

ANALÝZA SALÁMŮ PAPRIKÁŠ POMOCÍ FT-NIR SPEKTROMETRIE

Králová, M., Bartáková, K., Ježek, F., Kameník, J.

Ústav hygieny a technologie potravin živočišného původu a gastronomie, FVHE, Veterinární univerzita Brno



Abstrakt

Cílem práce bylo využití blízké infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-NIRs) pro analýzu salámů Paprikáš po dobu pěti týdnů skladování. Spektra byla měřena na integrační sféře v režimu reflektance s použitím kompresní kyvety ve spektrálním rozsahu 10 000 – 4 000 cm^{-1} . Metodou diskriminační analýzy byla mezi spektry vzorků (dílo až 1. – 5. týden zrání) za použití 10 hlavních komponent popsána 100% variabilita, všechny vzorky byly zařazeny do správné třídy. Pomocí metody PLS byl vytvořen velmi spolehlivý kalibrační model pro stanovení čistých svalových bílkovin. Mezi referenčními a predikovanými hodnotami nebyl pomocí párového t-testu, zjištěn statisticky významný rozdíl ($p > 0,05$). Blízká infračervená spektrometrie (NIR) patří k rychlé technice schopné posoudit kvalitu masných výrobků.

Úvod

Během posledních desítek let bylo publikováno mnoho prací, které poukazují svými výsledky na výjimečný potenciál NIRs nejen v masném průmyslu, ale i dalších odvětvích. Ve vztahu ke kvalitě masa bývá využití NIRs spojováno nejen s kvantitativní analýzou, týkající se stanovení základních nutrientů, senzorkových vlastností, ale i pro kvalitativní stanovení při posouzení čerstvosti, zrání a kažení masa (Procházková a Králová, 2013). NIR spektrometr je ideálním pomocníkem pro stanovení chemických parametrů zejména tam, kde je třeba k posouzení kvality masa či masných výrobků rychlých výsledků. Další z výhod jeho využití v masných provozech ke kontrole kvality surovin, meziproductů i finálních výrobků představuje snadná obsluha. Mezi nevýhody patří vyšší pořizovací cena přístroje včetně ceny potřebných kalibrací a úpravou zakoupených kalibrací. Čas věnovaný kalibracím i vstupní náklady na NIR spektrometr jsou však brzy vráceny v podobě velkých úspor času a také financí v podobě absence potřeby jakéhokoli dalšího vybavení či chemikálií k analýzám (Bartáková *et al.*, 2023). Cílem této práce bylo využít diskriminační analýzu metodou FT-NIRs pro stanovení doby zrání salámů Paprikáš a vytvoření kalibračního modelu pro stanovení čistých svalových bílkovin.

Materiál a metodika

- Vzorky ($n = 48$) salámu Paprikáš (dílo až 5. týden zrání) byly zakoupeny od různých výrobců v České republice v roce 2023. Byly stanoveny čisté svalové bílkoviny jako rozdíl mezi čistou bílkovinou a kolagenem.
- Po homogenizaci byly vzorky proměřeny na spektrometru Nicolet Antaris Near-IR Analyzer pomocí programu Result Integration Version 1.3 (Thermo electron Corporation, Madison, USA). Spektra (obr. 1) byla měřena na integrační sféře v režimu reflektance s použitím kompresní kyvety a spinneru (obr. 2) za podmínek: spektrální rozsah 10 000 – 4 000 cm^{-1} , 100 scanů, spektrální rozlišení 8 cm^{-1} (Růžičková a Šustová, 2006).
- Naměřená spektra byla dále zpracována v programu TQ Analyst verze 6.2.1.509 (Thermo Electron Corporation, Madison, USA) metodou diskriminační analýzy a metodou částečných nejmenších čtverců (PLS).

