

Új lehetőség a búza minőségi paramétereinek meghatározásához közeli infravörös spektroszkópiával

Kónya Éva – Győri Zoltán

Debreceni Egyetem Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma, Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai

Intézet, Debrecen

eva.konya@gmail.com



ÖSSZEFOGLALÁS

A búza minőségi paramétereinek meghatározásához a vizsgálatok sokszor anyag-, idő-, munka- és költségigényesek, ezért olyan technikák alkalmazására van igény, melyek rövid időn belül megbízható eredménnyel szolgálnak. A közeli infravörös spektroszkópia előnyös tulajdonságai révén eleget tesz ezen kívánalmaknak. A módszer megfelelő alkalmazásához a készülékek előzetes kalibrációt igényelnek. Munkánk során búza minták nedves sikértartalmát, Hagberg-féle esésszámát, valorigráfus vízfelvevő képességét, valamint alveográfus P/L és W értékét vizsgáltuk. A minták spektroszkópiai elemzése után a referencia adatokkal való kapcsolat megteremtéséhez módosított részleges legkisebb négyzetek módszerét (mPLS) alkalmaztuk. Az eredmények azt mutatják, hogy olyan kalibrációkhoz jutottunk, melyek segítségével a paraméterek egy kivétellel (Hagberg-féle esésszám) jól becsülhetők.

Kulcsszavak: búza, minőségi jellemzők, közeli infravörös spektroszkópia, kalibráció

SUMMARY

Analyses and methods in wheat quality determination require more sample, time, work and cost, that's why flour quality control needs rapid, reliable tools. Near-infrared spectroscopy has many advantages, which make it suitable in quality control. NIR instruments need calibrations to their work. In our study we examined gluten content, falling number, valorigraphic waterabsorption, alveographic P/L and W value of wheat samples. Modified partial least squares analyses on NIR spectra were developed for each property. The results show that we got such calibration models, which are able to predict the properties (except falling number) with enough accuracy.

Keywords: wheat, quality properties, near-infrared spectroscopy, calibration

BEVEZETÉS

A búza minőségének meghatározására napjainkban különböző módszereket, illetve azok együttesét használják. Ahogyan a különböző iparágak, technológiák, feldolgozási módszerek változtak, egyre jobban nőtt az igény olyan paraméterek meghatározására, melyek a liszt adott célra történő alkalmazására adnak információt. Ennek köszönhetően nem elegendő a minőséget egyetlen jellemzővel megadni, hanem több jellemző egymás melletti, összevont értékelését kell elvégezni.

A tulajdonságok között kémiai (beltartalmi), technológiai, valamint reológiai jellemzők találhatók meg. Az alapvetően meghatározandó nedvesség-, fehérje-, nedves siker-, hamutartalom mellett, az α -amiláz aktivitásra utaló Hagberg-féle esésszám, Zeleny-szedimentációs index, a farinográfus (magyar változatban valorigráfus) értékszám és vízfelvevő képesség, alveográfus deformációhoz szükséges energia (W) és deformációs hányados (P/L) érték, extenzográfus energia és nyújthatóság, mint reológiai paraméterek jellemezhetik a liszt minőségét, határozzák meg felhasználási módjait. Több magyar és nemzetközi szabvány, valamint előírás vonatkozik ezen paraméterek meghatározási módszereire. A különböző országok más-más kritériumokat támasztanak az egyes tulajdonságokra vonatkozólag a búzával szemben (Győri és Győriné, 1998).

A módszerek, vizsgálatok sokszor anyag-, idő-, munka- és költségigényesek. Emiatt megnőtt az igény olyan eszközök, módszerek fejlesztésére és alkalmazására, melyek rövid időn belül megbízható eredménnyel szolgálnak a kémiai és reológiai tulajdonságok becslésére. A közeli infravörös spektroszkópia (NIR/NIT) egy gyors, roncsolásmentes analitikai eljárás, mely előnyös tulajdonságainak köszönhetően egyre elterjedtebb a mezőgazdaságban, élelmiszeriparban és más területeken egyaránt. Ez a technika jól kiegészíti és akár fel is válthatja a hagyományos módszereket. A közeli infravörös spektroszkópia két fő változatát (transzmissziós, reflexiós készülékek) használják mind teljes gabonatermések, mind örlemények, lisztek vizsgálatára.

