

Katriina Hannunen

# Krumpin MCC paahtomallin NIR-kalibraation kehitys

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja elintarviketekniikka

Insinöörityö

19.9.2018

Tekijä Otsikko	Katriina Hannunen Krumppin MCC paahtomallin NIR-kalibraation kehitys
Sivumäärä Aika	47 sivua + 2 liitettä 19.9.2018
Tutkinto	insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine	Bio- ja elintarviketekniikka
Ohjaajat	Laatuasiantuntija Mika Koponen Lehtori Riitta Lehtinen
<p>Tämän insinööriyö tehtiin Fazer Makeiset Oy:lle. Insinööriyössä oli tavoitteena luoda kalibraatiosuora NIRS DS2500 -mittauslaitteelle. Kalibraatiosuora kehitettiin, jotta voitaisiin mitata krumpin-massan paahtomallista L-arvo. L-arvo ilmaisee mitattavan näytteen vaaleuden tai tummuuden lukuarvona. Mittaus soveltuu MCC-valmistuksen, maitosuklaakrumppin laadun varmistamiseen. Kalibraatiomallia tullaan soveltamaan uusiin spektritietoihin, jotta voitaisiin ennustaa näytteen L-arvo. Lisäksi NIR-mittauslaitteen kalibraation teknisestä suorituksesta tehtiin ohjeistus laboratoriohenkilökunnalle.</p> <p>Työssä mitattiin krumpin-näytteistä Minolta-kromometrillä referenssi eli L-arvo sekä sitä vastaavat spektrit NIR-mittauslaitteella. Mittauksia tehtiin ali-, tavoite- ja ylipahtonäytteistä. Ali- ja tavoitepaahtonäytteitä otettiin MCC-valmistuksesta. Pilot-laitteistolla valmistettiin krumpin-massaa, jotta saatiin myös ylipahtonäytteitä.</p> <p>Saaduista mittaustuloksista laskettiin WinISI-kalibrointiohjelmistolla tunnusluvut ja graafiset kuvat kalibraatiosuorille. Tunnuslukuja ja kuvia analysoitiin ja vertailtiin keskenään ja näiden perusteella validoitiin paras kalibraatiosuora krumpin-paahtomallin L-arvon mittausta varten.</p> <p>MCC-valmistuksen tavoitepaahtonäytteiden mittaustuloksia voidaan lisätä kalibraatiosuoraan, jotta sitä saadaan päivitettyä. Pilot-laitteistolla kannattaa tehdä lisänäytteitä kalibraatiosuoraa varten, jotta näytteitä asetuisi suoralle mahdollisimman tasaisesti ja saataisiin vakaampi suora.</p>	
Avainsanat	NIR, krumpin, paahtomalli, kalibraatiosuora

Author Title Number of Pages Date	Katriina Hannunen Development of the NIR-calibration of the crumb roasting model 47 pages + 2 appendices 19 September 2018
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major	Biotechnology and Food Engineering
Instructors	Mika Koponen, Quality specialist Riitta Lehtinen, Senior Lecturer
<p>This thesis project was done for Fazer Confectionery Ltd. The aim of the thesis was to create a calibration line for the NIRS DS2500 measuring instrument to measure the L-value of the roasting pattern from samples taken from production. The L-value indicates the brightness or darkness of the sample as a numerical value. The measurement is suitable for ensuring the quality of production. The calibration model will be applied to new spectral data to predict the L-value of the sample. In addition, instructions on the technical performance of the calibration of the NIR measuring instrument were written for the laboratory personnel.</p> <p>In the thesis, crumb samples were measured with a Minolta chroma meter that gave an L-value to, i.e. a reference, and with an NIR measuring instrument that gave spectra corresponding to the L-value. The measurements were made from low roasted, medium roasted and high roasted samples. Samples were taken from the MCC (Milk Chocolate Crumb) manufacture and the crumb mass was prepared with Pilot equipment to obtain over-roasted samples.</p> <p>The WinISI calibration software calculates key figures and graphical images for the calibration lines of the measurement results. The key figures and images were analysed and compared with each other and, on the basis of them, the best calibration line for the L-value of the crumb roast model was validated.</p> <p>The results of the manufacture of medium roasted samples can be added to the calibration line to update it. The Pilot equipment should be used to make additional samples for the calibration line so that samples would be positioned as evenly as possible on the line and the calibration line would be more stable.</p>	
Keywords	NIR, crumb, roasting pattern, calibration

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Suklaa	2
2.1	Kaakaopavun käsittely	2
2.2	Raaka-aineet	4
2.3	Suklaan valmistus	6
3	Maitosuklaakrumppi	8
3.1	Ainesosat	8
3.2	Valmistus	8
3.3	L-arvo	10
4	Laitteet mittaukseen	10
4.1	Minolta	10
4.2	NIR	11
4.3	NIR-kalibraatio	14
4.3.1	Tiedostot	14
4.3.2	Raja-arvot	15
4.3.3	Asetukset	16
4.3.4	Validointi	17
5	Materiaalit ja menetelmät	19
5.1	Näytteidenottosuunnitelma	19
5.2	Vakiointi	20
5.3	Näytteidenotto ja mittaus	22
5.3.1	MCC-valmistus	22
5.3.2	Pilot-laitteisto	25
5.4	Mittaustulokset	26
5.5	Kalibraatiosuora	28
5.5.1	MCC-valmistus ja Pilot	28
5.5.2	Pilot	34
5.6	Virhelähteet	38
6	Kalibraatio-ohje	41

7	Yhteenveto	44
	Lähteet	45
	Liitteet	
	Liite 1. Näytteiden mittaustulokset	
	Liite 2. Lämpötilan ja ajan kuvaaja	

## Lyhenteet ja käsitteet

Bias	Kahden instrumentin antaman tuloksen välinen ero ennusteissa.
Krumppi	Krumppi on puolivalmiste suklaan valmistusprosessissa. Raaka-aineet ovat maito-, sokeri- ja kaakaoainepohjaisia.
L-arvo	Lukuarvo ilmaisee mitattavan näytteen vaaleuden tai tummuuden asteikolla 0–100.
MCC	Milk Chocolate Crumb maitosuklaakrumppi
PCA	Principal Component Analysis. PCA-tiedosto sisältää lataukset.
PLS	Partial Least Squares. Kvantitatiivinen spektrin hajotustekniikka, jolla kehitetään yhtälö koko spektrille.
RSQ	R squared. Määrittäkerroin kuvaa kalibroinnissa käytetyn kalibrointijoukon varianssiarvon.
SD	Standard Deviation keskihajonta
SEC	Standard Error of Calibration. Referenssi- ja NIR-tulosten välisten erotuksen keskihajonta.
SECV	Standard Error of Cross Validation. Referenssi- ja NIR-tulosten välisten erotuksen keskihajonta, kun kalibrointinäytteet jätetään tilapäisesti pois kalibrointisarjasta.
SEP	Standard Error of Prediction. Referenssi- ja NIR-tulosten standardivirhe.
SEP(C)	Standard Error of Prediction corrected for Bias. Standardvirheen korjaus biakselle.
Slope	Kulmakerroin
1-VR	Selitetty varianssi tai 1 miinus varianssin suhde.

## 1 Johdanto

Tämä insinööri työ tehtiin Fazer Makeiset Oy:lle. Fazer Makeiset Oy on Suomen suurin makeisten valmistaja ja sillä on hyvin pitkät perinteet suklaan valmistuksessa. Tässä työssä oli tavoitteena kehittää suklaan puolivalmisteen krumpi-massan MCC, näytteiden paahtomallin kalibraatiosuora. Krumpi-massan paahtomallin L-arvo on mitattu Minolta värimittauslaitteella. Paahtomalli luotiin NIRS DS2500 -lähi-infrapunaspektroskopiaalaitteella ja siihen kuuluvalla WinISI4-kalibrointiohjelmistolla.

Kalibraatiosuoran kehittäminen aloitettiin tutustumalla krumpi-massan ominaisuuksiin ja siitä otettujen näytteiden käsittelyyn. Hyvin tärkeä osa tätä työtä oli harjoitella ensin näytteiden ottoa ja käsittelyä sekä vakioida mahdollisimman monta tekijää. Samalla kiinnitettiin huomiota virhelähteisiin ja lopuksi tehtiin näytteidenottosuunnitelma. Kalibraatiosuoran kehittämistä varten mitattiin Minoltalla referenssinäytteet ja NIR-mittauslaitteella Minoltan L-arvoja vastaavat spektrit.

Krumpi-massan ominaisuuksien vuoksi sen käsittely ja hyväksytyjen mittaustulosten saaminen oli haastavaa. Krumpi-massaa otettiin MCC-valmistuksesta, jossa MCC-paahto tapahtuu. Näytteiksi tarvittiin ali- ja tavoitepaahtoja ja ne haettiin ennen viimeisen raaka-aineen lisäystä krumpi-massaan. Paahtomallissa on kyse Maillardin reaktiosta, joka antaa makua ja tummuutta niin sanotusti väriä krumpi-massalle. Tämä puolivalmiste lisätään suklaan valmistusprosessissa antamaan sille sen ominaisen maun. Kuumen krumpi-näytteen Maillardin reaktio eli ruskistuminen jatkui vielä näytettä käsiteltäessä. Tämän vuoksi koko näytteiden otto mittaukseen saakka tehtiin suhteellisen nopeasti aikailematta. Lisäksi tarvittiin ylipaahtonäytteitä, jotka valmistettiin Pilot-laitteistolla. Pilotilla saatiin myös lisää ali- ja tavoitepaahtonäytteitä kalibraatiosuoraa varten. Yhteensä referenssi- ja NIR-mittaustuloksia saatiin molempia 74 kappaletta, joista kehitettiin NIR-kalibraation paahtomalli. Lopuksi tehtiin kalibraation suorituksesta ohjeistus laboratorion henkilökunnalle.

## 2 Suklaa

### 2.1 Kaakaopavun käsittely

Suklaan pääraaka-aine on kaakaomassa, joka tehdään kaakaopuun hedelmän kaakaopavuista. Suurin osa, 70 % kaakaosta tulee Länsi-Afrikasta, jossa suurin tuottajamaa on Norsunluurannikko myös Etelä-Amerikassa ja Aasiassa on tuottajamaita. Kaakolajikkeita on neljä, Criollo, Forastero, Triniario ja Nacional. [1, s. 11–12.]

Kypsyneet kaakaopalot kerätään puista ja ne avataan. Sisällä on valkoisen limakalvon peitossa olevia kaakaopapuja, kuva 1 [2]. Pavut erotellaan joko käsin tai koneellisesti, minkä jälkeen ne kerätään yhteen ja peitetään, jotta mikro-organismit voivat kehittyä ja aloittaa valkoisen limakalvon fermentaation. [3.] Fermentoinnin aikana anaerobiset hiivat, maitohappobakteerit sekä etikkahapon bakteerit omilla vaiheissaan ja lämpötiloissaan, vaikuttavat eri tavoin papuun. Lopputuloksena on kemiallisten reaktioiden aikaansaama suklaalle tyypillisen värin ja karvaan maun kehitys. Väriin ja makuun vaikuttaa myös fermentoinnin aikana Maillardin reaktion esiasteessa, glukoosin/sakkaroosin ja vapaiden aminohappojen reaktiossa syntyneet Amadori-yhdisteryhmät. [1, s. 21–22.]



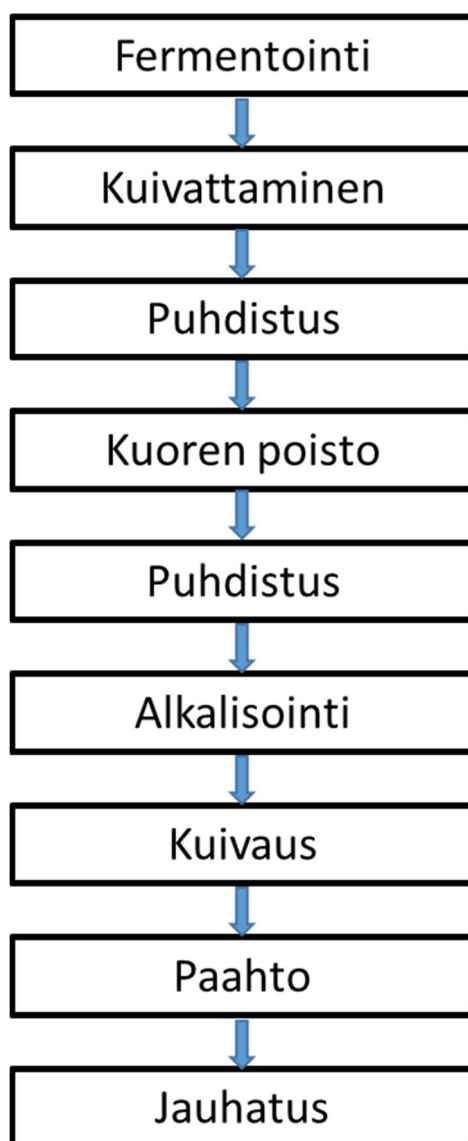
Kuva 1. Kaakaopalkoja ja kaakaopapuja [2].

Fermentoinnin jälkeen pavut kuivatetaan auringossa tai keinotekoisesti. Kuivauksessa papujen kosteus laskee 60 %:sta noin 7,5 %:iin. Mikäli pavut kuivatetaan liian nopeasti, saattaa niistä tulla maultaan happaman karvaita ja liian hidas kuivaaminen voi aiheuttaa homeiden kehittymistä. [3.] Liian kuivat pavut, kosteus alle 6 %, rikkoontuvat herkästi



myöhemmässä käsittelyssä. Kuivausprosessin aikana ja sen jälkeen pavuista erotellaan rikkoutuneet ja huonolaatuiset pavut pois sekä roskat. [1, s. 23–24.]

Kuivatetut kaakaopavut pakataan ja kuljetetaan jatkokäsittelyä varten muualle, kuten Eurooppaan. Ennen jauhatusta pavut puhdistetaan mekaanisesti, jotta niiden seasta saadaan poistettua epäpuhtauksia ja partikkeleita kuten metallista materiaalia. Kuivatussa pavussa on kova kuituinen kuori, joka poistetaan mekaanisesti. Kuori saattaisi vaikuttaa lopputuotteen makuun tuottamalla makuvirheitä. Kuoren poistamisen jälkeen pavusta jää jäljelle sen ydinosa, nibsi. [4, s.122.] Kaakaopavun käsittelyn työvaiheet on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Kaakaopavun käsittelyvaiheet yksinkertaistettuna.

Kaakonibsit alkalisoidaan kaliumkarbonaatilla ja veden seoksella, millä saadaan tuotettua tietynlainen väri, johon vaikuttavat myös aika ja paine. Tämän jälkeen nibsit kuivataan ensin 40–60 °C:n lämpötilassa ja vielä korkeammassa 98–110 °C:n lämpötilassa. Paahtolämpötila on 110–140 °C:n välillä. [4, s. 127–129.] Paahtolämpötilat vaihtelevat riippuen menetelmistä ja laitteistoista, joita käytetään paahtamiseen. Paahto aika riippuu siitä, käytetäänkö nibsejä kaakaon vai suklaan valmistukseen [5]. Tämän jälkeen kaakonibsit jäädytetään. [4, s. 129.] Kuivauksen ja paahtamisen aikana syntyy Maillardin reaktio, jossa fermentoinnin ja kuivattamisen aikana syntyneet maut, Amadori-yhdisteet kehittyvät. Reaktiossa kehittyy myös haihtuvia makuyhdisteitä. [6, s. 176.] Paahtetut nibsit jauhetaan kaakaojauheeksi tai kaakaomassaksi.

## 2.2 Raaka-aineet

Suklaan raaka-aineet ovat kaakaomassa, kaakaovoi ja sokeri, kun valmistetaan tummaa suklaata sekä lisäksi maito, kun valmistetaan maitosuklaata. Maitosuklaan valmistuksessa maito voi olla kondensoituna maitona tai kuivattuna raaka-aineena. Lisäaineena käytetään usein lesitiiniä. Kaakaomassassa on runsaasti kaakaovoita, rasvaa, jota paahtetuissa pavuissa on 55–58 %. Kaakaovoi erotetaan kaakaomassasta, jotta niitä voidaan käyttää erillisinä raaka-aineina suklaan valmistuksessa. [7.] Kaakaovoi erottuu kaakaomassan kiintoaineesta, kun siihen kohdistetaan paine esimerkiksi hydraulipuristimien sisällä tai painekammiossa. Kaakaovoi on lämmitettynä nestemäistä ja väriltään vaalean kullankeltaista. Jäähdyessään kaakaovoi jähmettyy. Erotuksen jälkeen osa kaakaomassasta on puristekakkuina, jotka voidaan jauhaa kaakaojauheeksi, ja osa on tahnamaista massaa. [8.]

Sakkaroosi on yleisin suklaan valmistuksessa käytetty sokeri Euroopassa. Sokeri antaa makua ja makeutta muuten kitkerälle suklaalle. Sokerikiteiden koko ja muoto vaikuttavat suklaan rakenteeseen. Yleisin sokerin kidekoko on 0,5–1,5 mm. Suklaan valmistuksen eri vaiheissa, kuten sekoituksessa ja valssauksessa, sokerikiteet murenevat ja niiden hiukkaskoko pienenee. Kidesokeri sopii ominaisuuksiltaan paremmin suklaan valmistukseen kuin tomusokeri, joka imee itseensä helpommin kosteutta, ja näin sillä on taipumus paakkuuntua. [9, s. 51–52, s. 55.]

Maitosuklaan valmistuksessa käytetään joko kondensoitua maitoa, joka on tehty tuoreesta maidosta, tai erilaisia maitojauheita. Kondensoitu maito tehdään vakioidusta raakamaidosta, jonka rasvapitoisuus on säädetty halutulle tasolle. Rasvaa voidaan separoida raakamaidosta pois tai rasvan määrää säädellään lisäämällä raakamaitoon kermaa tai rasvatonta maitoa. [10.] Vakioinnin jälkeen maito kuumennetaan, jotta siitä saadaan tuhottua itiöitä, bakteereita ja entsyymejä. Yleensä kuumennus tehdään 82 °C:ssa 10 minuutin ajan. [11, s. 363.]

Kuumennuksen jälkeen maidosta haihdutetaan pois vettä ja lisätään sokeri. Seoksesta haihdutetaan edelleen pois vettä, kunnes haluttu kuiva-ainepitoisuus on saavutettu. Kondensoitu maito jäähdytetään noin 30 °C:seen, jolloin osa maidon laktoosista kiteytyy. Kondensoidun maidon lämpötilaa lasketaan vielä nopeasti 15–18 °C:seen tunnin ajaksi. Tämän jälkeen kondensoitu maito säilötään tankkiin, jossa laktoosin kiteytyminen vielä jatkuu. Kondensoidun maidon sokeripitoisuus on korkea, noin 45 %. [11, s. 363–364.] Kondensoidun maidon säilyvyyttä lisää korkea sokeripitoisuus sekä matala veden aktiivisuus,  $A_w$  on noin 0,78–0,82 [12]. Kondensoitu maito on rakenteeltaan paksua ja tahmeaa. Sitä käytetään suklaan valmistuksessa antamaan makeutta. Maidon ainesosat vaikuttavat maun lisäksi suklaan väriin ja säilyvyyteen.

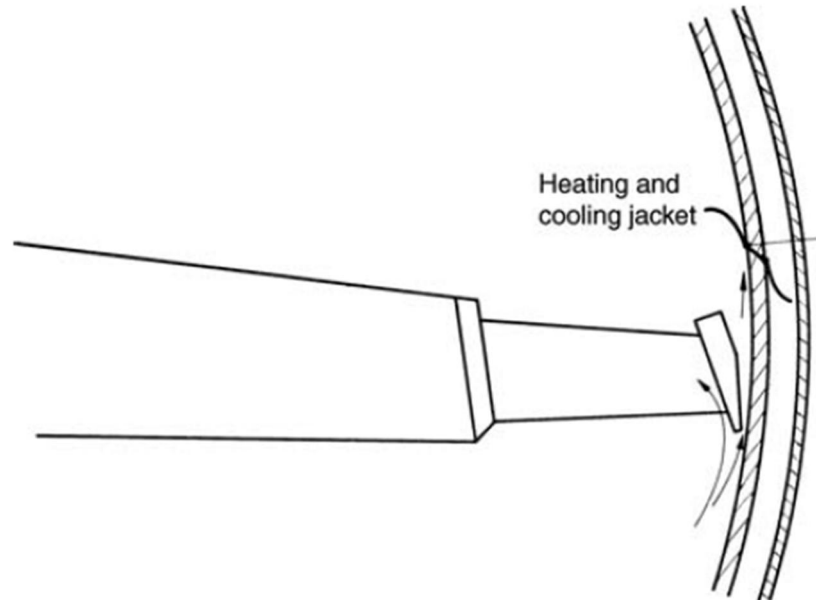
Maitojauheiden valmistustavoista yleisempiä ovat valssi- ja spraykuivaus. Esimerkiksi spraykuivattu täysmaitojauhe tehdään vakioidusta maidosta, jota sekoitetaan, niin ettei ilmaa pääse prosessiin sekä sekoitetaan ennen haihdutusta ja uudelleen haihtumisen ja spraykuivatuksen välillä. Täysmaitojauhe pastöroidaan 80–85 °C:ssa. Maitojauheiden vesipitoisuus on 2,5–5 prosentin välillä. Täysmaitojauheen säilyvyys on noin 6 kuukautta, ja vähärasvaisen jopa 3 vuotta. [11, s. 361–363.]