Výsledky a diskuse

- Pomocí metody diskriminační analýzy byla u vzorků salámů Paprikáš zjištěna 100% variabilita. Všechny vzorky byly zařazeny do správné třídy (dílo, 1. – 5. týden zrání) viz obr. 3, při použití regionu 9 881,46 – 4 119,21 cm^{-1} a 10 hlavních komponent. Průměrné hodnoty Mahalanobisovy vzdálenosti, tj. vzdálenosti neznámého vzorku od těžiště vyhodnocené třídy (Mlček *et al.*, 2006) jsou uvedeny v tabulce 1. Z výsledků vyplývá, že Mahalanobisova vzdálenost roste s dobou zrání. Obdobné výsledky pro salámy Poličan zjistila Králová *et al.* (2023).
- Pomocí PLS metody byl vytvořen kalibrační model ve spektrálním rozsahu 4 692,50 – 4 359,44 a 8 867,09 – 5 350,90 cm^{-1} , bez matematické úpravy spektra s pěti faktory pro stanovení čistých svalových bílkovin (ČSB) v salámech Paprikáš. Odlehle standardy, u kterých byla nepřesně stanovena referenční hodnota nebo se objevila spektrální odchylka ve změřeném spektru byly odstraněny pomocí diagnostiky *Leverage* (Králová *et al.*, 2015).
- Byly zjištěny korelační koeficienty a směrodatné odchylky: pro kalibraci $R = 0,97$ a $RMSEC = 0,51$ %, pro validaci $R = 0,96$ a $RMSECV = 0,59$ %. Byla nalezena těsná závislost mezi hodnotami referenčními a predikovanými NIR (obr. 4).
- Výsledky společně s křivkou PRESS (hodnota sumy čtverců predikované reziduální chyby) poukazují na robustnost kalibračního modelu.
- Spolehlivost kalibrace byla posouzena z výpočtů kalibračního variačního koeficientu $CCV = 3,29$ % a predikčního variačního koeficientu $PCV = 3,79$ %, které popisují velmi spolehlivou kalibraci.
- Mezi referenčními a predikovanými hodnotami nebyl pomocí párového t-testu, zjištěn statisticky významný rozdíl ($p > 0,05$).

Závěr

Diskriminační analýza představuje kvalitativní metodu, kterou využívá blízká infračervená spektrometrie. Pomocí této metody bylo možné klasifikovat vzorky salámu Paprikáš do předem definovaných tříd (zrání v týdnech) se 100% variabilitou. Průměrná Mahalanobisova vzdálenost mezi jednotlivými třídami vzorků se zvyšovala s délkou zrání. Diskriminační analýza tak představuje jednoduchou a rychlou metodu pro určení zrání při výrobě salámů Paprikáš. Pomocí kvantitativní metody PLS byl vytvořen kalibrační model pro stanovení čistých svalových bílkovin. Výsledky byly posouzeny na základě korelací mezi referenčními a predikovanými hodnotami z kalibračních/validačních rovnic a směrodatných odchylek. Zjištěné hodnot variačních koeficientů popsaly tento model za velmi spolehlivý.

