

## Búza reológiai tulajdonságok vizsgálata közeli infravörös spektroszkópiával

Kónya Éva – Győri Zoltán

Debreceni Egyetem, Agrár- és Gazdálkodástudományok Centruma  
Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet, Debrecen  
konyae@agr.unideb.hu

### ÖSSZEFOGLALÁS

A közeli infravörös spektroszkópia számos előnyös tulajdonságának köszönhetően egy széles körben elterjedt analitikai módszer, melyet a mezőgazdaság és az élelmiszeripar területén is egyaránt használnak. A búza minőségének meghatározásában a fizikai és kémiai (beltartalmi) tulajdonságok mellett fontos szerepe van a lisztből készült tészta reológiai tulajdonságainak is. Ebben a munkánkban búzalisztek reológiai tulajdonságait alveográfval vizsgáltunk, valamint arra alkalmas NIR készülékkel (FOSS Infratec 1241) megtörtént a minták spektrumainak felvétele. A kalibrációs modellek készítéséhez a módosított részleges legkisebb négyzetek módszerét alkalmaztuk. Így a laboratóriumi eredmények és spektroszkópiai adatok összekapcsolásával két alveográfus paraméter (P/L és W) becslésére kaptunk kalibrációkat.

**Kulcsszavak:** búza reológia, alveográf, közeli infravörös spektroszkópia (NIR/NIT)

### SUMMARY

Near-infrared spectroscopy has many advantages that make it a widely used analytical method in the different areas, like agricultural and food industry as well. In wheat quality control rheological characteristics of dough made from wheat flour are as important as physical and chemical properties too. In this work we examined rheological properties of wheat flour samples by alveograph, and spectral data of the same samples were collected by FOSS Infratec 1241 instrument. Modified partial least squares analyses on NIR spectra were developed for two alveograph parameter (P/L and W) to get calibration equations.

**Keywords:** wheat rheology, alveograph, near infrared spectroscopy (NIR/NIT)

### BEVEZETÉS, IRODALMI ÁTTEKINTÉS

Napjainkban a búza minőségének, adott célra történő feldolgozhatóságának vizsgálata komplex feladat. Az alapvető fizikai és kémiai (beltartalmi) paraméterek mellett nagy jelentőségűek a reológiai tulajdonságok. A reológiai paraméterek meghatározásánál a búzalisztből valamint vízből és/vagy NaCl-oldatból készített tészta viselkedését vizsgálják. Ide tartoznak a farinográfval (magyar változatban valorigráfval) meghatározható írtékszám és vízfeltevő képesség, az alveográfval történő mérésből kapott deformációs energia (W,  $10^{-4}$ J) és leformációs hányados (P/L), valamint az extenzográf esetén az energia és nyújthatóság is, mint reológiai tulajdonságok (Győri és Győriné, 1998).

Az alveográfus vizsgálat számos ország nemzeti búzaszabványának része. Így például Anglia, Franciaország, Portugália és Spanyolország minősítési rendszere tartalmaz határértékeket különféle alveográfus mutatókra. A mérés során a liszt víztartalmától függően konstans vízmennyiség hozzáadásával, azaz a liszt vízfeltevő képességét figyelmen kívül hagyva, 50%-os vízfelvételnél megfelelően) 2,5%-os NaCl-oldattal készül a tészta, majd pihentetés után a tésztakorongokat kéttengelyű nyújtásnak teszi ki, miközben a buborék belsejében fellépő nyomásváltozást manométerrel összekötött írószerkezet regisztrálja (Rasper et al., 1986; Sipos et al., 2007).

A közeli infravörös spektroszkópia (NIR/NIT) egy gyors, roncsolásmentes analitikai eljárás, mely rövid időn belül megbízható eredménnyel szolgál. Számos előnyös tulajdonságának köszönhetően mind a mezőgazdaságban, mind az élelmiszeriparban, de más iparágakban is elterjedten alkalmazzák azonosításra, minőségi és mennyiségi elemzésekre. A búzaminősítésben is széles körben alkalmazzák, mivel igen nagy pontossággal lehet meghatározni a kémiai (beltartalmi) paramétereket (nedvesség-, fehérjetartalom), illetve ezekkel szorosabb (nedves sikeértartalom) vagy kevésbé szoros összefüggésben lévő reológiai tulajdonságokat (pl.: alveográfus deformációhoz szükséges energia, W értéke).

