



# Menetelmäkehitys organoleptisten ominaisuuksien arviointiin polyeteeniputkituotteille

Emilia Veijonen

OPINNÄYTETYÖ  
Helmikuu 2023

Laboratoriotekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Laboratoriotekniikka

VEIJONEN, EMILIA

Menetelmäkehitys organoleptisten ominaisuuksien arviointiin polyeteeniputkituotteille

Opinnäytetyö 48 sivua, joista liitteitä 3 sivua  
Helmikuu 2023

---

Opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Borealis Polymers Oy:n kanssa, joka valmistaa polyolefiineja sekä peruskemikaaleja Porvoon Kilpilahdessa. Kilpilahti on suurin kemianteollisuuden ja öljynjalostamon keskus pohjoismaissa. Opinnäytetyö tehtiin polyolefiinien laadunvalvontalaboratorioon. Työn tavoitteena oli kehittää menetelmä organoleptisten ominaisuuksien arviointiin polyeteeniputkituotteille. Menetelmä perustuu viranomaisvaatimukseen hajun analysoimisesta osana tuotteen laadunvalvontaa. Laadunvalvonnan tulosten perusteella tuotteet pystytään myymään Saksan markkinoille. Työn tarkoituksena oli kouluttaa ja validoida raati hajun aistinvaraiseen arviointiin sekä standardeihin perustuen koota menetelmä ja testata sitä polyeteeniputkituotteille.

Menetelmä on harmonisoitu, joten työssä tehtiin yhteistyötä toimeksiantajan muiden laboratorioden kanssa. Raati koulutettiin ja validoitiin kahden eri testin avulla standardin EN 1420 (2016) mukaisesti käyttämällä liuoksia 1-butanolista ja metyyli-tert-butyylieetteristä. Menetelmän kehityksessä analysoitiin kaksi erää polyeteeniputkituotetta ja samalla vertailtiin erilaisten astioiden sopivuutta aistinvaraiseen arviointiin. Astian oli sovelluttava toimeksiantajan jokaisessa laboratoriossa käytettäväksi. Lisäksi laboratorion toiminta suunniteltiin standardin ISO 8589 (2007) mukaiseksi.

Työn tuloksena saatiin koulutettu ja validoitu raati, toimiva menetelmä sekä tarvittavat välineet hajun aistinvaraiseen arviointiin polyeteeniputkituotteille. Menetelmä voidaan ottaa käyttöön Porvoon laboratoriossa, mutta kehitystyötä jatketaan vielä sen lopullisen harmonisoinnin parissa yhdessä toimeksiantajan muiden laboratorioden kanssa. Raadin pidemmän aikavälin seuranta jatketaan standardin EN 1420 (2016) mukaisesti raadin pätevyyden ylläpitämiseksi. Tämä opinnäytetyö sisältää luottamuksellista materiaalia, joka on jätetty pois työn julkisesta versiosta.

Tulevaisuudessa polyeteeniputkituotteiden organoleptisten ominaisuuksien tutkimista voitaisiin kehittää toteutettavaksi GC-MS-laitteistolla tunnettujen hajua aiheuttavien komponenttien ja niiden erotuskynnysten avulla. Tämä vaatii viranomaisvaatimusten muuttumisen kromatografisiin menetelmiin.

---

Asiasanat: Organoleptinen ominaisuus, aistinvarainen arviointi, haju, polyeteeni

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Laboratory Engineering

VEIJONEN, EMILIA

Method Development for the Evaluation of the Organoleptic Properties of Polyethylene Pipe Products

Bachelor's thesis 48 pages, appendices 3 pages  
February 2023

---

This thesis was commissioned by Borealis Polymers Oy, which is part of the international Borealis group. It is company manufacturing polyolefins and basic chemicals in Porvoo Kilpilahti. Kilpilahti is the largest chemical industry and oil refinery center in the Nordic countries where Borealis Polymers Oy has seven manufacturing plants.

The aim of the thesis was method development for the evaluation of the organoleptic properties of polyethylene pipe products. The method is based on sensory evaluation, and it is part of product quality control. The products can be sold to the German market based on these results. The purpose was to compile a method based on standards for odour evaluation of polyethylene pipe products. Results for odour testing depend on the individual panellists and their training. For that reason odour testing requires panel qualification.

The panel was qualified by two different tests. Reference substances in the tests were 1-butanol and methyl tert-butyl ether. Safety assessment for the chemicals had to be carried out to ensure their safety for this purpose. The functionality of the method was tested with two batches of polyethylene pipe product. The method is harmonized so the work was done in cooperation with the other laboratories of the company.

As a result of this study, the company has a qualified panel and a method for odour evaluation of polyethylene pipe products. In the future, further development of the harmonized method will continue by finding solutions suitable for use in all laboratories. In addition, additional members need to be validated for odour evaluation, and long-term monitoring of the panel should be done. This thesis contains confidential material omitted from the public version of the work.

In the future, sensory evaluation of polyethylene pipe products could be developed to be implemented on GC-MS instrument by using known odour causing components and their difference thresholds. However, this would require changes in the requirements posed by the authorities in several countries.

---

Key words: Organoleptic properties, sensory evaluation, panel, polyethylene

## SISÄLLYS

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1 | JOHDANTO .....   | 5  |
| 2 | AISTINVARAINEN ARVIOINTI .....                                 | 6  |
|   | 2.1 Taustaa .....  | 6  |
|   | 2.2 Arviointimenetelmät.....                                   | 6  |
|   | 2.3 Aistinvaraisen arvioinnin toteutus ja arviointitilat ..... | 7  |
|   | 2.4 Raadin valinta .....                                       | 8  |
|   | 2.5 Raadin pitkän aikavälin seuranta .....                     | 12 |
|   | 2.6 Hajun aistiminen.....                                      | 13 |
|   | 2.7 Psykofysiikka ja kynnysarvot.....                          | 14 |
| 3 | POLYETEENI .....   | 16 |
|   | 3.1 Yleistä .....  | 16 |
|   | 3.2 Polymeerin rakenne ja polymerisaatio .....                 | 17 |
|   | 3.3 Perustyytit .....  | 18 |
|   | 3.4 Lisäaineet.....  | 19 |
|   | 3.5 Pääasialliset hajua aiheuttavat komponentit .....          | 20 |
| 4 | VIRANOMAISVAATIMUKSET .....                                    | 22 |
| 5 | TYÖN SUORITUS .....  | 23 |
|   | 5.1 Kemikaalit ja välineet .....                               | 23 |
|   | 5.2 Kemikaalien turvallisuusarvio .....                        | 23 |
|   | 5.3 Raadin kouluttaminen .....                                 | 24 |
|   | 5.4 Raadin pätevyyden todentaminen.....                        | 25 |
|   | 5.4.1 Perushajutestin suoritus .....                           | 25 |
|   | 5.4.2 Sijoitustestin suoritus.....                             | 28 |
|   | 5.5 Näytteet.....  | 29 |
|   | 5.6 Näytteiden käsittely .....                                 | 30 |
|   | 5.7 Näytteiden aistinvarainen arviointi.....                   | 31 |
| 6 | TULOKSET .....   | 33 |
|   | 6.1 Perushajutesti .....                                       | 33 |
|   | 6.2 Sijoitustesti.....   | 34 |
|   | 6.3 Polyeteeninäytteet.....                                    | 36 |
| 7 | POHDINTA .....   | 39 |
|   | LÄHTEET.....   | 43 |
|   | LIITTEET .....   | 46 |
|   | Liite 1. Perushajutestin vastauslomake.....                    | 46 |
|   | Liite 2. Sijoitustestin vastauslomake .....                    | 47 |
|   | Liite 3. Aistinvaraisen arvioinnin vastauslomake .....         | 48 |

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Borealis Polymers Oy:n kanssa. Borealis Polymers Oy valmistaa polyolefiineja sekä peruskemikaaleja Porvoon Kilpilahdessa (Borealis AG 2023a). Polyolefiinien pääsovelluksia ovat putki- ja kaapelituotteet, pakkaukset sekä teräsputkien päällystys. Vuositasolla tuotannon kokonaiskapasiteetti polyolefiineille on 610 000 tonnia. Vientiin tästä menee noin 75 %. (Borealis AG 2023b.) Lisäksi Kilpilahdessa sijaitsee yksi Borealis-konsernin kolmesta innovaatiokeskuksesta. Se keskittyy kehitykseen sekä katalyytti- ja prosessitutkimukseen. (Borealis AG 2023c.)

Tärkeimmät viranomaisvaatimukset elintarvikkeiden kanssa kosketuksissa oleville polyeteenisovelluksille ovat, että materiaali tai valmistuote eivät saa antaa elintarvikkeeseen hajua tai makua ja niiden tulee soveltua käyttötarkoitukseensa. Lisäaineet, monomeerit, katalyyttijäämät ja polymeerien hajoamistuotteet voivat kulkeutua kosketuksiin joutuneeseen elintarvikkeeseen, mutta näiden aineiden pitoisuus on oltava elintarvikkeessa pienempi kuin muovissa. Aineiden siirtyminen elintarvikkeeseen on riippuvaista lämpötilasta ja ajasta. Aistinvaraisia ongelmia syntyy, jos aineiden imeytyminen aiheuttaa elintarvikkeeseen myrkyllisyyttä tai ei-toivottuja hajuja tai makuja. (Vasile & Pascu 2005, 72.)

Opinnäytetyön tavoitteena on kehittää menetelmä hajun arvioimiseksi polyeteeniputkituotteista perustuen viranomaisvaatimukseen. Saatujen tulosten perusteella tuotteet saavat DIN CERTCO -sertifikaatin ja ne voidaan myydä Saksan markkinoille. Työn tarkoituksena on standardeihin perustuen koota menetelmä hajun arvioimiseksi osana tuotteen laadunvalvontaa. Hajun aistinvarainen arviointi vaatii raadin koulutuksen ja validoinnin standardin EN 1420 (2016) mukaisesti. Menetelmä on harmonisoitu, joten työssä tehtiin yhteistyötä toimeksiantajan muiden laboratorioiden kanssa menetelmän ja toimintatapojen yhtenäistämiseksi. Opinnäytetyö sisältää luottamuksellista materiaalia, jota ei käsitellä työn julkisessa versiossa.

## 2 AISTINVARAINEN ARVIOINTI

### 2.1 Taustaa

Aistinvaraisella arvioinnilla tarkoitetaan menetelmää, jolla mitataan ja tulkitaan reaktioita näkö-, haju-, tunto-, maku- tai kuuloaistien kautta. Aistinvarainen arviointi voidaan jakaa kahteen luokkaan objektiiviseen ja subjektiiviseen. Objektiivisessä testauksessa tuotteen aistinvaraisia ominaisuuksia eli organoleptisiä ominaisuuksia arvioi valittu ja koulutettu raati. Subjektiivisessä testauksessa mitataan kuluttajien reaktioita tuotteeseen. Aistinvaraisten arvioiden avulla tuote voidaan suunnitella tarjoamaan optimaalista ja asianmukaista kuluttajaetua. Sen tehtävänä on yhdessä tuotekehityksen ja markkinoinnin kanssa tarjota oivalluksia kehityksen- ja kaupallisen strategian ohjaamiseksi. (Kemp, Hollowood & Hort 2009, 1–2.)

Aistinvaraisia testejä tehdään laadunvalvonnan, tuotekehityksen ja tutkimuksen aloilla. Laadunvarmistuksessa aistinvaraisella arvioinnilla valvotaan ja varmistetaan tuotteen laatua. Menetelmällä voidaan myös selvittää tuotteen vähimmäis säilyvyysaikaa, standardisoida tuotteita sekä mukauttaa tuotteita kuluttajien odotuksiin. Näin uusien tuotteiden menestymistä markkinoilla voidaan lisätä ja olemassa olevia tuotteita optimoida edelleen. Aistinvaraista arviointia käytetään muun muassa tuotteen markkinoitavuuden selvittämisessä, varastointikestävyyss tutkimuksessa, reklamaatioiden käsittelyssä, tuotteen muutoksissa sekä uusia tuotteita kehitettäessä. (Tentamus 2023.)

### 2.2 Arviointimenetelmät

Objektiivisia aistinvaraisia testejä ovat erotustesti ja kuvaileva testi. Erotustestissä selvitetään, onko näytteiden välillä sensorisia eroja ja kuvailevilla testeillä tunnistetaan sensorisen eron suuruutta tai luonnetta. Erotustestit ovat nopeita tekniikoita ja niitä voi suorittaa kokeneet ja ei niin kokeneet arvioijat. Näytteiden välisen eron ollessa huomaamaton käytetään niiden tutkimiseen erotustestejä.

Erotustestejä käytetään arvioijien koulutuksessa ja herkkyytason määrittämisessä, laadunvalvonnassa, vikojen ja asiakasvalitusten selvittämisessä sekä tutkittaessa ainesosan muutoksen vaikutuksia. (Kemp ym. 2009, 66–67.)