A búza nedvesség- és fehérjetartalmára vonatkozóan megbízható, pontos kalibrációkat ($0,99 < R^2$) lehet készíteni. Miralbés (2003) búza minták fehérje-, nedvességtartalmának meghatározására készített kalibrációs modelleket, melyek szintén azt mutatták, hogy ezen paraméterek nagyon pontosan határozhatók meg ($R^2_{\text{fehérje}}=0,99$, $R^2_{\text{nedvesség}}=0,99$). A fehérjetartalommal szoros összefüggésben van a sikértartalom, mivel a siker a búzalisztnek azon fehérjefrakciója, mely vízben és sóoldatban nem oldható. Emiatt a közeli infravörös spektroszkópiával jól becsülhető a nedves sikértartalom is. Miralbés (2003, 2004) kutatásai alapján $R^2=0,95$, illetve $R^2=0,97$ értékkel jellemezhetően becsülhető a siker mennyisége. A siker összetevőinek közeli infravörös spektroszkópiával történő meghatározására is történtek vizsgálatok.

Wesley és mtsai (2001) a búza tartalékfehérjét külön vizsgálták, és úgy találták, hogy a gliadin és a glutenin mennyisége jó megbízhatósággal ($R^2=0,78$, $R^2=0,83$) határozható meg. Számos tanulmány mutatja, hogy a közeli infravörös spektroszkópia alkalmas a kémiai paraméterek vizsgálatára, és egyre több azon kutatások száma, ahol a technológiai, reológiai tulajdonságok meghatározása áll a középpontban (Jirsa és mtsai, 2008; Hruskova és mtsai, 2001, 2003; Miralbes, 2004). Jirsa és mtsai (2008) úgy találták, hogy az igen jól becsülhető fehérjetartalom mellett az alveográfus P valamint W értékekre is megbízható kalibrációk készíthetők ($0,8 < R^2$). Hruskova és mtsai (2001), Hruskova és Smejda (2003) több tanulmányban is foglalkoznak a reológiai paraméterek becsülhetőségével. Kutatásaik kiterjedtek farinográfus, alveográfus és extenzográfus vizsgálatokra is. Sokrétű vizsgálataik változó eredménnyel zárultak az egyes paramétereket tekintve, de meglepő módon például az extenzográfus jellemzőkre több esetben is 0,7-es érték feletti R^2 -t dokumentáltak. Miralbes (2004) munkájában búzaliszt minták alveográfus, valamint farinográfus meghatározható tulajdonságait vizsgálta. Mind a farinográfus értékekre (vízfelvétel, stabilitás, ellágyulás, értékszám), mind az alveográfus értékekre (P, P/L, W) magas ($0,7 < R^2$) értékekkel jellemezhető kalibrációkat kapott.

Hazai búzaminták NIR spektroszkópiával való vizsgálatát a Pannon búza program keretén belül is végezték. Salgó (2008) vizsgálataiban teljes szemek és lisztminták is szerepeltek. A mérések a szemek és a lisztek esetében is több jellemzőre terjedtek ki. Az elkészült kalibrációs összefüggések itt is azt mutatták, hogy a fehérje-, nedvesség-, nedves sikértartalom igen kimagasló pontossággal, de még a vízfelvevő képesség is jól becsülhető ($0,8 < R^2$). Más jellemzők esetén, mint például a sikerindex, sikerterület, Hagberg-féle esésszám, az összefüggések csak tájékoztató jellegűek ($R^2 < 0,6$).

