

HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ PŠENIČNÉHO TĚSTA ANALÝZOU NIR SPEKTER MOUKY

ONDŘEJ JIRSA^a, MARIE HRUŠKOVÁ^b a IVAN ŠVEC^b

^a Agrotest fyto, s.r.o., Havlíčkova 2787/121, Kroměříž,
^b Ústav chemie a technologie sacharidů, Vysoká škola
chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28
Praha 6
j.cenda@volny.cz

Došlo 7.9.07, přijato 4.2.08.

Klíčová slova: difusní reflektance, NIR spektroskopie,
pšeničná mouka, těsto, reologie

Úvod

Blízká infračervená (NIR) spektroskopie zaujímá významné místo mezi používanými metodami pro stanovení chemických a fyzikálních vlastností potravin a potravinových produktů. Tato analytická metoda spočívá v takových interakcích elektromagnetického záření s hmotou, které jsou spojeny s výměnou energie mezi hmotou a zářením, přičemž energie NIR záření může změnit pouze vibrační nebo rotační stav molekuly. Oblast NIR záření bývá obvykle definována rozsahem vlnových délek 780 nm až 2500 nm, mezi infračervenou a viditelnou částí spektra. Tento rozsah odpovídá frekvencím (ve vakuu) mezi $3,84 \cdot 10^{14}$ a $1,20 \cdot 10^{14}$ Hz a vlnočtům mezi 12820 a 4000 cm^{-1} . Tato technika je dostatečně známá a její použití v potravinářství bylo již v tomto časopise popsáno¹.

Hodnocení cereálních materiálů NIR spektroskopií

Pro průmyslovou výrobu běžného pečiva je důležité objasnit složité chemické, biochemické a fyzikálně-chemické pochody probíhající během fermentace, aby bylo možno cílenými zásahy dosahovat požadované kvality hotových výrobků. Pro zjištění vlastností mouky a těsta se používá řada klasických metod. K základním ukazatelům pšeničné mouky patří obsah bílkovin a mokrého lepku, hodnota Zeleného sedimentace (ukazatel bobtnavosti lepku) a číslo poklesu (ukazatel stavu škrobovo-amylasového komplexu, zejména aktivity α -amylasy). Vlastnosti základních složek mouky a jejich chování v technologickém procesu se sledují uzančnými metodami, které mají simulovat jeho jednotlivé fáze. Např. přístroj fermentograf kombinuje sledování vývinu plynu a změny objemu těsta za standardních podmínek během první fáze fermentace (tj.

zrání) a zaznamenává průběh těchto procesů odděleně ve dvou grafech.

Kromě zmíněných klasických přímých metod hodnocení kvality se běžně používá nepřímá metoda NIR spektroskopie. Měření v blízké infračervené oblasti je využíváno především pro hodnocení kvality a obsahu složek v rozsáhlých sériích vzorků stejného či velmi podobného chemického složení. V této oblasti se velmi výrazně, především v reflektančních spektrech, projeví vlhkost a granulace vzorku, původ a ročník sklizně apod. Původ a klimatické podmínky se projeví v různé koncentraci složek v měřených materiálech, které jsou ve spektru dobře postižitelné.

V cereálním oboru přineslo využití NIR spektroskopie úspěšné výsledky při sledování kvalitativních ukazatelů. Predikce analytických ukazatelů pšeničné mouky byla intenzivně zkoumána v 80. letech a stanovení obsahu základních složek bylo zavedeno do mlýnsko-pekárenské praxe s přesností, která umožnila ve značné míře nahradit přímé instrumentální metody. Problematiku použití NIR metody pro zemědělské a potravinářské produkty dobře podává např. Williams a Norris². NIR technologie je velmi vhodná pro stanovení obsahu bílkovin, vlhkosti a popela v mouce a semolině. Mimoto mohou být získány užitečné informace o vaznosti, poškození škrobu, granulaci a barvě³. Ukazatele související s kvalitou dávají nižší úspěšnost predikce podle toho, do jaké míry jsou příčinné složky (bílkoviny, škrob aj.) reflektovány v NIR spektrech. Metoda byla aplikována i pro sledování kvalitativních ukazatelů mouky (hodnota Zeleného sedimentace, číslo poklesu, vaznost mouky aj.) a nefermentovaného těsta (doba vývinu těsta, stabilita těsta, odpor těsta k deformaci aj.) a objemu pečiva^{4–7}. Dále byla sledována použitelnost NIR techniky i pro predikci dalších ukazatelů fermentovaného těsta, např. objemu fermentačních plynů^{8,9}. Kromě hodnocení jednotlivých ukazatelů bylo ověřeno rozlišení odrůd a skupin vzorků, které se liší svou pekařskou kvalitou^{10,11}.

