

Egyetemi doktori (PhD) értekezés tézisei

**KÖZELI INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA ALKALMAZÁSA
BÚZA MINTÁK REOLÓGIAI TULAJDONSÁGAINAK
VIZSGÁLATÁRA**

Kónya Éva

Témavezető: Dr. Győri Zoltán



DEBRECENI EGYETEM

Hankóczy Jenő Növénytermesztési, Kertészeti és Élelmiszertudományok Doktori Iskola

Debrecen, 2015.

1. A doktori értekezés előzményei és célkitűzései

A búza minősítése, minőségi csoportba sorolása sokrétű feladat. Más-más követelményei vannak a termesztőknek, a feldolgozóknak, a fogyasztóknak, ha élelmezési, takarmányozási vagy energetikai célú a búza használata. Ennek köszönhetően nem elegendő a minőséget egyetlen jellemzővel megadni, hanem több jellemző egymás melletti, összevont értékelését kell elvégezni. A tulajdonságok között fizikai, kémiai (beltartalmi), technológiai (un. reológiai) jellemzők találhatók meg. Ezek mellett megjelennek a mikrobiológiai állapotra, az esetleges szennyezettségek kimutatására vonatkozó vizsgálatok, melyek kiegészítik a fentieket, átfogóbb képet adva az adott tételről. A minősítés nem más, mint e különböző módszerekkel meghatározott paraméterek alapján a megfelelés elbírálása. Az alapvetően meghatározandó tisztasági állapotra vonatkozó adatok és hektolitertömeg, a nedvesség-, fehérje-, 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 búza feldolgozás-technológiai értékét elsősorban a reológiai tulajdonságok határozzák meg. A reológiai tulajdonságok meghatározása során a lisztből készült tésztát adott igénybevételnek tesszük ki és bizonyos idő elteltével vizsgáljuk az adott igénybevételre adott választ. Általánosságban a reológiai mérések célja a különböző anyagok mechanikai tulajdonságainak mennyiségi leírása, az anyag összetételére és molekuláris szerkezetére vonatkozó információ nyerésére, valamint az anyagok viselkedésének jellemzése és szimulálása a feldolgozás során. A reológiai módszerek alapvetően két csoportba sorolhatóak. Beszélünk leíró empirikus módszerről és fundamentális vizsgálatokról. Az empirikus mérések kivitelezéséhez olyan készülékek tartoznak, mint a penetrométer, állományvizsgáló, konzisztométer, amilográf, farinográf, mixográf, extenzográf, alveográf. A legjellemzőbb fundamentális módszerek közé tartozik az áramlásos viszkozimetriai, kúszás-relaxáció deformáció vizsgálata (Dobraczyk és Morgenstern, 2003).

A valorigráf magyar fejlesztésű tésztavizsgáló készülék, mely Hankóczy Jenő ötlete nyomán készült el 1927-ben Karl Brabender által. A regisztrált görbe (valorigram) a tészta konzisztenciájának keverés hatására bekövetkező változását szemlélteti. A készülékkel meghatározható a liszt vízfelvevő képessége, melyből a valorigramról leolvasható paraméterekkel (tészta-kialakulás időtartama, tészta stabilitása és ellágyulása, planimetrált terület) együtt meghatározható a sütőipari minőség (Győri és Győriné, 1998)

Az alveográfot szintén Hankóczy Jenő ötlete alapján Marcel Chopin szerkesztette meg az 1920-as években. A vizsgálat során a lisztből készült tésztából korongokat szaggatnak, melyekből buborékot fújva kéttengelyű nyújtásnak teszik ki azt a tészta elszakadásáig. A folyamat lefutását az alveogram rögzíti, melyre leolvashatóak a P (a tészta deformációjához szükséges maximális nyomás, mm), L (nyújthatóság, mm), G (duzzadási index, ml), P/L hányados és W (a tészta deformációjához szükséges energia, 10^{-4} Joule) paraméterek (Faridi és Rasper, 1987).

Az extenzográfos vizsgálat során a tészta egytengelyű nyújtásnak van kitéve. Az extenzográf alkalmas a tészta nyújtással szembeni ellenállásának (rezisztencia) és nyújthatóságának meghatározására, így megbízható információt szolgáltat a tészta sütési viselkedésére. Az extenzogramról leolvasható paraméterek a következők: standard nyújtással szembeni ellenállás (a tészta 5 cm-es megnyúlásakor mért ellenállás), nyújtással szembeni legnagyobb ellenállás (a görbe maximuma), görbe alatti terület (energia) (Rasper és Preston, 1991).

Ezen jellemzők meghatározásához sokszor nagy mintamennyiségre van szükség, a mérések idő-, és költségigényesek. Az utóbbi évtizedekben egyre nagyobb az igény, egyre jobban elterjednek olyan technikai megoldások, melyek rövid időn belül megfelelő pontossággal megadják a kívánt minőségi paramétert.

A közeli infravörös spektroszkópia (near infrared spectroscopy, NIR) is egy gyors, roncsolásmentes analitikai eljárás, melyet széles körben alkalmaznak a különböző iparágakban (pl. mezőgazdaság, élelmiszer-, gyógyszeripar). A közeli infravörös spektroszkópia az 1960-as évektől Karl Norris révén van jelen a mezőgazdaságban a termények beltartalmi értékeinek vizsgálatára. Napjainkban már olyan megoldásokkal is találkozunk, ahol akár a szántóföldön lehetőség nyílik a betakarított termés elemzésére. A közeli infravörös spektroszkópiában az infravörös fény és az anyag közötti kölcsönhatásokat használják fel: a fénykvantum hatására a molekulák rezgési és forgási

állapotai gerjesztődnek, eközben a fotonok egyik része elnyelődik (abszorpció), másik része áthalad a mintán (transzmisszió), és bizonyos része más utat jár be.

A mennyiségi meghatározás a módszer indirekt volta miatt minden esetben kalibrációt igényel. A mérés pontossága nagymértékben függ a kalibrációs adatok – azaz a hagyományos analízis – mérési pontosságától, ugyanis a közeli infravörös spektroszkópiai spektrumok kiértékelése egy előzetesen validált laboratóriumi eljárás eredményeire épül.

A sokkomponensű, összetett minták közeli infravörös spektrumai bonyolultak, „zsúfoltak”, ezért gyakran előfordul az, hogy az egyik alkotóelem csoportrezgéseinek (lokális) abszorbancia maximuma egybeesik egy másikéval, és az intenzitások arányától függően többé-kevésbé elfedik egymást. A hiteles mérések kivitelezése és kiértékelése ezért elképzelhetetlen statisztikai módszerek, illetve megfelelő kemometria szoftverek használata nélkül (Gergely, 2005).

