

ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII ODBICIOWEJ W ZAKRESIE BLISKIEJ PODCZERWIENI DO OZNACZANIA ZAWARTOŚCI WODY W MAŚLE

Agnieszka Bilska, Krystyna Krysztofiak, Piotr Komorowski

Streszczenie: Podstawowym celem pracy było opracowanie prostej i szybkiej metody oznaczania zawartości wody w maśle. W tym celu zastosowano spektroskopię odbiciową w bliskiej podczerwieni (NIR) używając aparatu INFRARAPID 61. Badanie wykonano na 23 próbkach masła o różnych klasach jakościowych. Wykorzystując opracowaną procedurę obliczeniową ustalono zależność pozwalającą na obliczenie zawartości wody w próbce masła na podstawie znajomości współczynnika odbicia światła przy ośmiu wybranych długościach fali. Uzyskana dokładność oznaczenia pozwala na zastosowanie tej metody do kontroli jakości masła.

Słowa kluczowe: masło, zawartość wody, spektroskopia odbiciowa, NIR

WSTĘP

Masło oraz wyroby masłopochodne należą do najbardziej popularnych wyrobów mleczarskich [Kisza 1983]. W związku ze wzrostem ich produkcji oraz jej automatyzacją jest konieczne znalezienie metod szybkiej kontroli jakości tych wyrobów a zwłaszcza ich składu chemicznego, w tym zawartości wody. Obecnie obowiązujące metody są czasochłonne i nadają się tylko do wrywkowej kontroli gotowego wyrobu [ISO 3727 2001, PN-A-86155 1995].

Wykorzystanie skutecznych metod bezpośrednio podczas produkcji jest możliwe po zastosowaniu metod fizykochemicznych [Rapid... 2002, Zander 1987]. Ich zastosowanie wiąże się z krótkim czasem przeprowadzenia badania oraz odczytem wyników za pomocą mierników elektrycznych, co pozwala na łatwe ich komputerowe opracowanie.

Jedną z najciekawszych metod oznaczania składu podstawowego żywności jest metoda spektroskopii odbiciowej w bliskiej podczerwieni (NIR) [Davies i Grent 1987]. Metoda ta jest stosowana również do oznaczania składu wyrobów mleczarskich [Hermida i in. 2001, Laporte i Paquin 1999, Pierce i Wehling 1994, Rodriguez-Otero i in. 1997]. W wielu badaniach wykorzystuje się w tym celu skomplikowane metody obli-

czania wyników, kładąc szczególny nacisk na użycie sieci neuronowych. Wydawało się więc celowe opracowanie prostej metody obliczania i łatwej do modyfikowania w każdym laboratorium.

CEL BADAŃ

Celem badań było opracowanie prostej i szybkiej procedury oznaczania zawartości wody w maśle. Jako najbardziej optymalną metodę wybrano spektroskopię odbiciową w zakresie bliskiej podczerwieni. Aby rozwiązać problem, należało wykonać oznaczenia zawartości wody i pomiary widm odbiciowych dla dostatecznie dużej liczby próbek masła. Dodatkowym zadaniem było opracowanie odpowiedniego programu komputerowego, aby można było ustalić istotne zależności pomiędzy tymi pomiarami.

MATERIAŁ I METODY BADAWCZE

Badania wykonano na 23 losowo pobranych próbkach masła różnych gatunków i pochodzących od różnych producentów.

Oznaczenie zawartości wody metodą klasyczną

W próbkach o dużej zawartości tłuszczu (masło, margaryna, itp.) ustala się zmianę masy próbki (ok. 10 g) po łagodnym ogrzaniu naczynia z badaną próbką.

Oznaczenie zawartości wody metodą NIR

Rejestrację widm w zakresie długości fal 1300-2400 nm wykonano za pomocą aparatu INFRARAPID 61. Dla każdej próby przeprowadzono dwa równoległe oznaczenia, rejestrując uśrednione odczyty (co 1nm) wartości odbicia przy poszczególnych długościach fali światła w badanym zakresie.

