

# Paprikaőrlemények szártartalom mérése fotoakusztikai spektroszkópiával

*Ifj. Biacs Péter és Tóth Árpád\**

Budapesti Műszaki Egyetem Vegyészmérnöki Kar, Budapest

\*Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest

Érkezett: 1992. szeptember 5.

## Bevezetés

Az élelmiszerek minősítése komplex feladat. A minőség jellemzéséhez az élelmiszerek és nyersanyagaik kémiai összetételének és fizikai-kémiai viselkedésének meghatározása lényeges a gyártás során, a kereskedelemben és a táplálkozásban hasznosításukkor. A korszerű technológiai berendezések automatikus szabályozásának is előfeltétele, hogy gyors és megbízható tájékoztatást kapjunk a termék minőségéről a gyártás különböző fázisai alatt. Az élelmiszerek minőségét sokféle paraméterrel határozhatjuk meg, amelyek közül az összetételi paraméterek a legszignifikánsabbak. A mezőgazdasági és élelmiszervegyészek már több mint 100 éve kifejlesztettek és máig is alkalmaznak kémiai módszereket az összetétel meghatározására. Az olyan összetételi paraméterek meghatározására, mint a zsír-, fehérje-, víz-, szénhidrát-, rost-, karotin-, klorofiltartalom a hagyományos módszerek lassúak, időigényesek és speciális vegyszerekre van szükség. Alkalmazásuk az automatikus termelés irányításban nehezen kivitelezhető, nagyszámú ilyen elemzés végrehajtása nem gazdaságos. Napjainkban egyre jobban előtérbe kerülnek az olyan indirekt módszerek, melyek a fizikai, másodlagos paramétereket mérik az összetétel meghatározására. A közeli infravörös reflexiók (NIR) spektroszkópia is ilyen vizsgálati módszer, amely gyorsaságával, reprodukálhatóságával és pontosságával alkalmas a hagyományos analitikai módszerek kiváltására az összetétel-vizsgálatok területén. Ezenkívül nem elhanyagolható szempont az sem, hogy roncsolásmentes vizsgálatot biztosít, így a kapott eredményeket ugyanazon a mintán más módszerekkel is ellenőrizni lehet. Egy másik, viszonylag új, roncsolásmentes vizsgálati módszer szilárd minták analízisére a fotoakusztikus spektroszkópia (PAS) a látható fény tartományában ad információkat a mintákról. A fűszerpaprikák színanyagait vizsgálva ezekkel a módszerekkel, a színanyagokra és a színösszetevőkre jellemző mennyiségi és minőségi információkat értékelő matematikai- statisztikai modellek fejleszthetők ki (Biacs et al., 1989-92).

## Paprikaőrlemény hígítási sorának PAS vizsgálata

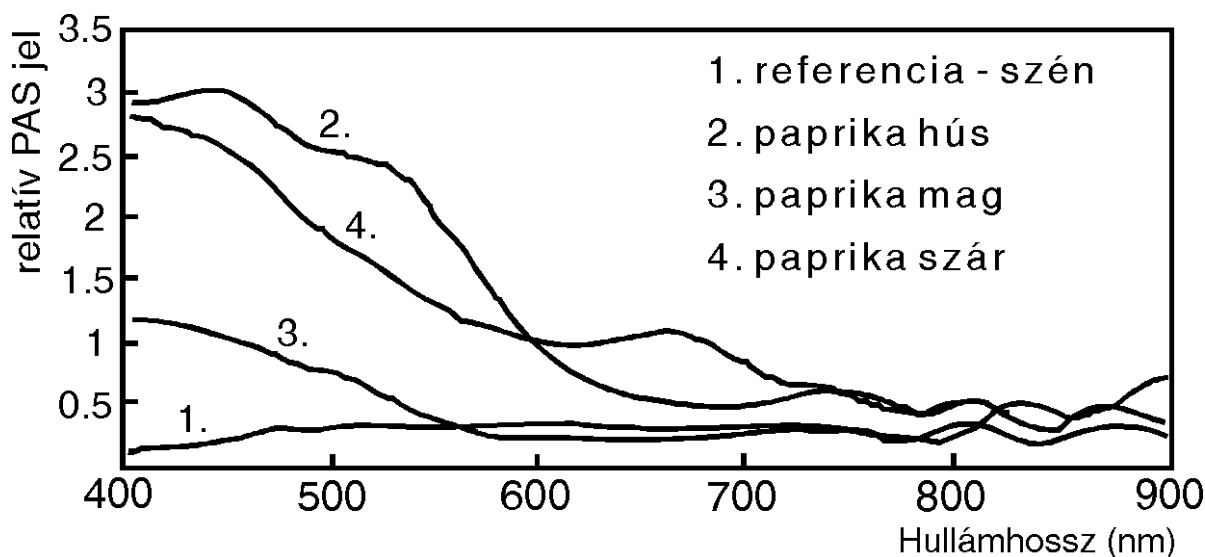
A mérésekhez szárított kalocsai fűszerpaprika mintát használtunk. A bogyóknak, aminek előzetesen elkülönítettük a szárát, a húsát és a magját, majd ezeket külön-külön LAB-MILL-1 (LABOR RT) kalapácsos laboratóriumi

