

Stanovenie sušiny a tuku v kukurici pomocou Infrapidu 61

TERÉZIA ŠINKOVÁ – EVA PASTIEROVÁ – MILAN KOVÁČ

Súhrn. Overovala sa možnosť využitia prístroja Infrapid 61 (Labor MIM, Budapest) na stanovenie sušiny a tuku v kukurici, v záujme čoho bolo potrebné vopred zistiť optimálne vlnové dĺžky na meranie a spôsob matematického spracovania optických údajov. Optimalizácia sa robila vyhodnocovaním korelácií medzi klasickými údajmi a optickými signálmi v závislosti od zloženia materiálu, ktorý sa postupne fortifikoval sledovanými zložkami. S využitím optimalizovaných podmienok sa merali série kalibračných vzoriek so známym obsahom sušiny a tuku a údaje sa podrobili opakovanej lineárnej regresii, na základe čoho sa vyhodnotili funkčné závislosti pre NIR stanovenie sušiny a tuku v kukurici. Podľa vypracovanej metódy možno stanoviť sušinu v kukurici so štandardnou odchýlkou výsledkov $s_x = 1,83$ (g · kg⁻¹). Stanovenie tuku v kukurici je len orientačné v dôsledku úzkeho rozsahu výskytu parametra v materiáli.

K progresívnym metódam, ktoré postupne nachádzajú svoje stále miesto v poľnohospodárskej a potravinárskej analýze, patrí blízka infračervená difúžno-reflexná spektroskopia. Ide o nedeštruktívnu metódu, využívajúcu koreláciu medzi obsahom zložiek vo vzorke stanoveným klasickou metódou a analýzou spektra po difúznom odraze energie od povrchu vzorky v blízkej infračervenej oblasti. Na tomto princípe pracuje už veľa prístrojov v zahraničí [1].

Vývoj v tejto analytickej oblasti smeruje k odstráneniu technických nedostatkov v záujme zvýšenia spoľahlivosti výsledkov (nehomogenita materiálu, vplyv prostredia, v ktorom prístroj pracuje, a pod.). Tieto problémy rieši napríklad prístroj Instalab 610 fy Dickey-John Corp., ktorý je vhodný nielen do laboratórií, ale priamo na zapojenie do výrobných liniek. Rotujúca vzorkovnica eliminuje problémy vyplývajúce z nehomogenity materiálu a citlivosť detektora je tu zvýšená jeho termoelektrickým chladením, pričom je optická jednotka vzduchotesne uzavretá [2].

Ing. Terézia Šinková, CSc., Ing. Eva Pastierová, Ing. Milan Kováč, CSc., Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

Najmodernejšie v tomto smere sú prístroje s Fourierovou transformáciou a Michelsonovým interferometrom adaptovaným na spektroskopické účely [3]. V porovnaní s doterajšími analyzátormi majú podstatne rozšírený merací rozsah, a to od blízkej infračervenej oblasti (1000 nm) cez strednú, až do ďalekej infračervenej oblasti (300 000 nm). Optický signál sa meria a spracúva súčasne pre všetky vlnové dĺžky. Výhodou je rýchlosť, ale najmä flexibilita pri kalibrácii postupom opakovanej lineárnej regresie, ktorá v porovnaní s princípom predchádzajúcej generácie NIR prístrojov nevyžaduje kalibráciu danej zložky osobitne pre rozličné typy materiálov. Po kalibrácii a vhodnom naprogramovaní práce prístroj zmeria a vyhodnotí obsah zložiek vo vzorke v zlomku sekundy.

Zosilnenie optických signálov až na 1000-násobok umožňuje sledovať nielen zloženie materiálov, ale i dynamiku chemických reakcií, katalytických procesov a niektorých biochemických procesov na povrchoch neporušených materiálov „in situ“. V budúcnosti sa očakáva ďalší exponenciálny nárast možností difúžno-reflexnej spektroskopie v blízkej infračervenej oblasti [4].

Experimentálna časť

V nadväznosti na požiadavku Slovenských škrobární Trnava sme skúmali možnosť rýchleho stanovenia sušiny a tuku v kukurici NIR metódou pomocou Infrapidu 61.

Použili sme kalibračný súbor 35 vzoriek kukurice. Tieto vzorky reprezentovali celý rozsah z hľadiska stanovenia uvedených parametrov s pomerne rovnomerným rozložením v rámci rozsahu, čo je významná požiadavka kalibrácie. V každej vzorke sme paralelne stanovili sušinu a tuk 3- až 5-krát, aby sme získali čo najpresnejšie hodnoty. Sušinu sme stanovili gravimetricky pri 105 °C, tuk extrakčne petroléterom pomocou prístroja Soxtec fy Tecator.

