

**MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ
AGRONOMICKÁ FAKULTA**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BRNO 2016

ADÉLA KRUMPLOVÁ



**Využití NIR spektrometrie k hodnocení kvality
mlékárenských výrobků**

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

prof. Ing. Květoslava Šustová, Ph.D.

Vypracoval:

Adéla Krumplová

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Zpracovatelka: **Adéla Krumplová**
Studijní program: **Chemie a technologie potravin**
Obor: **Technologie potravin**
Název tématu: **Využití NIR spektrometrie k hodnocení kvality mlékárenských výrobků.**
Rozsah práce: **30 až 40 stran**

Zásady pro vypracování:

1. Prostudovat dostupnou vědeckou a odbornou literaturu o dané problematice tj. o principu měření pomocí FT NIR spektrometrie, o měřicí technice a o způsobech vyhodnocování naměřených spekter.
2. Při studiu se zaměřit na využití FT NIR spektrometrie ke kontrole falšování mléčných produktů.
3. Seznámit se s praktickými aplikacemi měření kvality mléka a mléčných výrobků.
4. Zpracovat literární přehled o využití FT NIR spektrometrie ke kontrole složení a kvality mléka a mléčných výrobků.

Seznam odborné literatury:

1. WALSTRA, P. – WOUTERS, J T M. – GEURTS, T J. *Dairy science and technology*. 2. vyd. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. 782 s. ISBN 978-0-8247-2763-5.
2. *Dairy Technology : Principles of Milk Properties and Processes*. New York: Marcel Dekker, 1999. 17 s. ISBN 0-8247-0228-X.
3. SPREER, E. *Milk and Dairy Product Technology*. New York: Marcel Dekker, 1995. 7 s. ISBN 0-8247-0094-5.
4. JANKOVSKÁ, R. – ŠUSTOVÁ, K. Analysis of cow milk by near-infrared spectroscopy. *Czech Journal of Food Sciences*. 2003. sv. 21, č. 4, s. 123–128. ISSN 1212-1800.
5. ŠUSTOVÁ, K. – RŮŽIČKOVÁ, J. – KUCHTÍK, J. Application of FT Near Spectroscopy for Determination of True Protein and Casein in Milk. *Czech Journal of Animal Science*. 2007. sv. 52, č. 9, s. 284–291. ISSN 1212-1819.
6. ŠUSTOVÁ, K. – RŮŽIČKOVÁ, J. – JANKOVSKÁ, R. Application of FT NIR Spectroscopy for Determination of Protein and Casein in cow's, ewe's and goat's milk. In KRÁČMAR, S. – VESELÝ, P. – MAREŠ, P. – VAVREČKA, J. *Proteiny 2004*. 1. vyd. Brno: Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 2004, s. 80–83. ISBN 80-7157-779-0.
7. ROBERTS, C A. – WORKMAN, J. *Near-infrared spectroscopy in agriculture*. Madison, Wis.: American Society of Agronomy ;, 2004. 822 s. Agronomy. ISBN 0-89118-155-5.
8. Časopisecká literatura podle pokynů vedoucí bakalářské práce

Datum zadání bakalářské práce:

říjen 2014

Termín odevzdání bakalářské práce:

duben 2016



Krumplera

Adéla Krumplarová
Autorka práce

Šustová
prof. Ing. Květoslava Šustová, Ph.D.
Vedoucí práce

Jarošová
prof. Ing. Alžběta Jarošová, Ph.D.
Vedoucí ústavu

Ryant
doc. Ing. Pavel Ryant, Ph.D.
Děkan AF MENDELU

Čestné prohlášení

Prohlašuji,

že jsem práci: Využití NIR spektrometrie k hodnocení kvality mlékárenských výrobků vypracoval/a samostatně a veškeré použité prameny a informace uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím, aby moje práce byla zveřejněna v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách ve znění pozdějších předpisů a v souladu s platnou *Směrnicí o zveřejňování vysokoškolských závěrečných prací*.

Jsem si vědom/a, že se na moji práci vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., autorský zákon, a že Mendelova univerzita v Brně má právo na uzavření licenční smlouvy a užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

Dále se zavazuji, že před sepsáním licenční smlouvy o využití díla jinou osobou (subjektem) si vyžádám písemné stanovisko univerzity, že předmětná licenční smlouva není v rozporu s oprávněnými zájmy univerzity, a zavazuji se uhradit případný příspěvek na úhradu nákladů spojených se vznikem díla, a to až do jejich skutečné výše.

V Brně dne:.....

.....

podpis

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na využití NIR spektrometrie pro kontrolu kvality mlékárenských výrobků.

Popisuje princip měření, měřicí techniku a způsoby vyhodnocování naměřených spekter. V následující části je popsána legislativa, pro kontrolu kvality mlékárenských výrobků. Dále je zde zpracovaný literární přehled o využití NIR spektrometrie pro stanovení mléka a mlékárenských výrobků z hlediska analýzy obsažených složek a detekci falšování těchto výrobků. Jsou zde popsány praktické aplikace měření kvality mlékárenských výrobků.

Klíčová slova: NIR spektrometrie, mléko, mlékárenské výrobky, kvalita

ABSTRACT

This thesis is focused on the use of NIR spectroscopy for quality control of dairy products.

It describes the measuring principle, measuring equipment and methods for evaluation of measured spectra. The following section describes the legislation, quality control of dairy products. There is also treated review of literature on the use of NIR spectroscopy for the determination of milk and dairy products for the analysis of the ingredients and the detection of adulteration of these products. There are describe the practical applications of measuring the quality of dairy products.

Key words: NIR spectroscopy, milk, dairy products, quality

OBSAH

1 Úvod.....	9
2 Cíl práce.....	10
3 Infračervená spektrometrie	11
4 Spektrometrie v blízké infračervené oblasti	13
4.1 Historie NIR	13
4.2 Princip NIR	14
4.2.1 Spektrometry používané v blízké infračervené oblasti	15
4.3 Kvantitativní analýza	15
4.4 Kvalitativní analýza	16
4.4.1 Chemometrie	16
4.4.1.1 Diskriminační analýza	16
4.4.1.1.1 Kalibrace NIR spektrometru	16
4.5 Výhody a nevýhody spektrometrie v blízké infračervené oblasti.....	17
5 Falšování mléka a mlékárenských výrobků.....	19
5.1 Legislativní požadavky na falšování potravin.....	19
6 Použití NIR spektrometrie k hodnocení kvality mlékárenských výrobků.....	22
6.1 Hodnocení kvality mléka	22
6.1.1 Sušené mléko.....	24
6.2 Hodnocení kvality mlékárenských výrobků.....	25
6.2.1 Máslo	25
6.2.2 Fermentované mléčné výrobky	27
6.2.2.1 Jogurt	27
6.2.3 Sýry.....	28
6.2.3.1 Syrovátka	31
7 Závěr	32
8 Seznam použité literatury	33

9 Seznam použitých obrázků	38
10 Seznam použitých zkratk	39

1 ÚVOD

V potravinářském průmyslu, zdravotní nezávadnosti potravin a kvalitě jsou stále zpracovávány důležité otázky týkající se lidského zdraví. Je důležité vyvíjet efektivní a rychlé metody, které provádějí detekci kvality potravin. Díky vývoji počítačových věd a chemometrii získává NIR spektrometrie pozornost při mnoha výzkumech v potravinářství z kvantitativního i kvalitativního hlediska.

NIR spektrometrie je nedestruktivní a rychlá metoda, která získává v posledních letech velkou pozornost při kontrole potravin. Používá se jak při hodnocení hotových výrobků, tak i pro stanovení meziproductů při výrobě. Dále se využívá pro kontrolu kvality a případné falšování potravin.

