

## Húsliszt és hemoglobin vértermék jellemzőinek nem invazív módszerekkel történő értékelése a VIS-NIR hullámhossz tartományban

<sup>1</sup>Bökfik Katalin–<sup>1</sup>Nagy Attila–<sup>1</sup>Riczu Péter–<sup>1</sup>Gyug Nikoletta–<sup>2</sup>Petis Mihály–<sup>1</sup>Blaskó Lajos–<sup>1</sup>Tamás János

<sup>1</sup>Debreceni Egyetem Mezőgazdaság-, Élelmiszertudományi és Környezetgazdálkodási Kar,

Víz- és Környezetgazdálkodási Intézet, Debrecen

<sup>2</sup>Bátorcoop Szövetkezet, Nyírbátor

riczu@agr.unideb.hu

### ÖSSZEFOGLALÁS

Magyarországon a vágóhidakról kikerülő baromfi nyeselek és vér szelektív gyűjtése jelenleg részben megoldott. Kizárólag a megfelelően elkülönített és feldolgozott állati eredetű melléktermékeket, fehérjeliszteket, lehet a piacon értékesíteni mint takarmány-alapanyag. Azonban ez eltérő eredetű fehérjeliszteket eltérő állatfajok takarmányozására alkalmasak, ezért fontos, hogy az egyes lisztek keveredését kizárjuk. A vizsgált nyírbátori melléktermék feldolgozó üzemben a húsliszt és hemoglobin vértermék fehérjeliszteket gyártása egy technológia láncán történik, ezért a termelés során a két lisztféle különböző arányokban keveredhet.

Kutatásunk célja a fehérjeliszteket keveredtségének spektrális vizsgálati módszerének fejlesztése, amellyel a szennyeződés mértéke meghatározható. A vizsgálat során húslisztet és hemoglobin vérterméket különböző arányban kevertünk egymáshoz, majd AvaSpec 2048 spektrométerrel 400–1000 nm-es hullámhossztartományban elvégeztük azok spektrális vizsgálatát. A VIS-NIR intervallumban a húsliszt és a hemoglobin vértermék között jelentős spektrális különbségek detektálhatóak. A vérterméknek van egy jellemző spektrális tulajdonsága; 600 és 735 nm-es hullámhossztartományban egy szigmoid görbe mentén emelkedik a reflektancia. Ez a jellemző a húsliszt esetében nem figyelhető meg, ott közel lineárisan emelkedő reflektancia mérhető. Megállapítottuk, hogy a 600–735 nm közötti tartományban elhelyezkedő inflexiós pont, valamint a Vértermék-érzékeny Fehérjeliszte Keveredés Index (VFKEI –  $R_{930}/R_{600}$ ) számításával valószínűsíthető meg a keveredés, illetve a minták tisztaságának eredményes vizsgálata.

**Kulcsszavak:** húsliszt, hemoglobin vértermék, VIS-NIR, spektroszkópia

### SUMMARY

The separate collection of poultry slaughterhouse trimmings and blood is partially solved in Hungary. Only properly prepared animal by-products, protein meals can be utilized as animal feed additive. However, different protein meals are appropriate for feeding different animal species. That is the reason why it is important to avoid accidental cross contamination of the products. Meat and blood meal produced on the same technological line, therefore mixing of the products can happen in various proportions during the shift of production.

Thus the aim of this study is to develop a spectral method which will allow to estimate the ratio of meat and blood protein meal in the final product. During the test the products were mixed in different proportions and were examined by the spectral method. Measurements were conducted with AvaSpec 2048 spectrometer in visible (VIS) and in near infrared (NIR) wavelength range (400–1000 nm) to define the spectral differentiation of the different meal products. Significant difference can be detected in spectral reflectance between the meat and blood product in the VIS-NIR range. The blood product has a characteristic spectral property: in the range of 600 and 735 nm reflectance values are increasing following a sigmoid curve. This property is not observed in the case of meat meal: close to linear rising is detected. Effective protein rate and purity detection could be made by Blood Product Sensitive Mixing Index (BPSMI –  $R_{930}/R_{600}$ ), and by the calculation of inflection point in 600–735 nm.

**Keywords:** meat meal, blood product, VIS-NIR, spectroscopy

### BEVEZETÉS

Az állattenyésztés fejlődésével egyre nagyobb jelentősége van az állati eredetű fehérjetakarmányok alkalmazásának. Magyarországon a baromfitermelés és –feldolgozás kapacitásbővítésével emelkedik a keletkező melléktermékek mennyisége is. A vágóhídi vágás során az állati test lehető legnagyobb arányú felhasználásával hozzájárulnak a hulladékok, hasznosítható melléktermékek keletkezésének minimalizálásához, nagyobb profit termeléséhez. A vágóhídi melléktermékekből előállított magas fehérje- és ásványi anyag tartalmú termékek a piacon jól értékesíthetőek, mint állati eredetű takarmány-alapanyagok (Hegedűs és Sziebert 1987, Salminen és Rintala 2002, Mézes és Hausenblasz 2010).

