikro-organismit voidaan hyvinkin saada tuhottua pH:ta alentamalla. Jos mikrobit eivät tuhoudu, saadaan niiden kasvua kuitenkin inhiboitua, vaikka solut olisivatkin metabolisesti aktiivisia. Solu joutuu käyttämään huomattavan määrän energiaa solun sisäisen pH:n säilyttämiseen optimaalisena happamasta ympäristöstä huolimatta, eikä sillä näin ollen ole riittävästi energiaa käytettäväksi lisääntymiseen.

Myös Lücken (2003, 109) mukaan elintarvikkeen pH on tärkeä mikro-organismien kasvuun vaikuttava tekijä. Se vaikuttaa mikrobien energiamekaniikkaan sekä entsyymien aktiivisuuteen ja solun makromolekyylien stabiiliuteen.

Mikro-organismien kasvuun voidaan vaikuttaa sekä pH:ta nostamalla että alentamalla. Käytännössä kuitenkin harvat tuotteet ovat edelleen syömäkelpoisia pH:n ollessa yli 9, ja lisäksi tämä pH-alue sallii edelleen monien mikro-organismien kasvun. Tästä syystä mikro-organismien kasvua inhiboidaan yleensä pH:ta alentamalla, ja orgaaniset hapot ovatkin tärkeimpiä elintarvikkeiden säilyvyyden parantamiseen käytettyjä yhdisteitä. (Lücke 2003, 109.) Sitruunahappo (kuvio 3) on kolmenarvoinen, heikko orgaaninen happo.



Kuvio 3 Sitruunahapon rakennekaava. Orgaaniset hapot kuten sitruunahappo ovat tärkeimpiä elintarvikkeiden säilyvyyden parantamiseen käytettyjä yhdisteitä. (Lücke 2003, 109.)

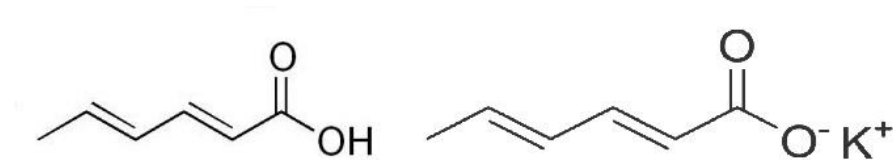
6.4 Säilöntäaineiden toimintamekanismit

Virvoitusjuomissa säilöntäaineita käytetään usein yhdessä happamuudensäätöaineiden kanssa, koska säilöntäaineet toimivat paremmin, kun säilötävän tuotteen pH on lähellä niiden pK_a -arvoa (Betts & Everis 2008, 201). Säilöntäaineita voidaan käyttää myös ilman happamuudensäätöaineita, jos tuotteen pH on saatu raaka-ainevalinnoilla säilöntäaineen toiminnalle riittävän matalaksi.

Virvoitusjuomien säilöntäaineina käytetään heikkojen orgaanisten happojen suoloja. Niiden käytöllä inhiboidaan pääasiassa hiivojen ja homeiden kasvua. Orgaanisten happojen vaikutus elintarvikkeissa oleviin mikro-organismeihin riippuu käytettävästä haposta, elintarvikkeen pH-arvosta sekä käytettävän hapon pK_a -arvosta ja niiden dissosioitumattoman muodon kyvystä tunkeutua mikrobin solukalvon läpi. (Belitz ym. 2004, 456; Lücke 2003, 109–110.)

6.4.1 Kaliumsorbaatin vaikutus mikrobien kasvuun

Kaliumsorbaatti on sorbiinihapon kaliumsuola (kuvio 4). Sorbiinihappo (2,4-heksadieeni-happo) on alifaattinen, suoraketjuinen karboksyylihappo, jonka hiiliketjussa on kaksi tyydyttymätöntä kaksoissidosta. Kaliumsorbaatissa sorbiinihapon karboksyyli-ryhmän vety on korvattu kaliumilla. Sorbiinihappo on aktiivinen ensisijaisesti hiivoja, homesieniä ja sienten kaltaisia mikro-organismeja, mutta myös bakteereja vastaan (Belitz ym. 2004, 458; Lindsay 2008, 707.)



Kuvio 4 Sorbiinihapon ja kaliumsorbaatin rakennekaavat. Sorbiinihappo (vasemmalla) on suoraketjuinen karboksyylihappo. Kaliumsorbaatissa (oikealla) sorbiinihapon karboksyyli-ryhmän vety on korvattu kaliumilla

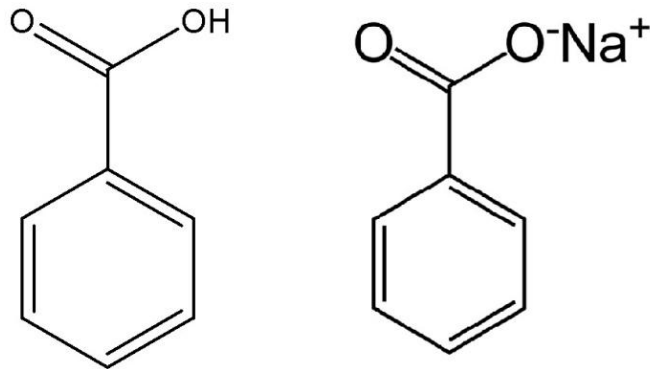
Sorbiinihapon homeiden kasvua inhiboiva vaikutus ilmenee homeiden kykenemättömyytenä käyttää aineenvaihdunnassaan sorbiinihapon ketjun α -tyydyttymätöntä kaksoissidosta eli ensimmäistä kaksoissidosta. On esitetty, että sorbiinihapon dieeni-rakenne häiritsee solun dehydrogenaasi-entsyymejä, jotka normaalisti hajottavat rasvahapot metabolian ensimmäisessä vaiheessa. (Lindsayn 2008, 707–708) Sorbaattien antimikrobinen aktiivisuus on selektiivistä; ne ovat tehokkaampia katalaasi positiivisia organismeja vastaan kuin katalaasi negatiivisia, ja tehokkaampia aérobeja vastaan kuin anaerobeja. (Betts & Everis 2008, 202.)

Sorbiinihapon aktiivisuus kasvaa pH:n laskiessa. Aktiivisuus on korkeimmillaan pH:n ollessa 3, jolloin dissosioitumatonta happoa on 98 %. Sen aktiivisuus säilyy kuitenkin jopa pH arvoon 6,5 asti, jolloin dissosioitu-

mattoman hapon määrä on vielä 1,8 %. Erityisesti dissosioitumaton happo on aktiivinen mikro-organismeja vastaan, mutta myös anionilla tätä aktiivisuutta on. (Belitz ym. 2004, 458; Betts & Everis 2008, 2020; Lindsay 2008, 707.)

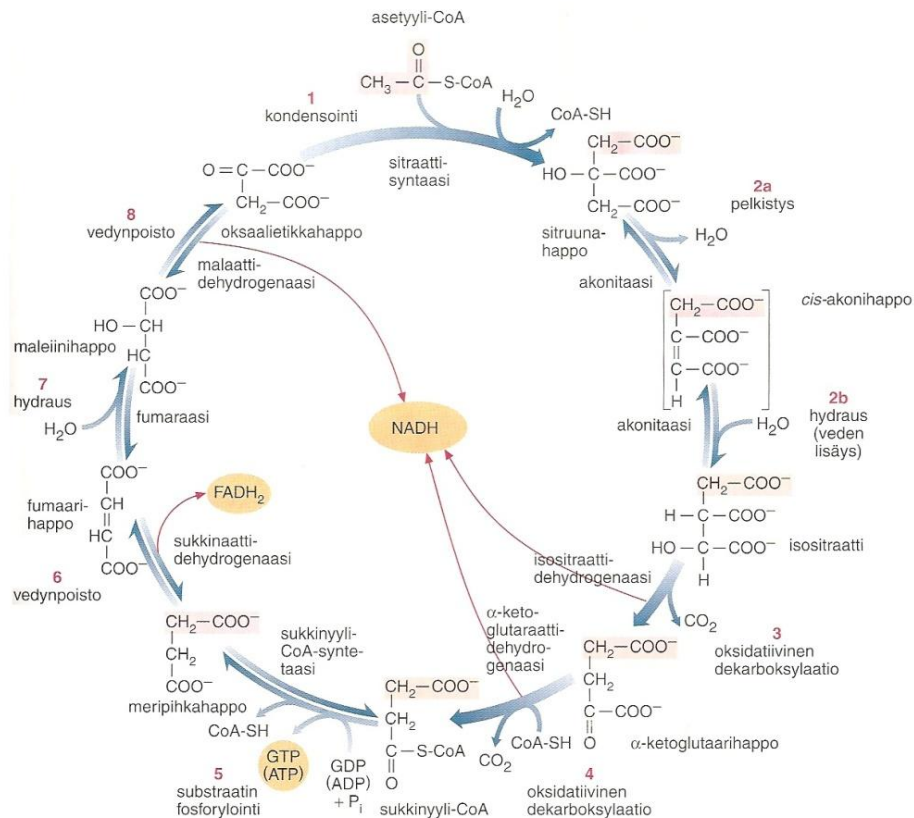
6.4.2 Natriumbentsoaatin vaikutus mikrobin kasvuun

Natriumbentsoaatti on bentsoehapon natriumsuola (kuvio 5). Bentsoehappo on rengasrakenteinen karboksyylihappo. Natriumbentsoaatissa karboksyyli­ryhmän vety on korvattu natriumilla. Natriumbentsoaatti on säilöntä­aineena yleisempi kuin bentsoehappo, koska se liukenee huomattavasti pa­remmin veteen. Bentsoehappo on aktiivinen ensisijaisesti hiivoja ja ho­meita, mutta myös bakteereja vastaan. (Belitz ym. 2004, 456; Coultate 2009, 371.)



Kuvio 5 Bentsoehapon ja natriumbentsoaatin rakennekaavat. Bentsoehappo (vasem­malla) on rengasrakenteinen karboksyylihappo. Natriumbentsoaatissa (oike­alla) karboksyyli­ryhmän vety on korvattu natriumilla.

Bentsoehapon aktiivisuus riippuu pH:sta, ja bentsoehappo on aktiivisin happamassa alle pH-arvossa 4. Vaikka nimenomaan dissosioitumaton happo on aktiivinen mikro-organismeja vastaan, kuten sorbiinihapolla, myös anionilla on aktiivisuutta. (Coultate 2009, 371)



Kuva 6 Sitruunahappokierto (Suominen 2002, 35). Bentsoehapon aktiivisuus säilöntäaineena perustuu sen inhiboivaan vaikutukseen α -ketoglutaatti dehydrogenaasiin (4) ja sukkiinyyli dehydrogenaasiin (6) (Belitz ym. 2004, 456; Coultate 2009, 371).

Bentsoehapon aktiivisuus säilöntäaineena perustuu sen inhiboivaan vaikutukseen sitruunahappokierron (kuva 6) entsyymeihin, α -ketoglutaatti dehydrogenaasiin ja sukkiinyyli dehydrogenaasiin sekä oksidatiivisen fosforylaation entsyymeihin. (Belitz ym. 2004, 456; Coultate 2009, 371.)

Lindsayn (2008, 711) mukaan protolysoituneen bentsoehapon lipofiilinen luonne todennäköisesti auttaa molekyyliä pääsemään solukalvoihin ja solun sisään. On osoitettu, että mikrobista riippuen, aktiivisuus voi ilmetä lukuisilla eri tavoilla, mukaan lukien protoneja liikuttavien voimien häirintänä ja metabolian avainentsyymien toiminnan inhiboimena.

7 MITTAUSJÄRJESTELMÄN HANKINTA JA KÄYTTÖÖNOTTO VIRVOITUSJUOMIEN VALMISTUSOSASTOLLA

Virvoitusjuomien valmistusosastolla sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuokset valmistetaan panos-tyyppisesti. Jokaisesta valmistuneesta erästä viedään näyte laboratorioon analysoitavaksi. Tällainen käytäntö on kuitenkin prosessinohjauksen kannalta hidaskäyttö, koska tulos on usein tiedossa vasta, kun liuosta on jo käytetty.

Tällä hetkellä käytössä olevaa pitoisuuksien analysointia haluttiin reaaliaikaisemmaksi, jotta liuosten pitoisuuksien muutoksiin pystyttäisiin reagoimaan nopeammin ja jotta tuloksia pystyttäisiin hyödyntämään paremmin prosessinohjauksessa. Erityisesti haluttiin varmistua, että liuosten pitoisuudet ovat joka kerta spesifikaatorajojen sisällä ja että annostelu on näin ollen oikea. Jos liuoksen pitoisuus on väärä, taloudellisen tappion riski kasvaa. Näistä syistä laboratoriomenetelmien tilalle lähdettiin etsimään reaaliaikaista mittausjärjestelmää, jolloin liuoksen pitoisuus olisi tiedossa heti liuoksen valmistuttua. Reaaliaikaisen mittauksen tulisi olla yhtä luotettava kuin laboratoriotulosten.