Použití NIR je výhodné pro velké série měření, protože se jedná o rychlou techniku se schopností odhadnout velký počet parametrů z jednoho měření konkrétního vzorku. Další výhodou je, že pro analýzu stačí pouze malé množství vzorku. Jediná zkouška tak může stanovit nejvýznamnější složky mouky. Hodnocení vzorků mouk klasickými přímými metodami neposkytuje výsledky v dostatečně krátké době, což zdržuje nápravná opatření. NIR reflektance může poskytnout informace o chemických i fyzikálních charakteristikách vzorků mouky a má potenciál pro řízení kvality on-line.

Experimentální část

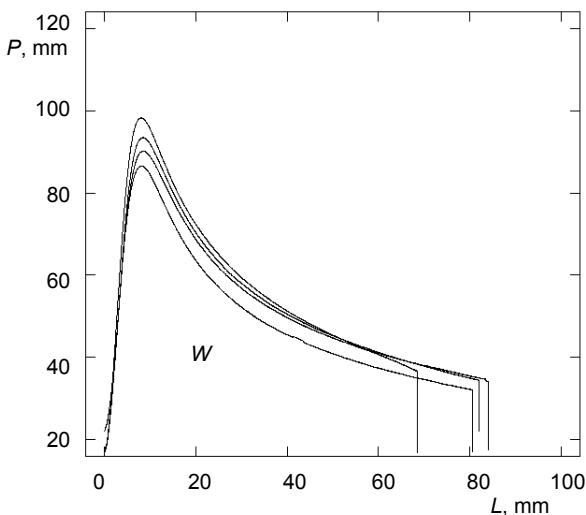
V práci bylo použito 281 vzorků pšeničných mouk, z toho 201 odrůdových (vyrobených z odrůd potravinářské pšenice) a 80 komerčních (vyrobených z potravinářské pšenice přijímané do mlýna). Odrůdové mouky pocházely ze šlechtitelských pokusů SELGEN Stupice (sklizeň 2003 až 2005), VÚRV Ruzyně (sklizeň 2003 až 2005) ze ZVÚ

Kroměříž (sklizeň 2004 až 2006). Komerční vzorky pocházely z potravinářských pšeníc dodávaných ze tří oblastí středních Čech. Mouky byly připraveny pokusným mletím na laboratorním mlýnu Chopin CD1-auto při dosahované výtěžnosti 60 až 70 %. Pro všechny vzorky byla získána spektra v blízké infračervené oblasti na dvou typově odlišných přístrojích.

Stanovení obsahu bílkovin a vlhkosti bylo provedeno spektrometricky na přístroji Inframatic 8600. Pro zjištění Zeleného sedimentačního hodnoty byla použita klasická metoda s přístrojem SEDI-TESTER (ZZN Strakonice) podle normy ČSN ISO 5520. Jedná se o sedimentační test, kterým se zjišťuje objem usazených částic mouky z několikrát promíchané suspence mouky a roztoku kyseliny mléčné a isopropanolu.

Alveografická zkouška

Alveograf měří odolnost těsta proti deformaci a rozsah, ve kterém může být těsto napínáno za podmínek metody. V této práci byl použit pracovní postup podle normy ČSN ISO 5530-4. Těsto se standardně připravuje v alveografické hnětačce z pšeničné mouky a solného roztoku, s konstantním obsahem vody bez ohledu na vaznost (množství vody potřebné pro dosažení standardní konzistence těsta). Změny v pružnosti a tažnosti těsta při uzančně provedené trojrozměrné deformaci a jejich poměr umožňují po stanovené době odležení predikovat chování těsta ve výrobě. Podle deformační energie lze odlišit tzv. pekařsky silné a slabé mouky a zajistit požadované úpravy těchto



Obr. 1. Záznam alveografické zkoušky; provádí se pět měření, pro vyhodnocení jsou třeba alespoň tři vyhovující křivky. P (mm) – maximální přetlak (výška křivky), L (mm) – průměrná hodnota prasknutí (délka křivky), W (10^{-4} J) – deformační energie (odpovídá ploše pod křivkou)

charakteristik např. přidávkem enzymů nebo kyseliny askorbové.

Ze záznamu (obr. 1) byly vyhodnocovány čtyři charakteristiky:

- 1) Maximální přetlak, P (mm H_2O), daný výškou maxima křivky. Označuje se jako pružnost a udává odpor těsta k deformaci.
- 2) Průměrná hodnota prasknutí, L (mm), což je vzdálenost na vodorovné souřadnici od prvního vzestupu křivky do prvního prudkého zlomu na křivce při přetržení těsta. Označuje se jako tažnost.
- 3) Konfigurační poměr křivky, P/L . Počítá se jako poměr pružnosti a tažnosti a udává vyrovnanost vlastností.
- 4) Deformační energie těsta, W (10^{-4} J). Počítá se z plochy pod křivkou a souvisí s mechanickou energií nutnou pro vyhnětení těsta.

