

A NIR/NIT SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZERMINŐSÍTÉSBEN¹⁾

VÁRADI MÁRIA—TÓTH ÁRPÁD

Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Élelmiszeriparunk export temelésének fokozása, valamint az egészséges táplálkozás iránti igény szükségessé teszi élelmiszereink minőségének rendszeres ellenőrzését. A minőség értékelésén túl a minőségmeghatározás egyre növekvő fontosságot kap az automatikus folyamat- és gyártásirányítás megvalósításánál is. A technológiai folyamatok során a nyersanyagok, félkész- és késztermékek összetételének ellenőrzése lehetővé teszi a gazdaságos temelést és ugyanakkor biztosítja élelmiszereink minőségét.

Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy az élelmiszer- és agroanalitikában az utóbbi években előtérbe kerültek a fizikai módszerek. Ezek közül kiemelt jelentőségre tett szert a közeli infravörös diffúz reflexiós és transzmissziós technika, amelynek angol megnevezése (Near Infra-red Diffuse Reflectance/Transmittance Spectroscopy) alapján a NIR/NIT rövidítés használata terjedt el a gyakorlatban.

A NIR/NIT spektroszkópai lehetőséget ad az élelmiszeripari és mezőgazdasági termékek optikai tulajdonságainak mérése alapján a kémiai, esetleg biológiai minőségi jellemzők 1—2 perc alatt történő meghatározására. A technika legfontosabb jellemzői az alábbiak:

— roncsolásmentes módszer; nem igényel kémiai feltárással, roncsolással járó mintaelőkészítést,

— gyors; 1—2 perc alatt egyidejűleg több összetevő (pl. fehérje, nedvesség, olaj/zsír, keményítő, rost stb.) meghatározható alkalmazásával,

— gazdaságos és környezetkímélő,

— reprodukálhatósága jobb, mint a hagyományos kémiai módszereké,

— pontossága a kalibráló kémiai módszerektől függ.

Jelen közleményben a NIR/NIT spektroszkópia legfontosabb mérés technikai alapjait kívánjuk bemutatni, összehasonlítjuk más analitikai módszerekkel és végül áttekintést adunk a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben az elmúlt években folytatott NIR/NIT kutatásokról.

A NIR/NIT technika mérési elve

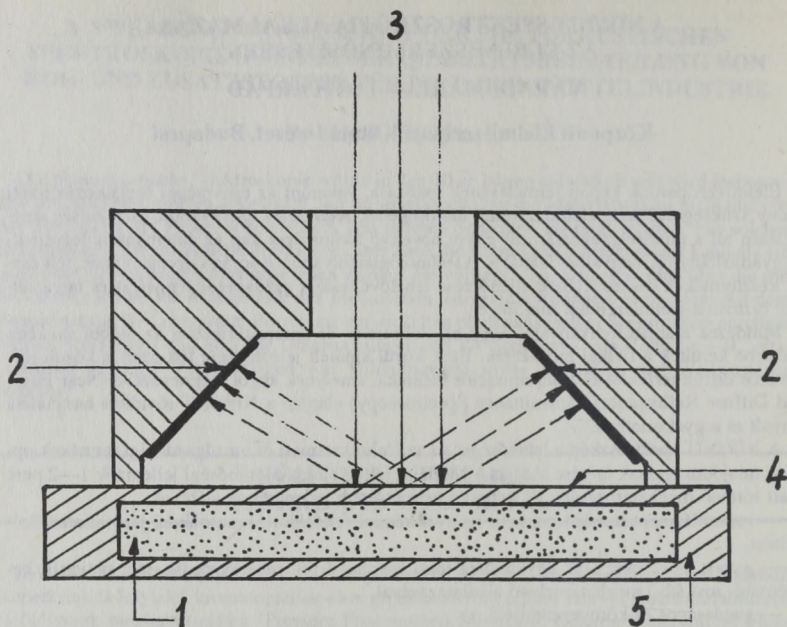
Mivel az élelmiszerösszetevők jelentős részének abszorpciós csúcsa a 850—2500 nm közötti közeli infravörös spektrális tartományban van, így ez a tartomány különösképpen alkalmasnak bizonyul élelmiszertermékek összetételének meghatározására. A vizsgálandó anyagot közeli infravörös fénnel megvilágítva a reflektált/transzmittált fény intenzitás változása és a minta beltartalmi értékei között megállapítható korreláció az összetételi adatok gyors meghatározására ad lehetőséget.