Erotustestit ovat herkkiä testejä, joiden avulla havaitaan näytteiden välisiä pieniä eroavaisuuksia. Näytteiden välisen eron suuruutta ei kuitenkaan pystytä erotustesteillä määrittämään. Kolme yleisimmin käytettyä erotustestityyppiä ovat parivertailutesti, pari-kolmitesti ja kolmitesti. Parivertailutestissä arvioijan tehtävänä on selvittää, onko kahden näytteen välillä eroa. Testi perustuu pakotettuun valintaan eli arvioijan on vastattava, ovatko näytteet samanlaisia vai erilaisia. Arvioijan on arvattava, jos hän ei ole varma vastauksestaan. Arvausmahdollisuus testissä on 1/2. Parivertailutesti on helppo organisoida ja toteuttaa. Siinä kaksi koodattua näytettä esitetään arvioijalle, jolloin jokaisesta näytesarjasta arvioijan on tehtävä päätös vastauksestaan. Esimerkiksi näytteet A ja B voidaan esittää arvioijalle yhdistelminä AA, BB, AB ja BA. (Stone & Sidel 2004, 149–151; Tuorila & Appelbye 2005, 73–77.)

Pari-kolmitestissä arvioijan tarkoituksena on tunnistaa vertailunäytteen kaltainen näyte. Siinä arvioijalle esitetään kolme näytettä, joista yksi on vertailunäyte ja kahdesta muusta näytteestä toinen on vertailunäytteen kaltainen. Vertailunäyte esitetään arvioijalle ensin. Näyte, jonka voidaan olettaa olevan arvioijalle tutumpi, valitaan vertailunäytteeksi. Pari-kolmitesti on osoittautunut hyödylliseksi näytteille, joilla on voimakkaat organoleptiset ominaisuudet. Kolmitesti on tunnetuin kolmesta erotustestistä, koska sen on uskottu olevan herkempi kuin muut testit. Kolmitestissä esitetään arvioijalle kolme näytettä, joista arvioijan on valittava kaksi, jotka ovat eniten samanlaiset tai yksi, joka eroaa kahdesta muusta näytteestä. Tässä arvausmahdollisuus on 1/3. (Stone & Sidel 2004, 152–154; Tuorila & Appelbye 2005, 74–77.)

### **2.3 Aistinvaraisen arvioinnin toteutus ja arviointitilat**

Arvioijan tulee ennen aistinvaraista arviointia välttää voimakkaita ärsykeitä ainakin 30 minuutin ajan. Tämä tarkoittaa purukumia, kahvia, tupakkaa ja voimakkaan makuisia ruokia. Syömistä ja juomista tulisi välttää noin tunnin ajan ennen testiä.

Lisäksi hajuveden käyttöä tulisi välttää, poistaa huulipuna ja pestä kädet hajusteettomalla saippualla ennen arviointia. Arvioijan tulee informoida raadin vetäjää arviointia häiritsevistä sairauksista, flunssan oireista ja allergioista. Arvioijan tulisi saapua testiin ajallaan sekä varata riittävästi aikaa testin suorittamiseen. Testin alussa arvioijalle annetaan arviointiohjeet, jotta näytteiden analysointi tapahtuu halutulla tavalla. Arvioijan tulisi keskittyä testiin eikä sen aikana saisi puhua. (Tuorila & Appelbye 2005, 167; Kemp ym. 2009, 62.)

Näytteet merkitään koodeilla, jotta arvioijat eivät saa tutkittavista näytteistä mitään tietoa. Koodit voivat olla kolminumeroisia, jotka ovat valittu satunnaisesti olettamuksista syntyvien virheiden poistamiseksi. (Kemp ym. 2009, 51.) Myös näytteiden esittämisjärjestys on mietittävä tarkasti, koska esimerkiksi voimakkaan näytteen jälkeen voidaan yhtä voimakas näyte arvioida heikommaksi. Näytteet esitetään raadille aina koko näytesarja kerrallaan rauhallisessa häiriöttömässä tilassa. Tämä vaatii usein omia tiloja aistinvaraiseen arviointiin. (Tuorila & Appelbye 2005, 182–190.)

Aistinvaraisen arvioinnin tilat jaetaan kahteen tai kolmeen osaan: arviointi- ja odotustilaan sekä näytteiden valmistustilaan. Arviointitilaan tulisi päästä kulkematta valmistustilan läpi ja näytteet tulisi tarjoilla valmistustilasta arviointitilaan esimerkiksi tarjoiluluukun kautta. (Tuorila & Appelbye 2005, 182–190.) Tiloissa olevien materiaalien tulee olla rauhallisen värisiä, hajuttomia ja helposti puhdistettavia. Valaistuksesta syntyviä varjoja tulisi välttää, mutta valaistuksen tulisi kuitenkin olla luonnollinen ja riittävä. Arviointitiloissa voidaan käyttää arviointikoppeja, joissa on väliseinät arvioijien välillä. Tällä turvataan itsenäinen ja häiriötön työskentely. Arviointikopissa tulee olla riittävästi tilaa ja sieltä tulee löytyä arvioinnissa tarvittavat välineet, kuten kyniä, paperipyyhkeitä ja mahdolliset sylkyastiat arviointiohjeen sitä vaatiessa. (Tuorila, Parkkinen & Tolonen 2008, 5; Kemp ym. 2009, 44–47.)

## **2.4 Raadin valinta**

Aistinvaraiseen arviointiin käytettävä raati valitaan tutkimuksen tarkoituksen mukaisesti. Raati voi olla esimerkiksi asiantuntijaraati, kuluttajaraati tai koulutettu



raati. Asiantuntijaraatiin valitaan tutkittavan tuotteen valmistuksen ja raaka-aineiden kokeneita osajia, jotka pystyvät tuottamaan toistettavia tuloksia. Kuluttajaraati koostuu tuotteen käyttäjistä tai mahdollisista käyttäjistä, joiden vastetta ja mieltymystä tuotteeseen tutkitaan. Koulutettu raati taas on käyttötarkoitukseen valittu ja koulutettu, jota käytetään tuotteen aistivaraisen laadun arviointiin vakioiduissa oloissa. Koulutetun raadin jäseniltä voidaan odottaa kiinnostusta, täsmällisyyttä ja pitkäjänteisyyttä aistinvaraiseen arviointiin. Koulutuksella pyritään raadin luotettavuuteen ja toistettavuuteen, millä on vaikutusta myös raadin arvioinnin laatuun, koska tällöin raati on todennäköisemmin yksimielinen. Myös näytteiden havaitseminen ja asteikkojen käyttäminen on koulutetuilla arvioijilla yhdenmukaisempaa. (Tuorila & Appelbye 2005, 157–158; Kemp ym. 2009, 56–57.)

Raadin kokoaminen aloitetaan arvioijien valinnalla joko yhteisön sisältä tai ulkopuolelta. Valinnassa on huomioitava, että arvioijan tarvitsemat aistit toimivat normaalisti, aistimusten erottelukyky on riittävää ja hän kykenee kuvaamaan aistimuksiaan. Myös saatavuus ja yhteistyötaidot ovat tärkeitä valintaperusteita. Tarkoituksena on aluksi kartoittaa perusjoukko henkilöitä, joiden joukosta raati valitaan tietyin perustein. Valinnan alkuvaiheissa kartoitetaan henkilöiden kiinnostusta raatiin sekä informoidaan sen toiminnasta ja vaatimuksista. (Stone & Sidel 2004, 53; Tuorila & Appelbye 2005, 158–161.)

Arvioijien valinnan jälkeen testataan aistien toimivuutta. On erityisen tärkeää, että arvioijan aistit toimivat normaalisti ja hän kykenee aistein erottamaan erilaisia voimakkuuksia. Arvioijalle tärkeitä aisteja voivat olla näkö-, tunto-, maku-, ja hajuaisti. (Kemp ym. 2009, 58.) Värinäkö on oleellisin näköaistin toiminnassa. Värinäön tai värisokeuden selvittämisessä voidaan käyttää suosittua Ishihara-testiä, jossa katsojalle esitetään sarja levyjä, joissa erivärisiin pistemäisiin kuviin on piilotettu numeroita tai symboleita. Ne erottuvat selvästi normaalin värinäön omaaville katsojille. Värinäön toiminta voidaan myös tarkistaa optikon vastaanotolla. (Tuorila & Appelbye 2005, 164; Physiopedia 2023.)

Tuntoaistiin voidaan soveltaa voimakkuusarviointia, parin löytämistä ja erotustestit. Esimerkiksi kahden pisteen erotustestissä määritetään arvioijan kykyä havaita kaksi pistettä samanaikaisesti. Siinä kaksi instrumentin kärkeä tuodaan vähitellen lähemmäksi toisiaan, kunnes ärsyke havaitaan yhtenä. Pienin etäisyys

ärsykkeiden välillä, joka havaitaan kahdeksi pisteeksi, mitataan. (Tuorila & Appelbye 2005, 164; Colman 2015.)

Makuaistin toimivuutta voidaan testata tunnistustestin, voimakkuustestin, erotustestin ja makuparin löytämisen avulla. Esimerkiksi tunnistustestissä on tarkoituksena selvittää arvioijan kykyä erotella eri makuja toisistaan. Makuina käytetään yleensä veteen liuotettuja malliaineita suolaisesta, makeasta, happamasta, karvaasta ja umamista. Arvioija maistaa esitysjärjestyksessä näytteitä ja merkitsee lomakkeelle tunnistamansa maun. (Tuorila & Appelbye 2005, 163; ISO 8586 2012.)

Hajuaistin toimivuutta testataan standardisoiduilla testisarjoilla, jotka ovat kehitetty raadin käyttötarkoituksia mukaileviksi. Testeissä hajuina voidaan käyttää estereitä, aldehydejä, polyfenolisia yhdisteitä, rikkiyhdisteitä ja terpeenejä (Tuorila ym. 2008, 34). Hajut valitaan sen mukaan, mitä näytteitä arvioija tulee tutkimaan ja millaisia virrehajuja niistä voi löytää. Hajuaistin testaamiseen voidaan soveltaa makuaistin testaamisen tapaan voimakkuusarviointia, parin löytämistä ja erotustestejä. Näissä hajuista valmistetaan pitoisuussarjoja, näytepareja ja voimakkuuksiltaan erilaisia näytteitä. Hajut voidaan esimerkiksi imeyttää pumpuliin, joka laitetaan suljettuun lasipulloon. Lasipullossa on oltava riittävästi ilmatilaa hajun muodostumiselle. (Tuorila & Appelbye 2005, 163; ISO 8586 2012.)

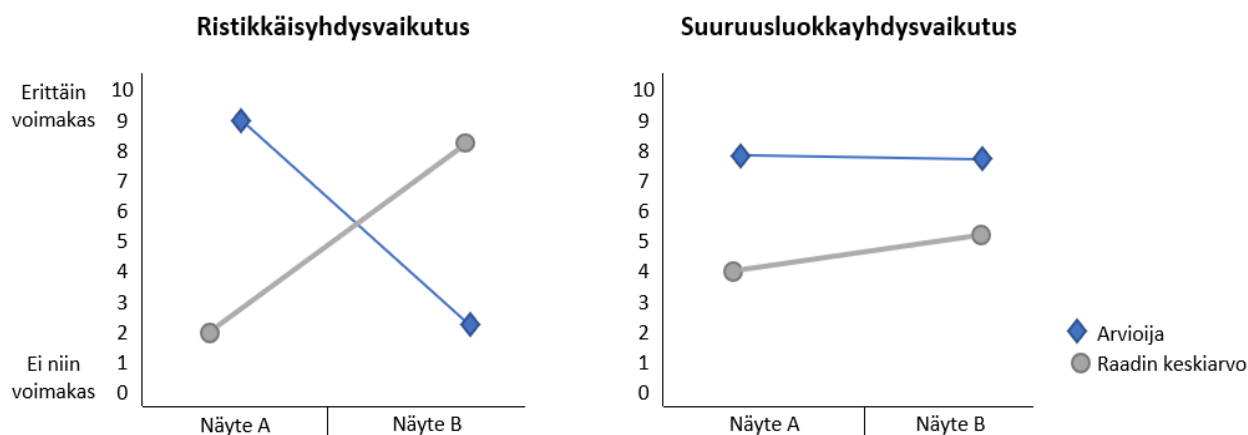
Testituloksille on usein esitetty standardeissa raja-arvoja, jotka henkilön tulisi täyttää päästäkseen raatiin. Arvioijan kyvyt eri osa-alueilla voivat vaihdella, minkä takia tuloksiin syntyy vaihtelua. Paremmaksi arvioijaksi kehitytään kouluttautumisen ja käytännön arvioinnin kautta. Kouluttautumisen avulla arvioija tutustuu testimenetelmiin, parantaa herkkyyttään ja kehittää kykyä tunnistaa aistittavia ominaisuuksia. Kouluttamisen tulee tapahtua tarkoitukseen soveltuvassa ympäristössä, jolla voidaan edistää arvioijan ammattimaisen asenteen kehittymistä. Työn tarkoituksen, keskittymisen ja työrauhan merkitystä tulee korostaa arvioijille, jotta he ymmärtävät arvioidensa merkityksen. (Tuorila & Appelbye 2005, 166–167.)

Raadin tulosten tarkkuus riippuu raadin koosta. Standardit ohjaavat usein sopivaan testissä käytettävään otoskokoon (Kemp ym. 2009, 18). Standardin EN 1622 (2006) mukaan toivottavaa olisi, että paritestissä käytettäisiin viittä valittua

arvioijaa, mutta tämä ei ole mahdollista kaikille laboratorioille ja laitoksille. Nykyisten standardien mukaan voidaan käyttää myös pienempää määrää arvioijia vapaaseen valintaan perustuvassa testissä, jos raadin tulokset ovat yksimielisiä. Raadissa tulisi olla vähintään kolme valittua arvioijaa ja vähintään 66 % arvioijista tulisi olla samaa mieltä, jotta testi olisi kelvollinen. Jos näin ei ole, tulee testi tehdä uudelleen tai raatiin valita lisää jäseniä. (EN 1622 2006.)