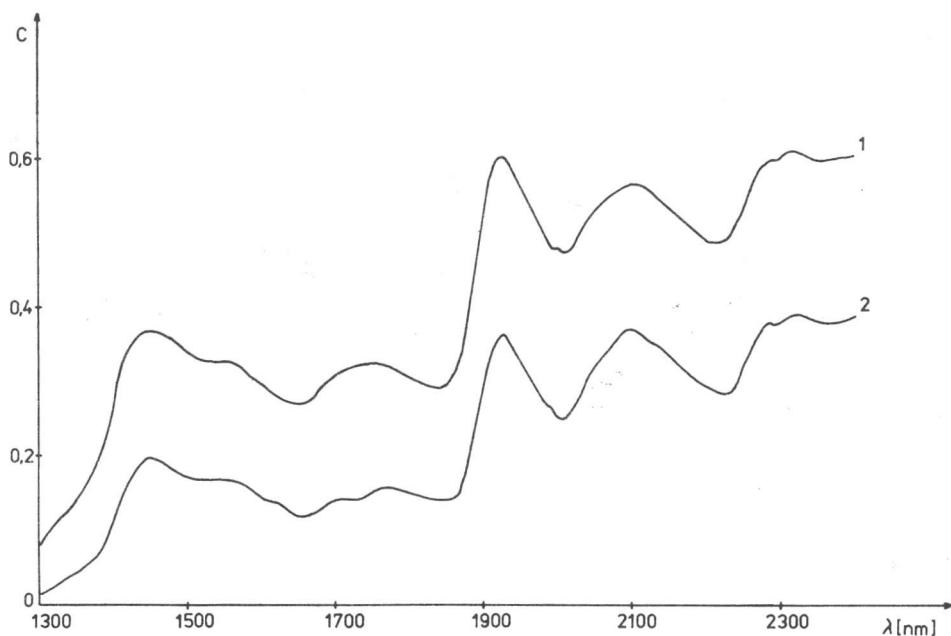
V dôkladne zhomogenizovaných vzorkách sme merali ich spektrálne charakteristiky na prístroji Infrapid 61 (výrobca Labor MIM Budapest) v rozsahu od 1300 do 2400 nm, reprezentované výtlačou vlnových dĺžok a priradených údajov spracovaných podľa naprogramovaného spôsobu matematického spracovania spektra.

Ďalšie práce spočívali v optimalizovaní podmienok meraní a matematického spracovania spektier s cieľom určiť čo najvhodnejšie podmienky pre NIR analýzy uvedených zložiek v kukurici.

Výsledky a diskusia

Prístroj Infracid 61 má široké technické možnosti, v porovnaní s inými podobnými prístrojmi nemá však fixne nastavené podmienky pre určité analýzy, ani firma nedodáva aplikačné návody.

Hlavným problémom pri vývoji metód pre Infracid 61 je zistiť vhodné vlnové dĺžky na meranie obsahu jednotlivých zložiek a určiť spôsob ich matematického spracovania jedným z 10 ľubovoľných postupov tak, aby získané údaje čo najlepšie korelovali s údajmi o obsahu zložiek stanovenými klasicky. Pre jeden stanovovaný parameter možno využiť údaje namerané pri jednej alebo viacerých vlnových dĺžkach. NIR spektrá sú málo charakteristické a píky široko rozťahnuté. Priebeh spektier rozličných vzoriek je podobný (ako vidieť na obr. 1, ktorý znázorňuje spektrá škrobu a kukurice), preto je ich vyhodnotenie problematické.



Obr. 1. NIR spektrá kukurice (1) a kukuričného škrobu (2) získané na Infracide 61 pri spracúvaní optických signálov (C) podľa programu MATH 1.

Fig. 1. NIR spectra of maize (1) and maize starch (2) obtained on Infracid 61 by processing the optical signals according to the MATH 1 program.

