Použití analyzátoru NIRS 6500 pro sledování vybraných jakostních ukazatelů pšeničné mouky

JITKA PEKÁRKOVÁ[1], MARIE HRUŠKOVÁ[1], FRANTIŠEK NOVOTNÝ[2], DANIEL JUREČKA[2], EVA MORÁVKOVÁ[2]

[1]Institut of Chemical Technology – Department of Biochemistry and Microbiology, Prague;
[2]Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture, Brno, Czech Republic

Abstract

PEKÁRKOVÁ J., HRUŠKOVÁ M., NOVOTNÝ F., JUREČKA D., MORÁVKOVÁ E. (2000): **Use of spectrograph NIRS 6500 for prediction of wheat flour quality characteristics**. Czech J. Food Sci., **18**: 235–238.

Quality of 64 spring variety wheat flour samples from the Central Institute for Supervising and Testing in Agriculture tests prepared under standard laboratory conditions was assessed by estimation of some milling (flour humidity, yield of flour, ash content) and baking characteristics (indirect falling number, gluten and protein content, Zeleny sedimentation value, swelling number and farinograph hydration, stability, weakness and development and direct-loaf volume by baking test RMT). On spectrograph NIRSystems 6500 were measured NIR spectra of all samples. Calibration equations with cross validation for all characteristics above were computed by NIR Software ISI Presents Winisi II. using mPLS a PLS methods. The quality of prediction was evaluated by correlation coefficients between laboratory measured values and those predicted from cross validation. Statistically significant dependence between predicted and laboratory measured values (with probability higher than 99%) was observed in all mentioned characteristics except falling number. The order of characteristics on dependence of correlation coefficient value is as follows: protein content, flour humidity, hydration of flour, gluten content, farinograph stability of flour; swelling number, yield of flour and Zeleny sedimentation value; time of dough development, ash content and dough weakness; loaf volume (RMT). Differences of flour samples from common Czech commercial white flours were probably due to wheat grain material and milling technology. It is necessary to verify the obtained calibration equations for the prediction of common commercial flour characteristics.

Key word: wheat flour; analytical characteristics; rheological characteristics; NIRS 6500; prediction of flour properties

Souhrn

PEKÁRKOVÁ J., HRUŠKOVÁ M., NOVOTNÝ F., JUREČKA D., MORÁVKOVÁ E. (2000): **Použití analyzátoru NIRS 6500 pro sledování vybraných jakostních ukazatelů pšeničné mouky**. Czech J. Food Sci., **18**: 235–238.

Vlastnosti 64 vzorků mouk získaných mletím jarních odrůd pšenice připravených za standardních laboratorních podmínek byly zhodnoceny referenčními analytickými metodami (vlhkost, výtěžnost mouky, obsah popele, číslo poklesu, obsah hrubých bílkovin, obsah mokrého lepku, bobtnavost lepku, Zelenyho sedimentační hodnota), farinografem a pokusným pečením (RMT). Na spektrofotometru NIRSystems 6500 byla u všech vzorků naměřena spektra v blízké infračervené oblasti (NIR) a pro uvedené jakostní ukazatele byla pomocí softwaru NIR Software, ISI Presents WINISI II. provedena metodami mPLS a PLS kalibrace současně s křížovou validací. Kvalita předpovědi byla posuzována podle hodnot korelačního koeficientu z výsledků křížové validace. Statisticky významná závislost mezi předpověděnými a naměřenými hodnotami s pravděpodobností vyšší než 99 % byla zjištěna kromě čísla poklesu u všech sledovaných ukazatelů. V daném souboru je pořadí ukazatelů podle těsnosti závislosti následující: obsah bílkovin, vlhkost, vaznost mouky, obsah mokrého lepku, stabilita těsta; bobtnání lepku, výtěžnost mouky a Zelenyho sedimentační hodnota; doba vývinu těsta, obsah popela a stupeň změknutí těsta; objemová vydatnost (RMT). Zřejmě vlivem suroviny a technologie mletí se vzorky ve sledovaném souboru odlišovaly jakostí od mouky pekařské světlé (dříve hladké). Proto nelze pro tyto mouky použít kalibrační rovnice bez ověření.