Arvioijien mielenkiinto raadissa toimimiseen voi muuttua tai raatia ei tarvita jatkuvasti. Näistä syistä raadin toiminnan säännöllinen seuranta on tärkeää, sillä raadin tulisi toimia laadukkaasi, tarkasti ja toistettavasti arvioinnista toiseen. Seurantatapoina voidaan käyttää esimerkiksi toistettavuuden, luotettavuuden ja tarkkuuden seurantaa. Toistettavuuden seurannalla havaitaan raadin kykyä toistaa tuloksensa. Tämä voidaan toteuttaa vertailunäytteiden tai toistokokeiden avulla, missä näyte on joko arvioitavien näytteiden joukossa tai näyte esitetään toistamiseen samassa näytesarjassa. Luotettavuudella seurataan yksittäisen arvioijan suoriutumista suhteessa raatiin. Yksittäisen arvioijan suoriutumista voidaan seurata vertaamalla tuloksia raadin tuloksen keskiarvoon. Tarkkuudella seurataan kuinka lähellä todellista arvoa raadin tai sen yksittäisen jäsenen tulokset ovat. Näytteen todellista arvoa ei ole aina helppo määrittää, mutta tähän voidaan soveltaa kontrolli- tai referenssinäytteitä. (Kemp ym. 2009, 62–63.)

Luotettavuuden seurantaa voidaan havainnollistaa piirtämällä arvioijan tulos suhteessa koko raadin tulokseen (kuvio 1). Tällöin voidaan tuloksista helposti havaita esimerkiksi ristikkäisyhdysvaikutusta tai suuruusluokkayhdysvaikutusta. (Tuorila & Appelbye 2005, 168–170; Kemp ym. 2009, 62–63.)



KUVIO 1. Arvioijan tuloksen havainnollistaminen suhteessa koko raatiin (Tuorila & Appelbye 2005, 171, muokattu).

Ristikkäisyhdysvaikutuksessa arvioija on arvioinut näytteet eri tavalla kuin raati, ja suuruusluokkayhdysvaikutuksessa arvioija on arvioinut näytteiden välisen voimakkuuseron pienemmäksi. Arvioijan kanssa on otettava suuret erot puheeksi ja tarjottava lisäkoulutusta. Arvioijien toimintakykyä on hyvä seurata säännöllisesti ja myös tulosten keskihajontoja suositellaan seurattavaksi. (Tuorila & Appelbye 2005, 170.)

## 2.5 Raadin pitkän aikavälin seuranta

Standardin EN 1420 (2016) mukaisesti hajuraadin jäsenille on tehtävä pitkän aikavälin seuranta. Siinä tarkastellaan jäsenen poikkeamaa muuhun raatiin verrattuna. Tämä poikkeama lasketaan arvioijan kaikista määrittämistä tuloksista alla esitetyllä kaavalla 1.

$$D_i = \log_2 TON_i - \log_2 TON, \quad (1)$$

jossa  $D_i$  tarkoittaa arvioijan poikkeamaa muusta raadista,  $TON_i$  on arvioijan henkilökohtainen tulos ja  $TON$  on raadin geometrinen keskiarvo.  $TON$  eli threshold odour number tarkoittaa laimennussuhdetta, jonka ylittyessä laimennetussa näytteessä ei ole havaittavissa hajua (EN 1622 2006, 6). Lisäksi jokaisesta kymmenestä peräkkäisestä testistä, jonka panelisti arvioi lasketaan tulosten keskiarvo (kaava 2).

$$\bar{D}_t = \frac{\sum_{n=1}^{10} |D_n|}{10} \quad (2)$$

Keskiarvon tulisi aina olla pienempi tai yhtä suuri kuin 1,5 jokaisella arvioijalla. Myös raadin pätevyyden todentamisessa käytettävästä perushajutestistä tehdään pitkän aikavälin seurantaa. Siinä seurataan yli vuoden tarkastelujaksolla määritettyjä TON-arvoja. Nämä TON-arvot saivat poiketa tavoitepitoisuudesta toleranssilla  $\pm 1$  laimennosta. (EN 1420 2016, 23.)

## 2.6 Hajun aistiminen

Hajuaisti on kemiallinen kaukoaisti, jolla ihminen voi aistia hajua jo kaukaa hajun lähteestä. Ihminen tunnistaa useampia erilaisia hajuja kuin makuja sekä erottaa hajuaaineet pienemmistä pitoisuuksista kuin makuaineet. Nuuhkiessaan ihminen imee enemmän hajumolekyylejä nenäänsä ja voi ottaa hajusta niin sanotusti näytteen, joka kiinnittää refleksinomaisesti huomion. Hajumolekyylit kulkeutuvat nenäonteloon liuenneina ilmassa oleviin vesipisaroihin. (Haug, Olav & Sjaastad 2012, 94–95; Carter, Aldridgen, Page & Parker 2016, 154–155.)

Kummassakin nenäontelossa on hajureseptorisoluja sisältävä alue, jota kutsutaan hajuepiteeliksi. Epiteelissä on limaa tuottavia tukisoluja ja tyvisoluja, jotka tuottavat muutaman viikon välein uusia reseptorisoluja. Hajuaisti on sitä herkempi, mitä suurempi epiteelialue on. Hajumolekyylit liukenevat liman peittämään epiteeliin ja reseptorit joutuvat kosketuksiin molekyyliden kanssa. Eri hajut tuottavat reseptoreissa omanlaisensa signaalin, joka lähetetään hermosyitä pitkin aivoille käsiteltäväksi. Hermosyyt ulottuvat suoraan aivokuoreen ja ovat ainoita suoraan aivoihin kulkevia sensorisia ratoja. (Haug ym. 2012, 94–95; Carter ym. 2016, 154–155.)

Tutkijat ovat tunnistaneet kahdeksan perushajua, joita ovat esimerkiksi kamferimainen, maltainen, minttumainen ja kalamainen. Kemiallisen rakenteen ja sen aiheuttaman hajuaistimuksen välinen suhde on kuitenkin epäselvää. Hajut muodostuvat monien eri hajumolekyyliden yhdistelmistä ja molekyyliden väliset pienet

rakenteelliset erot voivat muodostaa täysin erilaisen hajun. (Carter ym. 2016, 154–155.)

## 2.7 Psykofysiikka ja kynnysarvot

Psykofysiikka tutkii ärsykkeen ja aistien reagoinnin välistä suhdetta. Aistimuksen kulkeutuessa keskushermostoon muuntaa aistijärjestelmä sitä omien lainalaisuuksiensa mukaisesti ja tuottaa siitä vasteen. Näin ollen ärsytys muuttuu jossain rajapinnassa eikä täten suoraan vastaa fysikaalista ja elämyksellistä maailmaa. Psykofyysiset menetelmät voidaan jakaa neljään luokkaan: ärsytyskynnys, tunnistamiskynnys, erotuskynnys ja ärsytyshuippu. Ärsytyskynnys tai absoluuttinen kynnys on vähimmäismäärä ärsykettä, jonka arvioija voi havaita. Tunnistamiskynnyksen kohdalla arvioija havaitsee ja tunnistaa ärsykkeen. Erotuskynnys on väli, jossa ärsykettä lisäämällä, voidaan havaita pitoisuuden muutoksia. Ärsykettä lisättäessä saavutetaan ärsytyshuippu, jolloin ärsyke on niin voimakas, että sen lisäämistä ei enää voi havaita. (Tuorila & Appelbye 2005, 22; Lawless 2013, 1–8.)

Arvioijilla on erilaiset kriteerit siihen, kuinka paljon ärsykettä tarvitaan, jotta voi vastata aistineensa ärsykkeen. Osa vastaa herkästi pienestäkin aavistuksesta ja osa haluaa olla aivan varmoja aistimuksestaan. Tällä on vaikutusta kynnysarvoihin, mutta ongelma voidaan ratkaista pakottamalla arvioija vastaamaan. Arvioijan on todistettava aistimuksensa havaitsemalla ärsyke muiden ärsykkeiden joukosta. Esimerkiksi määritettäessä kynnystä makuainin suhteen tislattulle vedelle. Tämä toteutetaan yleensä kahden, kolmen tai neljän kokonaisärsykkeen tasolla nousevalla pakkovalintamenetelmällä, jossa arvioijalle esitetään kaksi tislattua vettä sisältävää näytettä ja yksi makuaineen sisältävä näyte. Näytteiden pitoisuus testissä on nouseva. Arvioijaa pyydetään valitsemaan jokaisella tasolla makuaineen sisältänyt näyte. Yksittäisellä tasolla määritetty kynnysarvo antaa tasolle tuloksen. Yksilöiden tulokset taulukoidaan jokaiselta tasolta, jotta saadaan koko raadin kynnysarvo määritettyä. Ärsykerajat ovat geometrisesti eteneviä, joten tuloksen laskemiseen käytetään geometrista keskiarvoa (kaava 3).

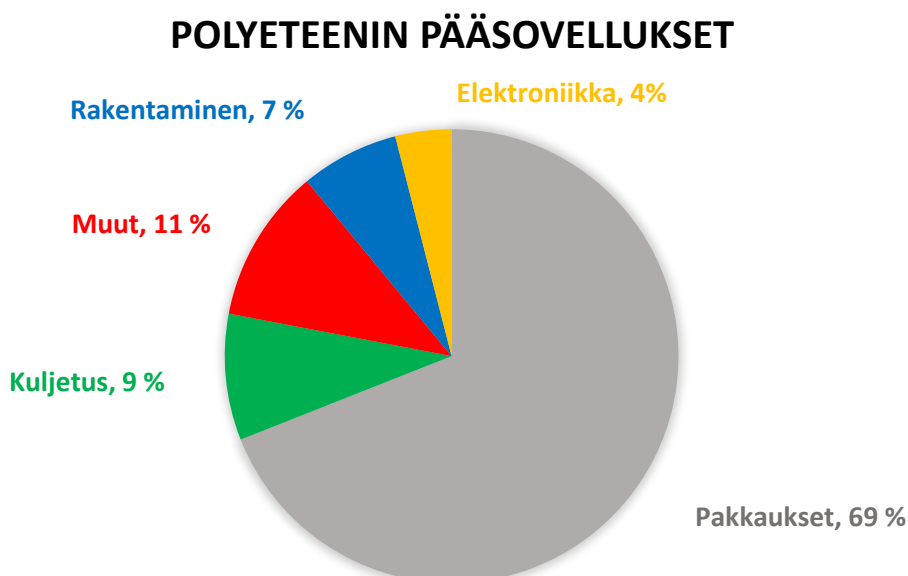
$$\text{Geometrinen keskiarvo} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n}, \quad (3)$$

jossa  $x_1$  ja  $x_2$  ovat yksilöiden arvioimat kynnyksarvot ja  $n$  yksilöiden määrä raadissa. (Lawless 2013, 1–8.)

### 3 POLYETEENI

#### 3.1 Yleistä

Polyeteeni on yksi maailman tuotetuimmista polymeereistä, jota valmistetaan yhdistämällä eteenimonomeereja polymerointireaktion avulla (Harper 2002, 37; Ibeh 2011, 52). Polyeteeni on helposti muokattavaa, sitkeää sekä erinomaisesti kemikaaleja kestävä, eikä se läpäise vettä tai vesihöyryä. Eri tiheysalueidensa ansiosta se on todella monipuolinen polymeeri. (Harper 2002, 37.) Polyeteenin sulamispiste on 110–140 °C:een välillä riippuen sen tiheydestä (Ibeh 2011, 165). Sulamispisteen ollessa korkea polyeteeni on hyvin tiheää (Harper 2002, 38). Tiheys, kiteisyysaste, sulamispiste, molekyylipaino ja molekyylijakauma ovat tärkeitä parametreja, jotka määrittävät polymeerien ja muovien käyttökohteet (Ibeh 2011, 50). Polyeteenin eri ominaisuuksien ansiosta se on helposti käsiteltävää, joka luo mahdollisuuksia eri sovellusalueilla (kuvio 2). Yleisimpiä käyttökohteita ovat mm. putket, filmit, astiat ja pullot. (Harper 2002, 37.)



KUVIO 2. Polyeteenin pääsovellukset ja määrät prosentuaalisesti (Vasile & Pascu 2005, 6, muokattu).



Esimerkiksi elintarviketeollisuudessa polyeteeniä käytetään eniten erilaisten pakkausten valmistamiseen. Lisäksi sitä käytetään kuljetuksissa laatikoiden valmistusmateriaalina ja elektroniikassa erilaisissa kaapelisovelluksissa. (Vasile & Pascu 2005, 6–7.)

