



DISKRIMINAČNÍ ANALÝZA SALÁMŮ POLIČAN POMOCÍ BLÍZKÉ INFRAČERVENÉ SPEKTROMETRIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ



Michaela Králová – Klára Bartáková – František Ježek – Alena Zouharová – Josef Kameník

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

Abstrakt

Při skladování salámů poličan byla použita diskriminační analýza metodou blízké infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací (FT-NIRs). Vzorky byly skladovány po dobu sedmi týdnů. Spektra poličanu byla měřena na integrační sféře v režimu reflektance s použitím kompresní kyvety ve spektrálním rozsahu 10 000 – 4 000 cm⁻¹. Mezi spektra vzorků (dílo až 1. – 7. týden zrání) získaných z jedné šarže byla za použití 5 hlavních komponent popsána 100% variabilita, všechny vzorky byly zařazeny do správné třídy. Po rozšíření kalibrační sady o vzorky z dalších šarží byl vytvořen kalibrační model s 10 hlavními komponentami, kdy byla zjištěna 99,9% variabilita. Šest vzorků nebylo přiřazeno do správné třídy, ale do třídy vedlejší. Z výsledků vyplývá, že Mahalanobisova vzdálenost roste s dobou skladování. Blízká infračervená spektrometrie (NIR) patří k rychlé technice schopné posoudit kvalitu masných výrobků.

Úvod

Blízká infračervená spektrometrie (800 – 2 500 nm; 12 000 – 4 000 cm⁻¹) se stala za poslední roky jednou z nejatraktivnějších a nejpoužívanějších metod pro analýzu potravin a kontrolu kvality z řady důvodů. Tato metoda představuje nedestruktivní analytický nástroj, který umožňuje rychlou a současnou kvalitativní a kvantitativní charakterizaci široké škály vzorků s ohledem na jejich chemické složení a fyzikální vlastnosti (Beć et al., 2022; Zeng et al., 2021). Nedestruktivní testování potravin se stává stále důležitějším v důsledku rozšiřující se automatizace začlenění dalších a efektivnějších procesů do potravinářského průmyslu (Králová et al., 2014). Pokroky v oblasti NIR spektrometrie a chemometrie nesmírně zvýšily potenciál této techniky jako spolehlivého on/in line monitorovacího nástroje pro masný průmysl (Dixit et al., 2017).

Mezi klasifikační spektrální techniku se řadí diskriminační analýza. Tato metoda určuje, do které třídy známých materiálů v kalibračním modelu neznámý vzorek patří. Výsledkem analýzy je jméno třídy nebo tříd, které jsou hodnocenému spektru nejpodobnější (Mlček et al., 2006).

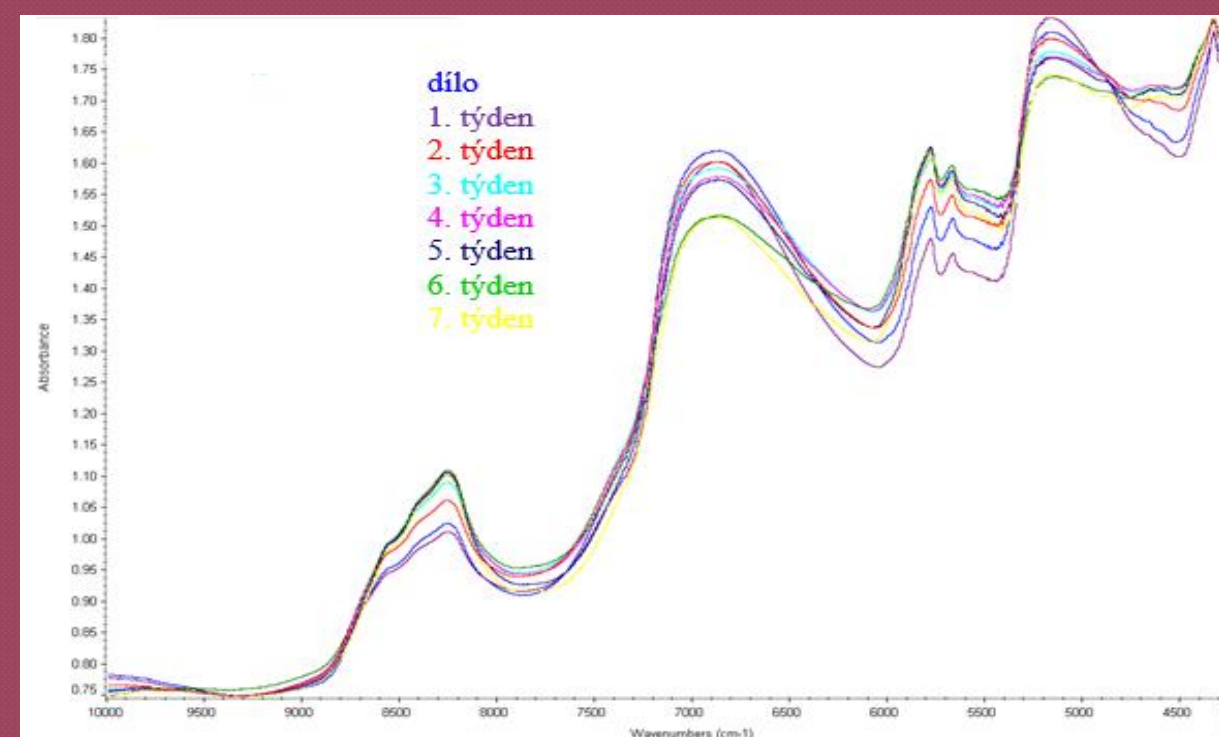
Cílem této studie bylo využít diskriminační analýzu metodou blízké infračervené spektrometrie s Fourierovou transformací pro stanovení doby zrání salámů poličan.