Fermentografická zkouška

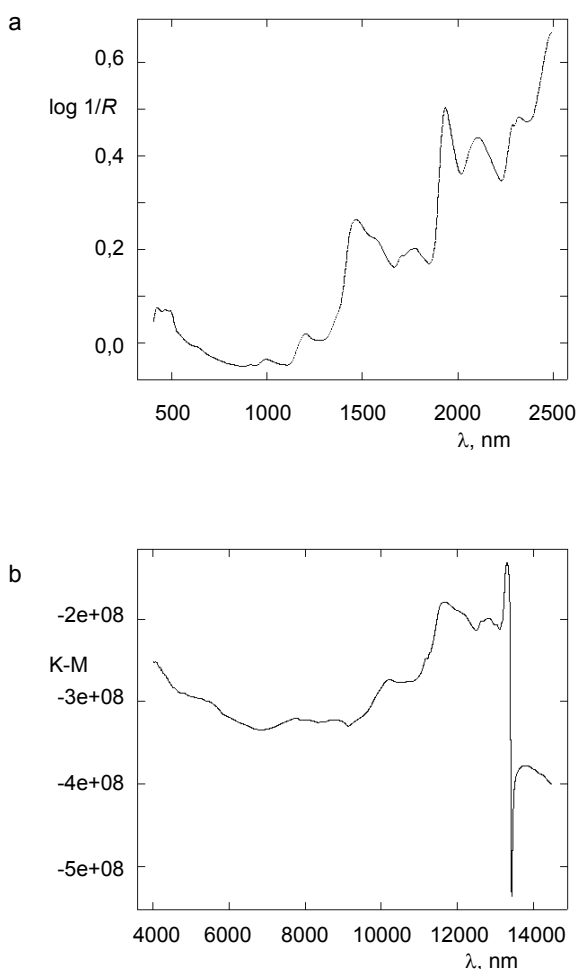
Pro hodnocení objemu vyprodukovaného plynu během fermentace byla použita zkouška na fermentografu SJA, která není upravena mezinárodní ani českou normou. Proto byl použit postup vypracovaný podle doporučení výrobce (interní metodika VŠCHT Praha)¹². Těsto bylo připraveno na farinografu (Brabender, SRN) za standardních podmínek (hnětačka temperovaná na 30 °C) podle této receptury: 300 g mouky, droždí 4,0 %, cukr 1,5 %, tuk 1,0 %, sůl 0,7 % a voda v množství pro dosažení optimální konzistence (600 ± 20) farinografických jednotek. Dva vzorky těsta o hmotnosti 150 g byly poté umístěny do dvou fermentačních válců, kde probíhala fermentace po dobu 160 min při 30 °C.

Ze dvou záznamů se vyhodnocují tři charakteristiky:

- 1) Objem kvasných plynů, V_{pl} (FeJ, fermentografická jednotka), tj. úsek na svislé ose od počátku zkoušky do dosažení maxima křivky na konci měření objemu plynu. Závislost je zpravidla lineární.
- 2) Konečný objem těsta, V_t (FeJ), tj. úsek na svislé ose od počátku zkoušky do dosažení maxima křivky na konci měření hladiny těsta. Odpovídá nárůstu objemu těsta během dokynutí.
- 3) Doba maximálního nárůstu, T (min), tj. časový úsek, ve kterém je dosaženo max. objemu těsta před zborcením jeho struktury.

Infračervená spektroskopie

Reflektanční infračervená spektra v rozsahu vlnových délek 400–2500 nm s rozlišením 2 nm (obr. 2a) byla získána na přístroji NIRSystems 6500 (Perstorp Analytical, USA). Jedná se o dispersní spektrofotometr vybavený mřížkovým monochromátorem a wolframovou žárovkou jako zdrojem světla. Pro získání referenčních dat používá přístroj vnitřní keramický standard. Vzorky mouk byly proměřovány v malých kruhových kyvetách o průměru 38 mm a výšce 8 mm, které jsou opatřeny křemenným sklíčkem propustným pro NIR záření. Objem kyvety byl zcela naplněn moukou v množství 3–5 g. Spektrum každé-



Obr. 2. a) NIR spektrum odrůdové mouky (NIRSystem 6500), reflektance je vyjádřena jako $\log(1/R)$; b) FT-NIR spektrum odrůdové mouky (Bruker IFS66v), reflektance je vyjádřena jako Kubelkova-Munkova funkce (K-M); λ je vlnová délka

ho vzorku bylo průměrem dvou měření v téže kyvetě bez nového plnění, s pootočením kyvetu o 90°. V každém měření bylo provedeno 36 akumulací spektra. Pro zaznamenání dat byl použit program WinISI II (Infrasoft International, USA).