Klíčová slova: pšeničná mouka; analytické znaky; reologické znaky; NIRS 6500; predikce vlastností mouky

Pro technologickou kvalitu pšeničné mouky je důležitá její síla daná jakostí a množstvím lepku v mouce, a dále vlastnosti sacharido-amylasového komplexu, tj. aktivita amylasových enzymů a poškození škrobových zrn. Tyto vlastnosti se sledují pomocí různých metod (POMERANZ 1988).

Ukazatele získané těmito metodami lze rozdělit například z chemického hlediska zjednodušeně na kvantitativní, vyjadřující obsah určité složky v mouce (např. vlhkost, obsah popele, bílkovin, lepku), a kvalitativní, související s kvalitou (konkrétním složením) současně několika složek mouky a s jejich procentuálním zastoupením v mouce (výsledky pekařského pokusu, měření na farinografu, extenzografu, alveografu, sedimentační hodnota, bobtnání, číslo poklesu, složení lepku).

Stanovení jakostních ukazatelů mouky je náročné na čas. Proto se vyvíjejí metody, které umožní předpovědět hodnotu těchto ukazatelů mnohem rychleji. Jednou z nich je spektroskopie v blízké infračervené oblasti (NIR) (WILLIAMS, NORRIS 1987).

MATERIÁL A METODY

Soubor obsahoval 64 vzorků mouky, které byly získány pokusným mletím zrna z 16 jarních odrůd pšenice obecné pěstovaných na čtyřech lokalitách (dvě řepařské a dvě obilnářské) ze sklizně 1998. Všechny vzorky pocházely z pokusů ÚKZÚZ z tzv. ošetřené varianty (ošetření proti chorobám, základní dávka dusíku upravená podle půdních podmínek byla zvýšena vždy o stejné množství 40 kg/ha).

Referenční metody použité v pokuse

	postup	přístroje
výtěžnost mouky	uzanční postup ÚKZÚZ	mlýn Bühler, Čejč
vlhkost mouky	gravimetricky (ČSN 56 0512–7)	sušárna Chirana
obsah popele mouky	ČSN 56 0512–8	muflová pec
obsah hrubých bílkovin	podle Kjeldhala (ČSN 56 0116)	Kjeltec – Tecator
obsah mokrého lepku	ČSN ISO 5531	vypírač VKL
číslo poklesu	ČSN ISO 3093–461018	Perten 3100
Zelenyho test	ICC 166/1	SEDI-TEST, ZZN Strakonice a. s.
farinografické stanovení	ČSN ISO 5530–1	Farinograf, Brabender
Rapid Mix Test (RMT)	postup ÚKZÚZ	laboratorní pekárna

Stanovení byla prováděna v laboratořích ÚKZÚZ Brno a VŠCHT Praha.

K měření spekter v blízké infračervené oblasti byl použit spektrofotometr NIRSystem 6500 (Perstorp Analytical). Získaná data byla zpracována na počítači programem NIR Software, ISI Presents NIRS 3 Version 3.10 (Infrasoft International, USA).

Reflektance byla měřena v kyvetě „Small Ring Cup". Získané spektrum se skládalo ze 173, resp. 171 spektrál-

Tab. 1. Charakteristika souboru vzorků mouk – Characteristics of a set of flour samples

Ukazatel[1]	Jednotka[18]	Průměr[19]	Rozpětí[20]		Variační koeficient[21]
			min.	max.	
Analytické ukazatele[2]					
Výtěžnost mouky[3]	%	72,1	64,8	80,0	4,2
Obsah popele[4]	% v sušině[22]	0,71	0,56	0,88	10 0
Vlhkost[5]	%	14,2	13,2	15,1	2,9
Číslo poklesu[6]	% v sušině	362	285	440	9,0
Obsah mokrého lepku[7]	% v sušině	25,1	18,5	31,8	13,9
Obsah hrubých bílkovin[8]	ml	12,3	10,9	14,3	5,6
Bobtnání[8]	ml	11	6	16	24,3
Zelenyho sediment[10]	s	33	20	43	181
Farinografické ukazatele[11]					
Vaznost mouk[12]	%	59,6	54,2	66,5	4,4
Doba vývinu[13]	min	4,0	1,8	8,1	34,9
Stabilita[14]	min	8,2	1,8	18,8	63,6
Stupeň změknutí[15]	F.J.	67	32	113	27,4
Pokusné pečení (test RMT) [16]					
Objemová vydatnost[17]	$cm^3/100$ g	517	438	593	7,3