Pri optimalizácii postupu sme pracovali takto: Po dodaní základných meračích parametrov do prístroja (číslo kanála, druh požadovanej matematickej transformácie spektra, rozsah vlnových dĺžok merania spektra, intervaly medzi vlnovými dĺžkami a výtlačný formát) sa vzorkovnice postupne zasúvali do prístroja a merali sa ich spektrá oproti štandardnej reflexnej doštičke v celom rozsahu vlnových dĺžok s intervalmi 1 nm. Výtlač spektier sme znázornili graficky a grafický priebeh spektier sme porovnávali s klasicky stanovenými obsahmi sušiny a tuku vo vzorkách. Vhodné vlnové dĺžky pre sušinu v danom materiáli sa zistili porovnávaním vzoriek s najnižšími a najvyššími obsahmi sušiny (voda sa v NIR spektre prejavuje najvýraznejšie). V prípade tuku, ktorý sa v kukurici vyskytuje vo veľmi malých množstvách, bolo potrebné klasickým postupom vyextrahovaný tuk využiť na fortifikáciu niektorých vzoriek, čím sa získali extrémne obsahy tuku vo vzorkách. Spektrálne charakteristiky týchto vzoriek sa využili na určenie optimálnych vlnových dĺžok na stanovenie tuku; do súboru kalibračných vzoriek sme ich nezahrnuli, keďže vysoko prekračovali rozsah predpokladaného výskytu sledovaného parametra. Využívajúc široké technické možnosti prístroja, overili sme závislosť spektrálnych čiar od zloženia materiálu pri viacerých spôsoboch matematického spracovania optických signálov. Pri optimalizácii vlnových dĺžok sme vyhodnocovali korelácie medzi priebehom zmien klasicky nameraných údajov a optických údajov.

NIR je nepriama metóda, z čoho vyplýva, že spoľahlivosť kalibrácie limituje spoľahlivosť výsledkov klasických analýz použitých pri kalibrácii. Keďže signály v blízkej infračervenej oblasti nie sú priamymi prejavmi energetických zmien v ožiarenej vzorke, ale iba ich slabými ozvami, prejavujú sa i ďalšie rušivé vplyvy na výsledky získané optickým meraním, čo je v podstate podobné i pri iných typoch NIR prístrojov. Prístroj Infrapid 61 má vlastný program kontroly akosti kalibrácie prostredníctvom štatistických testov, poukazujúcich na rovnomernosť koncentračného rozdelenia kalibračných vzoriek (FM), odľahlé výsledky, štandardnú odchýlku kalibrácie (SEC), štandardnú odchýlku NIR metódy (SEP), ktorá by sa nemala podstatne líšiť od SEC, a test poskytujúci informáciu o závažnosti podielu jednotlivých párov vlnových dĺžok na meraní danej zložky (T).

Namerané údaje sme podrobili opakovanej lineárnej regresii. Závislosť medzi optickým signálom a koncentraciou zložky vo vzorke vyjadruje funkcia

$$\text{obsah zložky} = K_0 + K_1 C_1 + K_2 C_2 + \dots + K_6 C_6,$$

kde C_1 až C_6 sú relatívne intenzity optického signálu namerané na prístroji v porovnaní s reflexnou štandardnou doštičkou a K_0 až K_6 sú regresné koeficienty závislé od vlnových dĺžok, použitej matematickej transformácie a charakteru vzorky.

Vybavenie prístroja umožňuje využiť na stanovenie jednej zložky vzorky optické signály pri jednej až šiestich vlnových dĺžkach [5].

Na meranie sledovaných parametrov kukurice sa ukázalo vhodné matematické spracovanie podľa funkcie

$$OD(\lambda) = \log \frac{1}{R(\lambda)},$$

kde R je reflektancia, λ – vlnová dĺžka.

Meranie pri jednej vlnovej dĺžke poskytuje pomerne nízku koreláciu medzi klasickým postupom a postupom NIR. Ak sa využije viac vlnových dĺžok, spoľahlivosť metódy vzrastá.

V tabuľke 1 sú výsledky kalibrácie prístroja na obsah sušiny v kukurici ako príklad zlepšenia spoľahlivosti s využitím viacerých vlnových dĺžok. Kým pri vlnovej dĺžke 1750 nm a uvedenom matematickom spôsobe vyhodnotenia spektier bola korelácia $r = 0,506$, s využitím spektrálnych údajov nameraných pri troch vlnových dĺžkach až 0,926. Z tohto názorného príkladu vidieť, že spoľahlivosť výsledkov NIR analýz vzrastá priamoúmerne s počtom regresných koeficientov použitých na vyhodnotenie obsahu zložky.

