

Metóda NIR v potravinárskej analýze

TERÉZIA ŠINKOVÁ – EVA PASTIEROVÁ – MILAN KOVÁČ

Súhrn. Príspevok informuje o možnostiach využitia difúznej reflexnej spektroskopie v infračervenej oblasti, označovanej ako metóda NIR analýzy, pre potravinárstvo. Ide o nedeštruktívnu metódu, kde možno získať výsledky analýz v priebehu niekoľkých minút, avšak konkrétne aplikácie si vyžadujú kalibráciu prístroja pomocou klasických manuálnych metód. Spoľahlivosť NIR analýzy nemôže byť lepšia ako spoľahlivosť kalibračnej metódy.

Automatizácia technologických postupov v potravinárstve vyvoláva tlak na kontrolné laboratóriá, od ktorých sa očakávajú čo najrýchlejšie informácie o zložení analyzovaných vzoriek. Časovo oneskorené výsledky klasicky vykonávaných analýz zväčša nemôžu spätne ovplyvniť kvalitu vyrábaných produktov. Na preklopenie tohto problému sa v niektorých potravinárskych oblastiach začína uplatňovať reflexná (odrazová) spektroskopia v blízkej infračervenej oblasti NIR (near infrared analysis). Pre budúcnosť sa táto metóda javí univerzálnym „senzorom“, pretože nevyžaduje zložitú prípravu vzoriek, meranie je veľmi rýchle a jednoduché, takže výsledky možno využiť priamo pri riadení technologických procesov. Niektoré typy prístrojov dokonca už umožňujú aj zapojenie on-line v rámci technologického režimu.

O využití infračervenej energie, ktorá bola objavená ešte r. 1800, v analýze sa začalo uvažovať asi pred 80 rokmi [1, 2]. Prvé práce, venované analýze poľnohospodárskych produktov, vznikli asi pred 20 rokmi a boli zamerané na priame meranie vlhkosti v sójových zrnách [3]. Rozsiahlejšie využitie analýzy NIR bolo umožnené rozvojom počítačovej techniky. Doteraz najvýznamnejšou aplikáciou metódy NIR v poľnohospodársko-potravinárskej oblasti je stanovenie bielkovín v pšenici, ktoré sa rutinne využíva vo viacerých krajinách [4-7].

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

V základnej infračervenej oblasti spektra (2500–1600 nm) je absorpčná energia spôsobená energetickými zmenami v ožiarenej vzorke (ide o typické vibrácie atómov v rámci molekuly). Absorpcie v blízkej infračervenej oblasti (750–2500 nm) sú akýmsi zmätkovitým „echom“ rozličných kombinácií absorpcií zo základnej oblasti infračerveného spektra [7, 8].

Významný rozdiel medzi metódou NIR a inými spektroskopickými metódami je, že NIR meria difúzne odrazenú energiu, kým ostatné metódy pre infračervenú oblasť merajú energiu transmitovanú. Táto odlišnosť vnáša do metódy niektoré problémy: Spektrá sú málo charakteristické, píky sú široko roziahnuté a spektrá rozličných materiálov na prvý pohľad vyzerajú takmer rovnako, pričom ich kvalitatívne vyhodnotenie je veľmi problematické. Namerané hodnoty zodpovedajú hodnotám na povrchu vzorky, pretože energia NIR preniká maximálne do hĺbky 3 mm, preto presnosť nameraných výsledkov významne závisí od homogenity materiálu a veľkosti častíc. Výhodou je, že analyzovaná vzorka nemusí byť v roztoku, čím sa zjednodušuje prípravná fáza a nie sú nároky na chemikálie a pomôcky okrem zariadení umožňujúcich dôkladnú homogenizáciu vzoriek.

V spektre NIR prevládajú kovalentné väzby, teda v potravinových materiáloch sa väčšina pozorovaných absorpcií vzťahuje na polárne väzby C–H, O–H, N–H a pravdepodobne aj S–H a C=O. Vzťahy medzi jednotlivými potravinovými zložkami a ich spektrálnymi charakteristikami nie sú dosiaľ dôkladne preskúmané a predpokladá sa, že údaje, ktoré sú dnes známe, sú len orientačné a časom sa budú spresňovať [7].

Vždy prítomnou zložkou v potravinách je voda, ktorá i vo veľmi malom množstve ovplyvňuje spektrum NIR najvýraznejším spôsobom. To je dôvod, prečo sa táto metóda rozpracovala predovšetkým na stanovenie vody. Ďalšie významné absorpcie vykazujú lipidy, sacharidy a bielkoviny, čo predurčilo smer vývoja prístrojov, špeciálne určených na kontrolu zložiek poľnohospodárskych produktov a niektorých potravín. Takými prístrojmi sú napr. Instalab fy Foss Electric, Inframatic fy Henry Simon, Grain Analyzer fy Pacific Scientific, Compscan a Research Composition Analyzer od tej istej firmy, ako i Infra Alyzer fy Technicon Instrument Company [2].