Az előkezelések célja egyrészt a véletlen zajok kiszűrése, a különböző szemcseméretből adódó fizikai hatások csökkentése, a gyenge abszorpciós sávok erősítése, az átlapoló csúcsok problémájának megoldása. Ezen transzformációk mindegyike azon additív és multiplikatív különbségeket próbálja eltávolítani, melyek a fizikai méretbeli eltérésekből adódnak, nem pedig a kémiai összetételből (Delwiche és Graybosch, 2003). A módszerfejlesztésben alkalmazott előkezelés lehet a többszörös szóródás korrekció, a sztenderd normál változó, valamint különböző fokú deriváltak használata. A mintaseregben lévő esetleges elkülönülések kiszűrésére alkalmas a főkomponens analízis (PCA) és a polár minősítő rendszer (PQS).

A szakirodalomban számos tanulmány mutatja be a közeli infravörös spektroszkópia alkalmazhatóságát a búza minősítésében. A publikációk széleskörűen foglalkoznak a búza minősítésével és annak különböző aspektusaival. A búza fizikai, kémiai tulajdonságaitól kezdve, a technológiai jellemzők meghatározásán át, az esetleges szennyezettség (toxink) kimutatásáig számos témában találunk publikációkat. A búzából készült termékek osztályozására, valamint beltartalmi vizsgálatára is készültek NIR kalibrációs modellek.

Publikációk alapja sokszor a búza nedvesség- és fehérje-tartalmának meghatározása közeli infravörös spektroszkópiával (Williams és Sobering, 1993; Delwiche és mtsai, 1998; Büchmann és mtsai, 2001; Delwiche és Graybosch, 2003; Cozzolino és mtsai,

2006; Başlar és Ertugay, 2011). Ez a két paraméter már a betakarításkor fontos szerepet játszik a búza további felhasználhatóságát tekintve.

A technológiai jellegű, sütőipari minőség előrejelzésére irányuló fejlesztések is több kutatás alapját képezték (Hrušková és mtsai, 2001; Hrušková és Šmejda, 2003; Miralbes 2003 és 2004; Dowell és mtsai, 2006; Jirsa és mtsai, 2008; Mutlu és mtsai, 2011; Arazuri és mtsai, 2012). A farinográfus, alveográfus, extenzográfus, mixográfus reológiai jellemzők becslésére változó pontosságú modelleket értek el a kutatók.

A doktori dolgozatomban leírt munka során a következő célkitűzéseket fogalmaztam meg:

1. Célom volt kisparcellás tartamkísérletből származó minták esetén reológiai vizsgálatok elvégzése, valamint a genotípus és műtrágyázás esetleges hatásának vizsgálata a közeli infravörös spektrumokra, illetve hogy ezen tényezők hatnak-e a kalibrációs modellek robusztusságára.
2. Különböző termőhelyekről érkezett minták esetén reológiai tulajdonságokat kívántam vizsgálni, valamint a termőhely esetleges hatásának megjelenését a közeli infravörös spektrumokra és a kalibrációs modellek robusztusságára.
3. Célom volt kalibrációs modellek készítése különböző matematikai előkezelések kombinációit alkalmazva valorigráfus vízfelvétel, alveográfus deformációhoz szükséges energia (W) és P/L hányados, valamint – amennyiben lehetőségem adódik – extenzográfus nyújtáshoz szükséges energia értékeinek (45, 90, 135 percnél mért) becslésére az egyes mintacsoportok esetén.

2. A kutatás módszerei

2.1. Minták eredete

A vizsgálataimat több termesztési évből származó őszi búza mintákon végeztem el. Kísérleti minták elemzése történt a 2008-as betakarítási évből. A Debreceni Egyetem Agrártudományi Központ látóképi kísérleti területén beállított kisparcellás tartamkísérletbe 18 fajtát vontak be, 5 trágyázási szinten kontroll csoporttal együtt, hogy a genotípus és a műtrágyázás hatását vizsgálják. A kísérletben szereplő fajták közül az alábbi 16 fajtából volt elegendő mennyiségű minta a vizsgálatok elvégzéséhez: GK Öthalom, Lupus, Lupus*, Saturnus, Saturnus*, Sixtus*, Biotop, Biotop*, KG

Széphalom, GK Kapos, GK Békés, GK Csillag, GK Petur, MV Suba, MV Verbunkos, MV Mazurka. A látóképi kísérletben az alábbi kezelést alkalmazták: kontroll, 30 kg ha⁻¹ nitrogén, 22,5 kg ha⁻¹ P₂O₅ és 26,5 kg ha⁻¹ K₂O és ezen adagok kétszeresét, háromszorosát, négyszeresét, és ötszörösét. A méréseim során a genotípus és a műtrágyázás esetleges hatását vizsgáltam a közeli infravörös spektrumokra.

Méréseimben szerepelték még a 2009-es és 2010-es évből származó búza minták is, melyek vizsgálatára a termőhely különbözősége (genotípustól függetlenül) miatt került sor. Ezek a minták Magyarország különböző régióiból kerültek betakarításra. A termőhelyek az alábbiak voltak 2009-ben: Gesztely, Látókép, Kisújszállás, Tápió, Tiszavasvári, Jánoshalma, Somogyszil, Csorvás, Körösszegapáti, Harta, Komádi, Dombóvár, Hajdúböszörmény, Pápa. A termőhelyek az alábbiak voltak 2010-ben: Harta, Somogyszil, Mezőkövesd, Jánoshalma, Nádudvar, Gesztely, Kapuvár, Tápió, Iregszemcse, Látókép, Csorvás.

2.2. A lisztek reológiai jellemzőinek vizsgálata

A búza minták őrlése a valorigráfos és extenzográfus vizsgálatokhoz LABOR MIM FQC 109 típusú laboratóriumi malmon történt (MSZ 6367/9:1989), 250 µm-es szitával. Az alveográfus vizsgálatához szükséges lisztet Chopin Laboratory Mill CD 1 (Tripette & Renaud, Villeneuve-la-Garenne, France) típusú malmon állítottuk elő, 160 µm-es szitával.

A liszt minták reológiai tulajdonágainak vizsgálata három módszerrel történt. Valorigráfus vizsgálat keretében a lisztből és vízből készült tészta vízfelvevőképességét MSZ ISO 5530-3:1995 szerint, Valorigraf FQA 205 (METEFÉM, Budapest, Magyarország) készülék segítségével határoztam meg.

Az alveográfus mérések AACC (American Association of Cereal Chemists International, AACC) No. 54-30A módszer szerint Chopin alveográfval (Tripette & Renaud, Villeneuve La Garevne, France) történtek. Az alveográfus vizsgálatból kapott reológiai jellemzők: P (a tészta deformációjához szükséges maximális nyomás, mm), L (nyújthatóság, mm), G (duzzadási index, ml), P/L hányados és W (a tészta deformációjához szükséges energia, 10⁻⁴ Joule).