Työn tavoitteeksi asetettiin löytää sitruunahappo, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattitankkeihin reaaliaikainen mittausjärjestelmä ja ottaa se käyttöön. Luotettavuus laboratorioanalyysiin nähden suoritettiin vertailemalla uuden mittausjärjestelmän tuloksia laboratoriossa saatuihin tuloksiin.

7.1 Nykyiset mittausmenetelmät

Happamuudensäätö- ja säilöntäaineiden pitoisuuksien mittaaminen tehdään tällä hetkellä laboratoriossa. Jokaisesta valmistetusta erästä otetaan näyte, joka viedään laboratorioon analysoitavaksi. Sitruunahappo titrataan natriumhydroksidilla Mettler DL70 titraattorilla, ja kaliumsorbaatti ja natriumbentsoaatti määritetään HPLC:llä (High Performance Liquid Chromatography) eli nestekromatografisesti.

7.2 Mittausjärjestelmän valinta ja hankinta

Mittausjärjestelmän hankinta alkoi joulukuussa 2010 mahdollisten laite-toimittajien kartoittamisella. Tavoitteena oli selvittää, onko liuosten sitruunahappo-, bentsoehappo-, ja sorbiinihappopitoisuuksia mahdollista mitata reaaliaikaisesti, ja millaisia mittausjärjestelmiä on markkinoilla. Jos soveltuvaa reaaliaikaista mittausjärjestelmää ei markkinoilta löydy, toisena vaihtoehtona oli miettiä jonkin laboratorio pikamenetelmän hankintaa. Mittausjärjestelmää päätettiin tiedustella ensisijaisesti sellaisilta laite-toimittajilta, joista Sinebrychoffilla on entuudestaan kokemusta.

Yhteydenotosta Kontramiin saatiin prosessirefraktometreja valmistavan K-Patentsin yhteystiedot. Selvisi, että heidän valmistamallaan refraktometrillä pystyy mittaamaan haluamiamme liuoksia. Tapaaminen K-Patentsin edustajan kanssa järjestyi helmikuussa 2011. Tämän jälkeen selvitettiin,

onko kyseisiä refraktometreja mahdollisuus hankkia optimimäärä: kolme kappaletta eli kaikkien liuosten mittaukseen omansa.

Maaliskuussa selvisi, että investointi kolmen refraktometrin hankkimiseen on liian suuri. Tämän jälkeen tavoitteeksi asetettiin miettiä, miten refraktometri tulisi prosessiin sijoittaa, tai miten prosessia tai toimintatapoja tulisi muuttaa, jotta yhdellä anturilla olisi mahdollista mitata kaikkia liuoksia (kuva 7). Jos kaikkien liuosten mittaaminen yhdellä anturilla olisi mahdollista tai tarvittavat muutokset vaatisivat liian suuria investointeja, mietittäisiin, minkä liuoksen reaaliaikainen mittaaminen on riskien hallinnan ja tulevaisuuden kannalta tärkeintä.



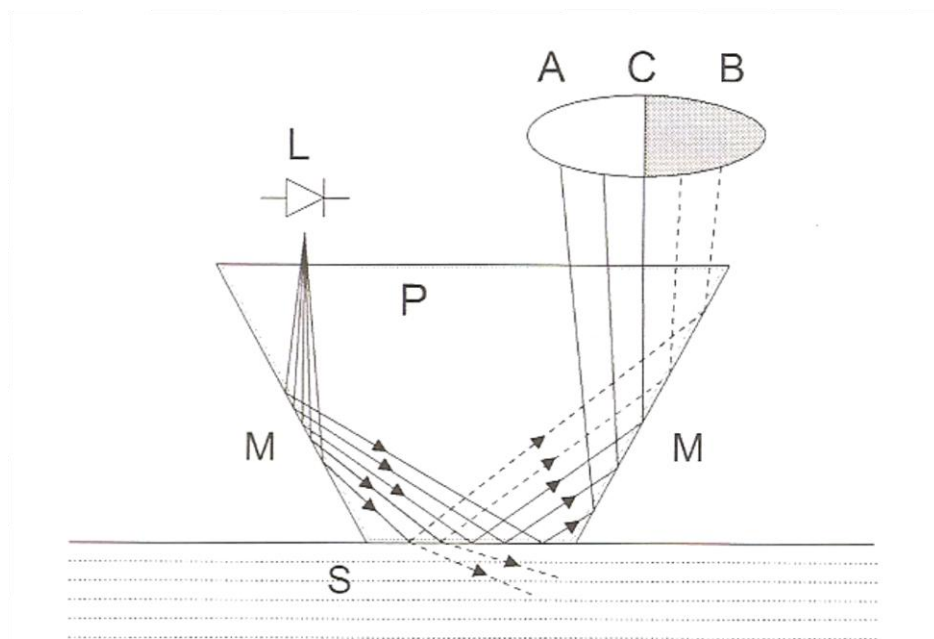
Kuva 7 Refraktometrin sijoituspaikkaa mietittiin sitruunahappo- ja säilöntäainetankkeihin, annostelulinjoihin ja siirtolinjoihin.

Maaliskuun lopulla päätettiin, että refraktometreja hankitaan osastolle yksi, jolla kesän aikana mitataan kaikkia liuoksia vuorotellen, ja suoritetaan vertailu laboratoriomenetelmien kanssa. Tämä ratkaisu säilyttää refraktometrin sijoituspaikan järkevänä eikä prosessi- tai toimintatapamuutoksia tarvita. Myös investoiminen uusiin refraktometreihin on mahdollista tulevaisuudessa, ja niiden käyttöönotto on nopeaa, koska mittauspaikat ovat jo valmiina sekä kalibrointi ja vertailu laboratoriomenetelmien kanssa on tehty.

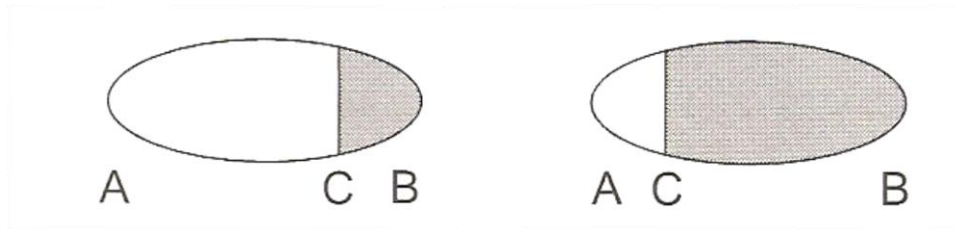
7.3 Refraktometrin toimintaperiaate

Osastolle hankittiin K-Patentsin PR-23-A prosessirefraktometri. Refraktometrin toiminta perustuu valon taitekertoimen mittaamiseen. Valonsäteen taitekerroin nestepinnassa on riippuvainen nesteeseen liuenneiden aineiden pitoisuuksista. Vaatimuksena taitekertoimeen perustuvassa mittauksessa on, että mitattava komponentti on liuenneena mitattavassa aineessa. (Kont-ram n.d.; Öster 2000.) Kuiva-aine partikkelit, kuplat, kiteet, kiintoaineet, väri tai lämpötilamuutokset eivät vaikuta mittaustulokseen (K-Patents n.d.) Lämpötila vaikuttaa taitekertoimeen, mutta lämpötilamuutokset otetaan huomioon refraktometrin jatkuvatoimisella lämpötilamittauksella. Refraktometrillä siis teoriassa pystyy mittaamaan sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuoksia.

Mittalaitteessa on prisma, joka on kosketuksessa nesteeseen. Valonsäteet heijastuvat nesteen ja prisman rajapinnasta, josta se mitataan digitaalisella anturilla. (Öster 2000.) Kulmasta riippuen, toiset säteet heijastuvat kokonaan ja toiset heijastuvat vain osittain valon taittuessa mitattavaan liuokseen. Säteistä muodostuu optinen kuva, johon kokonaan heijastuneet säteet muodostavat varjon ja taittuneet säteet valon alueen. Valon ja varjon rajapintaa vastaavaa kulmaa kutsutaan kokonaisheijastuksen kriittiseksi kulmaksi. Tämä kulma vastaa liuoksen taitekerrointa ja siten myös liuoksen pitoisuutta. (K-Patents 2010, 2.) Valonsäteiden heijastumisen periaate on esitetty kuvassa 8 ja esimerkit optisista kuvista kuvassa 9.

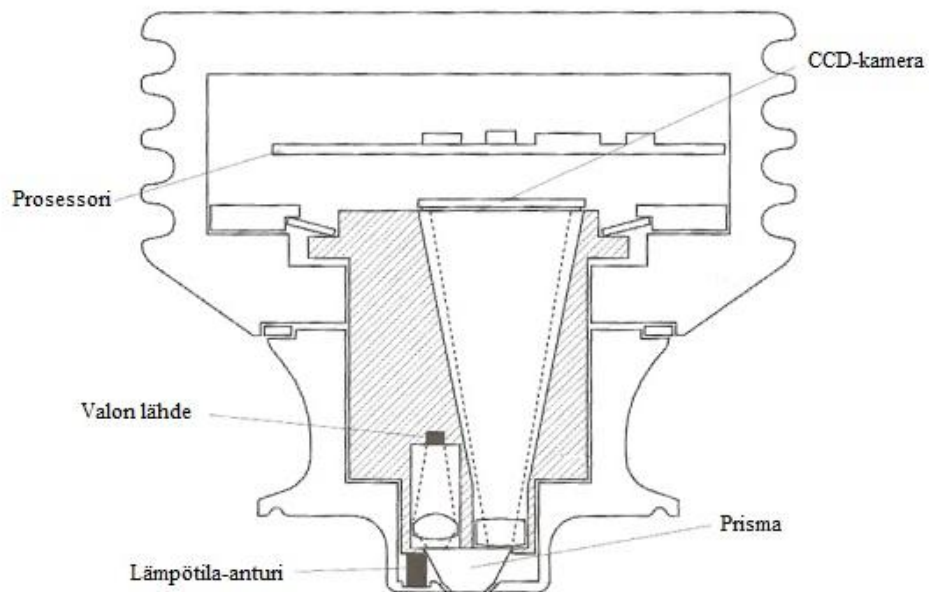


Kuva 8 Valonlähteestä (L) lähetetyt valonsäteet kohdistetaan prisman (P) ja mitattavan nesteen (S) rajapintaan. Prisman sivupinnat (M) taittavat valonsäteet niin, että ne osuvat rajapintaan eri kulmissa. Heijastuneet säteet muodostavat kuvan (ACB), jossa (C) on kokonaisheijastuksen kriittinen kulma. (K-Patents 2010, 2.)



Kuva 9 Vasemman puoleisessa kuviossa on esitetty matalaa pitoisuutta ja oikeanpuoleisessa korkeaa pitoisuutta vastaava optinen kuva. (K-Patents 2010, 2.)

Digitaalinen CCD kamera havaitsee optisen kuvan sekä valon ja varjon rajan. Kamerassa on valoherkkä CCD (Charge-Coupled Device) kenno, jonka avulla optinen kuva valon ja varjon rajasta muunnetaan sähköiseksi viestiksi, joka edelleen määritetään taitekertoimeksi n_D . Taitekerroin muunnetaan kalibrointikäyrän avulla halutuksi prosessisuureksi, tässä tapauksessa happopitoisuudeksi. (K-Patents 2010, 3.) Mittalaitteen tärkeimmät komponentit on esitetty kuvassa 10.



Kuva 10 Refraktometrin mittaus perustuu valon taitekertoimen mittaamiseen. Valon lähde (LED) lähettää valon säteet prismalle, josta ne heijastuvat CCD kameralle. CCD kamera havaitsee optisen kuvan ja muuntaa sen taitekertoimeksi. (K-Patents 2010, 3.)

7.4 Sijoituspaikan valinta ja käyttöönotto

Sijoituspaikka valittiin yhdessä virvoitusjuomien valmistusosaston ja prosessiautomaation työnjohdon kanssa. Refraktometri olisi ollut liian suuri asentaa suoraan tankkeihin, joten se päätettiin asentaa tankkien annostelulinjaan. Jokaiseen annostelulinjaan asennettiin oma mittauspaikka. Mittauspaikat sijoitettiin tankkien annostelulinjassa olevaan putkimutkaan, liuotustankkien ja siirtolinjan välille.



Kuva 11 Kaikkiin liuostankkeihin asennettiin mittauspaikat valmiiksi. Mittaus suoritettiin vuorotellen kaikista tankeista.

Tarjous yhdestä refraktometristä saatiin ja hyväksyttiin huhtikuun puolivälissä. K-Patentsin toimitusvaikeuksista johtuen refraktometri saatiin Sinebrychoffille vasta kesäkuussa. Anturi asennettiin paikalleen (kuva 11) kesä-heinäkuun taitteessa. Varsinainen mittaus päästiin aloittamaan elokuun alussa, kun myös ohjelmapuoli saatiin valmiiksi.