Lesitiiniä, joka on yleensä tehty soijasta, käytetään suklaan valmistuksessa emulgointiaineena. Lesitiinit ovat fosfolipidejä, ja ne vaikuttavat suklaan rasvaisten ja kosteiden ainesosien sekoittumiseen sekä edistävät suklaan kiteytymistä ja parantavat rakenteen sileyttä. [13.]

### 2.3 Suklaan valmistus

Suklaan valmistuksen päävaiheet alkavat kuivien aineiden kuten sokerin ja maitojauheen sekä nestemäisen kaakaomassan sekoittamisella. Esivalssauksella parannetaan seoksen rakennetta. Seosta käsitellään isojen jopa 2,5-metrinen ja läpimitaltaan 400-millisten rullien välitse, jotka painavat seosta. Hienovalssauksessa on yleensä käytössä 5-rullasylintrit, joilla suklaan raaka-aineiden hiukkaskokoa pienennetään. Suklaamassa on tämän jälkeen muuttunut taikinamaisesta jauhemaiseksi. [14, s. 154–155.]

Seuraavaksi konssauksessa hienonnetaan leikkaamalla suklaamassaa vielä lisää, kuva 3. Konssauksen aikana massasta poistuu vesihöyryn mukana haihtuvia kitkeriä ja happamia aromeja, kosteutta maidon ainesosista sekä vettä. Konssaus voi kestää useita tunteja tai jopa päiviä. Tänä aikana suklaan maku kehittyy ja se on riippuvainen ajan ja lämpötilan funktiosta. Maitosuklaan kohdalla on hyvä välttää Maillardin reaktiota ja pitää lämpötila matalana, usein alle 50 °C. Mikäli halutaan voimakkaampaa makua, voidaan lämpötilaa nostaa 100 °C:seen. [15, s.192–195.]



Kuva 3. Suklaamassaa leikataan roottorin kiilavarrella konssin seinämää vasten [15, s. 199].

Kaakavoi ja lesitiini lisätään konssivaiheen loppupuolella. Tämä tietysti vaihtelee eri suklaavalmistajilla reseptiikan mukaan. Kun suklaamassasta on haihdutettu vesi pois, voidaan siihen lisätä rasvaa, jolla massan viskositeettia vähennetään ja pyritään saavuttamaan paras mahdollinen viskositeetti. Lesitiini hydrofiilisenä sitoo itseensä kosteutta, joten se yleensä lisätään konssauksen lopussa. Rasva ja lesitiini vaikuttavat suklaan virtausominaisuuksiin. [15, s. 195.]

Koko suklaamassan valmistuksen ajan siitä haihtuu vettä pois. Vesi sakeuttaisi suklaamassan ja vaikuttaisi myös suklaan säilyvyyteen negatiivisesti. Lopullinen veden määrä suklaassa on alle 1 %. Konssauksen jälkeen nestemäistä suklaata voidaan säilyttää lämmitetyissä teräskonteissa. [15, s. 193.]

Suklaamassa on sekoitettava ja temperoitava ennen kuin siitä voidaan valmistaa tuotteita. Kaakaovoi on hyvin polymorfinen. Temperoinnilla voidaan säädellä kaakaovoin kiteytymistä haluttuun vakaaseen muotoon. Suklaamassa lämmitetään 50 °C:seen. [16, s. 261, s. 268.] Massaan muodostuu rasvan kiteistä kiinteä verkko, joka tapahtuu jäähdystysvaiheen aikana muovauksen tai kuorrutuksen jälkeen. Temperoinnilla vaikutetaan lopputuotteen laatuun. Sillä saadaan suklaalle mm. kiiltoa, sileyttä ja hyvä väri sekä napauttavuutta rakenteeseen ja lämmön kestävyyttä. [17, s. 276.]

Temperoidusta suklaasta valmistetaan valamalla muotteihin esimerkiksi levyjä, konveh-teja ja patukoita. Suklaata käytetään paljon kuorrutteenä myös muissa kuin suklaatuotteissa kuten kekseissä ja myslipatukoissa. Tuotteet valun ja/tai kuorrutuksen jälkeen jäähdytetään ja tämän jälkeen ne ovat valmiita pakattaviksi. Valmiit suklaatuotteet tulisi säilyttää kuivassa ja viileässä.

### 3 Maitosuklaakrumppi

#### 3.1 Ainesosat

Maitosuklaakrumppi MCC, Milk Chocolate Crumb valmistetaan yleensä sokerista, maidosta ja kaakaomassasta. MCC on puolivalmiste, jota käytetään suklaanvalmistusprosesseissa. MCC on rouhemaisessa muodossa (kuva 4), kun sitä lisätään muiden kuiva-aineiden kanssa suklaamassaan maitosuklaan valmistuksessa. [18.] Krumpin valmistuksessa voidaan käyttää täysmaitoa tai SCM:ää Sweetened Condensed Milk, sakkaroosia ja kaakaomassaa tai massaa, jossa on kaakaovoita. Myös rasvatonta maitoa, kaakaojauhetta ja muita sokereita käytetään krumpin valmistukseen. [19, s. 103.]



Kuva 4. Valmista suklaarouhetta [18].

#### 3.2 Valmistus

MCC:n valmistamiseen on erilaisia prosesseja. Yleisimpiä ovat uuni- ja jatkuvatoiminen prosessi. Esimerkiksi uunivalmistuksessa SCM:ää kiehautetaan nopeasti kattilassa osittaisessa tyhjiössä noin 75 °C:ssa. Kaakaomassa lisätään erillisen pannun kautta. Vähitellen SCM kiteytyy. Tämän jälkeen jäykkää massaa vaivataan noin 30 minuuttia, jonka

jälkeen massa menee vielä tyhjiöuuniin hyllyille. Kuivaus vakuumiunissa vähentää krump-massan kosteutta noin 1 prosenttiin. Kuivauslämpötila on 75–105 °C. Lämpötilavaihtelu riippuu hyllyjen lämmitystavasta. Kuivumisaika on 4–8 tuntia. Tässä vaiheessa krumpiin kehittyä vielä makuja. Krump-massa murskataan ja varastoidaan. [19, s. 112–113.]

MCC-valmistuksen aikana eri vaiheissa, esim. paahdettaessa syntyvät karamellimäiset ja hedelmäiset maut. Maillardin reaktio syntyy, kun maidon pelkistävä sokeri, laktoosi, joka sisältää reaktiivisen aldehydiryhmän, reagoi maidon vapaiden aminohappojen, lysiin ja arginiinin kanssa. Paahdossa tärkeintä on lämpötila ja aika, jotka vaikuttavat reaktion syntyyn ja MCC:n makuun ja väriin. Mitä korkeampi lämpötila, sitä nopeampi Maillardin reaktio. Maillardin reaktiossa syntyy ruskean värin pigmentti. [19, s. 102–104.]

Tavoitepaahdolle on eri lämpötiloja riippuen reseptikasta ja laitteistoista. Lämpötila voi vaihdella 80–100 °C:n välillä. Kun tavoitepaahde on saavutettu, lisätään seokseen kaakaomassa. Kaakaomassassa on myös proteiineja, jotka vaikuttavat lopullisen maun syntyyn. [19, s. 104.] Kaakaomassan lisäyksen jälkeen paahtaminen loppuu ja krumpi vakuumoidaan. Kaakaomassa voidaan lisätä myös maitosokeriseoksen paahtamisen aikana. Kuivatus tapahtuu 75–105 °C:ssa. Kosteutta haihtuu pois koko prosessin ajan ja lopullinen MCC:n kosteus on noin 1 %. [19, s. 113.] Maitosuklaakrumpin hyötyjä ovat sen tuoma karamellinen maku maitosuklaatuotteisiin sekä pitkä säilymisaika, joka voi olla jopa 12 kuukautta [19, s. 102].

### 3.3 L-arvo

Maitosuklaakrumpista otetaan paahtomallinäyte, josta mitataan L-arvo. L-arvo kertoo paahtomallinäytteen vaaleuden tai tummuuden. Tavoite L-arvo kertoo paahton tasosta milloin krumppiin tulee lisätä kaakaomassa ja aloittaa vakuumi. Tavoite on saada aikaan krumppiin oikea maku ja tummuus. Krumppia voidaan valmistaa siten, että kaakaomassa lisätään heti alussa, paahton aikana tai paahton jälkeen. [20.]

Maillardin reaktiota tapahtuu krumpin valmistuksessa koko ajan tietyissä olosuhteissa [20]. Paahtomalli on otettava, kun tietty lämpötila on saavutettu ja tietyssä ajassa ennen krumppi-massan vakumointia. Paahton vaikutus krumppi-massan tummuuteen jatkuu vielä hetken ennen kuin vakumointi alkaa. Myös otetun paahtomallinäytteen L-arvon jälkeen näyte tummenee, kun Maillardin reaktiosta alkanut ruskistuminen jatkuu.

## 4 Laitteet mittaukseen

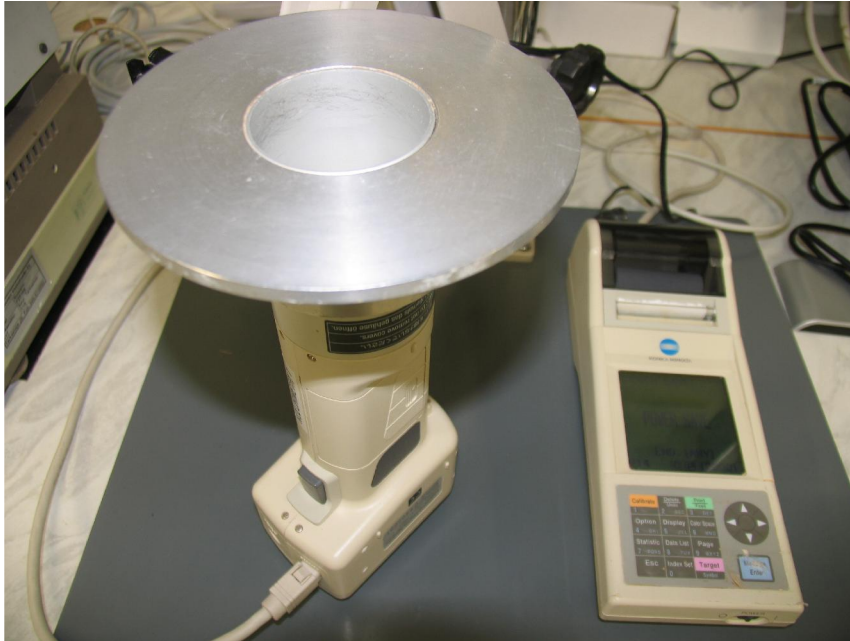
### 4.1 Minolta

Väriin mittaukseen käytetään kromometriä (Chroma Meter CR-410, Konica Minolta). Minoltan toimintaperiaate perustuu siihen, että laitteen mittauspää on jaettu näytteen mittausosaan, joka mittaa näytteestä heijastuneen valon ja valaistuksen osuuden. Mittauspää mittaa suoraan valoa valonlähteestä. Mittausosat on varustettu tunnistimilla, joissa on väritoiminnot pitkän aallonpituuden puolella, ja herkkyydet (X, Y ja Z), jotka ovat spektrivasteita standardille. XYZ on standardikaava, jossa ovat arvot väritilalle ja niiden arvoja voidaan muuntaa valitsemalla haluttu standardikaava dataprosessorista. [21, s. 142.]

Minoltan mallissa CR-410 (kuva 5) on 50 mm:n aukko, mittausalue, joka soveltuu heijastuneen värin ja värierojen mittaamiseen eri materiaaleista kuten tekstiileistä, muoveista ja elintarvikkeista [22]. L-arvo materiaalin pinnasta, saadaan valitsemalla mittauslaitteeseen  $L^*a^*b^*$ -väritilan. Lab-väritilan arvot kuvaavat niitä värejä, jotka ihminen erottaa.



Tämä väritila kuvaa sitä, miltä väri näyttää. L\*-komponentti kertoo värin vaaleuden asteikolla 0–100, jossa 0 on musta ja 100 on valkoinen. Komponentit a\* on vihreä-punainen ja b\* on sininen-keltainen, molempien asteikot ovat -127–(+128). [23.]



Kuva 5. Mittauslaite Minolta ja dataprosessori.

Lab-väritilan arvot soveltuvat paahtomallinäytteen mittaamiseen ja sen värin ruskistumisen havaitsemiseen. L-arvo pienenee näytteen ruskistuessa.

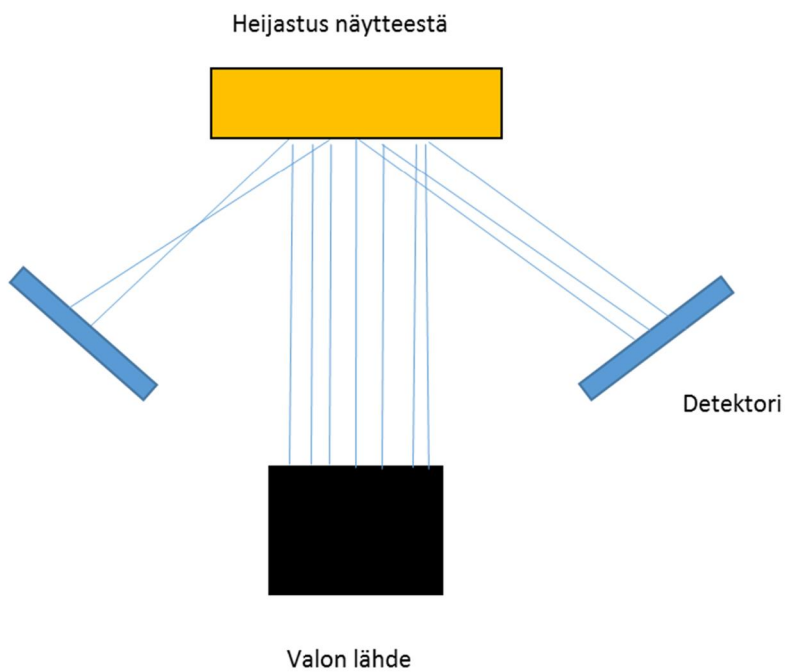
Käytössä olevaa Minolta värimittaria on kalibroitava kerran viikossa, jotta varmistetaan sen luotettavuus. Mittari kalibroidaan siihen asennetun vakiovalonlähteen mukaan ja valitaan standardikaava XYZ tai Yxy. Kalibrointia varten on laitteen mukana tuleva kalibrointilevy.

## 4.2 NIR

Lähi-infrapunaspektroskopialaite NIRS DS2500 (Near-InfraRed Spectroscopy, FOSS) on tyypiltään kromatori (kuva 6). Sen toiminta perustuu monokromatorista tulevaan valoon, joka menee kyvetin lasin läpi ja mittaa 7 eri pistettä näytteestä (kuva 7). Valo heijastuu näytteestä takaisinpäin detektoreihin, joita NIR:ssä on kahdenlaisia. Piidetektorit havaitsevat energian aallonpituudella 400–1100 nm ja lyijysulfididetektorit aallonpituudella 1100–2500 nm. [24, s. 9.]

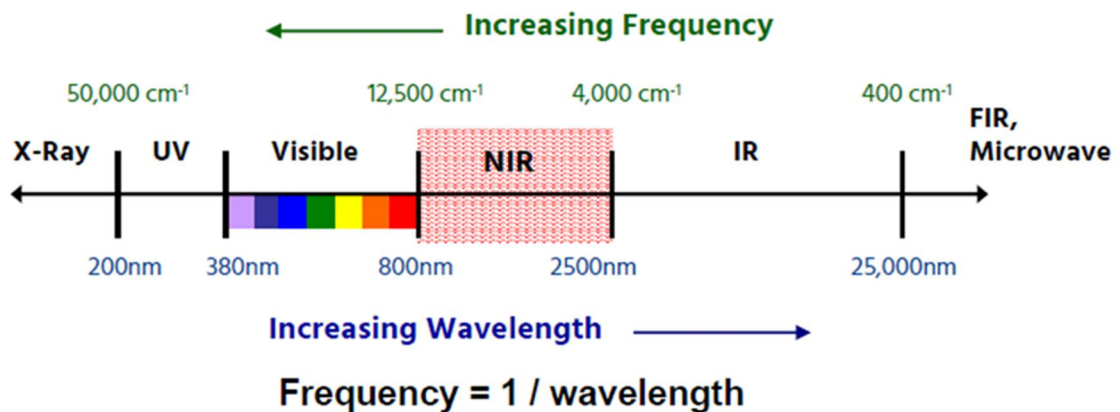


Kuva 6. NIR5 DS2500 ja kyveti.



Kuva 7. Havainnekuva valon heijastumisesta monokromatorissa.

Näkyvän valon aallonpituus on 380–800 nm, ja NIR-spektri on juuri tämän elektromagneettisen spektrialueen yläpuolella aallonpituusalueella 800–2500 nm (kuva 8). Näkyvän valon alueella tapahtuu elektronisia siirtymiä ja uloimpien elektronien energia nousee herättävään tilaan. NIR-alueella esiintyy ylikuormitusta (overtones) ja molekyylien värähtelyjen yhdistelmiä. [25.]



Kuva 8. Aallonpituusalueet [24].

NIR menetelmällä voidaan analysoida tuotteita, joissa on C-H-, O-H- tai N-H-sidoksia. NIR havaitsee molekyylien sidoksien värähtelyt. Laitte soveltuu hyvin elintarviketeollisuuden käyttöön laadun valvontaan ja sillä analysoidaan esimerkiksi maitoa, lihaa, rehuja sekä suklaata. Mitattavia parametrejä ovat mm. rasva, proteiini, kosteus, tuhka ja väri. [26.] Näyte ei tuhoudu mittauksessa, näytteen käsittelyyn ei tarvita kemikaaleja eikä välttämättä esivalmisteluja.

NIR soveltuu käytettäväksi myös petrokemian alalle. Öljyteollisuudessa mitataan dieselistä ja bensiinistä esimerkiksi viskositeettiä, tiheyttä ja jähmepistettä. Näytteitä voidaan skannata niin, että ne ovat kyveteissä tai injektiopulloissa tai käyttäen kuituoptisia antureita prosessivirroissa. [27.]

NIR-laite tarvitsee ohjelmiston, joka voi olla sisäänrakennettu tai ulkoinen PC. NIRS DS2500 toimii ohjelmistolla, jossa on kalibroinnin kehittäminen (WinISI4), mitattavien parametrien valinta ja mittaus (ISIScan Nova) sekä Mosaic Solo, jolla määritetään tuotteet ja hallitaan monitorointia. Matemaattiset mallit ja laskukaavat ovat laitteiston toiminnan taustalla, niillä voidaan suorittaa kalibraatio eri tuotteille, kun NIR:illä on mitattu näytteen spektrit ja referenssien arvot on syötetty Mosaiciin. [26.]

### 4.3 NIR-kalibraatio

Kalibraatiolla määritetään, mitä molekyyliä, aineita tai ominaisuuksia analysoidaan. Mittattava tuote, esimerkiksi suklaa, luodaan Mosaiciin, jossa tuote nimetään, koodataan, aktivoidaan ja valitaan oikea yksikkö sekä muut parametrit. Mosaic on yhteydessä Novaan, jossa on luodun tuotteen valintaruutu mittausta varten. Mitattaessa NIR:llä tulee Novaan arvoja, joiden yksikkö on jo määritelty. Mikäli yksikköä ei ole, kuten L-arvolla, ilmaistaan mitattu tulos lukuarvona.