T a b u ľ k a 1. Výsledky kalibrácie Infrapidu 61 na stanovenie sušiny v kukurici a využitím NIR meraní pri jednej, dvoch a troch vlnových dĺžkach

T a b l e 1. Results of the calibration of Infrapid 61 for the determination of dry matter in maize using NIR measurements at one, two, and three wavelengths

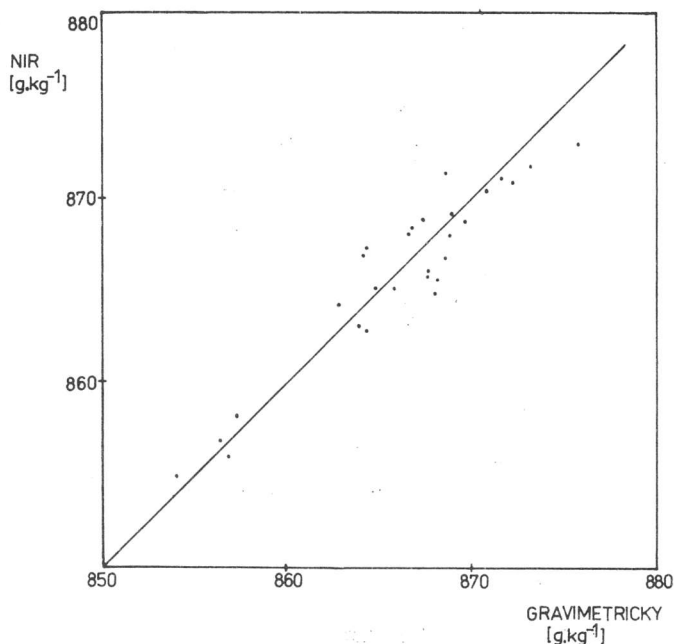
λ_1 [nm]	λ_2 [nm]	λ_3 [nm]	K_0	K_1	K_2	K_3	r	s_x [g · kg ⁻¹]
1750	–	–	82,25	13,09	–	–	0,506	3,91
1750	1920	–	90,87	42,52	–29,92	–	0,716	3,43
1750	1920	2310	85,59	–21,43	–45,56	59,40	0,926	1,83

V nadväznosti na výsledky dokumentované v tabuľke 1 možno v závislosti od kalibrácie Infrapidu 61 pri vlnových dĺžkach 1750, 1920 a 2310 nm a automatickom spracovaní nameraných údajov pri matematickej transformácii MATH 1 prístroj využiť na sériové analýzy obsahu sušiny v kukurici. Výsledky vyhodnocuje prístroj automaticky podľa funkčnej závislosti

$$\text{sušina (\%)} = 85,59 - 21,43 C(\lambda_1) - 46,56 C(\lambda_2) + 59,40 C(\lambda_3),$$

kde C sú namerané optické údaje pri vlnových dĺžkach, λ_1 1750 nm, λ_2 1920 nm a λ_3 2310 nm.

Podľa uvedeného postupu sa metódou NIR stanoví sušina v kukurici so štandardnou odchýlkou $s_x = 1,83$ (pre výsledky vyjadrené v g · kg⁻¹), pričom uvedená funkčná závislosť platí pre stanovenie sušiny v rozsahu 854,0 až 875,8 g · kg⁻¹. Porovnanie rozptylu nameraných a automaticky vyhodnotených optických údajov od teoretických hodnôt podľa uvedenej funkčnej závislosti je na obr. 2.



Obr. 2. Rozptyl NIR údajov pri stanovení sušiny v kukurici oproti teoreticky vypočítanej kalibračnej čiare.

Fig. 2. Dispersion of NIR data at the determination of dry matter in maize against the theoretically calculated calibration graph.

Rovnako sme postupovali aj pri vypracovaní metódy na NIR stanovenie tuku vo vzorkách kukurice, pričom sa ako optimálne na kalibráciu využili optické údaje namerané pri dvoch vlnových dĺžkach. Pokusné vyhodnotenie pri viacerých vlnových dĺžkach zhoršovalo spoľahlivosť kalibrácie.

Na stanovenie tuku v kukurici možno využiť funkčnú závislosť

$$\text{tuk (\%)} = 3,786 - 82,37 C(\lambda_1) + 90,88 C(\lambda_2),$$

kde C sú namerané optické údaje pri vlnových dĺžkach, $(\lambda_1) = 1450 \text{ nm}$, $(\lambda_2) = 1750 \text{ nm}$ a spracované pri matematickej transformácii MATH 1.

Funkčná závislosť platí pre rozsah 20,8 až 37,7 g . kg⁻¹ tuku v kukurici, pričom korelačný koeficient vyjadrujúci súhlas klasickej metódy a metódy NIR je $r = 0,779$. Veľmi úzky rozsah stanovovaných hodnôt podstatne znižuje spoľahlivosť výsledkov získaných NIR metódou, čo je vyjadrené štandardnou odchýlkou $s_x = 2,76$. Stanovenie tuku v kukurici metódou na Infrapide 61 treba preto považovať iba za orientačné.