A lisztminták reológiai vizsgálata a 2008-as évből származó minták esetében extenzográfós vizsgálattal is kiegészült. Az extenzográfós jellemzőket AACC No. 54-10 módszer szerint Brabender extenzográf (Brabender GmbH & Co. KG, Duisburg, Germany) határoztam meg. Az extenzográfós mutatók az alábbiak voltak: nyújthatóság (mm), standard (5 cm-es megnyúláskor mért ellenállás) nyújtással szembeni ellenállás (BU), legnagyobb nyújtással szembeni ellenállás (BU) és görbe alatti terület nagysága, energia (cm²). Az extenzográfós vizsgálat három időpontban történik, a pihentetési időtől függően a 45. perchez, a 90. perchez és a 135. perchez tartozó eredményeket kapunk.

2.3. Közei infravörös spektroszkópiai mérések

A minták közei infravörös spektrumának felvételéhez FOSS Infratec 1241 Grain Analyzer egészszem vizsgáló készülék állt a rendelkezésemre. A készülék transzmissziós üzemben működik. A spektrumfelvétel a 850-1048 nm közötti régióban történt búzaszemekből 2 nm-es lépésközzel, az alminták száma 2 volt. A készüléket az ISW v. 3.10 szoftver vezérli, a búza néhány paraméterének (nedvesség, fehérje-, sikértartalom, Zeleny-index, alveográf W) vizsgálatára a WH062008 áll rendelkezésre. A spektrumok kiértékeléséhez WinISI II. v. 1.50 szoftvert alkalmaztam.

2.4. A laboratóriumi és spektroszkópiai mérések eredményeinek kiértékelési módszerei

2.4.1. A spektrumok minőségi értékelése – főkomponens analízis

A spektrumok elemzésének első lépéseként adatredukciós módszerként főkomponens analízist (PCA) végeztem. A főkomponens analízis elvégzéséhez a WinISI II. szoftvert használtam. Az egyes mintacsoportok esetében más-más indokkal végeztem a főkomponens analízist. A 2008-as kisparcellás tartamkísérlet mintáinál a fajták és a műtrágyázási szint esetleges hatásának vizsgálatára, míg a 2009-es és 2010-es minták esetében a termőterület esetleges hatásának megállapítására végeztem el a PCA-t, majd pedig az összevont mintasereg esetében az évjárat esetleges hatásának megjelenésére. A PCA-t az alap spektrumokra és a második derivált spektrumokra elkészítettem.

2.4.2. A spektrumok és laboratóriumi eredmények összekapcsolása

2.4.2.1. Matematikai előkezelések

A spektrumok vizsgálatához matematikai előkezelésként az SNV (standard normal variate, sztenderd normál változó) és SNV+Detrend transzformációkat, valamint deriváltképzést választottam. A deriváltaknál első és második deriváltakat használtam, és az első deriváltaknál két különböző kapu-rés nagyságot állítottam be (1-4-4-1 és 1-8-8-1). A második deriváltaknál a 2-2-2-1 beállítással dolgoztam. Az eredeti és transzformált spektrumokkal így 12 kombináció eredményeként kapott modellek statisztikai jellemzőit tudtam vizsgálni.

2.4.2.2. Módosított részleges legkisebb négyzetek módszere (mPLS)

A kalibrációk készítése az mPLS módszerrel a WinISI II. szoftverrel történt. A reológiai paraméterek közül a valorigráfos vízfelvételre, az alveográfos P/L és W értékre, valamint ahol lehetőségem volt, ott az extenzográfos nyújtáshoz szükséges energia értékekre is készítettem kalibrációs modelleket.

A modelleket különböző statisztikai jellemzők alapján értékeltem. Egyrészt megnéztem, hogy az elkészült kalibrációs modell az eredeti mintaszámhoz képest hány spektrumot használt fel, illetve mennyit szűrt ki, melyet százalékos arányban adok meg. Ez az érték nem haladhatja meg a 10%-ot. A kalibráció standard hibáját (SEC) és a keresztvalidálás standard hibáját (SECV) szintén megadtam. Ezek mellett a kalibráció jóságának jellemzésére másik két paraméter az R^2 és RPD is kiszámításra került. Az R^2 (lineáris korrelációs koefficiens) értéke megmutatja, hogy a becsült adatok és a mért (referencia) adatok egymás függvényében történő ábrázolásakor a pontok mennyire illeszkednek a 0 tengelymetszetű, 1-es meredekségű egyenesre. Az RPD (residual predictive derivation) értékét a referencia adatok szórásának és a SECV hányadosából kapjuk. Akkor beszélhetünk megfelelő pontosságú kalibrációs modellről, ha $R^2 > 0,70$ és $RPD > 2,5$ (Nikolaï és mtsai, 2007).

3. Eredmények

3.1. Kisparcellás tartamkísérletek fajtákkal 2008-ban

A 2008-as kisparcellás tartamkísérletből származó minták reológiai tulajdonságainak becslésére fejlesztett modellekről összességében az eredmények alapján elmondható, hogy változó az alkalmazhatóságuk. A PCA az alap spektrumok esetén nem, de a második derivált spektrumokon elvégezve mutatott különálló csoportokat; két fajta illetve a kontroll csoport. A PCA eredmények alapján az egyes fajtákhoz illetve műtrágyázási szintekhez tartozó minták közel állnak egymáshoz, de a csoportok között nincs éles elválás.

A valorigráfos vízfelvétel becslésére megfelelő pontosságú modellt értem el az alap spektrumokon elvégzett PCA után. Az előkezelés nélküli alap és SNV transzformált alap spektrumok felhasználásával olyan modellekhez jutottam, melyek korrelációs koefficiens értéke 0,87 és RPD hányadosa 2,7. Hasonló pontosságú modellt ($R^2=0,83$) értek el Mutlu és mtsai (2011).

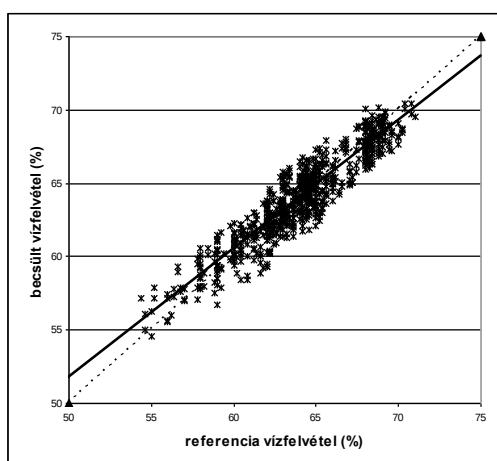
Az alveográfus P/L alaki hányados becslésére kapott modellek pontosságát pozitívan befolyásolta a második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt két fajta kivétele. A 0,80-as korrelációs koefficienssel jellemezhető modell eléréséhez az alap spektrumokat illetve a SNV+D transzformációt követő második derivált spektrumokat használtam, viszont sok mintát eltávolított a regressziós módszer. Irodalmi publikációk változó pontosságú modelleket közölnek, mely közül a leghasználhatóbbról ($R^2=0,86$, RPD=5,9) Arazuri és mtsai (2012) számolnak be, viszont második derivált spektrumok alkalmazásával az általuk fejlesztett modell alacsonyabb R^2 és RPD értékkel bír (0,64 valamint 2,0). Dowell és mtsai (2006) tájékoztató jellegű modelleket kaptak a P/L becslésére ($R^2=0,47$).