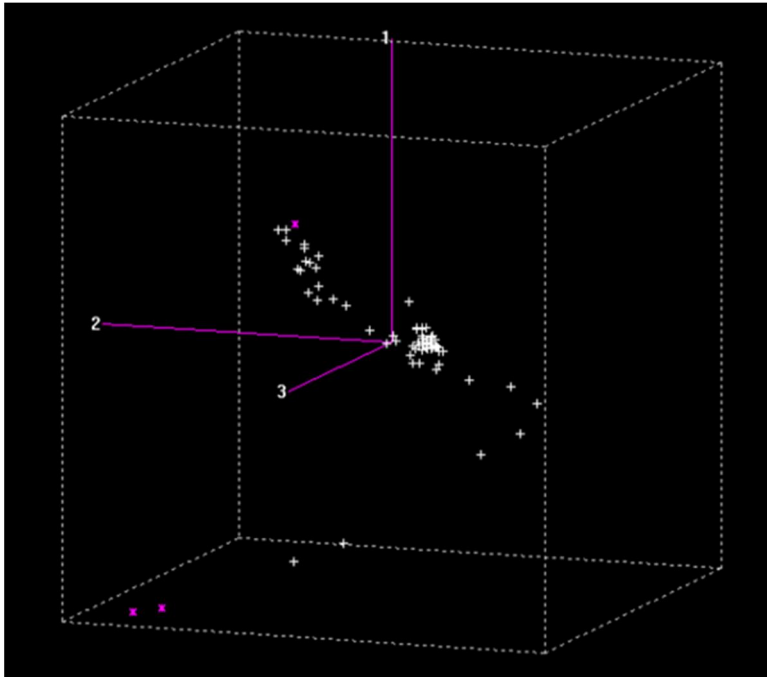
Kalibraation luomisen kannalta merkittävintä eivät ole lukuarvot, jotka näkyvät Novassa vaan NIR-laitteen mittaamat spektrit näytteestä. Ennen mittausta näyte nimetään ja numeroidaan Novassa ja tämä koodi on yhtä kuin spektri. Jotta kalibraatio voidaan luoda, tarvitaan saman tuotteen näytteestä referenssiarvot. Mitattuja arvoja käsitellään WinISI-ohjelmistolla, jossa arvot ja spektrit ovat tiedostoissa. Referenssiarvot syötetään erikseen Novaan tai Mosaiciin.

#### 4.3.1 Tiedostot

Tärkeintä on luoda oikeat tiedostot saaduille referensseille ja spektreille. Spektritiedostoja ovat esimerkiksi nir ja cal. Nir-tiedosto luodaan ensimmäisenä, ja se sisältää ainoastaan näyte- ja spektritiedot mitatusta näytteestä. Cal-tiedosto sisältää näytetietoja, spektritietoja ja referenssiarvot. Cal muodostetaan nir-tiedostosta. Molempia tiedostoja käytetään WinISI-ohjelmiston seurantaan ja kalibrointiin. Cal-tiedostosta on hyvä luoda kopio, cal1.cal-tiedosto, jota käytetään kalibraation luontiin. Muitakin tiedostokopioita luodaan aina tarvittaessa.

Kalibraation luomisen edetessä, WinISI-ohjelmisto antaa automaattisesti uuden tarvittavan tiedoston päätteen. On vain nimettävä se oikein tai halutulla tavalla. Spektritiedostoista luodaan kaksi tärkeää piste-tiedostoa (score file), pca- ja lib-tiedostot sekä eqa-tiedosto. Nämä kolme on nimettävä samalla tavalla. PCA-tiedosto (principal component analysis) voidaan luoda nir- tai cal-tiedostosta. PCA sisältää lataukset ja se luo GH-arvot. LIB-tiedosto (library file) sisältää pca-tiedostosta tuotetut pisteet. Nämä tiedostot voidaan esittää kahdessa tai kolmiulotteisessa muodossa. Kalibraatiopisteitä voidaan tarkastella kolmiulotteisesti (kuva 9). EQA-tiedosto (equation file) sisältää kaikki tarvittavat tiedot, jotka tarvitaan kuvaamaan kalibraatiomallia. Tiedostossa on tietoja aallonpituuksista, kertoimia ja muita tilastotietoja yhtälöstä. Anl-tiedosto sisältää näyte- ja spektritietoja

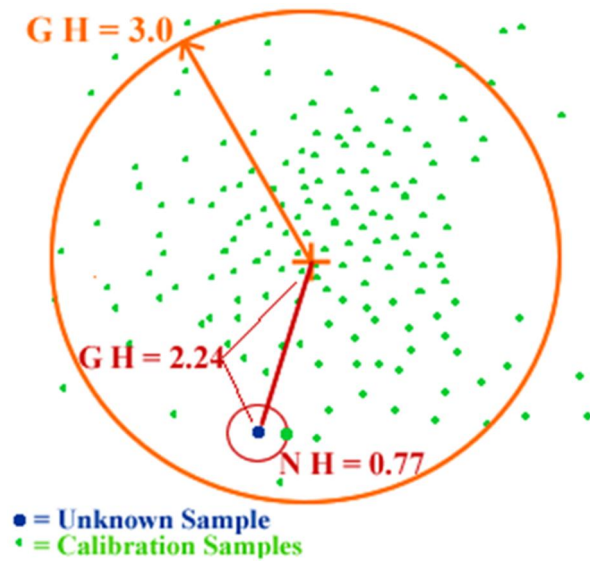
sekä ennustettuja tietoja. Näitä käytetään kalibrointitoimintojen monitorointiin. Ohjelmistossa luodaan tarvittaessa monia eri tiedostoja. [28.]



Kuva 9. Kolmiulotteinen kuva lib-tiedoston spektrien sijoittumisesta.

#### 4.3.2 Raja-arvot

Kolmiulotteisesta kuvasta voidaan jo tarkastella spektrin pistetiedoston GH (Global H) ja NH (Neighborhood H) arvoja, jotka ovat outlier-laskelmia. Kuvassa 9 outlier-pisteet näkyvät purppuran värisinä. Tuntemattoman näytteen ja sen lähimpien naapurien välinen etäisyys  $H$  lasketaan (kuva10). Mikäli asetetussa raja-arvossa ei ole naapureita, on tämä tuntemattoman näytteen spektri NH-outlier. GH lasketaan tuntemattoman näytteen  $H$  etäisyys ja kalibroinnin käyttämiseen käytettyjen näytteiden keskipiste. Asetetun rajan yli menevä näyte on GH-outlier. [28.]



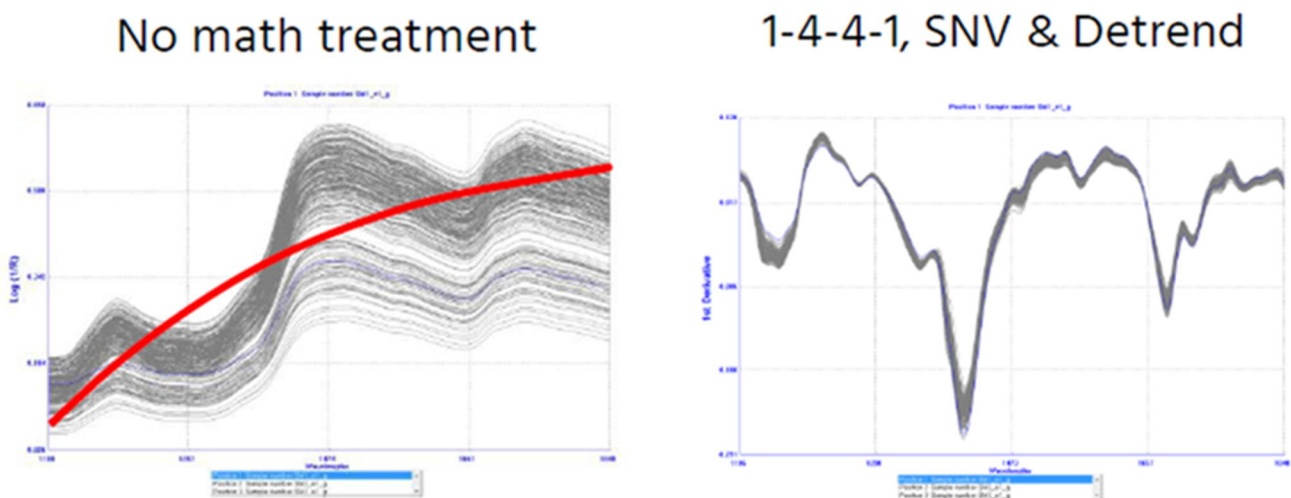
Kuva 10. H outlier graafinen diagrammi [28].

GH kertoo, mitkä näytteet ovat hyviä ja mitkä eivät ole. Esimerkiksi jos näytteen arvo on 0,2, on se lähimpänä keskiötä. Näytteen arvo 1,9 on hyvä, mutta ei aivan keskiössä. Arvolla 4,2 näyte on kalibraation ulkopuolella, mutta voi silti olla mukana analyysissä, mutta näytteestä on oltava tietoa tai sen voi poistaa. Mikäli arvo on hyvin korkea kuten yli 10, on näyte ulkona kalibraatiosta eikä sitä todennäköisesti tule käyttää kalibraatiossa. NH:n rajat ovat pienemmät, etäisyys viereiseen näytteeseen voi maksimissaan olla 0,8. T-outlier on raja-alue kalibraatiosuoran molemmiin puolin. Raja-arvo sille on yleensä 2,5. [29.] Arvojen tarkastelu on tärkeää, jotta voidaan luoda paras mahdollinen kalibraatio. Tarvittaessa outlier-pisteitä poistetaan kalibraatiosta.

#### 4.3.3 Asetukset

Asetuksissa valitaan, mitä menetelmää käytetään kalibroinnin luontiin ja validointiin. Regressiomenetelmä PLS Partial Least Squares, on kvantitatiivinen spektrin hajotustekniikka, jolla kehitetään yhtälö koko spektrille. Saatuja tuloksia ja ominaisvektoreita käytetään ennustavan yhtälön tuottamiseen. [28.] PLS:lla löydetään spektrin X ja kemiallisen datan (referenssin) Y välinen suhde. Funktio säilyttää muotonsa, kun muuttujat muunnetaan lineaarisiksi. Modified PLS (mPLS) maksimoi korrelaation X:n ja Y:n välillä. MPLS käsittelee paremmin pieniä vaihteluita spektreissä. [30.] Menetelmien lisäksi on valittava aallonpituusalue, joka on tavallisesti 400–1100 nm tai 1100–2500 nm [27].

Ohjelmisto antaa hyvin paljon jo valmiiksi arvoja, joita käytetään kalibraation luomiseen. Nämä on aina tarkistettava, kuten aiemmin mainitut raja-arvot. Math Treatmentsiä (matemaattiset käsittelyt) varten valitaan lukuarvot kuten 1,4,4,1, jotka ovat hyödyllisimpiä käytettäessä PLS-menetelmää. Ensimmäinen luku on derivative (johdannainen), toinen on gap (laskettu johdannainen) ja kolmas on smooth, tasoitusväli ja neljäs toinen tasoitusväli. Scatter correction toiminnolla tehdään hajonnan korjaus valitsemalla esimerkiksi SNV and Detrend. SNV (Standard Normal Variate) skaalaa jokaiselle spektrille standardipoikkeaman ja detrend poistaa lineaarista kaarevuutta kustakin spektristä. Näillä voidaan parantaa spektrin vaihtelua ja ominaisuutta kuten kohinaa (kuva 11). Vasemman puoleisessa kuvassa ei ole tehty matemaattista käsittelyä. Oikean puoleisessa kuvassa käsittely on tehty ja spektristä on saatu paljon selkeämpi. [30.] Asetukset pidetään alusta lähtien samoina. Vain kalibraatiosuoran validointi vaiheessa kokeillaan erilaisia math treatments -arvoja. Tämä on keino vertailla, miten tunnusluvut muuttuvat sekä vertailla tilastollisia tuloksia, joiden perusteella tehdään päätelmiä hyvästä kalibraatiosta.



Kuva 11. Spektri ilman käsittelyä ja spektri arvoilla 1,4,4,1 [30].

#### 4.3.4 Validointi

Kalibraation kehittämisen alusta lähtien tarkastellaan eri arvoja sekä tunnuslukuja. Lopullisessa validoinnissa tarkastellaan outlier-arvojen lisäksi tunnuslukuja kuten slope (kulmakerroin). Mitä lähempänä lukua 1 slope on, sitä paremmin näytteiden spektrit ovat linjassa kalibraatiosuoralla. Alaraja on 0,9. Bias kertoo kahden instrumentin välisen eron

ennusteissa eli referenssi- ja NIR-tulosten. SEP (Standard Error of Prediction) on riippumaton testi ja laskee referenssi- ja NIR-tulosten standardivirheen. SEP(C) (Standard Error of Prediction Corrected for Bias) on edellä mainitun standardivirheen korjausbiakselle. Huomioitavaa on, että slopen ollessa 1 on bias 0. Intercept (leikkauspiste) on myös 0, kun bias on 0. Biakselle ja SEP(C):lle koneen matemaattiset ohjelmat laskevat myös raja-arvot valmiiksi. Ne vaihtelevat riippuen näytteistä ja käytetyistä asetuksista.

SEC (Standard Error of Calibration) kertoo referenssi- ja NIR-tulosten välisten erotuksen keskihajonnan. SECV (Standard Error of Cross Validation) kertoo referenssi- ja NIR-tulosten välisten erotuksen keskihajonnan kalibroitinäytteistä, kun kalibroitinäytteet jätetään tilapäisesti pois kalibroitisarjasta. Ristiin validointi on menetelmä, jota käytetään PLS:n kanssa ja se on hyödyllinen referenssinäytteiden outlier-arvojen tunnistamisessa. Ristiin validoinnissa jokainen kalibraation näyte on ennustettu, SECV antaa arvion ennustustarkkuudelle ja on parempi kuin SEC. [25.] Tunnusluku 1-VR:n ollessa 1, 100 % kalibroitinäytteistä voidaan selittää kalibroitähtälöllä ristiin validoinnin aikana. 1-VR (Variance Ratio) on 1 miinus varianssin suhde tai selitetty varianssi. [31].

RSQ (R squared) määrittäjäkerroin kuvaa kalibroinnissa kuvattua kalibroitijoukon varianssiarvon. RSQ:n ollessa 1 voidaan 100 % kalibroitinäytteiden sisältämistä variansseista selittää yhtälöllä. Minimiarvo on 0,6. [31.] Arvo 1 on siis paras mahdollinen. On myös hyvä tarkastella sekä referenssiarvojen että NIR-tulosten keskiarvoja. Mitä lähempänä keskiarvot ovat toisiaan, sen parempi. SD (Standard Deviation) ilmaisee kalibroitähtälössä käytettyjen referenssitietojen poikkeaman, keskihajonnan, prosentteina. [31.] Kohdullinen arvo on maksimissaan 20 % [28]. Termien lukumäärä vaikuttaa kalibraation vakauteen. Mitä vähemmän termejä on, sitä parempi on tuotteen vaihtelevuus vakaammalla kalibraatiolla [29]. Ohjelmisto laskee termien maksimimäärän.

Laitevalmistaja FOSS on tehnyt valmiin värikalibraation tuntemattoman yrityksen jäätelösekoitukselle (kuva 12). Kuvasta nähdään, että regressiomenetelmänä on käytetty PLS:ää, mutta myös toista ANN-menetelmää. Taulukossa ovat kalibraation kannalta oleelliset tunnusluvut. Y-akselilla ovat referenssiarvot ja x-akselilla ovat koneen NIR-spektreistä ennustetut referenssejä vastaavat arvot. Näistä muodostuu kalibraatio-suora. Tunnusluvut voivat olla myös miinusmerkkisiä, kunhan ne ovat lähellä omia raja-arvoja.

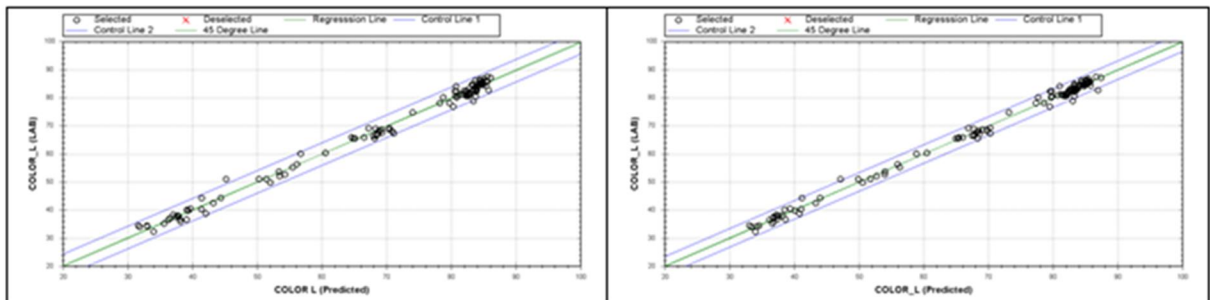


Kalibraatiosuoran kehitystä ja tunnuslukujen parannusta voidaan tehdä useammassa vaiheessa. Merkitsemällä graafisessa kuvassa olevat outlier-näytteet pois, poistamalla niitä kuitenkin kokonaan, nähdään niiden vaikutus tunnuslukujen arvoihin. Tunnusluvut kertovat kalibraation luotettavuuden [32]. Mikäli kalibraatiosuoralla olevat pisteet olisivat yhtenä rykelmänä niin sanottuna haulikkoammuntana, olisi kalibraatio hylättävä [29]. Hyvässä kalibraatiosuorassa pisteet ovat T-rajojen sisäpuolella tai hyvin lähellä niitä kuten kuvassa 12 nähdään sekä suhteellisen tasaisesti sijoittuneina pitkin suoraa. T-rajat ovat sinisellä ja itse kalibraatiosuora vihreällä.

### Color L:

ICE\_Color\_LPLS (PLS model)

ICE\_Color\_L001 (New ANN model)



Model	Val	SEP	Bias	Slope	SEP(C)	RSQ	GH	NH
<u>ICE_Color_LPLS</u>	ICE_Color_L001_tst	1.601	-0.107	0.989	1.604	0.992	1.226	0.120
ICE_Color_L001	ICE_Color_L001_tst	1.320	-0.022	0.995	1.325	0.995	1.222	0.112

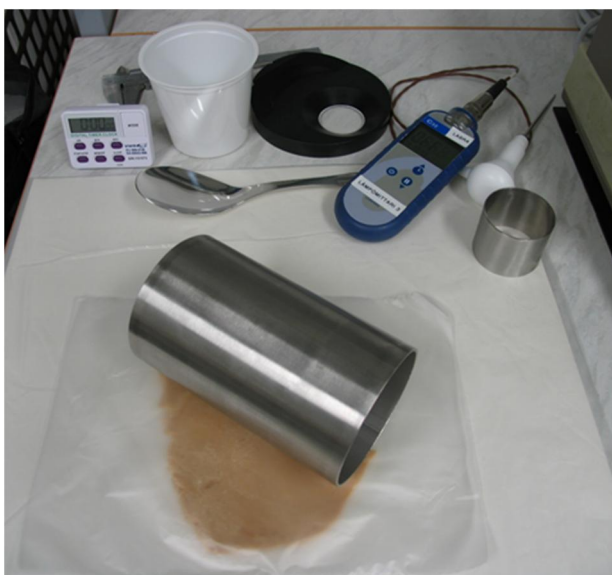
Kuva 12. Kalibraatiosuorat jäätelön värille [32].

## 5 Materiaalit ja menetelmät

### 5.1 Näytteidenottosuunnitelma

Krumppi-näytteenottoa varten tehtiin suunnitelma, jossa huomioitiin ensin työ- ja tuoteturvallisuus. Näytteet otettiin suoraan krumppi-massan MCC-valmistuksesta tietystä prosessin vaiheesta siihen tarkoitukseen tarkoitettulla välineellä. Mittauslaitteina käytettiin Minoltavärimittausta sekä NIR-laitetta.

Näytteenottoon ja käsittelyyn tarvittavia välineitä olivat lusikka, näytteenottopurkki, ajanottokello (Digital Timer Clock VWR), neulamittari (Comark C32), vaaka valmista näytettä varten (Mettler Toledo, PB 1502), 50 mm:n teräsmuotti, teräskaulin, kumialusta, joka peitettiin muovipussilla sekä pienempi muovipussi näytteen ja teräskaulimen väliin, työntömitta ja kyvetti (kuva 13). Pilot-laitteistolla tehtäessä krumppi-massa, raaka-aineet punnittiin vaa'alla (Mettler Toledo, SB 32001 Delta Range).



Kuva 13. Näytteenotto- ja käsittelyvälineitä.

## 5.2 Vakiointi

Näytteenottoon ja käsittelyyn liittyviä vaiheita pyrittiin vakioimaan. Harjoitusnäytteiden käsittelyssä kokeiltiin kolmea eri muottia, halkaisijoiltaan 45 mm, 50 mm ja 55 mm. 50 mm:n muotti oli sopivin kyvetiin, koska pienempi ei peittänyt kyvetiä tarpeeksi ja isoin oli hankalin saada asettumaan kyvetiä vasten.