Wykonano analizę matematyczną otrzymanych widm, korzystając z programu LOGIST PC [Sosnowska i Sosnowski 1995]. Uzyskane wyniki poddano podstawowej analizie statystycznej.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Realizacja pracy przebiegała w kilku etapach. Najpierw, wykorzystując odpowiedni program komputerowy obliczono wartości współczynników korelacji pomiędzy znaną zawartością wody w próbce masła (zmienna zależna Y), a odczytaną wartością współczynnika odbicia światła przy określonej długości fali (zmienna niezależna X).

Każdorazowe uwzględnienie w obliczeniach dwudziestu trzech par wyników pozwoliło na ustalenie zależności $Y = f(x)$ oraz na obliczenie współczynników korelacji.

Analogiczne obliczenia wykonano dla wszystkich punktów pomiarowych – poszczególnych długości fali (co 1 nm) w zakresie od 1300 do 2400 nm.

W ten sposób otrzymano zestawienie wartości współczynnika korelacji dla poszczególnych długości fali. Z tego obszernego zestawienia należało wybrać jak najmniejszą liczbę punktów pomiarowych. Kryterium wyboru była wysoka wartość współczynnika korelacji (powyżej 0,8) przy długości fali mającej uzasadnienie fizyczne. Ostatecznie wybrano osiem długości fal: 1450 nm, 1520 nm, 1600 nm, 1680 nm, 1760 nm, 1950 nm, 2100 nm oraz 2300 nm.

Dla tych długości fal ustalono regresję wielokrotną o bardzo wysokim współczynniku korelacji.

Tak więc zawartość wody w maśle można obliczyć stosując poniższe równanie:

$$Y = 5,36 - 5,26 \cdot X(1450) + 135,10 \cdot X(1520) - 47,37 \cdot X(1600) - 151,45 \cdot X(1680) + 33,76 \cdot X(1760) - 71,10 \cdot X(1950) + 182,77 \cdot X(2100) + 14,85 \cdot X(2300)$$

gdzie: Y – obliczona zawartość wody, %

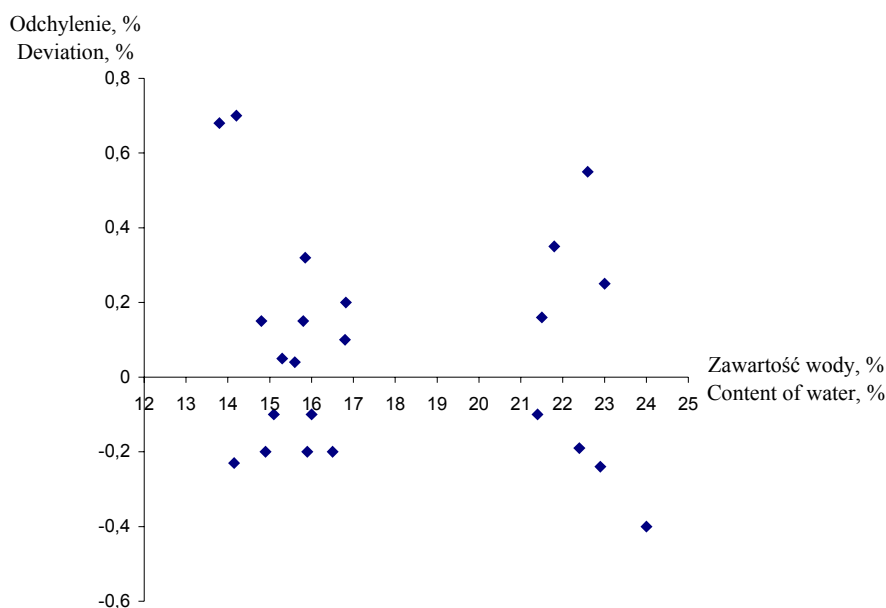
x – zmodyfikowana wartość współczynnika odbicia światła ($\lg(1/R)$) przy określonej długości fali (np. 1520 nm, 1950 nm, itp.).

Powyższe równanie dobrze koreluje wyniki oznaczania wody w maśle metodą klasyczną i odbiciową.

W wyniku wykonanych badań dla 23 próbek, uzyskano wartość $R^2 = 0,984$, czyli wartość bardzo wysoką.

Analiza wariancji wykazała, że wartość F dla regresji wynosi 48,5 ($F_{\text{tabl}} = 2,61$), a wartość standardowego błędu oszacowania wynosi 0,78.