gyorsórlóval, 1 mm-es szitabetétet alkalmazva őröltük. Ezután a mag-, a szár- és a hús-mintákat porminták mérésére alkalmas mikroküvetékbe töltöttük, megfelelő tömörítettséggel és elvégeztük a PAS analízisüket a BME-KÉKI kísérleti fotoakusztikus spektrofotométerén. A mérési eljárás paraméterei a következők voltak :

- a lámpa típusa CS X450 OF (Philips)
- a monokromátor típusa Jobin-Yvon H20 FIR (300 vonal/mm),
- a fényszaggatás frekvenciája 17 Hz,
- a jel Lock-in erősítése  $1 \times 10^4$ ,
- a referencia jel Lock-in erősítése  $3 \times 10^2$ ,
- a Lock-in erősítő időállandója 1 s,
- az automatikus mérés kezdő hullámhossza 400 nm a végső hullámhossza 720 nm, a lépésköz pedig 4 nm.
- az interferencia szűrők száma 4, amelyek élszűrőként működnek a magasabb rendű diffrakciós rendek kiszűrésére.

Mivel a mérőberendezés két Lock-in erősítővel működik, ezért a központi számítógép a relatív fotoakusztikus jelet számolja az analóg-digitális jelátalakítás után, úgy, hogy a mintáról, és a pirodetektorról, mint normáló jelelről vett intenzitás és a referencia jel hányadosát képzzi.

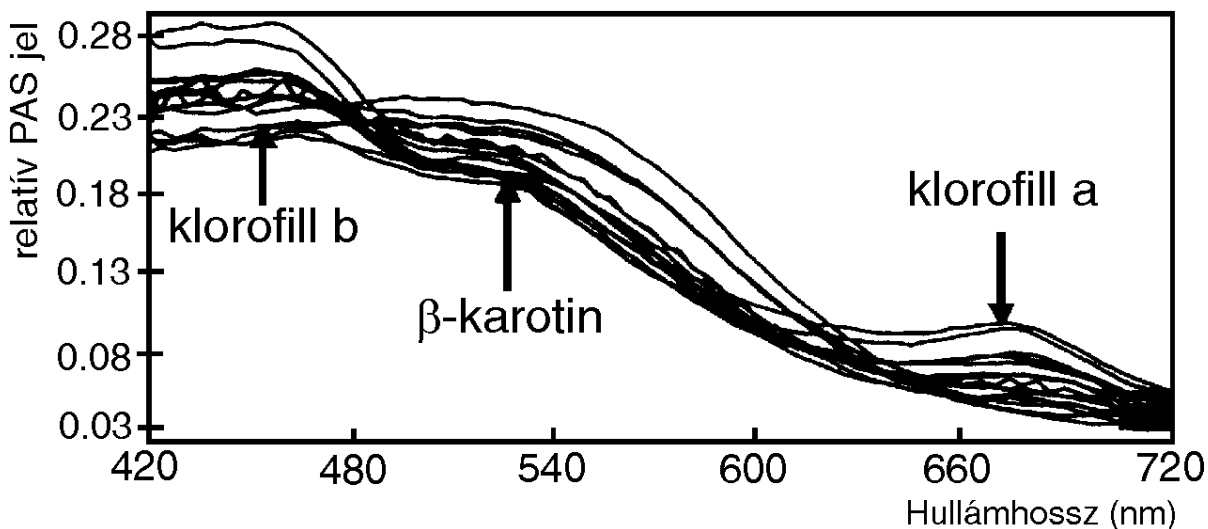
Referencia spektrumnak a tiszta szén spektrumát vettük fel, amelyre a minták abszorpciós jellegű intenzitásváltozásait (relatív fotoakusztikus jel) vonatkoztattuk. (1. ábra).



