

DETERMINATION OF SELECTED RATIO OF QUALITY OF THE DAIRY PRODUCTS BY NEAR-INFRARED SPECTROSCOPY

STANOVENÍ VYBRANÝCH JAKOSTNÍCH UKAZATELŮ U MLÉČNÝCH VÝROBKŮ POMOCÍ NIR SPEKTROSKOPIE

Růžicková J., Šustová K.

Ústav Technologie potravin, Agronomická fakulta, Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika.

E-mail: xruzic10@node.mendelu.cz

ABSTRACT

In this work the possibility of application of near-infrared spectroscopy to analyze the selected ratio of quality of dairy products was determined. Content of solids, content of fat and pH in yogurts, milk semoline and milk rice were measured. In yogurts was measured also the titrable acidity. The samples were analyzed by reference methods and than by FT NIR specroscope at integrating sphere within reflectance mode in wavelengths ranging 12 500 – 4 000 cm^{-1} with 100 scans. Each sample was analyzed three times and the average spectrum was used for calibration. To develop calibration model for examined components the partial least squares (PLS) was used and this model was validated by full cross validation. The results of this study showed the availability of NIR spectroscopy for quick and non-destructive analysis of dairy products.

Keywords: NIR spectroscopy, dairy products

ABSTRAKT

Cílem naší práce bylo posouzení možnosti použití NIR spektroskopie v analýze vybraných jakostních ukazatelů mléčných výrobků. Zabývali jsme se stanovením obsahu sušiny, obsahu tuku a stanovením hodnot pH u jogurtů, mléčných krupic a mléčných rýží. U jogurtu byla ještě navíc stanovena titrační kyselost. Všechny vzorky byly analyzovány referenčními metodami a následně měřeny FT NIR spektroskopem na integrační sféře v režimu reflektance ve spektrálním rozsahu 12 500 – 4 000 cm^{-1} se 100 scany. Každý vzorek byl proměřen třikrát a na kalibraci bylo použito průměrné spektrum. Kalibrační modely byly vytvořeny pomocí PLS algoritmu (metoda minimálních čtverců) a ověřeny křížovou validací. Výsledky prokázaly, že NIR spektroskopie je vhodná pro rychlou a nedestruktivní analýzu mléčných výrobků v praxi.

Klíčová slova: NIR spektroskopie, mléčné výrobky

ÚVOD

Spektroskopie NIR oblasti (blízká infračervená oblast) poskytuje širokou paletu aplikací v kontrole jakostních ukazatelů potravinářských surovin, meziproductů i finálních výrobků. Této metody se využívá zejména pro stanovení hlavních složek (sušina, bílkoviny, tuk a sacharidy), např. u nativních mlék a mleziva. Avšak použití NIR spektroskopie je mnohem širší a zahrnuje i stanovení senzorických a fyzikálně chemických parametrů (hustota, bod tuhnutí, pH, velikost částic) (RODRIQUEZ-OTERO J. et al., 1997). NIR spektroskopie se již využívá nejen v potravinářství, ale rovněž ve farmaceutickém průmyslu a průmyslu olejů a maziv. Měření se provádí v oblasti vlnových délek mezi 800 a 2500 nm, což odpovídá vlnočtu $12\,500 - 4\,000\text{ cm}^{-1}$ (ČURDA L. et al., 2001). Cílem naší práce bylo posouzení využití NIR spektroskopie ke kvantitativní analýze mléčných výrobků. Analýzou byl stanoven obsah sušiny, tuku a pH u mléčné krupice a mléčné rýže, u jogurtu byla navíc stanovena titrační kyselost.

METODIKA

Ke kvantitativní analýze byly použity výrobky z mlékárny Kunín. Jednalo se o jogurty bílé s deklarovanou tučností 0,1%, 3,5% a 11% a jogurty ovocné (tučnost 0,1%, 2,9% a 9%), dále vzorky mléčné rýže a mléčné krupice s čokoládovou příchutí o tučnosti 2,5% a 6%. Na vytvoření kalibračních modelů spektrofotometru jsme potřebovali vzorky o různé škále hodnot pH, titrační kyselosti, obsahu tuku a sušiny. Z tohoto důvodu jsme po dokonalé homogenizaci vzorky ředili destilovanou vodou nebo smetanou. K ředění jsme použili smetanu ze stejné mlékárny s deklarovaným obsahem tuku 31%.