Az alveográfus W érték esetén a modellek pontosságát pozitívan befolyásolta a második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt két fajta kivétele. Így az előkezelés nélküli második derivált spektrumokat felhasználó modell R^2 értéke 0,80 lett, de a keresztvalidálás magas hibája (RPD=1,7) nem teszi lehetővé a paraméter megfelelő becslését. Arazuri és mtsai (2012) ezen paraméter becslésére is megfelelő pontosságú modellt ért el ($R^2=0,79$, RPD=2,5) szintén a második derivált spektrumok használatával. Az extenzográfus energia értékek becslésére a modellek különböző pontosságúak. A második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt minták eltávolítása csak az

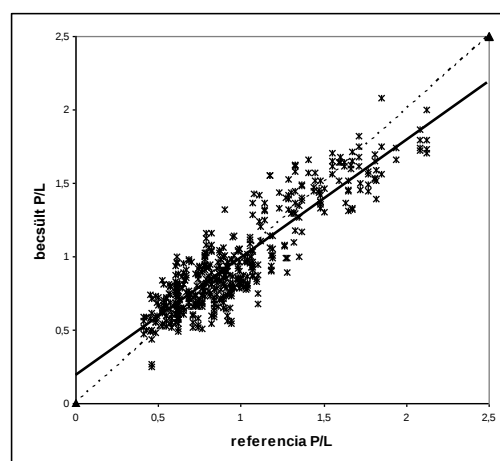
E135 esetén tudott pozitívan változtatni a modell pontosságán, de az még így sem megfelelő, csak látszólagos az összefüggés. Hruskova és mtsai (2001) extenzográfós paraméterekre becslésére készítettek kalibrációkat két mintaseregbe, illetve az ebből összevont mintacsoportra. Az így kapott modellek pontossága az általam kapott modellek pontosságával azonos.

A második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt két fajta kivétele ugyan javít egyes paraméterek meghatározhatóságának pontosságának, ugyanakkor nem javasolnám a mintaseregből való eltávolításukat, mivel ezek régóta köztermesztésben lévő fajták. A PCA jelzett elválásokat a második derivált spektrumok esetén, de a fajták vagy a műtrágyázási szintek nem jelennek meg egyértelmű, elkülönülő csoportokként.

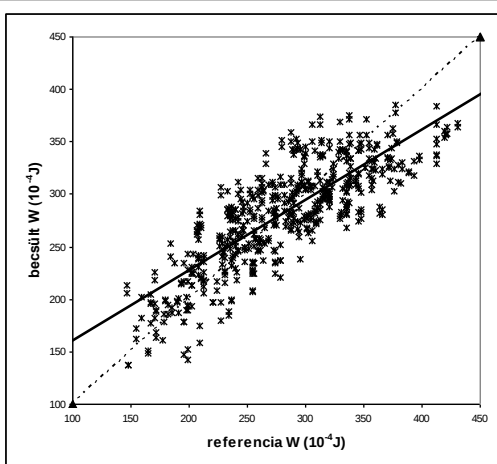
A kiemelt kalibrációs modelleket szemlélteti az egyes paraméterek esetén az 1. ábra.



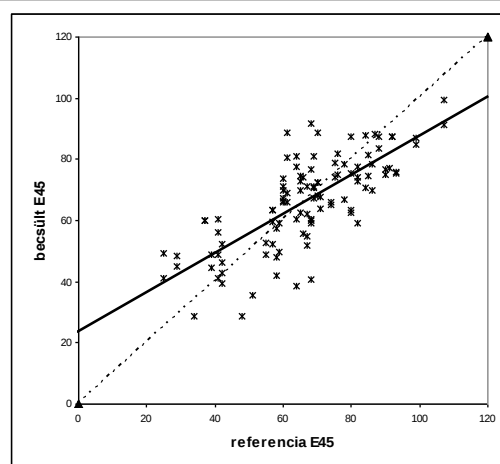
Eredeti mintasereg, előkezelés nélkül, alap spektrumok (0-0-1-1), $R^2=0,87$



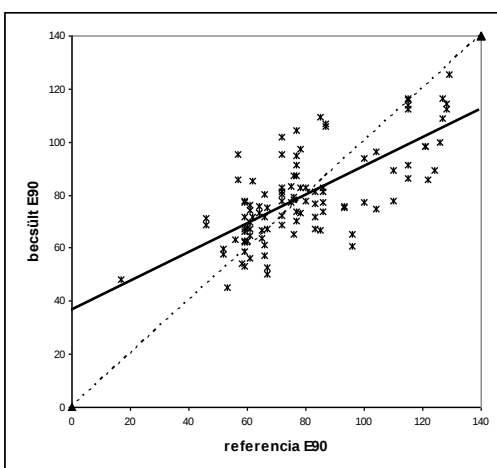
Második derivált spektrumokon végzett PCA után, Lupus és GK Öthalom kivétele, előkezelés nélkül, második derivált spektrumok (2-2-2-1), $R^2=0,80$



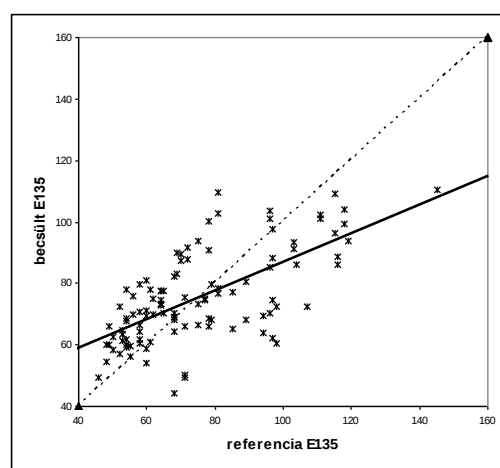
Második derivált spektrumokon végzett PCA után, Lupus és GK Öthalom kivétele, előkezelés nélkül, második derivált spektrumok (2-2-2-1), $R^2=0,80$



Eredeti mintasereg, előkezelés nélkül, első derivált (1-8-8-1), $R^2=0,67$



Eredeti mintasereg, előkezelés nélkül, alap spektrumok (0-0-1-1), $R^2=0,54$



Eredeti mintasereg, előkezelés nélkül, első derivált spektrumok (1-4-4-1), $R^2=0,48$

1. ábra: Összefüggések a kisparcellás tartamkísérletből származó minták reológiai tulajdonságai és a kapott NIR modellek által becsült értékek között