Spektra v NIR spektrální oblasti v rozsahu vlnových délek 14500–4000 cm^{-1} (obr. 2b) byla získána na FT-IR spektrometru Bruker IFS 66v/S v Laboratoři molekulové spektroskopie VŠCHT. Měření bylo provedeno metodou difusně reflektanční spektroskopie (DRIFTS). Byl použit Ge/Sn detektor a jako pozadí leštěné ocelové zrcátko. Spektra byla snímána s rozlišením 16 cm^{-1} při počtu akumulací 1024 a apodizací Happ-Genzel. Každý vzorek byl proměřen třikrát a v programu OMNIC bylo získáno průměrné spektrum.

Statistická analýza

Pro kalibraci byly použity odrůdové mouky, nezávislá validace byla provedena souborem mouk z komerčních pšenic. Zpracování spekter a výpočet kalibračních rovnic byl prováděn ve statistickém prostředí R s použitím běžných chemometrických postupů užívaných v NIR spektroskopii zemědělských a potravinářských materiálů². Všechna získaná spektra byla před zpracováním matematicky upravena. Pro vyhlazení a derivaci byla použita konvoluce¹³ polynomem třetího stupně v segmentu pěti bodů. Spektra byla upravena metodou SNV (Standard Normal Variate), která koriguje vliv nestejného rozptylu záření.

Kalibrační modely byly vypočteny metodou částečných nejmenších čtverců (PLS). Touto metodou jsou vyvinuty regresní modely použitím skóre (tj. vlastních čísel) každého spektra po rozložení souboru kalibračních spekter na soubor hlavních komponent (vážených indexem referenčních hodnot), jinak známých jako vlastní vektory. Analýza PLS byla provedena dvěma způsoby. V jednom nebyla použita korekce rozptylu světla, ve druhém byl použit algoritmus SNV na všechna spektra před analýzou za účelem minimalizace rozdílů v rozptylu světla mezi vzorky, které jsou způsobeny potenciálně nestejnou hustotou plnění mouky v kyvetě nebo rozdíly v distribuci částic mouky mezi vzorky. Odlehlé vzorky zjištěné během vývoje kalibračního modelu nebyly vyřazovány.

K optimalizaci kalibračních modelů a detekci odlehklých hodnot byla použita vzájemná validace s vyloučením jednoho vzorku. Optimální počet členů modelu byl vybrán podle hodnoty střední chyby vzájemné validace (SECV). Protože rozhodujícím měřítkem pro posouzení kvality kalibrační rovnice jsou výsledky validace, případně vzájemné validace, byl model po dokončení kalibrace validován použitím nezávislého souboru pšeničných mouk, který nebyl zahrnut při tvorbě modelu. Výkonnost každého modelu byla stanovena jako multivariační koeficient determinace (R^2) validačního souboru. Chyba modelu byla udávána jako odmocnina z průměrného čtverce rozdílů mezi měřenými a modelovanými hodnotami – tj. střední chyba kalibrace, vzájemné validace a predikce (SEC, SECV a SEP). Pro srovnání modelové chyby mezi ukazateli byly použity bezrozměrné statistiky jako např. variační koeficient (CV).

Výsledky a diskuse

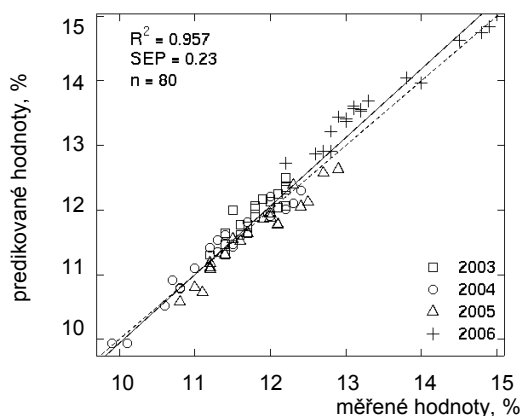
Pro sedm jakostních znaků (obsah bílkovin, hodnota Zeleného sedimentace, alveografické parametry – pružnost, tažnost, konfigurace křivky a energie, a fermentografický objem plynu) byly vytvořeny kalibrační modely ze spekter získaných na dvou přístrojích. Pro analýzu FT-NIR byly použity stejné vzorky jako v případě NIR, avšak nižší počet kalibračních vzorků (nevyhovující spektra). Kalibrační soubor byl sestaven z 201, resp. 171, vzorků odrůdových pšenic. Souhrn analytických a reologických vlastností mouk z odrůdových a komerčních pšenic je uveden