V prístrojoch sú fixne nastavené vlnové dĺžky a naprogramovaný spôsob matematického spracovania spektier pre určité zložky potravín, resp. krmív. Podmienkou uplatnenia prístrojov je ich kalibrácia na základe výsledkov klasických analytických metód. Kalibrácia jedného parametra v jednom druhu vzoriek si vyžaduje 35 až 50 klasických analýz a súčasne zmeranie ich spektier, pričom hodnoty sledovaného parametra majú byť čo najrovnomernejšie rozdelené v celom rozsahu predpokladaného sledovania. Matematický spôsob spracovania pomocou zabudovaných mikropočítačov umožňuje vysokú opakovateľnosť výsledkov, ale ich správnosť závisí od spoľahlivosti kla-

sickej analytickej metód použitej pri kalibrácii. (Spôhlivosť výsledkov analýzy NIR nikdy nemôže byť lepšia ako spoľahlivosť klasickej analýzy).

Maďarská firma Labor MIM už niekoľko rokov vyrába v anglickej licencií prístroje radu Infrapid určené na analýzy NIR obilnín. Napriek tomu, že sa propaguje pomerne úzka aplikačná oblasť, firma dodáva prístroje bez aplikačných návodov. Oproti podobným prístrojom nemá Infrapid fixne nastavené podmienky (vlnovú dĺžku a spôsob spracovania výsledkov). Na prístroji Infrapid 61 možno ľubovoľne voľiť vlnovú dĺžku automatickým spôsobom, prípadne využiť meranie v určitých úsekoch alebo v celom rozsahu spektra (od 1300 do 2400 nm) v ľubovoľných krokoch. Výsledky meraní možno automaticky spracovať ľubovoľným z 10 možných spôsobov. Kalibrovať prístroj možno interne i externe, t.j. naprogramovať priame spracovanie spektier z meraní, prípadne spektrá zmerať a dodatočne prístroj kalibrovať. V zostave prístroja, ktorú dodáva firma ako základnú, možno využiť len externú kalibráciu; dôvodom je malé množstvo vzorkovíc. Prístroj Infrapid 61 má teda široké možnosti aplikácie, pre užívateľa v priemysle je však prakticky nepoužiteľný (nemá dodanú kalibráciu ani určené podmienky pre konkrétne analýzy). Súčasná úroveň všeobecných poznatkov o spektrách NIR neumožňuje jednoznačne formulovať návody na využitie tohto prístroja; to je úloha pre výskum [8].

Konkrétne aplikácie prístrojov NIR v potravinárstve sa zatiaľ sústreďujú najmä na oblasť mlynsko-pekárskeho priemyslu, kde má väčšina vzoriek suchý, práškový charakter, čo je najvýhodnejšie z hľadiska vyhodnocovania spektier. Známe publikácie o uplatnení analýzy NIR v potravinárstve sa týkajú týchto stanovení: bielkoviny, voda, sacharidy, vláknina a popol v obilninách a múke [7, 9–14], štruktúrne monosacharidy v polysacharidoch [15], minerálne látky v krmovinách [16], lipidy a sacharóza v pečivových zmesiach [17], lipidy, bielkoviny a sacharidy v kakau [18], sacharidy v práškových džúsoch [19], lipidy, voda, bielkoviny, sójová múka a energia v mäsových výrobkoch [20–25], lipidy, voda, bielkoviny a laktóza v sušenom mlieku [26, 27], nenasýtené zložky v olejoch [28], bielkoviny a metionín v hrachu [29–31] alkaloidy v rastlinných materiáloch [32], chlorid sodný v rastlinných materiáloch [33], lipidy a bielkoviny v rybách [34], bielkoviny a aminokyseliny v ryžovej múke [35] a niektoré ďalšie aplikácie.

Napriek tomu, že v súčasnosti sa teória difúznej reflektancie nepovažuje za ucelenú, črtá sa tu v kombinácii s vyspelou počítačovou technikou veľmi efektívna fyzikálna metóda, umožňujúca získavať informácie o zložení potravín nedeštruktívnym spôsobom v priebehu niekoľkých minút. Určenie konkrétnych podmienok aplikácií pre prístroj dostupný v rámci RVHP je úlohou výskumu.