Az állati eredetű élelmiszeripari termékek feldolgozása során keletkező különböző melléktermékek, hulladékok spektrális vizsgálatát többen alkalmazták. A NIR-technika a minta és az infravörös sugárzás kölcsönhatására alapul, konkrétan arra, hogy a mintán áthaladt, vagy arról visszaverődött fénysugár információt hordoz a minta összetételére vonatkozóan. Élelmiszerek számos összetevője rendelkezik abszorpciós csúcsokkal a 400–2500 nm-es, közeli infravörös spektrumtartományban; ezért ez a régió különösen hasznos élelmiszeripari termékek összetételének meghatározására (Ben-Gera és Norris 1968, Kaffka és Martin 1985, Tena et al. 2014). A baromfihús minőségének spektrális vizsgálatát többek közt Liu és Chen (2001) vizsgálták. Chao et al. (2010) spektrális képalkotó elemzési technikák rendszerszerű alkalmazásával brojler csirkék minőségének ellenőr-

zését hajtották végre. Tena et al. (2014) húsliszt és csontliszt, hallisztól való elkülöníthetőségének vizsgálatát végezték NIR spektroszkópia módszerrel. Egy a közelmúltban megjelent tanulmány szerint a NIR-mikroszkópia az egyik olyan módszer, amely állati fehérjét tartalmazó takarmányok vizsgálatára alkalmas (Pérez et al. 2009).

A látható (400–700 nm) spektrális hullámhossztartományon túl a közeli infravörös tartományban (NIR – Near Infra Red) végezhetünk spektrális méréseket. A módszer előnyei, hogy roncsolásmentes és gyors (világoserte egyre szélesebb körű alkalmazást nyer a mezőgazdasági és élelmiszeripari alapanyagok és termékek minősítésében, automatizált rendszerek folyamat-szabályozásában), minimális minta-előkészítést igényel, on-line folytatható vizsgálati módszer, nem igényel reagenseket és oldószereket – a hagyományos kémiai vizsgálatokkal szemben (csökkentve ezzel az analízis költségét), nem keletkezik veszélyes hulladék, ezért nincs környezeti terhelés sem, valamint több, értékmérő tulajdonság (fizikai és kémiai jellemzők) együttes meghatározását is lehetővé teszi (Uddin és Okazaki 2004).

Kizárólag a megfelelő tisztaságú melléktermékeket lehet állati takarmány-alapanyagként a piacon értékesíteni. Ezért tartjuk fontosnak, hogy az egyes lisztek keveredését kizárjuk. Kutatásaink során célul tűztük ki a másod-nyersanyagként megjelent húsliszt és hemoglobin vértermék elkülöníthetőségének és azonosíthatóságának meghatározását, mivel ezen fehérjelisztek gyártása egy technológiai láncon megy végbe. A spektrális úton történő anyagvizsgálat hozzájárulhat a fehérjelisztek gyors, hatékony és költségtakarékos azonosításához, keveredettségi állapotuk megállapításához, ezáltal pedig a melléktermékek egyre nagyobb mértékű újrahasznosításához, értékesítéséhez.

## ANYAG ÉS MÓDSZER

### A keletkező melléktermékek

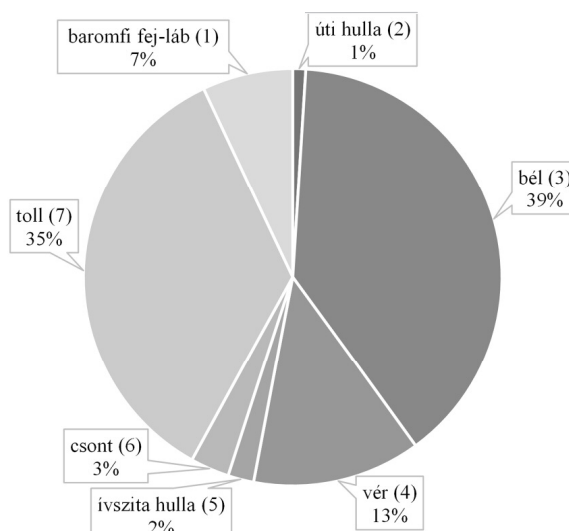
Az általunk vizsgált vállalkozásnál a vágóhidakról kikerülő baromfi nyesedék és vér szelektív gyűjtése jelenleg részben megoldott. Naponta 6 tonna mennyiségű vér és egyéb nyesedék keletkezik, melynek mennyisége a brojler csirke termelés várható kapacitás-bővítésével jelentősen növekedni fog, ezért a cég egy átfogó beruházást tervez, mely által lehetővé válik a vágóhídi hulladékok szelektív gyűjtése és feldolgozása, majd alternatív hasznosítása.

A vizsgált üzemben a baromfi feldolgozása során keletkező melléktermékek (1. ábra) közül a bél és a vér együttesen több mint a felét teszi ki. Ezen melléktermékek a feldolgozási folyamat során szeparálásra kerülnek, majd megfelelő feldolgozást követően hasznosítható termékek (vértermék, húsliszt stb.) állíthatók elő.

A nyírátóri melléktermék feldolgozó üzemben a húsliszt és hemoglobin vértermék fehérjelisztek gyártása egy technológia láncon történik, ezért a termelés során a két lisztféle különböző arányokban keveredhet.

Kutatásunk célja a különböző tisztaságú (keveredettségi) fehérjelisztek spektrális úton történő vizsgálati módszerének fejlesztése, amellyel a szennyeződés mértéke meghatározható.