Tabulka I
Charakteristika souborů mouk

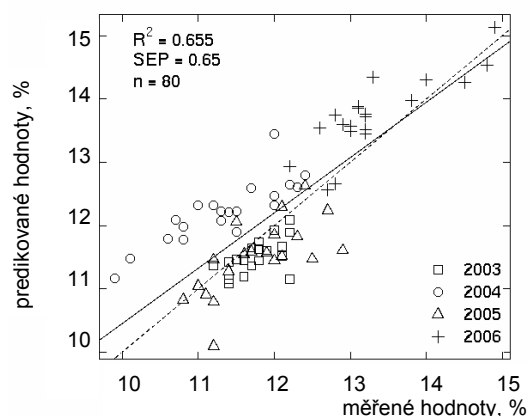
Ukazatel	n^a	Průměr	Rozpětí		Směrodatná odchylna	Variační koeficient
			min.	max.		
<i>Mouky z odrůdových pšeníc</i>						
Bílkoviny, % v s.	201	12,2	8,6	16,1	1,34	11,0
Zeleného sedimentace, ml	201	48	21	72	12,3	25,6
Pružnost, mm	178	108	46	213	33	30,6
Tažnost, mm	181	47	15	91	15,7	33,4
Konfigurace křivky	178	2,46	0,60	10,14	1,47	59,8
Deformační energie, 10^{-4} J	178	177	48	377	65	36,7
Objem kvasných plynů, FeJ	201	114	56	145	13,6	11,9
<i>Mouky z komerčních pšeníc</i>						
Bílkoviny, % v s.	80	12,1	9,9	14,9	0,96	7,9
Zeleného sedimentace, ml	80	46	33	66	7,6	16,5
Pružnost, mm	80	102	61	170	28	27,4
Tažnost, mm	80	60	28	109	22,1	36,8
Konfigurace křivky	80	2,10	0,66	5,64	1,29	61,4
Deformační energie, 10^{-4} J	80	182	127	297	37	20,3
Objem kvasných plynů, FeJ	80	121	101	134	6,6	5,5

^a Počet vzorků

a



b



Obr. 3. a) Nezávislá validace modelu pro bílkoviny z NIR spekter, — dosažená regresní přímka, ---- ideální regresní přímka; b) Nezávislá validace modelu pro bílkoviny z FT-NIR spekter, — dosažená

v tabulce I. Soubor komerčních pšeníc se vyznačuje užším rozpětím hodnot, které zpravidla nepřesahuje rozsah kalibračního souboru, a srovnatelnými průměrnými hodnotami. Větší rozdíl je pouze v alveografické tažnosti, kdy soubor

mouk z komerčních pšeníc má vyšší hodnoty a přesahuje svým rozsahem soubor odrůdových pšeníc.

Na obr. 2 jsou uvedena NIR a FT-NIR spektra kalibračního souboru. Narozdíl od NIR spekter zaznamenaných

Tabulka II
Výsledky kalibrace získané metodou PLS

Ukazatel	n^a	Počet faktorů	Kalibrace			Vzájemná validace		
			SEC ^b	CV ^c [%]	R^2	SECV ^d	CV [%]	R^2
<i>NIR spektra</i>								
Bílkoviny, % v s.	201	6	0,22	1,8	0,972	0,30	2,5	0,949
Zeleného sedimentace, ml	201	3	7,3	15,2	0,650	7,7	16,0	0,604
Pružnost, mm	178	4	18	16,9	0,694	21	19,6	0,589
Tažnost, mm	181	5	7,6	16,2	0,768	9,0	19,1	0,668
Konfigurace křivky	178	5	0,75	30,5	0,736	0,94	38,2	0,589
Deformační energie, 10^{-4} J	178	4	31	17,5	0,769	36	20,3	0,704
Objem kvasných plynů, FeJ	201	6	6,5	5,7	0,775	8,9	7,8	0,578
<i>FT-NIR spektra</i>								
Bílkoviny, % v s.	171	9	0,53	4,4	0,817	0,67	5,5	0,703
Zeleného sedimentace, ml	171	7	8,2	17,8	0,579	9,9	21,5	0,408
Pružnost, mm	151	7	22	21,2	0,623	26	25,5	0,443
Tažnost, mm	151	8	7,3	12,2	0,667	10	17,0	0,376
Konfigurace křivky	151	5	1,11	52,9	0,456	1,26	60,0	0,312
Deformační energie, 10^{-4} J	151	7	35	19,2	0,542	43	23,6	0,326
Objem kvasných plynů, FeJ	171	8	7,3	6,0	0,665	9,3	7,7	0,458

^a Počet vzorků, ^b střední chyba kalibrace, ^c koeficient variace, ^d střední chyba vzájemné validace

jako závislost difusní reflektance vyjádřené jako $\log(1/R)$ na vlnové délce byla FT-NIR spektra zaznamenána jako závislost reflektance vyjádřené Kubelkovou-Munkovou funkcí na vlnočtu. Rozdíl je také v menším intervalu vlnových délek FT-NIR spekter (5180–14500 cm^{-1} , tj. 690 až 1930 nm). Protože vztah mezi vlnočtem a vlnovou délkou není lineární, byly pro výpočet modelů použity původní veličiny. Kalibrační modely vybraných sedmi jakostních ukazatelů vypočítané z NIR a FT-NIR spekter byly porovnány podle výsledků vzájemné a nezávislé validace. FT-NIR modely byly vypočteny z menšího počtu vzorků, protože některá spektra byla nevyhovující. Přehled výsledků kalibrace (statistiky kalibrace a vzájemné validace) vybraných technologických ukazatelů je uveden v tab. II. Obdobné statistiky nezávislé validace souborem komerčních pšeníc jsou uvedeny v tab. III.

