

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

ÉLELMISZERTUDOMÁNYI TUDOMÁNYOS BIZOTTSÁG

rendezésében

2017. február 24-én tartandó

366.

TUDOMÁNYOS KOLLOKVIUM

előadásainak rövid kivonata

337. füzet

Budapest



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA
ELNÖK

MEGHÍVÓ

az MTA Élelmiszertudományi Tudományos Bizottság 2017. februári Tudományos
Kollokviumára

Időpont: 2017. február 24., péntek, 9,30 órakor

Helyszín: MTA Irodaház (1051 Budapest Nádor u. 7.) fsz. 29. sz. terem

Elnök: Tömösközi Sándor

9.30-10.10

Gergely Szilveszter, Salgó András

NIR spektroszkópia és mikroszkópia: Hatékony módszerek és eszközök a gyakorlat számára

10.10-10.30

Firtha Ferenc

Élelmiszerek, nyersanyagaik mérése spektrális képfeldolgozási eszközökkel

10.30-10.50

Fodor Marietta

Néhány gyakorlati példa az FT-NIR élelmiszeripari alkalmazására

10.50-11.20

SZÜNET

11.20-11.40

Kovács Zoltán, Bázár György

Búzaglutén melaminnal és karbamiddal történő hamisításának kimutatása kézi NIR készülékkel

11.40-12.00

Slezsák János, Szabó Éva, Gergely Szilveszter, Salgó András

Élelmiszer- és gyógyszeripari alapanyagok polimer csomagolóanyagon keresztül való vizsgálata NIR spektroszkópiával

Budapest, 2017. február 1.

Dr. Halász Anna
ÉTB elnök

1051 Budapest, Nádor utca 7. (1245 Budapest, Pf. 1000)

Telefon: +36 1 411-6306 / Fax: +36 1 411-6122 / E-mail: kemia@titkarsag.mta.hu / www.mta.hu

NIR spektroszkópia és mikroszkópia: Hatékony módszerek és eszközök a gyakorlat számára

Ma már a felhasználók céljaiknak megfelelően számos lehetőség közül választhatnak, ha a rezgési spektroszkópia eszköztárához fordulnak kérdéseik megválaszolása során. Ez a sokféleség megmutatkozik a készülékek felépítésében, mintakezelésében, méréstechnikájában. Elég, ha a bejövő nyersanyag raktárakban helyszíni méréseket lehetővé tevő kézben hordozható (ún. handheld), a minőséget ellenőrző laborok asztali (ún. bench-top), vagy a gyártási technológiák in-/on-line műszereire gondolunk. Emellett a kémiai képalkotó (chemical imaging, CI) technikák is teret nyertek akár mikro, akár makro szinten – legyen szó kutató laborról vagy termelő üzemről. A hardverek szolgáltatotta közeli infravörös (near-infrared, NIR) spektrumok seregébe olyan matematikai, statisztikai, kemometriai módszerek lehelnek életet, amelyek a nagy adathalmazokban (big data) rejlő információk kinyerésére képesek.

A NIR technika fejlődésének és méréstechnikai alapjainak rövid áttekintése után az elmúlt közel húsz évből egy-egy példán keresztül szeretnénk vékony keresztmetszetet adni arról, hogy a NIR spektroszkópia – olykor kiegészülve egyéb rezgési spektroszkópiái technikákkal – hogyan segített egy-egy oknyomozásban a kutatócsoportunk munkája során.

Gergely Szilveszter, Salgó András
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék
NIR Spektroszkópia Csoport

Élelmiszerek, nyersanyagaik mérése spektrális képfeldolgozási eszközökkel

Míg az emberi látás csak 3-4 széles sávon érzékel, egy multispektrális alkalmazás néhány keskeny sávon-, a hiperspektrális eszköz pedig már több száz keskeny sávon méri egy felületet képpontjait. Az x-y-hullámhossz adatkockát a pásztázó technikák (spatial scanning) pontonként építik fel (flying point) vagy egyszerre egy x egyenes pontjait mérik (push-broom). A spectral scanning technikák, pl. az akusztóoptikai hangolható szűrőkkel hullámhosszanként vesznek fel egy képet. A non-scanning kamerák 2D szenzora pedig egyszerre mér adott térbeli (x,y) és spektrális (λ) felbontásban.