Na rysunku 1 zestawiono wartości odchyłeń wielkości obliczonych od zawartości wody w próbkach znalezionych metodą klasyczną.



Rys. 1. Zestawienie wartości odchyłeń wyników analiz zawartości wody w maśle
Fig. 1. Deviations of results of water content determination for butter

Na osi X zaznaczono wartości obliczone, a na osi Y (+ lub –) ich odchylenie od wartości znalezionych dla tych samych próbek. Jak widać największy błąd względny stwierdzono dla próbki nr 2, której wartość obliczona wynosi 14,4%, a znaleziona w wyniku analizy – 13,7%. Zawyżenie wartości o 0,7% świadczy o błędzie oznaczenia równym 5,1% – jest to dokładność zbliżona do dokładności większości analiz technicznych. Z reguły jednak uzyskiwano znacznie niższą wartość błędu względnego.

Opisana procedura postępowania jest znacznie prostsza od opisywanej w innej pracy [Hermida i in. 2001] i pozwala na uzyskanie podobnych lub lepszych wyników. Można ją zastosować również do oznaczania innych składników wyrobów mleczarskich.

WNIOSKI

1. Zastosowanie spektroskopii odbiciowej w zakresie bliskiej podczerwieni umożliwia wykonanie analizy zawartości wody w wysokotłuszczowych wyrobach mleczarskich, a zwłaszcza w maśle.

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

3. Aby jeszcze lepiej ustalić korelację pomiędzy wynikami uzyskiwanymi obu metodami należy wykonać większą ilość badań.

PIŚMIENNICTWO

- Davies A.M.C., Grent A., 1987. A review. Near-infrared analysis of food. *Int. J. Food Sci. Technol.*, 22, 191-207.
- Hermida M., Gonzales J.M., Senches M., Rodriguez-Otero J.L., 2001. Moisture, solid-non-fat and fat analysis in butter by near infrared spectroscopy. *Int. Dairy J.*, 11, 93-98.
- ISO 3727. 2001. Butter – Determination of moisture, non-fat solids and fat contents – Part 1: Determination of moisture content (reference method).
- Kisza J., 1983. Technologia produkcji masła, jej ukierunkowanie oraz wpływ na jakość i trwałość produktu gotowego. *Przem. Mlecz.*, 12, 16-20.
- Laporte M.F., Paquin P., 1999. Near-infrared analysis of fat, protein and casein in cow's milk. *J. Agric. Food Chem.*, 47, 2600-2605.
- PN-A-86155. 1995. Masło. Metody badań.
- Pierce M.M., Wehling R.L., 1994. Comparison of sample handling and date treatment methods for determining moisture and fat in Cheddar cheese by near-infrared spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 2830-2835.
- Rapid fat determination. 2002. *Food Eng. Ingr.*, 9, 37.
- Rodriguez-Otero J.L., Hermida M., Centeno J., 1997. Analysis of dairy products by near-infrared spectroscopy. A review. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 2815-2819.
- Sosnowska E., Sosnowski R., 1995. Program obliczeniowy LOGIST PC.
- Zander Z., 1987. Studium zmian dielektrycznych właściwości tłuszczu mlekowego pod wpływem jego zestalenia w aspekcie pomiarów wilgotności masła. *Acta Acad. Agric. Tech. Olszt., Technol. Aliment.*, 21, Supp. H, 1-64.

**DETERMINATION OF WATER CONTENT IN BUTTER SAMPLES
BY THE USE OF NEAR-INFRARED REFLECTANCE SPECTROSCOPY**

Abstract: The elaboration of simple and rapid method of water content determination in butter is the main aim of presented paper.

The near-infrared reflectance spectrometry method was chosen for this purpose. Experiments were carried out for 23 samples of butter.

A very significant statistical correlation between values of spectrum reflectance and true water content in butter samples was found.

This method is applicable for quality control of butter during its processing.

Key words: butter, water content, reflectance spectroscopy, NIR

A. Bilska, K. Krysztofiak, Instytut Technologii Mięsa, Akademia Rolnicza w Poznaniu, ul. Wojska Polskiego 31, 60-624 Poznań

P. Komorowski, BAKOMA S.A., Elżbietów