A kétféle technika mérési elrendezésének elvi bloksémáját Norris nyomán (1) az 1. és 2. ábra mutatja.

A reflexiós technika esetében a monokromatikus fénnel megvilágított etalon (közel ideálisan reflektáló anyag), illetve minta felületéről diffúzan reflektált fényt a gömbszimmetrikusan elhelyezett detektorok érzékelik. A mérésekhez a mintát megfelelő szemcseméretűre szükséges őrölni, ezáltal biztosítva a diffúz reflexióhoz szükséges felületet.

Az analitikailag hasznosítható információt tehát a minta felületéről, mindössze néhány tized milliméter felületi rétegről kapjuk.

¹⁾ Az ÉKB Élelmiszeralitikai Munkabizottságnak Spektroszkópiás Ankétján 1989. november 9-én Szegeden elhangzott előadás alapján átdolgozott kézirat



1. ábra

A transzmissziós méréstechnika alkalmazásával nagyobb energiájú fénysugár alkalmazásával az etalonon (pl. levegő), illetve a mintán áteső fényt mérik. Az analitikai jelképzésben így a minta kb. 1—2 cm rétegvastagsága vesz részt, a mérés a minta örökletlen állapotában (pl. gabonák esetén) egész szemből történik.

Az élelmiszerek legnagyobb részének transzmissziós vagy reflexiós spektruma komplex az abszorpciós sávok átfedése és az abszorpciós csúcsok elmosodottsága következtében. Így a komponensek százalékos arányának meghatározásához különféle matematikai módszereket kell alkalmazni, az eredeti spektrumok transzformáltjait képezve. A leggyakrabban alkalmazott lineáris egyenlet a következő:

$$\% = K_0 + K_1 T[O_1] + \dots + K_n T[O_n]$$

ahol

% — a mérendő komponens koncentrációja

$K_0, K_1 \dots K_n$ — regressziós együtthatók

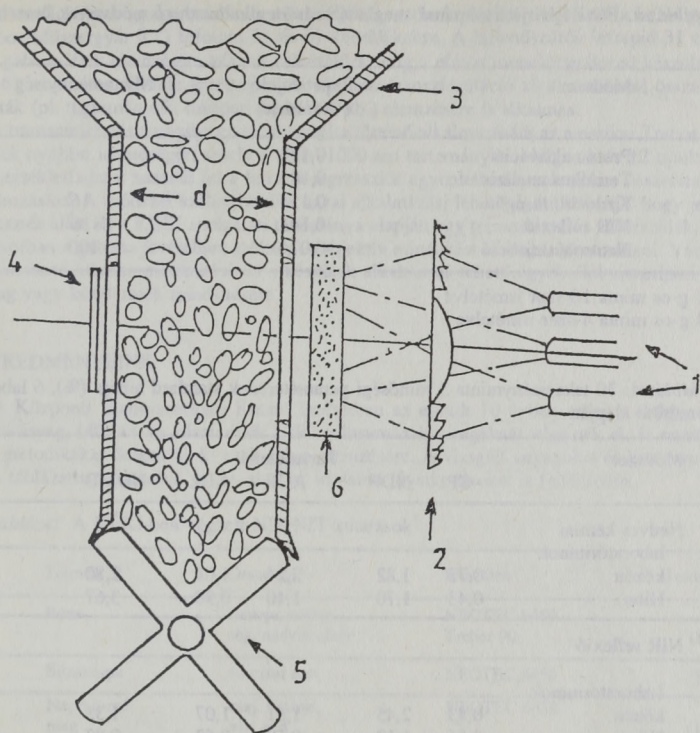
T — az alkalmazott matematikai transzformáció