A hiperspektrális mérés várható hátrányai egy hagyományos spektrofotométerhez képest: lényegesen drágább mérőeszköz, mérésvezérlő szoftver végzi a bonyolultabb kalibrálási eljárást nem izolált környezet várhatóan magasabb zajt okoz, eredmény függ a megvilágítástól, egyenetlen felszín megvilágítása indefinit geometriájú. Előnyei, hogy inhomogén felületet is mér (roncsolásmentesen) és távmérésre alkalmas (a minta befolyásolása nélkül). Szeretném bemutatni, hogy hátrányai megoldhatók és akár a módszer előnyévé is válhatnak.

Laborunkban Headwall push-broom rendszert üzemeltetünk (900-1700nm, 320*255 $x \cdot \lambda$ felbontás, 14bits A/D kvantálás). Az eszközhöz fejlesztett mérésvezérlő szoftver segítségével történik az optimális jelszint beállítása, a szenzor hardver hibáinak kezelése, megfelelő spektrális- és térbeli kalibrálás és a referencia felületek felvétele. Ma a spektrofotométerrel mér adatokhoz hasonló pontosságú spektrumokat érünk a nem-izolált környezet ellenére.

A mért hiperkockák előfeldolgozására fejlesztett algoritmusunk megjeleníti annak spektrális szeletét, szűrőket alkalmazhatunk (kiugró értékek, normalálás, simítás), tartományokat (ROI) választhatunk ki, majd menthetjük azok átlag-spektrumát és a deriváltakat a későbbi kemometriai értékeléshez.

Néhány tipikus alkalmazási példát mutatok be:

Hús márványosságának képfeldolgozással történő leírásánál algoritmust dolgoztam ki a leírás objektivitásának mérésére. A jellemzésnél nézetem szerint különbséget kell tenni zsírtartalom és márványosság között. A kötőszövetet és zsírt RGB képből nem, csak spektrálisan lehet megkülönböztetni. Hiperspektrális képen akár 1 pixel spektruma is lekérdezhető, azaz megoldható a feladat.

Csiperke gomba gombás fertőzése (dactylium, trichoderma) az első napokban nem látható, ugyanakkor a felület spektruma már változik. Diszkriminancia analízissel elkülönültek a különböző fertőzött egyedek és a kontrol csoport egyedei, sőt még az előzetesen növényvédőszerrel kezelt egyedek is elkülönültek. A kemometriai modellek működnek adott mintacsoporton, de a jel kevés ahhoz, hogy ismeretlen mintát is osztályozzunk. Megfelelő hullámhosszon (1450nm) kimutatható, hogy a gombák felületén a fertőzött foltok veszítettek a nedvességtalmukból, azaz a fertőzés spektrum alapján nem, de képfeldolgozási eszközökkel detektálható.

Teafű nedvességtartalmának mérése spektrofotométerrel nehézkes, mivel a fű egyes pontjait más-más szögből világítjuk meg és mérjük. Gombafejek mérésekor derült ki, hogy a különböző geometriával mért pixelek spektruma spektrálisan hasonló. Az adott objektumtípusra optimális normalálással elérhető, hogy az egyébként homogén, de egyenetlen felületen mért spektrumok szórása minimális legyen. Egyenetlen felületek mérése esetén a hiperspektrális mérés sokkal pontosabb is lehet, mint egy spektrofotométeres.

A marcipánban enzim bontja le a cukrot glükózza és fruktózza. Ezáltal a termék lágyabb marad. A marcipán fruktóz-tartalmának mérése optikai úton nehéz. Az egyes komponensek (szacharóz, glükóz, fruktóz) spektrálisan nem különböznek. Polarimetriásan sem mérhető, mert több komponens van és a reflexió amúgy is szórja a polársíkot.

A fruktóz higroszkópikus. Ezért a nedvességtartalom eloszlása utal a fruktóz-tartalomra. A nedvesség hely szerinti eloszlásának hiperspektrális mérésével (pl. 1450nm körül) becsülhető a fruktóz-tartalom.

Firtha Ferenc

SZIE Élelmiszertudományi Kar, Fizika-Automatika Tanszék

Néhány gyakorlati példa az FT-NIR élelmiszeripari alkalmazására

A tanszékünkön közel tíz éve működő FT-NIR laboratórium elsődleges feladatának tekinti a különböző alapanyag- és feldolgozott élelmiszermatrixok makrokomponenseinek meghatározására alkalmas becslési függvények kifejlesztését, hogy a nagy vegyszer- energia- és emberi munkaigényes módszereket egy környezetkímélő, nagy stabilitással és megfelelő pontossággal jellemezhető eljárással kiválthassuk.