3.2. Fajtakísérletek eltérő termőhelyeken 2009-ben

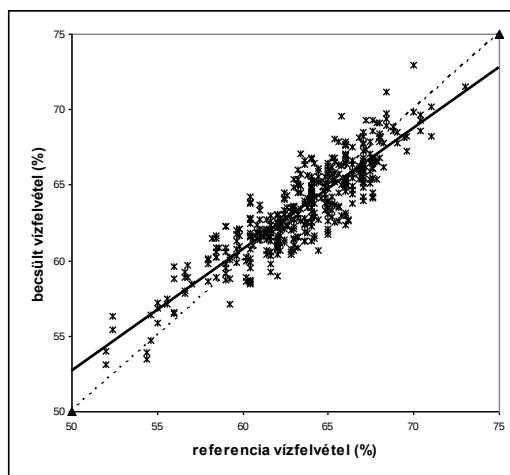
A 2009-es termőévből származó mintákra valorigráfós vízfelvétel és alveográfós P/L valamint W érték becslésére készült modell. Mind az alap spektrumokon, mind pedig a második derivált spektrumokon elvégzett PCA elkülönülő alcsoportokat mutatott, így azokat eltávolítva újra elvégeztem a modellek fejlesztését. A főkomponens analízis eredményeként elmondható, hogy bár volt olyan termőterület, melyről származó minták spektrumai külön váltak, de a termőterület nem mutatott markáns hatást sem az alap, sem a második derivált spektrumokra.

A valorigráfós vízfelvétel becslésére az alap spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt minták kivételével megbízhatóbb modellt értem el. A modellhez az előkezelés nélküli, második derivált spektrumokat használtam, mellyel kapott korrelációs koefficiens értéke 0,82, az RPD hányados pedig 2,2 lett, megközelítőleg jó becslést adva erre a reológiai tulajdonságra. A Dowell és mtsai 2006-os publikációjában szerepel az általam is használt készülékre vízfelvétel érték becslésére készített modell, mely ott viszont 0,65 korrelációs koefficiens értéket adott.

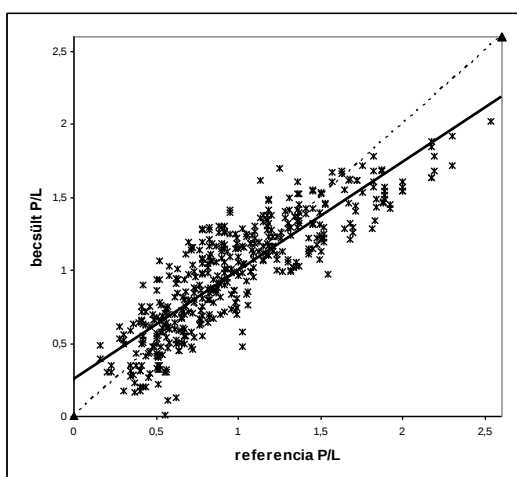
Az alveográfós P/L esetén az elvégzett PCA-k által kiszűrt minták eltávolítása negatívan befolyásolta az elérhető modell pontosságát, így az eredeti mintasereg SNV transzformálást követő 1-4-4-1 első derivált spektrumokkal dolgozó modell adott $R^2=0,75$ értéket, de az RPD hányados 1,95, amivel a modell csak tájékoztató jellegű eredményt ad a P/L becslésére. A modell korrelációs koefficiens értéke hasonló az irodalomban is leírt értékekkel (Arazuri és mtsai, 2012), de az RPD hányados alacsony.

Az alveográfós W becslésére készített modelleknél az alkalmazhatóságon javított az alap spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt mintacsoport kivétele. Az előkezelés nélküli valamint az SNV transzformációt követő első deriváltakat felhasználó modell korrelációs koefficiens értéke 0,79 és RPD értéke 2,18 valamint 2,15. A modellek megközelítőleg jól becsülik a W értékét. Dowell és mtsainak (2006) Savtizky-Golay első derivált képzéssel 0,69-es korrelációs koefficiens érték adódott.

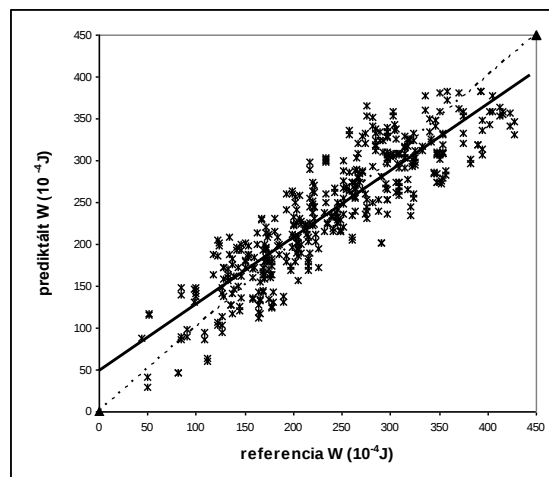
A kiemelt kalibrációs modelleket szemlélteti az egyes paraméterek esetén a 2. ábra.



Alap spektrumokon végzett PCA után, Kisújszállás kivétele, előkezelés nélkül, második derivált spektrumok (2-2-2-1), $R^2=0,82$



Eredeti mintasereg, SNV, első derivált spektrumok (1-4-4-1), $R^2=0,75$



Alap spektrumokon végzett PCA után, Kisújszállás kivétele, előkezelés nélkül, első derivált spektrumok (1-4-4-1), $R^2=0,79$

2. ábra: Összefüggések a 2009-es termőévből származó minták reológiai tulajdonságai és a kapott NIR modellek által becsült értékek között