Näytteenottoa kokeiltiin eri MCC-valmistuslaitteista. Loppujen lopuksi otetut näytteet otettiin yhdestä ja samasta MCC-valmistuslaitteesta. Tähän vaikuttivat erot MCC-valmistuslaitteissa esimerkiksi näytteenoton sujuvuus ja toisaalta aikataululliset syyt. Valmistuslaitteissa oli lämpötilaeroja, jotka eivät vaikuttaneet puolivalmisteen laatuun. Vakiointina voidaan pitää MCC-valmistuslaitteistoa, joka vähentää hajontaa.

MCC-valmistuksessa valmistettiin krumppia (MCC) eri resepteillä riippuen tuotannon suunnittelusta. Lopputyöhön suunnitellun aikataulun vuoksi krumppi-näytteitä otettiin eri reseptiikalla tehdyistä krumppi-massoista. Toisaalta tämä toi vaihtelua näytteisiin ja päätettiin, että ne otetaan mukaan kalibraatiosuoraan. Krumppi-näytteille oli olemassa omat raja-arvonsa, kun niistä on mitattu L-arvoa Minoltalla. Tässä työssä MCC-valmistuksesta otettujen näytteiden reseptiikan eroavaisuuksista huolimatta raja-arvot olivat kaikille erille samat. Erot resepteissä olivat raaka-aineiden määrissä. Erot vaikuttivat krumppi-massan tummuuteen.

Eri resepteille oli omat tavoitepaahtolämpötilat. Otettaessa samasta MCC-valmistuksesta kaikki tavoite- ja alipaahtonäytteet vakioitiin kullekin reseptille lämpötilaerot. Ali- ja tavoitepaahtolämpötilojen eroksi vakioitiin 12 °C sekä näytteiden hakuun lähdettiin 5 °C ennen tavoitelämpötiloja. Tavoitepaahton lämpötila on määritelty reseptiikkaan, jonka mukaan näytteet haetaan. Valvomossa seurattiin lämpötiloja näytöltä ja tämän mukaan haettiin näytteet. MCC-valmistuslaitteiston sisällä lämpötila voi olla eri kuin mitä näytöllä näkyy.

Alipaahtojen lämpötiloja laskettaessa myös muille MCC-valmistuslaitteistoille huomattiin, että alipaahton haku ei välttämättä onnistuisi, koska yhdessä laitteistossa raaka-ainelisäyksen jälkeen lämpötila valvomon näytön mukaan ei olisi tarpeeksi alhainen. Alipaahton laskettu hakulämpötila saattaisi olla korkeampi kuin laskettu. Tämä vaikuttaisi suoraan näytteiden oton väliseen aikaan. Näytteen käsittelyyn mittausta varten kului harjoituksissa maksimissaan 7,5 minuuttia. Seurattaessa kyseisen laitteiston toimintoja päätettiin, ettei alipaahton jälkeistä tavoitepaahtonäytettä edes ennättäisi ottamaan ennen vakuumin alkamista. Tämä vaikutti myös valintaan ottaa näyte vain yhdestä ja samasta MCC-valmistuksesta. Ylipaahtonäytteet tehtiin Pilot-laitteistolla, jolla pystyy valmistamaan alle 10 kg:n massoja. Krumppi-massasta otettu näyte mitattiin purkista.

Pilot-laitteistolla voitiin pidentää paahtoaikaa, lisäämällä vettä massan sekaan. Pilot-laitteisto kuumennettiin vesihöyryllä. Laitteiston lämpötilaa säädettiin kuumen veden höyrynpainetta säätämällä. MCC:n valmistumisen aikana lämpötila vaikutti massan paahtumiseen. Veden lisäys piti massan myös muokattavampana näytettä varten. Pilot-laitteistolla ajetusta krumppi-massasta otettiin lisää ali- sekä tavoitepaahtonäytteitä. MCC-valmistuksesta otetut näytteet käsiteltiin ja mitattiin massalaboratoriossa ja Pilot-laitteiston näytteet tuotekehityslaboratoriossa, jonne kaikki tarvittavat välineet ja mittauslaitteet siirrettiin.

### 5.3 Näytteidenotto ja mittaus

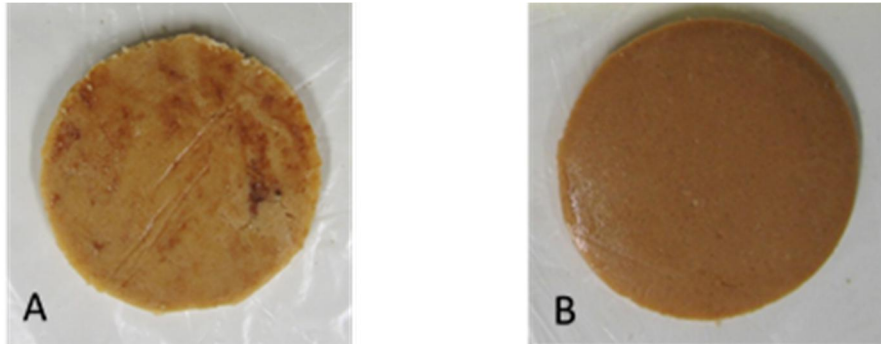
#### 5.3.1 MCC-valmistus

Näytteidenotto suoritettiin lähtemällä hakemaan ensin alipaahtonäytettä, kun valvomon näyttö näytti kyseiselle paahtolalle laskettua lämpötilaa. Ajanotto käynnistettiin, kun näytteenottovälineellä otettiin MCC-valmistuksesta näytettä. Krumppi-näytettä kaavittiin näytteenottolusikasta lusikalla näytteenottopurkkiin. Yleensä näytettä otettiin MCC-valmistuksesta 2–3 kertaa, jotta se riittäisi kahta eri mittausta varten. Kun näyte saatiin purkkiin, laitettiin välittömästi neulalämpömittari krumppi-massaan.

Valvomoon saavuttaessa tarkastettiin sen hetkinen lämpötila näytöltä, joka kirjattiin ylös. Purkissa olevan krumppi-massan lämpötilan nousua seurattiin ja heti sen tasaannuttua kirjattiin asteet ylös. Heti tämän jälkeen näyte otettiin purkista ja poistettiin siitä isoimmat ruskeat kohdat, jotta näyte olisi vaaleudeltaan tai tummuudeltaan mahdollisimman tasainen.

Näytemassa pantiin muovipussilla päällystetyn kumialustan päälle ja näytteen päälle vielä toinen muovipussi. Itse näytettä ei panna muovipussin sisälle. Kumialustan päällä olevan muovipussin kaksi reunaa ovat avonaiset. Muovipussi estää vielä kuumaa ja tahmeaa krumppi-näytettä tarttumasta teräskaulimen pintaan. Näytemassa kaulittiin noin 3–4 mm:n paksuiseksi levyksi, osa levystä jätettiin paksummaksi Minoltalla mitattavaa referenssinäytettä varten. Heti levyksi kaulimisen jälkeen mitattiin levystä neulalämpömittarilla lämpötila, jonka asetuttua kirjattiin se ylös. Nopealla vilkaisulla tarkistettiin muovipussia nostamalla, että kaulitun levyn alapuoli olisi tummuudeltaan tasainen. Tämän jäl-

keen heti painettiin muotilla levystä kyvettä varten näyte. Vielä ennen kyvettiin asettamista tarkistettiin näytteen alapuoli. Tummuuden on oltava silmämääräisesti tasainen, jotta näyte voidaan hyväksyä mitattavaksi (kuvapari 14 A ja B).



Kuva 14. Hylätty näyte A ja hyväksytty näyte B.

Näyte asetettiin alustaa vasten oleva pinta kyvettä vasten, jotta näyte hieman tarttuisi kyvetin lasiin (kuva 15). Näytteen reunoja varovasti hieman painettiin kyvetin kaarevaa mustaa muoviosaa vasten, kuitenkin litistämättä näytettä. Tämä tehtiin siksi, ettei monokromatorista lähtevä valo pääsisi näytteen ja kyvetin lasin välistä läpi. Kyvetti asetettiin NIR-mittauslaitteeseen ja kirjattiin näytteen tunnus Novaan, jonka jälkeen mittaus käynnistyi.



Kuva 15. Näyte kyvetissä.

Minoltaa varten otettiin kaulitusta levystä pala, joka asetettiin Minoltan mittausaukolle. Pala asetettiin kaulittu puoli mittausaukkoa vasten, kuten henkilökunnalle annetussa ohjeistuksessa mainittiin. Palan pitää peittää mittausaukko (kuva 16). Referenssiarvon mitausta varten otettiin huomioon kuinka ajurit käsittelevät näytettä, jotta menetelmä olisi mahdollisimman samankaltainen.



Kuva 16. Krumppi-näyte Minoltan mittausaukon päällä.

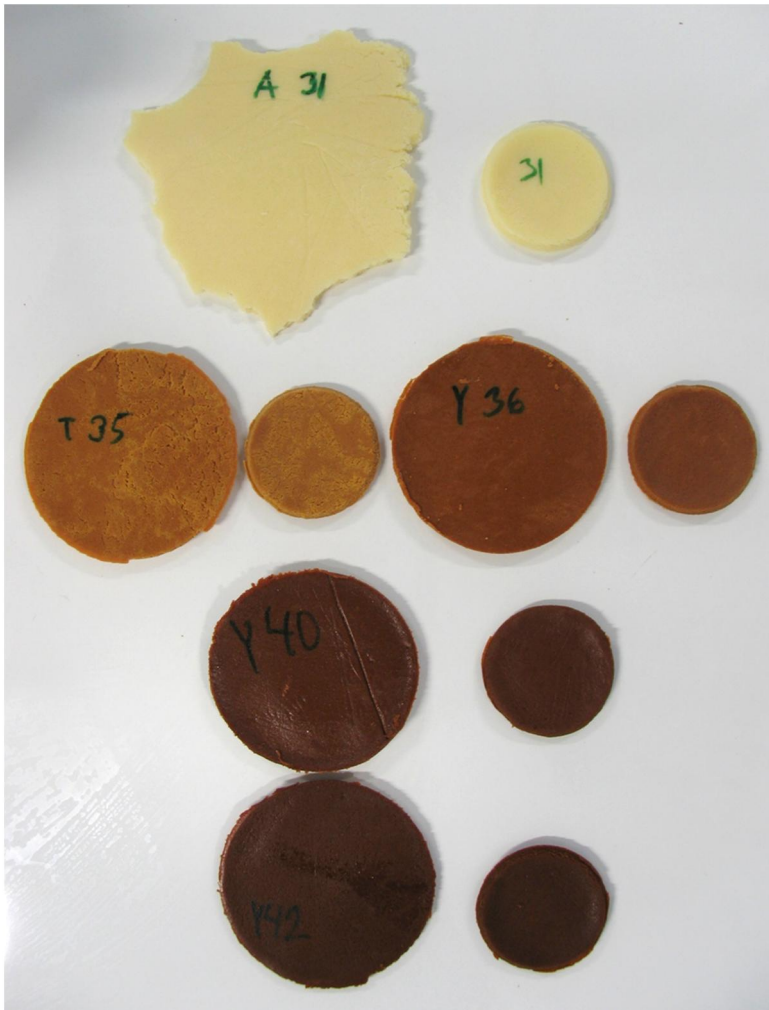
NIR mittaa noin minuutissa näytteen ja siinä ajassa on mitattava referenssinäyte. Minoltan antama L-arvo sekä  $a^*$ - ja  $b^*$ -arvot kirjattiin ylös. Ajanotto pysäytettiin, kun molemmista näytteistä oli saatu tulokset. Kokonaisaika kirjattiin ylös. Tämän jälkeen miltei heti haettiin tavoitepaahtonäyte. Tavoitepaahtonäyte käsiteltiin samalla tavalla kuin alipaahtonäyte. Tavoitepaahtonmittausten jälkeen mitattiin NIR-näytteiden paksuus sekä paino, myös alipaahtonäytteiden. Alipaahtonäytteiden paksuus- ja painomittauksia ei ehditty tekemään heti koneista saatujen tulosten jälkeen. Krumppi-massan käsittelyn teki haasteelliseksi sen nopea jähmettyminen, jolloin kaulittaessa levystä saattoi tulla murenevaa. Kuumen krumppi-näytteen ruskistuminen eli Maillardin-reaktio vielä jatkui, kun näytettä käsiteltiin. Paahtonäytteiden käsittely suoritettiin näistä syistä johtuen suhteellisen nopeasti.

### 5.3.2 Pilot-laitteisto

Pilot-laitteistolla tehdystä krumppi-massasta otetut näytteet käsiteltiin ja mitattiin muutoin samoin, paitsi ei ollut näyttölämpötilaa, jota seurata. Tämä ei haitannut, koska tarkoitus oli saada yhdestä massasta niin monta näytettä kuin mahdollista. Pilotista otettiin laitteen pysäyttämisen jälkeen lusikalla näyte. Näytteiden käsittelyjen ja mittausten välissä lisättiin tarvittaessa vettä Pilotissa olevan krumppi-massan sekaan. Veden lisäyksellä massaan ja kuumen veden höyrynpainetta alentamalla laitteiston lämpöä säätäessä ei havaittu olevan huomattavia negatiivisia vaikutuksia näytteiden tuloksiin. Näillä pidennettiin paahtoaikaa. Myöskään lyhytaikaisella laitteen pysäyttämällä ei ollut vaikutusta krumppi-massaan.

Pilotista saatiin todella vaaleita alipaahtonäytteitä ja tummia ylipaahtonäytteitä, joita ei MCC-valmistuksesta saa. Toiseen Pilot-ajoon tehdyn krumppi-massan reseptin mittasuhteita muutettiin. Näillä eri erää olevilla massan näytteillä ei ollut havaittavissa eroja.

Etuja Pilot-laitteiston käytössä olivat sen puhtaus sisältä, koska sillä ainoastaan paahtettiin massaa, toisin kuten MCC-valmistuksessa tehtäessä, johon lisätään vielä raaka-aineita. MCC-valmistuksessa sisäpinnoille jää tummempaa massaa edellisestä krumppi-massasta. Pilotilla saatiin vaaleudeltaan ja tummuudeltaan hyvin tasaisia näytteitä (kuva17).



Kuva 17. Pilot-laitteistolla tehdyn krumppi-massan näytteitä.

Kuvassa 17 olevat krumppi-näytteet ylhäältä alaspäin alipaahtosta tavoitepaahtoon ja hyvin tummaan ylipaahtoon. Tämän kaltaisia hyvinkin puhtaita näytteitä ei ole todennäköisesti mahdollista saada MCC-valmistuksesta.

#### 5.4 Mittaustulokset

Mittaustuloksista liitteen 1 taulukosta 1 voidaan havaita, että Pilot-laitteistolla otettujen näytteiden niin sanotut purkkilämpötilat ovat keskimäärin korkeampia kuin MCC-valmistuksesta otettujen näytteiden. Laskettaessa keskiarvot ovat Pilotin alipaahtojen lämpötilan keskiarvo 94,32 °C ja MCC-valmistuksen vastaavasti 93,68 °C. Pilotin tavoitepaahtojen keskiarvo on 101,47 °C ja MCC-valmistuksen 97,66 °C. Liitteen 2 lämpötilan ja ajan kuvaajasta kuvassa 1, jossa on mukana kaikkien näytteiden purkkilämpötilat ja kuvassa



2, jossa on vain Pilot-näytteiden lämpötilat nähdään, että Pilot-näytteet sijoittuvat hyvin MCC-valmistuksesta otettujen näytteiden sekaan. Samoin nähdään olevan myös liitteen 2 kuvissa 3 ja 4, joissa on käytetty mitatun levyn lämpötiloja. Kuvassa 3 on yksi muista erottuva korkea lämpötila, joka on virheellinen merkintä kirjauksessa ja inhimillisestä erehdyksestä johtuva.

Liitteen 1 taulukon Minoltalla mitattuja L-arvoja ja NIR-tuloksia tarkastelemalla huomattiin eroja MCC-valmistuksesta otettujen ja Pilotilla ajettujen näytteiden välillä. Liitteen 1 taulukossa 1 ovat näkyvissä vain tuloksien minimi- ja maksimiarvot. Keskenään vertailtiin MCC-valmistuksesta otettuja saman krumpi-massan ali- ja tavoitepaahtonäytteitä. Lisäksi krumpi-näytteitä otettiin kolmella eri reseptillä tehdyistä massoista MCC-valmistuksesta. Reseptien raaka-ainemäärät vaikuttivat krumpi-massan paahtomallin vaaleuteen ja tummuuteen, johtuen Maillardin-reaktiosta. Resepteille oli myös omat tavoitepaahtolämpötilat. Alipaahdolla NIR-tulos ja L-arvo voivat olla suuremmat tai pienemmät kuin tavoitepaahtolla samasta krumpi-massasta. Toisaalta joissain saman massan näytteissä on epäloogisuutta, kuten alipaahdosta otettu L-arvo ei tuekaan NIR-tulosta, kun molempien olettaisi olevan pienempiä tuloksia kuin tavoitepaahtosta saatujen tulosten. On huomioitava, että Minoltaa on käytetty mittaukseen pitkään ja sen antamat arvot ovat referenssejä luotaessa kalibraatiosuoraa. Pienet vaihtelut ali- ja tavoitepaahton L-arvoissa voivat johtua MCC-valmistuksesta otetun näytteen puhtaudesta. Aiemmin todettiin, että sisäpinnoille jää tummempaa massaa MCC-valmistuksessa, joka sekoittuu seuraavaan valmistettavaan krumpi-massaan. Vaikka otettu näyte silmämääräisesti arvioituna näyttäisi tummuudeltaan tasaiselta, saattaa se kuitenkin olla epätasainen. Vaikka NIR:n valolähde mittaa näytteestä heijastumalla, läpäisee se kuitenkin 0,1–1,0 mm näytteen pinnasta [25]. Näytteessä voi olla epätasaisuutta tai tummia kohtia näytteen sisällä.

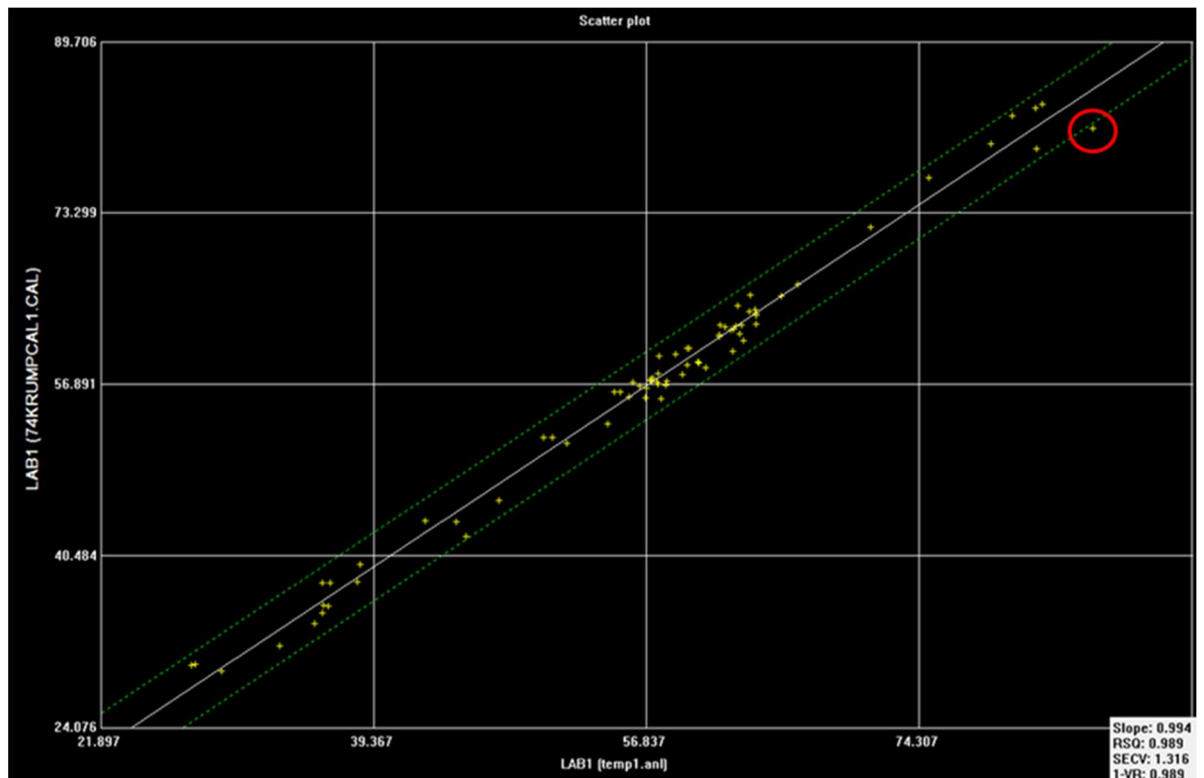
Pilotista otetuista näytteistä tuli pääosin alipaahdosta ylipaahtoon looginen laskeva tulosarja. Paahtoajan pidentämiseksi tehty veden lisäys ja höyrynpaineen alentaminen saattoivat hieman vaikuttaa muutamaan tulokseen.