Első vizsgálataink száraztészta tojástartalmának vizsgálatára irányultak. Referencia adatként a minták, valamint alkotóik zsirtartalmának meghatározását vettük alapul. Ezen adatokból egy empirikus összefüggést hoztunk létre, amelyből számítással állapítottuk meg a minták tojástartalmát.

108 kereskedelmi forgalomban kapható, száraztészta (2 - 8 tojásos) vizsgálatával sikeres becslési függvényt állítottunk fel tojástartalom meghatározására. 22 mintát használtunk fel tesztellenőrzés, és 11 mintát külső ellenőrzés elvégzésére. A becslési függvény determinációs koefficiense (Q^2)= 0,907, átlagos hibája (RMSEP) 0,7 db-nak adódott 4 főkomponens alkalmazása mellett. Adat-előkezelésnek első deriválás és többszörös szórás-korrekció kombinációját alkalmaztuk.

Egyik legutóbbi munkánk során különböző összetételű, kereskedelmi forgalomban kapható energiatalok koffein- és cukortartalmának meghatározására fejlesztettünk becslési függvényt.

Referencia adatként a koffeintartalom esetében HPLC-UV mérési eredményeket vettünk alapul, míg a cukortartalom esetében a Schoorl-Regenbogen módszert alkalmaztuk.

75 mintán alapuló koffeintartalom (150-320 ppm) becslési függvényének Q^2 értéke 0,93, átlagos hibája (RMSECV) 16,8 ppm volt 8 főkomponens mellett. Adat-előkezelésnek első deriválás és standardizálás kombinációját alkalmaztuk.

A cukormodell megalkotásához 91 mintát (0-15 g/100 ml) használtunk fel. A nominális értékeket alapul véve a becslési függvény $Q^2 = 0,9954$, átlagos hiba (RMSECV) 0,29 g/100 ml volt 6 főkomponens mellett. A Schoorl módszerrel meghatározott referencia értékek esetében a modell jellemzői: $Q^2=0,9187$, RMSECV= 1,13 g/100 ml, 6 főkomponens mellett. Adat-előkezelésnek mindkét esetben első deriválás és standardizálás kombinációját alkalmaztuk.

A bemutatott modelleken kívül becslési összefüggéssel rendelkezünk a következő mátrixokra: tej, sajt, savanyított tejtermékek, margarin, hús (nyers- és feldolgozott, zöldségfélék (káposztafélék, hüvelyesek), Q10, sütőipari termékek.

Búzaglutén melaminnal és karbamiddal történő hamisításának kimutatása kézi NIR készülékkel

A fehérjetartalom számos élelmiszer esetében fontos minőségi paraméter, amelynek a meghatározásra az ipari gyakorlatban is a leggyakrabban standard analitikai technikákat használnak (pl Kjeldahl módszer, Dumas módszer). Ezek a módszerek azonban az összes nitrogén tartalom meghatározása alapján adnak becslést a fehérje mennyiségére vonatkozólag. Ebből következően ezeknek a módszereknek a pontossága nagyban függ az egyéb forrásból származó nitrogéntartalomtól is, mely komoly élelmiszerhamisításhoz vezethet.

Az egyik legnagyobb ilyen hamisításból eredő élelmiszerbotrányra 2008-ban derült fény Kínában, amikor 300 ezer csecsemő betegedett meg a melaminnal szennyezett tejpor alapú termékek fogyasztása miatt.

A fentiek alapján belátható, hogy szükség van olyan gyors módszerek kidolgozására, amelyek képesek a különféle szennyező-/hamisítóanyagok kimutatására, lehetőség szerint gyors, kézi készülékek alkalmazásával.

Munkánk célja búzaglutén mintákban melamin és karbamid szennyező anyagok együttes meghatározására alkalmas többváltozós becslő modellek építése kézi NIR készülékek eredményei alapján.

A kísérletekhez tízféle beszállítótól származó búzaglutén mintát használtunk a világ különböző részeiről. A glutén mintákhoz melamint (M) és karbamidot (U) kevertünk különböző koncentrációban, hogy az összes szennyeződés 0 és 18% közé essen az alábbiak szerint: M:U = 1:1 arányban 1, 2, 5, 10, 18%-ban; M:U = 2:1 arányban 2, 5, 10, 15%-ban; M:U = 1:2 arányban 2, 5, 10, 15%-ban; valamint csak U 0.5, 1, 2, 4, 8%-ban; és csak M 0.5, 1, 2, 4, 8%-ban. Összesen 219 minta került elemzésre. A minták NIR spektrumát két Enterprise Telspec Food Sensor g1 szkennelvel (Telspec Inc., Toronto, Ontario, Kanada) rögzítettük több ismétlésben, 2 nm-es spektrális felbontással a 950-1630 nm hullámhossz intervallumban.