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

Egyre több azon kutatások száma, ahol a technológiai, reológiai tulajdonságok meghatározása áll a középpontban (Jirsa et al., 2008; Hruskova et al., 2001, 2003; Miralbes, 2004). Jirsa et al. (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 et al. (2001, 2003) több tanulmányban is foglalkoznak a reológiai paraméterek becslhetőségével. 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 és 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.

## ANYAG ÉS MÓDSZER

A vizsgált minták 2010-es évből, 11 termőhelyről származó búzaminthek voltak. A vizsgálatokat a Debreceni Egyetem, Agrár-, és Gazdálkodástudományi Centruma, Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar, Élelmiszertudományi, Minőségbiztosítási és Mikrobiológiai Intézet laboratóriumában végeztük.

### Referencia laboratóriumi módszerek

A búza reológiai paraméterei közül meghatározásra került az alveográfus P/L és W ( $10^{-4}$  J) értéke, melyet az AACC 1983.54.30 módszer szerint Chopin alveográfus vizsgáltunk.

### Közi infravörös spektroszkópi mérés

Méréseinket Infratec 1241 Grain Analyzer (Foss Analytical AB, Svédország) transzmissziós módban működő készülékkel végeztük. A spektrumok felvétele búzaszemekből a 850–1048 nm-es hullámhossztartományban 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) módszerrel 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 becslt adatok és a mért (referencia) adatok között.

## EREDMÉNYEK

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.

1. táblázat

Referencia módszerrel kapott eredmények összesítése

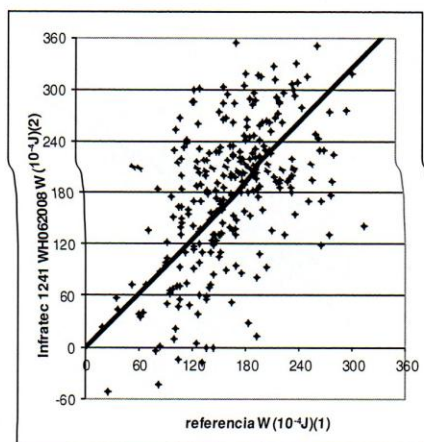
| Paraméter(1)        | Mintasám(2) | Átlag(3) | Szórás(4) | Minimum(5) | Maximum(6) |
|---------------------|-------------|----------|-----------|------------|------------|
| W ( $10^{-4}$ J)(7) | 272         | 168      | 56        | 19         | 314        |
| P/L(8)              | 272         | 0,46     | 0,24      | 0,13       | 2,15       |

Table 1: Summary of the results by the reference method

Parameter(1), Number of samples(2), Mean(3), Standard deviation(4), Minimum(5), Maximum(6), Deformation energy, W(7), Ratio of deformation P/L(8)

A készülékben lévő kalibrációs modellel (WH062008) lehetőség van az alveográfus W érték becslésére. Az így kapott eredmények és a laboratóriumi mérések eredményei közötti összefüggést mutatja az 1. ábra.

1. ábra: A referencia és a WH062208 modell által becsült W értékek összehasonlítása



Megjegyzés:  $R^2=0,31$ ,  $n=272$

Figure 1: Comparison of W determined by modell WH062208 and by reference method  
Alveograph W by reference method(1), Alveograph W predicted by modell WH062208(2), Note: number of samples –  $R^2=0,31$ ,  $n=272$

A kapott ábra és a korrelációs koeficiens értéke ( $R^2=0,31$ ) jól mutatja, hogy gyenge az összefüggés a referencia és a NIR prediktált értékek között. A modellel történő méréseink nem becsülik jól az adott paramétert. A kalibrációs modell fejlesztése a készülékgyártók számára is fontos fejlesztési feladat.