**1. ábra:** A referencia anyag és a paprika részek spektrumai

A spektrumok alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a paprika húsa és szára jól elváló csúcsot ad a 600 - 720 nm-es hullámhossztartományban. Ezért 0-tól 100 %-ig 5 %-onként a paprika húsból és szárból hígítási sort készítettünk. Analitikai mérlegem 0,16 grammnyi keverékeket készítettünk a szár menny-

iségének fokozatos növelésével. Így 21 darab mintát kaptunk, aminek 0 %-os tagja nem tartalmaz szárat, 100 %-os tagja pedig csak szárat tartalmaz. Ezután elvégeztük a hígítási sor mintáinak PAS analízisét a fent említett műszerbeállítás mellett a vizsgálatra érdemes 400 - 720 nm-es hullámhossztartományban és az alábbi spektrumokat kaptuk (2. ábra).



**2. ábra:** Paprika őrlemények hígítási sorának spektrumai

A spektrumokon bejelöltük a főbb abszorbensek csúcsait, amelyek közül a  $\beta$ -karotin a paprika húsrá, a klorofill-a és -b a paprika szárra volt jellemző, mivel az érett paprika húsa gyakorlatilag nem tartalmaz klorofillt, csak karotint.

Az 5 % feletti szártartalom már jól kimutatható a klorofil csúcsok növekedésével és a  $\beta$ -karotin csúcs csökkenésével. A jó megkülönböztethetőség céljából a paprikaőrlemény hígítási sorának arányosan változó tagjait kétféle csoportosításban ábrázoltuk (3. ábra).

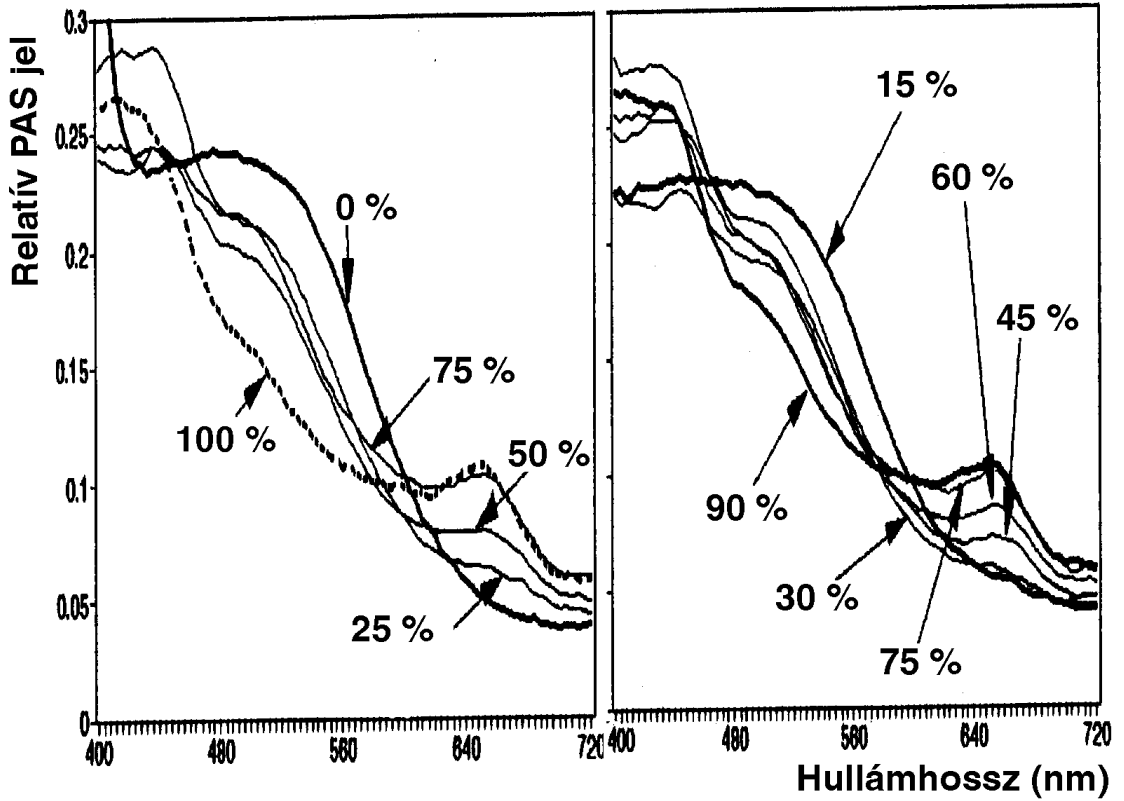
## A mennyiségi analízis eredményeinek értékelése