A többváltozós mintázat az európai és ázsiai országokból származó búzaglutén minták egyértelmű elkülönülését mutatta. Az erőteljes elkülönülés ellenére a megfelelő adatelőkezelést követően képesek voltunk olyan becslő modelleket építeni, melyekkel lehetséges a melamin és karbamid szimultán meghatározása nagy pontossággal (melamin: $R^2_{pr} = 0.9818$ és $RMSEP = 0.39\%$, karbamid: $R^2_{pr} = 0.9034$ és $RMSEP = 0.96\%$).

Az eredmények azt mutatják, hogy a Telspec Food Sensorral és a megfelelően megválasztott többváltozós statisztikai módszerekkel lehetséges a melamin és karbamid szennyezőanyagok egyidejű meghatározása kézi NIR készülékkel 1% alatti hibával búzagluténban.

Köszönetnyilvánítás

A munkát támogatta a Telspec Inc., Toronto, Kanada és a Meelunie B.V., Amsterdam, Hollandia, továbbá a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János kutatási ösztöndíj (Kovács Zoltán) és az Emberi Erőforrások Minisztériuma Új Nemzeti Kiválósági Program (ÚNKP-16-4, Bázár György).

Kovács Zoltán^{1, 2, 3, *}, **Bázár György**^{2, 3, 4}

¹Szent István Egyetem, Élelmiszertudományi Kar, Fizika-Automatika Tanszék, Budapest

²Correltech Betéti Társaság, Kaposvár

³Telspec Inc., Toronto, Ontario, Canada

⁴Kaposvár Egyetem, Agrár- és Környezettudományi Kar, Táplálkozástudományi és Termelés technológiai Tanszék, Kaposvár

*Email: office@correltech.hu

Élelmiszer- és gyógyszeripari alapanyagok polimer csomagolóanyagokon keresztül való vizsgálata NIR spektroszkópiával

Az élelmiszer- és gyógyszergyártók számos esetben a csomagolóanyag megbontása nélkül kívánják ellenőrizni a beszállított nyersanyagok azonosságát. Erre a célra a rezgési spektroszkópiai módszerek közül a közeli infravörös (near-infrared, NIR) és a Raman-spektroszkópia által szolgáltatott jelek lehetnek alkalmasak.

Munkánk során különböző optikai elveken működő – diszperziós (dispersive, DS), Fourier-transzformációs (Fourier transform, FT) és diódasoros (diode-array, DA) – NIR spektrofotométerekkel mértük az eltérő típusú élelmiszer- és gyógyszeripari alapanyagokról a polimer csomagolóanyagokon keresztül diffúzan visszaverődő elektromágneses sugárzást. Optimáltuk a mérés körülményeit a vizsgálandó összetevők és a csomagolóanyagok minősége függvényében.

A nyert (ún. „as is”), illetve a matematikai transzformációknak (pl. normálás, szóráskorrekció, simítással kombinált deriválás) alávetett NIR spektrumokat sokváltozós adatelemzésen alapuló kemometriai módszerekkel dolgoztuk fel. Többek között olyan, előzetes információkat, referencia méréseket nem igénylő ún. nem irányított eljárásokat alkalmaztunk, mint a főkomponens-elemzés (PCA) és a csoportelemzés (CA).

Az élelmiszer- és gyógyszerelőállítást ellenőrző hatóságok is felismerték a NIR alapú módszerek speciális előnyeit, ezért a folyamat- és minőségellenőrzésben „alternatív” módszerként fogadják el. Döntéselőkészítő lépésként ezen előnyöket mindenképp érdemes laboratóriumi körülmények között különböző modellrendszereken tesztelni, hogy azok ipari megvalósításra kerülhessenek hatékony folyamatkövető és folyamatelemző (PAT) eszközként.

Slezsák János, Szabó Éva, Gergely Szilveszter, Salgó András
Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar
Alkalmazott Biotechnológia és Élelmiszertudományi Tanszék
NIR Spektroszkópia Csoport