

## ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII ODBICIOWEJ DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI WODY W SERACH

Agnieszka Bilska, Krystyna Krysztofiak, Piotr Komorowski

**Streszczenie:** Podstawowym celem pracy było sprawdzenie możliwości zastosowania metody spektroskopii odbiciowej w zakresie bliskiej podczerwieni do szybkiego oznaczenia zawartości wody w serach. Badania wykonano na 25 próbkach serów twarogowych i 15 próbkach serów dojrzewających twardych. Ustalono ścisłe zależności regresyjne, pozwalające na obliczanie zawartości wody w tych serach na podstawie znajomości wartości odbicia światła przy wybranych długościach fali. Stwierdzono, że dokładność opracowanej metody jest porównywalna z dokładnością metody klasycznej, a jej zaletą jest znacznie krótszy czas wykonania analizy. Istnieje możliwość zastosowania opracowanej metody do sterowania procesem produkcji serów (zwłaszcza twarogowych).

**Słowa kluczowe:** sery, zawartość wody, spektroskopia odbiciowa, NIR

### WSTĘP

Sery są produktami otrzymanymi z mleka i jego składników zawierających większość składników niezbędnych dla organizmu [Rymaszewski i Śmietana 1997]. Istnieje wiele systemów towaroznawczego podziału serów (ze względu na sposób produkcji, zawartość tłuszczu, konsystencję, procesy dojrzewania, itp.).

Ocena jakości serów obejmuje badanie cech organoleptycznych, analizę chemiczną i mikrobiologiczną [PN-73/A-86232 1973]. O jakości sera decydują wyniki wszystkich trzech ocen, jednak w praktyce produkcyjnej najczęściej dokumentuje się wyniki ocen chemicznych, a zwłaszcza zawartość tłuszczu i suchej masy. Wykonanie tych oznaczeń metodami klasycznymi [Gaweł i Molska 1978] jest czasochłonne. Dlatego poszukuje się innych metod, zwłaszcza takich, które mogłyby być zastosowane do sterowania procesem produkcji serów (metody „on-line”).

Dobrym rozwiązaniem problemu powinno być zastosowanie metody spektroskopii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIR). Znalazła ona już zastosowanie do oznaczania składu podstawowego wielu rodzajów żywności [Polseseblo i Giangiacomo 1983, Uchman i in. 1997, Kosicki i Uchman 1998]. Podstawową zaletą tej metody jest szybkość uzyskiwania wyników, natomiast wadą konieczność ustalenia ścisłych zależności pomiędzy wartościami odbicia światła (wartość  $R$  lub  $\lg(1/R)$ ) a wartościami określają-

---

cymi zawartość składników w żywności poszczególnych asortymentów. Dlatego postanowiono sprawdzić istotność zależności pomiędzy wartościami odbicia światła w zakresie 110-2500 nm, a zawartością wody w serach twarogowych i tzw. żółtych.

## **CEL BADAŃ**

Celem badań jest próba zastosowania spektroskopii odbiciowej w zakresie bliskiej podczerwieni do szybkiego oznaczania zawartości wody w wyrobach mleczarskich. W tym celu wykonano znaczną ilość pomiarów zawartości wody w wybranych wyrobach (sery żółte i sery twarogowe) badaną metodą oraz metodą klasyczną.

Na podstawie uzyskanych wyników należało ustalić zależność pomiędzy wynikami uzyskiwanymi po zastosowaniu obu metod oraz określić wielkość popełnianych błędów oznaczeń.

## **MATERIAŁ I METODY BADAWCZE**

Badanym surowcem były próbki:

- sera twarogowego,
- serów dojrzewających twardych.

Próbki pobierano z partii surowca, następnego dnia po produkcji, zgodnie z normą zakładową. Pobrane próbki dzielono na dwie części. Jedną część poddawano analizie w laboratorium zakładowym zgodnie z normą a drugą analizowano w Instytucie Technologii Mięsa AR w Poznaniu metodą NIR z użyciem aparatu INFRARAPID.

### **Oznaczenie zawartości wody metodą chemiczną**

Oznaczanie zawartości wody przeprowadzono metodą techniczną, susząc próbkę sera (3,0 g) z piaskiem w temperaturze 130°C do stałej wagi.

### **Oznaczenie zawartości wody metodą NIR**

Rejestracji widm w zakresie długości fal 1300-2400 nm dokonano aparatem INFRARAPID 61. Dla każdej próbki przeprowadzono co najmniej dwie równoległe analizy, rejestrując uśrednione dane spektralne (współczynnik R i jego wartość zmodyfikowaną –  $\lg(1/R)$ ) zbierane co 1 nm.