Tato práce se zabývá hodnocením kvality mlékárenských produktů pomocí této techniky. Zda je NIR spektrometrie vhodná metoda pro stanovování kvalitativních a kvantitativních ukazatelů mléka a mlékárenských produktů a je-li tato metoda schopna rozpoznat cizorodé látky obsažené v mlékárenských výrobcích.

2 CÍL PRÁCE

Cílem této práce bylo prostudování dostupné vědecké a odborné literatury o principu měření pomocí FT NIR spektrometrie, měřící technice a způsobech vyhodnocování naměřených spekter. Zaměřeni se na využití FT NIR spektrometrie ke kontrole falšování mléčných produktů. Seznámit se s praktickými aplikacemi měření kvality mléka a mléčných výrobků. A zpracovat literární přehled o využití FT NIR spektrometrie ke kontrole složení a kvality mléka a mlékárenských výrobků.

3 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE

Spektrometrie se zařazuje do instrumentálních, optických metod. Základní princip optických metod je interakce záření a částic hmoty (prostředí). Lze pomocí ní stanovit koncentraci dané látky. Podstatou spektrometrie je absorpce, případně emise elektromagnetického záření atomy nebo molekulami. Záření lze popsat vlnovou délkou λ (m):

$$\lambda = c/v$$

c rychlost postupu záření ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

v frekvence záření (s^{-1}) (JANČÁŘOVÁ, JANČÁŘ, 2003).

Vlnová délka je vzdálenost mezi dvěma maximy na postupujícím vlnění. Vlnová délka určitého záření je závislá na vlastnostech prostředí. Čím je prostředí opticky hustší, tím se rychlost postupu záření zpomaluje a vlnová délka se zkracuje (JANČÁŘOVÁ, JANČÁŘ, 2003).

Jako další veličinu použitelnou k charakterizaci záření lze použít vlnočet (v'). Je vyjádřen jako počet vlnových délek, které proběhnou na jednotkové vlnové délce postupujícího záření:

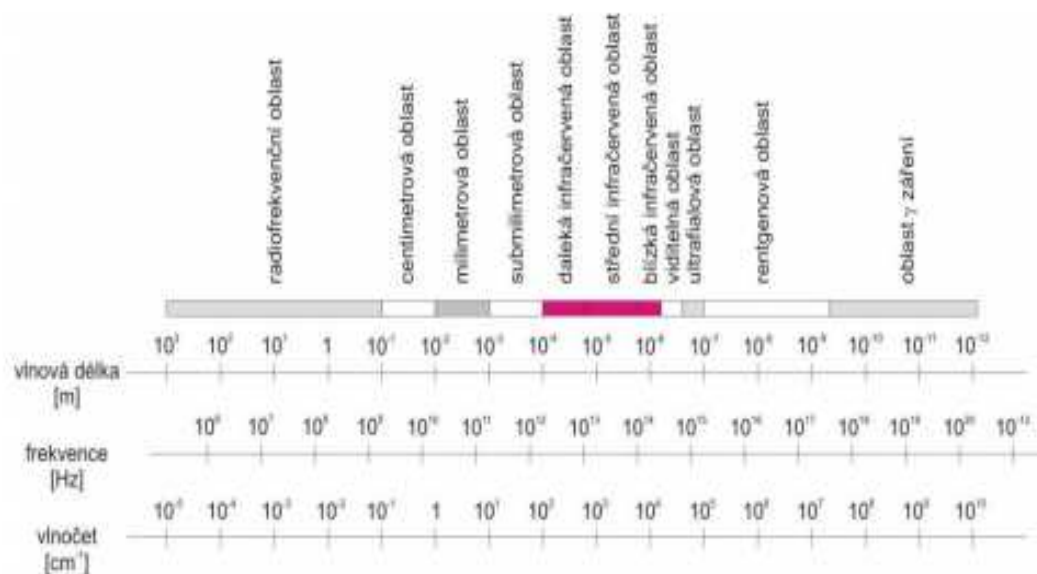
$$v' = v/c = 1/\lambda$$

Vlnocet je reciproká hodnota vlnové délky a její rozměr je nejčastěji cm^{-1} (JANČÁŘOVÁ, JANČÁŘ, 2003).

Infračervené záření je v širokém úseku spekter vlnočtů ($13\,000 - 10\, \text{cm}^{-1}$) nebo vlnových délek ($0,77 - 1000\, \mu\text{m}$) (JANČÁŘOVÁ, JANČÁŘ, 2003).

Infračervená spektrometrie je nedestruktivní, rychlá metoda pro kvantitativní i kvalitativní analýzu v řadě oblastí. Infračervené záření má větší vlnovou délku než viditelné záření. Tato oblast spektra je velice široká, proto se rozděluje do tří částí:

- blízká ($0,8 - 2,5\, \mu\text{m}$, $13\,000 - 4\,000\, \text{cm}^{-1}$),
- střední ($2,5 - 40\, \mu\text{m}$, $4\,000 - 200\, \text{cm}^{-1}$),
- vzdálená ($40 - 1000\, \mu\text{m}$, $200 - 10\, \text{cm}^{-1}$) (VORLOVÁ et al., 2014).



Obr. 1 Elektromagnetické spektrum (KANIA, 2007)

Z pohledu kvalitativní analýzy je infračervené spektrum charakteristické pro jednotlivé látky natolik, že prakticky neexistují dvě sloučeniny, které by měly zcela shodné spektrum, a proto můžeme identifikovat danou látku při využití spekter. Další vlastností infračervených spekter je, že dvě jednotlivé funkční skupiny se ve spektru projevují podobně, a proto lze rozbořením infračerveného spektra zjistit přítomnost určitých funkčních skupin v molekule a též vyloučit výskyt jiných funkčních skupin (VORLOVÁ et al., 2014).

Každá molekula má tři druhy pohybu:

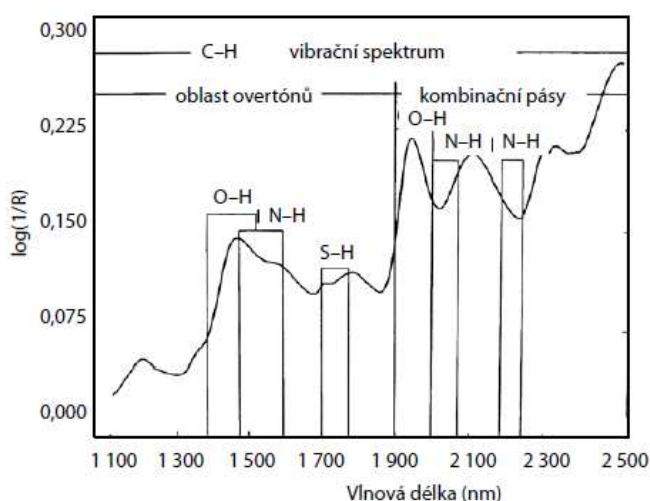
- translační (tepelný, v trojrozměrném prostoru),
- rotační (pohyb kolem tří os),
- vibrační (pohyb atomů tvořících molekulu) (JANČÁŘOVÁ, JANČÁŘ, 2003).

Registrovat ve spektru lze pouze pohyby rotační a vibrační, protože u nich probíhají přechody mezi energetickými hladinami skokem. Čistě rotační absorpční pásy nacházíme v daleké oblasti infračerveného spektra. Absorpční pásy v blízké infračervené oblasti odpovídají přechodům vibračně – rotační a vibrační (JANČÁŘOVÁ, JANČÁŘ, 2003).