1. ábra: A baromfi-feldolgozónál keletkező melléktermékek százalékos megoszlása



Forrás: üzemeltetői adatközlés

Figure 1: Poultry by-products and waste from the examined Head and feet(1), Travel carcass(2), Bowel(3), Blood(4), Sieve carcass(5), Bone(6), Feather(7), Source: data report by plant operator

### A húsliszt és a vértermék spektrális mérési módszertana

A feldolgozott keveredés mentes „tisztá” húsliszt és hemoglobin vérkészítmény minta száma 14–14 db volt, melyekről három ismétlésben elkészítettük a spektrális görbéket, amelyeket átlagoltuk, majd kiszámoltuk azok szórását is. Legalább 0,5 kg tömegű mintákra volt szükség a különböző összetevők mennyiségének reprezentatív vizsgálatához. Elengedhetetlen volt a minták szárítása, mert a nedvességnek módosító hatása van a reflektancia értékekre. Az alkalmazott szárítási módszer a 105 °C-on súlyállandóságig történő szárítás szárítószekrényben. A szárítás során nemcsak a nedvességtartalom, hanem egyéb illékony komponensek, szaganyagok is távoznak, de ezek mennyisége elhanyagolható, a mérést nem befolyásolja (Csapó és Csapóné 2003). Aprításra nem volt szükség, mert a fehérjeliszt gyártása során, a szemcseméret eloszlása megfelelő volt. Laboratóriumi körülmények között a keveredések modellezésére keveredési sorozatot állítottunk elő a húsliszt és hemoglobin vértermék különböző tömegarányokban történő felhasználásával. A termékeket a húsliszt és vérkészítmény 100–0%, 99–1%, 97,5–2,5%, 95–5%, 90–10%, 80–20%, 70–30%, 50–50%, 30–70%, 20–80%, 10–90%, 5–95%, 2,5–97,5%, 1–99% és 0–100% arányában kevertük és mértük a keverékek spektrális tulajdonságait. Mivel a fehérjelisztek tisztasága elsődleges fontosságú, a tisztaság kimutathatóságát 95%-os tömegarány felett részletesebben vizsgáltuk.

Az eltérő arányban kevert minták reflektancia görbéi közötti változékonyság vizsgálatát követően a spektrális azonosíthatóságot elősegítő indexet képeztünk.

Az AvaSpec 2048 egy spektrométerből (detektor) és egy AvaLight-HAL halogén fényforrásból áll, ame-

lyet egy 8  $\mu\text{m}$  átmérőjű száloptika köt össze egymással (2. ábra). A hiperspektrális szenzor mérési intervalluma 400–1000 nm, spektrális felbontása 0,566 nm, pontossága pedig 1 nm-es. A halogén fényforrás a teljes mérési tartományban azonos intenzitású megvilágítást, energiát biztosít (1  $\mu\text{Watt}$ ). A laboratóriumi mérést azonban még megvilágítás mellett is zavarja a környezet állandóan változó fényviszonyai, valamint a neon- és kompakt fénycsövek okozta elektromágneses sugárzás. Emellett a fénycsövek egy bizonyos rezgésszámmal vibrálnak, amit az emberi szem nem képes érzékelni, viszont a mérést befolyásolhatja.

2. ábra: AvaSpec 2048 spektrométer mérés közben, valamint a speciális zárt labor szekrény

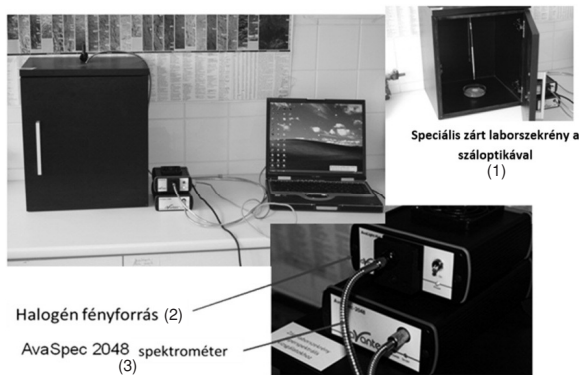


Figure 2: AvaSpec 2048 system during measurement, and special sampling box

Special sampling box with fibre optics(1), Halogen light(2), AvaSpec 2048 system(3)

A pontos mérés érdekében egy speciális zárt labor szekrényt terveztünk a minta izolálása céljából a folyamatosan változó külső fényviszonyok kiküszöbölésére, ezáltal biztosítva a spektrális mérések standard körülmények közötti végrehajtását.

Az eltérő arányban kevert mintákból 8 csoportot képeztünk és vizsgáltuk az adott csoporthoz tartozó minták reflektancia adatainak a szórását (1. táblázat). Az egyes csoportba egyre több keverék minta került. Ezáltal egy 90–100% közötti tisztaságú húsliszt csoporttól (100–90%) egy folyamatosan növekvő heterogenitású, majd, az összes keveréket tartalmazó csoportot (100–0%) hoztunk létre. A keverékminták reflektancia adatai alapján számoltuk az egyes csoportokon belüli keverékek szórását. A szórásgörbék alapján kiválasztottuk azokat a spektrális hullámhossztartományokat, amelyek a keveredés mértékére és a keveredésre a legérzékenyebbek. Majd az érzékeny csatornák alapján különböző egyszerű aránypár indexeket állítottunk fel és reflektancia alapú spektrális indexeket készítettünk. A keveredtség, valamint a húsliszt és a vérkészítmény tisztaságának meghatározására spektrális indexek és a keveredtség közötti lineáris regressziós becslő-egyenleteket állítottunk fel. A becslőegyenletek megbízhatóságát T-próbával értékeltük.