Predikce analytických znaků pšeničné mouky

Při predikci analytických ukazatelů byly potvrzeny zkušenosti z literatury. Nejspolehlivější byl model pro obsah bílkovin, jehož přesnost (SECV = 0,30 %) se blížila referenční metodě. Ze statistiky kalibrace (tab. II) je zřejmá nižší přesnost predikce v kalibračním souboru ve srovnání s NIR spektry. S FT-NIR spektry byla chyba predikce

přibližně dvojnásobná (SECV = 0,67 %), což představuje největší rozdíl mezi NIR a FT-NIR. Nezávislá validace (obr. 3) poskytla srovnatelnou úspěšnost predikce jako vzájemná validace (SEP = 0,22 % pro NIR a 0,65 % pro FT-NIR). Mezi průměry predikovaných a referenčních hodnot byl zjištěn statisticky významný rozdíl. Rovněž jednotlivé ročníky validačních vzorků se vzájemně odlišovaly a vytvářely shluky, což naznačuje vhodnost korekce modelu pro jednotlivé ročníky. Potenciál regresního modelu PLS/SNV FT-NIR dat jako rychlé metody pro zjištění důležitých mlynářských a pekařských vlastností zkoušel také Sorvaniemi¹⁴. S laboratorně připravenými moukami získal kalibrace pro bílkoviny SEP = 0,40 %.

Pro Zeleného sedimentační hodnotu umožnil model pouze hrubý odhad hodnot, přesto pro praxi využitelných. Chyba odhadu Zeleného hodnoty v případě kalibračních vzorků byla do 1,3násobku a přibližně dvojnásobná pro validační vzorky. Přesnost predikce z FT-NIR spekter (SECV = 9,9 ml) byla v kalibračním souboru (tab. II) nižší ve srovnání s NIR spektry (SECV = 7,7 ml). Nezávislá validace (tab. III) poskytla s FT-NIR srovnatelnou úspěšnost predikce (SEP = 9,5 ml) jako vzájemná validace (tab. II), hodnoty však byly zcela nekorelované. S NIR byla při nezávislé validaci dosažena nižší chyba (SEP = 5,1 ml). Mezi průměry predikovaných a referenčních hodnot byl zjištěn statisticky významný rozdíl. Rozdíly mezi

Tabulka III
Výsledky nezávislé validace

Ukazatel	n^a	Průměr	SEP ^b	CV ^c [%]	R^2	Sklon	Bias	RPD ^d
<i>NIR spektra</i>								
Bílkoviny, % v s.	80	12,1	0,23	1,9	0,957	1,061	-0,071	4,12
Zeleného sedimentace, ml	80	46	5,1	11,1	0,577	0,453	0,9	1,48
Pružnost, mm	80	102	18	17,6	0,710	0,411	-4,6	1,56
Tažnost, mm	80	182	10	5,5	0,817	0,681	2,5	2,22
Konfigurace křivky	80	2,1	0,68	32	0,747	0,876	0,20	1,92
Deformační energie, 10^{-4} J	80	182	34	18,7	0,493	0,906	-18	1,09
Objem kvasných plynů, FeJ	80	121	8,5	7,0	0,000	-0,001	5,5	0,78
<i>FT-NIR spektra</i>								
Bílkoviny, % v s.	80	12,1	0,62	5,1	0,655	0,875	-0,2	1,54
Zeleného sedimentace, ml	80	46	9,5	20,7	0,000	-0,013	-4,0	-1,89
Pružnost, mm	78	102	33	32,2	0,002	-0,028	1,0	0,85
Tažnost, mm	78	182	23	12,6	0,005	0,025	1,4	0,97
Konfigurace křivky	78	2,1	1,30	62	0,122	0,242	0,23	0,99
Deformační energie, 10^{-4} J	78	182	30	16,4	0,362	0,449	16	1,08
Objem kvasných plynů, FeJ	80	121	8,5	7,0	0,001	0,028	1,0	0,78

^a Počet vzorků, ^b střední chyba predikce, ^c koeficient variace, ^d ukazatel relativního výkonu

ročníky nebyly tak výrazné jako v případě bílkovin, přesto bylo možné rozlišit ročníkové skupiny vzorků.