4 SPEKTROMETRIE V BLÍZKÉ INFRAČERVENÉ OBLASTI

Spektrometrie v blízké infračervené oblasti (NIR) využívá spektrální oblast v rozsahu vlnočtů $4000 - 12500 \text{ cm}^{-1}$. NIR se nachází mezi viditelnou a střední infračervenou spektrální oblastí. Hranice těchto spektrálních pásem nejsou zcela vymezeny. Tyto hranice se určují podle mnoha faktorů, jako jsou například možnosti spektrometru pokrýt danou oblast, nebo typ elektromagnetických přechodů (MATĚJKA, 2008).

Spektra v NIR oblasti tvoří násobné přechody (overtony) a přechody kombinační. Většina těchto vibrací pochází z vazeb C-H, O-H, S-H a N-H (MUSELÍK, 2012).



Obr. 2 Obecné znázornění X-H vibračních informací v zemědělských produktech (MÍKA, ET AL., 2008)

NIR je nedestruktivní a rychlá technika v posledních letech aplikovaná pro hodnocení kvality potravin (CEN, HE, 2007).

Je používána hlavně pro stanovování majoritních složek potravin, tedy sušiny; bílkovin; tuků a sacharidů. (ČURDA et al., 2002).

4.1 Historie NIR

Od počátku 20. století se NIR spektrometrie aplikovala v některých oborech a docházelo k rozvoji instrumentace a metod. Avšak z důvodu nedostatku techniky a znalos-

tí pro spektrální analýzu bylo mnoho výzkumů zastaveno, nebo limitováno laboratorními podmínkami (CEN, HE, 2007).

Vývoj analytické metody založené na NIR spektrometrii začal v roce 1960, kdy na něm pracoval Karl Heinz Norris. Během roku 1970 výrazně vzrostlo množství publikací o aplikaci NIR spektrometrie v zemědělství a potravinářství (SUN, 2009).

Aplikace NIR spektrometrie získala pozornost díky vývoji počítačových věd a chemometrii (CEN, HE, 2007).

4.2 Princip NIR

Technika měření NIR spekter se rozděluje na techniku měřící absorpci záření po průchodu vzorkem (transmitance) a techniku měřící absorpci záření po odrazu paprsku od povrchu vzorku (reflektanci) (ČURDA et al., 2002).

Metody reflektance jsou využívány především pro měření suchých vzorků. Transmitanční metody se používají pro vzorky kapalné a kašovitě (DVOŘÁČEK et al., 2014).

Tedy pro měření zakalených kapalin (mléka) se používá nejčastěji měření transmitance (ČURDA et al., 2002).

Principiálně se spektrometr skládá ze čtyř částí: zdroj světla; monochromátor; oddíl, ve kterém je umístěn vzorek a detektor (SEVERA, NEDOMOVÁ, 2011).

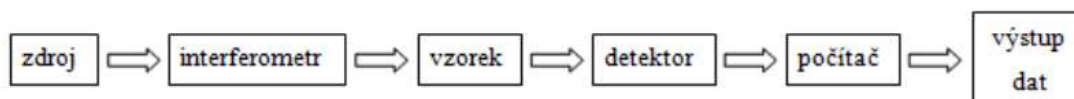
Jako zdroj záření se nejčastěji používá halogenová žárovka, popřípadě LED diody. Monochromátorem je filtr nebo difrakční mřížka, která odděluje z polychromatického zdroje jen určitou část vlnové délky. Detektorů se využívá několik typů – PbS, InGaAs, nebo křemíkové detektory (DVOŘÁČEK et al., 2014).

Záření se vede optickými vlákny ze zdroje vzorku a odtud zpět na detektor, kde se snímají NIR spektra (MÍKA et al, 2008).

4.2.1 Spektrometry používané v blízké infračervené oblasti

NIR spektrometry lze rozdělit do čtyř základních skupin:

- filtrové – levné, rozměrově menší, kompaktní přístroje, sada filtrů propouští pouze určité vlnové délky NIR spektra,
- disperzní – přístroj s mřížkovým monochromátorem, přístroj má pomalý sken a nižší stupeň přesnosti měření,
- NIR přístroje na principu AOTF – principem je změna indexu lomu určitého krystalu pomocí ultrazvukových vln, přístroj má vysokou spolehlivost a přesnost měření,
- NIR spektrometry s Fourierovou transformací – vzorek je ozařován polychromatickým zářením specificky frekvenčně posunutým pomocí interferometru (nejčastěji Michelsonova interferometru). Převod každého změřeného spektra (interferogramu) do tvaru absorpčního spektra probíhá přes matematickou operaci – Fourierovou transformaci. Tato transformace umožňuje převod informace ze škály časové na škálu frekvenční nebo vlnočtovou. Ve srovnání s disperzními přístroji je výhoda FT-NIR přístrojů ve vysoké citlivosti, rychlosti skenování a přesnosti měření (DVOŘÁČEK et al., 2014).



Obr. 3 Postup měření na NIR spektrometru s Fourierovou transformací (ANONYM, 2012)

4.3 Kvantitativní analýza

NIR spektrometrie se uplatňuje v kvantitativních i kvalitativních analýzách. Zemědělská praxe upřednostňuje analýzu kvantitativní, zatímco potravinářská spíše kvalitativní (DVOŘÁČEK et al., 2014).

Kvantitativní analýza vychází z fyzikálně-chemických zákonů. Základním je Lambert-Beerův, který říká, že absorbance při libovolné vlnové délce je úměrná molární koncentraci stanovované látky. Tuto závislost lze použít pouze pro opticky transparentní látky, které měříme v kyvetě s danou tloušťkou a dráha průchodu paprsku je konstantní (DVOŘÁČEK et al., 2014).

Pokud je stanovovaný vzorek směsí více složek a jejich absorpční pásy se překrývají, používá se multikomponentní analýza. Vzhledem k většímu množství overtonů a kombinačních přechodů jsou spektra v blízké infračervené oblasti málo charakteristická a lze pozorovat pouze obalovou křivku překrývajících se absorpčních čar. Z tohoto důvodu nelze použít Lambert-Beerův zákon a pro získání analyticky významných informací z NIR spekter a je nutné využít multikomponentní analýzu. Mezi nejpoužívanější multikomponentní metody se řadí chemometrická analýza, kde je základem vytvoření kalibračního modelu (MUSELÍK, 2012).

4.4 Kvalitativní analýza

Vzorky v kvalitativní analýze jsou stanovovány a hodnoceny na základě jejich spektrálních odlišností. Jako výsledek analýzy je potvrzení či zpochybnění totožnosti vzorku, nebo klasifikace vzorku do různých tříd. Hodnocení spektrálních odlišností jednotlivých vzorků se provádí matematickou statistickou metodou – chemometrií (MUSELÍK, 2012).

4.4.1 Chemometrie

Nejpoužívanější z chemometrických metod v kvalitativní analýze jsou:

- shluková analýza,
- analýza hlavních komponent,
- diskriminační analýza (MUSELÍK, 2012).

4.4.1.1 Diskriminační analýza

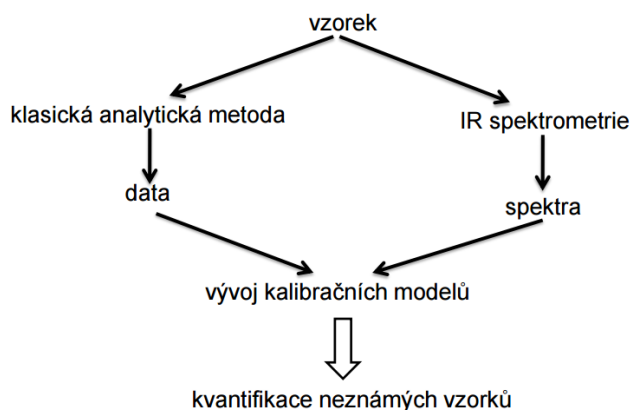
Tato analýza určuje třídy, které jsou nejvíce podobné neznámým látkám. Pro zařazení pomocí diskriminační analýzy je nutné vytvořit kalibrační model. V kalibračním modelu jsou upřesněny jednotlivé třídy. Každá třída je popsána různým počtem standardů (MUSELÍK, 2012).