3.3. Fajtakísérletek eltérő termőhelyeken 2010-ben

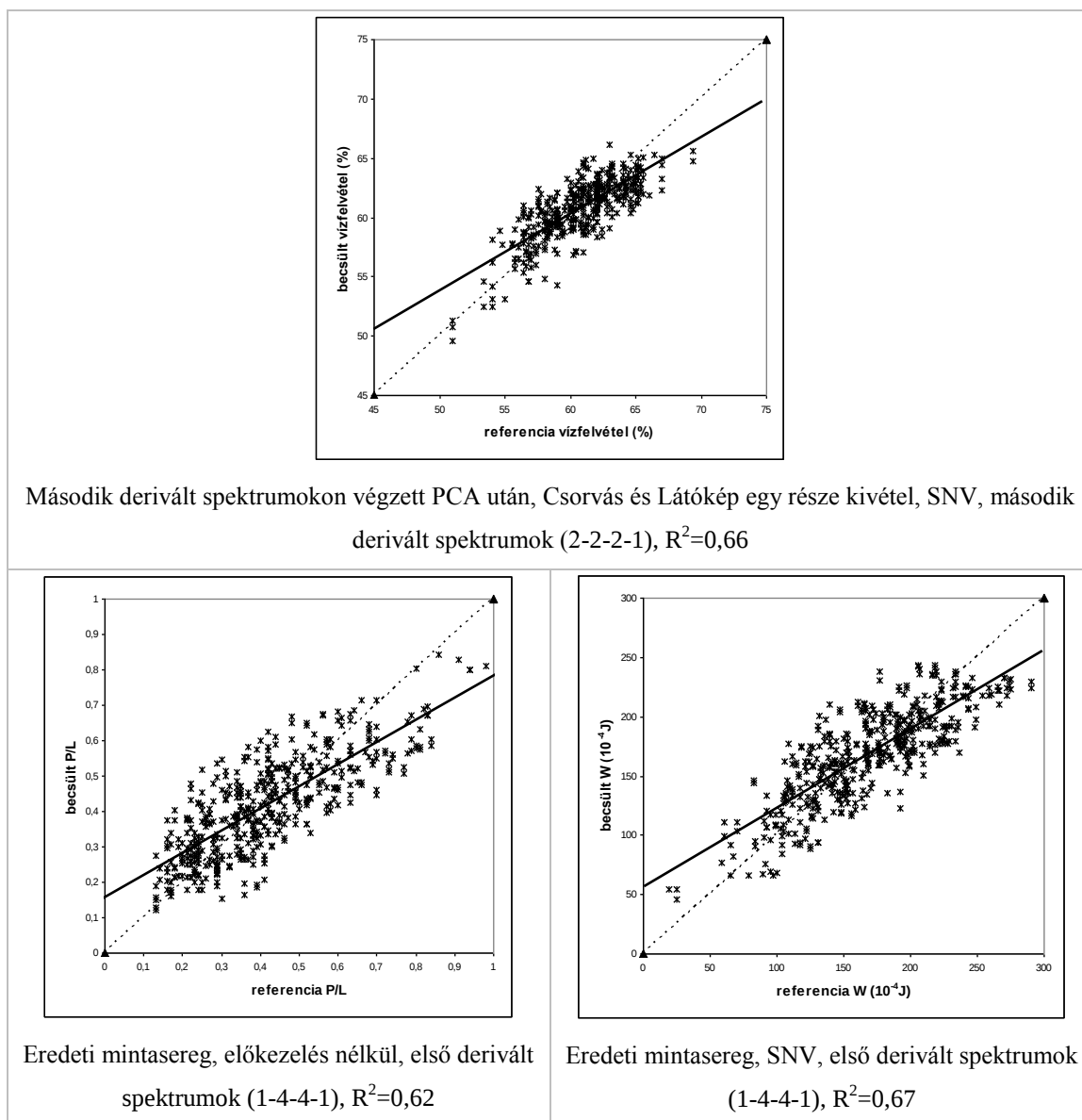
A 2010-es termőévből származó mintákra valorigráfós vízfelvétel és alveográfós P/L valamint W érték becslésére készült modell. A második derivált spektrumokon elvégzett PCA elkülönülő alcsoportokat mutatott, így azokat eltávolítva újra elvégeztem a modellek fejlesztését. A PCA alapján nincs egyértelmű hatása a termőterületnek, az egyes termőterületekről származó minták spektrumai nem különülnek el egymástól.

A valorigráfós vízfelvétel becslésére kapott modellt pozitívan befolyásolta a második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt minták eltávolítása. Az SNV

transzformált második derivált spektrumokkal olyan modellhez jutottam, mely bár magasabb R^2 (0,66) és RPD (1,6) értékkel bír, mint az eredeti mintaseregbe adódó modell, de a paraméter becslésére csak tájékoztató jelleggel megfelelő. Így a modell az irodalmi adatok alatt marad (Mutlu és mtsai, 2011).

Ennél a mintaseregnél sem a P/L, sem pedig a W érték becslésére kidolgozott modell statisztikai jellemzőin nem változtatott pozitívan a PCA által kiszűrt minták kivétele és a modellek is alul maradnak a korábbiakhoz képest. Irodalmi adatokkal összevetve bár található rosszabbul teljesítő P/L becslésére $R^2=0,47$ -tel jellemezhető modell (Dowell és mtsai, 2006), de az általam kapott eredmények alapján a modellek csak tájékoztató értékeket adnak.

A kiemelt kalibrációs modelleket szemlélteti az egyes paraméterek esetén a 3. ábra.



3. ábra: Összefüggések a 2010-es termőévből származó minták reológiai tulajdonságai és a kapott NIR modellek által becsült értékek között

3.4. Fajtakísérletek eltérő termőhelyeken 2009-ben és 2010-ben

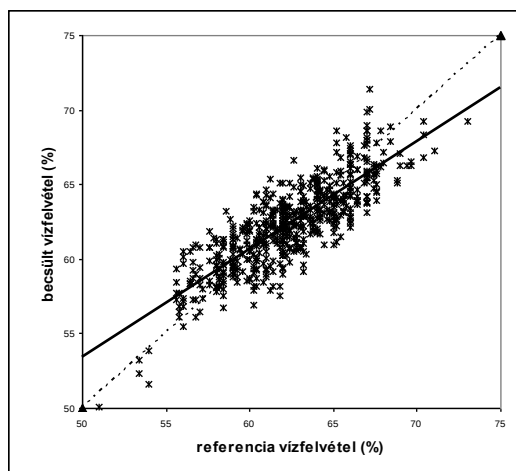
Az összevont csoport mintáinak valorigráfós vízfelvétel és alveográfós P/L valamint W érték becslésére készítettem modelleket. A második derivált spektrumokon elvégzett PCA elkülönülő alcsoportokat mutatott (megegyezett a 2010-s mintáknál is kiszűrt csoporttal), így azokat eltávolítva újra elvégeztem a modellek fejlesztését.

A valorigráfós vízfelvétel becslésére itt sem kaptam megfelelő pontosságú modellt. A második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt minták eltávolítása ugyan pozitív hatással volt az R^2 értékére, de a modell alkalmazhatóságán ez nem változtatott. Hasonló eredményeket írtak le Dowell és mtsai (2006), akik a vízfelvétel becslésére $R^2=0,65$ értékkel rendelkező modellt kaptak, ami nálam $R^2=0,66$ -ra adódott.

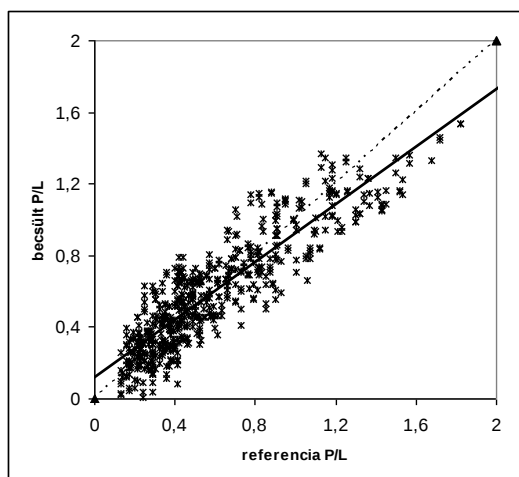
Az alveográfós P/L esetén a regresszió itt is a minták több mint 10%-át elhagyta, de $R^2=0,81$ korrelációs koefficienssel és $RPD=2,2$ értékkel jellemezhető modellt értem el az eredeti mintasereg előkezelés nélküli alap valamint 1-4-4-1 első derivált spektrumok alkalmazásával, mely megközelítőleg jó becslést ad a P/L-re. A modell statisztikai jellemzői az irodalomban található modellekhez képest magasabbak (Miralbes, 2004; Dowell és mtsai, 2006).