Literatúra

- [1] DAVIES, A.M.C., *Nutr. Food Sci.*, 78, 1982, s. 5.
- [2] DAVIES, A.M.C., *Lab. Practice*, 39, 1985, č. 6, s. 33.
- [3] BEN-GERA, I. – NORRIS, K.H., *Israel J. Agric. Res.*, 18, 1968, s. 125.
- [4] WILLIAMS, P.C., *Cereal Chem.*, 56, 1979, s. 169.
- [5] OSBORNE, B.G. – DOUGLAS, S. – FEARN, T. – WILLIS, K.H., *J. Sci. Food Agric.*, 33, 1982, s. 736.
- [6] DOWNEY, G. – BYRNE, S., *Israel J. Food Sci. Technol.*, 7, 1983, s. 135.
- [7] DAVIES, A.M.C. – GRANT, A., *J. Food Sci. Technol.*, 22, 1987, s. 191.
- [8] Infrapid 61, *Instrumentenanleitung*, Typ QA-262, Labor MIM, Budapest (b.r.), 102 s.
- [9] DĚDKOVÁ, M. – KRATOCHVÍL, J., In: *Zborník z 2. celoštátneho stretnutia mladých potravinárov*, Modra, 1986, s. 10.
- [10] BOLLING, H. – ZWINGELBERG, H., *Getreide. Mehl Brot*, 38, 1984, s. 3.
- [11] OSBORNE, B.G., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 36, 1986, s. 364.
- [12] WILLIAMS, P.C. – SOBERING, D.C., *Cereal Foods World*, 31, 1986, s. 417.
- [13] BAKER, D., *Cereal Chem.*, 60, 1983, s. 217.
- [14] BAKER, D. – NORRIS, K.H., *Appl. Spectrosc.* 39, 1985, s. 618.
- [15] ALBRECHT, K.A. – MARTEN, G.C. – HALGERSON, J.L. – WEDIN, W.F., *Grop Sci.*, 27, 1987, s. 586.
- [16] CLARK, D.H. – MAYLAND, H.F. – LAMB, R.C., *Agron. J.*, 79, 1987, s. 485.
- [17] OSBORNE, B.G. – FEARN, T. – MILLER, A.R. – DOUGLAS, S., *J. Sci. Food Agric.*, 35, 1984, s. 99.
- [18] KAFFKA, K.J. – NORRIS, K.H. – KULCSAR, F. – DRASKOVITS, I., *Acta Alimentaria*, 11, 1982, s. 271.
- [19] LANZA, E. – LI, B.W., *J. Food Sci.*, 49, 1984, s. 995.
- [20] BEN-GERA, I. – NORRIS, K.H., *J. Food Sci.*, 33, 1968, s. 64.
- [21] KRUGGEL, W.G. – FIELD, R.A. – RILEY, M.L., *J. AOAC*, 64, 1981, s. 692.
- [22] NÁDAI, B.T., *Acta Alimentaria*, 12, 1983, s. 119.
- [23] LANZA, E., *J. Food Sci.*, 48, 1983, s. 471.
- [24] BLACK, L.T. – ELDRIDGE, A.C. – HOCKRIDGE, M.E., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 823.
- [25] NÁDAI, R.J. – GÖNCZY, J. – CELBA, J., *Potrav. vědy*, 1987, s. 25.
- [26] BAER, R.J. – FRANK, J.F. – LOEWENSTEIN, M., *J. AOAC*, 66, 1983, s. 858.
- [27] FUHRMANN, J., *Lebensmittelindustrie*, 34, 1987, s. 221.
- [28] FENTON, A.R. – CRISLER, R.O., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 36, 1959, s. 620.
- [29] DAVIES, A.M.C. – WRICHT, D.J., *J. Sci. Food Agric.*, 35, 1984, s. 1034.
- [30] WILLIAMS, P.C. – MACKENZIE, S.L. – STARKEY, P.M., *J. Agric. Food Chem.*, 33, 1985, s. 811.
- [31] DAVIES, A.M.C. – COXON, D.T. – GAVREL, G.M. – WRIGHT, D.J., *J. Sci. Food Agric.*, 36, 1985, s. 49.
- [32] CLARK, D.H. – RALPHS, M.H. – LAMB, R.C., *Agron. J.*, 79, 1987, s. 481.
- [33] REEVES, J.B., *J. Dairy Sci.*, 71, 1988, s. 143.
- [34] MATHIAS, J.A. – WILLIAMS, P.C. – SOBERING, D.C., *Aquaculture*, 61, 1987, s. 303.
- [35] IWOMOTO, M. – SUZUKI, T. – KONGSEREE, N. – UOZUMI, J. – INATSU, O., *Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi*, 33, 1986, s. 848.

Метод NIR в пищевом анализе

Резюме

Работа информирует о возможностях использования диффузионной рефлексной спектроскопии в инфракрасной области, называемой методом NIR анализа, для пищевую промышленность. Это неdestructивный метод, у которого можно получить результаты анализов в течение несколько минут, но конкретные применения требуют калибрование прибора при помощи классических ручных методов. Достоверность NIR анализа не лучше чем достоверность метода калибрования.

NIR method in food analysis

Summary

The paper brings possibilities of employment of diffuse reflection spectroscopy in infrared range, referred as method of NIR analysis in food industry. The method itself is non-destructive and enables to obtain results of analysis in few minutes time, but for a given application it requires an instrument calibration by means of classical manual methods. The reliability of NIR analysis cannot overcome the reliability of a calibration method.