O — az adott hullámhosszon mért optikai jel

1...n — karakterisztikus hullámhosszak

A konstansok meghatározása regresszióanalízissel történik, amelyhez 50—80 mintából álló halmazt célszerű felhasználni. A megfelelő minőségű és mennyiségű kalibráló minta összegyűjtése sok esetben jelent nehézséget a módszer gyakorlati bevezetésénél.

A különféle matematikai transzformációk közül célszerű kiemelni az optikai jel negatív lo-



2. ábra

garitmusát, mint alaptranszformációt, valamint az első, illetve második derivált képzését, mint a legtöbbször alkalmazott transzformációkat.

A NIR/NIT technika összehasonlítása más analitikai módszerekkel

Az USDA (Amerikai Mezőgazdasági Minisztérium) Beltsville-i Kutató Intézetében Norris és munkatársai (2) által a 70-es években kidolgozott NIR/NIT technika alkalmazása egyre szélesebb körben terjedt el az élelmiszeripari és mezőgazdasági laboratóriumokban az utóbbi években. A különféle alkalmazási lehetőségekről számos összefoglaló közlemény (3, 4, 5), konferencia kiadvány (6) jelent meg. Williams és Norris 1987-ben kiadott összefoglaló műve (1) az elméleti alapok ismertetése mellett foglalkozik a különféle berendezésekkel, alkalmazási területekkel és mintegy 312 anyag NIR spektrumát tartalmazza.

A szerzők (1) a NIR technikát reprodukálhatóság vonatkozásában összehasonlították más analitikai módszerekkel búza fehérjetartalmának mérése során. Az eredményeket az 1. táblázat mutatja. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy mindössze a neutron aktivációs módszer biztosít a NIR spektroszkópiánál jobb reprodukciós értékeket. A mintamennyiség hatása

1. táblázat: Búza fehérjetartalmának meghatározására alkalmazható módszerek összehasonlítása

Módszer	Reprodukció (% fehérje)	Mintamennyiség (g)
Proton aktiváció	0,189	1
Termikus analízis	0,185	1
Kjeldahl nitrogén	0,154	16 ^a
NIR reflexió	0,141	16 ^b
Neutron aktiváció	0,074	100

^a 1 g-os minta 16-szor ismételve

^b 4 g-os minta 4-szer ismételve

2. táblázat: 30 takarmányminta 5 minőségi paraméterének standard hibája (%), 6 laboratórium mérése alapján

Módszer	Paraméterek				
	CP	NDF	ADF	ADL	NDMD
Nedves kémiai laboratóriumok között	0,75	1,82	2,24	1,01	2,80
Hiba	0,43	1,70	1,40	0,90	3,67
NIR reflexió					
Laboratóriumok között	0,83	2,45	1,81	1,07	1,33
Hiba	0,56	1,12	0,60	0,63	0,83

CP — nyers fehérje, NDF — neutrális detergens rost, ADF — sav detergens rost, ADL — sav detergens lignin, NDMD — in-vitro emészthetőség

is látható a táblázatból. A reprezentatív mintavétel szempontjából a nagyobb mintamennyiség kedvezőbb, s ez a mérések reprodukciójának javulásában is megmutatkozik.

Templeton és munkatársai (7) takarmányminták minőségi paramétereinek 6 laboratórium által meghatározott adatait hasonlították össze, eredményeiket a 2. táblázat foglalja össze. Az adatok azt mutatják, hogy az eredmények összevethetők, sőt az emészthető szárazanyag esetében a NIR technikával lényegesen kisebb hiba érhető el, mint a nedves kémiai eljárásokkal.