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

A NIR kalibrációk statisztikai jellemzői

2. táblázat

| Paraméter(1)         | Mintaszám(2) | Átlag(3) | Szórás(4) | SEC(5) | SECV(6) | $R^2$ (7) |
|----------------------|--------------|----------|-----------|--------|---------|-----------|
| W ( $10^{-4}$ J) (8) | 260          | 165      | 51,10     | 33,96  | 34,13   | 0,58      |
| P/L (9)              | 255          | 0,44     | 0,19      | 0,11   | 0,12    | 0,64      |

Table 2: Statistical properties of NIR calibrations

Parameter(1), Number of samples selected for the 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)

A kalibrációs egyenletek statisztikai jellemzői alapján elmondható, hogy a két vizsgált alveográfus paraméter csak tájékoztató jelleggel becsülhető. A kapott összefüggések alapján viszont erősebb kapcsolatot kaptunk, mint az eredeti modell alapján.

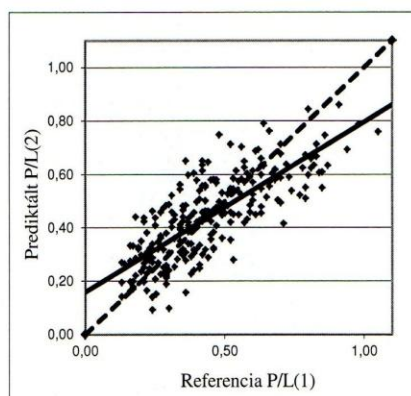
A referencia és a prediktált értékek közötti összefüggést szemlélteti a 2. ábra P/L érték esetén és a 3. ábra W érték esetén.

A kalibrációs egyenletek elkészítése mellett megtörtént a minták spektrumának vizsgálata főkomponens analízissel (PCA, Principal Component Analysis). Ennek során arra kerestük a választ, hogy a minták közötti változékonyságot hány főkomponens írja le, és az analízis végén egyértelműen el lehet-e különíteni olyan mintákat, melyek spektruma lényegesen eltér a többitől. Az analízis elvégzése azt az eredményt adta, hogy az első 3 főkomponens a minták spektrumában lévő változékonyság 99,97%-át leírja és 7 outlier/kiugró mintát kaptunk.

Ezen minták eltávolításával újból elvégezhető kalibrációs egyenlet készítése, és várható, hogy az összefüggések javulni fognak.

A főkomponens analízis után (az outlier-eket kivéve) az új összefüggések statisztikai jellemzői a 3. táblázatban vannak összefoglalva.

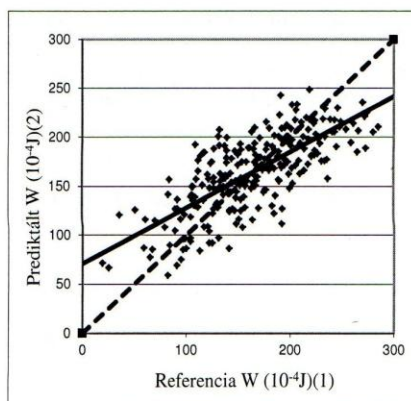
2. ábra: A referencia és a prediktált P/L értékek összehasonlítása



Megjegyzés:  $R^2=0,64$ ,  $n=255$

Figure 2: Comparison of P/L determined by prediction modell and by reference method  
Alveograph P/L by reference method(1), Alveograph P/L predicted by calibration modell(2), Note: number of samples selected for the calibration –  $R^2=0,64$ ,  $n=255$

3. ábra: A referencia és a prediktált W értékek összehasonlítása



Megjegyzés:  $R^2=0,58$ ,  $n=260$

Figure 3: Comparison of W determined by prediction modell and by reference method  
Alveograph W by reference method(1), alveograph W predicted by calibration modell(2), Note: number of samples selected for the calibration –  $R^2=0,58$ ,  $n=260$

A PCA után készített NIR kalibrációk statisztikai jellemzői

3. táblázat

| Paraméter(1)        | Mintaszám(2) | Átlag(3) | Szórás(4) | SEC(5) | SECV(6) | $R^2$ (7) |
|---------------------|--------------|----------|-----------|--------|---------|-----------|
| W ( $10^{-4}$ J)(8) | 241          | 166      | 48,72     | 28,08  | 28,78   | 0,67      |
| P/L(9)              | 249          | 0,44     | 0,19      | 0,11   | 0,11    | 0,64      |