Overovali sme aj možnosť NIR stanovenia škrobu v kukurici. Obsah škrobu v kalibračnej sérii vzoriek sa pohyboval od 822,7 do 987,7 g . kg⁻¹. Napriek úsiliu sa nepodarilo vypracovať spoľahlivú metódu na NIR stanovenie tohto parametra. (Korelačný koeficient vyjadrujúci súhlas klasickej metódy a NIR metódy bol $r = 0,159$, prípadne i menší; štandardná odchýlka vyjadrená pre výsledky v g . kg⁻¹ bola $s_x = 36,4$.)

Pozn.: Výtláč výsledkov z prístroja je možná iba v percentách, preto sme napriek SI predpisom rešpektovali tento fakt pri priebežnom vyhodnocovaní výsledkov, aby nedochádzalo k omylom v dôsledku nezodpovedajúcich údajov.

Záver: Postup analýzy NIR je jednoduchý, nenáročný na prípravu vzoriek, pomocné zariadenia a chemikálie a je perspektívne využiteľný vo viacerých oblastiach potravinárskeho priemyslu. V prípade Infrapidu 61 trvá naplnenie vzorky do vzorkovnice, zmeranie a automatické vyhodnotenie výsledkov asi 5 minút, prístroj je preto vhodný na sériové analýzy rovnakého typu vzoriek. Potrebná je predchádzajúca kalibrácia podľa výsledkov série klasicky vykonaných analýz, od ktorej závisí spoľahlivosť výsledkov NIR analýz. Súčasné technické možnosti Infrapidu 61 sú bohaté. Neumožňujú však aktuálne uplatnenie prístroja v priemysle bez predchádzajúceho zistenia optimálnych vlnových dĺžok na vyhodnotenie daného parametra a bez výberu vhodného spôsobu matematického spracovania optických údajov nameraných pri optimálnych vlnových dĺžkach, čo je postup náročný a zaťažovaný chybou ľudského faktora. Nevyhnutným krokom pri optimalizácii NIR analýz na Infrapide 61 bude využitie počítača.

Do redakcie došlo 7. 3. 1989.

Literatúra

1. DAVIES, A. M. C., Lab. Practice 39, 1985, č. 6, s. 33.
2. Instalab 610 Near Infrared Reflectance Analyzer, firemný materiál Dickey-John Corp., (b. r.), 6 s.
3. JAFFE, B.: Michelson and the Speed of Light. Westport, Connecticut, Greenwood Press, 1979.
4. KELLNER, R., Lebensmitteltechnologie, 4, 1987, č. 4, s. 177.
5. Infrapid 61, Instrumentanleitung, Typ QA-262. Budapest, Labor MIM, (b. r.), 10 s.

Определение сухого остатка и жира в кукурузе применением Infrapid 61

Резюме

В наших условиях проверилась возможность использовать прибора Infrapid 61 (Labor MIM Budapest) для определения сухого остатка и жира в кукурузе, к этому требовалось определить оптимальную длину волны для измерения и способа математической обработки оптических данных. Оптимализация произошла оценкой корреляций между классическими данными и оптическими сигналами в зависимости от материала, который был постепенно обогащен определёнными компонентами. С применением оптимизированных условий авторы измерили серии калиброванных проб знакомого содержания сухого остатка и жира и данные проанализировали постоянной линейной регрессией. На основе чего оценили функциональные зависимости для определения сухого остатка и жира в кукурузе. По разработанному методу можно определить сухой остаток в кукурузе со стандартным отклонением результатов $s_x = 1,83$ (г · кг⁻¹). Определение жира в кукурузе только последствием узкого диапазона наличия параметра в материале.

Determination of dry matter and fat in maize using Infrapid 61

Summary

The possibility of the use of the instrument Infrapid 61 (Labor MIM Budapest) for the determination of dry matter and fat in maize has been investigated in our conditions. For this, it was necessary first to find the optimum wavelength for the measurement and the way of mathematical processing of optical data. The optimization has been carried out by evaluating the correlation between the classical data and the optical signals in dependence on the composition of the material which had been consecutively fortified with the components under study. The optimized conditions were used to measure series of calibration samples with known contents of dry matter and fat and the data were processed by repeated linear regression. On the basis, the functional dependences for NIR determination of the dry matter and fat in maize have been evaluated. According to the method, the dry matter in maize can be determined with the standard deviation of the results $s_x = 1.83$ (g · kg⁻¹). The determination of fat in maize is only informative because of the narrow range of the occurrence of parameter in the material.