Munkánk célja néhány magyarországi és nemzetközi viszonylatban fontos technológiai, reológiai paraméter vizsgálata NIR spektroszkópiával. A minták hagyományos referencia módszerrel történt analízise után a spektroszkópiai és referencia labor adatok közötti összefüggések keresése módosított részleges legkisebb négyzetek módszerével történik.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgált minták a Debreceni Egyetem Agrár- és Műszaki Tudományok Centruma Mezőgazdaságtudományi Karának (továbbiakban DE AMTC MTK) Látóképi Kísérleti Telepéről, szántóföldi kisparcellás kísérletből származó búza minták, melyeket a 2008-as évben takarítottak be.

A vizsgálatokat a DE AMTC MTK Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet laboratóriumában végeztük.

Referencia laboratóriumi módszerek

A búza minőségi paraméterei közül meghatározásra került a minták nedves sikértartalma (%), valorigráfus vízfelvevő képessége (%), Hagberg-féle esésszáma (s), alveográfus P/L és W (10^{-4} J) értéke. A nedves sikértartalmat MSZ ISO 5531:1993 szabvány, a Hagberg-féle esésszámot MSZ ISO 3093:1995 szabvány alapján állapítottuk meg. A reológiai tulajdonságokat valorigráfus MSZ ISO 5530-3:1995 szabvány szerint, alveográfus pedig AACC 1983.54.30 módszer szerint vizsgáltuk.

Közeli infravörös spektroszkópiai mérések

Méréseinket Infratec 1241 Grain Analyzer (Foss Analytical AB, Svédország) transzmissziós módban működő készülékkel végeztük. A spektrumok felvétele búzaszemekből a 850-1048 nm-es hullámhossz-tartományban 2 nm-ként történt. A spektrumok feldolgozására és kalibrációs modellek készítésére WinISI II v1.50 (Infrasoft International LLC., USA) szoftvert használtuk.

A spektrumok és referencia tulajdonságok kapcsolatát módosított részleges legkisebb négyzetek (mPLS) módszerével vizsgáltuk. A kalibrációk optimalizálásához keresztvalidálást alkalmaztunk. A keresztvalidálás során a kalibráló mintapopulációt alcsoportokba osztjuk. Ezen alcsoportok közül egyet visszatartunk addig, míg a maradék mintákkal megtörténik a kalibráció. Az így nyert kalibrációs egyenlettel úgy analizáltatjuk a visszatartott alcsoportot, mintha független, ismeretlen minták lennének benne. A statisztikai értékelés után a visszatartott alcsoport visszakerül a kalibráló mintaseregbe. A keresztvalidálás során az előbbieken ismertetett művelet sor a többi alcsoporttal megismétlődik, majd az alcsoportokra kapott részeredmények összegződnek (FOSS NIRSystems Vision® Manual: Theory, 2000).

A kalibrációkat több paraméterrel jellemezhetjük. A szoftver feltünteti a kalibráció készítéséhez felhasznált minták, illetve outlier-ek számát, az eredmények átlagát és szórását, a kalibráció standard hibáját (Standard Error of Calibration = SEC), valamint a keresztvalidálás standard hibáját (Standard Error of Cross-Validation = SECV). A kalibrációk jóságának jellemzésére az R^2 (korrelációs koefficiens) érték is kiszámításra kerül. Az R^2 értéke megmutatja, hogy mennyire szoros összefüggés van a becsült adatok és a mért (referencia) adatok között.

EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

A minták referencia módszerekkel történt mérésével kapott eredmények összesítése az 1. táblázatban látható. A vizsgált minták száma, az adott paraméterre vonatkozó átlagérték, szórás, minimum- és maximum értékek vannak feltüntetve.

Az eredmények alapján elmondható, hogy a mintákra kapott értékek – ezen paramétereket tekintve – széles tartományt ölelnek át. A mintasereg elegendően nagyszámú és az egyes paraméterekre vonatkozóan reprezentatív.

Az elkészített kalibrációs modellekre, a vizsgált paraméterekre külön-külön a 2. táblázat tartalmazza a kalibrációhoz felhasznált minták számát, a kalibrációs modell által becsült értékek átlagát, szórását, a SEC és SECV értéket, valamint az R^2 -t.