[1]characteristic; [2]analytical characteristics; [3]yield of flour; [4]ash content; [5]humidity; [6]falling number; [7]wet gluten content; [8]protein content; [9]swelling; [10]Zeleny sedimentation value; [11]farinograph characteristics; [12]farinograph hydration; [13]time of dough development; [14]stability; [15]dough weakness; [16]baking test (RMT); [17]loaf volume; [18]unit; [19]mean; [20]range; [21]coefficient of variation; [22] in dry matter

ních bodů [$x = \lambda_i$, $y = \log (1/R_i)$] v pásmu vlnových délek λ_i = 1108–2492,8 nm

Výsledky byly zpracovány metodami mPLS a PLS. Pro vyhodnocení byly zadány tyto parametry: počet termů – maximálně 16 (výchozí zadání) a počet cyklů vyřazení odlehlých vzorků – maximálně 6. Spektra byla upravena korekcí SNV a Detrend (SNV, Detrend), standardní MSC, bez korekce; matematický postup 1.4.4.1 a 1.8.8.1 (McClure 1994).

Při vyhodnocení byla prováděna křížová validace. Počet skupin při křížové validaci byl zvolen tak, že hodnota SEP při křížové validaci byla minimální. Optimální parametry zjištěné při křížové validaci (včetně úpravy spekter) byly použity pro výpočet konečných kalibračních rovnic.

Rozhodujícím měřítkem pro posouzení kvality kalibrační rovnice jsou výsledky validace, případně křížové validace, nikoliv však kalibrace.

Těsnost lineárního vztahu (1) mezi hodnotami naměřenými a předpověděnými vyjadřuje korelační koeficient R.

$$x_{NIR} = a + b\, x_{LAB} \quad (1)$$

Kolísání velikosti rozdílu mezi naměřenými a předpověděnými hodnotami vyjadřuje hodnota směrodatné odchylky předpovědi SEP. Výsledky jsou bez korekce a a b.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Soubor zahrnoval vzorky mouk z jarních odrůd pšenice, které byly získány pokusným mletím na jednom zařízení za stejných podmínek. Nejedná se tedy o soubor, který by reprezentoval mouky průmyslově vyráběné. Odlišnost mouk v porovnání s běžnými obchodními moukami typu světlá (dříve hladká) je patrná i z výsledků referenčních metod (tab. 1).

Nejnižší a nejvyšší dosažené hodnoty u většiny farinografických ukazatelů (doba vývinu, stabilita a stupně změk-

Tab. 2. Výsledky získané metodou NIR – Results of NIR method

Ukazatel[1]	n (bez OL)	Počet termů	Kalibrace[15]			Křížová validace[16]			
			SEP	SEP/Xp [%]	R	počet skupin	SEP	SEP/Xp [%]	R
Výtěžnost mouky[2]	57	8	0,8	1,1	0,968	6	2,1	2,9	0,732
Obsah popele[3]	64	5	0,04	5,6	0,825	5	0,05	7,3	0,675
Vlhkost[4]	62	3	0,07	0,5	0,985	3	0,08	0,6	0,982
Číslo poklesu[5]	64	1	30	8,3	0,392	5	34,0	9,5	0,298
Obsah mokrého lepku[6]	60	7	0,9	3,6	0,971	4	1,6	6,3	0,901
Obsah hrubých bílkovin[7]	61	7	0,09	0,7	0,992	3	0,12	1,0	0,984
Bobtnání[8]	60	5	1,2	11,5	0,879	4	1,6	1,6	0,764
Zelenyho sediment[9]	63	11	2,0	6,2	0,935	4	4,0	12,4	0,731
Vaznost mouky[10]	61	9	0,6	0,9	0,977	5	0,9	1,5	0,944
Doba vývinu[11]	59	5	0,73	18,4	0,846	6	1,01	25,5	0,681
Stabilita[12]	63	12	1,40	17,1	0,964	5	2,88	35,1	0,834
Stupeň změknutí[13]	60	2	13,6	20,3	0,677	3	13,7	20,4	0,664
Objemová vydatnost[14]	62	7	15,8	3,1	0,909	3	31,4	6,1	0,566

Korelační koeficient hodnotí závislost $x_{NIR} = a + b\, x_{LAB}$ (bez korekce a, b) – The relation $x_{NIR} = a + b\, x_{LAB}$ is assessed by correlation coefficient (without a, b correction)

Hodnoty kritických korelačních koeficientů[17] (R_{KRIT}):	počet vzorků[18]	počet stupňů volnosti[19]	R_{KRIT} (α = 0,01)	R_{KRIT} (α = 0,05)
	62	60	0,325	0,250
	57	55		0,261

x_{NIR} = hodnota zjištěná metodou NIR – NIR value

x_{LAB} = hodnota naměřená referenční metodou – value of reference method

n (bez OL) = počet vzorků kalibračního souboru po vyřazení vzorků s odlehlými hodnotami – (without OL) = sample size of a calibration set after exclusion of samples with boundary values

počet termů = počet vektorů (stupňů volnosti) kalibrační rovnice – number of terms = number of vectors (degrees of freedom) of calibration equation

d_i = rozdíl mezi hodnotami naměřenými x_{LAB} a zjištěnými metodou NIR x_{NIR} – difference between recorded values x_{LAB} and values determined by NIR x_{NIR}

SEP = směrodatná odchylka rozdílu d_i – standard deviation of difference d_i

SEP/Xp (%) = směrodatná odchylka rozdílu d_i (%) vztažená na průměr Xp – standard deviation of difference d_i (in %) related to the mean Xp

Xp = průměr hodnot x_{LAB} – means of values x_{LAB}

počet skupin = počet skupin, na které byl rozdělen kalibrační soubor při křížové validaci – number of groups = number of groups the calibration set was classed to for cross validation

For 1–14 see Table 1; [15]calibration; [16]cross validation; [17] values of critical corelation coefficients; [18]number of samples; [19]number of degrees of freedom

nutí) naznačují zastoupení dosti slabých i velmi silných mouk v souboru. Průměrné hodnoty jsou charakteristické spíše pro silné mouky.

Velké rozdíly mezi vzorky byly zjištěny u bobtnavosti, Zelenyho sedimentačního testu a obsahu mokrého lepku.

Průměrně kolísaly hodnoty u obsahu popele, čísla poklesu, objemové vydatnosti a obsahu hrubých bílkovin (variační koeficient mezi 10 až 5 %).

Hodnoty vaznosti mouk se z hlediska hodnocení jakosti pohybovaly v širokém rozmezí, ale variační koeficient je malý. V průměru bylo dosaženo vysoké hodnoty vaznosti. Nízká hodnota variačního koeficientu byla zjištěna i u výtěžnosti mouk a vlhkosti.

Vzorky mouk (s výjimkou čtyř) dosahovaly vyšších hodnot obsahu popele než udává Vyhláška č. 333/97. Výtěžnost mouk byla vysoká. Průměrné hodnoty vlhkosti, obsahu mokrého lepku, hrubých bílkovin, bobtnání lepku a Zelenyho sedimentačního testu neodpovídají požadavkům normy PN 01/92. Všechny hodnoty čísla poklesu byly vysoké.

Výsledky křížové validace a základní údaje o kalibračních rovnicích shrnuje tab. 2.

Při použití kalibračních rovnic pro stanovení nezávislých vzorků, jejichž kvalita se bude pohybovat v mezích kalibračního souboru, lze předpokládat přesnost vyplývající z hodnot SEP křížové validace příslušného ukazatele.

Statisticky významná závislost mezi předpověděnými a naměřenými hodnotami s pravděpodobností vyšší než 99 % byla zjištěna u všech sledovaných ukazatelů (kromě čísla poklesu). Při předpovědi vlhkosti a obsahu bílkovin se potvrdily možnosti techniky NIR známé z literatury a praxe průmyslových mlýnů. Velmi dobrého výsledku bylo dosaženo také u vaznosti mouky.