Materiál a metodika

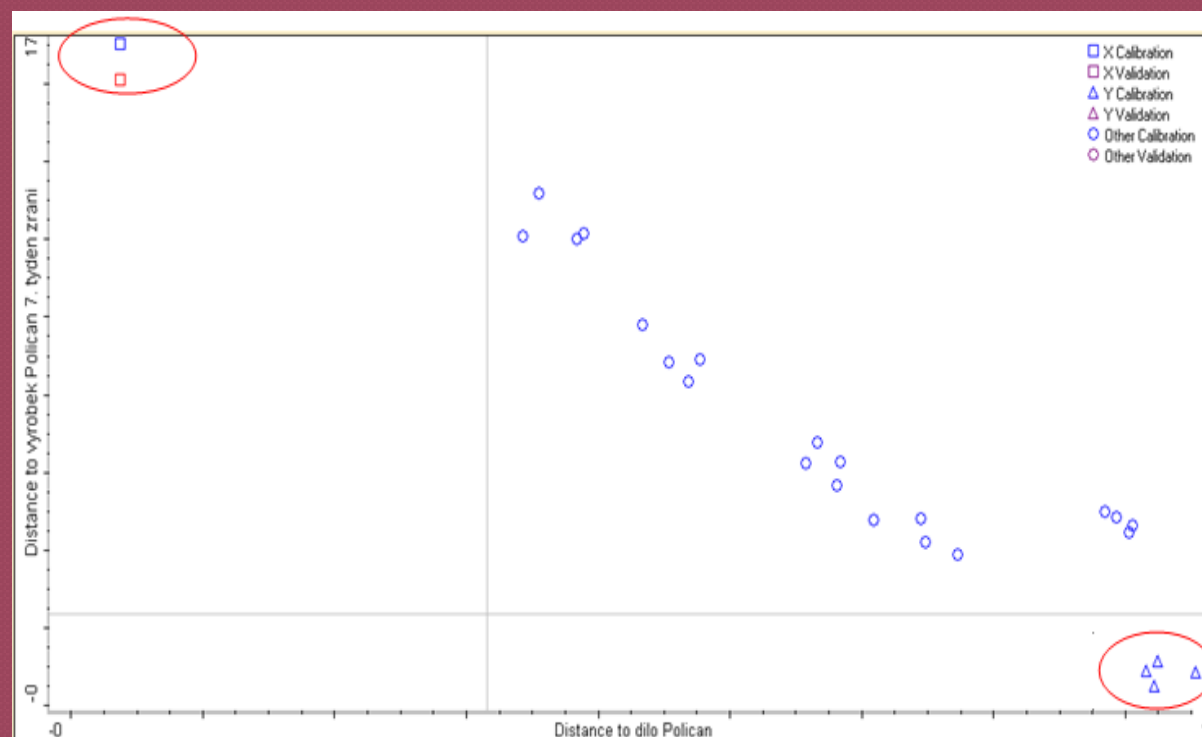
- Vzorky salámu poličan byly zakoupeny od různých výrobců v České republice. Pro analýzu byly vzorky odebírány v pravidelných intervalech od díla až do 7. týdne zrání.
- Po homogenizaci byly vzorky proměřeny na spektrometru Nicolet Antaris Near-IR Analyzer pomocí programu Result Integration Version 1.3 (Thermo Electron Corporation, Madison, USA). Spektra (obrázek 1) byla měřena na integrační sféře v režimu reflektance s použitím kompresní kyvety a spinneru za podmínek: spektrální rozsah 10 000 – 4 000 cm⁻¹, 100 scanů, spektrální rozlišení 8 cm⁻¹.
- Naměřená spektra byla dále zpracována v programu TQ Analyst verze 6.2.1.509 (Thermo Electron Corporation, Madison, USA) metodou diskriminační analýzy, kdy byly zhotoveny kalibrační model pro vzorky z jedné šarže (n = 30) a dále kalibrační model rozšířený o vzorky z více šarží od různých výrobců (n = 112).