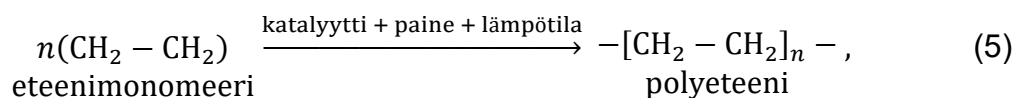
### 3.2 Polymeerin rakenne ja polymerisaatio

Rakenteeltaan polyeteeni on yksinkertainen polyolefiineihin kuuluva termoplastinen polymeeri eli sitä voidaan muokata uudelleen kuumentamalla. Polyolefiineihin kuuluvat polyeteeni, polypropeeni ja niiden kopolymeerit. Polyeteenipolymeeri koostuu kahdesta hiiliatomista sekä neljästä vetyatomista. Sen rakennetta kuvaava yhtälö on esitetty kaavassa 4.



jossa  $n$  tarkoittaa polymeroitumisastetta eli polymeeriketjun muodostavien monomeerien määrää. Polymeeriketjun pituus vaihtelee ja näin ollen myös sen suhteellinen molekyylimassa. Polyeteenin polymeroitumisaste on keskimäärin yli 10 000 monomeeria. (Ibeh 2011, 1–149.)

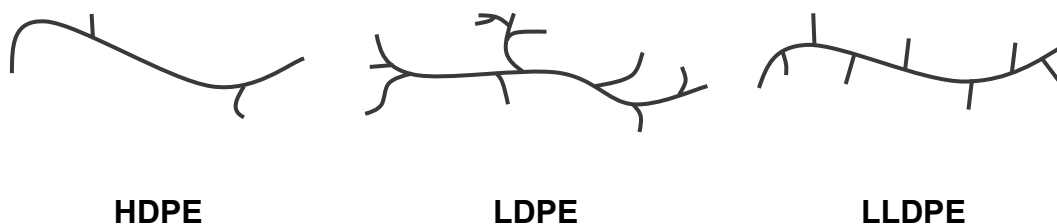
Polyeteeniä voidaan valmistaa polymerisaation avulla. Se on kemiallinen reaktio tai prosessi, jossa pienet orgaaniset molekyylit eli monomeerit liitetään yhteen kovalenttisilla sidoksilla muodostaen polymeerejä. Polyeteeni muodostuu eteeni monomeereista ja sen polymeroitumisreaktio on esitetty kaavassa 5.



jossa  $n$  tarkoittaa polymeroitumisastetta. Polymerisointi tapahtuu käyttämällä lämpöä, painetta ja katalyyttiä. Polymeerin pituus määräytyy käytettyjen olosuhteiden ja valmistusmenetelmän mukaan. (Ibeh 2011, 2, 52, 154.)

### 3.3 Perustyypit

Eri polyeteenilaadut ovat usein luokiteltu tiheyden mukaan suurtiheyspolyeteeniin (high-density polyethylene, HDPE), pientiheyspolyeteeniin (low-density polyethylene, LDPE) ja lineaariseen pientiheyspolyeteeniin (linear low-density polyethylene, LLDPE). (Plastics Europe 2023.) Näiden ketjujen rakenteet ovat esitetty kuviossa 3.



KUVIO 3. Eri polyeteenityyppien ketjujen rakenteet (Harper 2002, 38, muokattu).

HDPE:n tiheys on  $0,946\text{--}0,976\text{ g/cm}^3$  ja sen rakenne sisältää vain pienen määrän haarautuneita ketjuja (Chen & Lin 2021). Siinä on noin viisi lyhyttä haaraa 1000 eteenimonomeeriyksikköä kohden (Ibeh 2011, 50). HDPE on myrkytön, hajuton ja mauton rakenne, jonka sulamispiste on noin  $130\text{ }^\circ\text{C}$ :tta. Sitä voidaan valmistaa matalapainepolymeroinnilla noin  $10\text{ MPa}$ :n paineessa. (Vasile & Pascu 2005, 1; Chen & Lin 2021.) HDPE-hartsia on joustava, läpikuultava hieman vahamainen materiaali, joka on säätä ja kemikaaleja erinomaisesti kestävä. Sen valmistuskustannukset ovat matalat ja yleisimpiä käyttökohteita ovat putket ja niiden liitososat, öljysäiliöt, erilaiset pullot ja tynnyrit. HDPE:tä on helppo käsitellä useimmilla menetelmillä, joista yleisimmin käytetty on puhallusmuovaus, jossa hartsista tehdään esimerkiksi pulloja. Myös ruiskuvalu on usein käytetty menetelmä taloustavaroitten, kuten lelujen ja laatikoiden valmistamiseksi. (Harper 2002, 40; Vasile & Pascu 2005, 7, 16.)

LDPE on kevyin polyeteenihartsia ja sen tiheys on  $0,910\text{--}0,925\text{ g/cm}^3$  (Chen & Lin 2021). Sen rakenteessa on tyypillisesti noin 100 lyhyttä haaraa 1000 eteenimonomeeriyksikköä kohden (Ibeh 2011, 50). LDPE-molekyylien pitkät sivuketjuhaarat tekevät polymeeristä amorfisemman kuin LLDPE:stä. Lisäksi LDPE on LLDPE:tä kirkkaampaa ja sillä on matalampi sulamispiste. (Vasile & Pascu 2005, 16.) Sitä valmistetaan korkeapainepolymeroinnilla noin  $150\text{--}200\text{ MPa}$  paineessa (Chen & Lin 2021). Alhaisten valmistuskustannusten ja helpon käsiteltävyytensä

ansiosta LDPE on suosituin materiaali pakkauskalvojen valmistuksessa. Pakkauskalvot ovat yksi sen suurimmista käyttökohteista, mutta siitä valmistetaan myös erilaisia kemikaali- ja vesisäiliötä, laboratoriovälineitä ja kaapelisovelluksia. (Harper 2002, 38; Vasile & Pascu 2005, 7.)

LLDPE on myrkytön, hajuton, mauton ja sen tiheys on 0,915–0,935 g/cm<sup>3</sup>. Se on kopolymeeri, joka on valmistettu korkea- tai matalapainepolymeroinnilla eteenistä ja pienestä määrästä kehittynyttä  $\alpha$ -olefiinia, kuten butaania, heksaania tai oktaania katalyyttisen vaikutuksen alaisena. Kopolymeerit ovat polymeerejä, jotka sisältävät useampaa kuin yhtä monomeeria ketjussaan. (Ibeh 2011, 56.) LLDPE:n rakenteella on tavanomaista lineaarisempi selkäranka ja siinä on vähän tai ei ollenkaan pitkiä sivuhaaroja, mutta joitain lyhyitä haaroja saattaa esiintyä. Pitkien haarojen puuttuminen tekee materiaalista kiteisemmän, jonka takia se on myös lujempaa, sitkeämpää ja jäykempää tavalliseen LDPE materiaaliin verrattuna. Sitä ei kuitenkaan ole yhtä helppo muovata, joten siitä tehdään usein sekoituksia LDPE:n kanssa, jotta tämä ominaisuus paranisi. (Chen & Lin 2021.) LLDPE:tä käytetään pakkauksien ja erityisesti kalvojen sekä pussien valmistukseen, koska siitä voidaan valmistaa ohuempaa kalvoa kuin LDPE:stä. Myös kaapelipäällysteiden, lelujen ja säiliöiden valmistamiseen voidaan käyttää LLDPE:tä. (Vasile & Pascu 2005, 7.)

### 3.4 Lisäaineet

Polyeteenin soveltuvuus eri käyttötarkoituksiin johtuu osittain polyeteenin eri tyypeistä ja laaduista. Polymeerin monipuoliset fysikaaliset ominaisuudet ovat saatavissa kehittyneillä katalyytti- ja polymerointitekniikoilla, mutta sen soveltuvuus niin moniin erilaisiin sovelluksiin johtuu osittain myös eri lisäaineista. Niiden tuomat ominaisuudet mahdollistavat polyeteenin menestyksellisen käytön monissa eri sovelluksissa. (Spalding & Chatterjee 2017, 754.)

Lisäaine sisällytetään muoveihin eli suurimolekyylisiin polymeereihin teknisen vaikutuksen aikaansaamiseksi valmiissa tuotteessa. Lisäaineet voivat olla orgaanisia (alkyyliifenolit), epäorgaanisia (oksidit, suolat ja täyteaineet) tai organome-

tallisia (nikkelikompleksit ja sinkkikiihdyttimet). Esimerkkejä lisäaineista ovat antioksidantit, antistaattiset aineet, huurtumisenestoaineet, täyteaineet, voiteluaineet, pehmittimet ja irrotusaineet, stabilointiaineet sekä UV-absorptioaineet. (Bart 2005, 1–2.) Myös hajun muuntajia voidaan lisätä, minkä tarkoituksena on peittää ei-toivottua hajua tai lisätä haluttu hajua. Hajun muuntajien merkitys on riippuvaista niiden vaikutuksen pysyvyydestä. (Bart 2005, 782.)

### 3.5 Pääasialliset hajua aiheuttavat komponentit

Muovien haju on seurausta monista erilaisista asioista. Haju voi tulla muovin kemiallisesta koostumuksesta tai se voi olla peräisin öljynjalostuksesta ja polymeeroinnissa käytettävistä raaka-aineista. Polymeerit altistuvat usein paineelle ja lämmölle niiden käsittelyn aikana, kun niistä valmistetaan kaupallista tuotetta, kuten pellettejä ekstruusion avulla. Raaka-aineissa olevat ainesosat voivat hajota altistuessaan korkealle lämpötilalle ja paineelle, minkä takia ne voivat muodostaa kemikaaleja ja yhdisteitä, joita raaka-aineet eivät muuten sisällä. Nämä kemikaalit ja yhdisteet voivat tuottaa muoviin organoleptisiä ominaisuuksia. Polyeteenissä haju johtuu usein polymeerin hapettumisesta tai katalyyttijäämistä ja muita mahdollisia syitä ovat lisäaineet tai niiden hajoamistuotteet. Tämän takia polyeteeniin on usein tarpeen lisätä hajua sitovia lisäaineita tai poistaa hajua ilmastoinnin avulla. (Wypych 2017, 47, 94.)

Polyeteeniputken läpi kulkevan veden laatuun vaikuttaa muovimateriaalista veteen siirtyvät komponentit, joita ovat lisäaineet ja niiden hajoamistuotteet sekä polymeerin hapettumisen sivutuotteet. (Skjevraak, Due, Gjerstad & Herikstad 2003, 1912.) Polyeteenin hapettumisen sivutuotteita ovat alkoholit, ketonit, aldehydit, karboksyylihapot, laktonit, eetterit ja esterit, jotka aiheuttavat kaikki omalaisensa hajun valmiissa lopputuotteessa. Aistinvaraisella arvioinnilla ei hajun tarkkaa aiheuttajaa voida todeta. Tutkimukset ovat osoittaneet, että pääasialliset hajua aiheuttavat hapetustuotteet ovat aldehydit ja ketonit, joissa on kuudesta yhdeksään hiiliatomia. Tämä johtuu niiden matalista aistinvaraisista kynnyksarvoista. (Hopfer, Haar, Stockreiter, Sauer & Leitner 2012, 904–905, 918.)

HDPE-putkista veteen kulkeutuvat haihtuvat orgaaniset komponentit koostuvat antioksidantteihin liittyvistä yhdisteistä, kuten estereistä, aldehydeistä, ketoneista, aromaattisista hiilivedyistä ja terpenoideista. Suurin HDPE-putkista siirtyvä komponentti on 2,4,-di-tert-butyylifenoli, joka on antioksidanttien hajoamistuote, kuten lisäaineessa Irgafos 168. (Skjevraak ym. 2003, 1912, 1919.) Tyypillisiä HDPE-putkista aistittavia hajuja ovat makea, kemiallinen, tunkkainen, metallinen, kivinen, pöyinen ja muovinen. Esimerkiksi etyylipropani sekä fenoli aiheuttavat makeaa hieman hedelmäistä hajua ja sykloheksanoni kemiallista hajua. (Wypych 2017, 24–28, 95.)

## 4 VIRANOMAISVAATIMUKSET

Standardit ja määräykset kattavat eri maiden viranomaisten vaatimukset koskien polyeteenisovelluksien käyttöä sovelluksissa, joissa materiaali on kosketuksissa ruoan tai juomaveden kanssa. Terveysmääräykset muoveille vaihtelevat maittain. Normaalisti hartsien ja lisäaineiden vaikutus on mitattu niin, että ne ovat kosketuksissa erilaisten elintarvikestimulanttien kanssa, kuten esimerkiksi tislattun veden, kasviöljyn tai etikkahapon kanssa. Komponenttien hajoaminen materiaalista käsittelyn aikana voi tehdä lopputuotteesta vaatimustenvastaisen. (Vasile & Pascu 2005, 73.)

DIN CERTCO on saksalainen sertifiointielin, joka ylläpitää kattavaa teknisten sääntöjen kokoelmaa, joilla voidaan tukea tuotteiden tehokasta valmistusta, testausta ja arviointia. (DIN CERTCO 2023.) DIN CERTCO Certification Scheme: Materials for Plastic Pipe System kattaa Saksan kansalliset määräykset muoviputkisovelluksille. Dokumentti kokoaa yhteen sertifikaattiin vaativien analyysien vaatimukset ja standardit. DIN CERTCO:n yleisten ehtojen ja testaus-, rekisteröinti- sekä sertifiointimääräysten ohella tämä sertifikaatti antaa muoviputkijärjestelmien materiaalien toimittajille mahdollisuuden merkitä tuotteet DINplus-laatu-merkillä. Näin he dokumentoivat tuotteidensa täyttävän kaikki taustalla olevien standardien vaatimukset. (DIN CERTCO 2020, 2–6.)