4.4.1.1.1 Kalibrace NIR spektrometru

Pro každou stanovovanou složku musí být vykonána kalibrace daného NIR spektrometru. Používají se soubory kalibračních vzorků o známé koncentraci (určené nezávislou analytickou metodou), které obsahují nejméně 30 vzorků. Kalibrační standardy by měly pokrývat celé koncentrační rozpětí a dále by měly co nejvíce charakterizovat vlastnosti zkoušených vzorků (ČURDA et al, 2002).

Vliv na vytvoření spolehlivého kalibračního modelu má struktura a charakteristika vzorku, množství analyzované látky ve vzorku a vzájemné vztahy mezi stanovovanou složkou a ostatními složkami obsaženými ve vzorku (DVOŘÁČEK et al., 2014).

Principem kalibrace je získání závislosti mezi složením vzorků a spektrální informací (ČURDA et al, 2002).



Obr. 4 Postup pro získání kalibračních modelů (ANONYM, 2012)

Přesnost této závislosti se posuzuje na základě směrodatné odchylky kalibrace a směrodatné odchylky predikce (MÍKA et al, 2008).

Směrodatná odchylka kalibrace uvádí celkovou chybu kalibračního modelu na základě srovnání dosažených predikcí s referenčními metodami. Směrodatná odchylka predikce se pokouší o odhad chyby predikce pro potenciální nezávislé vzorky (DVOŘÁČEK et al., 2014).

Vzhledem k rozvoji chemometrického softwaru se dnes používají k vytvoření kalibračního modelu dvě regresní metody – regresní metoda hlavních komponent (PCR) a regresní metoda částečných nejmenších čtverců (PLS) (DVOŘÁČEK et al., 2014).

4.5 Výhody a nevýhody spektrometrie v blízké infračervené oblasti

S ohledem na praktičnost je důležité rozvíjet metody rychlé a efektivní jako je NIR spektrometrie v provádění detekce kvality potravin (CEN, HE, 2007).

Výhody aplikace NIR spektrometrie lze shrnout do několika bodů:

- rychlá a efektivní metoda,
- získávání spektrálních dat potravin (CEN, HE, 2007),

- nedestruktivní charakter analýzy,
- vzorky se nemusí před analýzou upravovat,
- lze stanovovat téměř všechny typy vzorků: suspenze, roztoky, emulze, nerovné a nepravidelné vzorky, atd.,
- vzorky mohou být po měření opětovně použity (MUSELÍK, 2012),
- využití delších vzdáleností než využívá spektrometrie ve střední infračervené oblasti,
- stanovení mnoha parametrů při jedné analýze (KAROUI, BAERDEMAEKER, 2007).

Mezi nevýhody aplikace NIR spektrometrie lze zařadit omezené stanovování minoritních složek (MUSELÍK, 2012). Jako další nevýhody jsou vysoké pořizovací náklady a nutnost vytvoření řady specifických kalibrací daných charakterem požadované analýzy (DVOŘÁČEK et al., 2014).

5 FALŠOVÁNÍ MLÉKA A MLÉKÁRENSKÝCH VÝROBKŮ

Případy falšování potravin jsou datovány od doby, kdy se potraviny začaly vyrábět pro účel prodeje. V řadě historických textů jsou zmínky o falšování a trestech pro nepoctivé obchodníky a výrobce. Postupy falšování se v principu nemění, ale objevují se nové případy, které vycházejí z legislativních změn (ČÍŽKOVÁ et al., 2012).

Motivace pro falšování je především z ekonomického hlediska, proto jsou falšovány potraviny vyráběné a prodávané ve velkém množství (mléčné a masné výrobky, tuky a oleje, apod.) a potraviny luxusní a drahé (lihoviny, koření, víno) (ČÍŽKOVÁ et al., 2012).

Mezi hlavní kategorie způsobů falšování lze zařadit:

- záměnu potraviny za jinou levnější,
- nastavování potraviny levnější složkou,
- přítomnost nedeklarovaných složek,
- nastavení nebo falšování potravin ke zlepšení jejich vlastností,
- nedodržení deklarovaného technologického postupu,
- uvádění vyššího než skutečného obsahu složky,
- nesprávné uvádění geografického původu nebo způsobu produkce,
- zneužití známé značky (ČÍŽKOVÁ et al., 2012).

Jednotlivé kategorie falšování se mohou navzájem překrývat (ČÍŽKOVÁ et al., 2012).

5.1 Legislativní požadavky na falšování potravin

Dle ZÁKONA č. 110/1997 Sb. je zakázáno do oběhu uvádět potraviny:

- klamavě označené nebo nabízené ke spotřebě klamavým způsobem
- s prošlým datem použitelnosti
- neznámého původu
- překračující nejvyšší přípustné úrovně kontaminace radionuklidy
- ozářené v rozporu s požadavky.

Dle §16 ke kontrole dodržování povinností stanovených tímto zákonem působí tyto orgány dozoru:

Orgány ochrany veřejného zdraví:

- vykonávají státní dozor nad dodržováním povinností pro poskytování stravovacích služeb,
- vykonávají státní dozor nad dodržováním povinností stanovených tímto zákonem a zvláštním právním předpisem ke zjištění příčin poškození nebo ohrožení zdraví a zamezení šíření infekčních onemocnění nebo jiného poškození zdraví z potravin.

Orgány veterinární správy:

- nad dodržováním povinností stanovených tímto zákonem a zvláštními předpisy při výrobě, skladování, přepravě, dovozu a vývozu surovin a potravin živočišného původu,
- při prodeji surovin a potravin živočišného původu v tržnicích a na tržištích, při prodeji potravin živočišného původu v prodejnách a prodejních úsecích, kde dochází k úpravě masa, mléka, ryb, drůbeže, vajec nebo k prodeji zvěřiny, a v prodejnách potravin, pokud jsou místy určení při příchodu surovin a potravin živočišného původu z členských států Evropské unie.

Státní zemědělská a potravinářská inspekce:

- při výrobě a uvádění potravin do oběhu, pokud tento dozor není prováděn orgány veterinární správy,
- při výrobě a uvádění do oběhu tabákových výrobků,
- nad ohlášením zásob,
- při vstupu a dovozu potravin a surovin ze třetích zemí, pokud tento dozor není prováděn orgány veterinární správy.

NARÍZENÍ č. 178/2002, článek 8: Ochrana zájmů spotřebitele, kterým se stanoví obecné zásady a požadavky potravinového práva, zřizuje se Evropský úřad pro bezpečnost potravin a stanoví postupy týkající se bezpečnosti potravin, je uvedeno, že cílem potravinového práva je chránit zájmy spotřebitelů a poskytovat spotřebitelům základ, který jim umožní vybírat se znalostí věci potravin, které konzumují.

Jeho cílem je rovněž zabránit:

- podvodným nebo klamavým praktikám,
- falšování potravin,
- jiným praktikám, které mohou spotřebitele uvést v omyl.