Koska antureita hankittiin vain yksi, oli mittaukset suoritettava prosessista vuorotellen. Tämä, käyttöönoton viivästyminen ja se, että mittaukset päästiin aloittamaan vasta kesäsesongin loppupuolella eli tuotannon jo vähennyttä, viivästyivät tulosten keräämistä tammikuuhun 2012.

7.5 Refraktometrin kalibrointi

Kun refraktometri toimitettiin Sinebrychoffille, oli siinä tehdasasetuksena brix-asetukset. Mittalaite siis mittasi taitekerrointa normaalisti, mutta muutti sen halutun sitruunahappopitoisuuden sijaan brixiksi eli liukoiseksi kuiva-aineeksi. Jotta mittalaite saatiin muuttamaan taitekerroin halutuiksi sitruunahappo-, sorbiinihappo- ja bentsoehappopitoisuuksiksi, oli mittalaitteelle syötettävä uudet kalibrointikäyrät. Koska refraktometriltä saatiin ulostulona vain brix, ei brix-tulosten muuttaminen jälkikäteen taitekertoimeksi ja sitä kautta sitruunahappopitoisuudeksi ollut enää mahdollista.

Kalibrointikäyriä varten valmistettiin kolme eri väkevyyksistä kalibrointiliuosta kustakin mitattavasta raaka-aineesta. Valmistettaviksi väkevyyksiksi valittiin kunkin liuoksen tavoite-, alaraja- ja ylärajapitoisuudet (taulukko 1).

Taulukko 1 Kalibrointiliuoksien valmistettaviksi väkevyyksiksi valittiin kunkin liuoksen tavoite-, alaraja- ja ylärajapitoisuudet, jotka saatiin suoraan spesifikaatioista.

	Alaraja	Tavoite	Yläaraja
Sitruunahappo (g/l)	580	610	640
Sorbiinihappo (mg/l)	122850	136500	150150
Bentsoehappo (mg/l)	166500	185000	203500

Aluksi tavoite-, alaraja- ja ylärajapitoisuudet muutettiin vastaaviksi prosentuaalisiksi pitoisuuksiksi tiedossa olevien tavoitepitoisuuksien ja niitä vastaavien prosentuaalisten pitoisuuksien mukaan (taulukko 2). Liuosten tavoitepitoisuuksia vastaavat prosentuaaliset pitoisuudet saatiin liuosresepteistä. Prosessissa pitoisuudet ilmoitetaan prosentuaalisina.

Taulukko 2 Liuosten tavoitepitoisuudet prosentteina saatiin liuosresepteistä ja vastaavista spesifikaation tavoite pitoisuuksista.

	Tavoite pitoisuus	Vastaava % -liuos
Sitruunahappo	610 g/l	50
Sorbiinihappo	136500 mg/l	16,5
Bentsoehappo	185000 mg/l	20

Kun käyttöön valmistetaan 50 prosenttinen sitruunahappoliuos, on sen tavoite sitruunahappopitoisuus siis 610 g/l. Vastaavasti valmistettaessa 16,5 prosenttinen sorbiinihappoliuos on sen tavoite sorbiinihappopitoisuus 136500 mg/l ja 20 prosenttinen bentsoehappoliuos on sen tavoite bentsoehappopitoisuus 185000 mg/l. Näiden lähtötietojen avulla laskettiin verrannolla vastaavat prosentuaaliset pitoisuudet myös ala- ja ylärajojen pitoisuuksille (taulukko 3).

Taulukko 3 Liuosten ala- ja ylärajapitoisuudet muutettiin tunnettujen tavoitepitoisuuksien avulla vastaaviksi prosentuaalisiksi pitoisuuksiksi.

Sitruunahappo	Tavoite pitoisuus (g/l)	Tavoite % -liuos
Alaraja	580	47,5
Tavoite	610	50
Ylärajaja	640	52,46

Sorbiinihappo	Tavoite pitoisuus (mg/l)	Tavoite % -liuos
Alaraja	122850	14,85
Tavoite	136500	16,5
Ylärajaja	150150	18,15

Bentsoehappo	Tavoite pitoisuus (mg/l)	Tavoite % -liuos
Alaraja	166500	18
Tavoite	185000	20
Ylärajaja	203500	22

Kalibrointiliuosten valmistamiseen käytettiin samoja raaka-aineita kuin prosessissakin, ja valmistamisen pohjana käytettiin prosessissa käytössä olevia liuosreseptejä. Taulukossa 3 esitettyjen prosentuaalisten tavoite pitoisuuksien ja taulukossa 4 esitettyjen liuosreseptien avulla laskettiin, kuinka paljon raaka-aineita tulee kuhunkin liuokseen punnita, jotta kustakin raaka-aineesta saadaan aikaiseksi kolme liuosta halutuissa pitoisuuksissa.

Taulukko 4 Virvoitusjuomien valmistuksessa 50 % sitruunahappoliuoksen, 16,5 % kaliumsorbaattiliuoksen ja 20 % natriumbentsoaattiliuoksen liuosresepteissä käytettävät raaka-ainemäärät.

Sitruunahappo (kg)	Vesi (kg)	Panoskoko (kg)
100	111	211
Kaliumsorbaatti (kg)	Vesi (kg)	Panoskoko (kg)
25	101,5	126,5
Natriumbentsoaatti (kg)	Vesi (kg)	Panoskoko (kg)
50	200	250

Esimerkiksi sitruunahapon valmistusreseptin mukaan lisäämällä 100 kg sitruunahappoa 111 kg:aan vettä saadaan 211 kg 50 % sitruunahappoliuosta. Valmistettavien liuosten koko vaihtelee, mutta liuosresepteissä raaka-aineiden suhteet ovat samat. Kalibrointiliuoksiin punnittavia määriä laskiessa oletettiin, että liuoksen pitoisuus muuttuu suoraan suhteessa lisättävän raaka-aineen määrään.

Kalibrointiliuokset valmistettiin 100 ml erissä. 100 ml:n vettä oletettiin painavan 100 g. Kalibrointiliuoksiin punnittavien raaka-aineiden määrät laskettiin verrannolla. Ensin laskettiin, kuinka paljon raaka-ainetta punnitaan liuokseen, jonka pitoisuudeksi halutaan tavoitepitoisuus. Tämä saatiin

liuosreseptistä (taulukko 4) Muuttamalla raaka-aineen ja veden määrä muodosta kg/kg muotoon g/100ml. Kun yhteen liuokseen punnittava määrä ja sitä vastaava pitoisuus tunnettiin, voitiin siitä laskea verrannolla myös muiden liuosten pitoisuuksiin tarvittavat määrät seuraavalla kaavalla:

$$\frac{\text{Punnittava määrä A (g/100 ml)}}{\text{Pitoisuus A (\%)/100 \%}} = \frac{\text{Punnittava määrä B (g/100 ml)}}{\text{Pitoisuus B (\%)/100 \%}}$$

Jossa punnittava määrä A on liuosreseptistä saatava raaka-aineen ja veden suhde muutettuna g/ 100 ml. Pitoisuus A on tätä vastaava tavoitepitoisuus prosentuaalisena pitoisuutena. Punnittava määrä B on tässä tapauksessa tuntematon liuokseen punnittava määrä, ja pitoisuus B tätä vastaava tunnettu pitoisuus. Esimerkiksi sitruunahapolla, jos halutaan tietää alarajapitoisuutta vastaavaan liuokseen punnittavan raaka-aineen määrä:

$$\frac{90,0901}{0,5} = \frac{x}{0,475} = 85,5856 \text{ g/ 100 ml}$$

Taulukossa 5 on esitetty kalibrointiliuoksiin punnittavat määrät sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoattiliuosten tavoite-, alaraja- ja ylärajapitoisuuksia vastaaville liuoksille.

Taulukko 5 Kalibrointiliuoksiin punnittavat määrät laskettiin liuoksen valmistusreseptistä ja tunnetuista prosentuaalisista pitoisuuksista verrannolla.

Sitruunahappo	Liuokseen punnittava määrä (g/100 ml)	Liuokseen punnittu määrä (g)	Tavoite %-liuos
1. Alaraja	85,5856	85,6590	47,5
2. Tavoite	90,0901	90,1040	50
3. Ylärajaja	94,5225	94,5490	52,46

Kaliumsorbaatti	Liuokseen punnittava määrä (g/100 ml)	Liuokseen punnittu määrä (g)	Tavoite %-liuos
1. Alaraja	22,1675	22,1785	14,85
2. Tavoite	24,6305	24,6326	16,5
3. Ylärajaja	27,0936	27,0923	18,15

Natriumbentsoatti	Liuokseen punnittava määrä (g/100 ml)	Liuokseen punnittu määrä (g)	Tavoite %-liuos
1. Alaraja	22,5000	22,5020	18
2. Tavoite	25,0000	25,0005	20
3. Ylärajaja	27,5000	27,5030	22

Kalibrointiliuokset valmistettiin punnitsemalla raaka-aineet ja liuottamalla ne tislattuun veteen 100 ml:ksi liuosta. Ennen mittausta kalibrointiliuosten annettiin olla vuorokausi samassa huoneenlämmössä refraktometrin kanssa, koska lämpötila vaikuttaa taitekertoimeen. Prosessissa refraktometri

mittaa liuoksen lämpötilaa jatkuvatoimisesti, ja lämpötila otetaan huomioon muutettaessa taitekerrointa pitoisuudeksi. Laboratorio olosuhteissa prismalla oleva neste ei ole kosketuksissa refraktometrin lämpötila-anturin kanssa, joten liuoksen lämpötila tulee olla sama kuin refraktometrin.

Kalibrointikäyriä varten mitattiin kutakin liuosta vastaava refraktometrin antama taitekerroin. Mittauksessa käytettiin samanlaista refraktometriä kuin prosessiin oli asennettu. Mittaus suoritettiin kaatamalla kutakin liuosta refraktometrin prismalle ja suorittamalla mittaus refraktometrin ohjeen mukaisesti.

Tulokset (Liite 1) toimitettiin K-Patentsille, joka toimitti kalibrointikäyrälle parametrin, jotka syötettiin refraktometrille. Ensimmäiset parametrin (Liite 2) laskettiin taitekertoimien ja niitä vastaavien liuosten laskennallisten pitoisuuksien mukaan ja syötettiin refraktometrille 9.9.2011.

Kalibrointiliuosten pitoisuudet analysoitiin laboratoriossa kappaleessa 7.1 esitetyillä menetelmillä. Analyysien tulokset on esitetty taulukossa 6. Tulokset (Liite 1) toimitettiin K-Patentsille, joka toimitti niistä ja aiemmista taitekerrointituloksista uudet parametrin (Liite 3). Uudet parametrin syötettiin refraktometrille 23.9.2011. Taulukossa 7 on esitetty analyysituloksista saadut pitoisuudet verrattuna laskennallisiin pitoisuuksiin.

Happamuudensäätö- ja säilöntäaineiden käyttö virvoitusjuomien valmistuksessa

Taulukko 6 Laboratorion analyysitulokset kalibrintiliuoksista. Kaikkien liuosten kolmesta pitoisuudesta tehtiin rinnakkaiset määrytykset. HPLC:ltä saadut pitoisuudet muutettiin kertoimilla 0,75 ja 0,85 vastaaviksi sorbiinihappo- ja bentsoehappopitoisuuksiksi.

Sitruunahappo (g/l)			keskiarvo
Siha 1	612,190	613,77	612,980
Siha 2	627,860	627,35	627,605
Siha 3	641,900	643,16	642,530

Kaliumsorbaatti (mg/l)			keskiarvo	*0,75 (sorbiinihappo)
Sorb 1	194930,690	194884,159	194907,425	146180,568
Sorb 2	220695,482	220467,162	220695,482	165521,612
Sorb 3	237704,915	237579,699	237704,915	178278,686

Natriumbentsoaatti (mg/l)			keskiarvo	*0,85 (bentsoehappo)
Bents 1	207551,840	207992,073	207551,840	176419,064
Bents 2	224749,732	223575,011	224162,372	190538,016
Bents 3	232136,391	233852,272	232136,391	197315,932

Taulukko 7 Kalibrintiliuosten analyysitulosten ja laskennallisten pitoisuuksien vertailu. Sitruunahapolla erotus vaihtelee 0,2-2,74 prosenttiyksikön välillä. Sorbiinihapolla laboratorion pitoisuudet ovat noin kolme prosenttiyksikköä suuremmat kuin laskennalliset pitoisuudet. Bentsoehapolla vaihtelua on noin 0,5-1 prosenttiyksikkö molempiin suuntiin.