Sledované složky byly stanoveny referenčně v laboratoři na Ústavu technologie potravin MZLU v Brně. Obsah sušiny jogurtu byl stanoven sušením vzorku s přídavkem ZnO při 102°C do konstantní hmotnosti. U mléčné rýže a krupice byla použita referenční metoda.

Na stanovení obsahu tuku byla využita metoda kyselého rozrušení bílkovin pomocí Gerberovy kyseliny s přídavkem amylalkoholu. Obsah tuku byl odečten na stupnici butyrometru po odstředění na odstředivce.

Hodnoty pH byly získány pomocí pH metru WTW pH 95 sondou SenTix 97 s vestavěným teplotním čidlem. Před jednotlivým měřením se provedla kalibrace přístroje na pH 4 a pH 7.

Titrační kyselost byla prováděna pouze u bílého jogurtu, protože metodu lze použít jen v případě nezbarvených vzorků. Z tohoto důvodu se titrační kyselost nestanovovala u mléčné

krupice a rýže. Byla stanovena titrací 50g jogurtu 0,25M roztokem NaOH na fenolftalein do růžového zbarvení.

Všechny vzorky byly současně proměřeny na přístroji FT NIR Antaris firmy ThermoNicolet ve spektrálním rozsahu 12 500 – 4 000 cm^{-1} se 100 scany s dobou snímání cca 1 min. Spektra byla měřena na integrační sféře v režimu reflektance (technika měřící absorpci záření po odrazu záření od vrstvy vzorku) v kádince o obsahu 25 ml. Každý vzorek byl snímán třikrát a pro kalibraci bylo použito průměrné spektrum.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Kalibrační modely byly vytvořeny pomocí PLS algoritmu (metoda minimálních čtverců). PLS faktory použité v kalibračních modelech zahrnují spektrální a současně koncentrační informaci. Bylo použito přibližně 50 vzorků od každého produktu, u titrační kyselosti 75 vzorků bílého jogurtu.

Zhodnocení výsledků bylo provedeno na základě korelace mezi referenčními hodnotami a hodnotami vypočtenými ze získaných kalibračních rovnic a na základě velikosti směrodatných odchylek kalibrace (SEC) a validace (SEP). Vhodnost výsledného modelu se posuzuje rovněž dle korelačních koeficientů (R). Čím více se hodnota R blíží 1, tím lze považovat model za použitelnější. Dalším ukazatelem spolehlivosti modelu je hodnota kalibračního variačního koeficientu CCV, která by neměla přesáhnout 5 %, a hodnota predikčního koeficientu PCV 10%.

Kalibrační a validační výsledky pro jogurt jsou uvedeny v tabulce 1, z níž vyplývá, že kalibrační model pro stanovení obsahu sušiny splňuje podmínky spolehlivého modelu. U modelu tuku došlo k překročení limitních hodnot variačních koeficientů (CVV 11,73% a PCV 16,41%), což bylo způsobeno pravděpodobně nepřesností stanovení referenčních metod. Hodnota korelačního koeficientu R pro kalibraci obsahu tuku je 0,989, jenž se téměř shoduje s hodnotou 0,9971, kterou uvádí ŠUSTOVÁ a JANKOVSKÁ (2002). Korelační koeficienty R pH jsou sice nižší (kalibrace 0,875; validace 0,788), avšak nemají negativní vliv na robustnost modelu. Kalibrační model pro titrační kyselost lze považovat za funkční, i když variační koeficient validace má hodnotu vyšší (12,67%).