1. táblázat

Referencia módszerekkel kapott eredmények összesítése

Paraméter(1)	Mintaszám(2)	Átlag(3)	SD(4)	Minimum(5)	Maximum(6)
W (10^{-4} J)(7)	316	283	67,00	90	470
P/L(8)	316	1,06	0,52	0,39	2,72
Esésszám (s)(9)	385	388	47,99	225	532
Nedves sikeértalom (%) (10)	385	30,66	4,99	14,31	38,94
Vízfelvő képesség (%) (11)	385	63,9	3,32	54,4	71

Table 1: Summary of the reference properties

Property(1), Number of samples(2), Mean(3), Standard deviation(4), Minimum(5), Maximum(6), Deformation energy, W(7), Ratio of deformation P/L(8), Falling number(9), Gluten content(10), Waterabsorption(11)

2. táblázat

A NIR kalibrációk statisztikai jellemzői

Paraméter(1)	Mintaszám(2)	Átlag(3)	SD(4)	SEC(5)	SECV(6)	R^2 (7)
W (10^{-4} J)(8)	308	282	64,68	34,95	35,95	0,71
P/L(9)	266	0,92	0,36	0,17	0,18	0,79
Esésszám (s)(10)	365	386	42,87	30,21	30,68	0,50
Nedves sikeértalom (%) (11)	368	30,89	4,86	1,40	1,43	0,92
Vízfelvő képesség (%) (12)	360	63,98	3,24	1,15	1,22	0,87

Table 2: Statistical parameters of NIR calibrations

Property(1), Number of samples selected for calibration(2), Mean(3), Standard deviation(4), Standard error of calibration(5), Standard error of cross-validation(6), Correlation coefficient(7), Deformation energy, W(8), Ratio of deformation, P/L(9), Falling number(10), Gluten content(11), Waterabsorption(12)

A kalibrációs modellek statisztikai jellemzői alapján elmondható, hogy a nedves sikeértalom, a vízfelvő képesség, az alveográfus W és P/L értéke megfelelő pontossággal mérhető, viszont az esésszámról vonatkozó kalibrációs modell csak tájékoztató jellegűnek tekinthető.

A nedves sikeértalom esetén igen magas $R^2=0,92$ értéket kaptunk, mely megfelel más, az irodalomban megtalálható kutatások eredményével. Ez az érték várható/elvárható is volt, mivel a sikeértalom szoros összefüggésben van a fehérjetartalommal, melyre vonatkozólag az irodalomban és a készülékgyártóktól kapott információk alapján a kapott R^2 értékek nagyobbak, mint 0,95. A referencia és becsült sikeérték közötti összefüggést az 1. ábra szemlélteti.

A vízfelvő képesség becslésére készített modell szintén magas $R^2=0,87$ értéket eredményezett. Ez az érték a vízfelvétel fehérjetartalommal való jó, illetve közepes korrelációjára vezethető vissza (Szilágyi, 2000). A referencia és becsült vízfelvő képesség értékek közötti összefüggést a 2. ábra szemlélteti.

1. ábra: A referencia és prediktált nedves sikeértalom értékek összehasonlítása

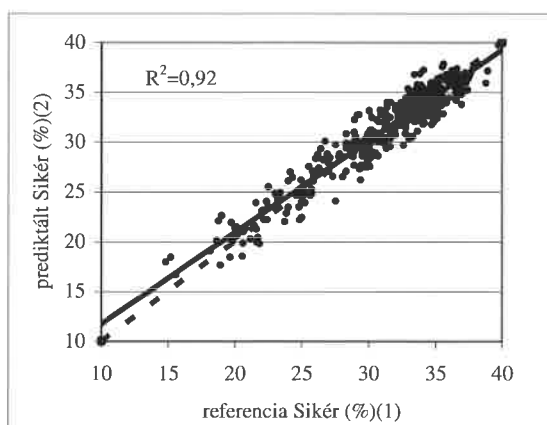


Figure 1: Comparison of gluten content determined by prediction model and by reference method
Gluten content by reference method(1), Gluten content predicted by the calibration model(2)