1. táblázat

A vértermék és húsliszt spektrális vizsgálatához szükséges szórás-csoportképzés részletes leírása

Képzett csoportok megnevezése(1)	A szórás csoportok a következő keveredtségű minták reflektancia szórását jellemzik(2)
100–90%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4)10%
100–80%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20%
100–70%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 70% – vértermék(4) 30%
100–50%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 70% – vértermék(4) 30% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 50% – vértermék(4) 50%
100–30%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 70% – vértermék(4) 30% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 50% – vértermék(4) 50% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 30% – vértermék(4) 70%
100–20%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 70% – vértermék(4) 30% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 50% – vértermék(4) 50% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 30% – vértermék(4) 70% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 20% – vértermék(4) 80%
100–10%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 70% – vértermék(4) 30% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 50% – vértermék(4) 50% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 30% – vértermék(4) 70% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 20% – vértermék(4) 80% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 10% – vértermék(4) 90%
100–0%	<input type="checkbox"/> húsliszt(3) 100% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 99% – vértermék(4) 1% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 97,5% – vértermék(4) 2,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 95% – vértermék(4) 5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 90% – vértermék(4) 10% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 80% – vértermék(4) 20% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 70% – vértermék(4) 30% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 50% – vértermék(4) 50% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 30% – vértermék(4) 70% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 20% – vértermék(4) 80% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 10% – vértermék(4) 90% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 5% – vértermék(4) 95% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 2,5% – vértermék(4) 97,5% <input type="checkbox"/> húsliszt(3) 1% – vértermék(4) 99% <input type="checkbox"/> vértermék(4) 100%

Table 1: Detailed description of creating groups for spectral examining of blood product and meat meal

Name of created groups(1), Standard deviation groups are characterized the standard deviation(2), Meat meal(3), Blood product(4)

### Keveredtség vizsgálati módszere reflektancia görbe inflexiós pontjának meghatározásával

A spektrális indexképzés mellett a reflektancia görbe inflexiós pont – mint a keveredési arányok azonosítására szolgáló – lehetséges paramétert is vizsgáltuk. Az inflexiós pont kiszámítása kiemelt fontossággal bírt kutatásainkban. A húsliszt és hemoglobin vértermék közötti keveredés spektrális úton történő mérése során a spektrális görbe változik, így az inflexiós pontok pozíciója is módosul. Az inflexiós pont megkeresése a spektrális görbe deriválásával is elvégezhető. Matematikai szempontból az első deriváltat ábrázolva, a görbe maximum pontja mutatja az inflexiós pont helyzetét. A számítás során használt módszert Tsai és Philpot (1998) alapján végeztük:

$$\frac{dy}{dx_i} = \frac{y_j - y_i}{x_j - x_i}$$

ahol y: reflektancia az adott hullámhosszokon, x: hullámhossz.

Különböző tanulmányok a spektrális görbe második deriváltját is felhasználják a reflektancia spektrumok elemzésére:

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{y_k - 2 \cdot x_j + y_i}{(x_j - x_i)^2}$$

ahol y: reflektancia az adott hullámhosszokon, x: hullámhossz.

Az inflexiós pontot az ENVI 5.0 szoftverkönyezetben, a görbe bináris kódolása segítségével állapítottuk meg. A bináris kódolás során a szoftver által használt algoritmus kétszeresen deriválja a görbét. Az inflexiós pont helye pedig ott található, ahol a második derivált görbe előjelet vált. Ez a program egy bináris, 0=konvex és 1=konkáv értelmezésű görbévé alakítja át. A görbe így világosan jelzi, hol található az inflexiós pont.

Az eltérő keveredtség okozta inflexiós pontok közötti eltérések elemzésére Tukey-féle többtényezős variancia-analízist alkalmaztunk. A keveredtség, valamint a húsliszt és a vérkészítmény tisztaságának meghatározására az inflexiós pontok és a keveredtség közötti lineáris regressziós becslőegyenleteket állítottunk fel, amelyek megbízhatóságát T-próbával értékeltük.

### EREDMÉNYEK

#### A hemoglobin vértermék és a húsliszt spektrális tulajdonságainak értékelése

A különböző fehérjelisteknek más-más spektrális jellemzői vannak, melyet a vértermék és a húsliszt eltérő hullámhossztartományokban mért reflektancia értékeinek alakulása is bizonyít. A húsliszt reflektancia görbéi a hullámhosszal lineárisan növekednek, az 530–750 nm-es hullámhossztartományban a reflektancia értékek különbsége elérte a 10%-ot. A vértermék esetében a 400–630 nm-es tartományban ez a növekedés kisebb volt, a reflektancia görbe „laposabb” volt, majd 630 nm-es hullámhossztartománytól detektáltunk nö-

vekedést a reflektancia értékek tekintetében. Ez a változás a vörös tartományban (630–730 nm) elérte a 10%-ot, amely a vértermék mélyvörös színének volt köszönhető (3. ábra).

3. ábra: Átlagolt húsliszt és vértermék minták közötti spektrális különbségek

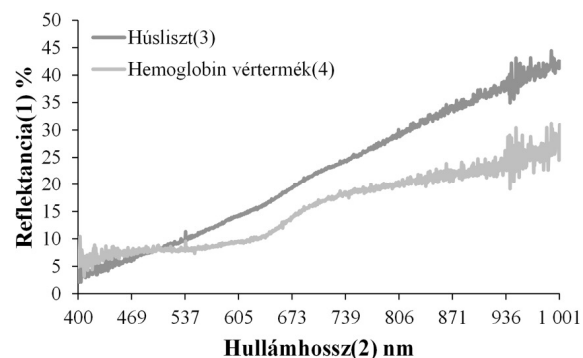


Figure 3: Generated reflectance values of meat meal and blood meal

Reflectance(1), Wavelength(2), Meat meal(3), Hemoglobin blood product(4)

A variancia-analízis eredményei alapján szignifikáns ( $p < 0,05$ ) különbség van az egyes fehérjelistek inflexiós pont helyei között (2. táblázat). Ez alapján kijelenthető, hogy a vörös tartományban található inflexiós pontok pozíciója alapján spektrálisan jól elkülöníthetők az egyes fehérje lisztek.