Organoleptinen arvioiminen polyeteeniputkituotteista on ohjeistettu dokumentin liitteessä A. Tässä kuvataan polyeteenipellettinäytteen testaaminen haistamalla ja ohjataan standardiin EN 1420 ja EN 1622. Standardissa EN 1420 (2016) täsmennetään hajun ja maun määrittämistä tuotteista, jotka ovat valmistettu orgaanisista materiaaleista ja joutuvat kosketuksiin ihmisten käyttöön tarkoitetun veden kanssa. Näitä ovat esimerkiksi tuotteet, joita käytetään vesiputkistoissa. Standardin liitteissä on ohjeistettu hajun analysointiin käytettävän raadin pätevyyden todentaminen (Annex C & D). (EN 1420 2016, 4–6.) Standardissa EN 1622 kuvataan päämenetelmät aistinvaraiselle arvioinnille perustuen arvioijan vapaaseen valintaan (EN 1622 2006, 4–6). Lisäksi standardissa ISO 8589 opastetaan yleisesti aistinvaraisessa arvioinnissa käytettävien tilojen vaatimuksista (ISO 8589 2007, 1).

## 5 TYÖN SUORITUS

### 5.1 Kemikaalit ja välineet

Raati validoitiin standardin EN 1420 (2016) mukaisilla vertailukemikaaleilla eli 1-butanolilla ja metyyli-tert-butyylieetterillä eli MTBE:llä, joiden kantaliuokset laimennettiin metanoliin. 1-butanolin kantaliuos oli pitoisuudeltaan 810 mg/l ja MTBE:n kantaliuos oli pitoisuudeltaan 370 mg/l. Liuosten valmistaminen ja säilytysaika lämpötilassa  $5\text{ °C} \pm 3\text{ °C}$  ovat esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Kantaliuosten valmistaminen ja säilyvyys.

| Kemikaali  | Pipetoitava tilavuus | Laimennus-tilavuus | Säilyvyys     |
|------------|----------------------|--------------------|---------------|
| 1-butanoli | 1,0 ml               | 1000 ml            | kaksi päivää  |
| MTBE       | 100 µl               | 200 ml             | neljä viikkoa |

Kemikaalien mittaamiseen käytettiin eri kokoisia automaattipipettejä sekä mittalaseja ja liuokset laimennettiin valittuihin mittapulloihin. Varsinaisia haisteltavia liuoksia valmistettiin litra kantaliuoksista laimentamalla vesijohtoveteen, joka oli puhdistettu käänteisosmoosilaitteella. Käänteisosmoosilaitte oli asennettu vesijohtoverkostoon ja sen tarkoituksena oli poistaa vedestä häiritsevät hajut. Liuoksien aistinvaraiseen arviointiin käytettiin leveäkaulaisia 250 ml erlenmeyerpulloja, joissa oli hioskorkki. Hajupullot pestiin tiskikoneessa ja kuivattiin lämpökaapissa.

### 5.2 Kemikaalien turvallisuusarvio

Opinnäytetyössä käytettyjen kemikaalien turvallisuus tässä käyttötarkoituksessa oli todennettava ennen työn aloittamista, vaikka kemikaalien pitoisuudet valmiissa liuoksissa olivat pienet. Turvallisuuden selvittämiseksi tutustuttiin kemikaalien käyttöturvallisuustiedotteisiin yhdessä toimeksiantajan eri asiantuntijoiden kanssa. Erityistä huomiota kiinnitettiin aineen ominaisuuksiin, turvallisuuteen, varastointiin, hävittämiseen ja vahinkotilanteissa toimimiseen. Arvioinnin

jälkeen voitiin todeta kemikaalien olevan turvallisia tässä käyttötarkoituksessa niiden matalien pitoisuuksien vuoksi. Lisäksi turvallisuus todennettiin toimeksiantajan muiden toimipaikkojen laboratorioissa.

### 5.3 Raadin kouluttaminen

Raatiin valittiin yhdeksän siihen pyrkivää arvioijaa polyolefiinien laadunvalvontalaboratoriosta ja heidän valintaperusteinansa käytettiin hajuaistin toimivuutta sekä aikaisempaa kokemusta aistinvaraisesta arvioinnista. Laboratoriossa analysoidaan makua aistinvaraisesti, joten valitut jäsenet olivat validoituja maun arviointiin. Hajun analysoiminen ei ollut arvioijille tuttua, joten työ aloitettiin kouluttamisella, jossa tarkoituksena oli tutustua raadin toimintatapoihin, haisteltaviin liuoksiin ja niiden valmistamiseen. Koulutuksen aikana valmistettiin raadin pätevyyden todentamisessa eli validoinnissa käytettäviä liuoksia ja niillä harjoiteltiin validoinnissa käytettävien testien tekemistä. Raatilaisten kommentteja ja havaintoja testeistä kerättiin niiden toimivuuden kehittämiseksi.

Näytettä oli oltava hajupulloissa niin, että hajua kehittyi riittävästi pullon ilmatilaan. Sopivan näytemäärän selvittämiseksi arvioijat haistelivat eri pitoisuuksilla olleita näytteitä näytemäärät 100 ml, 150 ml ja 200 ml. Näytemääräksi valikoitui 100 ml, koska tätä pystyi helposti pyörittämään pullossa hajun vapauttamiseksi pullon ilmatilaan. Lisäksi huomattiin, että sijoitustestissä pullojen merkitseminen numeroin tai kirjaimin häiritsi arvioijia, kun oikea järjestys ei ollutkaan looginen. Pullot päädyttiin merkitsemään värikoodein häiriötekijän poistamiseksi.

Koulutuksen aikana havaittiin hajupullojen hioksissa tunkkaista hajua, joka häiritsi laimeiden liuottimien haistamista pulloista. Pullot pestiin astianpesukoneessa kuumalla vedellä ilman pesuainetta aistinvaraisen laboratorion ohjeiden mukaisesti. Hajun poistamiseksi päätettiin kokeilla biohajoavaa hajusteetonta pesuainetta, mutta pesun jälkeen pulloihin jäi pesuainejäämiä eikä koneen kuivaus ollut hioksille riittävän tehokas. Tämän takia pullot huuhdeltiin pesun jälkeen vedellä ja kuivattiin lämpökaapissa 90 °C:een lämpötilassa, minkä jälkeen pullojen annettiin kunnolla jäähtyä ennen niiden käyttöä ja näin saatiin pulloista poistettua häiritsevä hajua. Tästä eteenpäin liuokset oli annosteltava pulloihin suppiloa



apuna käyttäen, jotta hiokset eivät kastu ja aiheuttaisi häiritsevää hajua. Hiosten kastuessa myös pullojen avaaminen vaikeutui korkkien tarttuessa hiokseen. Havainnoista informoitiin arvioijia, jotta he osasivat välttää hiosten kastumista sekoittaessaan liuoksia.

Standardissa EN 1420 (2016) määriteltiin, että samoista näytepulloista validointitestin voi suorittaa maksimissaan viisi arvioijaa. Raadin koulutuksen aikana seurattiin, miten haju pysyi pulloissa, jos samoista pulloista haisteli viisi arvioijaa. Koulutuksen alkuvaiheessa arvioijat haistelivat pulloja pidempään ja saattoivat avata saman pullon useamman kerran, minkä takia päädyttiin siihen, että validoitavissa testeissä samoista pulloista voi haistella kolme arvioijaa niin, että hajun pitoisuus pullossa ei laske liikaa.

#### **5.4 Raadin pätevyden todentaminen**

Raadin pätevyys todennettiin perushajutestillä ja sijoitustestillä. Testeistä saadut tulokset hajulle olivat riippuvaisia arvioijista ja heidän kokemuksestaan. Pätevyyden todentamisen avulla harjoitettiin arvioijia ja valittiin raatiin jäsenet. Raadin validointitestit on tehtävä kaikille raadin jäsenille kahdesti vuodessa. Uusille jäsenille testit tehdään kolmesti ensimmäisen vuoden aikana. (EN 1420 2016, 22.)

##### **5.4.1 Perushajutestin suoritus**

Perushajutestissä arvioijalle määritettiin henkilökohtainen hajutaso, jota kuvataan TON-arvon avulla. TON (Threshold odour number) tarkoittaa laimennussuhdetta, jonka ylittyessä laimennetussa näytteessä ei ole havaittavissa hajua. Testissä valmistettiin molemmista vertailukemikaaleista yhdeksän laimennosta, joille oli standardissa määritelty tavoitepitoisuudet ja neljä erilaista laimennossarjaa vaihtoehtoa. Laimennossarjoista liuosten tekijä sai valita yhden, jonka valmisti perushajutestiä varten (taulukko 2 & 3). Päästäkseen raatiin arvioijan tuli testissä päästä kahden laimennoksen päähän tavoitepitoisuudesta, jotka olivat 1-butanolille 250 µg/l ja MTBE:lle 5,8 µg/l. (EN 1420 2016, 22.)

TAULUKKO 2. Laimennossarja vaihtoehdot 1-butanolille (EN 1420 2016, 25, muokattu).

| Vaihtoehdot |     |     |     | 1-butanoli pitoisuus<br>(µg/l) | Kantaliuoksen pipe-<br>tointitilavuus (µl) |
|-------------|-----|-----|-----|--------------------------------|--|
| 1           | 2   | 3   | 4   |                                |  |
| 1           |     |     |     | 8 100                          | 10 000                                     |
| 2           | 1   |     |     | 4 050                          | 5 000                                      |
| 4           | 2   | 1   |     | 2 030                          | 2 500                                      |
| 8           | 4   | 2   | 1   | 1 020                          | 1 250                                      |
| 16          | 8   | 4   | 2   | 506                            | 625  |
| 32          | 16  | 8   | 4   | 253                            | 313  |
| 64          | 32  | 16  | 8   | 127                            | 156  |
| 128         | 64  | 32  | 16  | 63                             | 78   |
| 256         | 128 | 64  | 32  | 32                             | 39   |
|             | 256 | 128 | 64  | 16                             | 20   |
|             |     | 256 | 128 | 7,9                            | 10   |
|             |     |     | 256 | 4,0                            | 5  |

Standardissa EN 1420 (2016) laimennokset oli numeroitu laimennoskertoimien avulla. Laimennossarjoista annettiin neljä vaihtoehtoa, koska suositeltavaa oli, että tavoitepitoisuus ei löytyisi aina samasta kohdasta näytesarjaa. Testissä käytettiin 1-butanolin laimennossarjaa yksi.

TAULUKKO 3. Laimennossarja vaihtoehdot MTBE:lle (EN 1420 2016, 24, muokattu).

| Vaihtoehdot |     |     |     | MTBE pitoisuus<br>(µg/l) | Kantaliuoksen pipe-<br>tointitilavuus (µl) |
|-------------|-----|-----|-----|--------------------------|--|
| 1           | 2   | 3   | 4   |                          |  |
| 1           |     |     |     | 185                      | 500  |
| 2           | 1   |     |     | 92,5                     | 250  |
| 4           | 2   | 1   |     | 46,3                     | 125  |
| 8           | 4   | 2   | 1   | 23,1                     | 62,5                                       |
| 16          | 8   | 4   | 2   | 11,6                     | 31,3                                       |
| 32          | 16  | 8   | 4   | 5,8                      | 15,6                                       |
| 64          | 32  | 16  | 8   | 2,9                      | 7,8  |
| 128         | 64  | 32  | 16  | 1,45                     | 3,9  |
| 256         | 128 | 64  | 32  | 0,72                     | 1,95                                       |
|             | 256 | 128 | 64  | 0,36                     | 0,98                                       |
|             |     | 256 | 128 | 0,18                     | 0,49                                       |
|             |     |     | 256 | 0,09                     | 0,24                                       |

Testissä käytettiin MTBE:n laimennossarjaa yksi. Validointiin valittiin pitoisuudeltaan vahvin laimennossarja, koska harjoittelussa havaittiin, etteivät laimeimmat vaihtoehdot sarjoista sopineet alkuvaiheen harjoittelulle. Arvioijat eivät havainneet hajua laimeimmissa liuoksissa, mikä johti keskittymisen heikentymiseen viimeisten laimennosten kohdalla.

Vertailukemikaalien arviointi toteutettiin perushajutestissä vapaaseen valintaan perustuvalla paritestillä standardin EN 1622 (2006) mukaisesti. Tämä tarkoittaa, että arvioijalla oli kaksi näytettä, joista toinen näytelaimennos ja toinen vertailunäyte. Vapaalla valinnalla tarkoitetaan, että arvioija merkitsee, mikäli hän havaitsee tai ei havaitse eroavaisuutta näyteparissa. (EN 1622 2006.) Hajupullot aseteltiin raadille laimeimmasta väkevimpään ja ne merkittiin numeroilla 1–9 ja suunnalla vasen tai oikea. Arvioija vertasi näytteitä tunnettuun vertailunäytteeseen ja merkitsi ylös, jos hän havaitsi näytteiden välillä eroa. Tulokset merkittiin vastauslomakkeelle (liite 1).

## 5.4.2 Sijoitustestin suoritus

Sijoitustestissä valmistettiin molemmista vertailukemikaaleista neljä laimennosta, jotka arvioijan tuli järjestää laimeimmasta väkevimpään. Testi suoritettiin haistelemalla yksi näytepullo kerrallaan, mikäli arvioija ei heti onnistunut sijoittamaan liuoksia oikeaan järjestykseen, voitiin testi uusida kerran kolmen päivän sisällä. Standardin mukaiset liuokset 1-butanolista ja niiden valmistaminen ovat esitetty taulukoituna taulukossa 4. (EN 1420 2016, 23.)