2. ábra: A referencia és prediktált vízfelvevő képesség értékek összehasonlítása

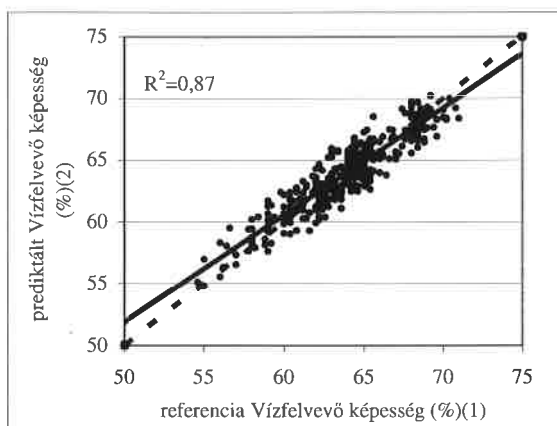


Figure 2: Comparison of waterabsorption determined by prediction model and by reference method
Waterabsorption by reference method(1), Waterabsorption predicted by the calibration modell(2)

Az alveográfus W és P/L paraméterek esetén a kapott R^2 értékek: 0,71 és 0,79, azaz relatív magasnak tekinthetők. Ezen értékek az irodalmival megegyezők, de a spektrumok további vizsgálatával és matematikai előkezelések alkalmazásával tovább javíthatók. A referencia és becslt W és P/L értékek közötti összefüggést a 3. és 4. ábra szemlélteti.

Az esésszámról kapott kalibrációs modell rossz statisztikai jellemzőket mutat ($R^2=0,5$), így ez a modell csak tájékoztató jellegű. Az irodalmi adatok alapján ez az eredmény a vártak megfelelő. A referencia és becslt esésszám értékek közötti összefüggést az 5. ábra szemlélteti.

3. ábra: A referencia és prediktált W értékek összehasonlítása

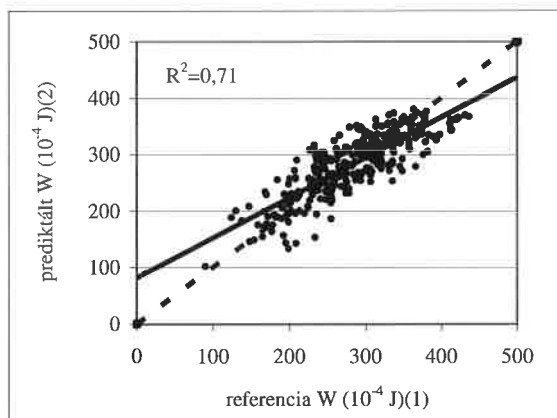


Figure 3: Comparison of W determined by prediction model and by reference method
Alveographic W by reference method(1), Alveographic W predicted by the calibration modell(2)

4. ábra: A referencia és prediktált P/L értékek összehasonlítása

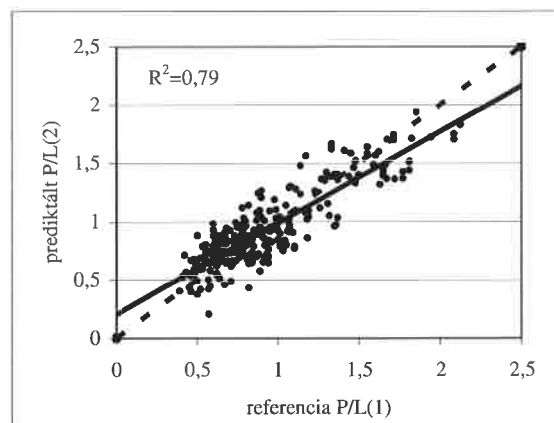


Figure 4: Comparison of P/L determined by prediction model and by reference method
Alveographic P/L by reference method(1), Alveographic P/L predicted by the calibration modell(2)