BERENDEZÉSEK

A Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben a kutatások a NEOTEC 6450 típusú kutató műszerrel folynak. A készülék a 250—2500 nm közötti hullámhossz tartományban működik. Ez a tartomány két monokromátor között oszlik meg, amelyek mindegyike két tartományban bizonyos átfedéssel dolgozik. A műszer felvehet és tárolhat 700 vagy 1400 hatjegyű transzmissziós vagy reflexiós adatot tartalmazó spektrumot minden 400 msec-ban, amelyből különféle programcsomagok segítségével az összetételi adatok számolhatók.

Az eredmények gyakorlati bevezetése céljából eredményeinket adaptáltuk a hazai gyártású (Labor Műszergyár RT) Infrapid 31 és 61 készülékekre. A billenőszűrős Infrapid 31 elsősorban gabonafélék elemzésére készült célkészülék, míg a rácsos monokromátorral készült Infrapid 61 analízátor, 10-féle lehetséges matematikai transzformáció alkalmazásával összetett minták (pl. takarmányok, húspari termékek stb.) elemzésére is alkalmas.

A transzmissziós technika gyors, rutincélra történő alkalmazására az amerikai Trebor 90 készülék nyújtott lehetőséget, amely a 850—1050 nm tartományban dolgozik és 12 optikai és 2 hőmérséklet adatot használ fel a lineáris regressziós egyenletben a százalékos összetétel meghatározására. A módszer szélesebbkörű hazai alkalmazási lehetőségét biztosítja, hogy jelenleg fejlesztés alatt áll a KÉKI szolgálati találmánya alapján egy transzmissziós célkészülék, amely elsősorban a gabona átvételhez szükséges objektív minősítést kívánja előmozdítani. Várhatóan a mintatartó küvetta módosításával a készülék alkalmassá tehető egyéb élelmiszeripari nyersanyag vagy késztermék minősítésére.

EREDMÉNYEINK

A Központi Élelmiszeripari Kutató Intézetben az elmúlt 10 évben számos élelmiszeripari nyersanyag, félkész- és késztermék NIR spektrumának vizsgálatát végezték el, és ennek alapján metodikákat dolgoztak ki ezek gyors elemzésére. A vizsgált anyagokat és komponenseket a 3. táblázatban foglaltuk össze, ahol az irodalmi hivatkozásokat is feltüntettük.

3. táblázat: A KÉKI-ben végzett NIR/NIT kutatások

Termék	Összetevő	Készülék	Irodalom
Búza	fehérje, nedves-ség, nedves síkér	NEOTEC 6450 Trebor 90	(8)
Búzakorpa	étkezési rost	NEOTEC 6450	(9)
Napraforgó mag	olaj, fehérje, víz, rost	NEOTEC 6450	(10)
Tészta- termékek	tojástart., zsír, fehérje, víz	NEOTEC 6450	(11) (12)
Nyershúsok	fehérje, víz, zsír	NEOTEC 6450 Infrapid 61	(13, 14)
Vörösarú- pép	fehérje, víz, zsír	NEOTEC 6450 Infrapid 61	(15)
Csonthéjas gyümölcsök	érettség	NEOTEC 6450	(16, 17)
Csillagfürt	aminosavak	NEOTEC 6450	(18)
Kakaópor	zsír, fehérje, szénhidrát	NEOTEC 6450	(19)
Húsliszt	fehérje, zsír	NEOTEC 6450 Infrapid 61	(20)
Vaj, margarin	víz	NEOTEC 6450	

Termék	Összetevő	Készülék	Irodalom
Kávé (őrölt)	víz	NEOTEC 6450 Infrapid	—
Bors, fűszer- paprika	víz	NEOTEC 6450	—
Dohány	víz, alkaloid, redukáló cukor, fehérje	NEOTEC 6450	—
Bor	alkohol, extrakt, cukor, titrálha- tósav	NEOTEC 6450	(21, 22)
Tej	fehérje, zsír	NEOTEC 6450	—

A táblázatban felsorolt módszerek közül elsősorban a gabonafélék, olajosmagvak, nyershúsok és húsipari termékek mérése terjedt el a gyakorlatban.