2. táblázat

#### A melléktermékek inflexiós pontjai közötti különbség

Minta(1)	N	Inflexiós pont helye (nm)(2)
Húsliszt(3)	10	715,5 <sup>a</sup>
Vértermék(4)	10	689 <sup>b</sup>

Megjegyzés: azonos betű indexhez tartozó adatok között nincs szignifikáns összefüggés

Table 2: Result of analysis of variance: Inflection points of meat meal and blood product

Sample(1), Location of inflexion point (nm)(2), Meat meal(3), Blood product(4), Note: there is no significant differences between the data, with same word index

A különböző arányban kevert fehérjelist minták spektrális jellemzői (4. ábra) alapján a 400–510 nm-es tartományban alacsony (0–10%) reflektancia mérhető. 640 nm-ig lineáris növekedés figyelhető meg, majd a 640–1000 nm-es tartományban intenzívebb a reflektancia értékek növekedése. A fehérjelistek eltérő spektrális jellemzőkkel bírnak. A vértermék esetében a reflektancia értékek a 640 nm-t követően erőteljesebben emelkednek, mint a húsliszt esetében. A 4. ábrán is látható, hogy a hemoglobin vértermék magasabb aránya egyértelműen ilyen irányban változtatja a görbe alakját, lefutását. A húsliszt, világos színe következtében, arányához mérten növeli a reflektancia értékeket. A húsliszt 20%-os visszaverődési értékét már a 628 nm-es hullámhosszon eléri, míg az 50–50%-ban kevert minta esetén ez a 725 nm-es hullámhosszon következik be.



4. ábra: Különböző arányban kevert fehérjelisztek reflektancia értékei

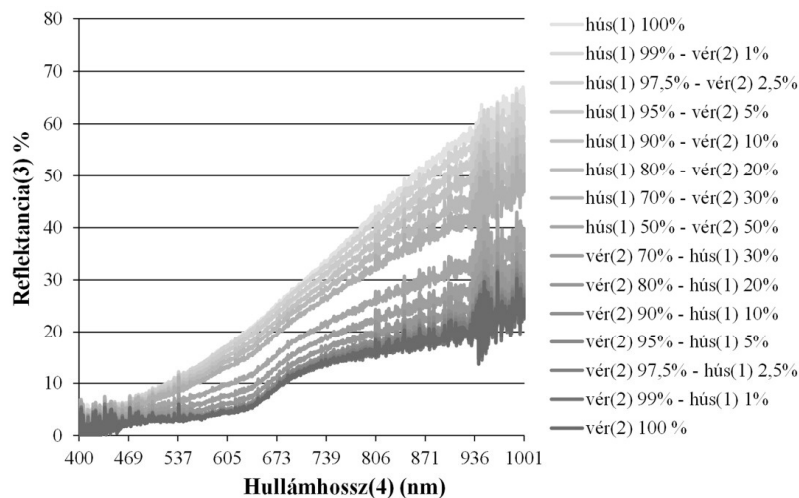


Figure 4: Reflectance values of mixed meat meal and blood product  
Meat(1), Blood(2), Reflectance(3), Wavelength(4)

#### A húsliszt és a vértermék keveredettségi spektrális értékelése tulajdonságok alapján

Általánosan megfigyelhető, hogy a szórásvizsgálat céljából képzett keverési arány csoportok alapján a húsliszt és a vértermék keverékek reflektancia görbéi közötti változékonyság az 400–450 nm-es hullámhossztartományban nem számottevő, 450 nm-től erőteljes szórásnövekedés figyelhető meg. A csoportokat külön-külön értékelve megállapítható, hogy az egyes csoportok szórásnövekedésének intenzitása között jelentős eltérés mérhető. A spektrális tulajdonságokban bekövetkező változékonyság a 100–0% csoport esetén a legmarkánsabb (szórás=1,54–15,89), majd a magas vértermék arányú keverékek fokozatos elhagyásával (és a húsliszt növekvő dominanciájával) számottevően

csökken a reflektancia változékonysága (100–90% csoport szórása 1,25–4,16). A változékonyság közötti különbségek a nagyobb hullámhossz felé növekvőek, 930–960 nm között érik el maximumukat. A szórásgörbék alapján megfigyelhető továbbá, hogy a növekvő heterogenitású csoportok (100–90%; 100–80%, 100–70% és 100–50%) esetében lokális maximum figyelhető meg, amely után 690 nm-ig nem mérhető számottevő változékonyság növekedés. 690 nm után a változékonyság ismét növekszik. A jelenség a vértermék reflektanciára gyakorolt hatásával magyarázható. A szóráseredmények alapján megállapítható, hogy a legnagyobb változékonyságot a 930 és a 600 nm-es tartomány mutatja, amely tartományok reflektancia adatai alkalmasak lehetnek a keveredettségi értékelésre (5. ábra).

5. ábra: Az eltérő arányban kevert minták reflektancia görbéi közötti változékonyság