6 POUŽITÍ NIR SPEKTROMETRIE K HODNOCENÍ KVALITY MLÉKÁRENSKÝCH VÝROBKŮ

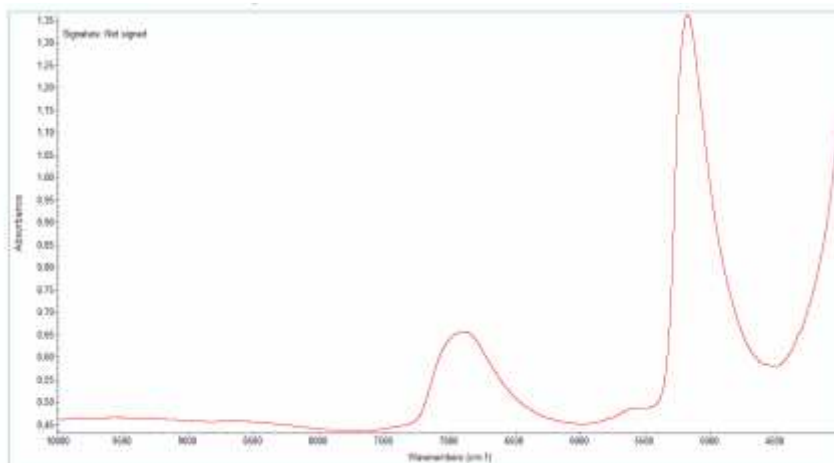
Spektrometrie v blízké infračervené oblasti je používána hlavně pro stanovování majoritních složek – sušiny, bílkovin, sacharidů a tuků. Aplikace NIR spektrometrie zahrnuje ale i stanovení senzorických a fyzikálně – chemických vlastností (pH, hustota, bod tuhnutí, atd.). Úspěšnost při práci s NIR spektrometrem závisí samozřejmě na kvalitě přístroje a jeho konstrukci, ale dále také na referenční a kalibrační metodě, přípravě vzorku a jeho homogenitě (ČURDA et al., 2002).

Spektroskopické metody jsou velmi slibné nástroje k určení pravosti a falšování mléka a mléčných výrobků. Výzkum v oblasti spektroskopických metod by mohl objasnit některé problémy měření mléčných výrobků a prozkoumat fyzikálně – chemické změny, které nejsou zcela objasněny, jsou zodpovědné za modifikaci, stabilitu a typičnost těchto produktů. Tyto metody by mohly být považovány za vynikající alternativy standardních metod pro stanovení pravosti (KAROUI, KAMAL, 2015).

6.1 Hodnocení kvality mléka

Falšování mléka rostlinnými složkami pomocí NIR spektrometrie zkoumali LI a DING v roce 2010. Vzorky byly měřeny na spektrometru s Fourierovou transformací ve spektrální oblasti 4 000 až 12 000 cm^{-1} . Dále byly vzorky hodnoceny diskriminační analýzou a metodou nejmenších čtverců. Spolehlivost analýzy na kalibrační vzorky byla 97 % a stanovované (neznámé) vzorky byla 95 %. Výsledkem této práce bylo zjištění, že spektrometrie v blízké infračervené oblasti je velmi dobrá metoda pro kvalitativní analýzu falšování mléka rostlinnými složkami.

SANTOS et al. (2012) se zabývali falšováním mléka přídavkem vody a hydroxidu sodného (NaOH). Jako regresní modely byly použity metody MLR, PCR a PLS. Nejlepší modely byly získány za použití PCR a PLS. Tyto výsledky byly porovnány s metodou spektrometrie v blízké infračervené oblasti. Při sledování hydroxidu sodného byl detekován již přídavek jednoho gramu. Dále se tato metoda projevila jako vynikající při detekci falšování vodou.



Obr. 5 Spektrum syrového kravského mléka v blízké infračervené oblasti (Anonym, 2012)

COPPA et al. (2010) se ve své studii zabývali složením mastných kyselin v mléce. Vytvořili značnou variabilitu vzorků pocházejících z různých režimů krmení (pastviny, konzervovaná krmiva) a získávaných během celého roku. Jednalo se o vzorky kapalného a lyofilizovaného mléka. Jako referenční metodu využili plynovou chromatografii. Následně byly vzorky proměřeny na NIR spektrometru a vyhodnoceny metodou nejmenších čtverců s křížovou validací. Měřily se nasycené, nenasycené, polynenasycené a trans mastné kyseliny. U sušeného mléka byla kvantitativní analýza přesnější, ale u tekutého mléka byly získány také uspokojivé výsledky. Dle autorů je možné využít NIR spektrometrii při kontrole složení mastných kyselin v mléce.

Pomocí NIR spektroskopie byly stanovovány obsahy jednotlivých složek nehomogenizovaného kravského mléka. Jednalo se především o obsah sušiny, tuku, celkových bílkovin, kaseinu, laktosy, močovinnového dusíku a somatických buněk. Měření se provádělo na 50 vzorcích pomocí přístroje FT NIR Nicolet Antaris. Nejdříve byly vzorky zahřívány na 40 °C, poté byly protřepány a zchlazeny na 20 °C. Spektra vzorků byla měřena na integrační sféře v režimu reflektance. Kalibrační model byl vytvořen pomocí metody PLS. Vzorky byly proměřeny třikrát a kalibraci tvořili průměrná spektra. Výsledky byly hodnoceny na základě srovnání referenčních hodnot a hodnot získaných výpočtem z kalibračních rovnic a směrodatných odchylek kalibrace a validace. Na základě porovnání referenčních hodnot a hodnot získaných pomocí NIR spektrometru nebyly zjištěny statisticky průkazné odlišnosti. (JANKOVSKÁ, ŠUSTOVÁ, 2003)

Stanovením tuku u nehomogenizovaného mléka pomocí NIR spektrometrie se v roce 2000 zabývali SCHMILOVITZ et al.. V rozsahu 600 – 1 200 nm bylo měřeno 120 vzorků mléka. Kalibrační modely byly tvořeny softwarem Spectra Metrix. V případě monotonních výchylek koncentrace měřených vzorků (tuku) byla výsledná spektra měření podobná se spektry v homogenním stavu.

HORŇÁKOVÁ (2013) se ve své diplomové práci zabývala využíváním blízké infračervené spektroskopie k detekci nepřírodných složek v mléce. Tato analýza měla za účel zjišťování, zda je možné rozlišit mléko od podmáslí a jaká je nejnížší detekovatelná koncentrace podmáslí v mléce pomocí přístroje NIR spektrometr Antaris. Pomocí NIR spektroskopie se prováděla kvalitativní analýza jednotlivých vzorků. Měřila se jejich reflektance na integrační sféře. Pomocí metody diskriminační analýzy byla vyhodnocována NIR spektra jednotlivých zkoumaných vzorků. Výsledky NIR spekter analyzovaných vzorků prokázaly, že pomocí blízké infračervené spektroskopie lze bezpečně rozpoznat kvalitativní charakteristiky podmáslí od kvalitativních charakteristik odtučněného, polotučného a plnotučného mléka. Výsledky z tohoto měření poukázaly na to, že nejnížší koncentrace podmáslí v mléce, kterou je použitý spektrometr schopen bezpečně rozeznat odpovídá 0,1% podmáslí v mléce. Metoda blízké infračervené spektroskopie je vhodná pro hodnocení kvality mléka a rozpoznání falšování mléka podmáslím.