Analizę matematyczną otrzymanych widm wykonano korzystając z programu LOGIST PC [Sosnowska i Sosnowski 1995].

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

### Sery twarogowe

Na podstawie ustalenia korelacji pomiędzy wynikami oznaczania wody uzyskanymi metodą klasyczną i NIR w 25 próbkach serów twarogowych ustalono, że zawartość wody w serach twarogowych można obliczyć stosując poniższe równanie:

$$Y = 83,35 - 101,31 \cdot x(1450) - 30,23 \cdot x(1520) + 162,93 \cdot x(1600) + \\ + 1,51 \cdot x(1760) - 4,30 \cdot x(1950) + 34,53 \cdot x(2100) - 63,13 \cdot x(2160) + \\ + 32,79 \cdot x(2300)$$

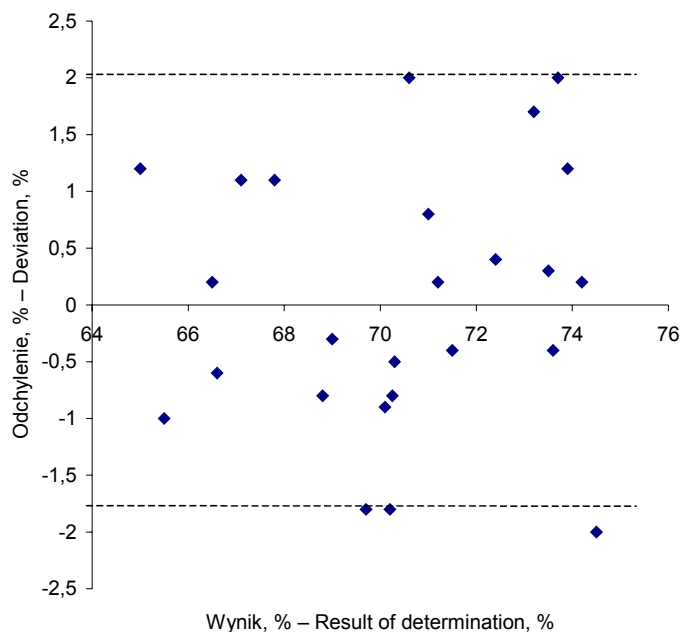
gdzie: Y – obliczona zawartość wody (%),

x – zmodyfikowana wartość współczynnika odbicia światła ( $\lg(1/R)$ ) przy określonej długości fali (np. 1520 nm, 1950 nm, itp.).

Powyższe równanie pozwala na oszacowanie zawartości wody w próbkach serów twarogowych metodą odbiciową.

Na podstawie analizy 25 próbek ustalono, że istnieje statystycznie istotna korelacja pomiędzy wynikami obliczonymi według powyższego wzoru, a wynikami uzyskanymi po zastosowaniu metody klasycznej. Obliczona wartość  $R^2$  wynosi 0,8441, a wartość F dla regresji ( $f_{9,24}$ ) wynosi 8,8 ( $F_{tab} = 2,3$ ). Ustalona wartość standardowego błędu oszacowania wynosi 1,68.

Na rysunku 1 zestawiono wartości odchyłeń wyników obliczenia zawartości wody od wyników uzyskanych metodą klasyczną.



Rys. 1. Zestawienie wartości odchyłeń wyników analiz zawartości wody w serach twarogowych  
Fig. 1. Deviations of results of water content determination for cottage cheese

Na osi X zaznaczono obliczone wartości, a na osi Y (+ lub –) odchylenie od wartości znalezionych analitycznie dla tych samych próbek.

Największe odchylenie stwierdzono dla próbki zawierającej 72,67% wody. Wynosi ono 1,9%, co stanowi 2,6% błędu względnego. Jest to wartość niska i dopuszczalna w tego rodzaju szybkiej metodzie analizy.

### Sery dojrzewające twarde

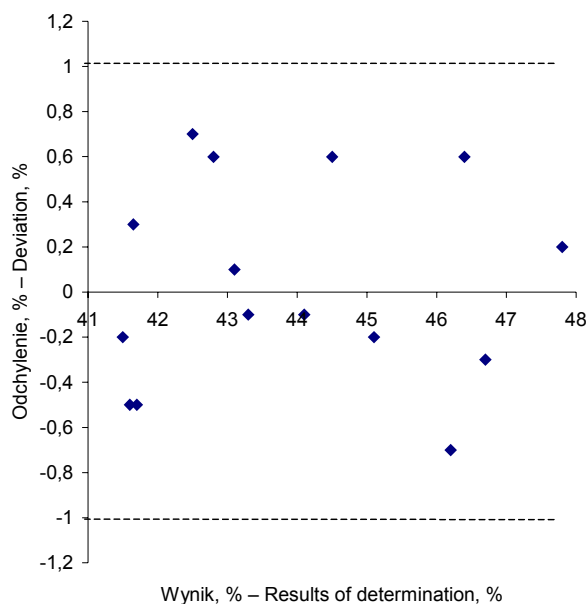
Badania serów dojrzewających twardych wykonano na 15 próbkach. Na ich podstawie oraz po analizie uzyskanych wyników ustalono, że zawartość wody w serach dojrzewających twardych można obliczyć wykorzystując równanie:

$$Y = 57,06 - 27,08 \cdot x (1450) + 194,86 \cdot x (1520) - 32,10 \cdot x (1600) + \\ - 127,52 \cdot x (1680) - 13,86 \cdot x (1950) - 49,25 \cdot x (2100) + 31,43 \cdot x (2300)$$

Powyższe równanie pozwala na ustalenie zawartości wody w próbkach serów dojrzewających twardych.

Na podstawie analizy 15 próbek ustalono, że współczynnik oznaczalności  $R^2$  jest bardzo wysoki i wynosi 0,932. Pozwala to na stwierdzenie statystycznej zgodności pomiędzy wynikami uzyskanymi metodą klasyczną i odbiciową. Analiza wariancji wykazała, że wartość F dla regresji ( $f_{7,14}$ ) wynosi 13,6 ( $F_{\text{tabl}} = 2,71$ ), a wartość standardowego błędu oszacowania 0,69.

Na rysunku 2 zestawiono wartości odchyłeń obliczonych zawartości wody znalezionych metodą klasyczną.



Rys. 2. Zestawienie wartości odchyłeń wyników analiz zawartości wody w serach dojrzewających  
Fig. 2. Deviations of results of water content determination of hard ripened cheese

Na osi X zaznaczono obliczone wartości, a na osi Y (+ lub -) odchylenia od wartości znalezionych dla tych samych próbek.

Największe odchylenie stwierdzono dla próbki zawierającej 42,33% wody. Wynosi ono 0,65%, co stanowi 1,5% błędu względnego i jest wartością błędu dopuszczalną w metodzie klasycznej.

## WNIOSKI

1. Istnieje możliwość wykonania analizy zawartości wody w wybranych wyrobach mleczarskich stosując spektroskopię odbiciową w zakresie bliskiej podczerwieni.

2. Dokładność oznaczania zawartości wody w serach tą metodą jest porównywalna z dokładnością metody klasycznej.

3. Szybkość oznaczania zawartości wody metodą NIR jest znacznie większa niż metodą klasyczną i daje możliwości użycia jej jako metody „on-line”, zwłaszcza w produkcji serów twarogowych.

## PIŚMIENNICTWO

- Gaweł J., Molska I., 1978. Analiza techniczna w przetwórstwie mleczarskim. WSiP Warszawa.
- Kosicki S., Uchman W., 1998. Zastosowanie spektroskopii odbiciowej w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) do oznaczania tłuszczu w koncentratkach obiadowych. *Rocz. AR Pozn.* 22, 41-48.
- Polseeblo A., Giangiacomo R., 1983. Application of near infrared spectrometry to nondestructive analysis of food. *CTC Crit. Rev. Sci. Nutr.*, 18, 3, 94-98.
- PN-73/A-86232. 1973. Mleko i przetwory mleczarskie. Polska Norma. Sery. Metody badań. Warszawa.
- Rymaszewski J., Śmietana Z., 1997. Sery dojrzewające i twarogowe. W: *Mleczarstwo: zagadnienia wybrane*. Praca zbiorowa pod red. S. Ziajki. Wydawnictwo ART, 151-210.
- Sosnowska E., Sosnowski R., 1995. Program LOGIST PC.
- Uchman W., Kaczmarek-Duszek J., Zabielski J., 1997. The application of near infrared reflectance spectroscopy (NIR) for determination of water content in meat products. *Sci. Pap. Agric. Univ. Pozn.*, 1, 3-10.

## DETERMINATION OF WATER CONTENT IN CHEESE SAMPLES BY THE USE OF NEAR-INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY

**Abstract:** The use of near-infrared reflectance spectrometry method for fast determination of water content in cheeses is the main aid of the presented work. Experiments were carried out for 25 samples of cottage cheeses and 15 samples of hard ripened cheese. The obtained results proved the high statistical correlation between values of spectrum reflectance and the content of water in the checked samples.

The precision of both methods is practically the same but the NIR method is much faster. It gives a chance for use of the NIR method as the real process control method (on-line method).

**Key words:** cheese, content of water, reflectance spectroscopy, NIR

*A. Bilka, Instytut Technologii Mięsa, Akademia Rolnicza w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań*