

Primjena nedestruktivne metode u procjeni kakvoće brašna

Application of a Nondestructive Method in the Estimation of Flour Quality

Ljubica Stojak, Milica Gačić, Ljerka Lešić i Ana Puhak-Žeželić*

Prehrambeno-biotehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu,
Zagreb, Centar za kontrolu namirnica

*Odjel za inspekcijske poslove grada Zagreba

Primljeno: 16. 6. 1993.
Prihvaćeno: 21. 10. 1993.

Sažetak

U radu je prikazana primjena bliskoinfracrvene spektrofotometrije u kvantitativnoj analizi pojedinih parametara relevantnih za ocjenu kakvoće brašna.

Instrument InfraAlyzer 450 Technicon je kalibriran s 53 uzorka brašna prethodno analizirana klasičnim metodama za određivanje udjela vode, masti, proteina i pepela te kiselinski stupanj. Rezultati tih analiza pohranjeni su u osobno računalo čiji ih program koristi a podrška je InfraAlyzer, koji je on-line spojen sa osobnim računalom.

Maseni udjeli tako određenih sastojaka iznosili su: za vodu 11,64-14,70 %, masti 1,32-7,90 %, proteine 8,48-12,44 %, pepeo 0,39-2,26 %, a kiselinski stupanj bio je od 1,17 do 7,42.

Regresijskom analizom izrađena je baždarna krivulja čija je valjanost potvrđena analizom uzorka klasičnim hemijskim metodama. Primjenjivost te metode potvrđena je na uzorcima brašna T-500.

Summary

This work presents the results of the application of near infrared spectroscopy (NIRS) in quantitative analysis of parameters relevant for the estimation of flour quality.

InfraAlyzer 450 Technicon was calibrated with 53 flour samples previously analyzed by classical methods for content of water, fat, protein and ash, as well as for acid degree. The results of subsequent analyses were stored in a personal computer running the appropriate software supporting the InfraAlyzer and on-line connected to it.

Mass fractions determined by classical analyses were found to be as follows: 11.64-14.70 % water, 1.32-7.90 % fat, 8.48-12.44 % protein, 0.39-2.26 % ash, whereas acid degree ranged between 1.72 and 7.42 %.

Regression analysis of the results yielded the calibration curve which was validated by the results of classical chemical analysis. The applicability of this method was confirmed on samples of T-500 type flour.

Uvod

Bliska infracrvena refleksijska spektrofotometrija u području valnih duljina 1600-2400 nm postaje sve primjenjivija metoda kvantitativne analize u kontroli kakvoće prehrambenih proizvoda.

U analitičkim laboratorijima čest je problem rutinskih analiza vode, masti, proteina i ostalih sastojaka. Problem obično nije u kompleksnosti analize standarnim metodama, već velik broj uzorka koje treba obraditi u kratkom vremenu. Stoga je sve veće zanimanje za primjenu fizikalnih metoda u rutinskim analizama jer su klasični hemijski postupci skupi i zahtijevaju velik udjel ljudskog rada. Dodatna je prednost novih metoda i mogućnost povezivanja mjernih instrumenata s računalnim sustavima radi automatske obrade podataka.

Ideja primjene bliske infracrvene refleksijske spektrofotometrije za brze analize proteina, vode i ulja u

zrnatim proizvodima izvorno je razrađena u Ministarstvu poljoprivrede SAD. Početna istraživanja datiraju od Norrissa i suradnika (1-3). Objavljen je i velik broj radova o primjeni ovog postupka u analitičkim laboratorijima. Princip postupka i njegovu primjenu pri određivanju osnovnih sastojaka poljoprivrednih proizvoda opisala je većina autora (4-12). Od 1970. godine na tržištu se nalaze i komercijalni instrumenti koji primjenjuju ovaj postupak, a jedan je od njih i InfraAlyzer 450.

Instrument mjeri relativni intenzitet bliskog infracrvenog svjetla reflektiranog s površine uzorka, i to za svaki sastojak pri 19 različitim valnih duljinama (selektivni filtri) (13). Tako se za svaki sastojak svakog analiziranog uzorka dobiva 19 logaritamskih vrijednosti refleksije ($\rho = \log (1/R)$). Baždarenje (umjeravanje) instrumenta temelji se na regresijskoj analizi i izradi baždarne krivulje

koja najbolje odgovara unesenim podacima dobivenim kemijskom analizom. Program obuhvaća statističke pokazatelje koji analitičaru omogućuju odabir koeficijenata i filtera najpogodnijih za određivanje pojedinih sastojaka u određenom tipu namirnica. U trenutku umjeravanja instrumenta poznati su maseni udjeli određenog sastojka u uzorcima, a regresijskom analizom dobivaju se podaci za nagib pravca i odsječak na osi. Izraz koji se općenito upotrebljava za blisku infracrvenu spektrofotometrijsku analizu jest jednadžba:

$$w(\text{sastojka}) = F_0 + F_2 \log(1/R_1) \dots + F_{20} \log(1/R_{19})$$

gdje je

F_0 = vrijednost izračunana regresijskom analizom

F_{2-20} = koeficijent smjera izračunan regresijskom analizom za svaki pojedini filter

R_{1-19} = izmjereni relativni intenzitet reflektiranog svjetla s uzorka za svaki pojedini filter

Prilikom analiza pojedinog sastojka novog uzorka instrument mjeri refleksiju svjetla pri odabranim valnim duljinama, te s pomoći podataka regresijske analize za koeficijente $F_0 \dots F_{20}$ računa maseni udjel sastojka.

Brašno je kao namirnica odabранo za analizu zbog potrebe da se kakvoća brašna u proizvodnim pogonima određuje na suvremen i brz način.

Tablica 1. Raspon vrijednosti za vodu, mast, proteine, pepeo i kiselinski stupanj

Table 1. Range values for water, fat, protein, ash and acid degree

Sastojak Constituent	w/%	
	Min.	Max.
Voda Water	11,64 – 14,70	
Mast Fat	1,32 – 7,90	
Proteini Protein	8,48 – 12,44	
Pepeo Ash	0,39 – 2,26	
Kiselinski stupanj Acid degree	1,17 – 7,42	

Eksperimentalni dio

Analizirani su tipovi brašna T-500 i T-500 s dodacima, i to na instrumentu InfraAlyzer 450, povezanom s IBM – osobnim računalom koji u sebi ima program kao programsku podršku InfraAlyzeru.

Tablica 2. Odabrane vrijednosti filtera prema T-testovima

Table 2. Chosen filter values based on to T-tests

Odabrani filtri Choosen filters	Vrijednost koeficijenata Coefficient values				
	T-test T-tests				
Sastojak Components	Voda Water	Mast Fat	Proteini Proteins	Pepeo Ash	Kiselinski stupanj Acid degree
Bias F_0	25,33	4,13	14,20	0,31	18,85
$F_{...}$	6,63	4,95	3,01	1,91	5,00
$F_{...}$	10,95	8,59	2,72	2,84	10,73
$F_{...}$	6,19	9,24	2,55	4,93	3,87
$F_{...}$	9,61	5,41	2,60	6,61	5,44
$F_{...}$	8,37	2,20	3,46	2,78	11,78
$F_{...}$	8,20	2,43	2,82	4,33	2,40
$F_{...}$	4,97	3,33	3,13	4,91	3,78
$F_{...}$	5,60		2,39	9,59	5,32
$F_{...}$	11,13		1,07		8,63
$F_{...}$	6,78		2,02		
Koeficijent korelacijski: Correlation coefficient:	0,986	0,989	0,976	0,996	0,966
Standardna pogreška ($n-p-1$): Standard error:	0,228	0,191	0,289	0,049	0,306
Rezidualna standardna devijacija ($n-1$): Residual standard deviation ($n-1$):	0,194	0,171	0,265	0,044	0,270
Fischerov (F) kvocijent za jednadžbu regresije: Regression F-ratio:	28,043	209,700	20,304	463,697	37,602
Indeks sistematske pogreške: Index of systematic error:	42,356	18,139	49,482	8,233	62,142

Odabrane vrijednosti filtera s pripadnim vrijednostima T-testova omogućuju lagano uporabu tako dobivenih podataka.

Chosen filter values with corresponding T-test values enable easy use of the data.