VERTAILU					
Laboratorion	Laskennallinen	Erotus	Laboratorion	Laskennallinen	Erotus
Sitruunahappo					
g/l	g/l	g/l	%-pitoisuus	%-pitoisuus	%-yksikköä
612,980	580	32,980	50,24	47,50	2,74
627,605	610	17,605	51,44	50,00	1,44
642,530	640	2,530	52,66	52,46	0,20
Sorbiinihappo					
mg/l	mg/l	mg/l	%-pitoisuus	%-pitoisuus	%-yksikköä
146181	122850	23331	17,67	14,85	2,82
165522	136500	29022	20,01	16,50	3,51
178279	150150	28129	21,55	18,15	3,40
Bentsoehappo					
mg/l	mg/l	mg/l	%-pitoisuus	%-pitoisuus	%-yksikköä
176419	166500	9919	19,07	18,00	1,07
190538	185000	5538	20,60	20,00	0,60
197316	203500	-6184	21,33	22,00	-0,67

7.6 Mittausten suorittaminen

Mittaukset suoritettiin asentamalla refraktometri vuorotellen sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoattiliuostankkeihin I304, I305 ja I306. Mittauksen ajan tankkeihin valmistettiin liuoksia prosessin tarpeen mukaan. Kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoattiliuokset valmistettiin tavallista pienemmissä erissä, jotta tulokset saataisiin kerättyä mahdollisimman nopeasti. Jokaisesta valmistetusta liuoksesta vietiin näyte laboratorioon analysoitavaksi normaalin käytännön mukaisesti. Koska käyttöönotossa kului aikaa odotettua kauemmin, mittaukseen varattiin aikaa niin, että kustakin liuoksesta saataisiin kymmenen tulosta.

Refraktometrin antama pitoisuus saatiin mittauspisteiden keskiarvona valitulla ajanjaksolla. Ajanjakso mittauspisteille valittiin siten, että uusi liuos oli varmasti putkessa ja näin ollen refraktometri mittasi varmasti siis uuden valmistetun liuoksen pitoisuutta. Jos tankki oli pesty ennen uuden liuoksen valmistamista, valittiin vesisyrjäytyksen jälkeinen ajanjakso. Jos uusi liuos siirretään edellisen liuoksen päälle tai tehdään pesemättömään tankkiin, ohjelma ei tee veden syrjäytystä liuoksella siirtolinjalle, koska putkessa on edellinen liuos eikä vesi. Tässä tapauksessa valittiin sellainen ajanjakso, kun liuosta annostellaan seuraavan kerran, jotta varmistuttiin liuoksen vaihtumisesta putkessa.

Anturi oli sitruunahappoliuostankissa I306 4.8–8.9.2011, jonka aikana tankkiin valmistettiin yhteensä kymmenen liuosta. Koska ensimmäiset kalibrointikäyrien parametrit syötettiin refraktometriin vasta 9.9.2011, muunsi refraktometri koko sitruunahapon mittausajan taitekertoimen brixiksi alkuperäisten asetusten mukaan. Tästä johtuen sitruunahappotulosten vertailu suoritetaan refraktometrin antamiin brix-lukemiin.

Kaliumsorbaattiliuostankissa I304 anturi oli 9.9–4.10.2011, jonka aikana tankkiin valmistettiin yhdeksän liuosta. Koska ensimmäisen liuoksen valmistamisen aikaan refraktometrillä oli vielä brix-asetukset, ensimmäisen liuoksen tulokset jätetään vertailusta pois. Toisten kalibrointikäyrien parametrit syötettiin refraktometrille 23.9.2011. Kaliumsorbaatilla puolet tuloksista on siis laskennallisella ja puolet mittaukseen perustuvalla kalibroinnilla. Natriumbentsoattiliuostankissa I305 anturi oli 5.10.2011–31.1.2012, jonka aikana tankkiin valmistettiin kymmenen liuosta. Kaikki natriumbentsoatin tulokset on saatu refraktometriltä mittaukseen perustuvalla kalibroinnilla.

7.7 Vertailu laboratoriomenetelmän kanssa

Refraktometrillä saatuja tuloksia verrattiin liuoksista saatuihin laboratoriossa mitattuihin pitoisuuksiin. Koska kalibrointi saatiin kuntoon vasta, kun sitruunahapon mittaamiseen varattu aika ja puolet kaliumsorbaatin mittaamiseen varatusta ajasta oli jo käytetty, vertailu tehtiin vertaamalla refraktometriltä saatujen lukemien keskiarvoa analyysitulokseen muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi.

8 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Työn tavoitteena oli löytää sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuostankkeihin reaaliaikainen pitoisuuden mittausjärjestelmä, ja ottaa se käyttöön. Halutunlainen pitoisuuden mittausjärjestelmä löydettiin K-Patentsilta. Virvoitusjuomien valmistusosastolle hankittiin PR-23-A prosessirefraktometri, jonka toiminta perustuu valon taitekertoimen mittaamiseen. Mittauspaikat sijoitettiin liuostankkien annosteluputkiin, ja refraktometrille suoritettiin kalibrointi kaikilla kolmella mitattavalla liuoksella.

Refraktometrin toimintaa testattiin suoraan prosessissa 4.8.2011–31.1.2012. Sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuokset mitattiin vuorotellen. Sitruunahaposta saatiin kymmenen, kaliumsorbaattista kahdeksan ja natriumbentsoaatista seitsemän refraktometrin näyttämää pitoisuutta sekä analyysitulosta, joita verrattiin keskenään. Tuloksia jäi puuttumaan alkuun kalibroinnin vuoksi, refraktometrin vaihdon liuostankista toiseen yhteydessä oli ollut epätarkkuutta sekä natriumbentsoaattia oli valmistettu kaksi erää, joista ei ole viety näytettä lainkaan laboratorioon.

8.1 Sitruunahapon pitoisuusmittaus

Prosessissa sitruunahapon mittaus oli kaikkein toimivin. Tulos oli helposti luettavissa, koska pääsääntöisesti refraktometrin lukema tasaantui nopeasti liuoksen vaihduttua putkessa eikä heitellyt suuresti. Refraktometrin lukemat saatiin brix-kalibroinnilla, noin kymmenen minuutin jaksojen keskiarvoina annostelun alkamisen jälkeen. Jos kalibrointi olisi brix-kalibroinnin sijaan sitruunahappokalibrointi, pitäisi refraktometrin lukeman ja analyysituloksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi muutettuna olla samaa suuruusluokkaa.

Taulukossa 8 on esitetty sitruunahapon pitoisuusmittauksen tulokset. Refraktometrin lukema on suoraan refraktometriltä saatu valitun jakson keskiarvo. Analyysitulokseksi (g/l) on laboratorion analysoima liuoksen pitoisuus, joka on myös muutettu liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi (Analyysitulokseksi %). Erotus on analyysituloksen (%) ja refraktometrin lukeman erotus, joka kertoo kuinka paljon laboratorion analyysituloksesta eroaa refraktometrin lukemasta.

Taulukkoon 9 on laskettu ennuste (Ennustettu ka perusteella), joka on refraktometrin lukema korjattuna taulukon 8 erotuksen keskiarvolla. Refraktometrin lukemaa on siis korjattu keskimäärin sen verran kuin se brix-kalibroinnin vuoksi poikkeaa analyysituloksesta. Taulukossa 9 on esitetty nämä korjatut refraktometrin lukemat verrattuna laboratorion analysoimiin pitoisuuksiin (g/l), jotka on myös muutettu liuosten prosentuaaliseksi pitoisuuksiksi (Analyysitulokseksi %). Erotus on analyysituloksen ja korjatun refraktometrin lukeman erotus.

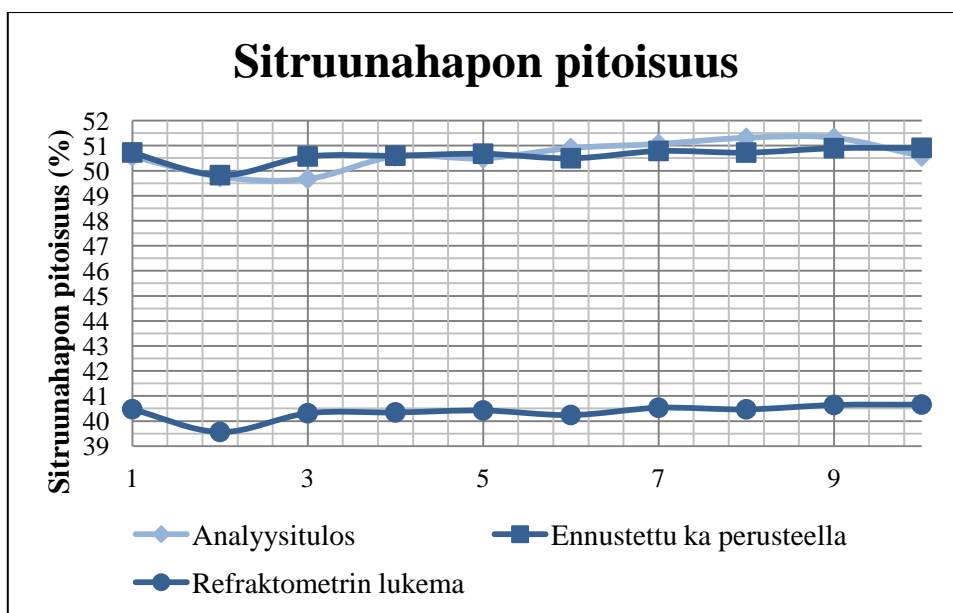
Taulukko 8 Sitruunahapon mittauksen tulokset. Refraktometrin lukema on esitetty valitun ajanjakson keskiarvona. Vastaava liuoksen analyysituloksena on muutettu liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi. Erotus on analyysituloksen ja refraktometrin lukeman erotus.

Päivämäärä	Refraktometrin lukema	Analyysituloksena (g/l)	Analyysituloksena (%)	Erotus
4.8.2011	40,4740	617	50,5738	10,0998
6.8.2011	39,5666	607	49,7541	10,1875
8.8.2011	40,3138	606	49,6721	9,3583
10.8.2011	40,3464	617	50,5738	10,2274
16.8.2011	40,4247	616	50,4918	10,0671
23.1.2011	40,2424	621	50,9016	10,6593
28.8.2011	40,5330	623	51,0656	10,5325
30.8.2011	40,4694	626	51,3115	10,8421
1.9.2011	40,6436	626	51,3115	10,6679
5.9.2011	40,6594	617	50,5738	9,9143

Taulukko 9 Kun refraktometrin lukeman tilalle muutetaan refraktometrin lukema korjattuna taulukon 8 erotuksen keskiarvolla, saadaan karkea ennuste siitä, millä sitruunahapon mittaus voisi näyttää oikealla kalibroinnilla. Erotus on analyysituloksen ja korjatun refraktometrin lukeman erotus.

Päivämäärä	Ennustettu ka perusteella	Analyysituloksena (g/l)	Analyysituloksena (%)	Erotus
4.8.2011	50,7296	617	50,57	-0,16
6.8.2011	49,8222	607	49,75	-0,07
8.8.2011	50,5694	606	49,67	-0,90
10.8.2011	50,6020	617	50,57	-0,03
16.8.2011	50,6803	616	50,49	-0,19
23.1.2011	50,4980	621	50,90	0,40
28.8.2011	50,7887	623	51,07	0,28
30.8.2011	50,7250	626	51,31	0,59
1.9.2011	50,8992	626	51,31	0,41
5.9.2011	50,9151	617	50,57	-0,34

Analyysituloksena muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi verrattuna refraktometrin lukemaan on esitetty kuviossa 6. Kuvioon on lisätty myös taulukon 9 ”Ennustettu ka perusteella”, joka on refraktometrin lukema korjattuna taulukon 8 erotuksen keskiarvolla.



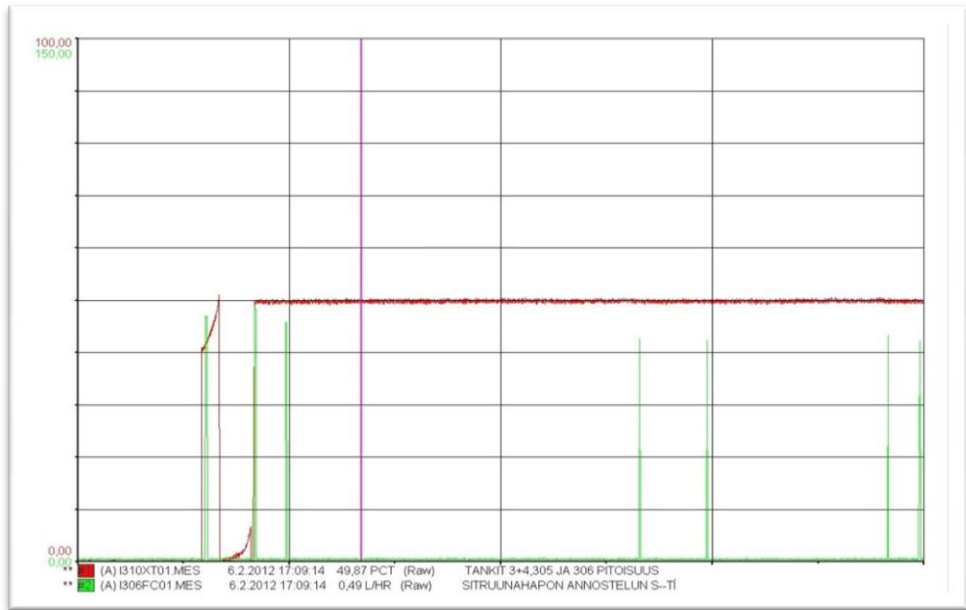
Kuvio 6 Refraktometrin lukema saatiin mittauspisteiden keskiarvona. Analyysitulokset % kertoo laboratorion analyysituloksen (liuoksen happopitoisuus sitruunahappoa g/l) muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi. Ennustettu keskiarvon perusteella saadaan refraktometrin tuloksesta, joka on korjattu taulukon 8 erotuksen keskiarvolla.