Az alveográfós W esetén $R^2=0,76$ korrelációs koefficiens értékkel és $RPD=2,0$ valamint 1,9 értékkel jellemezhető modellhez jutottam a második derivált spektrumokon elvégzett PCA által kiszűrt minták kivételével az előkezelés nélküli valamint SNV transzformált második derivált spektrumok használatával. A modell statisztikai jellemzői alatta maradnak a Arazuri és mtsai (2012) által fejlesztett modellekéhez képest, de felette vannak a Dowell és mtsai (2006) valamint Jirsa és mtsai (2008) által kidolgozott modellekénél.

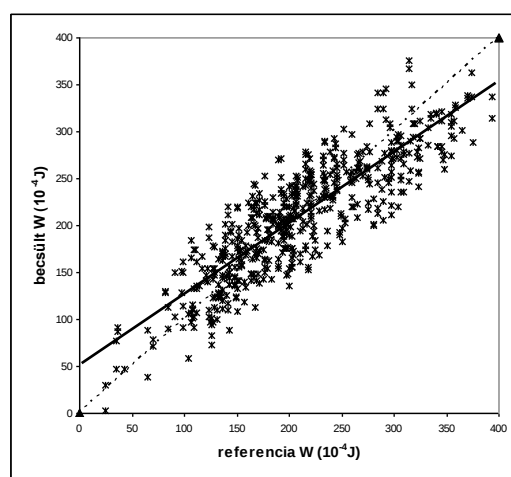
A kiemelt kalibrációs modelleket szemlélteti az egyes paraméterek esetén a 4. ábra.



Második derivált spektrumokon végzett PCA után, 2010 - Csorvás és Látókép egy része kivétel, SNV, második derivált spektrumok (2-2-2-1), $R^2=0,73$



Eredeti mintasereg, előkezelés nélkül, alap spektrumok (0-0-0-1), $R^2=0,81$



Második derivált spektrumokon végzett PCA után, 2010 - Csorvás és Látókép egy része kivétel, előkezelés nélkül, második derivált spektrumok (2-2-2-1), $R^2=0,76$

4. ábra: Összefüggések az összevont csoport mintáinak reológiai tulajdonságai és a kapott NIR modellek által becsült értékek között

4. Az értekezés új tudományos eredményei

1. Új módszert dolgoztam ki közeli infravörös spektroszkópia segítségével búzaminták valorigráfos vízfelvétel értékének becslésére, mellyel előre meghatározható ez a sütőipari jellemző. A modellfejlesztés során arra az eredményre jutottam, hogy a valorigráfos vízfelvételre készített modelleknel egyaránt használható kalibrációkat kaptam az előkezelés nélküli, a sztenderd normál változó transzformációt alkalmazó, derivált képzés nélküli modellek esetén és a sztenderd normál változó+detrend transzformációt alkalmazó, második derivált spektrumokat feldolgozó modellek esetén, azaz ennél a paraméternél nem befolyásolta a kalibráció pontosságát az előkezelési módszerek alkalmazása. Ugyanakkor a főkomponens analízis eredményeként megjelenő mintaseregbeli szétválások kiszűrése nagyobb hatást gyakorolt a meghatározhatóság pontosságára.
2. Új módszert dolgoztam ki közeli infravörös spektroszkópiával búzaminták alveográfus P/L (görbe alaki hányados) értékének becslésére. Az alveográfus P/L értékre készített modellek esetén a főkomponens analízissel kapott különváló csoportok kivétele csak egy esetben eredményezett jobb statisztikai jellemzőkkel rendelkező modellt. Megállapítottam, hogy az előkezelés nélküli alap és második derivált spektrumokat feldolgozó modell közel azonos pontosságú, mint a sztenderd normál változó transzformált első derivált spektrumokat felhasználó modell; a főkomponens analízis hatása nagyobb, mint az előkezelések és deriválások. A kapott összefüggések ugyanakkor gyengék, csak tájékoztató jellegű becslés végezhető.
3. Új módszert dolgoztam ki közeli infravörös spektroszkópiával búzaminták alveográfus W (deformációhoz szükséges energia) értékének becslésére. A kapott modellekkel ez a reológiai tulajdonság tájékoztató jelleggel becsülhető. Az alveográfus W értékének becslésére készített modellek pontosságát a főkomponens analízis által kapott különválások kiszűrése befolyásolta. Eredményeim alapján a modellek fejlesztésénél akkor kaptam a legjobb eredményt, ha első (1-4-4-1) és második derivált-képzést alkalmaztam.

4. Új módszereket dolgoztam ki közeli infravörös spektroszkópiával az extenzográffal meghatározható nyújtáshoz szükséges energia értékek (E_{45} , E_{90} , E_{135}) becslésére. Eredményeim alapján az elkészült modellek pontossága változó, a 45, 90 és 135 perchez tartozó nyújtáshoz szükséges energia értékek meghatározhatóságának pontossága rossz, csak látszólagosak az összefüggések.

5. Az eredmények gyakorlati hasznosíthatósága

Munkám során közeli infravörös spektroszkópiai mérésekhez fejlesztettem modelleket, melyekkel búza minták reológiai tulajdonságai (vízfelvétel, alveográfus P/L és W, extenzográfus energia értékek) határozhatóak meg.

Az elkészült modellek közül a valorográfus vízfelvétel becslése adta a legmegbízhatóbb pontosságot. A modell alkalmazható lehet a szántóföldi valamint előzetes gabonaminőség meghatározásában, mivel őrlés nélkül egész szemekből becsülhető a sütőipari minőséget meghatározó vízfelvétel.

Az alveográfus P/L és W paraméterekre fejlesztett modellek is ígéretesek lehetnek a mezőgazdaság, malomipar és sütőipar számára. A modell alkalmazásával közelítő képet kaphatnak a tészta feldolgozás közbeni várható viselkedésére, a liszt felhasználási céljára.

Az extenzográfus energia értékekre (E_{45} , E_{90} , E_{135}) készített modellek pontossága egyelőre nem megfelelő becslések végzésére.

6. Publikációs jegyzék (felhasznált irodalom)

Arazuri S. – Arana J. I. – Arias N. – Arregui L. M. – Gonzalez-Torralba J. – Jaren C.: 2012. Rheological parameters determination using Near Infrared technology in whole wheat grain. *Journal of Food Engineering*. 111. 115–121.

Başlar M. – Ertugay M. F.: 2011. Determination of protein and gluten quality-related parameters of wheat flour using near-infrared reflectance spectroscopy (NIRS). *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. 35. 139-144.