Tabulka 1: Kalibrační a validační výsledky stanovení jednotlivých složek jogurtu

Kalibrovaná složka	n	x _p	s _x	min	max	PLS
Sušina	50	15,09	3,22	10,32	22,48	8
Tuk	50	5,90	4,72	0,12	14,69	6
pH	50	4,11	0,06	4,00	4,24	5
Titrační kyselost 75d	75	42,79	13,27	7,90	62,96	10
Kalibrovaná složka	Kalibrace					
	a ± bx		R	SEC [%]	CCV [%]	
Sušina	0,067 + 0,996x		0,998	0,218	1,44	
Tuk	0,126 + 0,979x		0,989	0,692	11,73	
pH	0,930 + 0,774x		0,875	0,028	0,68	
Titrační kyselost 75d	0,713 + 0,983x		0,992	1,710	4,00	
Kalibrovaná složka	Validace					
	a ± bx		R	SEP [%]	PCV [%]	
Sušina	0,234 + 0,984x		0,989	0,460	3,05	
Tuk	0,194 + 0,967x		0,978	0,968	16,41	
pH	1,296 + 0,685x		0,788	0,038	0,91	
Titrační kyselost 75d	7,108 + 0,845x		0,914	5,420	12,67	

n – počet vzorků; $\bar{x}_p$ – průměr; s_x – směrodatná odchylka; min – minimální hodnota; max – maximální hodnota; PLS – počet faktorů; R – korelační koeficient; SEC – směrodatná odchylka kalibrace; CCV – kalibrační variační koeficient; SEP – směrodatná odchylka predikce; PCV – predikční variační koeficient

Výsledky pro mléčnou krupici a rýži jsou uvedeny v tabulkách 2 a 3. Z hodnot plyne, že model pro obsah sušiny nepřesahuje kalibrační ani validační limity koeficientů spolehlivosti a je robustní. Drobné odchylky jsou patrné v modelech na stanovení tuku u kalibračního variačního koeficientu CCV (krupice 6,72%, rýže 5,84%) i u predikčního koeficientu PCV (krupice 8,34%, rýže 9,16%), což se shoduje s modelem u jogurtu a může být způsobeno nedostatečnou homogenizací vzorků při referenčním stanovení.

Tabulka 2: Kalibrační a validační výsledky stanovení jednotlivých složek mléčné krupice

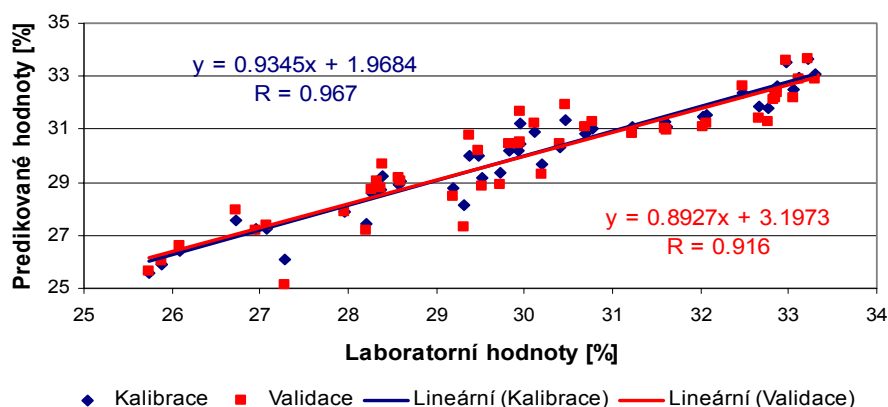
Kalibrovaná složka	n	x _p	s _x	min	max	PLS
Sušina	47	30,04	2,17	25,73	33,30	10
Tuk	49	5,89	2,18	2,89	10,26	6
pH	49	6,45	0,33	5,84	6,77	15
Kalibrovaná složka	Kalibrace					
	a ± bx		R	SEC [%]	CCV [%]	
Sušina	1,968 + 0,935x		0,967	0,554	1,84	
Tuk	0,196 + 0,967x		0,983	0,396	6,72	
pH	0,104 + 0,984x		0,992	0,041	0,64	
Kalibrovaná složka	Validace					
	a ± bx		R	SEP [%]	PCV [%]	
Sušina	3,197 + 0,893x		0,916	0,881	2,93	
Tuk	0,262 + 0,955x		0,974	0,491	8,34	
pH	0,146 + 0,977x		0,959	0,096	1,49	

n – počet vzorků; $\bar{x}_p$ – průměr; s_x – směrodatná odchylka; min – minimální hodnota; max – maximální hodnota; PLS – počet faktorů; R – korelační koeficient; SEC – směrodatná odchylka kalibrace; CCV – kalibrační variační koeficient; SEP – směrodatná odchylka predikce; PCV – predikční variační koeficient