NIR-tulokset eivät siis ole vielä L-arvoja, eikä niihin tulisi liikaa kiinnittää huomiota. Suuntaa antavina niitä voidaan pitää eli mitä vaaleampi näyte, sen korkeampi on tulos, ja mitä tummempi näyte sen pienempi tulos, jopa miinusmerkkinen.

## 5.5 Kalibraatiosuora

### 5.5.1 MCC-valmistus ja Pilot

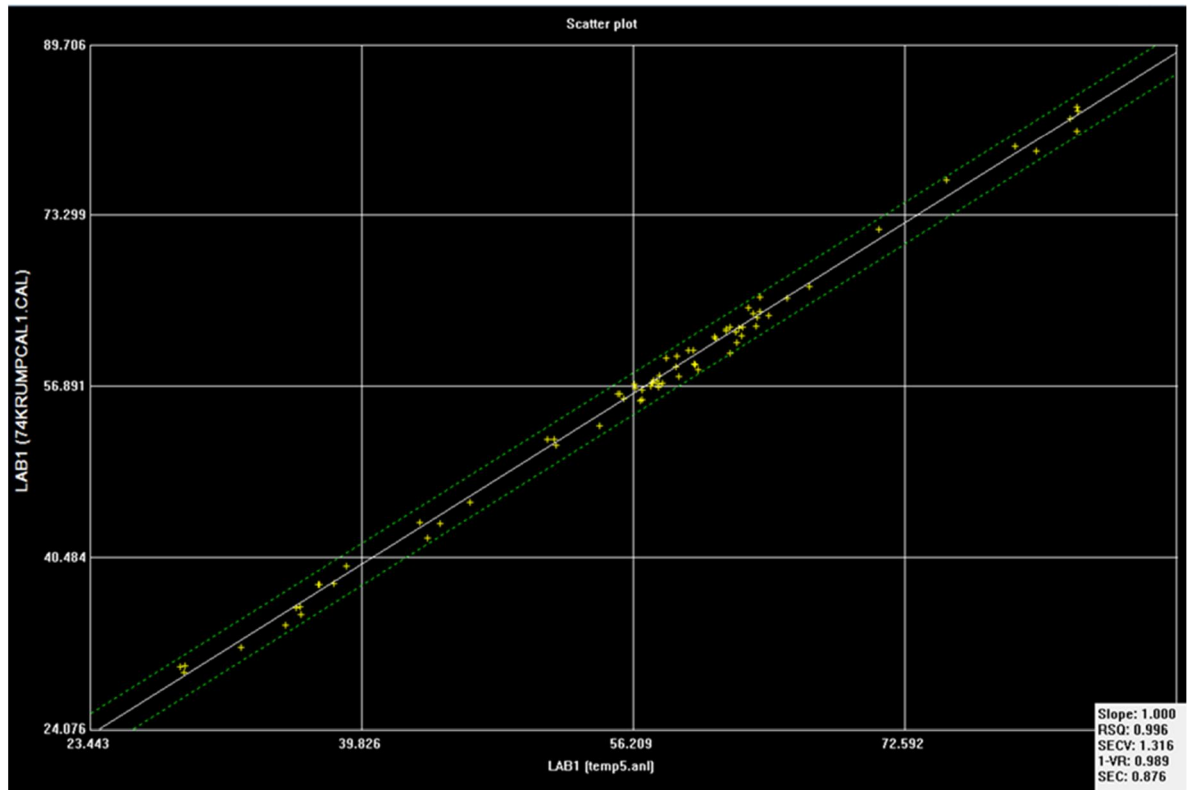
Kalibraatiosuora kehitettiin MCC-valmistuksesta otetuista sekä Pilot-laitteistolla tehdyistä krumppi-massan näytteistä. Kalibraatiota varten hyväksytyjä mittaustuloksia sekä referenssi- että NIR-mittauksista kertyi molempia 74 kappaletta. Saaduista tuloksista kehitettiin WinISI-ohjelmalla kalibraatio. Kuvassa 18 on 74 näytteen regressionäkymä, josta tarkasteltiin tunnuslukuja, näytteiden sijoittumista sekä suoran ulkopuolelle jääviä näytteitä, outliers. Näytteiden sijoittumista tarkastelemalla todettiin, että kyseistä suoraa voidaan lähteä kehittämään kalibraatioksi. Suoran keskivaiheille on sijoittunut suurin osa näytteistä, joista osa on päällekkäin. Kuitenkaan näytteistä ei ole muodostunut isoa rykelmää, joka muodostaisi haulikkoammuntakuvion.



Kuva 18. Regressionäkymä kehitettävästä kalibraatiosuorasta.

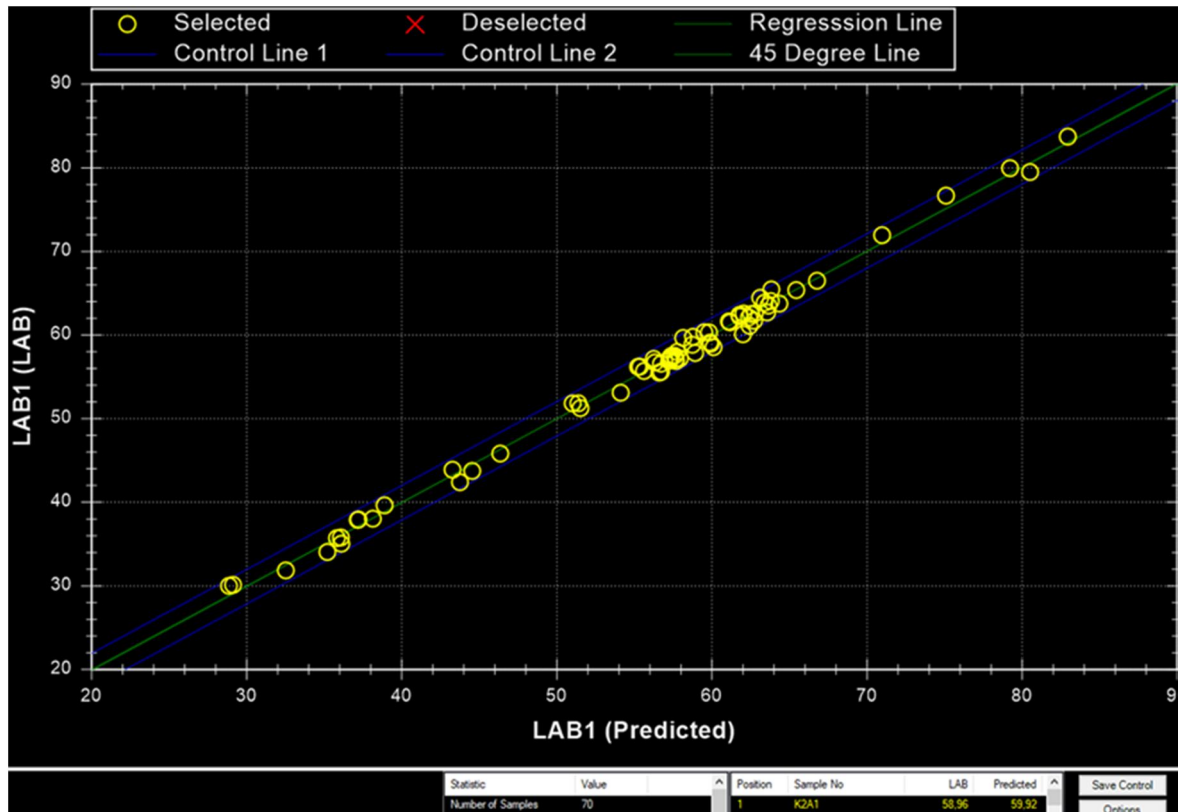
Kuvassa 18 nähdään yksi T-raja-alueen ulkopuolelle jäävä näyte. Poistamalla näyte väliaikaisesti voitiin tarkastella, miltä suora kuvassa 19 näyttää ja vertailla molempien suorien tunnuslukuja, jotka näkyvät kuvien alareunoissa. Näytteen poisto vaikutti slope-lukuun parantamalla sitä 0,994:stä 1:een ja myös RSQ-lukuun nostamalla sen 0,989:stä

0,996:een. Molemmissa luku 1 on paras tulos. Kuvassa 19 havaitaan kalibraatiosuoran T-alueella näytteiden sijoittuneen nyt lähemmäksi suoraa.



Kuva 19. Regressionäkymä, josta on väliaikaisesti poistettu näyte.

Grafiikan lisäksi tarkasteltiin tilastotaulukkoa, josta nähdään jokaisen näyteparin referenssin arvo ja sitä vastaavan NIR-tuloksen arvio sekä T- ja GH-arvot. Mikäli arvot ovat ylittyneet, erottuvat ne punaisella listasta. Kolmen näytteen GH-arvot ja yhden näytteen T-arvo olivat ylittyneet. Näytteistä 3 olivat Pilotilla ajettuja alipaahtoja. Seuraavaksi tarkasteltiin päivitettyä eqa-tiedostoa, josta on ensin poistettu raja-arvojen ylittäneet näytteet ja sen jälkeen laskettu uudelleen ennusteet kalibraatiosuoralle calculate-toiminnolla. Kuvassa 20 on uusi suora, jossa on nyt 70 näytettä.



Kuva 20. Päivitetty kalibraatio-suora.

Näytteiden poistamisen jälkeen vertailtiin tärkeimpiä tunnuslukuja (taulukko 1). Näytteiden poisto ei siis parantanut tunnuslukuja, olihan jo näytemäärällä 74, slope 1. Erot ovat hyvin pieniä. Tiedostolle, josta outlier-näytteet poistettiin, tehtiin vielä päivitys, jonka jälkeen huomattiin vielä 3 outlier-näytettä. Yksi niistä oli GH-arvo, joka oli todella korkea, 14,03. Tiedosto vielä puhdistettiin ja näytteitä siihen jäi 68. Kyseinen tiedosto ei ole lopullinen, vaan erillinen päivitetty tiedosto, joka on erikseen luotu. Alkuperäinen tiedosto, jossa on 74 näytettä, on ennallaan.

Taulukko 1. Vertailtavat tunnusluvut.

Näytemäärä	Slope	Bias	Intercept	RSQ	SEP	SEP(C)
74	1,000	0,000	0,000	0,996	0,821	0,826
70	1,004	0,007	-0,212	0,995	0,823	0,829

Alkuperäinen ja puhdistettu tiedosto yhdistettiin ja luotiin 141 näytteen tiedosto cal2.cal. Tässä vaiheessa tehtiin ristiin validointi cal2.cal- ja val.cal-tiedostoilla. Kalibraatio tallennetaan cal2.eqa-tiedostoksi. Cal2.cal-tiedosto laskettiin ensin alkuperäisillä math treatment -arvoilla 1,4,4,1 sekä vertailun vuoksi arvoilla 2,4,4,1 ja 2,6,4,1. Arvoilla 1,4,4,1

laskeminen on yleisintä eikä muilla arvoilla laskeminen välttämättä tuo parannusta kalibraatiosuoraan. Tunnuslukuja, outlier-arvoja, termien määrää (taulukko 2) sekä grafiikkaa vertailtiin.

Taulukosta 3 nähdään, että arvoilla 1,4,4,1 lasketun ja kahden muun välillä eroa on eniten SECV-tunnusluvuissa. Pienempi SECV-arvo on parempi, koska se kertoo näytteiden, referenssi ja NIR, välisen erotuksen keskihajonnan. Termejä on 2 enemmän kuin kahdessa muussa, pienempi termien lukumäärä on parempi, koska silloin kalibraatio on vakaampi. Kaikilla eri math treatment-arvoilla esiin tuli Pilotilla ajettuja alipaahtonäytteitä, A30e, A46e, A47e ja A48e ja nämä vaihtelevasti ylittyneinä T- ja GH-outlier-arvoina. Korkeimmat arvot olivat 1,4,4,1 laskennalla tulleet GH-arvot, 17,65 ja 18,24. Kaikki GH-arvot olivat yli arvon 10. Tässä vaiheessa ei poistettu outlier-näytteitä.

Taulukko 2. Eri math treatment -arvoilla saadut tunnusluvut.

Näytemäärä	Math treatment	Slope	RSQ	SECV	1-VR	T (kpl)	GH (kpl)	Termit average
141	1,4,4,1	1,004	0,983	1,573	0,983	4	2	7
141	2,4,4,1	1,000	0,991	1,743	0,979	1	2	5
141	2,6,4,1	1,000	0,991	1,704	0,98	4	2	5

Parhaan kalibraatiomallia kuvaavan eqa-tiedoston valintaa varten vertailtiin keskenään olemassa olevaa ensimmäistä kalibraatiota ja päivitettyjä eqa-tiedostoja eli referenssi ja niitä vastaavia arvioituja NIR-tuloksia. Val.cal- ja cal2.eqa-tiedostoille suoritettiin laskenta vertailtavien parien (taulukko 3) valinnan jälkeen. Näytemäärä on nyt 74 kpl. Taulukossa 3 nähdään tämän vaiheen tärkeimmät vertailtavat tunnusluvut, joiden perusteella valittiin paras päivitetty eqa-tiedosto. Seuraavaan validointiin valittiin LAB1 vs. LAB1, koska slope- ja RSQ-arvot ovat lähimpänä lukua 1 ja SEP sekä SEP(C) ovat arvoiltaan pienimmät. SEP ilmaisten referenssi- ja NIR-tulosten standardivirheen ja SEP(C) korjaten sitä. LAB1 vs. LAB14 vertailuparilla on samat arvot kuin valitulla parilla.

Taulukko 3. Tärkeimmät vertailtavat tunnusluvut.

val.cal vs. cal2-eqa.anl	Slope	RSQ	SEP	SEP(C)	SEP(C) limit
LAB1 vs. LAB1	0,998	0,994	0,988	0,994	2,045
LAB1 vs. LAB12	0,993	0,991	1,196	1,204	2,266
LAB1 vs. LAB13	0,993	0,991	1,199	1,207	2,215
LAB1 vs. LAB14	0,998	0,994	0,988	0,994	2,045

Valittu tiedosto nimettiin cal2opt.eqa, optimaalinen tiedosto. Keskenään vertailtiin vielä pareja val.cal vs. cal2opt.eqa ja val.cal vs. cal1.eqa. Cal1.eqa on ensimmäinen alkupe-  
räinen luotu tiedosto. Laskennan jälkeen saatiin taulukossa 4 olevat tunnusluvut. Tiedos-  
ton cal1.eqa kaikki tunnusluvut ovat paremmat kuin tiedoston cal2opt.eqa. Actual mean  
on referenssien keskiarvo ja predicted mean on vastaavien arvioitujen NIR-tulosten kes-  
kiarvo. Mitä lähempänä ne ovat toisiaan, sen parempi. Cal1.eqa-tiedoston tuloksien kes-  
kiarvot ovat yhdenmukaiset. Vielä erikseen tarkasteltiin termien lukumäärää, joita  
cal1.eqa-tiedostossa on 8 ja cal2opt.eqa-tiedostossa 7. Vaikka pienempi määrä termejä  
tekee kalibraatiosta vakaamman, valittiin kuitenkin cal1.eqa-tiedosto, koska termien ero  
ei ole suuri ja muut tunnusluvut tukevat valintaa.

Taulukko 4. Tunnusluvut.

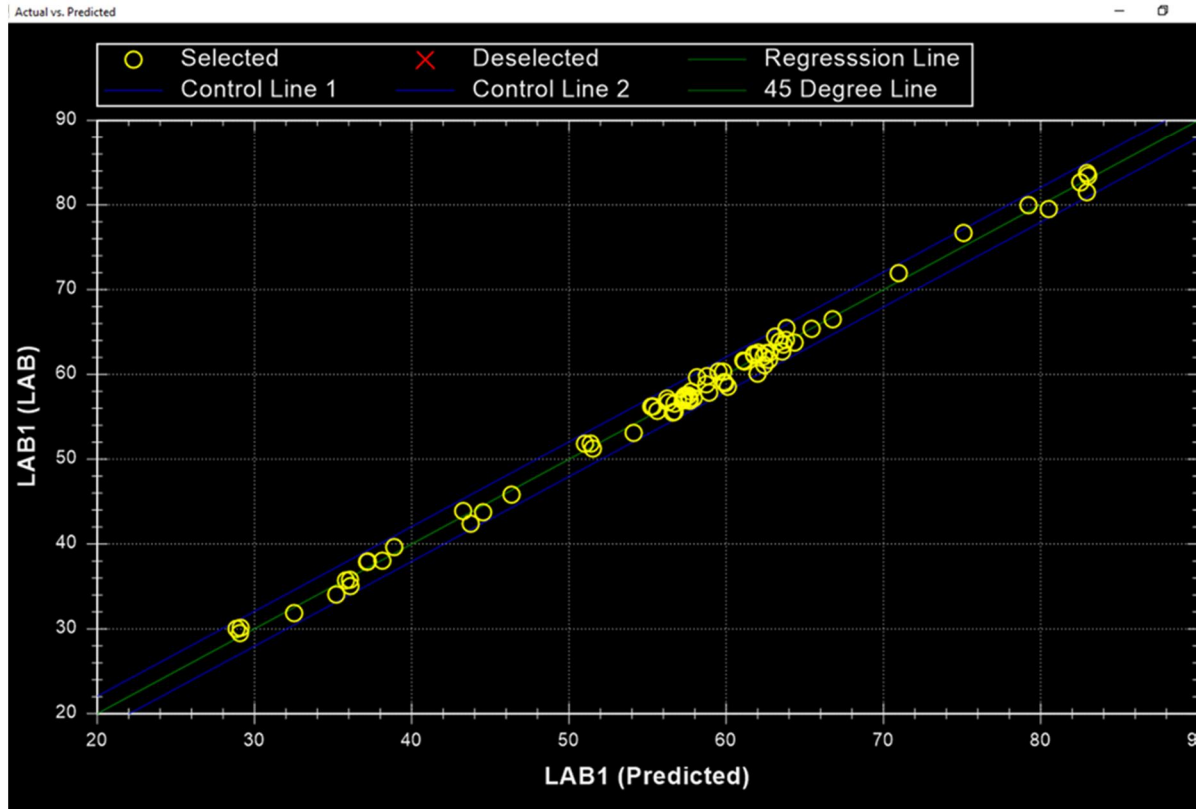
Vertailtavat tiedostot	Slope	RSQ	SEP	SEP(C)	Actual mean	Predicted mean
val.cal vs. cal2opt.eqa	0,998	0,994	0,988	0,994	–	–
val.cal vs. cal1.eqa	1,000	0,996	0,821	0,826	–	–

Lopulliseen validointiin valittiin parit val.cal vs. cal1.eqa, jossa näytteitä on 74 ja val.cal  
vs. cal2.eqa, jossa näytteitä on 141. Alkuperäisillä asetuksilla kuten math treatment  
1,4,4,1-arvoilla, laskettiin tiedostoille tilastot sekä tunnusluvut (taulukko 5). Tilastosta voi-  
tiin nähdä onko outlier-arvoja punaisella eli ylitettyjä arvoja ja yksi oli cal2.eqa-tiedos-  
tossa. Termejä oli molemmissa 8. Taukosta 5 nähdään, että edelleen on cal1.eqa-tie-  
doston tunnusluvut paremmat kuin vertailutiedoston.

Taulukko 5. Tunnusluvut.