Relativně nízká hodnota směrodatné odchylky SEP byla zjištěna u výtěžnosti mouky (až po vyřazení sedmi vzorků). Těsnost závislosti mezi naměřenými a předpověděnými hodnotami nebyla silná.

Ze všech ukazatelů, které se dnes již metodou NIR běžně stanovují, byla v daném souboru nejméně přesná předpověď u obsahu popele. Důsledkem může být složení souboru a způsob přípravy mouky.

Dobré přesnosti bylo z kvantitativních ukazatelů dosaženo u obsahu mokrého lepku (lepší než obsah popele).

S menší přesností byly předpovězeny hodnoty spíše kvalitativních ukazatelů – Zelenyho sedimentačního testu a bobtnavosti lepku. Vyšší obsah popela (tyto metody se provádějí u mouk do obsahu popela 0,60 %) mohl ovlivnit výsledky.

U všech typicky kvalitativních ukazatelů získaných farinografickým měřením, tj. u doby vývinu, stability a stupně změknutí byly zjištěny větší rozdíly mezi předpověděnými a naměřenými hodnotami. Přesto závislost mezi nimi byla statisticky významná (především u stability). Možnost jejich predikce metodou NIR je vhodné testovat na rozsáhlejších souborech (nad 100 vzorků).

U objemové vydatnosti byla závislost mezi naměřenými a předpověděnými hodnotami méně statisticky významná (pouze těsně nad hranicí 99 %), avšak hodnota SEP (v porovnání s průměrně dosahovanými hodnotami tohoto ukazatele) do budoucnosti nevylučuje možnost předpovídání tohoto ukazatele metodou NIR.

U hodnot ukazatelů, jejichž předpověď metodou NIR byla nejpřesnější, byly v sledovaném souboru zjištěny nejmenší hodnoty variačního koeficientu naměřených hodnot (vlhkost, obsah bílkovin, vaznost mouky). Je možné, že v případě velkého kolísání hodnot referenční metody byl pro vytvoření kvalitnějších kalibračních rovnic počet vzorků v souboru nedostatečný (například u obsahu popele).

Závěr

Jakost vzorků mouk ze zrna jarních odrůd z testovaného souboru se lišila od průměrných vzorků vyráběných ve mlýnech. Proto nelze pro tyto mouky získané kalibrační rovnice použít bez ověření.

Statisticky významná závislost mezi předpověděnými a naměřenými hodnotami s pravděpodobností vyšší než 99 % byla zjištěna kromě čísla poklesu u všech sledovaných ukazatelů.

Při předpovědi vlhkosti, obsahu bílkovin i vaznosti mouky se potvrdily možnosti techniky NIR známé z literatury a praxe.

Možnost predikce kvalitativních ukazatelů bude třeba testovat na dalších souborech, přesnější stanovení bude vyžadovat kalibrace více vzorků. Vzhledem k rychlosti stanovení a malé spotřebě vzorku jsou další výzkumy v této oblasti nezbytné.

Perspektivní se jeví predikce obsahu mokrého lepku, z kvalitativních ukazatelů především bobtnavost lepku a Zelenyho sedimentační test.

Zajímavé jsou do budoucna možnosti predikce reologického chování těsta a výsledků pokusného pečení.

Literatura

WILLIAMS P. NORRIS K. (1987): Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries. AACC, USA.

OSBORNE B. G., FEARN T. (1986): Near Infrared Spectroscopy in Food Analysis. Halow:Longman Scientific and Technical.

MCCLURE W.F. (1994): Near-Infrared Spectroscopy. In: WILSON R. H.: Spectroscopic Techniques for Food Analysis. VCH Publishers, Inc., USA: 13–52.

POMERANZ Y. (1988): Wheat II. AACC, St. Paul, Minnesota.

Došlo 13. 10. 1999
Přijato k publikování 11. 1. 2000

Kontaktní adresa:

Ing. MARIE HRUŠKOVÁ, Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie sacharidů, Technická 5, 168 28 Praha 6, Česká republika, tel.: + 420 2 24 35 32 06, fax: + 420 2 311 99 90, e-mail: Marie Hruskova@vscht.cz