U modelu pH je patrný rozdíl mezi mléčnou krupicí a rýží. U krupice jsme dosáhli hodnot korelačního koeficientu 0,992 pro kalibraci a 0,959 pro validaci, avšak u rýže jsou tyto hodnoty mnohem menší (0,852 a 0,617). Vzhledem k této situaci nelze považovat ukazatele CCV a PCV za směrodatné, přestože splňují podmínky spolehlivého modelu. Je nutné podotknout, že model je nerobustní a nelze ho doporučit.

Ukázka kalibrace a validace pro obsah sušiny u mléčné krupice je uvedena v grafu

Graf 1: Kalibrační a validační výsledky obsahu sušiny u mléčné krupice



Tabulka 3: Kalibrační a validační výsledky stanovení jednotlivých složek mléčné rýže

Kalibrovaná složka	n	x _p	s _x	min	max	PLS
Sušina	50	31,00	2,31	25,87	34,50	10
Tuk	46	5,14	2,08	1,77	9,41	11
pH	48	6,57	0,06	6,37	6,65	10
Kalibrovaná složka	Kalibrace					
	a ± bx		R	SEC [%]	CCV [%]	
Sušina	0,819 + 0,974x		0,987	0,375	1,21	
Tuk	0,105 + 0,980x		0,990	0,300	5,84	
pH	1,782 + 0,729x		0,852	0,034	0,52	
Kalibrovaná složka	Validace					
	a ± bx		R	SEP [%]	PCV [%]	
Sušina	1,078 + 0,965x		0,970	0,562	1,81	
Tuk	0,230 + 0,955x		0,974	0,471	9,16	
pH	3,099 + 0,528x		0,617	0,064	0,97	

n – počet vzorků; $\bar{x}_p$ – průměr; s_x – směrodatná odchylka; min – minimální hodnota; max – maximální hodnota; PLS – počet faktorů; R – korelační koeficient; SEC – směrodatná odchylka kalibrace; CCV – kalibrační variační koeficient; SEP – směrodatná odchylka predikce; PCV – predikční variační koeficient

ZÁVĚR

Výsledky prokázaly možnost stanovení vybraných jakostních ukazatelů (sušina, tuk, titrační kyselost) v blízké infračervené oblasti u mléčných výrobků. Při stanovení pH u mléčné rýže a krupice by však bylo vhodnější použít standardní referenční metody. Použití NIR spektroskopie na zjištění obsahu vybraných složek výrobku má v praxi velké uplatnění i přes počáteční vyšší náklady spojené s pořízením přístroje. Nespornou výhodou této metody je její rychlost a možnost analyzování velkého počtu vzorků, nedestruktivnost a minimální spotřeba chemikálií. Modely je možné do budoucna ještě rozšířit, což může vést i k jejich dalšímu zpřesnění.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- Čurda L., Kukačková O., Novotná M., 2001: NIR spektroskopie a její využití při analýze mléka a mléčných výrobků, VŠCHT, Praha, 17 stran
- Rodríguez-Otero J. L., Hermida M., Centro J., 1997: Analysis of dairy products by near-infrared spectroscopy. J. of Agricultural and Food Chemistry, 45, 8, p. 2815-2819

Šustová K., Jankovská R., 2002: Využití NIR spektrometru při hodnocení jogurtů. In: Sborník příspěvků XXIX semináře o jakosti potravin a potravinových surovin, MZLU v Brně, březen 2002, s. 19

Příspěvek vznikl za podpory MSM 432100001.