5. ábra: A referencia és prediktált esésszám értékek összehasonlítása

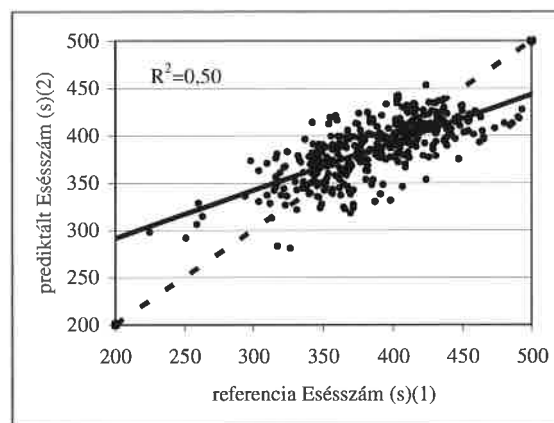


Figure 5: Comparison of falling number determined by prediction model and by reference method
Falling number by reference method(1), Falling number predicted by the calibration modell(2)

Eredményeink a szakirodalomban található kutatásokkal összhangban vannak, és további kutatásokhoz alapul szolgálnak. A kalibrációk javítására, fejlesztésére a minták spektrumait matematikai előkezeléseknek, illetve minőségi elemzésnek lehet alávetni, melyre ebben a munkában nem került sor. Ezen további vizsgálatok jobb eredményekhez, az összefüggések pontosabb feltárásához vezethetnek.

KÖVETKEZTETÉSEK

Munkánk során olyan búza minőségi paraméterek vizsgálatát végeztük közeli infravörös spektroszkópiával, melyek technológiai, reológiai jellegű minőségi mutatók. Ezen tulajdonságok több tényezőtől, beltartalmi összetevőtől függenek, ami nehezíti olyan kalibrációs modellek készítését,

melyek megfelelő pontossággal alkalmazhatók meghatározásukra. Az eredményeinkben bemutatott kalibrációs modellekről elmondható, hogy egy paraméter (esésszám) kivételével jó, illetve közepes megbízhatóságúak. A szakirodalom alapján ezek az összefüggések tovább javíthatóak, részletesebb vizsgálatok felé mutatnak irányt.

IRODALOM

- Győri Z.-Győriné Mile I. (1998): A búza minősége és minősítése (Szerk. Balassa É.) Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest
- Hruskova, M.-Bednarova, M.-Novotny, F. (2001): Wheat flour dough rheological characteristics predicted by NIRSystems 6500. Czech Journal of Food Science 19. 6. 213-218.
- Hruskova, M.-Smejda, P. (2003): Wheat flour dough alveograph characteristics predicted by NIRSystems 6500. Czech Journal of Food Science 21.1. 28-33.
- Jirsa, O.-Hruskova, M.-Svec, I. (2008): Near-infrared prediction of milling and baking parameters of wheat varieties. Journal of Food Engineering 87. 21-25.
- Miralbés, C. (2003): Prediction chemical composition and alveograph parameters on wheat by near-infrared transmittance spectroscopy. Journal of Agricultural and Food Chemistry 51. 6335-6339.
- Miralbés, C. (2004): Quality control in the milling industry using near infrared transmittance spectroscopy. Food Chemistry 88. 621-628.
- Salgó A. (2008): NIR spektroszkópiai alapú gyorsvizsgáló módszerek és azok beillesztése a Pannon búza átvételi rendszerébe. In: A Pannon minőségű búza nemesítése és termesztése (Szerk. Bedő Z.) Agroinform Kiadó és Nyomda Kft., Budapest, 95-102.
- Szilágyi Sz. (2000): A műtrágyázás hatása a búzaliszt minőségére, összefüggésvizsgálatok a minőségi mutatók között, Doktori (PhD) értekezés, Debrecen
- Wesley, I. J.-Larroque, O.-Osborne, B. G.-Azudin, N.-Allen, H.-Skerritt, J. H. (2001): Measurement of gliadin and glutenin content of flour by NIR Spectroscopy. Journal of Cereal Science 34. 125-133.
- FOSS NIRSystems (2000) Vision® Manual: Theory