Büchmann N. B. – Josefsson H. – Cowe I. A.: 2001. Performance of European Artificial Neural Network (ANN) Calibrations for Moisture and Protein in Cereals Using the Danish Near-Infrared Transmission (NIT) Network. *Cereal Chemistry*. 78. 5: 572–577.

Cozzolino D. – Delucchi I. – Kholi M. – Vázquez D.: 2006. Use of near infrared reflectance to evaluate quality characteristics in whole-wheat grain. *Agricultura Técnica*. 66. 4: 370-375.

Delwiche S. R. – Graybosch R. A. – Peterson C.J.: 1998. Predicting protein composition, biochemical properties, and dough-handling properties of hard red winter wheat flour by near-infrared reflectance. *Cereal Chemistry*. 75. 4: 412–416.

Delwiche S. R. – Graybosch R. A.: 2003. Examination of Spectral Pretreatments for Partial Least-Squares Calibrations for Chemical and Physical Properties of Wheat. *Applied Spectroscopy*. 57. 12: 1517-1527.

Dobraczyk B. J. – Morgenstern M. P.: 2003. Rheology and breadmaking process. Review. *Journal of Cereal Science*. 38. 229-245.

Dowell F. E. – Maghirang E. B. – Xie F. – Lookhart G. L. – Pierce R. O. – Seabourn B. W. – Bean S. R. – Wilson J. D. – Chung O. K.: 2006. Predicting wheat quality characteristics and functionality using near-infrared spectroscopy. *Cereal Chemistry*. 83. 5: 529–536.

Faridi H. A. – Rasper V. F.: 1987. The Alveograph Handbook. American Association of Cereal Chemists, St. Paul, Minnesota, USA.

Gergely Sz.: 2005. Gabonák nyersanyag minősítése: közeli infravörös spektroszkópia Jegyzet, BME, Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék, Budapest.
www.muszeroldal.hu/measurenotes/gabonakNIR.pdf – hozzáférési dátum: 2015. május

Győri Z. – Győriné Mile I.: 1998. A búza minősége és minősítése. Mezőgazdasági Szaktudás Kiadó, Budapest.

Hrušková M. – Bednářová M. – Novotný F.: 2001. Wheat Flour Dough Rheological Characteristics Predicted by NIRSystems 6500. *Czech Journal Food Science*. 19. 6: 213–218.

Hrušková M. – Šmejda P.: 2003. Wheat Flour Dough Alveograph Characteristics Predicted by NIRSystems 6500. *Czech Journal Food Science*. 21. 1: 28–33.

Jirsa O. – Hrušková M. – Švec I.: 2008. Near-infrared prediction of milling and baking parameters of wheat varieties. *Journal of Food Engineering*. 87. 21–25.

Miralbes C.: 2003. Prediction chemical composition and alveograph parameters on wheat by near-infrared transmittance spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 51. 21: 6335–6339.

Miralbes C.: 2004. Quality control in the milling industry using near infrared transmittance spectroscopy. *Food Chemistry*. 88. 621–628.

Mutlu A. C. – Boyaci I. H. – Genis H. E. – Ozturk R. – Basaran-Akgul N. – Sanal T. – Evlice A. K.: 2011. Prediction of wheat quality parameters using near-infrared spectroscopy and artificial neural networks. *European Food Research and Technology*. 233. 267–274.

Nicolai B. M. – Beullens K. – Bobelyn E. – Peirs A. – Saeys W. – Theron K. I. – Lammertyn J.: 2007. Nondestructive measurement of fruit and vegetable quality by

means of NIR spectroscopy: A review. *Postharvest Biology and Technology*. 46. 99–118.

Rasper F. R. – Preston K. R.: 1991. The Extensigraph Handbook. American Association of Cereal Chemists, St Paul, Minnesota, USA.

Williams P. C. – Sobering D. C.: 1993. Comparison of commercial near infrared transmittance and reflectance instruments for analysis of whole grains and seeds. *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. 1. 25–32.

7. Publikációs jegyzék (A jelöltnek az értekezés témájában született publikációinak listája, a dolgozatban megadottak szerint)

Tudományos közlemény idegen nyelvű, hazai, lektorált folyóiratban:

Boros N. – Kónya É. – Győri Z.: 2013. Comparison of rheological characteristic of winter wheat cultivars determined by extenzograph and alveograph. Acta Alimentaria. 42. 338–348. IF

Tudományos közlemény magyar nyelvű, lektorált folyóiratban:

Kónya É. – Győri Z.: 2010. Új lehetőség a búza minőségi paramétereinek vizsgálatára közeli infravörös spektroszkópiával. Agrártudományi közlemények. 41. 65-69.

Kónya É. – Győri Z.: 2012. Búza reológiai tulajdonságok vizsgálata közeli infravörös spektroszkópiával. Agrártudományi közlemények. 50. 99-104.

Kónya É. – Kovács G. – Győri Z.: 2012. Búza minták közeli infravörös spektrumainak minőségi vizsgálata. Agrártudományi Közlemények. 48. 97-100.

Idegen nyelvű lektorált konferencia kiadvány:

Kónya É. – Kovács G. – Győri Z.: 2012. Examination of rheological properties of wheat samples by near infrared spectroscopy. [In: Lević J. (ed.), Proceedings of 6th Central European Congress on Food.] Novi Sad, Serbia, 582–586.

Idegen nyelvű nem lektorált konferencia kiadvány:

Boros N. – Kónya É. – Flórián S. – Győri Z.: 2010. The effect of climatic change on the rheological properties of winter wheat doughs. [In: Agrártudományi Közlemények Különszám 8th International Scientific Symposium on "Adaptation to climate change".] Debrecen, Magyarország. 96-100.

Nógrádi S. – Sipos P. – Kónya É. – Börjesson T. – Andrén H.: 2010. New application possibilities of the NIR-spectroscopy in the grain and bioethanol industries. LII. Georgikon Napok. Keszthely, Magyarország. 6-11. CD kiadvány.

Idegen nyelvű absztrakt:

Kónya É. – Győri Z.: 2010. Prediction of rheological properties of wheat samples by near-infrared spectroscopy. 9th European Young Cereal Scientists and Technologists Workshop. Budapest, Magyarország. Absztrakt. 39.

Kónya É. – Tarján Zs. – Boros N. – Győri Z.: 2011. Near-infrared spectroscopy for prediction of wheat rheological properties. 10th European Young Cereal Scientists and Technologists Workshop. Finnország, Helsinki. Absztrakt. CD kiadvány.

Magyar nyelvű absztrakt:

*Kónya É. – Boros N. – Győri Z.: 2015. Közeli infravörös spektroszkópia alkalmazása búza minták reológiai tulajdonságainak vizsgálatára. Magyar Táplálkozásstudományi Társaság és NAIK Élelmiszertudományi Kutatóintézet *Aktualitások a táplálkozásstudományi kutatásokban* c. V. PhD Konferencia. Budapest, Magyarország, Absztrakt. 22.*