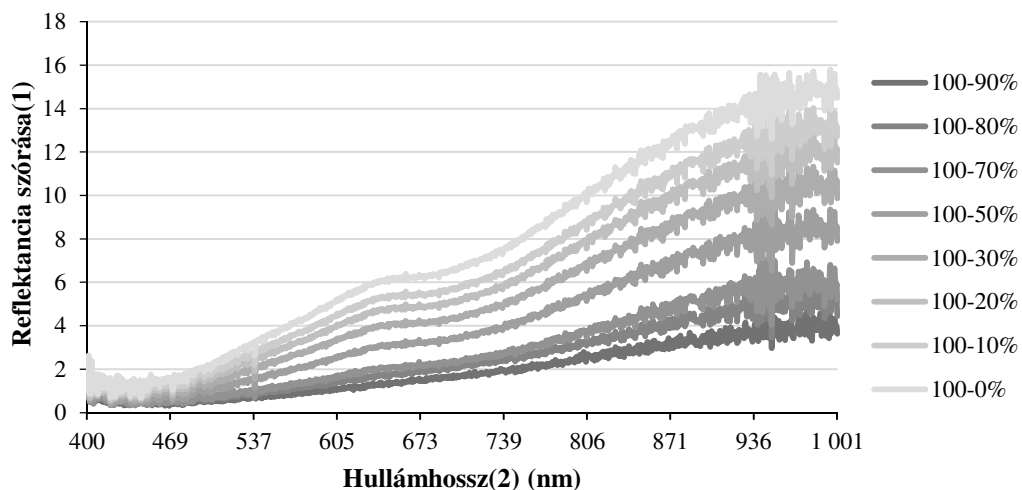


Figure 5: Variability of reflectance curves at different mixing ratio (meat meal 100–0%)  
Standard deviation of the reflectance(1), Wavelength(2)

Az eltérő arányban kevert mintákból képzett csoportok szórásgörbéinek alapján kiválasztottuk a keveredettségre legérzékenyebb 600 és 930 nm-es hullámhosszt, és egyszerű aránypár-indexet képeztünk. Az így kapott index a következő:

$$\text{fehérjelist keveredéssindex: } (R_{930}/R_{600}).$$

A lineáris regresszió eredményeként megállapítottuk, hogy szignifikáns ( $p < 0,05$ ) erős az összefüggés az  $R_{930}/R_{600}$  index és a keveredéss mértéke között. Az index érték és a keveredéss mértéke között húsliszt esetén fordított, míg vértermék esetén egyenes arányosság van. A keveredéss mérésére mind húslisztre, mind pedig vértermékre, keveredéss becslő egyenleteket állítottunk fel. A becslőegyenletek validálását kétmintás T-próbával végeztük. Mivel a mért és a tényleges keveredéss arányok között nem tapasztaltunk szignifikáns eltérést ( $p = 0,586$ ) a becslő-egyenlet megbízhatóan alkalmazható a keveredéss detektálására (6. ábra).

A spektrális indexképzés mellett a reflektancia görbe inflexiós pont – mint a keveredéss arányok azonosítására – lehetséges paramétert is vizsgáltuk. A 100%-os vérkészítmény és az 50%-os vérkészítmény arány kö-

zött a reflektancia görbe inflexiós pontja 687 nm-től folyamatosan 699 nm-ig helyeződik át, majd onnan a húsliszt arányának fokozatos emelkedésével a 100%-os húsliszt arányt elérve 699 nm-től 721 nm-ig helyeződik át.

Lineáris regresszió eredményeként megállapítottuk, hogy szignifikáns ( $p < 0,05$ ) erős az összefüggés az inflexiós pontok és a keveredéss mértéke között. Az inflexiós pont értéke és a keveredéss mértéke között húsliszt esetén trendszerű egyenes, míg vértermék esetén fordított arányosság van. A keveredéss mérésére mind húslisztre, mind pedig vérkészítményre keveredéss-becslő egyenleteket állítottunk fel:

$$\text{húsliszt aránya} = 0,0351x - 24,186$$

$$R^2 = 0,953, p = 0,000,$$

$$\text{vérkészítmény aránya} = -0,0351x + 25,186$$

$$R^2 = 0,953, p = 0,000.$$

A becslő-egyenletek validálását kétmintás T-próbával végeztük. Mivel a mért és a tényleges keveredéss arányok között nem tapasztaltunk szignifikáns eltérést ( $p = 0,761$ ) a becslőegyenlet megbízhatóan alkalmazható a keveredéss detektálására.

6. ábra: A különböző arányban kevert fehérjelist minták indexe (hemo=vértermék) 400–1000 nm között

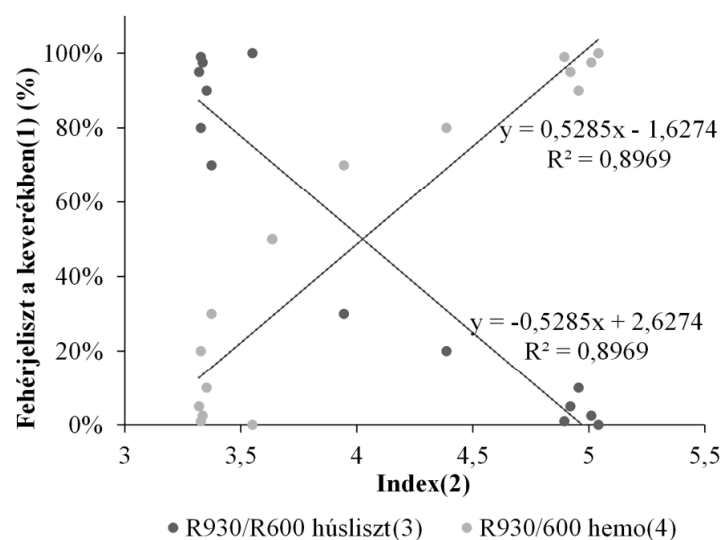


Figure 6: Index of the different mixing ratio protein meal samples between 400–1000 nm (hemo=blood product) Protein meals in mixing samples(1), Index(2), Meat meal(3), Blood product(4)

## ÉRTÉKELÉS

Számos kutató (pl. Cozzolino és Murray 2004, Tena et al. 2014) a NIR tartományt (1000–3000 nm) javasolja a fehérjelistek jellemzőinek spektrális módszerekkel történő vizsgálatára. Ugyanakkor a VIS tartomány alkalmazhatósága nem kellően tanulmányozott, mivel a főbb beltartalmi paraméterek (zsírok, fehérjék) detektálási tartományai 1000 nm felett található (Kaffka és Martin 1985), az eltérő fehérjelistek azonban a VIS tartományban is jelentős spektrális eltéréseket mutatnak.