Az analízis célja, olyan kalibrációs modellek szerkesztése, amelyeknek a segítségével a mérési eredmények alapján gyorsan meg lehet állapítani a szennyezőanyagok, jelen esetben a paprikaszár mennyiségét.

A hígítási sor spektrumait bilineáris többváltozós algoritmusokkal értékeltük.

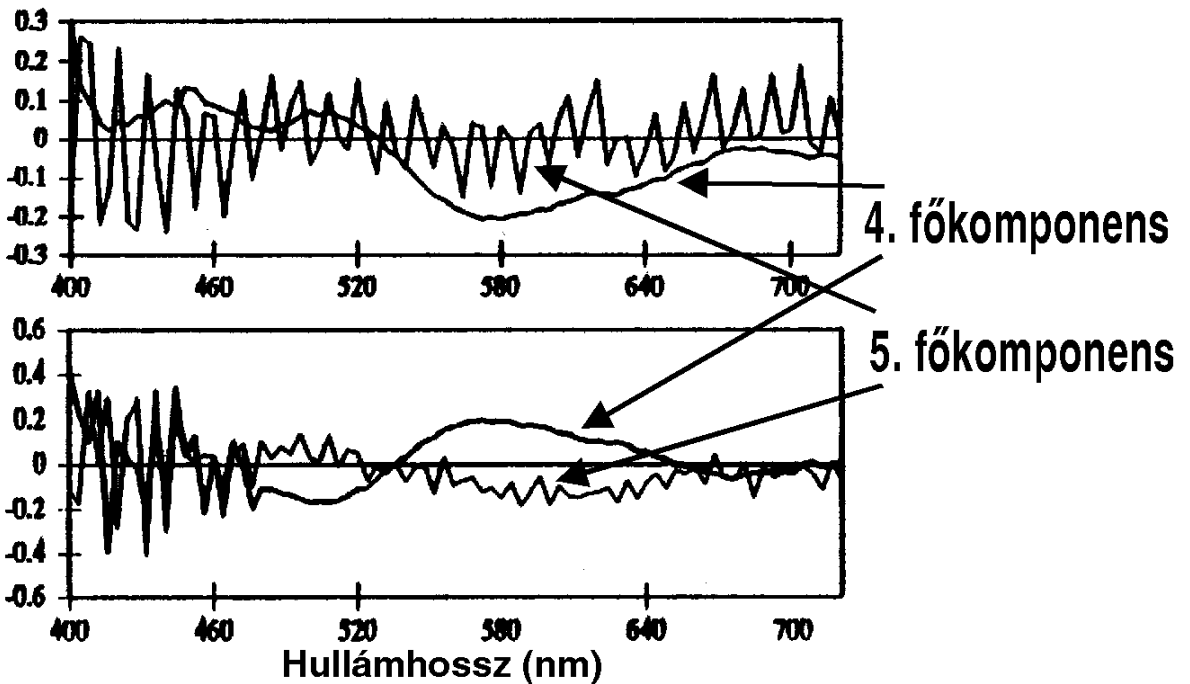
Az általam alkalmazott egyik ilyen lineáris módszer a főkomponens regresszió (PCR), amelyben az X változókból (hullámhosszokon vett intenzitásértékek) főkomponensanalízissel (PCA) C főkomponensváltozókat (modell látens változói) számítunk ki, és az Y változót (koncentrációérték) ezekkel hozzuk összefüggésbe. A másik alkalmazott módszer egy lényegkiemelő algoritmus (PLSR) volt. Ebben az esetben is a regressziós faktorok a hullámhosszak lineáris kombinációi, hasonlóan a PCR módszerhez, de ennél az algoritmusnál a latens változók képzésével a változók összevonása és a

regressziós modell kifejlesztése egyszerre történik.