Tablica 3. Rezultati analiza uzorka brašna
Table 3. Results of analyses of flour samples

Uzorak broj Sample No.	Voda Water				Mast Fat			Protein Protein			Pepeo Ashes			Kiselinski stupanj Acid degree							
	1 1		2 2		1 1		2 2		% %		1 1		2 2		% %		1 1		2 2		% %
1	13,05	13,33	2,10	1,57	1,50	4,66	10,51	10,57	0,57	0,545	0,479	13,77	2,01	2,23	9,86						
2	13,01	13,10	0,68	1,59	1,48	7,43	9,70	9,89	1,92	0,465	0,405	14,81	1,69	1,80	6,11						
3	13,15	13,21	0,45	1,41	1,45	3,44	1,02	11,32	2,65	0,493	0,354	14,81	2,23	2,11	5,69						
4	13,88	13,58	2,21	1,43	1,32	3,44	8,49	9,02	5,87	0,512	0,452	13,13	1,80	1,91	5,75						
5	13,13	13,26	0,98	1,53	1,44	6,25	9,44	9,48	0,42	0,449	0,381	17,84	2,62	2,86	8,39						
6	13,09	12,99	0,77	1,81	1,87	3,20	9,87	9,90	0,30	0,471	0,389	21,08	2,54	2,33	9,01						
7	12,79	12,73	1,26	1,38	1,43	3,49	10,05	9,92	1,31	0,439	0,500	12,20	2,44	2,32	5,17						
8	13,86	13,97	0,78	2,06	2,17	5,07	11,55	11,69	1,19	0,399	0,353	13,03	2,01	2,12	5,18						
9	13,13	13,50	2,74	1,79	1,76	1,70	9,51	9,87	3,64	0,495	0,434	14,05	2,22	2,23	0,00						
10	12,99	13,05	0,46	1,98	1,86	6,45	9,44	9,68	2,48	0,440	0,321	37,07	2,54	2,76	7,97						
Standardna pogreška određivanja Standard error of estimate	0,228			0,191			0,289			0,049			0,306								

% pogreške – odstupanje od rezultata dobivenih klasičnim postupkom analize

% error – deviation from the results of classical analysis methods expressed as absolute value

1. mjerenje IA 450 (13)

1. measured by IA 450 (13).

2. određivanje klasičnim kemijskim metodama (rezultat je prosječna vrijednost dvaju usporednih određivanja) (14).

2. determined by classical chemical methods (the results is the mean of two parallel measurements)

Uzorke brašna dostavila je tržišna inspekcijska uprava Zagreba.

Posebna je pozornost posvećena zrnatosti uzorka. Naime, veličina čestica u uzorcima trebala bi biti ista. Stoga su uzorci mljeveni na mlinu Tecator, tip UD Corporation Boulder, Colorado, Ser. No 509.

Prije kvantitativne analize bliskom infracrvenom spektrofotometrijskom metodom instrument je baždaren uzorcima poznatog sastava. U tu su svrhu ispitivana 53 uzorka brašna, u kojima su klasičnim kemijskim postupcima određeni maseni udjeli vode, masti, proteina i pepela te kiselinski stupanj (14) (tablica 1). Prikazani rezultati prosječna su vrijednost dvaju usporednih određivanja.

Podaci su uneseni u osobno računalno instrumenta uz istodobno očitavanje i zapisivanje refleksije (kao log 1/R) na InfraAlyzeru 450. Provedena je statistička obrada unesenih i na instrumentu izmjerjenih podataka pa su na osnovi toga odabrani zapisi sa signifikantnim razlikama između mjerjenja. Statistička je obrada ponavljana bez njih i odabrana je najpovoljnija kombinacija filtera za svaki pojedini sastojak. Odabrane kombinacije pohranjene su u memoriju instrumenta i upotrebljavaju se pri analizi nepoznatih uzorka. Kriterij odabira najpovoljnijih filtera bili su T-testovi, na temelju kojih je odabran po 12 filtera, a za najpovoljniju kombinaciju birana je ona s koeficijentom korelacije što bližim vrijednosti 1,0 i s najmanjom vrijednošću rezidualne standardne pogreške.

Tablično su za svaki pojedini sastojak (vodu, mast, bjelančevine i pepeo te kiselinski stupanj) prikazani: broj filtera i T-testovi odabranih kombinacija filtera te druge značajnije vrijednosti dobivene statističkom obradom podataka za 53 uzorka brašna pri baždarenju instrumenta (tablica 2).

Rezultati i rasprava

Nakon baždarenja instrumenta dobivene krivulje ispitivanih masenih udjela sastojaka provjeravane su s 10 uzorka brašna kako bi se vidjela primjenjivost ove metode u analitičkim laboratorijima. Dobiveni rezultati pokazuju prihvatljivost ove metode pri određivanju osnovnih parametara u brašnu (tablica 3).

Ispitivanja su pokazala da metoda bliske infracrvene spektrofotometrije daje dovoljno precizne rezultate pa se kao fizikalnokemijska metoda može primjeniti u analitičkim laboratorijima.