Korábbi kísérleteink igazolták, hogy nagyobb hullámhosszhoz nagyobb reflexió érték tartozik a fehérje-

listek esetén a VIS tartományban, azonban a spektrális görbe meredekségében, a reflektancia növekedés mértéke között eltérés található (Nagy et al. 2015). A húsliszt és a vérkészítmény spektrális tulajdonságai csak a 400–500 nm-es tartományban mutat hasonlóságot. 500 nm felett azonban a húsliszt és a hemoglobin vérkészítmény spektrális görbéi között alapvető különbség figyelhető meg. Míg a húsliszt esetében a reflektancia folyamatosan növekszik, addig a hemoglobin vértermék esetében ez a növekedés majd 600 nm után indul meg. Ezzel párhuzamosan Kim et al. (2014) adatai szerint a hemoglobin alacsony normalizált reflektancia értékekkel jellemezhető 400–600 nm-en, míg 600 nm felett a reflektancia hirtelen megnő. Ennek alapján a

látható tartományon belüli húsliszt és vérvészítmény közötti spektrális eltérések a hemoglobinnal jelenlétével magyarázható. Nagy et al. (2015) kutatásai alapján a hemoglobinnal jelenlétét a keverékminták vastartalma is alátámasztja; minél kevesebb mennyiségű vértermék van jelen az adott mintában, a vastartalom is annál kisebb.

A vastartalom húsliszt és a vértermék keverékminták szórásértékeire is hatással van. A legnagyobb változékonyságot a 930 és 600 nm-en mért reflektancia értékek mutatják, ugyanakkor a vértermék hatása nem csak a 600 nm, hanem a 600–730 nm közötti tartományra is hatást gyakorol. A lehatárolt hullámhossztartományok alkalmasak lehetnek a keveredtség mértékének értékelésére. Ugyanakkor a szórásértékek 70% feletti húsliszt arányú minták esetében a szórás értékek közötti különbségek nem voltak számottevőek a 600–730 nm-es tartományban, amely alapján a zömmel húslisztet tartalmazó minták között várhatóan nem mutatható ki spektrális eltérés.

Figyelembe véve az előbbi megállapításokat, a fehérjeliszt tisztaságára, keveredtségének mértékére érzékeny hullámhossztartományok alapján képzett egyszerű aránypár index  $R_{930}/R_{600}$  csak bizonyos korlátok, meghatározott keveredtségi szintek mérésére alkalmazható. Vérvészítmény esetében a módszer 30% feletti vérvészítmény arány mérésére javasolt, míg húsliszt esetében a 70%, vagy annál kevesebb húsliszt arányú fehérjelisztek keveredtségének mérésére javasolt. Ennek tükrében az egyszerű aránypár index a hemoglobinnal vérvészítmény tisztaságának elemzésére is alkalmas. Ugyanakkor húsliszt esetében a „tisztaságot megbízhatóan csak 70%-os keverési arányig lehet mérni, homogénebb húsliszt minták mérése bizonytalan. A vérlisztre való nagyobb megbízhatóság és érzékenység alapján a képzett  $R_{930}/R_{600}$  index a továbbiakban Vérvészítmény-Érzékeny Fehérjeliszt Keveredés Index (VFKI) néven használandó. Ugyanakkor további minták és más spektrális mérési módszerek (inflexiós pont, görbe integrálszámítás stb.) detektálásban betöltött szerepének vizsgálata javasolt.

Ennek értelmében a görbe inflexiós pont – mint spektrális mérőszám keveredtség értékelésben – betöltött szerepét is vizsgáltuk a legérzékenyebb – 600–735 nm közötti – görbeszakaszokban. Az inflexiós pont azért hatékony a spektrális görbék elemzésében, mert az adott anyagot jól jellemző paraméterként fogható fel. Erre példa a növényi vegetáció esetében pl. a vörös éli pozíció (VÉP), amely a klorofill-tartalommal van

összefüggésben (Broge és Mortesen 2002, Mutanga és Skidmore 2004), valamint az inflexiós pont alapján az egyes virágfajok színbeli és beporzásbeli különbségei is jól azonosíthatóak (Shrestha et al. 2013). A tiszta húsliszttől a 100% vérvészítményig a keverék minta inflexiós pontok helyei lineáris trendszerű változást mutatnak, amely során a húsliszt–vérvészítmény 100–0%, 99–1%, 97,5–2,5%, 95–5%, 90–10%, 80–20%, 70–30%, 50–50%, 30–70%, 20–80%, 10–90%, 5–95%, 2,5–97,5%, 1–99% és 0–100% aránnyal párhuzamosan az inflexiós pont 716 nm-ről folyamatosan a kék irányba elmozdulva 689 nm-re helyeződik át. Ebből adódóan az inflexiós pont érték és a keveredtség mértéke között húsliszt esetén egyenes, míg vértermék esetén fordított arányosság van. Mivel a változás trendszerű, a görbe inflexiós pontok alapján képzett becslő-egyenletek a keveredtség és a mindkét vizsgált fehérjeliszt tisztaságának detektálására alkalmas.

Összességében megállapítható, hogy az spektrális indexek alapján az inflexiós pontokhoz képest nagyobb bizonytalansággal mérhető a keveredtség mértéke, és különösen a fehérjelisztek tisztasága. Ezért az inflexiós pontok alapján képzett becslőegyenletek alkalmazása javasolt a vértermék és húsliszt keveredtségének, valamint tisztaságának mérésére.