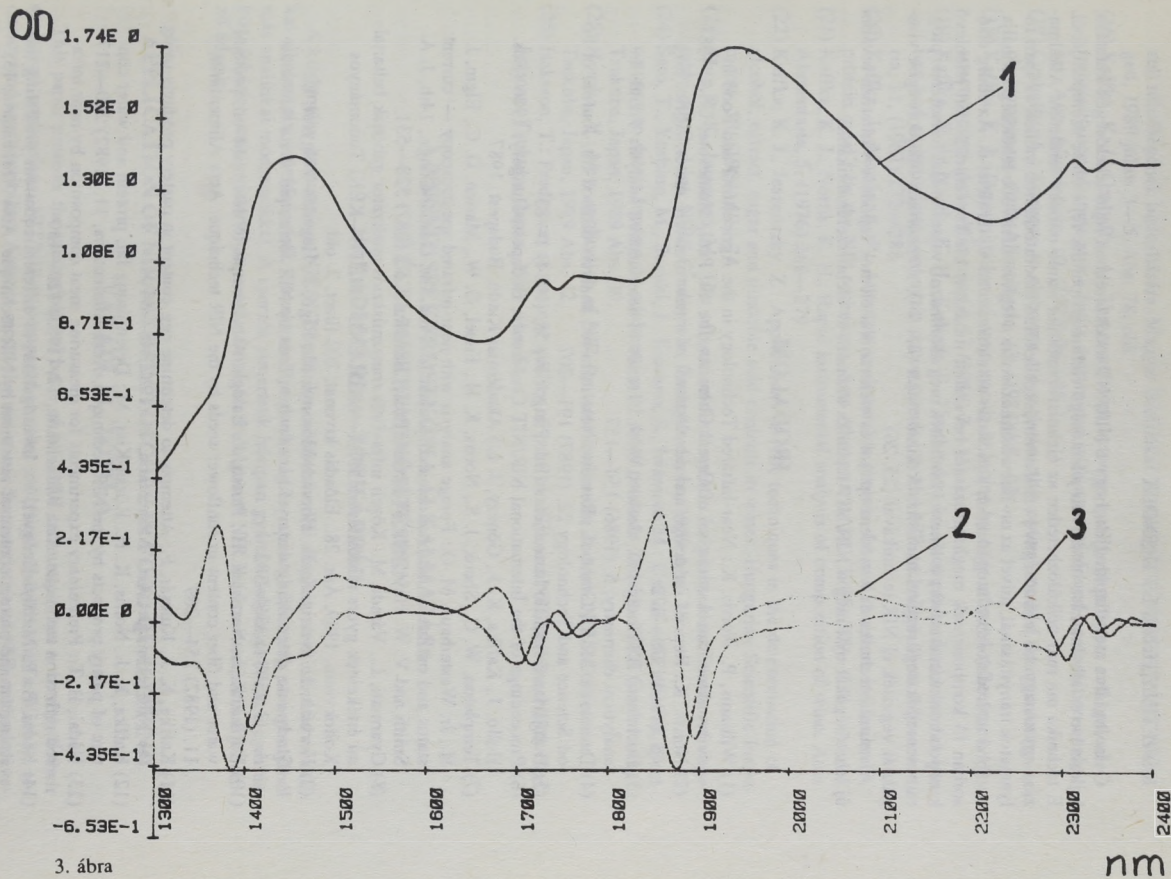
Példaként a 4. táblázatban bemutatjuk legújabb mérési eredményeinket, vörösáru gyártása