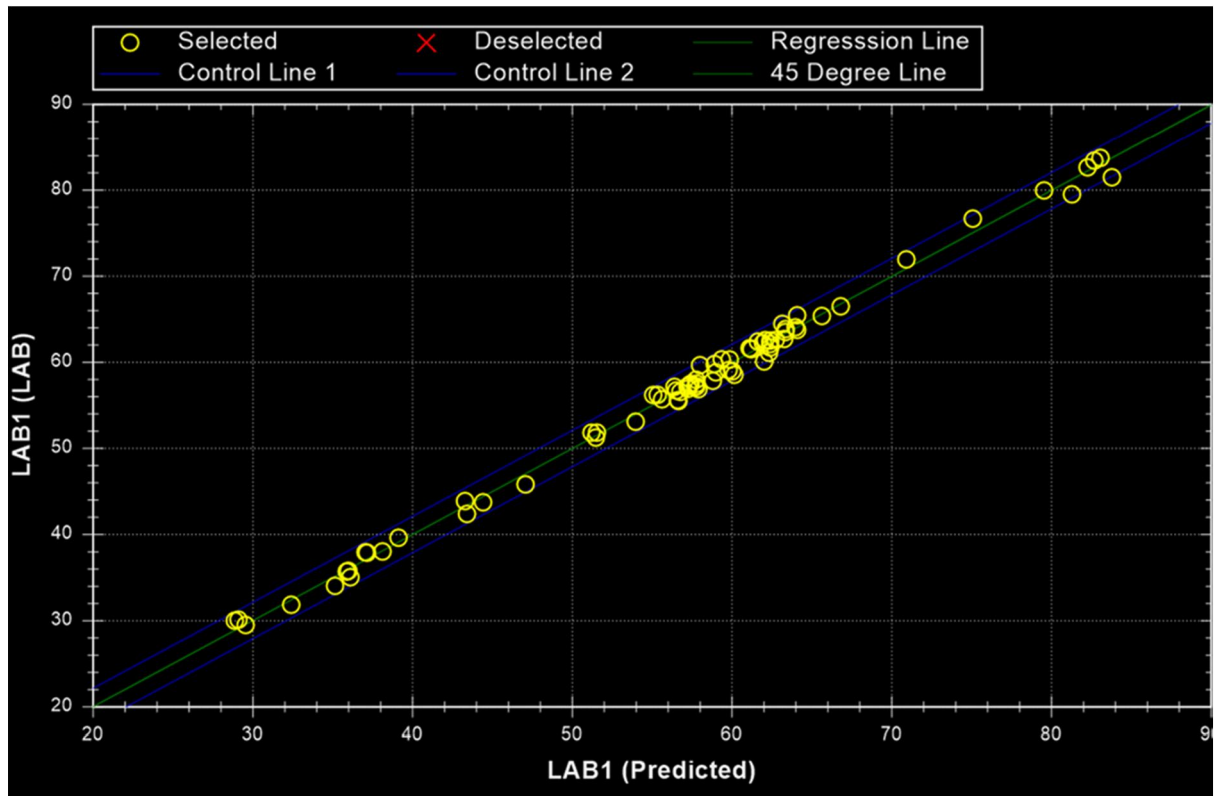
Vertailtavat tiedostot	Slope	RSQ	SEP	SEP(C)	Actual mean	Predicted mean
val.cal vs. cal1.eqa	1,000	0,996	0,821	0,826	–	–
val.cal vs. cal2.eqa	0,998	0,996	0,845	0,851	–	–

Kuvassa 21 on kalibraatiosuora, joka valittiin käyttöön krumppi-massan paahtomallien  
mittaamiseen. Vaikka tunnusluvut ovat paremmat cal1.eqa- kuin cal2.eqa-tiedoston  
näytteiden perusteella, erot eivät ole suuria. Merkittävää on cal1.eqa-tiedoston näyttei-  
den keskiarvojen yhdenmukaisuus.



Kuva 21. Valittu kalibraatio-suora.

Kuvassa 22 on cal2.eqa-tiedoston kalibraatio-suora, josta nähdään, että 4 näytettä menevät sinisen T-rajaa yli hieman enemmän kuin kuvan 21 kalibraatio-suorassa. Näytteistä 2 ovat suoralla ylhäällä oikealla ja 2 muuta keskellä. Kalibraatio-suoran eri kehittämissä vaiheissa ovat raja-arvot ylittäneet näytteet olleet Pilot-laitteistolla tehdyn krumppi-massan näytteistä. Pääosin alipaahtonäytteitä, mutta eri math treatment -arvoilla on tullut esiin rajat ylittäviä ylipaahtonäytteitä. Lopulta alkuperäisillä arvoilla laskettu ja tiedosto, josta ei poistettu näytteitä, valittiin myös sen takia, että ensimmäisen kalibraatio-suoran kehittämiseen tarvittaisiin enemmän näytteitä, 200 olisi jo hyvä määrä. Vaikka näytteet olivat hieman T-rajalla tai sen yli, mutta eivät kohtuuttomasti, otettiin ne mukaan kalibraatioon. Tässä vaiheessa tarvittiin kaikkia mittaustuloksiin hyväksytyjä näytteitä. Huomioitavaa on myös, että Pilotilla ajettuja näytteitä saaneet yli- ja alipaahtossa hyvin matalia sekä korkeita arvoja, joita ei MCC-valmistuksesta otetuista näytteistä saada.



Kuva 22. Hylätty kalibraatio-suora.

### 5.5.2 Pilot

Pilot-ajoista saaduista 32 näytteestä kehitettiin myös kalibraatio-suora, jotta nähtiin sen ero kaikista näytteistä kehitettyyn suoraan. Periaate ja vaiheet sekä asetukset laske- mista varten olivat samat kuin valitulle kalibraatiolle. Eri math treatment -arvojen vertai- lussa käytettiin niin ikään samoja arvoja. Taulukossa 6 nähdään tunnusluvut kahdesta kalibraatio-suorasta. Kahden näytteen poistamisella oli suotuisin vaikutus vain SEP ja SEP(C) arvoihin. Muiden tunnuslukujen arvot heikkenivät hieman ja referenssitietojen poikkeama SD nousi noin 5 prosentilla.

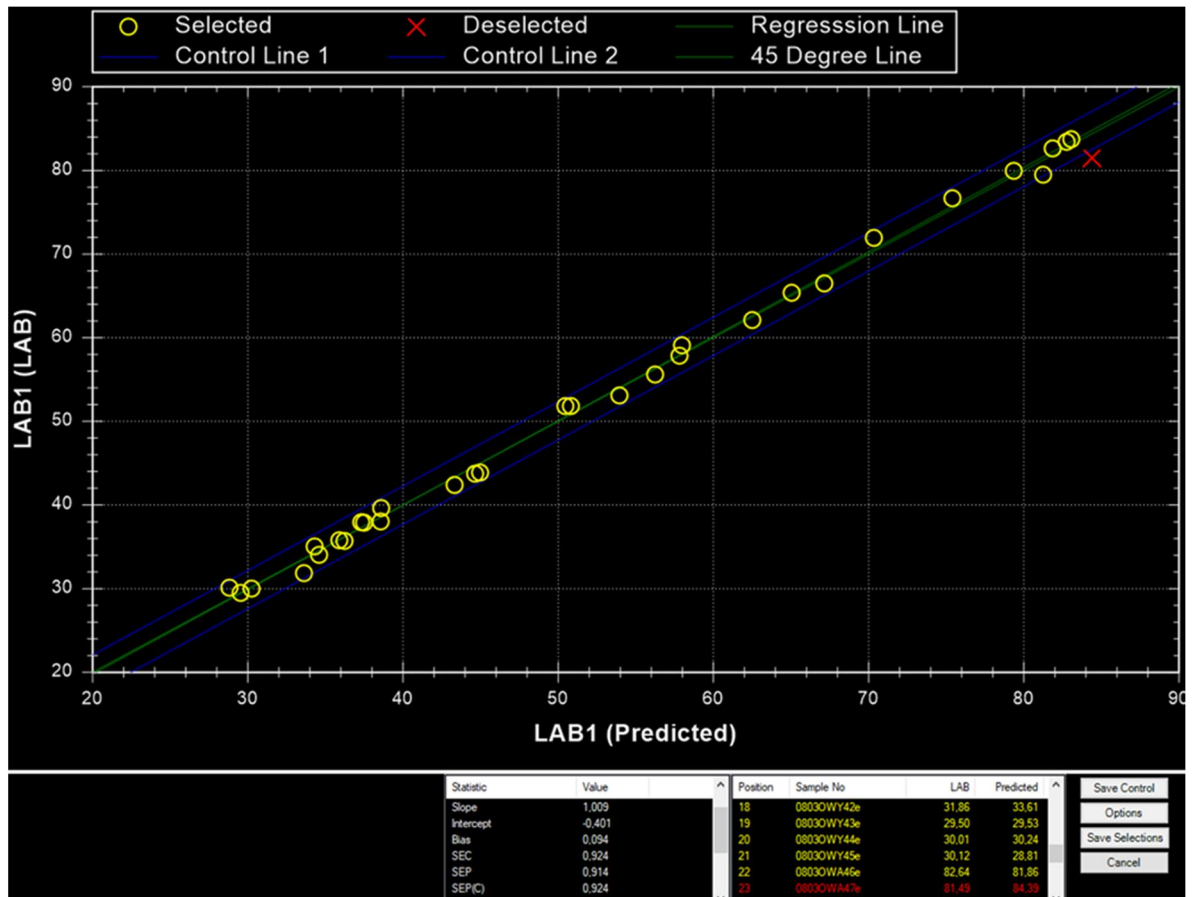
Taulukko 6. Tunnusluvut.

Näytemäärä	Slope	Bias	Intercept	RSQ	SEP	SEP(C)	Actual SD	Predicted SD	Actual Mean	Predicted Mean
32	1,000	0,000	0,000	0,997	1,035	1,052	12,717	12,687	–	–
30	1,016	0,155	-0,691	0,998	0,873	0,874	17,898	17,590	–	–

Kuvassa 23 on 32 näytettä, joista yksi on väliaikaisesti poistettu, jotta nähdään sen vai- kutus. Näyte on A47e ja kuvan 23 listassa nähdään, että referenssi- ja arvioidun NIR-

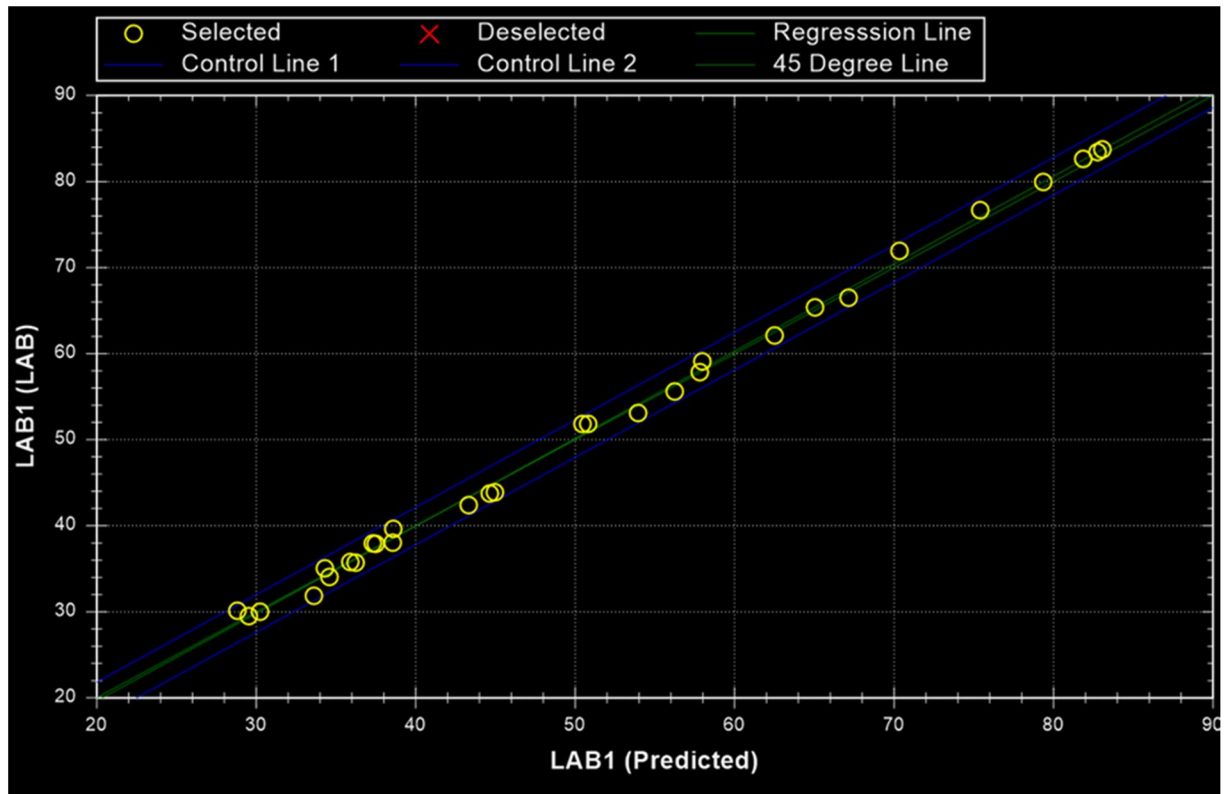


arvon välillä on T-raja-arvon ylittävä ero. Punaisella ristillä merkitty on poistettu näyte A47e, joka oli sinisen T-rajan ulkopuolella, mutta lähellä rajaa. Rististä seuraava, alempana oleva näyte onkin nyt siirtynyt T-rajan päälle. Tämä näyte sekä ristillä merkitty poistettiin kokonaan.



Kuva 23. Kalibraatiosuora, jossa 32 näytettä.

Kuvassa 24 on 30 näytteen puhdistettu kalibraatiosuora, jonka intercept, leikkauspiste ei enää ole 0 vaan -0,691 ja slopen arvo muuttunut 1,016:sta. Eron voi havaita kuvan oikeassa yläkulmassa, jossa erottuu nyt 2 vihreätä suoraa. Raja-arvon ylittäneiden outlier-näytteiden poistaminen ei aina paranna kalibraatiosuoraa. 32 näytteellä intercept on 0 ja slope 1.



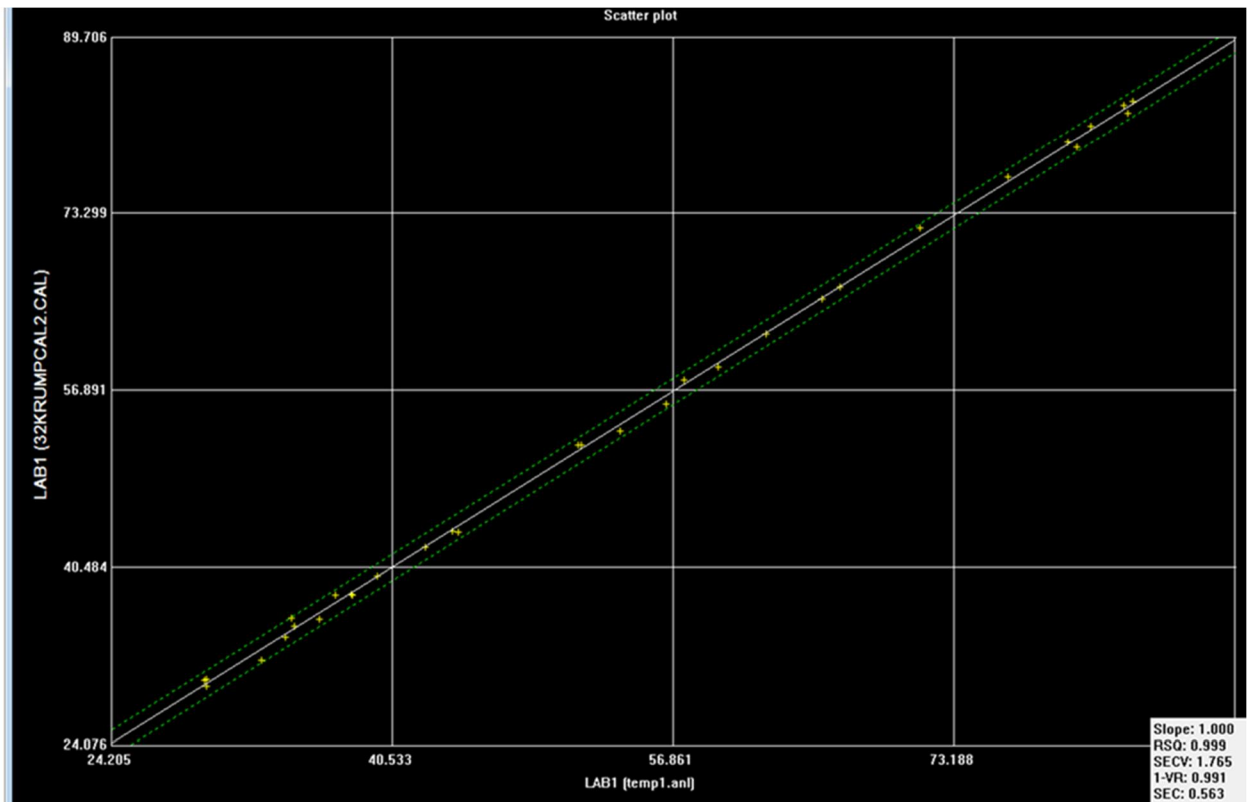
Kuva 24. Kalibraatiosuora, jossa 30 näytettä.

Vaikka Pilot-ajon näytteistä tuli hyvä kalibraatiosuora, kokeiltiin silti, mitä tunnuslukuja antavat eri math treatment -arvot. Taulukossa 7 nähdään, että eri arvoilla saatiin jokaisen suoran slope-arvoksi 1 ja RSQ-arvoiksi hyvin lähellä lukua 1 olevia. Vaihtelua nähdään keskiahjonnan tuloksissa SECV ja SEC, joista pienin SEC on 2,6,4,1-arvoilla saadulla suoralla, toisaalta sillä on 6 termiä.

Taulukko 7. Eri math treatment -arvoilla saadut tunnusluvut.

Math Treatment	Slope	RSQ	SECV	SEC	1-VR	Termit
1,4,4,1	1,000	0,997	1,667	1,149	0,992	5
2,4,4,1	1,000	0,998	1,952	0,997	0,989	5
2,6,4,1	1,000	0,999	1,765	0,563	0,991	6

Kuvassa 25 nähdään arvoilla 2,6,4,1 saatu kalibraatiosuora, joka näyttää varsin hyvältä. Pisteet ovat tasaisesti pitkin suoraa ja hyvin lähellä sitä. Tehtiin vielä ristiin validointi eri arvoilla lasketuilla tiedostoilla.



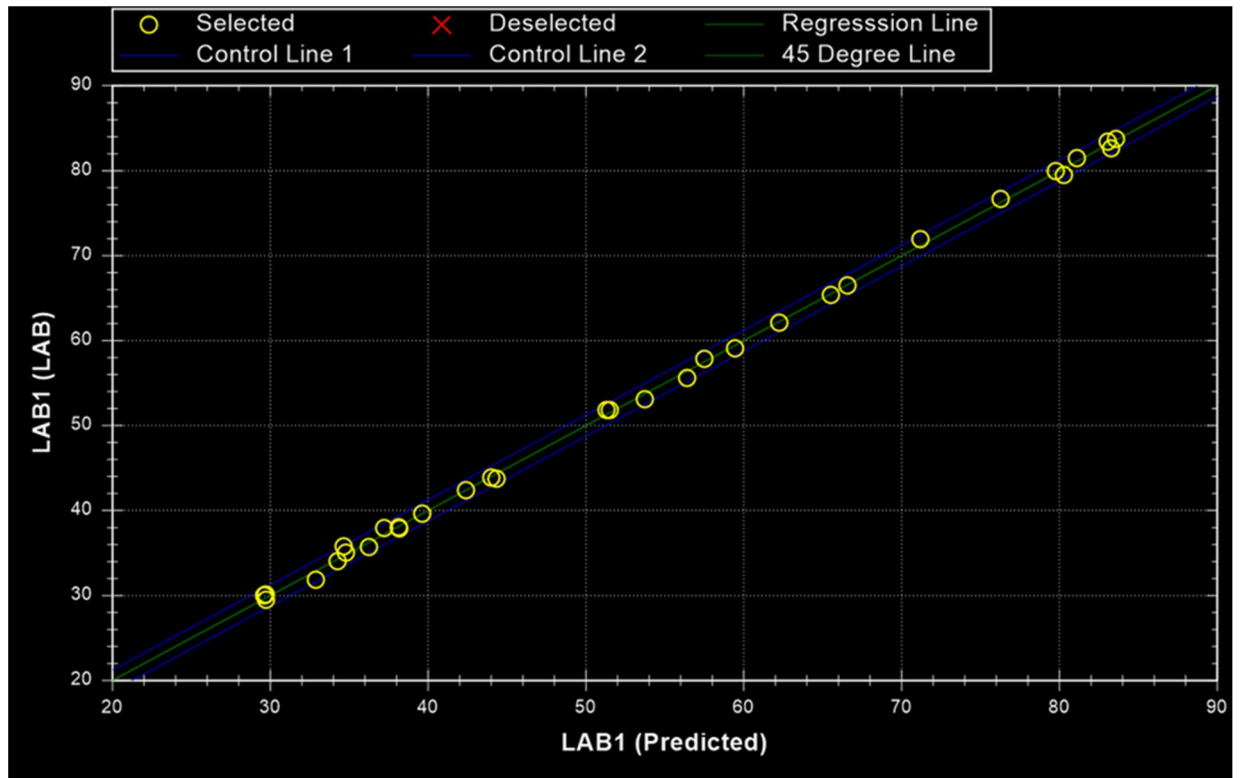
Kuva 25. Math treatment 2,6,4,1 -arvoilla saatu kalibraatiosuora.