Predikce vlastností nefermentovaného těsta

Vlastnosti nekynutého těsta byly hodnoceny na alveografu. Ukázalo se, že alveografické charakteristiky (pružnost, tažnost, konfigurace křivky a energie), které souvisejí zejména s bílkovinami, lze odhadovat s přesností, která je srovnatelná s odhadem Zeleného hodnoty. Při použití FT-NIR spekter pro alveografickou pružnost, tažnost a konfiguraci křivky byla chyba predikce kalibračních vzorků do 1,3násobku a přibližně dvojnásobná pro validační vzorky ve srovnání s NIR spektry. Pro deformační energii byla chyba srovnatelná v případě kalibračních (tab. II) i validačních (tab. III) vzorků. Při validaci se projevily systematické odchylky pro jednotlivé ročníky, podobně jako pro analytické ukazatele.

Přesnost predikce pružnosti byla s FT-NIR spektry v kalibračním souboru nižší (SECV = 26 mm) ve srovnání s NIR spektry (SECV = 21 mm). Nezávislá validace poskytla menší přesnost predikce s FT-NIR (SEP = 33 mm) než vzájemná validace a nekorelovanost hodnot, ale větší přesnost s NIR (SEP = 18 mm). Mezi průměry predikovaných a referenčních hodnot nebyl zjištěn statisticky významný rozdíl. Přesnost predikce tažnosti při vzájemné

validaci (SECV = 10,2 mm) byla s FT-NIR v kalibračním souboru srovnatelná s NIR spektry (SECV = 9,0 mm). Nezávislá validace souborem komerčních pšeníc poskytla s FT-NIR nedostatečnou úspěšnost predikce (SEP = 23 mm) proti vzájemné validaci, zatímco s NIR spektry byla srovnatelná (SEP = 10 mm). Mezi ročníky byly zjištěny významné systematické odchylky.

Přesnost predikce konfigurace křivky byla s FT-NIR v kalibračním souboru nižší (SECV = 1,26) ve srovnání s NIR spektry (SECV = 0,94). Nezávislá validace souborem komerčních pšeníc poskytla vyšší úspěšnost predikce (SEP = 0,68) s NIR spektry, ale nižší s FT-NIR (SEP = 1,30). Přesnost predikce deformační energie byla v kalibračním souboru nižší s FT-NIR (SECV = $43 \cdot 10^{-4}$ J) ve srovnání s NIR spektry (SECV = $36 \cdot 10^{-4}$ J). Kalibrační vzorky vykázaly slabou korelaci (tab. II). Nezávislá validace komerčními pšenicemi poskytla srovnatelnou úspěšnost predikce (SEP = $30 \cdot 10^{-4}$ J pro FT-NIR a $34 \cdot 10^{-4}$ J pro NIR) jako vzájemná validace.

Predikce vlastností fermentovaného těsta

Chování kynutého těsta během I. fáze fermentace bylo hodnoceno na fermentografu. Sledována byla fermentační schopnost vyjádřená jako objem vytvořeného plynu na konci zkoušky. Fermentografický objem plynu byl jediným ukazatelem kynutého těsta, který byl modelován ze

spekter. S NIR i FT-NIR spektry byly získány srovnatelné chyby predikce v případě kalibračních (tab. II) i validačních (tab. III) vzorků. Odhad objemu kvasných plynů byl srovnatelný s odhadem Zeleného sedimentace. Přesnost predikce z FT-NIR spekter (SECV = 9,3 FeJ) byla v kalibračním souboru nižší ve srovnání s NIR spektry (SECV = 8,9 FeJ). Nezávislá validace souborem komerčních pšenic ukázala na nekorelovanost mezi odhadnutými a referenčními hodnotami, ale chyba predikce byla nižší (SEP = 8,5 FeJ) než v případě vzájemné validace. Pro jednotlivé ročníky se chyba predikce pohybovala v rozsahu 5,4 až 7,7 FeJ pro FT-NIR, resp. 7,1 až 10,2 FeJ pro NIR.

Modely pro predikci chování fermentovaného těsta jsou unikátní a v literatuře nebylo nalezeno ekvivalentní srovnání. Úspěšnost predikce ukázala na možnost využití NIR pro diskriminační analýzu odlišných skupin vzorků v souborech s velkou variabilitou hodnot.