4. táblázat: Húspép mérésének statisztikai jellemzői

Össze- tevé	Méréstart. (%)	Matemat. transzf.	Kalibráció		Ellenőrzés	
			R	SEC (%)	R	SEP (%)
Zsír	8,8—19,4	OD	0,968	0,575	0,977	0,503
		D20D	0,974	0,524	0,978	0,483
Víz	67,4—77,8	OD	0,976	0,467	0,989	0,452
		D20D	0,986	0,356	0,987	0,396
Fehérje	8,8—12,8	OD	0,803	0,500	0,752	0,641
		D20D	0,903	0,359	0,902	0,450

R — korrelációs együttható
SEC (%) — Kalibráció hibája
SEP (%) — Ellenőrzés hibája
OD — Optikai denzitás
D20D — Második derivált

során a kutterozás után húspép beltartalmi értékeire NIR technikával nyert statisztikai jellemzőket. A táblázat alapján megállapítható, hogy a NIR technika lehetőséget ad nemcsak a nyersanyag osztálybasorolásra, hanem a gyártásközi gyors minőségellenőrzésre is. A táblázatban feltüntetettük a matematikai transzformáció hatását, ennek szemléltetésére a 3. ábra az alapspektrumot és első, valamint második deriváltját mutatja be. Látható, hogy a burkológörbe jellegű alapspektrumhoz képest az első és második derivált esetén sokkal élesebb csúcsok adódtak a karakterisztikus hullámhossz értékeknél.



3. ábra

nm

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a NIR/NIT módszerekben rejlő lehetőségek kutatása, fejlesztése és alkalmazása rendkívüli jelentőségű élelmiszeriparunk fejlesztése szempontjából. E technika ma már nélkülözhetetlen az élelmiszeranalitika szinte minden területén. Alkalmazása egyre nagyobb jelentőségűvé válik a minőségellenőrző laboratóriumok mellett az ipari folyamatok irányításánál, mivel az on-line alkalmazásokra a legkézenfekvőbb lehetőséget kínálja, továbbá az irodalomban megjelennek a módszer alkalmazásának új területei is. Az eddig elsősorban fő komponensek meghatározására bevezetett módszert kis koncentrációban jelenlevő komponensek kimutatására is sikerrel kísérelték meg alkalmazni, valamint alakfelismerési programcsomagok segítségével hamisítások kimutatását (23, 24), szenzorikus tulajdonságok vizsgálatát végezték el NIR technikával (25, 26).

A számítástechnika és a modern optikai és elektronikai elemek fejlődése várhatóan további új lehetőségeket nyit meg a NIR/NIT technika számára az élelmiszeranalitikában.

IRODALOM

- (1) Williams, P., Norris, K.: Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industry American Association of Cereal Chemists, Inc. St. Paul, Minnesota, USA, 1987
- (2) Norris, K.: Reports on design and development of a new moisture meter. Agric. Eng. 45, (1964) 370—372
- (3) Buchanan, B., Honigs, D., Seattle, W. A.: Trends in near-infrared analysis Trends in analytical chemistry, 5, (1986) 154—157
- (4) Davies, A. M. C., Grant, A.: Review: Near infra-red analysis of food Int. Journal of Food Science and Technology 22, (1987) 191—207
- (5) Hungarian Scientific Instruments (Ed. Pungor E.) 58, (1984) 1—83
- (6) Proceedings of the International NIR/NIT Conference, Budapest, Hungary, 1986 (Eds. Holló, J., Kaffka, K. J., Gönczy, J. L.) Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987
- (7) Templeton, W. C., Shenk, J. S., Norris, K. H., Fissel, G. W., Marten, G. C., Elgin, J. H., Jr, Westerhaus, M. O.: Forage analysis with near-infrared spectroscopy — current status and outline of national research project In: Proc. Int. Grassl. Congr., 14th, J. A. Smith and V. W. Hays, eds. Westview Press, Boulder. Co. (1987) 528—531
- (8) Gyarmati, L., Váradi, M.: Közeli infravörös transzmissziós analizátor gabonák beltartalmi értékeinek gyors minősítésére MTA—MÉM ÉKB—MÉTE—KÉKI Tudományos Kollokvium, 1989. Ápr. 28., Előadás kivonat, 202 füzet, 2. old.
- (9) Horváth, L., Norris, K. H., Horváth-Mosonyi, M., Rigó, J., Hegedűs-Völgyesi, E.: Study into determining dietary fiber of wheat bran by NIR technique. Acta Alimentaria, 13, (1984) 356—382
- (10) Kaffka, K. J., Norris, K. H., Perédi, J., Balogh, A.: Attempts to determine oil, protein, water and fiber content in sunflower seeds by the NIR technique. Acta Alimentaria, 11, (1982) 254—269
- (11) Kaffka, K. J., Kulcsár, F.: Attempts to determine egg content in pastery products using the NIR technique. Acta Alimentaria, 11 (1982) 48—64
- (12) Kaffka, K. J., Norris, K. H., Rózsa-Kiss, M.: Determining fat, protein and water content of pastry products by the NIR technique, Acta Alimentaria, 11, (1982) 200—217
- (13) Náday, B. T.: Preliminary experiments for measuring meat composition by near infrared reflection technique. Acta Alimentaria, 12, (1983) 120—130
- (14) Náday, B. T., Mihályi-Kengyel, V.: Investigations of different equations predicting moisture, fat and protein content of raw meat by NIR-technique. Acta Alimentaria, 13, (1984) 344—353
- (15) Adányiné Kisbocskói, N., Váradi, M.: NIR technika alkalmazása a húsiparban vörösa-