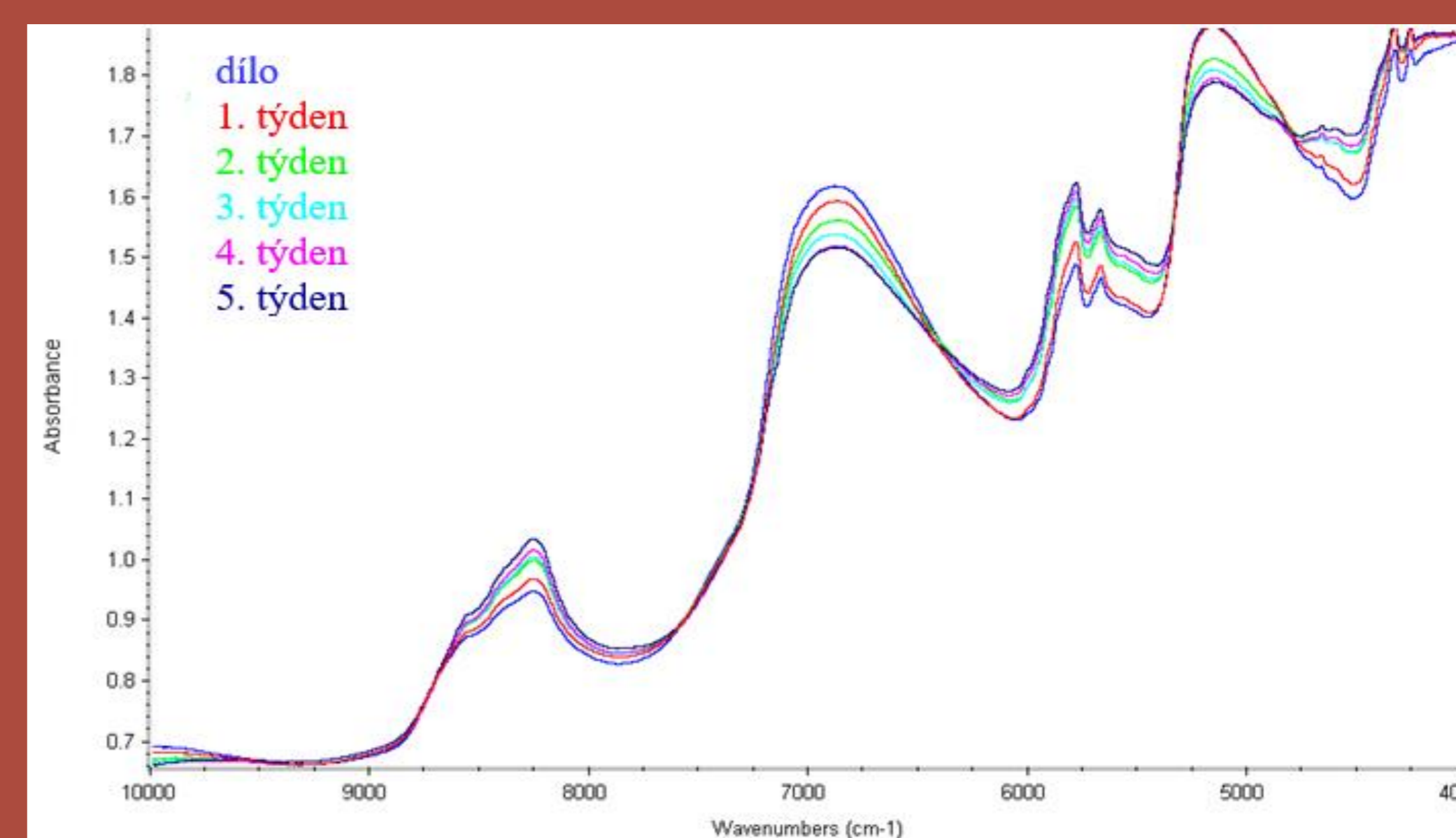


Obr. 2. Kompresní kyveta
a) Plnění
b) Uzavřená
c) Umístěná na spinneru

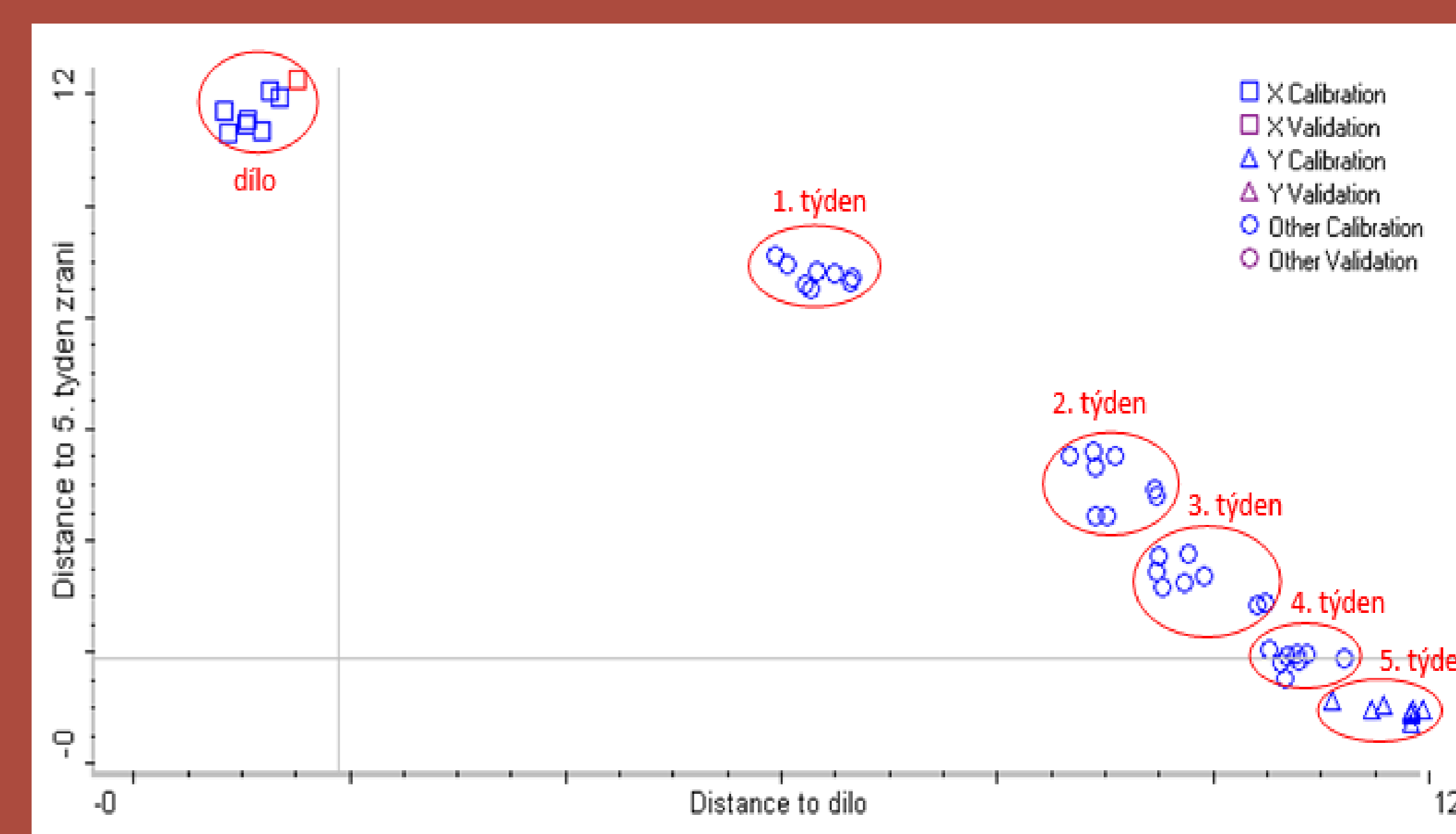
Tab. 1: Mahalanobisova vzdálenost (průměrné hodnoty) od aktuální třídy k jednotlivým týdnům skladování

Aktuální třída	Vzdálenost k týdnům					
	dílo	1. týden	2. týden	3. týden	4. týden	5. týden
dílo	1,14	6,35	9,09	9,88	10,80	11,70
1. týden	6,33	0,95	4,59	6,05	7,38	8,76
2. týden	9,05	4,56	0,79	2,00	3,59	5,08
3. týden	9,85	6,04	2,07	0,88	1,93	3,30
4. týden	10,77	7,36	3,61	1,90	0,78	1,88
5. týden	11,68	8,76	5,11	3,32	1,93	0,96