ŠTULPOVÁ (2011) se ve své diplomové práci zabývala stanovením kvality kondenzovaného mléka. Vzorky slazeného kondenzovaného mléka byly stanoveny referenčními metodami. Stanovována byla titrační kyselost, pH, obsah tuku a sušiny. Dále byly vzorky proměřovány na spektrometru Nicolet FT NIR Antaris ve spektrálním rozsahu 4 000 – 10 000 cm^{-1} . Spektra byla měřena pomocí integrační sféry v režimu reflektance. Použitím metody nejmenších čtverců se vytvořil kalibrační model. Z výsledků srovnání referenčních hodnot a hodnot získaných pomocí NIR spektrometru nebyl zjištěn průkazný rozdíl. U parametru tuku však byly výsledky podobné, proto tvorba kalibračního modelu nebyla možná. Důvodem byl malý rozsah vzorků s odlišnou koncentrací tuku.

6.1.1 Sušené mléko

WU et al. (2007) se zabývali stanovením obsahu tuku v sušeném mléce pomocí infračervené spektroskopie v blízké a střední oblasti. Pro vyhodnocení výsledků byly použity chemometrické metody. Infračervená spektrometrie dle autorů umožňuje přesné,

rychlé a nedestruktivní stanovení obsahu tuku v sušeném mléce. Pro její využití v dalších analýzách by bylo dobré vytvořit kalibrační model s širším rozsahem vzorků.

INÁCIO et al. (2011) ve své studii stanovovali obsah celkových bílkovin v sušeném mléce pomocí NIR spektrometrie. Obsah proteinů byl hodnocen na 38 vzorcích. Referenční metoda byla analýza dle Kjeldahla a dále byly vzorky proměřeny na NIR spektrometru. Ke kalibraci byla využita metoda PCR a PLS. Z výsledků vyplývá, že NIR spektrometrie je výborná alternativa pro stanovení obsahu celkových bílkovin v sušeném mléce.

FU et al. (2014) se zabývali detekcí a identifikací melaminu v sušeném mléce. Zkoumali 12 vzorků – čistý melamin, čisté sušené mléko a 10 vzorků bylo směsí melaminu a mléka. Tyto směsi byli o koncentracích 1%, 0,8%, 0,6%, 0,4%, 0,2%, 0,1%, 0,08%, 0,06%, 0,04% a 0,02% melaminu v sušeném mléce. Byla zde použita NIR hyperspektrální technika a analýza spektrální podobnosti. Výsledkem této práce je, že kombinace těchto metod je účinný způsob k odhalování falšování sušeného mléka melaminem i při nízké koncentraci.

6.2 Hodnocení kvality mlékárenských výrobků

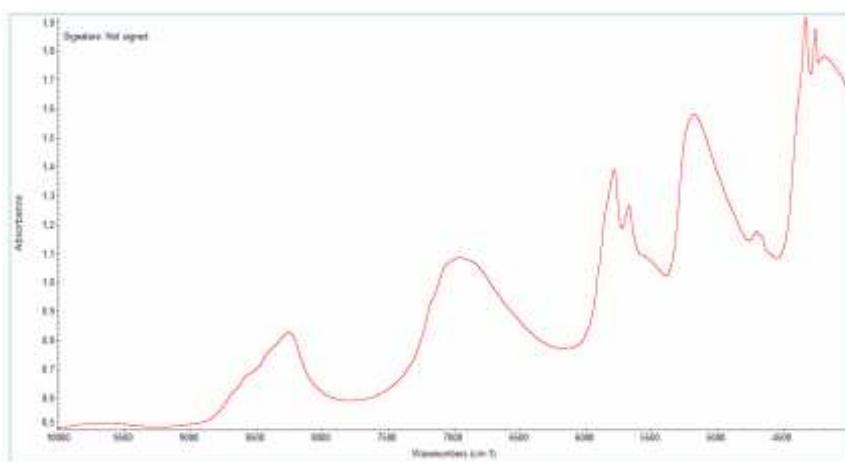
Spektrometrie v blízké infračervené oblasti je široce využívána jako nástroj pro zkoumání kvality potravin. Bývá využívána pro sledování sladkého srážení kravského mléka, obnovování sušeného mléka a změnám mléka během skladování. Tato metoda může být také používána při stanovování fyzikálně-chemických parametrů sýrů a másel (KAROUI, BAERDEMAEKER, 2007).

6.2.1 Máslo

HEUSSEN et al. (2007) zkoumali falšování máselného tuku rostlinnými tuky pomocí NIR spektroskopie. K dispozici měli 152 vzorků másla, 42 vzorků oleje a 200 vzorků jejich směsí. Ke kontrole odchylek byla použita analýza hlavních komponent a metoda nejmenších čtverců, které byly vyhodnoceny diskriminační analýzou. Autoři hodnotí NIR spektrometrii jako vhodnou metodu pro stanovení falšování másla levnějšími rostlinnými oleji.

DVOŘÁK et al. (2016) se zabývali použitím FT NIR spektrometrie při hodnocení kvality másla dostupných na českém trhu. Použito bylo 26 vzorků, z toho 13 pocházelo

z České republiky a 13 ze zahraničí. Použitím referenčních a instrumentálních metod byl stanoven obsah tuku, sušiny a čísla kyselosti. Dále byly vzorky proměřeny na FT NIR spektroskopu Antaris způsobem odrazivosti na integrační sféře. Dle výsledků lze měřené vzorky rozdělit do dvou tříd podle jejich původu. Kalibrační modely pro hodnocení čísla kyselosti byly nespolehlivé, naopak tomu bylo u kalibračních modelů pro obsah tuku a sušiny. Autoři uvádí, že FT NIR spektrometrie je vhodná metoda pro analýzu másla.



Obr. 6 Spektrum másla v blízké infračervené oblasti (ANONYM, 2012)

PROCHÁZKOVÁ (2011) ve své diplomové práci hodnotila falšování másla (živočišného tuku) přidavkem rostlinného tuku pomocí spektrometrie v blízké infračervené oblasti. Vzorky hodnotila z kvalitativního hlediska pomocí spektrofotometru Antaris. V této práci se hodnotilo, zda přístroj je schopen rozlišit máslo od rostlinného tuku a nejnižší bezpečně rozpoznatelnou koncentraci. V této práci bylo srovnáváno máslo od různých výrobců, máslo proti rostlinnému tuku, máslo proti směsnému tuku a máslo s přidavkem různých koncentrací rostlinného a směsného tuku (0,5 – 5%). Na vyhodnocení spekter se použila metoda diskriminační analýzy, která rozlišuje spektra dle kvality. Výsledkem této práce bylo zjištění, že spektrometr Antaris je schopný rozlišovat jednotlivé vzorky a kvalitativní rozdíly mezi nimi. A dále je schopný rozlišit směs různých koncentrací rostlinného nebo směsného tuku v másle.

6.2.2 Fermentované mléčné výrobky

ALIAKBARIAN et al. (2015) zkoumali vliv přidání vodných fenolových extraktů z oliv a hroznových výlisků k odstředěnému mléku do fermentačního procesu, s cílem vytvořit nový funkční produkt. Pomocí NIR spekter a multivariační analýzy bylo možné rozlišit vzorky mléka a vzorky mléka s přídavkem extraktu. Podle autorů je NIR spektrometrie vhodná metoda pro zjištění senzoričkových vlastností produktu a vyhodnocení stability fenolických sloučenin při procesu fermentace.

GRASSI et al. (2013) sledovali fermentaci mléčného kvašení pomocí FT NIR spektrometrie. Jako parametry kvality byly stanoveny: počet mikrobiálních kolonií, pH, titrační kyselost, laktosa, galaktosa a koncentrace kyseliny mléčné. Dále byly tyto referenční hodnoty proměřeny na FT NIR spektrometru a vyhodnoceny pomocí PCR. Výsledky ukázaly, že FT NIR spektrometrie je užitečný nástroj pro hodnocení fermentace mléka v reálném čase a je možné takto kontrolovat proces kvašení a tím zajistit kvalitu produktu.