ruk minőségének biztosítására. Magyar Biofizikai Társaság XV. Vándorgyűlése, Szeged, 1989 július 3—5, Abs. 78. old.

- (16) Kaffka, K. J., Czabaffy, A.: The correlation between quality parameters and optical transmittance of some stone fruits determined with a near-infrared composition analyzer. *Acta Alimentaria*, 10, (1981) 76—85
- (17) Czabaffy, A.: Attempts to elaborate a non-destructive optical method for measuring cherryripeness. *Acta Alimentaria*, 13, (1984) 84—95
- (18) Kaffka, K. J.: Determination of amino acids in lupine by near infrared reflectance spectroscopy. *Acta Alimentaria*, 17 (1988) 3—11
- (19) Kaffka, K. J., Norris, K. H., Kulcsár, F., Draskovics, I.: Attempts to determine fat, protein and carbohydrate content in cocoa powder by the NIR technique. *Acta Alimentaria*, 11, (1982) 272—288
- (20) Kaffka, J., Martin, A. P.: Attempts to determine protein, fat and moisture in „animal protein meal” by the NIR technique. *Acta Alimentaria*, 14, (1985) 309—318
- (21) Kaffka, K. J., Norris, K. H.: Rapid instrumental analysis of composition of wine. *Acta Alimentaria*, 5, (1976) 268—279
- (22) Kaffka, K. J., Jeszenszky, Z.: Applications of NIR techniques in the determination of alcohol, extract, sugar and titratable acid contents in wines. *Hungarian Scientific Instruments*, 58, (1984) 69—74
- (23) Cho, R. K., Iwamoto, M.: Use of near infrared spectra for purity identification of vegetable oils 2nd Int. NIRS Conference, Tsukuba, Japan, 1989 Abs. 38
- (24) Sato, T., Yoshino, M., Suzuki, J., Kawano, S., Iwamoto M.: Use of near infrared spectroscopy to detect foreign fat adulteration of dairy products 2nd Int. NIRS Conference, Tsukuba, Japan, 1989 Abs. 39.
- (25) Hosaka, Y.: New application of NIR for taste evaluation 2nd Int. NIRS Conference, Tsukuba, Japan, 1989 Abs. 42.
- (26) Isaksson, T.: Prediction of sensory quality of peas by NIR and NIT 2nd Int. NIRS Conference, Tsukuba, Japan, 1989 Abs. 54.