## KÖVETKEZTETÉSEK

A húsliszt és a vértermék spektrális kimutatása 1000 nm alatti tartományban lehetséges. A fehérjelisztek spektrális úton történő mérési módszerének kidolgozásával, valamint spektrális indexekre és az inflexiós pontokra alapozott becslő algoritmusok alkalmazásával gyorsan és pontosan meghatározható a húsliszt és vértermék keveredtségének, valamint tisztaságának mértéke. A kalibrált spektrális adatok lehetővé teszik a húsliszt vagy vértermék tisztaságának gyors laboratóriumi, vagy üzemi meghatározását. Az eredmények továbbá alapot nyújthatnak a kutatásban meghatározott hullámhosszokon mérő és indexet képző, hordozható vagy akár gyártósorba integrált spektrális szenzorok kifejlesztésére is. Fontos ugyanakkor megjegyezni, hogy a spektrális indexeket más termékek esetén újra kell kalibrálni.

## KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

A kutatás a HU09-0015-A1-2013 projekt keretében az EGT Alap és a Norvég Alap támogatásával valósult meg.

## IRODALOM

- Ben-Gera, I.–Norris, K. H. (1968): Direct spectrophotometric determination of fat and moisture in meat products. *Journal of Food Science*. 33. 1: 64–67.
- Broge, N. H.–Mortesen, J. V. (2002): Deriving green crop area index and canopy chlorophyll density of winter wheat from spectral reflectance data. *Remote Sensing of Environment*. 81. 1: 45–57.
- Chao, K.–Kim, Yang, C. C.–Kim, M. S. (2010): Spectral line-scan imaging system for high-speed non-destructive wholesomeness inspection of broilers. *Trends in Food Science & Technology*. 21. 3: 129–137.
- Cozzolino, D.–Murray, I. (2004): Identification of animal meat muscles by visible and near infrared reflectance spectroscopy. *LWT-Food Science and Technology*. 37. 4: 447–452.
- Csapó J.–Csapóné Kiss Zs. (2003): *Élelmiszer-kémia*. Mezőgazda Kiadó. Budapest. 486.
- Hegedűs M.–Sziebert I. (1987) Az állathullák, az állati eredetű hulladékok és melléktermékek hasznosításának gyakorlati kérdései I. A begyűjtés, a feldolgozás és a hasznosítás gyakorlata takarmányozási szempontból. *Magyar Állatorvosok Lapja*. 42: 327–331.

- Kaffka, K. J.–Martin, A. P. (1985): Attempts to determine protein, fat and moisture in „animal protein meal” by the NIR technique. *Acta Alimentaria*. 14. 4: 309–318.
- Kim, O.–McMurdy, J.–Jay, G.–Lines C.–Crawford, G.–Alber, G. (2014): Combined reflectance spectroscopy and stochastic modeling approach for noninvasive hemoglobin determination via palpebral conjunctiva. *Physiological Reports*. 2. 1: e00192.
- Liu, Y.–Chen, Y. R. (2001): Two-dimensional visible/near-infrared correlation spectroscopy study of thawing behavior of frozen chicken meats without exposure to air. *Meat Science*. 57. 3: 299–310.
- Mézes M.–Hausenblasz J. (2010): Sertéstakarmányozás. Mezőgazda Kiadó. Budapest. 185.
- Mutanga, O.–Skidmore, A. K. (2004): Integrating imaging spectroscopy and neural networks to map grass quality in the Kruger National Park, South Africa. *Remote Sensing of Environment*. 90. 1: 104–115.
- Nachabé, R.–Evers, D. J.–Hendriks, B. H.–Lucassen, G. W.–van der Voort, M.–Wesseling, J.–Ruers, T. J. (2011): Effect of bile absorption coefficients on the estimation of liver tissue optical properties and related implications in discriminating healthy and tumorous samples. *Biomedical Optics Express*. 2. 3: 600–614.
- Nagy, A.–Riczu, P.–Bökfik, K.–Gálya, B.–Tamás, J. (2015): Pilot study on the evaluation of the spectral properties of animal protein meal. 14<sup>th</sup> International Conference on Environmental Science and Technology CEST2015. 3–5 September 2015. Rhodes. Greece. CEST2015\_00602
- Nitzan, M.–Romem, A.–Koppel, R. (2014): Pulse oximetry: fundamentals and technology update. *Medical Devices: Evidence and Research* 7: 231–239.
- Pérez-M., D.–Fearn, T.–Guerrero, J. E.–Garrido-V., A. (2009): A methodology based on NIR-microscopy for the detection of animal protein by-products. *Talanta*. 80. 1: 48–53.
- Salminen, E.–Rintala, J. (2002): Anaerobic digestion of organic sold poultry slaughterhouse waste – a review. *Bioresource Technology*. 83. 1: 13–26.
- Shrestha, M.–Dyer, A. G.–Boyd-Gerny, S.–Wong, B. B.–Burd, M. (2013): Shades of red: bird-pollinated flowers target the specific colour discrimination abilities of avian vision. *New Phytologist*. 198. 1: 301–310.
- Tena, N.–Pierna, J. A. F.–Boix, A.–Baeten, V.–Holst, C. (2014): Differentiation of meat and bone meal from fishmeal by near-infrared spectroscopy: Extension of scope to defatted samples. *Food Control*. 43: 155–162.
- Tsai, F.–Philpot, W. (1998): Derivative analysis of hyperspectral data, *Remote Sensing of Environment*. 66. 1: 41–51.
- Uddin, M.–Okazaki, E. (2004): Classification of fresh and frozen-thawed fish by near-infrared spectroscopy. *Journal of Food Science*. 69. 8: 665–668.