Výzkum, který publikoval AFFANE et al. (2011), se zabýval stanovováním pH a titrační kyselosti pomocí NIR spektrometrie v kefiru. Celkem bylo analyzováno 174 vzorků, které se vyráběly z 300 ml mléka a 20 g kefirového zrna s odlišnými časy fermentace. Jako referenční metoda byl použit pH-metr se skleněnou elektrodou u stanovení pH a titrační metoda na indikátor fenolftalein při stanovení titrační kyselosti. Dále byly vzorky měřeny na NIR spektrometru s Fourierovou transformací a chemometricky vyhodnoceny. Z této studie vyplývá, že je NIR spektrometrie použitelná jako metoda stanovení pH a titrační kyselosti ve vzorcích kefiru.

6.2.2.1 Jogurt

XU et al. (2013) se věnovali použití spektrometrie v blízké infračervené oblasti pro detekci falšování bílkovin v jogurtu. Vzorky čistých jogurtů byly připraveny z pasterizovaného mléka a startovací kultury. Vzorky falšovaných jogurtů byly připraveny z čistého jogurtu smíchaným s jedlou želatinou (1%), průmyslovou želatinou (2%) a sušenou sojovou bílkovinou (2%). Vzorky byly proměřeny na NIR spektrometru ve spektrálním rozmezí $4\ 000 - 12\ 000\ \text{cm}^{-1}$ a chemometricky vyhodnoceny. Výsledky ukazují, že NIR spektrometrie je vhodná metoda pro stanovení falšování bílkovin jogurtu již při nízkých koncentracích nežádoucích příměsí.

LUŽOVÁ (2011) se ve své disertační práci zabývala měřením spekter bílých i ochucených jogurtů. Cílem bylo zjistit, zda je NIR spektrometr schopen rozdělit vzorky dle jejich originality. Sledován byl vliv teploty, příchutí a také síla sáčku určeného k měření vzorků. Na přesnost měření vzorků jogurtů při analýze pomocí NIR spektrometru byl potvrzen vliv teploty i síla měřicího materiálu pomocí diskriminační analýzy. Velmi důležité je měření při stejné teplotě při tvorbě kalibračních modelů. Dále pomocí diskriminační analýzy bylo zjištěno, že NIR spektrometr je schopen rozdělit spektra ochucených a neochucených jogurtů.

6.2.3 Sýry

Bylo vyrobeno 24 vzorků sýru typu Čedar za použití pěti druhů syřidel. Sýry byly skladovány při teplotě 4 °C po dobu 9 měsíců. Druhý, čtvrtý, šestý a devátý měsíc se u těchto vzorků stanovovaly senzorické vlastnosti. Dále byly tyto vzorky proměřeny na NIR spektrometru pomocí metody reflektance. Metoda nejmenších čtverců byla použita jako referenční. Výsledkem tohoto výzkumu bylo, že je možné použít metodu spektrometrie v blízké infračervené oblasti v praxi pro stanovení senzorických vlastností a stupeň zralosti sýrů typu čedar. (Downey et al., 2005)

LENART et al. (2012) využili FT-NIR spektrometrii ke stanovení obsahu tuku a bílkovin v tvrdých, polotvrdých a tavených sýrech. Proměřeno bylo 93 vzorků různých typů sýrů (eidam, ementál, gouda, ad.). Výsledky obsahu tuku a bílkovin byly zjištěny křížovou validací. Z výsledků plyne, že použitím této metody lze měřit obsah tuku a proteinů v sýrech s minimální přípravou vzorků a bez použití jakékoliv chemikálie. FT-NIR spektrometrie je vhodná pro měření lyofilizovaných vzorků sýrů a může se stát běžnou analýzou pro tvrdé a polotvrdé sýry.

LUŽOVÁ (2011) se ve své disertační práci mimo jiné zajímala také o schopnost NIR spektrometru v rozlišení eidamských sýrů o 45 % obsahu tuku v sušině od čtyř různých producentů. Jednalo se o sýry vyrobené v Jihlavě, Madetě, Jaroměřicích a Pelhřimově. Každý vzorek byl proměřen čtyřikrát a k vytvoření kalibračních modelů se použil průměr spekter. Byla využita metoda diskriminační analýzy. Všechny sýry byly ve stejném stupni zralosti. Výsledkem bylo bezpečné rozeznání všech výrobců. Sýry v kalibračním modelu vytvořily skupiny dle druhové příslušnosti. Pro využití v praxi bylo vhodné rozšířit škálu vzorků sýrů.

KAROUI et al. (2006) použili metodu NIR spektrometrie ke stanovení sýrů ementažského typu a jejich parametrů z různých zemí Evropy. Jednalo se o sýry vyráběné v Rakousku, Finsku, Německu, Francii a Švýcarsku. Bylo analyzováno celkem 91 vzorků sýrů. Referenčními metodami byly stanoveny parametry tuku, celkového dusíku, dusíku rozpustného ve vodě, nebílkovinného dusíku, soli a pH. Dále byl vytvořen kalibrační model. Výsledky těchto autorů poukazují na to, že je možné NIR spektroskopii používat ke stanovení tuku, celkového dusíku, ve vodě rozpustného dusíku a nebílkovinného dusíku. Autoři dále poukazují na ne příliš funkční použití této metody pro stanovení soli a pH.

LUŽOVÁ (2011) se ve své disertační práci zabývala stanovením základních kvalitativních složek u sýrů Niva z hlediska kvantitativní analýzy pomocí NIR spektrometru. Stanovení pH, obsah tuku a soli se provedl chemickou analýzou. Dále byly postrouhané vzorky sýrů proměřeny na spektrometru. Spektra sýru byly přiřazeny k výsledkům chemické analýzy. Kalibrační modely byly získány pomocí matematicko-statistického výpočtu. Model pro stanovení soli byl méně spolehlivý. Ale vznikly velmi spolehlivé modely pro analýzu obsahu tuku a pH, které je možné použít při praktických analýzách v mlékárenství.

Možnost použití spektroskopie v blízké infračervené oblasti pro ověření sýru Asiago d'allevo zkoumali ve své studii OTTAVIAN et al. (2012). K dispozici bylo 121 vzorků, které byly sledovány během doby zrání po dobu 36 měsíců. Získávaly se data o chemických vlastnostech sýrů a rozdílech v době zrání. Získané výsledky NIR spektrometrií jsou velmi podobné s výsledky získanými z referenčních metod. Autoři však uvádějí, že NIR spektrometrie umožňuje významné zkrácení doby a nižší náklady na analýzu.

GONZÁLEZ – MARTÍN et al. (2014) se ve své studii zabývali použitím spektrometrie v blízké infračervené oblasti pro stanovení těkavých látek v tvrdých sýrech. Vzorky sýrů byly vyrobeny z kravského, ovčího a kozího mléka. Bylo použito 100 vzorků o známém složení. Stanovovány byly těkavé látky: acetaldehyd, 3-methyl-1-butanol, 2-butanon, 2-pentanon, 2-heptanon a 2-nonanon. Metoda nejmenších čtverců byla použita jako regresní. Výsledky této práce ukazují na možnost rychlého stanovení těkavých látek v tvrdých sýrech. Výsledky NIR metody jsou srovnatelné s výsledky plynové chro-

magrafie. Výhodou NIR spektrometrie je nedestruktivnost, nekontaminující charakter, zjištění více parametrů z jednoho měření a rychlost metody.