A NIR/NIT SPEKTROSKÓPIA ALKALMAZÁSA AZ ÉLELMISZERMINŐSÍTÉSBEN

VÁRADI MÁRIA—TÓTH ÁRPÁD

A közlemény bemutatja a NIR/NIT technika mérés technikai alapjait, áttekintést ad analitikai alkalmazási lehetőségeiről, összehasonlítja pontosság és reprodukálhatóság szempontjából más analitikai módszerekkel. A szerzők ismertetik húsipari gyártási folyamat során a gyártás-közi fehérje-, zsír-, víztartalom meghatározására kidolgozott NIR módszer statisztikai jellemző adatait.

APPLICATION OF NIR/NIT SPECTROSCOPY IN FOOD QUALIFYING

VÁRADI, M., TÓTH, A.

This paper presents the methodological basis of NIT/NIR technics, gives a survey of their analytical applications. NIT/NIR is compared to other analytical methods with a view to accuracy and reproducibility. Authors report the statistical characteristics of NIR method developed for the determination of protein, fat and water content in intermediate products of a technological process in meat industry.

ПРИМЕНЕНИЕ NIT/NIR СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПРОДУКТОВ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

М. Варади, А. Тот

В статье излагаются основы техники измерения NIT/NIR дано обозрение о возможностях аналитического применения и приведено сравнение с другими аналитическими методами с точки зрения точности и воспроизводимости.

Авторы дают сообщение о характерных статистических данных разработанного NIR метода для определения содержаний белка, жира и воды в продуктах, полученных в межпроизводственном процессе в мясной промышленности.

ANWENDUNG DER NIR/NIT SPEKTROSKOPIE FÜR DIE QUALITÄTSMESSUNG VON LEBENSMITTELEN

VÁRADI, M. UND TÓTH, Á.

Im vorliegenden Artikel werden die meßtechnischen Grundlagen der NIR/NIT Technik dargestellt und die analytischen Anwendungsmöglichkeiten erläutert. Die entsprechenden Methoden werden hinsichtlich Richtigkeit und Reproduzierbarkeit mit anderen analytischen Verfahren verglichen. Die Verfasser geben die statistischen Kennzahlen der für die Bestimmung des Eiweiß-, Fett- und Wassergehaltes von Fleischprodukten ausgearbeiteten NIR-Methode während des Produktionsprozesses in der Fleischindustrie an.

KÜLFÖLDI LAPSZEMLE SZERKESZTI: MOLNÁR PÁL

MAIER, H. G.: Szabványos eljárások kávé víztartalmának meghatározására (Standardmethoden zur Bestimmung von Wasser im Kaffee)

Deutsche Lebensmittel—Rundschau 85 (1989) 3, 69—72.

A nyers-, a pörkölt- és az oldható kávé víztartalmának megbízható meghatározása a minőségmegőrzés feltételei ill. az értékes összetevők szárazanyagra történő átszámítása szempontjából jelentős. A meghatározás nehézségei már a nyers ill. a pörkölt kávé őrlésekor jelentkezhetnek, amit előszáritással célszerű kiküszöbölni, vagy lényegesen csökkenteni (az új szabvány ennek előírására nem tér ki!). Az egyértelmű meghatározást korlátozza.

— száritás esetén az egyéb illó összetevők távozása ill. a vizet termelő kémiai folyamatok bekövetkezése;

— titráláskor a környezetből történő vízfelvétel ill. a nem kívánatos kémiai folyamatok az extrakció során.

Számos száritásos és extrakciós eljárás körvizsgálata és bírálata alapján ismerteti a pörkölt kávé víztartalmának meghatározására kidolgozott DIN 10772 előírását, amely 9 laboratórium körvizsgálata alapján bizonyult megbízhatónak.

Az eljárás az üvegeszközök és az oldószer gondos előkészítése, vakpróba és a Karl—Fischer reagens ismétléses meghatározása után, az őrlött kávé visszafolyósos hűtésű extrakcióját követően coulometriás végpontjelzést alkalmaz.

Szarvas T.
(Budapest)