3. ábra: A hígítási sor jellemző értékei

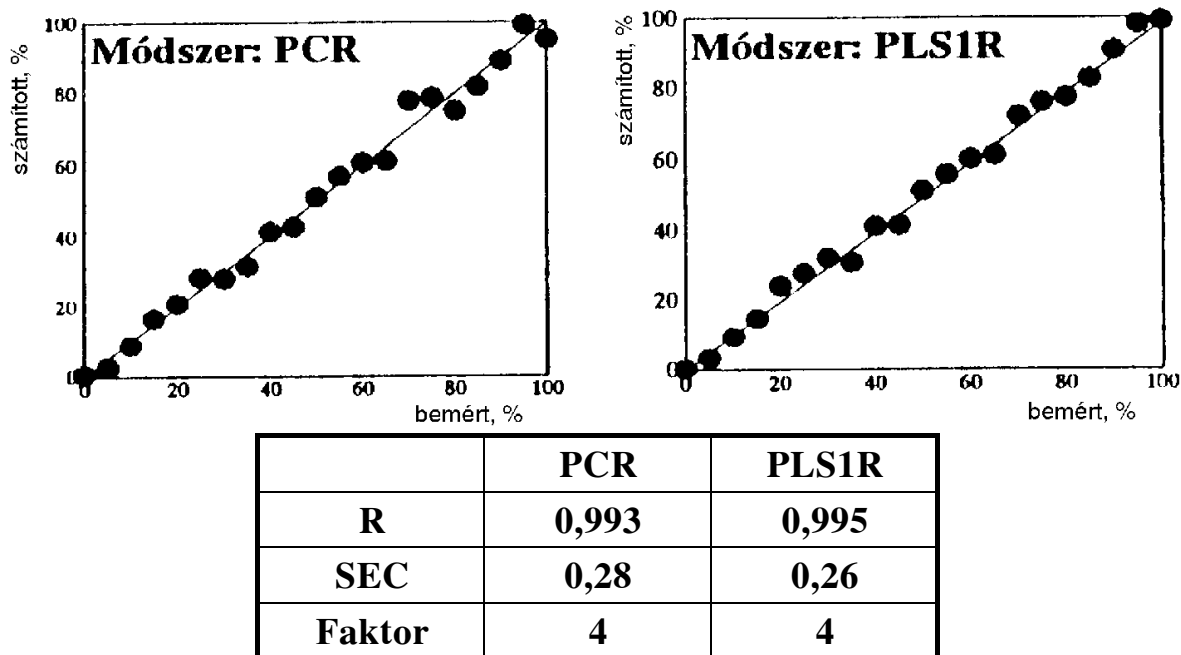
A főkomponenssúly spektrumok értékelésével optimalizálható a modellbe bevont mesterséges változók száma (4. ábra).



4. ábra: A főkomponenssúly spektrumok

Mindkét esetben a negyedik főkomponensnek a homogén lineáris modellbe való illesztése még optimális volt, az ötödik beillesztésével azonban már nőtt a regresszió hibája.

Mivel a regressziós analízis többváltozós egyenletei nem ábrázolhatóak, ezért a mért és a modellekkel számított összetartozó értékek szóródását ábrázoltuk a  $R = 1$  egyenes mentén (5. ábra).



**5. ábra:** A kalibrációs modellek eredményei

Az ábrán látható, hogy a modellek statisztikai paraméterei ( $R$ , SEC értékek) szignifikánsan nem különböznek.