TAULUKKO 4. Sijoitustestin laimennokset 1-butanolista (EN 1420 2016, 23, muokattu).

| <b>Liuoksen pitoisuus (mg/l)</b> | <b>Kantaliuoksen pipetointitilavuus (ml)</b> |
|----------------------------------|--|
| 0                                | 0  |
| 16                               | 19,75  |
| 65                               | 80,25  |
| 130                              | 160,50                                       |

Standardin mukaiset liuokset MTBE:stä ja niiden valmistaminen ovat esitetty taulukoituna taulukossa 5.

TAULUKKO 5. Sijoitustestin laimennokset MTBE:stä (EN 1420 2016, 23, muokattu).

| <b>Liuoksen pitoisuus (µg/l)</b> | <b>Kantaliuoksen pipetointitilavuus (µl)</b> |
|----------------------------------|--|
| 0                                | 0  |
| 23                               | 62   |
| 93                               | 251  |
| 370                              | 1 000  |

Sijoitustestissä käytettyjen laimennosten valmistaminen laskettiin alla esitetyllä tavalla. Esimerkkinä 1-butanolin laimennoksen 16 mg/l laskeminen.

$$V_1 = \frac{C_2 V_2}{C_1} = \frac{16 \text{ mg/l} \cdot 1 \text{ l}}{810 \text{ mg/l}} = 0,01975 \text{ l} \approx 19,75 \text{ ml}$$

Kantaliuosta pipetoitiin mittapulloon 19,75 ml, joka laimennettiin yhden litran tilavuuteen. Liuokset annosteltiin hajupulloihin, jotka merkittiin väreillä ja aseteltiin raadille sekalaisessa järjestyksessä. Arvioija haisteli liuoksia pulloista ja sijoitti ne heti aistimaansa järjestykseen, minkä jälkeen arvioija odotti hetken, jotta aistit herkistyisivät ja hajua haihtuisi pullojen ilmatilaan. Tämän jälkeen arvioija haisteli pullot uudelleen ja muutti alkuperäistä sijoitteluaan, jos oli tarpeen. Tulos merkittiin vastauslomakkeelle (liite 2).

## 5.5 Näytteet

Hajun analysointi koski toimeksiantajan kahta polyeteeniputkituotetta, joiden Saksan markkinoiden takaamiseksi menetelmää kehitettiin. Raadin validoinnin jälkeen kokeiltiin menetelmää toisella HDPE-putkituotteella, josta valittiin kaksi erää. Näytteet olivat muovipellettejä, jotka olivat tuotannosta juuri valmistuneista eristä (kuva 1).



KUVA 1. Muovipellettinäyte uudelleen suljettavassa pussissa (Kuva: Emilia Veijonen 2023).

Näytteiden oli annettava ilmastoitua 6–144 tuntia organoleptisten ominaisuuksien tasaantumiseksi. Ensimmäisen näytteen annettiin ilmastoitua 101 tuntia ja toisen

näytteen 92 tuntia. Näytteitä ilmastoitiin avonaisessa tai löyhästi suljetussa uudelleen suljettavassa pussissa. Ilmastoitumisen jälkeen näyte analysoitiin ohjeen mukaisesti.

## 5.6 Näytteiden käsittely

DIN CERTCO:n (2020) vaatimusten mukaisesti näytepellettejä punnittiin 44 g ja huuhdottiin minuutin ajan juoksevan veden alla hienojakeen poistamiseksi. Vettä mitattiin litran erlenmeyerpulloon 1 100 ml näytettä varten ja viiden litran dekantterilasiin 3 400 ml vertailunäytettä varten. Vedet lämmitettiin 30 °C asteen lämpötilaan lämpölevyllä, jonka jälkeen näytepulloon lisättiin pelletit sekä magneettisekoittaja ja pullo suljettiin hioskorkilla. Astiat aseteltiin lämpökaappiin ja magneettisekoittaja säädettiin siten, että pelletit kiersivät hyvin näytepullossa. Näytevesi sekä vertailuvesi pidettiin lämpökaapissa 30 °C ± 1 °C asteen lämpötilassa neljä tuntia, jonka jälkeen vedet otettiin pois ja pelletit erotettiin välittömästi näytevedestä sihtiverkon avulla. Näytevesi ja vertailuvesi jäähdytettiin huoneenlämpöön, joka oli asetettu 23 °C ± 2 °C asteen lämpötilaan. (DIN CERTCO 2020, 25–26.)

Menetelmäkehityksen tavoitteena oli analysoida maku ja haju samasta näytteestä, jolloin näytettä ensin haistettaisiin ja sen jälkeen maistettaisiin. Tämän takia hajun analysoinnissa käytettiin samoja laimennussuhteita kuin nykyisessä makumenetelmässä standardin EN 1622 (2006) mukaisesti. Laimennokset mitattiin mittalasilaskuudella ja niitä valmistettiin jokaista yhteensä 400 ml taulukon 6 mukaisesti.

TAULUKKO 6. Näytelaimennosten valmistaminen (EN 1622 2006, muokattu).

| Laimennussuhde | Näytevesi (ml) | Vertailuvesi (ml) |
|----------------|----------------|-------------------|
| 1              | 400            | 0                 |
| 1,5            | 267            | 133               |
| 2              | 200            | 200               |
| 4              | 100            | 300               |

Laimennussuhteet ovat laskettu alla esitetyllä tavalla (EN 1622 2006, 6–7). Esimerkkinä laimennos 1,5.

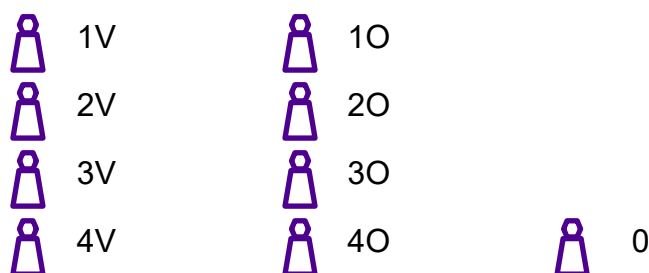
$$\begin{aligned} \text{Laimennussuhde} &= \frac{\text{Näyteveden määrä} + \text{vertailuveden määrä}}{\text{Näyteveden määrä}} \\ &= \frac{267 \text{ ml} + 133 \text{ ml}}{267 \text{ ml}} = 1,5 \end{aligned}$$

Valmiit laimennokset annosteltiin näyteastioihin ja esiteltiin raadille.

### 5.7 Näytteiden aistinvarainen arviointi

Näyteastioina käytettiin raadin validoinnissa käytettyä hajupulloa DIN CERTCO (2020) vaatimusten mukaisesti sekä kellonlasilla peitettyä muovimukia. Tarkoituksena oli käytännön toimivuuden kannalta kokeilla maistelumukin toimivuutta hajuanalyysissä, koska harmonisoidussa työryhmässä yritettiin etsiä kaikille toimeksiantajan laboratorioille soveltuvaa toimintatapaa. Muovimukin käytännön toimivuuden takia se sopisi käytettäväksi jokaisessa laboratoriossa.

Näyteastiat koodattiin, jotta arvioijat eivät tietäisi mitään arvioitavasta näytteestä. Astiat merkittiin numeroilla 1–4 ja suunnalla vasen tai oikea (kuvio 4). Vertailunäyte merkittiin nollaksi. Näyteastiat aseteltiin oikeaan järjestykseen tarjottimelle. Raadin vetäjä päätti näytteiden sijainnit näytesarjoissa ja mittasi näytevettä sekä vertailuvettä noin 80 ml näyteastioihin. Laimennokset esiteltiin raadille laimeimmasta näytteestä neljä väkevimpään näytteeseen yksi. Arvioijat kutsuttiin paikalle, kun kaikki näytteet oli aseteltu arviointitilaan.



KUVIO 4. Näyteastioiden merkitseminen ja niiden järjestys tarjottimella.

Raadissa on aina oltava pariton määrä arvioijia, joten raatiin kutsuttiin viisi hajun arviointiin validoitua jäsentä (EN 1622 2006). Arvioijat saapuivat suoraan arviointitilaan, jossa oli viisi arviointikoppia, jotka olivat suunniteltu standardin ISO 8589 (2007) mukaisesti (kuva 2).



KUVA 2. Arviointitila (Kuva: Emilia Veijonen 2023).

Aistinvarainen arviointi suoritettiin standardin EN 1622 (2006) mukaisesti vapaaseen valintaan perustuvalla paritestillä. Arvioija sekoitti näytettä pullossa, avasi korkin, haistoi näytettä ja merkitsi havainnot vastauslomakkeelle (liite 3). Näytteet haisteltiin annetussa järjestyksessä. (EN 1622 2006.) Kun arvioija oli valmis, hän siirsi näytteet valmistustilaan tarjoiluluukun kautta. Testin jälkeen kerättiin arvioijien kommentit eri näyteastioiden toimivuudesta ja heille kerrottiin henkilökohtaiset tulokset testistä.



## 6 TULOKSET

### 6.1 Perushajutesti

Perushajutestissä määritettiin arvioijan henkilökohtaista TON-arvoa. Arvioijan tuli päästä kahden laimennoksen päähän asetetusta tavoitepitoisuudesta. Arvioijia oli yhdeksän ja heidät on koodattu numeroin 1–9. Tulokset voidaan merkitä arvioijan etäisyydellä tavoitepitoisuudesta siten, että tavoitepitoisuutta merkitään nolllaksi ja etäisyys tästä merkitään esimerkiksi -1 tai +1. Negatiivinen tulos merkitsee, että arvioija havaitsi tavoitepitoisuutta pienempiä pitoisuuksia ja positiivinen tulos merkitsee, että arvioija havaitsi tavoitepitoisuutta vahvempia pitoisuuksia. Tulos määräytyi laimeimman saavutetun pitoisuuden mukaan. Jokaisen arvioijan tulokset 1-butanolille ovat esitetty taulukossa 7.

TAULUKKO 7. Perushajutestin tulokset 1-butanolille.

| Jäsen | 1  | 2 | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9 |
|-------|----|---|---|---|----|----|----|----|---|
| Tulos | -1 | 0 | 0 | 0 | -1 | -2 | -1 | -2 | 0 |

Jokainen arvioija saavutti 1-butanolin tavoitepitoisuuden toleranssilla  $\pm 2$  laimennosta. Arvioijien tulokset MTBE:lle ovat esitetty taulukossa 8.

TAULUKKO 8. Perushajutestin tulokset MTBE:lle.

| Jäsen | 1  | 2  | 3 | 4 | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
|-------|----|----|---|---|----|----|----|----|----|
| Tulos | -1 | +1 | - | 0 | -1 | -2 | -1 | -1 | -1 |

Raadin 3. jäsen ei täyttänyt perushajutestissä vaadittua rajaa hänellä olleiden flunssan oireiden takia, jotka vaikuttivat hänen aistiensa herkkyyteen. Arvioijan toivuttua voidaan testi tehdä hänelle uudelleen. Muut arvioijat täyttivät perushajutestin kriteerit myös MTBE:n osalta.

## 6.2 Sijoitustesti

Sijoitustestissä arvioijan tuli järjestää neljä laimennosta laimeimmasta väkevimpään ja päästäkseen raatiin arvioijan tuli saada laimennokset oikeaan järjestykseen. Testissä oli mahdollisuus yhteen uusintaan. Saadut tulokset arvioijille olivat hyväksytyt tai hylätyt. Arvioijien tulokset 1-butanolille ovat esitetty taulukossa 9.

TAULUKKO 9. Sijoitustestin tulokset 1-butanolille.

| Jäsen | Tulos      |
|-------|------------|
| 1     | Hyväksytyt |
| 2     | Hyväksytyt |
| 3     | Hyväksytyt |
| 4     | Hylätty    |
| 5     | Hylätty    |
| 6     | Hylätty    |
| 7     | Hyväksytyt |
| 8     | Hyväksytyt |
| 9     | Hyväksytyt |

Jäsenet 4–6 eivät saaneet ensimmäisellä yrityksellä laimennoksia oikeaan järjestykseen. Uusintatellit järjestettiin seuraavana päivänä (taulukko 10).

TAULUKKO 10. Sijoitustestin uusinnan tulokset 1-butanolille.

| Jäsen | Tulos      |
|-------|------------|
| 4     | Hyväksytyt |
| 5     | Hylätty    |
| 6     | Hyväksytyt |

Vaaditut kriteerit uusintatestissä täyttivät jäsenet neljä ja kuusi. Jäsen viisi ei saanut laimennoksia oikeaan järjestykseen eikä hän täten täyttänyt raatiin vaadittavia kriteereitä. Sijoitustestin tulokset MTBE:lle ovat esitetty taulukossa 11.

TAULUKKO 11. Sijoitustestin tulokset MTBE:lle.

| Jäsen | Tulos      |
|-------|------------|
| 1     | Hyväksytty |
| 2     | Hylätty    |
| 3     | Hylätty    |
| 4     | Hylätty    |
| 5     | Hylätty    |
| 6     | Hylätty    |
| 7     | Hyväksytty |
| 8     | Hyväksytty |
| 9     | Hyväksytty |

Jäsenet 2–6 eivät saaneet ensimmäisellä yrityksellä laimennoksia oikeaan järjestykseen. Uusintatestit järjestettiin seuraavana päivänä (taulukko 12).