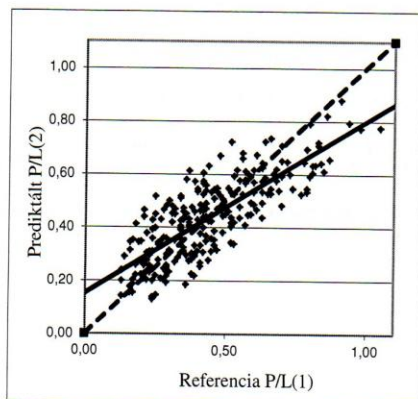
Table 3: Statistical properties of the NIR calibrations after PCA

Parameter(1), Number of samples selected for the 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)

A táblázatban látható, hogy a P/L értéke esetén a korrelációs koefficiens értéke nem változott. A W érték esetén viszont javult az összefüggés, melyet a  $R^2=0,67$  mutat a korábbi  $R^2=0,58$  helyett. Az új modellekre a referencia és a prediktált értékek közötti összefüggést szemlélteti a 4. ábra P/L érték esetén és az 5. ábra W érték esetén.

Mindkét esetben az mondható el, hogy a kapott kalibrációs modellek tájékoztató jellegűek, megbízható pontossággal még nem tudják az adott reológiai paramétert becsülni.

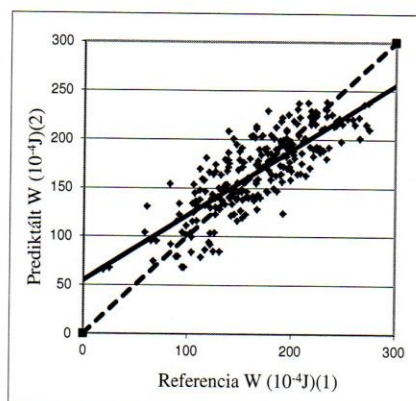
4. ábra: A referencia és a prediktált P/L értékek összehasonlítása PCA után



Megjegyzés:  $R^2=0,64$ ,  $n=249$

Figure 4: Comparison of P/L determined by prediction modell and by reference method after PCA  
Alveograph P/L by reference method(1), Alveograph P/L predicted by calibration modell(2), Note: number of samples selected for the calibration –  $R^2=0,64$ ,  $n=249$

5. ábra: A referencia és a prediktált W értékek összehasonlítása PCA után



Megjegyzés:  $R^2=0,67$ ,  $n=241$

Figure 5: Comparison of W determined by prediction modell and by reference method after PCA  
Alveograph W by reference method(1), Alveograph W predicted by calibration modell(2), Number of samples selected for the calibration –  $R^2=0,67$ ,  $n=241$

## KÖVETKEZTETÉSEK

A közeli infravörös spektroszkópia, mint gyorsvizsgálati módszer elterjedését a mérési idő rövideségének és a kapott eredmények jó megbízhatóságának köszönheti, viszont megfelelő pontosságot csak közvetlen kémiai beltartalmi paraméterek esetén kapunk. A búza esetén a reológiai paraméterek, köztük az alveográfus P/L és W érték nagy jelentőségű, ezért fontos és igény van ezekre vonatkozó kalibrációk készítésére és azok fejlesztésére. Kutatásunk célja volt a készülékben adott kalibrációs modell megbízhatóságának vizsgálata és ha lehetséges, akkor ezen modell fejlesztése, javítása. A kapott modellek statisztikai jellemzői alapján elmondható, hogy mindkét paraméter tájékoztató jelleggel prediktálható lenne ezekkel a modellekkel. Összehasonlítást a W érték esetén tehetünk, itt a referencia és a prediktált értékek közötti összefüggés szorosabb lett, mely így előrelépés, de még mindig nem az elvárt pontosságot adja. A továbbiakban a modell javulása remélhető búzaszemek mellett a belőlük őrölt liszt spektrumának felvételével és azok elemzésével.

IRODALOM

- AACC.1983.54.30. Alveograph method for soft and hard wheat flour.
- FOSS NIRSystems (2000) Vision® Manual: Theory.
- Györi Z.–Győriné Mile I. (1998): A búza minősége és minősítése. 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.
- Sipos P.–Tóth Á.–Pongráczné Barancsi Á.–Györi Z. (2007): A búzaliszt reológiai vizsgálata különböző módszerekkel. Élelmiszervizsgálati Közlemények. 53. 3: 145–155.
- Rasper, V. F.–Pico, M. L.–Fulcher, R. G. (1986): Alveography in quality assessment of soft white winter wheat cultivars. Cereal Chemistry. 63: 395–400.