## IRODALOM

- Biacs, P., Czinkotai B., Hoschke Á.:** Factors Affecting Stability of Colored Substances in Paprika Powders; *J. Agric Food Chem.* **40** (1992) 3, 363-367
- Biacs, P., Váradi, M., Richter, P., Szabó K., Adányi-Kisbocskói N., Czinkotai B.:** Klorofill fluoreszcencia spektrum alkalmazása fűszerpaprika őrlemény gyors minősítésére; *Élelmiszerfizikai Közl.* **54** (1990) 1, 11-21
- Biacs, P., Czinkotai, B., Hoschke, Á.:** Színanyagtartalom változást befolyásoló tényezők vizsgálata különböző fajtaeredetű fűszerpaprika őrleményekben; *Élelmezési Ipar* **44** (1990) 8, 294-298
- Nagel, E.M., Lichtenthaler, H.K., Kocsányi, L., Biacs, P.:** Photoacoustic spectra of chlorophylls and carotenoids in fruits and in plant oils. in: Biacs, P.A., Gruiz, Kremmer, T (Eds): *Biological role of Plant Lipids*. Akadémiai Kiadó, Budapest and Plenum Press, New York, (1989) pp. 271-273

# **Paprikaőrlemények szártartalom mérése fotoakusztikai spektroszkópiával**

*Ifj. Biacs Péter és Tóth Árpád*

Vizsgálataink során kalibrációs modellek kidolgozását végeztük paprikaőrlemények szennyezőanyagának, a paprikaszárnak mennyiségi meghatározására PAS mérések alapján. Egy közhasználatú paprikafajta húsát, szárát és magját különválasztottuk és a komponenseken elvégeztük a PAS vizsgálatot. A kapott spektrumok alapján azt tapasztaltuk, hogy a paprika szár és hús jól elváló csúcsot ad a látható fény tartományában, így alkalmas egy kalibrációs sorozat készítésére. Ezért elkészítettünk egy 21 mintából álló sorozatot és elvégeztük a PAS analízist. Mivel a spektrumok alapján jól kimutatható volt a mintasorozat tagjai közötti eltérés, PCR főkomponens regresszióval és PLSR lényegkiemelő algoritmussal megkíséreltünk kalibrációs modelleket szerkeszteni, miközben a két bilineáris adatredukciós többváltozós algoritmust is összehasonlítottuk. Mindkét módszerrel sikerült a modellszerkesztés, ráadásul mindkettővel hasonló eredményt értünk el, amit a modellek szinte megegyező statisztikai paraméterei is mutattak.

## **Measurement of stem content in ground red pepper by photoacoustic spectroscopy**

*Biacs, P. Jr. and Tóth, Á.*

Photoacoustic spectra (PAS) were used to determine stem residues in ground paprika (red pepper) with calibration models of the contaminant. We selected the skin (pericarp), stem and seeds of the dried paprika fruit and investigated individually each component by PAS. According to our results well isolated peaks in the visible light region of the skin and stem spectra were measured, suitable for calibration model. We prepared a series of 21 samples for PAS analysis and investigated the differences. Calibration models were designed by PCR main component regression and PLSR algorithm, comparing these two bilinear data reduction with each other, as well. Both approaches were successful for designing models and giving similar results illustrated by the same statistical parameters.

## **Messung des Stielgehaltes von Paprikamahlgut mit der photoakustischen Spektroskopie**

*Biacs, P. jun. und Tóth, Á.*

Im Rahmen der Untersuchungen wurden die Kalibrierungsmodelle für die quantitative Bestimmung des Paprikastiels als Verureinigung des Paprikamahlgutes aufgrund der PAS-Messungen erarbeitet. Die PAS-Untersuchung wurde an den Komponenten: Fleisch, Stiel und Kern von einer üblichen Paprikasorte getrennt durchgeführt. Die erhaltenen Spektren führten zur Schlußfolgerung, daß Paprikastiel und -fleisch gut trennbare Spitzen im sichtbaren Lichtbereich ergeben, wodurch diese für die Anfertigung einer Kalibrationsreihe geeignet sind. Deshalb wurde eine Serie aus 21 Proben hergestellt und für die PAS-Analyse genutzt. Da die Abweichungen zwischen den Proben der Probenserie nach den Spektren gut nachgewiesen werden konnten, wurde es versucht, mit der PCR Hauptkomponentenregression und dem RLRS-Algorithmus zum Hervorheben des Wesentlichen die Kalibrationsmodelle zu konstruieren, während auch die bilinearen Datenreduktionsalgorithmen mit mehreren Variablen verglichen wurden. Die Modellkonstruktion gelang mit beiden Methoden, wobei beide ähnliche Ergebnisse ergaben, was die fast übereinstimmenden statistischen Parameter ebenfalls zeigten.