Závěr

Předložená práce se zabývala posouzením možnosti NIR spektroskopie při predikci technologické kvality v jednotlivých stupních obilní vertikály od zrna a mouky až po hotový výrobek. Použity byly dva typy přístrojů – mřížkový (NIRSystem 6500) a interferometrový (Bruker IFS66v). Nové poznatky přináší práce zejména ve spojení NIR s hodnocením vlastností těsta. Při predikci se ukázalo, že její přesnost byla významně ovlivněna ročníkem sklizně pšenice, z čehož vyplývá vhodnost nastavení kalibračních rovnic pro konkrétní ročník. Pro řadu parametrů souvisejících s pekařskou kvalitou byly vyvinuty dobré NIR kalibrace. Kromě hodnocení analytických ukazatelů (obsah bílkovin, Zeleného sedimentace) metoda umožnila screeningově hodnotit i některé funkční vlastnosti pšeničné bílkoviny hodnocené uzančnými reologickými přístroji (alveograf) a v omezené míře i vlastností kynutého těsta. Příklad komerčního využití představuje např. NIR analyzátor DA7200 (Perten), který umožňuje hodnotit alveografickou energii.

Při použití FT-NIR spekter se ukázala celkově nižší přesnost predikce vlastností kalibračních i validačních vzorků ve srovnání s NIR spektry, což bylo zřejmě způsobeno odlišným způsobem prezentace vzorků použitého typu FT-IR spektrometru, který není specificky přizpůsoben pro měření potravinářských materiálů, na rozdíl od mřížkového spektrofotometru. Protože referenční data byla shodná, příčinu je třeba hledat ve vlastních FT-NIR spektrech. Rozdíly v úspěšnosti predikce modelů získaných z obou typů NIR spekter souvisely s chybou referenční metody – větší rozdíly odpovídaly menší chybě stanovení. Pro deformační energii a fermentografický objem plynu byly získány srovnatelné výsledky s oběma přístroji.

Autoři článku děkují pracovníkům Laboratoře molekulové spektroskopie VŠCHT za pomoc při měření spekter na přístroji Bruker IFS66v a institucím (Selgen a.s., VÚRV, v.v.i., ZVÚ Kroměříž, s.r.o., a Jaroslav Chochole, DELTA – obchodní podnik) za poskytnutí vzorků pšenice.

Symbole a zkratky

CV	koeficient variace
FeJ	fermentografická jednotka
P	maximální přetlak
L	průměrná hodnota prasknutí
P/L	konfigurační poměr alveografické křivky
SEC	střední chyba kalibrace
SECV	střední chyba vzájemné validace
SEP	střední chyba predikce
SNV	standard normal variate
V_{pl}	objem kvasných plynů
V_t	konečný objem těsta
T	doba maximálního nárůstu objemu těsta
W	deformační energie těsta

LITERATURA

- Čopíková J., Novotná M., Šmidová I., Snytytsya A., Černá M.: Chem. Listy 97, 571 (2003).
- Williams P. C., Norris K. (ed.): *Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industries*. American Association of Cereal Chemists, St. Paul 2001.
- Gradenecker F.: Cereal Foods World 48, 18 (2003).
- Williams P. C., El-haramein F. J., Oritz-Fereira G., Srivastava J. P.: Cereal Chem. 65, 109 (1988).
- Delwiche S. R., Graybosch R. A., Peterson C. J.: Cereal Chem. 75, 412 (1998).
- Rubenthaler G. L., Pomeranz Y.: Cereal Chem. 64, 407 (1987).
- Delwiche S. R., Weaver G.: J. Food Sci. 59, 410 (1994).
- Jirsa O., Hrušková M.: Czech J. Food Sci. 23, 184 (2005).
- Jirsa O., Hrušková M., Švec I.: Scientia Agriculturae Bohemica 37, 146 (2006).
- Devaux M. F., Bertrand D., Martin G.: Cereal Chem. 63, 151 (1986).
- Jirsa O., Hrušková M., Švec I.: Getreidetechnologie 61, 150 (2007).
- Švec I., Hrušková M.: Czech. J. Food Sci. 22, 17 (2004).
- Savitzky A., Golay M. J. E.: Anal. Chem. 36, 1627 (1964).
- Sorvaniemi J., Kinnunen A., Tsados A., Maelkki Y.: Lebensmittel Wissenschaft und Technologie 26, 251 (1993).

O. Jirsa, M. Hrušková, and I. Švec (*Department of Carbohydrate Chemistry and Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Evaluation of Wheat Dough Properties by NIR Spectral Analysis of Flour**

The article deals with the possibility of predicting technological quality of dough by NIR spectroscopy. Seven quality indices were evaluated – the protein content,

Zelený sedimentation value, four alveograph indices, and gas volume – using a dispersion NIR spectrometer and interferometer. It was shown that the prediction was significantly influenced by the crop year. In addition to evaluation of quality indices, the method made it possible to evaluate functional properties of wheat proteins as measured by usual rheological instruments with a screen-

ing performance and, to a limited extent, also properties of fermented dough. Using FT-NIR spectra, lower prediction values were generally obtained when compared with NIR spectra. The differences in prediction performance between both types of spectra were related to experimental errors – the lower experimental error, the greater differences.