TAULUKKO 12. Sijoitustestin uusinnan tulokset MTBE:lle.

| Jäsen | Tulos      |
|-------|------------|
| 2     | Hyväksytty |
| 3     | Hylätty    |
| 4     | Hyväksytty |
| 5     | Hylätty    |
| 6     | Hyväksytty |

Vaaditut kriteerit uusintatestissä täyttivät jäsenet kaksi, neljä ja kuusi. Jäsenet kolme ja viisi eivät täyttäneet vaadittuja kriteereitä eikä heitä täten voitu valita raatiin. Jäsenen kolme testit voidaan uusida myöhemmin aistien palaututtua flunssasta ja jäsenen viisi aistien herkkyyttä voidaan lisätä harjoittelulla, joka voi auttaa häntä pääsemään raatiin.

Lopulliseen raatiin valittiin perushajutestin ja sijoitustestin tulosten perusteella seitsemän jäsentä, jotka olivat jäsenet 1–2, 4–7 ja yhdeksän. Hajun analysointia alettiin harjoitella polyeteeninäytteillä arvioijien kokemuksen keräämiseksi.

### 6.3 Polyeteeninäytteet

Polyeteeninäytteet arvioitiin raadilla, johon kuului viisi validoitua jäsentä. Näyte yksi arvioitiin käyttämällä hioskorkilla suljettua lasista hajupulloa. Arvioijien oikeat ja väärät vastaukset näytteelle yksi ovat esitetty taulukoituna (taulukko 13).

TAULUKKO 13. Arvioijien vastaukset näytteelle yksi.

| Laimennussuhde | 4 (laimein) | 2      | 1,5    | 1      |
|----------------|-------------|--------|--------|--------|
| 2. jäsen       | -           | -      | oikein | oikein |
| 4. jäsen       | -           | väärin | oikein | oikein |
| 6. jäsen       | -           | -      | oikein | oikein |
| 7. jäsen       | -           | väärin | oikein | oikein |
| 8. jäsen       | väärin      | oikein | oikein | oikein |

Arvioijien numeeriset tulokset määräytyivät saavutetuista laimennussuhteista, jotka ovat näytteelle yksi esitetty taulukossa 14.

TAULUKKO 14. Näytteen yksi tulokset.

| Jäsen | 2   | 4   | 6   | 7   | 8 |
|-------|-----|-----|-----|-----|---|
| Tulos | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 2 |

Arvioijien saamista tuloksista laskettiin näytteelle TON-arvo geometrisen keskiarvon avulla (kaava 3).

$$\sqrt[5]{1,5 \cdot 1,5 \cdot 1,5 \cdot 1,5 \cdot 2} = 1,588 \approx 1,6$$

Tuotteelle saatu TON-arvo oli 1,6. Polyeteenituotteille TON-arvon hyväksymisrajaksi oli määritetty  $\leq 2$  (DIN CERTCO 2020, 24). Näytteen yksi tulos oli tämän raja-arvon sisällä. Arvioijan henkilökohtaiselle tulokselle voitiin laskea virheprosentti, jonka ei tulisi olla yli 20 % (Lindström 2022). Näytteelle yksi virheellisiä arvioita antoivat arvioijat neljä, seitsemän ja kahdeksan. Arvioijan neljä virheprosentin laskeminen on esitetty alla.

$$\frac{\text{Värien vastauksien lkm}}{\text{Laimennosten lkm}} \cdot 100\% = \frac{1}{4} \cdot 100\% = 25\%$$

Arvioijien virheprosentit näytteen yksi tuloksille ovat koottu taulukkoon 15.

TAULUKKO 15. Arvioijien virheprosentit näytteelle yksi.

| Jäsen | Virheprosentti |
|-------|----------------|
| 2     | 0 %            |
| 4     | 25 %           |
| 6     | 0 %            |
| 7     | 25 %           |
| 8     | 25 %           |

Koko raadin arviolle voitiin määrittää virheprosentti laskemalla arvioijien virheprosentteista keskiarvo (kaava 2). Virheprosentin laskeminen näytteelle yksi on esitetty alla.

$$\frac{0 + 0 + 0,25 + 0,25 + 0,25}{5} \cdot 100\% = 15\%$$

Virheprosentti näytteen yksi arviolle oli 15 %. Koko raadin virheprosentin ei tulisi olla yli 10 % (Lindström 2022).

Näyte kaksi arvioitiin käyttämällä muovimukia, joka oli peitetty kellonlasilla. Arvioijien oikeat ja väärät vastaukset näytteelle kaksi ovat esitetty taulukossa 16.

TAULUKKO 16. Arvioijien vastaukset näytteelle kaksi.

| Laimennussuhde | 4 (laimein) | 2      | 1,5    | 1      |
|----------------|-------------|--------|--------|--------|
| 2. jäsen       | -           | -      | -      | -      |
| 4. jäsen       | oikein      | oikein | oikein | oikein |
| 6. jäsen       | väärin      | -      | oikein | oikein |
| 7. jäsen       | oikein      | väärin | väärin | oikein |
| 8. jäsen       | väärin      | oikein | oikein | oikein |

Arvioijien määrittämät numeeriset tulokset näytteelle kaksi ovat esitetty taulukossa 17.

TAULUKKO 17. Näytteen kaksi tulokset.

|              |   |   |     |     |   |
|--------------|---|---|-----|-----|---|
| <b>Jäsen</b> | 2 | 4 | 6   | 7   | 8 |
| <b>Tulos</b> | 1 | 4 | 1,5 | 1,5 | 2 |

TON-arvo näytteelle kaksi oli 1,8, joka oli annetun hyväksymisrajan sisällä. Arvioijien yksilöllisistä tuloksista nähtiin, että muovimukista arvioidussa näytteessä oli enemmän vääriä vastauksia. Näytteen väkevimmissä liuoksissa oli vääriä vastauksia, vaikka laimeimmissa liuoksissa oli tunnistettu näytteen oikea sijainti sargassa. Testissä ei tulisi arvata ja arvioijan tulisi jättää vastaamatta testiin, jos hän ei ole varma havainnostaan. Arvioijien henkilökohtaiset virheprosentit näytteelle kaksi ovat esitetty taulukossa 18.

TAULUKKO 18. Arvioijien virheprosentit näytteelle kaksi.

| <b>Jäsen</b> | <b>Virheprosentti</b> |
|--------------|-----------------------|
| 2            | 0 %                   |
| 4            | 0 %                   |
| 6            | 25 %                  |
| 7            | 50 %                  |
| 8            | 25 %                  |

Koko raadin virheprosentti näytteen kaksi arviolle oli 20 %. Tulos oli suurempi kuin näytteelle yksi.

Raadin jäseniltä kerätyistä kommentteista kävi ilmi, että suurin osa koki hajupullojen hioksissa vielä hieman tunkkaista hajua, joka peitti polyeteeninäytteen hajun. Näyteveden sekoittaminen lasipullossa oli kuitenkin helpompaa hajun vapauttamiseksi pullon ilmatilaan. Muovimuki tuotti arvioijille enemmän virheellisiä vastauksissa ja yksi arvioijista jätti kokonaan vastaamatta, kun ei ollut varma havainnoistaan. Näytteen sekoittaminen muovimukissa oli hankalaa ja näytettä oli vaikea haistaa hajun haihtuessa mukin suulta nopeasti, kun taas lasipullossa oleva kapeampi kaula piti hajun paremmin pullon sisällä, joka helpotti haistamista.

## 7 POHDINTA

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää menetelmä polyeteeniputkituotteiden organoleptisten ominaisuuksien arviointiin. Aistinvaraisen arvioinnin tuli tapahtua haistamalla, joka oli Saksan putkiviranomaisten vaatimus DIN CERTCO -laatu-järjestelmässä. Työn tarkoituksena oli koota menetelmä ja testata sitä kahdella erällä polyeteeniputkituotetta, jotka olivat tuotannosta juuri valmistuneita eriä. Hajun aistinvarainen arvioiminen vaati raadin kouluttamisen ja validoinnin. Työlle asetetut tavoitteet täyttyivät osittain. Raatiin valittiin seitsemän jäsentä ja heidän pätevyytensä hajun aistinvaraiseen arviointiin todennettiin. Menetelmä todettiin toimivaksi hajun arvioinnissa ja se voidaan ottaa käyttöön Porvoon laadunvalvontalaboratoriossa. Menetelmän yhtenäistämisen eli harmonisoinnin osalta menetelmään jäi kehitettävää, jotta löydetään kaikille laboratorioille sopivat ja toimivat ratkaisut.

Raadin kouluttamisen ja validoinnin aikana kehitettiin toimintatapoja sallituissa rajoissa. Näytteiden arviointiin valittiin sopiva näytemäärä ja pullojen merkitsemiseksi sijoitustestissä löydettiin arviointia helpottava keino. Hajupullojen hioksissa olleeseen tunkkaiseen hajuun keksittiin ratkaisu, jolla hajua pystyttiin vähentämään. Pullot toimivat validointitesteissä, mutta varsinaisten näytteiden kohdalla havaittiin hajun peittävän hieman polyeteeninäytteiden hajua. Testeissä käytetyt pullot olivat organoleptisessä testauksessa aikoinaan käytettyjä pulloja, joiden hioksiin on voinut pinttyä analysointia häiritsevä hajua. Menetelmän käyttöönoton myötä hajun arviointiin tulisi hankkia uudet haistelupullot, jotka puhdistettaisiin raadin validoinnin aikana löydettyin keinoin. Lisäksi aistinvaraiseen laboratorioon voisi hankkia laboratoriotöimintaan sopivan tiskikoneen, joka puhdistaisi astiat perusteellisemmin sekä huuhtelisi ja kuivaisi pullot pesun jälkeen tehokkaasti. Tällä saataisiin myös ajallisia säästöjä laboratorion toiminnassa.

Standardin EN 1420 mukaisten validointitestien suorittamista on vertailtu 14 eri laboratorion välisessä vertailussa. Laboratorioita osallistui mukaan kymmenestä eri maasta ja saaduista tuloksista nähdään, että sijoitustesti oli arvioijille hankalampi kuin perushajutesti. Laboratorioiden arvioijista 77 % onnistui sijoittamaan

MTBE:n laimennokset oikeaan järjestykseen ja 68 % onnistui sijoittamaan 1-butanolin laimennokset oikeaan järjestykseen. Tuloksissa oli paljon eroavaisuutta laboratorioden välillä ja ääripäinä tuloksissa nähtiin laboratoriot, joissa yksikään arvioija ei onnistunut sijoittamaan kummankaan vertailukemikaalin liuoksia oikeaan järjestykseen ja laboratoriot, joissa kaikki arvioijat onnistuivat sijoittamaan molempien vertailukemikaalien liuokset oikeaan järjestykseen. (Rapp & Günther 2015, 271–272.) Porvoon laboratoriossa 89 % arvioijista onnistui sijoittamaan MTBE:n laimennokset oikeaan järjestykseen ja 78 % onnistui sijoittamaan 1-butanolin laimennokset oikeaan järjestykseen. Vaikka laboratorioden välisessä vertailussa 1-butanolista käytettiin neljän laimennoksen sijaan viittä, voidaan tuloksista havaita, etteivät kaikki arvioijat tässäkään vertailussa onnistuneet sijoittamaan laimennoksia oikeaan järjestykseen. Porvoon tulokset ovat siis verrattavissa laboratorioden välisen vertailun tuloksiin.

Laboratorioden välisessä vertailussa suurin osa arvioijista teki laimennoksille ensin karkean arvion, jonka jälkeen järjestystä hienosäädettiin, jos oli tarpeen. Arvioija on kuitenkin voinut avata pullot useammin kuin kerran tai kaksi kertaa, joka aiheuttaa tuloksiin enemmän virhettä. (Rapp & Günther 2015, 272.) Tämä huomattiin myös raadin kouluttamisen aikana, kun arvioijat haistelivat laimennoksia useamman kerran, oli tulos todennäköisemmin hylätty. Arvioijia ohjeistettiin haistelemaan pullot läpi kerran, jonka jälkeen tuli odottaa hetki aistien herkistymistä sekä hajun haihtumista uudelleen pullon ilmatilaan. Tämän jälkeen arvioija haisteli pullot uudelleen sijoittamassaan järjestyksessä ja muutti järjestystä tarpeen mukaan. Arvioijan huomattiin tällä tavalla saavan useammin hyväksytyt tulokset. Laimennosten haisteleminen useaan kertaan heikensi aisteja, jolloin arvioimisesta tuli vaikeampaa.

Raadin pitkän aikavälin seuranta tulee jatkaa standardin EN 1420 (2016) mukaisesti suorittamalla perushajutesti ja sijoitustesti molemmilla vertailukemikaaleilla ensimmäisen vuoden aikana kolme kertaa. Perushajutestissä seurataan lisäksi viiden määrittelyn geometrisen keskiarvon etäisyyttä tavoitepitoisuudesta, jonka tulisi olla toleranssilla  $\pm 1$  laimennosta. Lisäksi yksittäisen arvioijan poikkeamaa muuhun raatiin seurataan standardin mukaisilla tavoilla. Pitkän aikavälin seurannalla varmistetaan, että raati toimii laadukkaasti ja yhdenmukaisesti. Arvioijan tulosten tarkastelulla suhteessa raatiin havaitaan, jos yksittäinen arvioija



vaatii lisää harjoitusta ollakseen yhtenäinen muun raadin kanssa. Pitkän aikavälin seuranta kootaan Excel-tiedostoon.