Povjerom pouzdanosti metode utvrđeno je da su zadovoljavajući rezultati dobiveni pri određivanju vode, masti, proteina i kiselinskog stupnja jer postotak pogreške odgovara dopuštenoj analitičkoj pogreški. Opisani postupak ne zadovoljava pri određivanju količine pepela pa je potrebno skupiti dodatni broj uzorka i ponoviti postupak baždarenja.

Zaključak

Usporedno su službenim metodama i metodom bliske infracrvene spektrofotometrije (NIR) ispitivani uzorci brašna. Različiti udjeli pojedinih sastojaka određenih tim metodama kao i standardna pogreška određivanja potvrđuju mogućnost primjene ove metode za određivanje sastava brašna.

Prednosti su ove metode pred klasičnim kemijskim metodama:

- pri ispitivanju se uzorak ne razlaže, što je u skladu s preporukom međunarodnih organizacija za normiranje;

- prosječno određivanje pojedinog sastojka klasičnim kemijskim metodama traje dulje od opisane metode, za koju je dosta samo 30 sekundi za pojedini sastojak;
- omogućeno je određivanje osnovnog kemijskog sastava velikog broja istovrsnih uzoraka;
- određivanje osnovnog kemijskog sastava brašna važno je zbog toga da bi se dobio bolji uvid u kakvoću brašna, te brzom metodom određivanja omogućilo da svaka serija brašna bude analizirana;
- metoda NIR-a trebala bi imati veliku primjenu u praćenju tehnoloških procesa proizvodnje hrane, jer u kratkom vremenu daje odgovor o njezinu sastavu.

Ova metoda nije dala zadovoljavajuće rezultate pri određivanju količine pepela pa je potrebno skupiti dodatni broj uzoraka i ponoviti izradbu baždarne krivulje.

Zahvaljujemo prof. Filajdiću na korisnim savjetima tijekom pripreme ovog rada.

Extended abstract

This work presents the results of the application of near infrared spectroscopy (NIRS) in quantitative analysis of chemical content of flour. InfraAlyzer 450 Technicon was calibrated with data obtained by classical chemical analysis of content of water, fat, protein and ash, as well as of acid degree. The results were stored in a personal computer to be used by InfraAlyzer software.

Since the results of analysis are greatly affected by particle size, samples were ground evenly in a Tecator type mill, UD Corporation, Boulder, Colorado, Ser. No. 509.

Mass fractions determined by classical analyses were found to be as follows: 11.64-14.70 % water, 1.32-7.90 % fat, 8.48-12.44 % protein, 0.39-2.26 % ash, whereas acid degree ranged between 1.72 and 7.42 %.

These results were stored in an IBM compatible personal computer on-line connected to the InfraAlyzer 450, Technicon. As the results for individual samples were input, the sample was entered into the instrument and relative intensity of reflection was measured with 19 different filters. After statistical analysis the most favorable filter combination for each component was obtained, i.e. the most favorable selection of wavelength intervals/range for the determination of individual functional groups.

Literatura

1. D. R. Massie, K. H. Norris, *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.* 8 (1965) 598.
2. I. Ben-Gera, K. H. J. Norris, *Food Sci.* 33 (1968) 64.
3. I. Ben-Gera, K. H. Norris, *Isr. J. Agric. Res.* 18 (1968) 117.
4. M. Howard, *Anal. Chem.* 58 (1968) 379.
5. H. Mark, D. Tunnell, *Anal. Chem.* 57 (1985) 1449.
6. D. L. Wetzel, *Anal. Chem.* 55 (1983) 1165.
7. W. R. Hruschka, K. H. Norris, *App. Spectroscopy*, 36 (1982) 261.
8. K. H. Norris, *Proceeding from the INFOST Symposium*, Oslo, Norway (1982).
9. U. Meyhack, *Lebensmitteltechnik*, 7-8 (1985) 372.
10. K. H. Norris, P. C. Williams, *Cereal Foods World*, 22 (1977) 461.
11. W. R. Hruschka, K. H. Norris, *Int. NIR/NIT Conference*, Budapest, Hungary (1986).
12. J. Hollo, H. J. Kaffko, J. L. Gonzy: *Edition Near Infrared Diffuse Reflectance/Transmittance Spectroscopy*, Akadémiai Kiadó, Budapest (1987).
13. Bran, Luebbe: *Operation Manual, Analyzing Technologies*, InfraAlyzer R 450 Technicon.
14. Pravilnik o metodama vršenja kemijskih analiza i superanaliza žitarica, mlinskih proizvoda, kruha, peciva i tjestenina (Sl. list SFRJ 74/88).