Optimaalisimman kalibraatiosuoran tunnusluvuissa (taulukko 8) huomattiin suurempaa eroa vain SEC-, SEP- ja SEP(C)-arvoissa. Ne olivat matalimmat eli parhaimmat. Kalibraatiosuoraa ei ole otettu käyttöön.

Taulukko 8. Optimaalisimman kalibraatiosuoran tunnusluvut.

Optimaalinen	Slope	Bias	Intercept	RSQ	SEP	SEP(C)	Actual SD	Predicted SD	Actual Mean	Predicted Mean
cal2opt.eqa	1,000	0,000	0,000	0,999	0,498	0,514	18,717	18,710	-	-

Kuvassa 26 nähdään Pilot-laitteistolla ajettujen 32 näytteen optimaalisen kalibraatiosuora vertailujen jälkeen. Vertailuissa ei tullut kovin suuria eroja tunnusluvuissa, koska slope pysyi arvossa 1 ja RSQ myös hyvin lähellä lukua 1. Parhaimmaksi 32 näytteen kalibraatiosuoraksi valikoitui arvoilla 2,6,4,1 laskettu suora.



Kuva 26. Pilot-laitteistolla ajettujen näytteiden kalibraatio-suora.

## 5.6 Virhelähteet

Virhelähteitä syntyi näytteen käsittelyssä yleensä johtuen krumppi-massan ominaisuuksista. Osa MCC-valmistuksesta otetuista tavoitepaahtonäytteiden massoista oli murenevaa (kuva 27) tai kuivaa. Kaulitusta levystä muotilla otetussa NIR-näytteessä saattoi olla halkeamia tai sitten näyte halkeili asetettaessa sitä kyvetille.



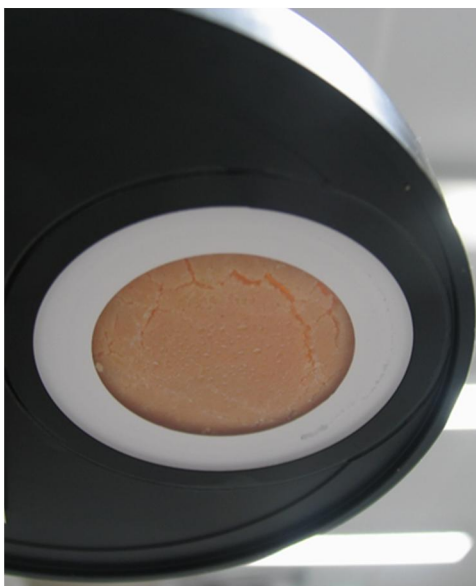
Kuva 27. Mureneva näyte.

Kuvan 27 kaltaista näytemassaa ei hyväksytty näytteen mittausta varten. Kuvassa 28 nähdään vasemmalla kyvetille asetettaessa halkeillut hylätty näyte ja oikealla on ehjä hyväksytty näyte.



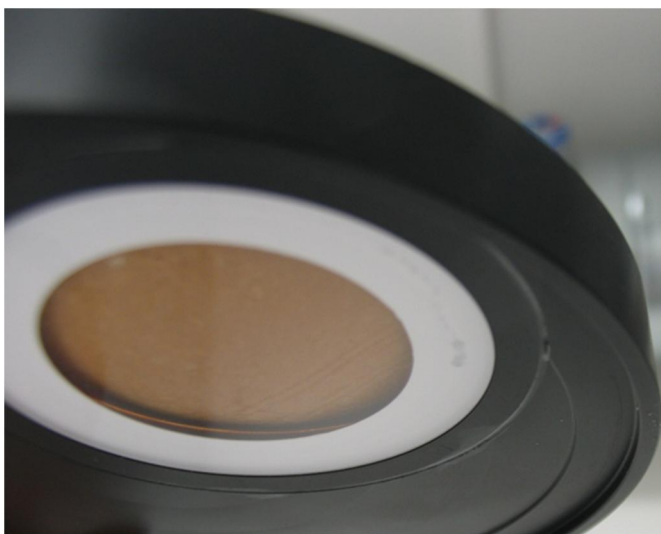
Kuva 28. Hylätty ja hyväksytty näyte.

Kuvassa 29 nähdään, kuinka NIR-kyvetissä olevan murenevan näytteen halkeamista menee valo läpi. NIR-laitteen valonlähde mittaa 7 eri pistettä näytteestä, monokromatorin valo voi mahdollisesti mennä halkeamasta läpi ja näin antaa hyvin korkean ja vääristyneen tuloksen. Väärä tulos antaisi vaikutelman, että näyte on vaaleampi kuin se oikeasti on.



Kuva 29. Valo menee näytteen halkeamista läpi.

Krumpi-massan ominaisuuksiin kuuluu myös nopea jähmettyminen. Suhteellisen nopeasta näytteen käsittelystä huolimatta ja näytteen asettelusta kyvetille hienoisesti reunoja painellen vasten kyvettä saattoi silti näyte olla hieman irti reunoiltaan kyvetin pinnasta. Tämän arveltiin johtuvan juuri näytemassan nopeasta jähmettymisestä ja vaikka näyte saatiin aseteltua hyvin kyvetiin, on mahdollista, että näyte on sen lyhyen mittauksen aikana hieman kuivahtanut ja irtoillut reunoiltaan kyvetistä (kuva 30). Näytteen kyvetiin asettelun jälkeen tarkasteltiin kyvetin alapuolelta, tuleeko reunoilta valo läpi sekä mittauksen jälkeen. Mikäli valoa menee läpi, on näyte tai mittaus hylätty.



Kuva 30. Valo pääsee reunalta läpi.

NIR-näytteiden paksuutta mitattiin ja huomattiin, ettei paksuus vaikuttaisi mittaustulokseen, ellei näyte ole niin vaalea kuten Pilot-ajojen alipaahtonäytteet, jotka olisivat voineet olla hyvinkin paksuja, jottei niin sanotusti päivänvalokaan näy läpi. Toisaalta NIR-mittaa vain 0,1–1,0 mm näytteen pinnan läpi. Pilot-ajojen alipaahtonäytteet olivat kiinteitä, mutta hyvin muokattavissa, joten pohdittavaksi jää, meneekö hyvin vaaleasta näytteestä valo läpi kuin vastaavasti halkeillusta näytteestä. Näytteen paksuus saa vaihdella, koska koneen kalibraatio korjaa sitä, kun näytteitä mitataan lisää. Näytteitä voi ajaa eri paksuisina myöhemmin ja katsoa, miten ne sijoittuvat kalibraatiosuoralle. [33.] Näytteen paksuudella on merkitystä siihen, miten näyte saadaan asettumaan kyvetiin. Liian paksu näyte, esimerkiksi 7 mm, on jo hankala asettaa reunoiltaan vasten kyvetin pintaa tiiviisti. Krumpi-massaa kaulittaessa levyksi todettiin olevan hankalaa arvioida siinä vaiheessa levyn paksuutta, koska massan rakenne vaihteli. Tämän vuoksi NIR-näytteiden paksuuksissa on eroja.

## 6 Kalibraatio-ohje

Kalibraatiosuoran kehittämisestä tehtiin kalibraatio-ohje laboratoriohenkilökunnalle. Ohjeen laajuus on yli 30 sivua kuvineen ja ohjeineen. Kalibraatio-ohje on laboratoriohenkilökunnan saatavilla yrityksen sisäisenä dokumenttina, joka on lähde kalibraatio-ohjeen tiivistelmälle.

Näytteiden mittauksien jälkeen on luotava tietokoneelle oma kansio, johon tarvittavat tiedostot luodaan. Kansio ja tiedostojen lista näkyvät WinISIn Project Manager -sivulla. Ensin on siirrettävä spektrit Novasta WinSI Project Manager -sivulle nir-tiedostona. Referenssiarvot voidaan siirtää Excelin kautta tai kirjaamalla arvot Mosaiciin, josta ne tuodaan WinISlin nir-tiedostoon, joka muuttuu cal-tiedostoksi. Tiedostot nimetään selkeästi ja lyhyesti. Cal-tiedosto sisältää nyt NIR-laitteella mitatut spektrit ja referenssiarvot. Referenssiarvot ovat tiedostossa L-arvoina, ja spektrejä vastaa niiden näytenumero. Cal-tiedostosta tehdään kopio, jotta alkuperäinen säilyy sellaisenaan.

Seuraavaksi luodaan File View -ohjelmalla tärkeät tiedostot pca ja lib. Nämä päätteet tulevat automaattisesti näkyviin, ja ne nimetään samalla tavalla kuten myös myöhemmin luotava eqa-tiedosto. Nimetään myös muut tarvittavat tiedostot. Valitaan käytettävät asetukset, PCA ja Do calculations, make all output files, do not delete spectra. Optionskohdan kautta määritetään asetukset sekä Wavelengths and Math Treatmentissa esim. aallonpituus. Samoja asetuksia käytetään lähes koko kalibraatiokehityksen ajan. Valittujen asetusten jälkeen suoritetaan ohjelmistolla laskenta. Tämän jälkeen näkyviin tulee tilasto, josta voidaan tarkastella, onko näytteissä GH-arvon ylittäneitä, sekä tarkastellaan graafista 3D-kuvaa. Outlier-näytteitä ei tässä vaiheessa poisteta.

Seuraavaksi kehitetään kalibraatioyhtälö. Ensin nimetään tarvittavat tiedostot kuten eqa, lod ja anl. Valitaan regressiomenetelmäksi Modified PLS, joka on suositus. Tarkistetaan, että aiemmin valitut asetukset ovat edelleen samat, ja suoritetaan laskenta. Tarkastellaan nyt laajempaa tilastoa tuloksista, joissa näkyvät referenssiarvolle spektristä laskettu vastaava ennuste sekä T- ja GH-outlier-arvot. Grafiikkana on XY scatter plot -kuvaaja, josta voidaan tarkastella kalibraatiosuoraa ja sen tunnuslukuja. Project Manager -sivulta avataan luotu eqa-tiedosto, josta nähdään myös tunnusluvut.

Monitor-ohjelma suorittaa tilastollisen vertailun referenssiarvojen ja NIR-ennusteiden välillä ja luo tilaston sekä graafisia kuvia. Eqa-tiedostoa päivitetään ja siitä luodaan kopio,

jota käytetään päivitykseen. Monitorissa suoritetaan laskenta, jonka jälkeen taas tarkastellaan tunnuslukuja, varsinkin korkeita GH- ja NH-arvoja. Outlier-näytteiden numerotunnisteet kirjataan ylös myöhempää tarkastelua ja vertailua varten sekä seuraavat tunnusluvut Slope, RSQ, SEP, SEP(C) ja Bias. Tarkastellaan XY Plot -kuvaa.

XY Plot -kuvasta voidaan poistaa väliaikaisesti outlier-näytteitä ja tarkastella miten tunnusluvut muuttuvat. Mikäli näytteitä pitää eliminoida, valitaan ne ja suoritetaan uudelleen lasku. Laskennan jälkeen tarkastellaan uudelleen tunnuslukuja ym. Tarvittaessa suoritetaan näytteiden eliminointi ja lasketaan uudelleen.

Spektrejä arvioidaan visuaalisesti ja luodaan ja nimetään uusi tiedosto, jossa on päivitetty tiedosto outlier-näytteiden kera, updatewithoutlier.cal. Avataan tiedosto ja tarkastellaan spektrejä, joita voidaan myös arvioida yksitellenkin. Spektra-näkymässä valitaan Options ja käytetään Math Treatmentiin derivatiivejä 1,4,4,1, jolla voidaan parantaa spektrin poikkeamia sekä 3,1,1,1 jota käytetään meluisien (noisy) osien tunnistamiseen. Poistamalla outlier-näytteitä voidaan puhdistaa spektraa. Project Manager -sivulta valitaan update.cal-tiedosto ja valitaan File View, jossa poistettavat näytteet deletoidaan ensin ja sitten puhdistetaan valiten ne suoraan listalta.

Edelleen käytetään update-tiedostoja, kun arvioidaan spektraa käyttäen PCA:ta. Tarkistetaan asetukset ja suoritetaan laskenta sekä tarkastellaan saatuja tuloksia ja 3D-kuvaa. Arvioidaan uuden datan sopivuutta spektrisesti olemassa olevaan kalibraatiodatankantaan.

Ristiin validointia käytetään referenssien outlier-näytteiden tunnistamiseen ja niiden siirtämiseen update.cal-tiedostosta. Develop Equations with the full spectrum -ohjelma kehittää kalibraation valitulle parametrille cal-tiedostossa. Tarkistetaan asetukset sekä raja-arvot, jotka tulevat automaattisesti näkyviin. Ristiin validoinnissa valitaan sille omat tarvittavat asetukset vielä erikseen. Laskennan jälkeen tarkastellaan jälleen tuloksia ja grafiikkaa. T- ja GH-outlier-näytteet näkyvät punaisena, mikäli ovat ylittäneet raja-arvon. Outlier-näytteet poistetaan File View'ssa.

Eq-tiedosto päivitetään yhdistämällä alkuperäinen kaikki näytteet sisältävä tiedosto sekä puhdistettu tiedosto. Tiedosto nimetään cal2.cal. Seuraavaksi luodaan kopio tiedosto (val.cal), jota käytetään uuden yhdistetyn tiedoston kanssa validointiin. Käytetään



regressiomenetelmänä mPLS:ää ja tarkistetaan asetukset, että ne ovat samat kuin aiemmin. Suoritetaan laskenta ja tarkastellaan tilastoa sekä grafiikkaa, mutta ei poisteta mahdollisia outlier-näytteitä. Viedään regressio loppuun, jolloin saadaan näkyviin mPLS Regression Statistic.

Validointia varten vaihdetaan nyt derivatiivi-arvoja ja suoritetaan jokaisen vaihdon jälkeen laskenta ja regression loppuun vienti. Saatuja tuloksia vertaillaan keskenään ja tarkastellaan, paraniko kalibraatiosuora. Tunnusluvut kirjataan ylös helpottamaan vertailua.

Verrataan vielä päivitettyä ja alkuperäistä eqa-tiedostoa. Monitor-ohjelmalla verrataan referenssiarvoja ja ennustettuja arvoja. Valitaan oikeat tiedostot ohjelman osoittamille paikoille ja valitaan parit kohdasta Select Constituents Pairs, joita verrataan, esim. Lab1 vs. Lab1, Lab1 vs. Lab 12. Suoritetaan laskenta ja tarkastellaan tunnuslukuja sekä kalibraatiosuoria XY Plot -kuvista. Jokaisesta vertailuparista tulee oma taulukkonsa. Tässä vaiheessa tärkeimmät tunnusluvut ovat Slope, RSQ, SEP(C), SEP, SD ja mean. Project Managerissa avataan tiedosto, johon kalibraatio on tallentunut. File View'stä saadaan tilasto tunnuslukuineen.

Valitaan paras eqa-tiedosto, joka nimetään uudelleen (cal1rep.eqa). Validoidaan uusi päivitetty (cal2rep.eqa) kalibraatio- ja vanha kalibraatiodiedosto validointitiedostoa vastaan, val.cal. Suoritetaan molemmille laskenta sekä tarkastelut. Arvioidaan vielä onko päivitetty kalibraatio parantanut kalibraatiosuoraa verrattuna vanhaan kalibraatioon. Molemmista kalibraatiodiedostoista saadaan erikseen taulukot avaamalla tiedostot Project Managerin kautta. Taulukoista vertaillaan termien määrää sekä SEP(C)-arvoja.

Kalibrointiyhtälöä voidaan kehittää rep-tiedoston avulla ja vahvistaa parannettuja kalibrointeja Monitor-ohjelmalla. Regression Equation -ohjelmassa valitaan tarvittavat tiedostot, joita vertaillaan keskenään. Asetuksiin valitaan taas alkuperäiset arvot ym. Suoritetaan laskennat ja tarkastelut ja kiinnitetään huomiota outlier-näytteisiin. Viedään regressiot loppuun. Valitaan tunnuslukujen, termien määrän perusteella sekä visuaalisella arvioinnilla (XY Plot) paras kalibraatiosuora.

Tehdään vielä validointi molemmille vertailluille tiedostoille Monitor-ohjelmaa käyttäen. Referenssitiedostona on val.cal. Suoritetaan laskennat molemmille tiedostopareille ja valitaan paras kalibraatiosuora, jota tullaan käyttämään ISIScan Novassa.

Kalibraatioon voidaan tarvittaessa käyttää Local-ohjelmaa, jota käytetään suurille tietojoukoille, joissa tuntematonta näytettä verrataan kalibroititietokantaan ja vain vastaavat näytteet valitaan. Discrim-metodilla kehitetään tunnistamismallia, jolla voidaan tarkistaa raaka-aine, jotta se on oikea tuote ja sille oikea kalibrointi sekä seuloa tuotteeseen lisätyt saastuneet tuotteet. Lisäksi Discrim-metodia käytetään kvalifikaatiomallin kehitykseen. Kvalifikaatiomalli kuvailee hyvän tuotteen ja testaa, onko uusi näyte hyvä. Tämä sopii raaka-aineiden laadun valvontaan. [34, s. 2.]

## 7 Yhteenveto

Tässä insinööriyössä pyrittiin kehittämään mahdollisimman vakaa ja hyvä, paras kalibrointisuora krumppi-massan paahtomallista. Työssä onnistuttiin kehittämään Minoltamittauslaitteella saatuja L-arvoja vastaavista NIR-spektreistä L-arvoja, jotka olivat lähellä tai hyvin lähellä Minoltalla mitattuja L-arvoja. L-arvon mittaukseen valitun 74 näytteen kalibraatiosuoran molempien sekä referenssien että niitä vastaavien NIR-tuloksien ennusteiden keskiarvoja sekä 32 näytteen L-arvoja vertailtiin. Valitun 74 näytteen suoran ja vertailuksi tehdyn 32 näytteen keskiarvojen ero oli 3,3. Minoltalla mitatulle L-arvolle on omat raja-arvonsa ja Pilot-laitteistolla ajettujen näytteiden keskiarvot ovat raja-arvojen sisällä. Valitun suoran keskiarvot ovat hieman korkeammat.

Kalibraatiosuoran kehittämistä varten olisi ollut hyvä olla vähintään 200 näytettä. Kalibraatiota tulee vielä jatkossa parantaa ja päivittää lisäämällä siihen MCC-valmistuksen näytteistä saatuja mittaustuloksia sekä Pilot-laitteistolla tehtyjen ali- ja ylipahtonäytteiden tulokset sekä näiden referenssit. Silloin voitaisiin tarkastella, miten edellä mainitut keskiarvot muuttuvat.

NIR-mittauslaitetta on kalibroitava standardoiduin väliajoin laitteen mukana tulleella check-sample-kalibrointikappaleella. Huomioitavaa on, että kaikki mittaustulokset, jotka on otettu edellisen hyväksytyyn tarkistuksen jälkeen, ovat epäluotettavia, mikäli seuraava tarkistus osoittaa laitteessa olevan jotain vialla. [35.]

## Lähteet

- 1 Fowler, M.S. Cocoa beans: From tree to factory. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 2 Karhunen, Jarkko. 2017. Bean to bar, single origin, craft, artesaani ja mitä kaikkea niitä onkaan. Verkkoaineisto. Laatu suklaa. <<https://www.laatusuklaa.fi/2017/06/bean-to-bar-ja-mita-kaikeea-niita-onkaan/>>. 4.6.2017. Luettu 6.1.2018.
- 3 Harvesting & post-harvest processing. 2012. Verkkoaineisto. International Cocoa Organization. <<https://www.icco.org/about-cocoa/harvesting-and-post-harvest.html>>. Päivitetty 3.4.2012. Luettu 5.1.2018.
- 4 Kamphuis, H.J. Production and quality standards of cocoa mass, cocoa butter and cocoa powder. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 5 Harvesting and processing cocoa beans. Verkkoaineisto. Mondelez Australia Pty Ltd. 2018. <<https://www.cadbury.com.au/about-chocolate/harvesting-and-processing-cocoa-beans.aspx>>. Luettu 8.1.2018.
- 6 Ziegler, G. Flavour development in cocoa and chocolate. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 7 Suklaatuotteiden valmistus. 2013. Verkkoaineisto. Rovaniemen koulutuskuntayhtymä. <[http://apumatti.redu.fi/MS\\_1282.html](http://apumatti.redu.fi/MS_1282.html)>. Luettu 8.1.2018.
- 8 Production. Verkkoaineisto. Altinmarka. 2015. <<http://www.altinmarka.com.tr/en-US/cocoa-butter-and-cocoa-powder>>. Luettu 8.1.2018.
- 9 Krüger, Ch. Sugar and bulk sweeteners. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 10 Maidon käsittely meijerissä. Verkkoaineisto. Maito ja Terveys. <<http://www.maitojaterveys.fi/maitotietoa/tietoa-maitovalmisteista/maidon-kasittely/maidon-kasittely-meijerissa.html>>. Luettu 29.1.2018.
- 11 Bylund, Gösta. 1995. Dairy processing handbook. E-kirja. Tetra Pak Processing Systems AB.
- 12 Canning of milk products. 2016. Verkkoaineisto. A complete course in canning and related processes. 14th ed. <<https://www.sciencedirect.com/topics/veterinary-science-and-veterinary-medicine/condensed-milk>>. Luettu 29.1.2018.