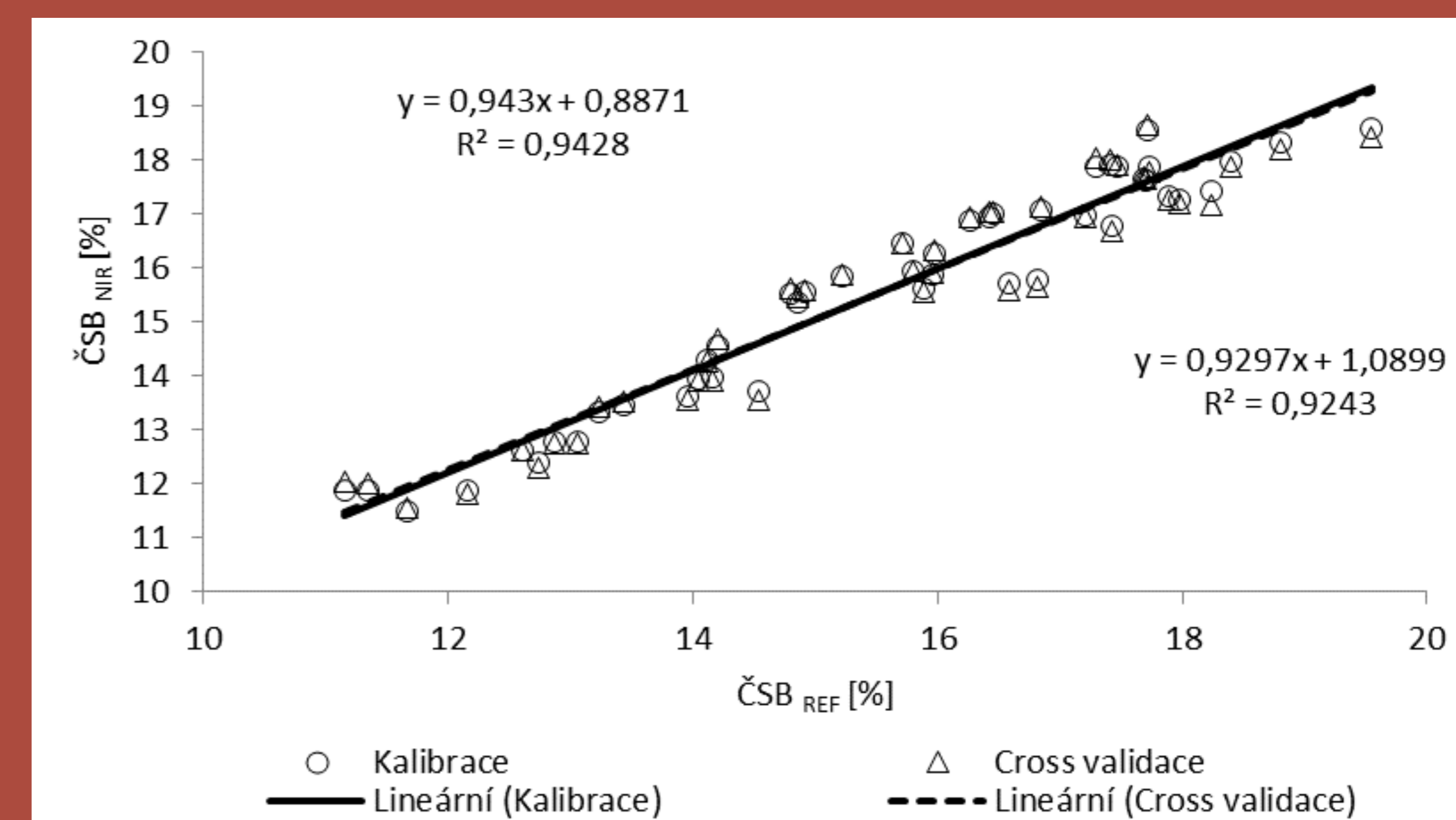
Tučně jsou v tabulce vyznačeny hodnoty průměrné vzdálenosti od středu shluku ke každému vzorku v aktuální třídě.



Obr. 1. Spektra salámů Paprikáš (dílo a 1. – 5. týden zrání)



Obr. 3. Diskriminační analýza – salám Paprikáš



Obr. 4. Kalibrační a validační výsledky pro Paprikáš

Příspěvek byl zpracován s podporou projektu QK21020199 Možnosti stanovení čistých svalových bílkovin přímou metodou v rámci programu aplikovaného výzkumu Ministerstva zemědělství na období 2017-2025, ZEMĚ.