Tuloksista nähdään, että sitruunahapolla refraktometrin lukema on järjestäen noin kymmenen prosenttiyksikköä pienempi kuin liuoksen prosentuaalinen pitoisuus. Tämä selittyy koko mittausajan olleella väärällä kalibroinnilla. Varsinaisen mittauksen jälkeen anturi siirrettiin takaisin sitruunahappoliuostankkiin I306, jotta nähtiin miltä mittaus näyttää oikealla kalibroinnilla. Taulukossa 10 on esitetty refraktometrin lukemia verrattuna analyysituloksiin helmikuussa 2012 valmistuneista sitruunahapoista. Tällöin käytössä on siis mittaukseen perustuva sitruunahappokalibrointi.

Taulukko 10 Refraktometrin lukema on esitetty valitun ajanjakson keskiarvona. Vastava liuoksen analyysitulokset on muutettu liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi.

Päivämäärä	Refraktometrin lukema	Analyysitulokset (g/l)	Analyysitulokset %	Erotus
6.2.2012	49,70118	616	50,49180	0,79063
13.2.2012	49,51257	621	50,90164	1,38907
15.2.2012	49,68510	616	50,49180	0,80671

Helmikuun tuloksista nähdään, että refraktometrin tuloksen ja analyysituloksen erotus on oikealla kalibroinnilla enää alle 1,5 prosenttiyksikköä. Kuvassa 12 on esitetty refraktometrilta saatua trendiä 6.2.2012. Kuvasta nähdään, että sitruunahapon mittaus tasaantuu hyvin saavutettuun lukemaansa.



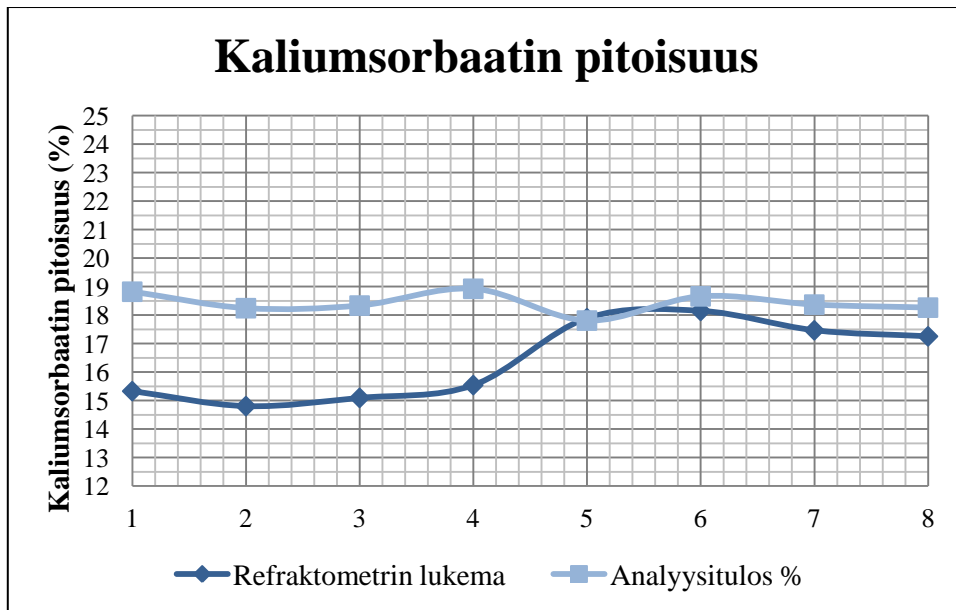
Kuva 12 Mittaustrendi 6.2.2012. Refraktometrin pitoisuusmittaus näkyy punaisella ja virtausmittaus vihreällä. Vihreät piikit kuvaavat annostelulinjassa olevaa virtausta. Sitruunahapotankissa I306 refraktometrin lukema tasaantuu pääosin hyvin saavuttamalleen tasolle.

8.2 Kaliumsorbaatin pitoisuusmittaus

Kaliumsorbaatin mittaus ei toiminut prosessissa lainkaan samalla tavoin kuin sitruunahapon. Refraktometriltä saatiin lukemaa vain, kun annostelulinjassa oli virtausta, eli saadut refraktometrin lukemat olivat vain hyvin lyhyen, muutaman minuutin, ajanjakson keskiarvoja. Kesken kaliumsorbaatin mittaamisen (23.9.2011) refraktometrille muutettiin laskennalliseen pitoisuuteen perustuvat parametrit mittaukseen perustuviin parametreihin. Taulukossa 11 on esitetty kaliumsorbaatin mittauksen tulokset. Analyysitulos muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi verrattuna refraktometrin lukemaan on esitetty kuviossa 7.

Taulukko 11 Kaliumsorbaatin mittauksen tulokset. Refraktometrin lukema on esitetty valitun ajanjakson keskiarvona. Vastaava liuoksen analyysitulos on muutettu liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi.

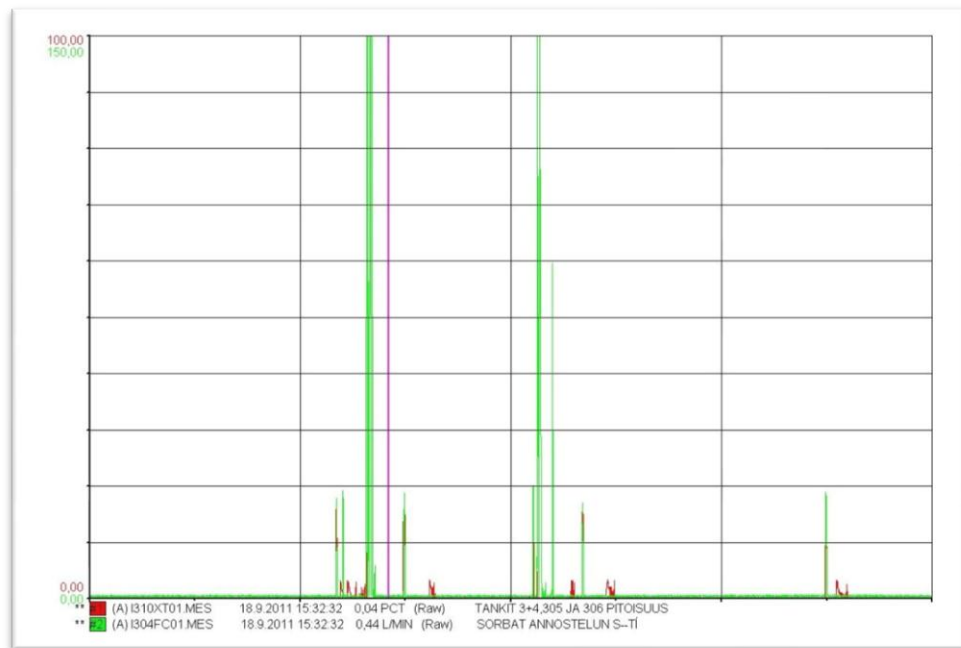
Päivämäärä	Refraktometrin lukema	Analyysitulos (mg/l)	Analyysitulos %	Erotus
14.9.2011	15,3296	155692	18,8199	3,4903
18.9.2011	14,8042	150909	18,2417	3,4376
19.9.2011	15,0936	151665	18,3331	3,2395
20.9.2011	15,5413	156539	18,9223	3,3810
29.9.2011	17,8902	147317	17,8075	-0,0828
3.10.2011	18,1458	154347	18,6573	0,5115
4.10.2011	17,4651	151945	18,3669	0,9018
4.10.2011	17,2528	151073	18,2616	1,0088



Kuvio 7 Refraktometrin lukema saatiin mittauspisteiden keskiarvona. Analyysitulokset % kertoo laboratorion analyysituloksen (liuoksen happopitoisuus sorbiinihappoa mg/l) muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi.

Tuloksista nähdään, että laskennallisiin pitoisuuksiin perustuvalla kalibroinnilla (14.9–20.9.2011) refraktometrin lukeman ja liuoksen prosentuaalisen pitoisuuden erotus on noin 3,5 prosenttiyksikköä. Mittaukseen perustuvalla kalibroinnilla erotusta on enää noin yksi prosenttiyksikkö tai alle.

Kuvassa 13 on esitetty refraktometriltä saatua mittaustrendiä 18.9.2011. Kuvasta nähdään miten kaliumsorbaatin mittausta erottuu vain hetkellisesti annostelun yhteydessä.



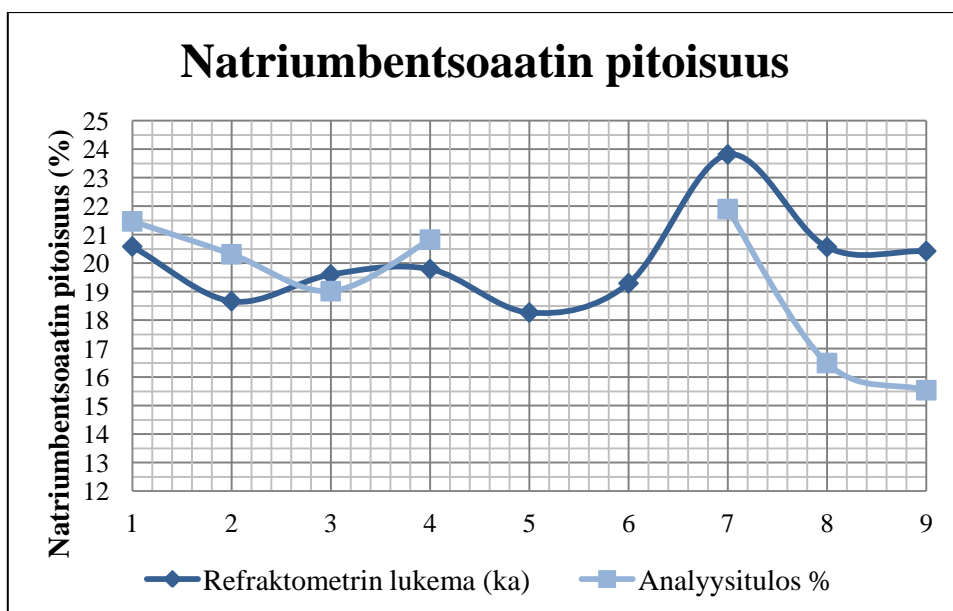
Kuva 13 Mittaustrendi 18.9.2011. Refraktometrin pitoisuusmittaus näkyy punaisella ja virtausmittaus vihreällä. Vihreät piikit kuvaavat annostelulinjassa olevaa virtausta. Korkeat vihreät piikit ovat pesu- ja pienet piikit annosteluvirtauksia. Kaliumsorbaatin pitoisuus erottuu pienenä punaisena piikkinä samanaikaisesti annosteluvirtauksen kanssa.

8.3 Natriumbentsoaatin pitoisuusmittaus

Natriumbentsoaatin mittaus prosessissa poikkesi myös muista mitattavista liuoksista. Refraktometriltä saatiin lukemaa vain, kun annostelulinjassa oli virtausta, mutta mittaus toimi vielä annostelun päätyttyä vaihtelevasti noin puolesta tunnista useaan tuntiin. Saadut refraktometrin lukemat ovat keskiarvoja koko ajalta, kun annostelun jälkeen mittausta tapahtui. Koko natriumbentsoaatin mittaamisen ajan oli käytössä mittaukseen perustuva kalibrointi. Taulukossa 12 on esitetty natriumbentsoaatin mittauksen tulokset. Analyysitulokset muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi verrattuna refraktometrin lukemaan on esitetty kuviossa 8.

Taulukko 12 Natriumbentsoatin mittauksen tulokset. Refraktometrin lukema on esitetty valitun ajanjakson keskiarvona. Vastaava liuoksen analyysituloks on muutettu liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi.

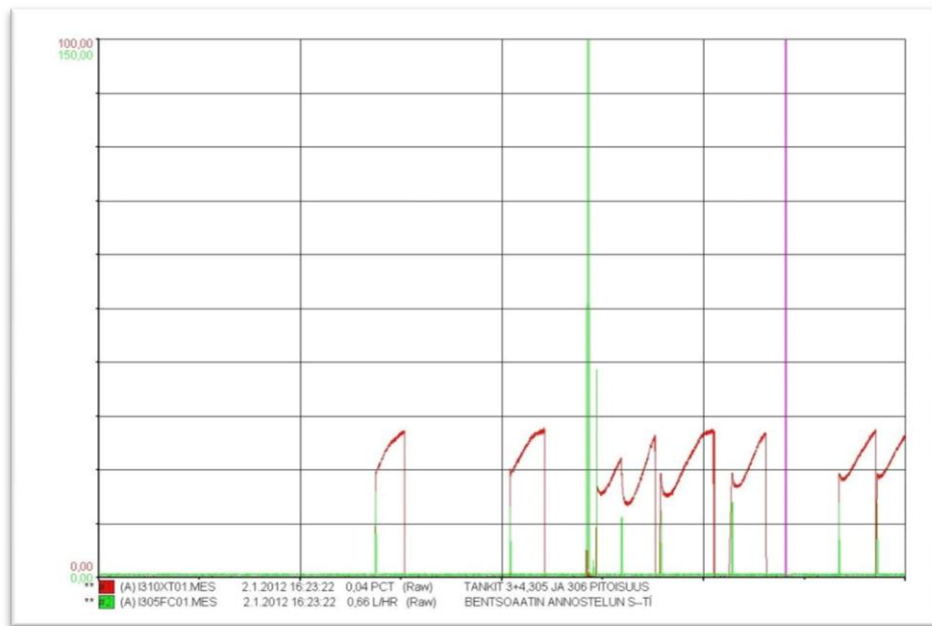
Päivämäärä	Refraktometrin lukema (ka)	Analyysituloks (mg/l)	Analyysituloks %	Erotus
29.10.2011	20,5830	198565	21,4665	0,8835
20.11.2011	18,6644	187893	20,3128	1,6484
28.11.2011	19,6015	175906	19,0168	-0,5846
4.12.2011	19,7926	192634	20,8253	1,0327
2.1.2012	18,2679	Tulos puuttuu		
3.1.2012	19,2932	Tulos puuttuu		
15.1.2012	23,8158	202554	21,8977	-1,9181
23.1.2012	20,5651	152564	16,4934	-4,0717
30.1.2012	20,4256	143756	15,5412	-4,8844



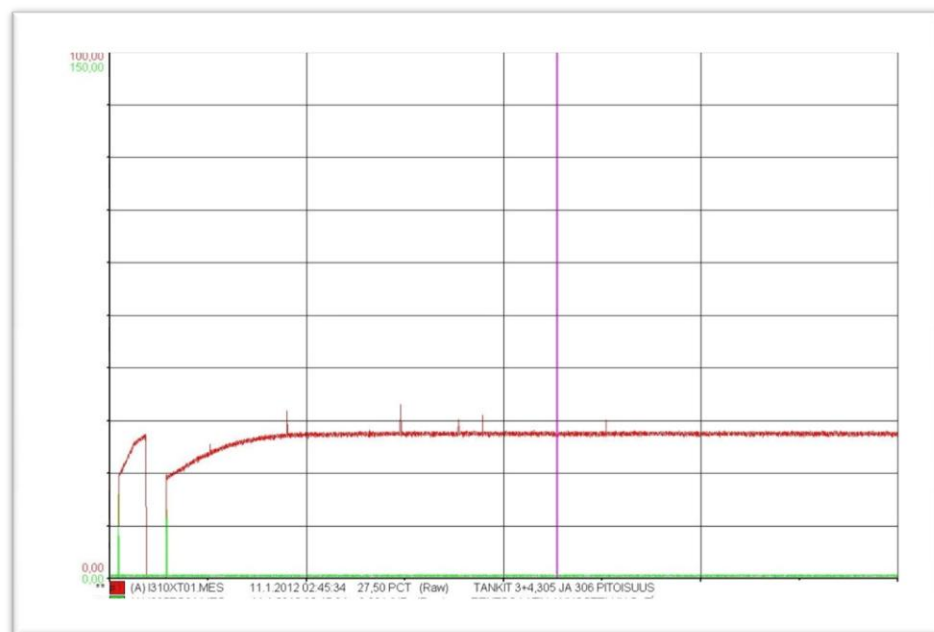
Kuvio 8 Refraktometrin lukema saatiin mittauspisteiden keskiarvona. Analyysituloks % kertoo laboratorion analyysituloksen (liuoksen happopitoisuus bentsoehappoa mg/l) muutettuna liuoksen prosentuaaliseksi pitoisuudeksi.

Tuloksista nähdään, että refraktometrin lukema, kahta viimeistä tulosta lukuun ottamatta, poikkeaa liuoksen pitoisuudesta alle kaksi prosenttiyksikköä. Kahdesta valmistetusta liuoksesta (2.1. ja 3.1.2012) analyysituloks puuttuu kokonaan, koska näytettä ei ole toimitettu.

Kuvissa 14 ja 15 on esitetty refraktometriltä saatua trendiä 2.1.2012 ja 11.1.2012. Kuvasta 14 nähdään miten natriumbentsoatin mittaus lähtee hakemaan oikeaa tasoa annostelun yhteydessä, mutta katoaa sitten. Kuvasta 15 nähdään miten pitoisuus jääkin annostelun jälkeen saavutetulle tasolle.



Kuva 14 Mittaustrendi 2.1.2012. Refraktometrin pitoisuusmittaus näkyy punaisella ja virtausmittaus vihreällä. Vihreät piikit kuvaavat annostelulinjassa olevaa virtausta. Natriumbentsoaatin pitoisuus erottuu punaisina käyrinä annosteluvirtauksen jälkeen.



Kuva 15 Mittaustrendi 11.1.2012. Kuvaan 15 verrattuna natriumbentsoaatin pitoisuus jää annostelun jälkeen saavutetulle tasolle, noin 27,50 prosenttiin.

8.4 Virheiden tarkastelu

Virheitä on voinut tulla kalibroinnin yhteydessä liuosten valmistamisessa. Vaikka lämpötila otettiin huomioon kalibroitiliuoksia mitattaessa, saattaa sen vaikuttaa tuloksiin. Laboratorion analysoimiin tuloksiin voi vaikuttaa näytteenoton ajankohta liuoksen valmistamisen jälkeen. Refraktometrin toiminta prosessissa vaikeutti refraktometriltä saatujen pitoisuustulosten keräämistä. Tuloksiin vaikuttaa olennaisesti, mistä kohtaa ja kuinka pitkältä ajanjaksolta annostelua refraktometrin lukema on kerätty.

8.5 Tulosten yhteenveto

Halutunlainen mittausjärjestelmä löydettiin, ja sitä saatiin testattua prosessissa kaikilla mitattavilla liuoksilla. Prosessissa mittaus toimi kaikilla liuoksilla eri tavalla. Ainoastaan sitruunahappoliuostankin I306 annosteluputkessa mittaus toimi koko ajan, kun putkessa oli liuosta. Kaliumsorbaattiliuostankissa I304 ja natriumbentsoaattiliuostankissa I305 mittaus toimi vain, kun putkessa oli virtausta. Tuloksista nähdään selkeästi, että refraktometrin sijoituspaikka ei ole sitruunahappoliuostankkia lukuun ottamatta toimiva.

Kun refraktometriin saatiin mittaukseen perustuva kalibrointi, olivat refraktometrin lukemat laboratorion analysoimiin pitoisuuksiin verrattuna oikeaa suuruusluokkaa. Mittaukseen perustuvalla kalibroinnilla ei saatu riittävästi tuloksia, jotta niistä voitaisiin vielä tehdä luotettavia johtopäätöksiä. Lisäksi kalibrointi vaatii vielä tarkennusta.

9 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Lisäaineet ja erityisesti säilöntäaineet teemana ovat erittäin ajankohtaisia. Tässä työssä tavoitteena oli säilöntäaineiden pois jättämisen sijaan tuotteen mikrobiologisen säilyvyyden ja tuotteen turvallisuuden varmistaminen sekä taloudellisten tappioiden riskin vähentäminen. Kuten aiemmin mainittiin, virvoitusjuomien mikrobiologinen pilaantuminen johtaa juoman aistittavien ominaisuuksien muuttumiseen tai heikkenemiseen. Hyvien tuotantotapojen lisäksi tarvitaan myös happamuudensäätö- ja säilöntäaineita tuotteen mikrobiologisen säilyvyyden varmistamiseksi. Säilyvyyden varmistamisessa keskeisessä osassa on liuosten oikea pitoisuus ja annostelu tuotteeseen. Lainsäädäntö ja säilöntäaineiden enimmäismäärärajoitukset taas rajoittavat säilöntäaineiden käytön määriä. Happamuudensäätö- ja säilöntäaineiden pitoisuuden mittaamisella reaaliaikaisesti prosessista pystyttäisiin liian mataliin tai korkeisiin pitoisuuksiin reagoimaan välittömästi.

Työn tavoitteena oli löytää sitruunahappo-, kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuostankkeihin reaaliaikainen pitoisuuden mittausjärjestelmä, ja ottaa se käyttöön. Ensimmäisenä haasteena työssä oli nimenomaan mitattaviin aineisiin tutustuminen ja niille soveltuvan reaaliaikaisen mittausjärjestelmän etsiminen. Tavoitteeseen päästiin hyvin: halutunlainen mittausjärjestelmä löydettiin, ja sitä saatiin testattua prosessissa kaikilla mitattavilla liuksilla.

Työn suorittamisessa ongelmallisimmaksi osoittautui aikataulu. K-Patentsin toimitusvaikeudet, väärä tehdaskalibrointi sekä käyttöönottoaikataulun venyminen kesän sesongin yli viivästyttivät tulosten keräämistä tammikuun loppuun 2012. Koska refraktometreja hankittiin yksi, jolla liuokset mitattiin vuorotellen, asetettiin osastolle tavoitteeksi valmistaa kutakin liuosta kymmenen erää aina, kun refraktometri on kyseisessä liuostankissa. Lisäksi kaliumsorbaatti ja natriumbentsoaatti valmistettiin tavanomaista pienemmissä erissä, jotta tulokset saataisiin kerättyä mahdollisimman nopeasti. Käyttökelpoisia tuloksia saatiin sitruunahaposta yhteensä kymmenen, kaliumsorbaatista kahdeksan ja natriumbentsoaatista seitsemän. Tuloksia jäi puuttumaan alkuun kalibroinnin vuoksi, refraktometrin vaihdon liuostankista toiseen yhteydessä oli ollut epätarkkuutta sekä natriumbentsoaattia oli valmistettu kaksi erää, joista ei ole viety näytettä lainkaan laboratorioon. Tuloksista näkee kuitenkin hyvin, miten refraktometri prosessissa käyttäytyy.

Refraktometrin toiminta perustuu valon taitekertoimen mittaamiseen, ja mittauksen vaatimuksena on, että mitattava komponentti on liuenneena mitattavassa aineessa. Kuiva-aine partikkelit, kuplat tai lämpötilamuutokset eivät vaikuta mittaustulokseen. Refraktometrin etuna on, että se ei tarvitse säännöllistä huoltoa tai kalibrointia ja sitä pystyy tulevaisuudessa hyödyntämään mahdollisesti myös muiden liuosten mittaamiseen kalibrointia vaihtamalla.

Tulosten perusteella mittaus näyttää kutakuinkin toimivan halutuilla liuksilla. Mittaukseen perustuvalla kalibroinnilla ei saatu riittävästi tuloksia,

jotta niistä voitaisiin vielä tehdä luotettavia johtopäätöksiä. Refraktometrin näyttämät lukemat olivat kuitenkin kullakin liuoksella oikeaa suuruusluokkaa laboratorion analytyttiin tuloksiin verrattuna. Pitoisuusmittaus tulisi suorittaa uudelleen kaikilla liuoksilla, jotta voitaisiin tehdä luotettavia johtopäätöksiä, ja myös kalibrointia voitaisiin vielä tarkentaa.

Tuloksiin vaikuttaa olennaisesti, mistä kohtaa annostelua refraktometrin lukema on kerätty. Esimerkiksi natriumbentsoaatilla, kun lukema on saatu annostelun jälkeisen ajan keskiarvona (kuva 14), on refraktometrin näyttämä pitoisuus laboratorion analysoimaan pitoisuuteen verrattuna oikeanlainen noin 20 %. Kun taas niinä päivinä, kun lukema asettuu annostelun jälkeen tasolleen, on refraktometrin näyttämä pitoisuus yli 27 % eli noin seitsemän prosenttiyksikköä enemmän kuin laboratorion analysoima pitoisuus. Niin natriumbentsoaatilla kuin muillakin liuoksilla voidaan kuitenkin kalibroinnilla vielä vaikuttaa mittauksen oikeellisuuteen. Kaliumsorbaatilla ongelmana oli, että pitoisuusmittaus toimi vain muutaman minuutin ajanjaksoissa annostelun yhteydessä.

Kalibroinnin ja pitoisuusmittauksen yhteydessä huomattiin kaliumsorbaatin pitoisuuden olevan jatkuvasti spesifikaatorajojen ylärajoissa tai yli. Kaliumsorbaatin resepti tulisi tarkistaa ja muuttaa mahdollisesti veden osuutta suuremmaksi, koska tällä reseptillä saadaan järjestäen liian väkevä liuos.