- 13 Krogius, Kristina. 2007. Lesitiini – monikäyttöinen ja luonnollinen ainesosa. Verkkoaineisto. Kehittyvä Elintarvike. <<http://kehittyvaelintarvike.fi/teemajutut/42-lesiitiini-monikayttoinen-ja-luonnollinen-ainesosa>>. Luettu 4.2.2018.
- 14 Ziegler, G.R; Hogg, R. Particle size reduction. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 15 Beckett, B.T. Conching. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 16 Talbot, G. Chocolate temper. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 17 Windhab, E.J. Tempering. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 18 Chocolate Crumb – The Unsung Hero of British Chocolate. Verkkoaineisto. Meadow Foods. <<https://meadowfoods.com/chocolate-crumb-the-unsung-hero-of-british-chocolate/>>. Luettu 9.2.2018.
- 19 Wells, M.A. Chocolate crumb. Teoksessa Beckett, Stephen T. Industrial chocolate manufacture and use. 2009. 4th ed. Singapore: Fabulous Printers Pte Ltd.
- 20 Zitting, Antti-Jussi. 2018. Manager, Product Development Technology, Fazer Makeiset Oy, Vantaa. Sähköposti 4.5.2018.
- 21 Konica Minolta Sensing, INC. 2002. Chroma Meter CR-400/410. Instruction Manual.
- 22 Colour Measurement Solutions for the Food Industry. 2017. Verkkoaineisto. Sensing Business Unit of Konica Minolta, Inc. <[https://www.konicaminolta.eu/fileadmin/content/eu/Measuring\\_Instruments/5\\_Resources/Catalogue\\_Download/KMSEU\\_Food\\_01-17\\_EN\\_A4.pdf](https://www.konicaminolta.eu/fileadmin/content/eu/Measuring_Instruments/5_Resources/Catalogue_Download/KMSEU_Food_01-17_EN_A4.pdf)>. Luettu 11.2.2018.
- 23 Värtilä. Verkkoaineisto. Kuvakenno Graphics. <<https://www.envisense.eu/en/ou-roffer/colorimeters.html>>. Luettu 12.2.2018.
- 24 NIRS DS2500 Analyzer. 8.922.8001EN. Manuaali. Metrohm AG.
- 25 Nilsson, Tomas. 2018. Basic WinISI Calibration Training-Day 1. Luentomoniste. FOSS.

- 26 Nurmela, Teija. 2003. 43 Infrapunaspektroskopia nopea menetelmä elintarvikkeiden analysoinnissa. Verkkoaineisto. Kehittyvä Elintarvike. <<http://kehittyvaelintarvike.fi/teemajutut/43-infrapunaspektroskopia-nopea-menetelma-elintarvikkeiden-analysoinnissa>>. Luettu 12.3.2018.
- 27 FOSS NIRSystems provides robust Near-Infrared (NIR) solutions to the Petrochemical Industry. 2010. Verkkoaineisto. Petro IndustryNews. <[https://www.petro-online.com/news/analytical-instrumentation/11/foss/foss\\_nir\\_systems\\_provides\\_robust\\_near-infrared\\_nir\\_solutions\\_to\\_the\\_petrochemical\\_industry/9968](https://www.petro-online.com/news/analytical-instrumentation/11/foss/foss_nir_systems_provides_robust_near-infrared_nir_solutions_to_the_petrochemical_industry/9968)>. 19.5.2010. Luettu 12.3.2018.
- 28 WinISI™ 4 Help. 1997-2012. Manuaali WinISI-ohjelmistossa. FOSS.
- 29 Nilsson, Tomas. 2018. Ohjaaja, FOSS Academy, Helsinki. Opetus 16-18.1.2018.
- 30 Nilsson, Tomas. 2018. Basic WinISI Calibration Training-Day 2. Luentomoniste. FOSS.
- 31 Nilsson, Tomas. 2018. Application Training: WinISI Basic Calibration Training. Exercise 4. Luentomoniste. FOSS Academy.
- 32 Nilsson, Tomas. Statistic for color calibrations in ice cream mix. 2018. Ohjaaja, FOSS Academy, Helsinki. Sähköposti. 2018.
- 33 Manninen, Markku. 2018. Huoltoteknikko, Berner Pro, Helsinki. Keskustelu 9.3.2018.
- 34 Kalibraatio-ohje. 2018. Yrityksen sisäinen dokumentti. Fazer Makeiset Oy.
- 35 Petersen, Michael. Mosaic Pro/Lite/Solo and ISIScan Nova. Customer Support, 6006 8327/Rev.1. Artikkelit Mosaic ohjelmistossa. FOSS Analytical A/S.

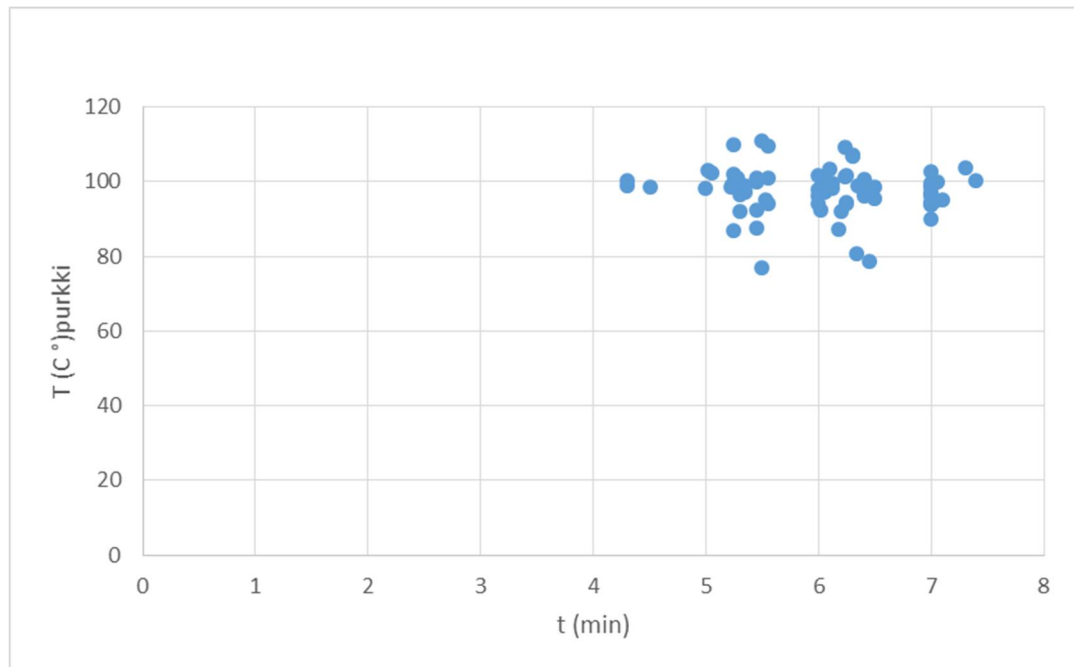
## Näytteiden mittaustulokset

Taulukko 1. Mittaustulokset.

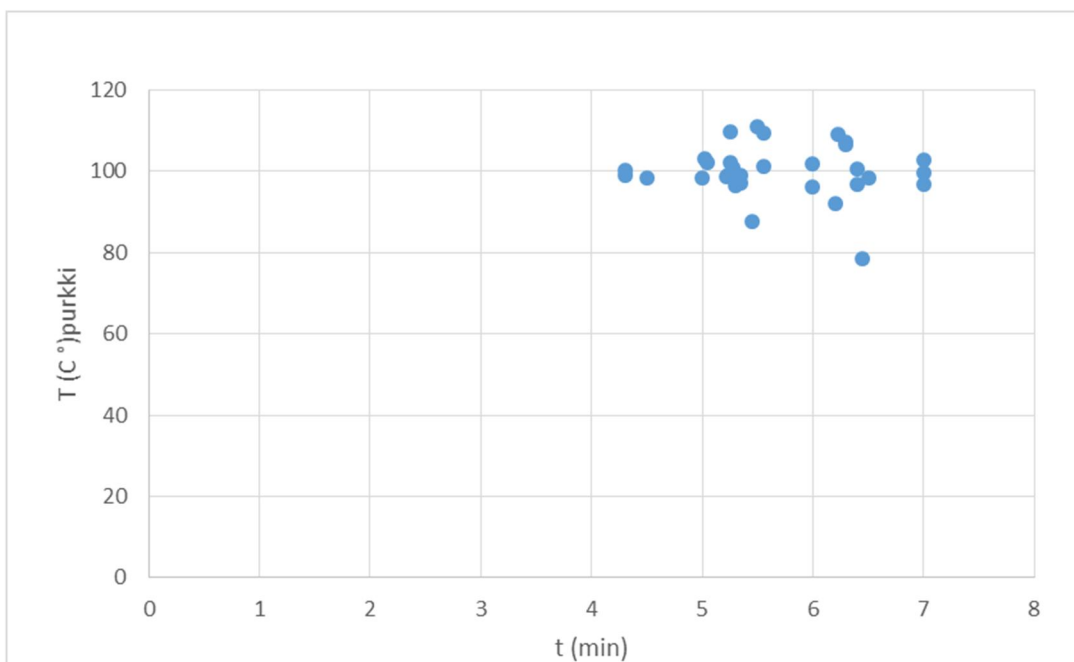
PVM	Näyte	T (°C) purkki	T (°C) levy	NIR min-max	L-arvo Minolta min-max	t (min)	Paksuus (mm)	Paino (g)NIR
13.2.2018	K2A1	94,5	56,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,3	4,0	9,7
13.2.2018	K2T1	87,0	55,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,3	4,5	12,0
13.2.2018	K2A2	94,0	51,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	4,0	10,0
13.2.2018	K2T2	99,0	55,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	4,0	9,9
13.2.2018	K2A3	77,0	44,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	5,0	11,7
13.2.2018	K2T3	94,0	56,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,6	5,0	11,7
14.2.2018	J2A4	97,0	47,5	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,1	5,0	11,4
14.2.2018	J2T4	101,6	45,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,3	3,0	8,0
19.2.2018	J2A5	96,0	45,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,4	4,0	10,4
19.2.2018	J2T5	101,0	45,7	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	3,0	8,2
19.2.2018	J2A6	100,0	51,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,1	4,5	10,3
19.2.2018	J2T6	100,3	45,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,1	3,0	7,1
19.2.2018	1902J2A7	96,9	44,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	4,0	10,5
19.2.2018	1902J2T7	96,3	50,3	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	4,0	9,7
19.2.2018	1902J2A8	95,2	42,2	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,1	3,0	7,7
19.2.2018	1902J2T8	97,8	55,9	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,4	4,5	11,9
19.2.2018	1902J2A9	93,6	49,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	5,0	13,6
19.2.2018	1902J2T9	96,5	53,3	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,5	3,0	9,4
20.2.2018	2002J2A10	94,0	50,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,3	4,5	11,8
20.2.2018	2002J2T10	92,3	50,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	4,5	11,2
20.2.2018	2002J2A11	98,3	50,3	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,1	5,0	12,9
20.2.2018	2002J2T11	92,0	54,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,3	4,0	10,6
20.2.2018	2002J2A12	87,2	41,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,2	5,0	13,0
20.2.2018	2002J2T12	99,8	51,7	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	4,0	11,6
21.2.2018	2102O2A13	95,5	45,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,5	5,0	13,2
21.2.2018	2102O2T13	99,3	49,9	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,0	5,0	13,0
21.2.2018	2102O2A14	94,7	50,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	6,0	15,7
21.2.2018	2102O2T14	100,1	54,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,4	5,0	11,9
21.2.2018	2102O2A15	99,6	57,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,1	5,0	13,0
21.2.2018	2102O2T15	101,2	51,3	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,2	4,0	10,7
21.2.2018	2102O2A16	80,7	45,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,3	4,0	10,4
21.2.2018	2102O2T16	98,4	90,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	6,0	15,7
21.2.2018	2102O2A17	92,5	51,3	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,0	5,0	12,0
21.2.2018	2102O2T17	99,0	55,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,4	4,5	14,0
21.2.2018	2102O2A18	95,1	47,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	4,5	11,9
21.2.2018	2102O2T18	103,2	52,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,1	4,0	13,3
22.2.2018	2202O2A19	90,1	47,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	6,0	15,2
22.2.2018	2202O2T19	103,7	54,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,3	5,0	15,0

22.2.2018	2202O2A20	97,5	54,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,1	6,0	15,4
22.2.2018	2202O2T20	94,1	50,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,0	4,0	10,7
22.2.2018	2202O2A21	97,8	50,9	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,0	6,0	16,9
22.2.2018	2202O2T21	94,3	46,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	5,0	12,3
1.3.2018	0103OWY24	96,1	52,4	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,0		
1.3.2018	0103OWY25	100,2	58,2	-135,9-446,4	29,5-83,7	4,3	4,0	
1.3.2018	0103OWY26	101,7	65,4	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,0	4,0	
1.3.2018	0103OWY27	98,9	55,4	-135,9-446,4	29,5-83,7	4,3	3,0	
1.3.2018	0103OWY28	99,1	51,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,2		
1.3.2018	0103OWY29	101,1	56,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,6	3,0	
8.3.2018	0803OWA30e	87,7	52,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	3,0	
8.3.2018	0803OWA31e	92,1	57,2	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,2	5,0	
8.3.2018	0803OWA32e	99,0	55,5	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,4	4,0	
8.3.2018	0803OWT33e	103,0	53,4	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,0	3,5	
8.3.2018	0803OWT34e	102,1	59,5	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,3		
8.3.2018	0803OWT35e	107,2	61,0	-135,9-446,4	29,5-83,7		5,0	
8.3.2018	0803OWY36e	102,7	59,7	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	4,0	
8.3.2018	0803OWY37e	109,5	57,7	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,6	4,0	
8.3.2018	0803OWY38e	109,2	54,5	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,2	5,5	
8.3.2018	0803OWY40e	98,5	58,2	-135,9-446,4	29,5-83,7	4,5	3,5	
8.3.2018	0803OWY41e	102,3	63,6	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,1	4,0	
8.3.2018	0803OWY42e	109,7	63,7	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,3	3,5	
8.3.2018	0803OWY43e	110,9	44,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,5	3,0	
8.3.2018	0803OWY44e	107,2	56,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,3	3,0	
8.3.2018	0803OWY45e	106,7	59,5	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,3	4,0	
8.3.2018	0803OWA46e	78,5	42,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,5	4,5	
8.3.2018	0803OWA47e	96,6	54,9	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,3	5,0	
8.3.2018	0803OWA48e	97,1	57,4	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,4	4,0	
8.3.2018	0803OWA49e	98,3	62,9	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,0	5,0	
8.3.2018	0803OWA50e	98,5	53,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,5	4,0	
8.3.2018	0803OWA51e	98,6	58,8	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,2	3,5	
8.3.2018	0803OWA52e	96,8	47,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,4	3,0	
8.3.2018	0803OWT53e	96,8	56,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	3,0	
8.3.2018	0803OWT54e	99,7	56,0	-135,9-446,4	29,5-83,7	7,0	4,5	
8.3.2018	0803OWT55e	101,0	59,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	5,3	5,5	
8.3.2018	0803OWT56e	100,5	59,1	-135,9-446,4	29,5-83,7	6,4	4,5	

### Lämpötilan ja ajan kuvaaja

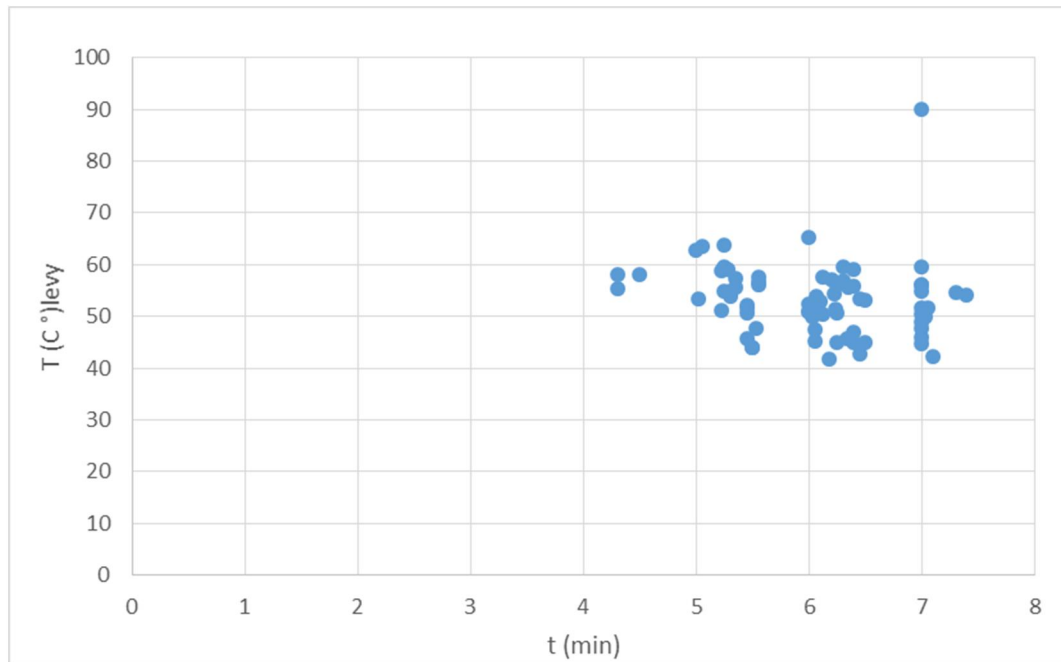


Kuva 1. Kaikki näytteet.

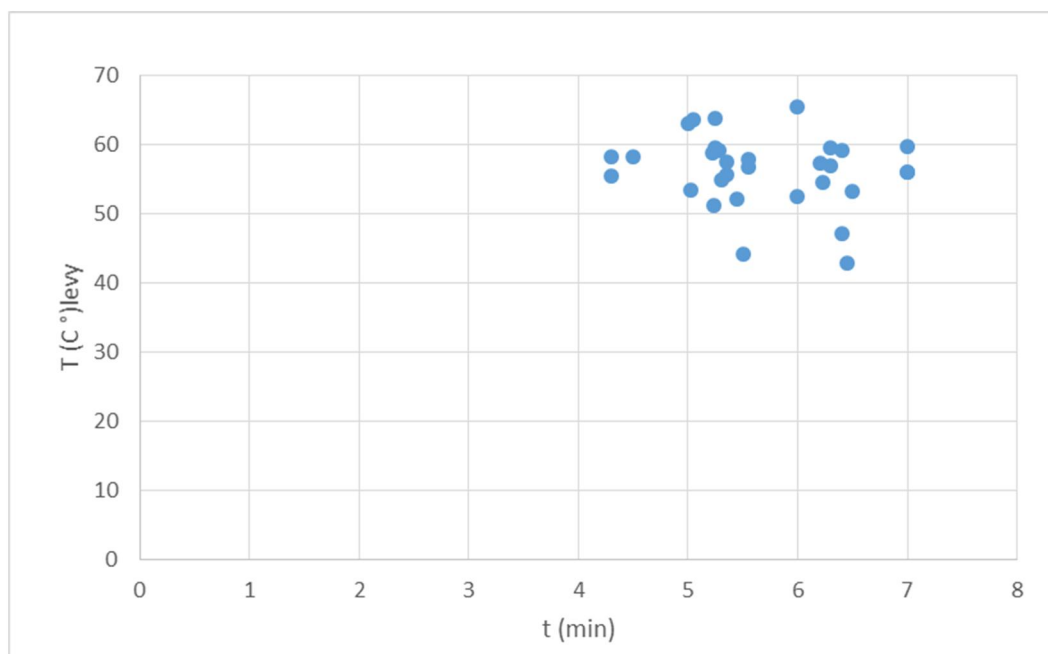


Kuva 2. Pilot-laitteiston näytteet.





Kuva 3. Kaikki näytteet.



Kuva 4. Pilot-laitteiston näytteet.