Aistinvaraista menetelmää testattiin kahdella eri erällä polyeteeniputkituotetta. Tarkoituksena oli kokeilla menetelmän toimivuutta käytännössä sekä vertailla eri astioiden sopivuutta aistinvaraiseen arviointiin. Menetelmän käytännön toteutus onnistui eikä kehitettävää löydetty. Laboratoriosta löytyi näytteenkäsittelyyn tarvittavat välineet ja aistinvaraiseen arviointiin arviointitilat. Näyteastioiden välillä löydettiin kuitenkin eroavaisuutta, kun näyte yksi testattiin lasisesta hajupullosta ja näyte kaksi kellonlasilla peitetystä muovimukista. Hajupulloissa näytteen sekoittaminen ja arvioiminen oli helpompaa astian muodon vuoksi, kun hajua haihtui pullon ilmatilaan riittävästi.

Aistinvaraisista arvioinneista saadut tulokset ovat riippuvaisia arvioijista ja heidän kokemuksestaan. Raadin virheprosentti näytteelle yksi oli 15 % ja virheellisiä vastauksia oli kolmella arvioijalla laimeimmissa näytteissä. Muovimukissa näytteen sekoittaminen ei ollut yhtä helppoa ja haju haihtui nopeasti, kun kellonlasi nostettiin pois mukin päältä. Virheprosentti näytteelle kaksi oli 20 % ja virheellisiä vastauksia oli kolmella arvioijalla, mutta tämän näytteen kohdalla virheitä oli myös vahvemmissa näytteissä, vaikka arvioija oli aistinnut oikein tätä laimeamman näytteen. Virheprosentit henkilökohtaiselle arviolle sekä koko raadin arviolle olivat molemmilla näytteillä valittuja raja-arvoja korkeammat. Korkeat virheprosentit johtuivat raadin kokemattomuudesta hajun aistinvaraiseen arviointiin, mutta raadin koulutuksen ja näytteiden analysoinnin myötä virheprosentit tulevat laskemaan. Porvoon laadunvalvontalaboratorio voi aloittaa menetelmän käyttöönoton arvioijien kokemuksen keräämiseksi käyttämällä aistinvaraisessa arvioinnissa lasisia hajupulloja. Työtä jatketaan harmonisointityöryhmässä kaikille laboratorioille sopivan astian löytämiseksi aistinvaraiseen arviointiin.

Tulevaisuudessa polyeteeniputkituotteiden aistinvaraista arviointia voidaan kehittää toteutettavaksi GC-MS-laitteiston avulla. Siinä HDPE-pelleteistä valmistetaan putkia, joiden läpi valutetaan vettä standardin EN 1420 (2016) mukaisesti. Kerätyistä näytevedestä analysoidaan haihtuvat orgaaniset komponentit kaasukromatografisella menetelmällä. Tässä erityisen tärkeää on puhdistaa käytettävät la-

siastiat kuumentamalla niitä 450 °C:een lämpötilassa kahden tunnin ajan orgaanisten kontaminaatioiden poistamiseksi. Menetelmässä näyteveteen ja vertailuveteen lisätään kahta sisäistä standardia 1-kloori-oktaania ja 1-kloori-dekaania, kumpaakin 50 ng/l. Näytteitä konsentroidaan dynaamisella headspace -menetelmällä, missä inerttiä kaasua eli tässä tapauksessa typpeä kuplitetaan näytteen läpi haihtuvien komponenttien siirtämiseksi absorptioloukkuun. Absorptiomateriaalina käytetään Tenax-absorbenttia, joka on synteettinen polymeeri. Se ei reagoi analyytin kanssa, mutta tietyissä olosuhteissa se sitoo analyytin tehokkaasti itseensä ja vapauttaa korkeassa lämpötilassa muuttamatta analyytin kemiallista rakennetta. (Skjevrak ym. 2003, 1913–1914; Sparkman, Penton & Kitson 2011, 39–40.)

Näytteitä konsentroidaan 40 °C:een lämpötilassa tunnin ajan. Haihtuvat komponentit irrotetaan 551 °C:een lämpötilassa Tenax-putkesta ja viedään suoraan kolonniin. Kolonnina voidaan käyttää CP Sil 13 CB -polysiloksaani kolonnia. Massaspektristä haihtuvien komponenttien tunnistaminen perustuu Wileyyn massaspektrien tietokantaan, mutta ne voidaan myös vahvistaa puhtailla vertailuyhdisteillä. Kalibrointisuorat laaditaan laimennossarjoilla vertailuyhdisteistä, jotka laimennetaan Milli-Q-veteen. (Skjevrak ym. 2003, 1913–1914.) Tunnettujen hajua aiheuttavien komponenttien ja niiden tunnettujen erotuskynnysten avulla menetelmää voidaan soveltaa polyeteeniputkituotteen laadunvalvonnassa. Tämä vaatii viranomaisvaatimusten muuttumisen aistinvaraisesta menetelmästä kromatografiseen menetelmään.

## LÄHTEET

Bart, J. 2005. Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications. 1. painos. E-kirja. Hoboken: Wiley. Viitattu 8.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=228319>

Borealis AG. 2023a. Borealis Porvoo. Verkkosivu. Viitattu 2.1.2023. <https://www.borealisgroup.com/porvoo>

Borealis AG. 2023b. Tuotanto. Verkkosivu. Viitattu 2.1.2023. <https://www.borealisgroup.com/porvoo/borealis-porvoo/tuotanto>

Borealis AG. 2023c. Tutkimus ja kehitys. Verkkosivu. Viitattu 14.1.2023. <https://www.borealisgroup.com/porvoo/borealis-porvoo/tutkimus-ja-kehitys>

Carter, R., Aldridgen, S., Page, M. & Parker, S. 2016. Aivot. Niemi, M. (suom.) Helsinki: Readme.fi. The brain book, 2009.

Chen, L. & Lin, Z. 2021. Polyethylene: Properties, Production and Applications. Teoksessa 2021 3rd International Academic Exchange Conference on Science and Technology Innovation (IAECST). Piscataway: IEEE, 1191–1196. Viitattu 8.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ieeexplore-ieee-org.libproxy.tuni.fi/document/9695646>

Colman, A. 2015. Ishihara test. Teoksessa A Dictionary of Psychology. 4. painos. Oxford University Press. Viitattu 30.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://www-oxfordreference-com.lib-proxy.tuni.fi/view/10.1093/acref/9780199657681.001.0001/acref-9780199657681-e-4351>

DIN CERTCO. 2023. About us. Verkkosivu. Viitattu 11.1.2023. <https://www.din-certco.de/din-certco/en/main-navigation/about-us/overview-about-us/>

DIN CERTCO. 2020. Certification Scheme. Materials for Plastic Pipe System. Viitattu 11.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden.

EN 1420. 2016. Influence of organic materials on water intended for human consumption – Determination of odour and flavor assessment of water in piping systems. Itävalta: Önorm – Austrian Standards. Viitattu 11.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden.

EN 1622. 2006. Water quality – Determination of the threshold odour number (TON) and threshold flavour number (TFN). Itävalta: Önorm – Austrian Standards. Viitattu 11.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden.

Harper, C. 2002. Handbook of Plastics, Elastomers and Composites. 4. painos. E-kirja. New York: McGraw-Hill. Viitattu 8.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://www-accessengineeringlibrary-com.libproxy.tuni.fi/content/book/9780071384766>

Haug, E., Olav, S. & Sjaastad, Ø. 2012. Ihmisen fysiologia. 1.–5. painos. Sillman, K. (suom.) Helsinki: Sanoma Pro. Menneskets fysiologi, 1995.

Hopfer, H., Haar, N., Stockreiter, W., Sauer, C. & Leitner, E. 2012. Combining different analytical approaches to identify odor formation mechanisms in polyethylene and polypropylene. Teoksessa Analytical and Bioanalytical Chemistry 402 (2), 903-919. Viitattu 18.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5463-8>

Ibeh, C. 2011. Thermoplastic Materials: Properties, Manufacturing Methods and Applications. 1. painos. E-kirja. Boca Raton, Florida: CRC Press. Viitattu 8.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=1447177>

ISO 8586. 2012. Sensory analysis – General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert assessors. Itävalta: Önorm – Austrian Standards. Viitattu 27.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden.

ISO 8589. 2007. Sensory analysis – General guidance for the design of test rooms. Itävalta: Önorm – Austrian Standards. Viitattu 11.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden.

Kemp, S., Hollowood, T. & Hort, J. 2009. Sensory Evaluation: A Practical Handbook. 1. painos. E-kirja. Hoboken: John Wiley & Sons, Incorporated. Viitattu 26.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=470132>

Lawless, H. 2013. Quantitative Sensory Analysis Psychophysics, Models and Intelligent Design. E-kirja. Englanti: Wiley-Blackwell. Viitattu 16.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=1315487>

Lindström, T. Laboratorioinsinööri. 2022. Henkilökohtainen tiedonanto.

Physiopedia. 2023. Sensory Examination. Verkkosivu. Viitattu 30.1.2023. <https://www.physio-pedia.com/Sensation>

Plastics Europe. 2023. Properties of polyolefins. Verkkosivu. Viitattu 8.1.2023. <https://plasticseurope.org/plastics-explained/a-large-family/polyolefins-2/>

Rapp, T. & Günther, H. 2015. Round robin test for odour testing of migration waters. Teoksessa Water research (Oxford) 73, 265–276. England: Elsevier Ltd. Viitattu 17.2.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.032>

Skjevrak, I., Due, A., Gjerstad, K. & Herikstad, H. 2003. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. Teoksessa Water Research (Oxford) 37 (8), 1912-1920. Oxford: Elsevier Ltd. Viitattu 19.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00576-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00576-6)

Spalding, M. & Chatterjee, A. 2017. Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets. 1. painos. E-kirja. Wiley-Scrivener. Viitattu 8.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=5106965>

Sparkman, O., Penton, Z. & Kitson, F. 2011. Gas Chromatography and Mass Spectrometry: a Practical Guide. 2. painos. E-kirja. Boston: Elsevier. Viitattu 30.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=670206>

Stone, H. & Sidel, J. 2004. Sensory Evaluation Practices. 3. painos. E-kirja. Amsterdam: Elsevier Academic Press. Viitattu 12.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=288775>

Tentamus. 2023. Sensory testing. Verkkosivu. Viitattu 27.1.2023. <https://www.tentamus.com/lab-analyses/sensory-testing/#why-is-sensory-testing-important>

Tuorila, H. & Appelbye, U. 2005. Elintarvikkeiden aistinvaraiset tutkimusmenetelmät. Helsinki: Yliopistopainos.

Tuorila, H., Parkkinen, K. & Tolonen, K. 2008. Aistit ammattikäyttöön. 1. painos. Helsinki: WSOY Oppimateriaalit.

Vasile, C. & Pascu, M. 2005. Practical Guide to Polyethylene. E-kirja. Shrewsbury: RAPRA Technology. Viitattu 8.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <http://lib-proxy.tuni.fi/login?url=https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie,ip,uid&db=e000xww&AN=234882&site=ehost-live&scope=site>

Wypych, G. 2017. Handbook of Odors in Plastic Materials. 2. painos. E-kirja. Scarborough: ChemTec Publishing. Viitattu 25.1.2023. Vaatii käyttöoikeuden. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHOPME001/handbook-odors-in-plastic/handbook-odors-in-plastic>

## LIITTEET

## Liite 1. Perushajutestin vastauslomake

Individual TON determination

EN1420

NAME:.....

DATE/TIME:.....

Reference substance:.....

Mark the cup with deviating odour.

|    |                          | Odour                    |       |    |                          | Odour                    |       |
|----|--------------------------|--------------------------|-------|----|--------------------------|--------------------------|-------|
|    |                          | Left                     | Right |    |                          | Left                     | Right |
| 1. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 1. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 2. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 2. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 3. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 3. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 4. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 4. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 5. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 5. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 6. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 6. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 7. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 7. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 8. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 8. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |
| 9. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... | 9. | <input type="checkbox"/> | <input type="checkbox"/> | ..... |

## Liite 2. Sijoitustestin vastauslomake

Ranking test

EN1420

NAME:.....

DATE/TIME:.....

Reference substance:.....

Rank the flasks according to the odour intensity.

Odour

Odour

1.  
(Faint  
smell) .....1.  
(Faint  
smell) .....2.  
.....2.  
.....3.  
.....3.  
.....4.  
(Strong  
smell) .....4.  
(Strong  
smell) .....

## Liite 3. Aistinvaraisen arvioinnin vastauslomake

## T&amp;O TEST REPORT

NAME:.....

DATE:.....

TIME:.....

Mark the cup with deviating odour.

Note if the sample has a special odour like burnt, plastic, graphite, oil.....

## Test 1:.....

## Test 2: .....

## Test 3: .....

1.        V     O  
            .....2.          .....3.          .....4.          .....1.        V     O  
            .....2.          .....3.          .....4.          .....1.        V     O  
            .....2.          .....3.          .....4.          .....