Výsledky a diskuse

- Byla provedena diskriminační analýza u vzorků salámů poličan z jedné šarže (dílo, 1. – 7. týden zrání) a zjištěna 100% variabilita, všechny vzorky byly zařazeny do správné třídy (viz obrázek 2). Po rozšíření kalibračního souboru o vzorky z dalších šarží byl vytvořen kalibrační model (celkem 112 vzorků), kdy byla nalezena 99,9% variabilita. Šest vzorků nebylo zařazeno do správné třídy, ale třídy vedlejší. Součástí výsledku může být také tzv. Mahalanobisova vzdálenost, tj. vzdálenost neznámého vzorku od těžiště vyhodnocené třídy (Mlček et al., 2006).
- V tabulce 1 jsou uvedeny průměrné hodnoty Mahalanobisovy vzdálenosti od aktuální třídy k jednotlivým týdnům skladování. Z výsledků vyplývá, že Mahalanobisova vzdálenost roste s dobou skladování. Na obrázku 2 je patrný diskriminační kříž, který od sebe oddělil dílo a vzorky ze 7. týdne zrání.



Obr. 1. Spektra salámů Poličan (dílo a 1. – 7. týden zrání)



Obr. 2. Diskriminační analýza – salám Poličan z jedné šarže - dílo x 7. týden zrání

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.

Literatura: kralovam@vfu.cz

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	6. týden	7. týden
Vzorky z jedné šarže od jednoho výrobce (n = 30)								
dílo	0,74	7,11	7,35	9,15	11,41	12,87	15,93	16,57
1. týden	7,16	0,86	8,99	12,16	14,51	16,09	19,56	19,64
2. týden	7,35	8,98	0,83	3,78	6,57	8,31	11,98	12,37
3. týden	9,17	12,16	3,80	0,88	3,04	4,92	8,55	8,97
4. týden	11,44	14,53	6,61	3,12	1,10	2,80	6,09	6,24
5. týden	12,87	16,09	8,31	4,92	2,70	0,78	5,84	4,43
6. týden	15,93	19,55	11,97	8,54	6,02	5,81	0,48	4,73
7. týden	16,58	19,64	12,38	8,99	6,21	4,45	4,75	0,85
Vzorky z více šarží od více výrobců (n = 112)								
dílo	1,19	2,25	3,81	4,87	5,59	6,25	6,73	7,20
1. týden	2,17	1,12	2,95	4,06	4,81	5,50	6,02	6,49
2. týden	3,72	2,86	0,92	1,69	2,68	3,47	4,21	4,78
3. týden	4,79	3,99	1,65	0,81	1,46	2,18	2,95	3,54
4. týden	5,52	4,76	2,67	1,48	0,83	1,17	1,87	2,46
5. týden	6,19	5,45	3,47	2,21	1,19	0,83	1,23	1,79
6. týden	6,69	5,99	4,21	2,97	1,89	1,25	0,91	1,30
7. týden	7,14	6,45	4,77	3,55	2,46	1,77	1,22	0,83

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



Obr. 3. Kompresní kyveta, plnění vzorkem



Obr. 4. Uzavřená kompresní kyveta



Obr. 5. Kyveta umístěná na spinneru

- Při tvorbě kalibračního modelu jsou kondenzovány všechny spektrální informace ve spektru do souboru nových proměnných, tzv. faktorů (Principal Component, PC), které uchovávají původní informace (Králová et al., 2014; Revilla et al., 2020). Pro kalibrační model u salámů z jedné šarže bylo použito 5 PC, druhý kalibrační model byl vytvořen pomocí 10 PC. Každý faktor reprezentuje nezávislý zdroj proměnlivosti v kalibračních datech. Faktory jsou seřazeny podle množství variability, kterou reprezentují. Při definici třídy materiálu pomocí více kalibračních standardů vzniká v kalibračním modelu shluk bodů – tzv. klastr. Analýza neznámého vzorku promítá posuzované spektrum do prostoru a přiřazuje ho k nejbližší definované třídě, přičemž lze mimo jména třídy získat i vzdálenost analyzovaného spektra od těžiště klastru této třídy (Nicolet CZ, 2017).
- Při definici kalibračního modelu je možno použít spektrální informace celého spektra, nebo jeho částí. Pro vytvoření kalibračních modelů nebyly použity matematické úpravy spekter. Rozsah regionu pro kalibrační model z jedné šarže výrobků byl 9 881,46 – 4 119,21 cm⁻¹, pro kalibrační model ze vzorků z více šarží a od více výrobců byl 8 851,66 – 4 038, 21 při dvoubodové základní linii s fixní lokací bodů 7 729,29 a 4 493,33 cm⁻¹.

Závěr

Diskriminační analýza patří mezi kvalitativní metody, které využívá blízká infračervená spektrometrie. Pomocí této metody bylo možné klasifikovat vzorky salámu poličan do předem definovaných tříd (zrání v týdnech) se 100% variabilitou u vzorků získaných z jedné šarže a 99,9% variabilitou u vzorků pocházejících z více šarží a od více výrobců. 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 poličan.