Refraktometrin sijoituspaikka ei näytä tulosten perusteella olevan prosessissa toimiva. Ainoa tankki, jossa mittaus toimii halutulla tavalla, on sitruunahappoliuostankki I306, jossa on ollut vähiten ongelmia. Lisäksi sitruunahappopitoisuus analysoidaan laboratoriossa titraamalla, josta tulos saadaan HPLC ajoon verrattuna suhteellisen nopeasti. Kaliumsorbaatti- ja natriumbentsoaattiliuostankkien I304 ja I305 osalta täytyy miettiä miksi liuos ei pysy näiden tankkien annostelulinjoissa. Lisäksi voidaan miettiä uutta sijoituspaikkaa refraktometrille. Paras sijoituspaikka olisi suoraan tankissa, jolloin pitoisuusmittaus olisi aina ajankohtainen kyseiselle erälle.

Jotta refraktometrin näyttämään pitoisuuteen voidaan luottaa, on sen toimiminen prosessissa olennaista. Kun mittaus saadaan prosessissa toimivaksi, voidaan miettiä mittauksen toteutusta käytännössä. Jos pitoisuusmittaus heittelee paljon, on prosessioperaattoreiden vaikea tehdä siitä johtopäätöksiä, jolloin olisi käytännön kannalta toimivampaa näyttää tulos jonkin tietyn valitun ajan keskiarvona. Jos taas mittaus saadaan toimimaan niin, että pitoisuusmittaus pysyy suhteellisen vakiona, voidaan pitoisuusmittaus näyttää reaaliaikaisesti. Liuoksille tulisi miettiä rajat, ja asettaa mahdollisesti hälytysrajat, joiden sisällä pitoisuus saa vaihdella, ennen kuin siihen tulee reagoida. Jos refraktometrin pitoisuusmittaus saadaan riittävän luotettavaksi, riittävät liuosten spesifikaatorajat. Käytännössä olisi hyvä määrittää millaisille pitoisuuden ylityksille ja alituksille tehdään millaiset raaka-aine tai vesilisykset, jotta pitoisuus saadaan rajoihin. Tässä yhteydessä kannattaa myös miettiä, millaisia määriä on prosessin kannalta järkevää lähteä lisäämään.

Yksi vaihtoehto on testata refraktometriä vielä laboratorio olosuhteissa. Tällöin valmistettaisiin kaikista liuoksista tiedetyt pitoisuudet, ja liokset mitattaisiin sekä refraktometrillä että analyttisesti. Saatujen tulosten pohjalta voitaisiin arvioida, millä luottamustasolla refraktometri näyttää pitoisuuden oikein. Näin vertailu saataisiin tehtyä nopeammin kuin keräämällä tulokset prosessista. Laboratorio olosuhteissa testaamisen lisäksi on kuitenkin todella tärkeää varmistaa refraktometrin toiminta prosessissa.

Tulevaisuuden kannalta on hyvä miettiä, jos tavoitteena on tietää liuoksen pitoisuus ennen kun sitä annostellaan tuotteeseen, onko annostelulinjasta ensimmäisen annostelun yhteydessä saatava tulos riittävän aikaisin? Tulevaisuudessa tilanne voisi olla, se että reaaliaikaisesti saatava liuoksen pitoisuus otettaisiin huomioon annostelussa. Jos liuos olisi väkevää, annosteltaisiin sitä vähemmän ja jos liuos olisi laimeaa, annosteltaisiin sitä enemmän. Tällöin liuoksen pitoisuutta ei tarvitsisi manuaalisesti korjata jälkeinpäin.

Tässä työssä saadut tulokset ovat lähinnä suuntaa antavia. Tuloksia voidaan hyödyntää prosessin kehittämisessä ja pitoisuusmittauksen tutkimisessa jatkossa. Vaatii vielä paljon työtä, ennen kuin tilanne on sellainen, jossa laboratorioanalyseista voidaan luopua. Työn pohjalta sellainen tilanne ei näytä kuitenkaan mahdolliselta.

LÄHTEET

Alkoholilaki nro 1143/1994, 8.12.1994

Antila A.-M., Karppinen, M., Leskelä, M., Mölsä, H. & Pohjakallio, M. 2005. Tekniikan kemia. 7.-8. painos. Helsinki: Edita Prima Oy.

Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P. 2004. Food Chemistry. 3rd revised Edition. Germany: Springer-Verlag.

Betts, G. & Everis, L. 2008. Hurdle Techniques. Teoksessa Tucker, G. Food Biodeterioration and Preservation. Hoboken, NJ, USA: Wiley-Blackwell, 193-208. Viitattu 3.2.2011. Saatavissa Ebrary tietokannassa: <http://site.ebrary.com.proxy.hamk.fi:2048/lib/hamk/docDetail.action?adv.x=1&d=all&f00=all&f01=&f02=&hitsPerPage=500&p00=food+preservation&p01=&p02=&page=1&id=10297682>

Coultate, T. 2009. Food, The Chemistry of its Components. 5th Edition. Cambridge, UK: The Royal Society of Chemistry.

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira, Lisäaineopas 2009. Helsinki: Elintarviketurvallisuusvirasto Evira.
<http://www.evira.fi/uploads/WebShopFiles/1245060810034.pdf>

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira, Lisäainelainsäädäntö 2010. Viitattu 27.1.2011
http://www.evira.fi/portal/fi/elintarvikkeet/tietoa_elintarvikkeista/koostumus/lisaaineet/lisaainelainsaadanto/

Elintarviketurvallisuusvirasto Evira, Stevioliglykosidit 2011. Viitattu 11.1.2012
http://www.evira.fi/portal/fi/elintarvikkeet/tietoa_elintarvikkeista/koostumus/elintarvikeparanteet/lisaaineet/tietoa_yksittaisista_aineista/stevioliglykosidit/

Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1333/2008 elintarvikelisiä aineista. 16.12.2008.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:354:0016:0033:FI:PDF>

Euroopan komission päätös (EY) 493/2005, EYVL N:o L 182, 13.7.2005, 20-25.
<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:32005D0493:FI:HTML>

Fiwa International 2010, Food Additives & Chemicals. Viitattu 2.3.2011
http://www.fiwainternational.com/Food_Additives_Chemicals.html

Helsingin yliopisto, maatalous-metsätieteellinen tiedekunta, funktionaaliset elintarvikkeet. Viitattu 23.2.2011

<http://www.mm.helsinki.fi/mmchem/Funktionaaliset/index.htm>

Juvonen, R., Virkajärvi, V., Priha, O. ja Laitila, A. 2010. Microbial spoilage and safety risks in non-beer beverages produced in a brewery. Research report, VTT.

KTMa, Kauppa- ja teollisuusministeriön asetus elintarvikkeissa ja alkoholijuomissa käytettävistä muista lisäaineista kuin makeutusaineista ja väreistä nro 752/2007. 20.6.2007 Liite 3 Viitattu 27.1.2011

<http://www.finlex.fi/data/sdliite/liite/5422.pdf>

K-Patents, 2010. Process Refractometer PR-23. Instruction Manual. K-Patents Oy.

K-Patents n.d. K-Patents Sanitary Process Refractometer PR-23-A. Esite. K-Patents Oy.

Kontram n.d. Prosessirefraktometrit. Viitattu 2.5.2011

http://www.kontram.fi/index.php?option=com_content&view=article&id=56&Itemid=270&lang=fi

Lindsay, R.C. 2008. Food additives. Teoksessa Damodaran S., Parkin K.L., Fennema O.R. 2008. Fennema's Food Chemistry. 4th Edition. USA: Taylor & Francis Group, 689-750.

Lücke F.-K. 2003. The Control of pH. Teoksessa Zeuthen, P. Bogh-Sorensen, L. Food Preservation Techniques. Cambridge GBR: Woodhead Publishing, 109-122. Viitattu 2.2.2011. Saatavissa Ebrary tietokannassa: <http://site.ebrary.com.proxy.hamk.fi:2048/lib/hamk/docDetail.action?adv.x=1&d=all&f00=all&f01=&f02=&hitsPerPage=500&p00=food+preservation&p01=&p02=&page=1&id=10131848>

Osmonics, Koulutusmateriaali 26.1.1999. UF/NF Water Plant Training, Oy Sinebrychoff Ab.

Panimoliitto n.d.a. Juomat. Viitattu 2.3.2011

<http://www.panimoliitto.fi/panimoliitto/juomat>

Panimoliitto n.d.b. Tilastot, Viitattu 22.3.2011

<http://www.panimoliitto.fi/panimoliitto/tilastot>

Panimoliitto n.d.c. Juomat, Virvoitusjuomat, Raaka-aineet ja valmistus. Viitattu 2.3.2011

http://www.panimoliitto.fi/panimoliitto/juomat/virvoitusjuomat/raaka_aineet_ja_valmistus

Panimoliitto n.d.d. Juomat, Long Drink. Viitattu 2.3.2011

http://www.panimoliitto.fi/panimoliitto/juomat/long_drink

Panimoliitto n.d.e. Juomat, Siiderit, raaka-aineet ja valmistus. Viitattu 2.3.2011

http://www.panimoliitto.fi/panimoliitto/juomat/siiderit/raaka_aineet_ja_valmistus

Panimoliitto n.d.f. Juomat, Virvoitusjuomat, Lisäaineet. Viitattu 2.3.2011

http://www.panimoliitto.fi/panimoliitto/juomat/virvoitusjuomat/lisa_aineet

Saleva-Sjöblom, R. 2005. Mehut ja virvoitusjuomat. Teoksessa Saarela, A-M., Määttä, S., Hyvönen, P ja von Wright A. Elintarvikeprosessit. 2. uudistettu painos. Kuopio: Savonia ammattikorkeakoulu. 185–196.

STMa, Sosiaali ja terveysministeriön asetus alkoholijuomista- ja väkivii-
nasta nro 1994/1344. 22.12.1994

Suominen, I. 2002. Solujen rakenne ja toiminta. Teoksessa Aittomäki, E., Eerikäinen, T., Leisola, M., Ojamo, H., Suominen I. & von Weymarn, N. Bioprosessitekniikka. 1. painos. Porvoo: WS Bookwell Oy.

Xiamen JieJing Biology Technology Co.,Ltd 2007a. Natural Herbal Ex-
tract, Citric acid. Viitattu 2.3.2011

<http://naturalherbalextracts.com/Food-Additive/Citric-Acid.html>

Xiamen JieJing Biology Technology Co.,Ltd 2007b. Natural Herbal Ex-
tract, Potassium sorbate. Viitattu 2.3.2011

<http://www.naturalherbalextracts.com/Food-Additive/Potassium-sorbate.html>

Zumdahl, S. & Zumdahl, S., 2007. Chemistry. Seventh Edition. Boston,
New York: Houghton Mifflin Company.

Öster, H. 2000. K-Patents taittaa valoa ja paljastaa pitoisuuksia. Tekniikka
ja Talous 20.4.2000. Viitattu 2.5.2011.

<http://www.tekniikkatalous.fi/uutiset/article32990.ece>

MITTAUSTULOKSET KALIBROINTIKÄYRÄÄ VARTEN

	SiHa 1	SiHa 2	SiHa 3	K.Sorb 1	K.Sorb 2	K.Sorb 3	N.Bents 1	N.Bents 2	N.Bents 3	
Calc	40,31435	41,41108	42,38996	25,28776	27,59435	29,85740	26,53926	28,67144	30,67939	
T	20,33	20,88	21,27	21,15	23,64	21,77	21,93	21,47	21,56	
nD	1,400716	1,402773	1,404637	1,373093	1,376768	1,381033	1,375159	1,378964	1,382535	
Calc	40,33807	41,37748	42,3857	25,28204	27,52092	30,00648	26,73365	28,68622	30,73047	
T	20,44	20,89	21,2	21,17	22,35	21,77	21,64	21,43	21,55	
nD	1,400746	1,402705	1,404639	1,373080	1,376817	1,381299	1,375537	1,378996	1,382628	
Calc	40,32245	41,40196	42,38398	25,29803	27,53382	30,02161	26,55709	28,68906	30,76202	
T	20,44	20,89	21,18	21,22	21,95	21,75	21,57	21,42	21,54	
nD	1,400716	1,402753	1,404639	1,373102	1,376895	1,381329	1,375238	1,379002	1,382686	
%	47,5	50	52,46	14,85	16,5	18,15	18	20	22	Laskennallinen pitoisuus prosentteina
g/l	580	610	640	122850	136500	150150	166500	185000	203500	Laskennallinen pitoisuus
%	50,24	51,44	52,66	17,67	20,01	21,55	19,07	20,6	21,33	Analysoitu pitoisuus prosentteina
g/l	612,98	627,61	642,53	146181	165522	178279	176419	190538	197316	Analysoitu pitoisuus

PARAMETRIT LIUOSTEN LASKENNALLISTEN PITOISUUKSIEN MUKAAN



DTR Transmitter Data Sheet

T03666

08.09.2011

Order Data			
KP File:	110411		
Agent:	Kontram Oy		
Order date:	11.05.2011		
Agent ref:			
Customer ref:	111929		
End-user:	Sinebrychoff Oy Ab		
City:	Kerava		
Country:	Finland		
DTR Specification			
DTR Model:	DTR-M-GP		
Cable Connection:	M20x1.5 metric cable glands		
Electrical Classification:	General purpose		
Transmitter Option:			
DTR Program:	3.20		
DTR Configuration			
Sensor Channel:	A	Sensor Channel:	B
Default Sensor Serial No:	R09816	Default Sensor Serial No:	
Default Sensor Code:	PR-23-AC-62-HSS-GP-AA	Default Sensor Code:	
Default Sensor Tag:		Default Sensor Tag:	
Conc unit:	% bw	Conc unit:	% bw
Temp unit:	°C	Temp unit:	°C
Output 1:	Sensor A CONC	Output 2:	Sensor B CONC
Output 1 Zero:	0	Output 2 Zero:	0
Output 1 Span:	100	Output 2 Span:	100
Output 1 Damping:	5	Output 2 Damping:	5
Output 1 Decimals:	1	Output 2 Decimals:	1
Chemical curve:	Sitruunahappo	Chemical curve:	Sitruunahappo
Waterline base =	Active	Waterline base =	Active
c00 = 0		c00 = 0	
c01 = 0		c01 = 0	
c02 = 0		c02 = 0	
c03 = 0		c03 = 0	
c10 = 197.2153		c10 = 197.2153	
c11 = 0		c11 = 0	
c12 = 0		c12 = 0	
c13 = 0		c13 = 0	
c20 = -613.834		c20 = -613.834	
c21 = 0		c21 = 0	
c22 = 0		c22 = 0	
c23 = 0		c23 = 0	
c30 = 1314.239		c30 = 1314.239	
c31 = 0		c31 = 0	
c32 = 0		c32 = 0	
c33 = 0		c33 = 0	
mA Output Calibration			
	Set Value (mA)	Measured Output 1 (mA)	Measured Output 2 (mA)
	4.0	3.98	4
	20.0	19.96	20.01
Made By: Jukka Kujala		Date: Sep 08, 2011	

Order Data			
KP File:	110411		
Agent:	Kontram Oy		
Order date:	11.05.2011		
Agent ref:			
Customer ref:	111929		
End-user:	Sinebrychoff Oy Ab		
City:	Kerava		
Country:	Finland		
DTR Specification			
DTR Model:	DTR-M-GP		
Cable Connection:	M20x1.5 metric cable glands		
Electrical Classification:	General purpose		
Transmitter Option:			
DTR Program:	3.20		
DTR Configuration			
Sensor Channel:	A	Sensor Channel:	B
Default Sensor Serial No:	R09816	Default Sensor Serial No:	
Default Sensor Code:	PR-23-AC-62-HSS-GP-AA	Default Sensor Code:	
Default Sensor Tag:		Default Sensor Tag:	
Conc unit:	% bw	Conc unit:	% bw
Temp unit:	°C	Temp unit:	°C
Output 1:	Sensor A CONC	Output 2:	Sensor B CONC
Output 1 Zero:	0	Output 2 Zero:	0
Output 1 Span:	100	Output 2 Span:	100
Output 1 Damping:	5	Output 2 Damping:	5
Output 1 Decimals:	1	Output 2 Decimals:	1
Chemical curve:	Kalliumsorbaatti	Chemical curve:	Kalliumsorbaatti
Waterline base =	Active	Waterline base =	Active
c00 = 0		c00 = 0	
c01 = 0		c01 = 0	
c02 = 0		c02 = 0	
c03 = 0		c03 = 0	
c10 = 4.883351		c10 = 4.883351	
c11 = 0		c11 = 0	
c12 = 0		c12 = 0	
c13 = 0		c13 = 0	
c20 = 606.5622		c20 = 606.5622	
c21 = 0		c21 = 0	
c22 = 0		c22 = 0	
c23 = 0		c23 = 0	
c30 = -1311.9		c30 = -1311.9	
c31 = 0		c31 = 0	
c32 = 0		c32 = 0	
c33 = 0		c33 = 0	
mA Output Calibration			
	Set Value (mA)	Measured Output 1 (mA)	Measured Output 2 (mA)
	4.0	3.98	4
	20.0	19.96	20.01
Made By: Jukka Kujala		Date: Sep 08, 2011	



DTR Transmitter Data Sheet

T03666

08.09.2011

Order Data			
KP File:	110411		
Agent:	Kontram Oy		
Order date:	11.05.2011		
Agent ref:			
Customer ref:	111929		
End-user:	Sinebrychoff Oy Ab		
City:	Kerava		
Country:	Finland		
DTR Specification			
DTR Model:	DTR-M-GP		
Cable Connection:	M20x1.5 metric cable glands		
Electrical Classification:	General purpose		
Transmitter Option:			
DTR Program:	3.20		
DTR Configuration			
Sensor Channel:	A	Sensor Channel:	B
Default Sensor Serial No:	R09816	Default Sensor Serial No:	
Default Sensor Code:	PR-23-AC-62-HSS-GP-AA	Default Sensor Code:	
Default Sensor Tag:		Default Sensor Tag:	
Conc unit:	% bw	Conc unit:	% bw
Temp unit:	°C	Temp unit:	°C
Output 1:	Sensor A CONC	Output 2:	Sensor B CONC
Output 1 Zero:	0	Output 2 Zero:	0
Output 1 Span:	100	Output 2 Span:	100
Output 1 Damping:	5	Output 2 Damping:	5
Output 1 Decimals:	1	Output 2 Decimals:	1
Chemical curve:	Natriumbentsoaatti	Chemical curve:	Natriumbentsoaatti
Waterline base =	Active	Waterline base =	Active
c00 = 0		c00 = 0	
c01 = 0		c01 = 0	
c02 = 0		c02 = 0	
c03 = 0		c03 = 0	
c10 = 53.15649		c10 = 53.15649	
c11 = 0		c11 = 0	
c12 = 0		c12 = 0	
c13 = 0		c13 = 0	
c20 = 200.0913		c20 = 200.0913	
c21 = 0		c21 = 0	
c22 = 0		c22 = 0	
c23 = 0		c23 = 0	
c30 = -237.817		c30 = -237.817	
c31 = 0		c31 = 0	
c32 = 0		c32 = 0	
c33 = 0		c33 = 0	
mA Output Calibration			
	Set Value (mA)	Measured Output 1 (mA)	Measured Output 2 (mA)
	4.0	3.98	4
	20.0	19.96	20.01
Made By: Jukka Kujala		Date: Sep 08, 2011	

PARAMETRIT LIUOSTEN MITATTUJEN PITOISUUKSIEN MUKAAN



DTR Transmitter Data Sheet

T03666

23.09.2011

Order Data			
KP File:	110411		
Agent:	Kontram Oy		
Order date:	11.05.2011		
Agent ref:			
Customer ref:	111929		
End-user:	Sinebrychoff Oy Ab		
City:	Kerava		
Country:	Finland		
DTR Specification			
DTR Model:	DTR-M-GP		
Cable Connection:	M20x1.5 metric cable glands		
Electrical Classification:	General purpose		
Transmitter Option:			
DTR Program:	3.20		
DTR Configuration			
Sensor Channel:	A	Sensor Channel:	B
Default Sensor Serial No:	R09816	Default Sensor Serial No:	
Default Sensor Code:	PR-23-AC-62-HSS-GP-AA	Default Sensor Code:	
Default Sensor Tag:		Default Sensor Tag:	
Conc unit:	% bw	Conc unit:	% bw
Temp unit:	°C	Temp unit:	°C
Output 1:	Sensor A CONC	Output 2:	Sensor B CONC
Output 1 Zero:	0	Output 2 Zero:	0
Output 1 Span:	100	Output 2 Span:	100
Output 1 Damping:	5	Output 2 Damping:	5
Output 1 Decimals:	1	Output 2 Decimals:	1
Chemical curve:	Sitruunahappo	Chemical curve:	Sitruunahappo
Waterline base =	Active	Waterline base =	Active
c00 = 0		c00 = 0	
c01 = 0		c01 = 0	
c02 = 0		c02 = 0	
c03 = 0		c03 = 0	
c10 = 398.4225		c10 = 398.4225	
c11 = 0		c11 = 0	
c12 = 0		c12 = 0	
c13 = 0		c13 = 0	
c20 = -1364.95		c20 = -1364.95	
c21 = 0		c21 = 0	
c22 = 0		c22 = 0	
c23 = 0		c23 = 0	
c30 = 1849.217		c30 = 1849.217	
c31 = 0		c31 = 0	
c32 = 0		c32 = 0	
c33 = 0		c33 = 0	
mA Output Calibration			
	Set Value (mA)	Measured Output 1 (mA)	Measured Output 2 (mA)
	4.0	3.98	4
	20.0	19.96	20.01
Made By: Jukka Kujala		Date: Sep 23, 2011	



DTR Transmitter Data Sheet

T03666

23.09.2011

Order Data			
KP File:	110411		
Agent:	Kontram Oy		
Order date:	11.05.2011		
Agent ref:			
Customer ref:	111929		
End-user:	Sinebrychoff Oy Ab		
City:	Kerava		
Country:	Finland		
DTR Specification			
DTR Model:	DTR-M-GP		
Cable Connection:	M20x1.5 metric cable glands		
Electrical Classification:	General purpose		
Transmitter Option:			
DTR Program:	3.20		
DTR Configuration			
Sensor Channel:	A	Sensor Channel:	B
Default Sensor Serial No:	R09816	Default Sensor Serial No:	
Default Sensor Code:	PR-23-AC-62-HSS-GP-AA	Default Sensor Code:	
Default Sensor Tag:		Default Sensor Tag:	
Conc unit:	% bw	Conc unit:	% bw
Temp unit:	°C	Temp unit:	°C
Output 1:	Sensor A CONC	Output 2:	Sensor B CONC
Output 1 Zero:	0	Output 2 Zero:	0
Output 1 Span:	100	Output 2 Span:	100
Output 1 Damping:	5	Output 2 Damping:	5
Output 1 Decimals:	1	Output 2 Decimals:	1
Chemical curve:	Kaliumsorbaatti	Chemical curve:	Kaliumsorbaatti
Waterline base =	Active	Waterline base =	Active
c00 = 0		c00 = 0	
c01 = 0		c01 = 0	
c02 = 0		c02 = 0	
c03 = 0		c03 = 0	
c10 = -199.134		c10 = -199.134	
c11 = 0		c11 = 0	
c12 = 0		c12 = 0	
c13 = 0		c13 = 0	
c20 = 2589.211		c20 = 2589.211	
c21 = 0		c21 = 0	
c22 = 0		c22 = 0	
c23 = 0		c23 = 0	
c30 = -5779.9		c30 = -5779.9	
c31 = 0		c31 = 0	
c32 = 0		c32 = 0	
c33 = 0		c33 = 0	
mA Output Calibration	Set Value (mA)	Measured Output 1 (mA)	Measured Output 2 (mA)
	4.0	3.98	4
	20.0	19.96	20.01
Made By: Jukka Kujala		Date: Sep 23, 2011	



DTR Transmitter Data Sheet

T03666

23.09.2011

Order Data			
KP File:	110411		
Agent:	Kontram Oy		
Order date:	11.05.2011		
Agent ref:			
Customer ref:	111929		
End-user:	Sinebrychoff Oy Ab		
City:	Kerava		
Country:	Finland		
DTR Specification			
DTR Model:	DTR-M-GP		
Cable Connection:	M20x1.5 metric cable glands		
Electrical Classification:	General purpose		
Transmitter Option:			
DTR Program:	3.20		
DTR Configuration			
Sensor Channel:	A	Sensor Channel:	B
Default Sensor Serial No:	R09816	Default Sensor Serial No:	
Default Sensor Code:	PR-23-AC-62-HSS-GP-AA	Default Sensor Code:	
Default Sensor Tag:		Default Sensor Tag:	
Conc unit:	% bw	Conc unit:	% bw
Temp unit:	°C	Temp unit:	°C
Output 1:	Sensor A CONC	Output 2:	Sensor B CONC
Output 1 Zero:	0	Output 2 Zero:	0
Output 1 Span:	100	Output 2 Span:	100
Output 1 Damping:	5	Output 2 Damping:	5
Output 1 Decimals:	1	Output 2 Decimals:	1
Chemical curve:	Natriumbentsoatti	Chemical curve:	Natriumbentsoatti
Waterline base =	Active	Waterline base =	Active
c00 = 0		c00 = 0	
c01 = 0		c01 = 0	
c02 = 0		c02 = 0	
c03 = 0		c03 = 0	
c10 = 116.3155		c10 = 116.3155	
c11 = 0		c11 = 0	
c12 = 0		c12 = 0	
c13 = 0		c13 = 0	
c20 = -121.596		c20 = -121.596	
c21 = 0		c21 = 0	
c22 = 0		c22 = 0	
c23 = 0		c23 = 0	
c30 = 0		c30 = 0	
c31 = 0		c31 = 0	
c32 = 0		c32 = 0	
c33 = 0		c33 = 0	
mA Output Calibration			
	Set Value (mA)	Measured Output 1 (mA)	Measured Output 2 (mA)
	4.0	3.98	4
	20.0	19.96	20.01
Made By: Jukka Kujala		Date: Sep 23, 2011	