ANDERSEN et al. (2010) se věnovali smetanovým sýrům s nízkým obsahem tuku pomocí spektroskopických metod. Smetanové sýry byly vyrobeny s rozdílnými obsahy soli, tuku a v jiném rozmezí pH. Hodnotilo se čtyřmi metodami: fluorescenční spektroskopii, spektroskopii v blízké infračervené oblasti, spektroskopii v blízké infračervené oblasti s Fourierovou transformací a spektroskopie nukleární magnetické resonance. Z měření NIR a FT NIR spektrometrií bylo možné posuzovat smyslové parametry jako například krémovitost. Všechny metody byly vyhodnoceny pomocí chemometrické analýzy. Tyto metody je možné aplikovat pro identifikaci rozdílů smetanových sýrů a pro hodnocení sensorických parametrů těchto sýrů.

GONZALEZ - MARTÍN et al. (2009) použili NIR spektrometrii k hodnocení hydrofilních a hydrofobních peptidů ve zrajících sýrech s různým procentickým zastoupením kravského, ovčího a kozího mléka. Stanovení probíhalo v průběhu šesti měsíců a porovnávalo se 112 vzorků. Jako referenční metodu použili kapalinovou chromatografii. Výsledkem této analýzy bylo zjištění, že pomocí spektrometrie v blízké infračervené oblasti lze rychle identifikovat a kvantitativně určit peptidy ve vzorcích sýrů.

KRÁLOVÁ et al. (2014) se věnovali využitím diskriminační analýzy dle FT-NIR spektrometrie při hodnocení doby zrání Olomouckých tvarůžků. Vzorky byly měřeny na integrační sféře způsobem odrazivosti. Byla zjištěna podobnost mezi vzorky skladoványými při teplotě 5 a 20 °C. Dvanáct vzorků skladovaných při teplotě 20 °C po dobu 1 týdne a dva vzorky skladovány při teplotě 20 °C po dobu 2 týdnů byly klasifikovány jako vzorky skladované při teplotě 5 °C. Různé výsledky byly zjištěny porovnáním doby skladování. Proměnlivost 100% byla popsána mezi spektry v jednotlivých týdnech skladování při 5 °C a u vzorků skladovaných při teplotě 20 °C byla proměnlivost 99,9%. Z těchto údajů vyplývá, že FT-NIR spektrometrie je vhodná metoda pro stanovení doby zrání.

6.2.3.1 Syrovátka

DAŇKOVÁ (2011) ve své práci hodnotila 40 vzorků sušené syrovátky. Zjišťovala obsah vlhkosti, titrační kyselost, měrnou hmotnost a pH. Dále tyto vzorky proměřila na spektrometru NIR Nicolet Antaris ve spektrálním rozsahu 10 000 – 4 000 cm^{-1} . Spektra měřila pomocí optické sondy v režimu reflektance. Dále byly získané hodnoty chemometricky vyhodnoceny. Srovnáním hodnot naměřených pomocí FT-NIR a hodnot zjištěných v laboratoři (referenčními metodami) nebyly prokázány průkazné rozdíly mezi těmito analýzami. Z výsledků plyne, že lze používat NIR spektrometrii jako vhodnou metodu pro analýzu sledovaných složek u sušené syrovátky.

PATEL et al. (2007) se věnovali použití FT NIR spektrometrie při hodnocení syrovátkových bílkovin v sušeném mléce. Sušené mléko bylo připraveno nízkou, střední a vysokou tepelnou úpravou. Tepelné zpracování má vliv na funkční vlastnosti výsledných sušených mlék a na jejich vhodnost pro další zpracování. Z výsledků plyne, že FT NIR spektrometrie je vhodná metoda pro stanovení syrovátkových bílkovin ze sušeného mléka, za předpokladu, že je provedena přesná kalibrace. Při stanovení syrovátkových bílkovin v sušeném mléce připraveném nízkým záhřevem je zachována většina syrovátkových proteinů v nativním stavu, zatímco vysoký záhřev denaturoval většinu syrovátkových proteinů. Dle autorů se očekává, že tato aplikace bude užitečná pro kontrolu funkčních vlastností sušených mlék.

7 ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývala tématem Využití NIR spektrometrie k hodnocení kvality mlékárenských výrobků.

Tato bakalářská práce se v první části zabývá problematikou infračervené spektrometrie. Dále blíže specifikuje spektrometrii v blízké infračervené oblasti. Její historii, princip, rozdělení přístrojového vybavení, použití v kvantitativní a kvalitativní analýze a výhody a nevýhody používání této techniky. V kapitole kvalitativní analýza jsou dále rozebrány části chemometrie, diskriminační analýza a kalibrace NIR spektrometru.

V další části je probráno falšování potravin. Důvody vzniku falšování a legislativní požadavky na kvalitu potravin.

Kapitola použití NIR spektrometrie k hodnocení kvality mlékárenských výrobků se v první části této kapitoly se tato práce zabývá hodnocením kvality konzumního mléka a sušeného mléka pomocí spektrometrie v blízké infračervené oblasti. V další části se nachází hodnocení mlékárenských produktů. Hodnocení probíhalo na másle, fermentovaných mléčných výrobcích a na sýrech a syrovátce. U všech těchto výrobků se sledovalo, zda je možné využít NIR spektrometrii k hodnocení kvality, zjišťování obsažených látek v produktu a detekce případného falšování.

Pomocí mnoha výzkumů, článků, odborných knih a časopisecké literatury, lze uvést, že NIR spektrometrie poskytuje mnoho informací v hodnocení kvality mlékárenských výrobků. Jedná se o nedestruktivní techniku, která je v poslední době velmi využívána při kontrole jakosti potravin. Díky svým vlastnostem má velké uplatnění v mlékárenském průmyslu. Tato metoda je schopna rozlišit již velmi malé množství cizorodých látek ve vzorku jako například obsah melaminu v sušeném mléce, nebo přítomnost cizorodé vody v mléce a také dokáže rozpoznat veškeré majoritní složky ve vzorku obsažené. Vzhledem k rychlosti této techniky lze případně upravit technologii při výrobě potravin a tím zabránit nežádoucím změnám v konečném produktu.

NIR spektrometrie je vhodná metoda pro hodnocení kvality mlékárenských výrobků a k rozpoznávání falšování cizorodými látkami.

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

AFFANE, A., L., N. FOX, G., P. SIGGE, G., O. MANLEY, M. BRITZ, T. J. 2011. Simultaneous prediction of acidity parameters (pH and titratable acidity) in Kefir using near infrared reflectance spectroscopy. *International Dairy Journal*, 11: 896–900.

ALIAKBARIAN, B., CASALA, M., PAINI, M., CASAZZA, A., A., LANTERI, S., PEREGO, P. 2015. Production of novel fermented milk fortified with natural antioxidants and its analysis by nir spectroscopy. *Food science and technology*, 62: 376 – 383.

ANDERSEN, CH., M. FROST, M., B. VIERECK, N. 2010. Spectroscopic characterization of low- and non-fat cream cheeses. *International dairy journal*, 20: 32-39.

ANONYM, 2012. Využití UV/VIS a IR spektrometrie v analýze potravin. Databáze online. Dostupné na: http://cit.vfu.cz/ivbp/wp-content/uploads/2012/01/KA-2340_4_8_up_spektrofotometrie.pdf

CEN, H., HE, Y. 2007. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. *Trends of food science & technology*, 18: 72-83

COPPA, M., FERLAY, A., LEROUX, CH., JESTIN, M., CHILLIARD, Y., MATRIN, B., ANDUEZA, D. 2010. Prediction of milk fatty acid by near infrared reflectance spectroscopy. *International dairy journal*, 20: 182 – 189.

ČÍŽKOVÁ, H., ŠEVČÍK, R., RAJCHL, A., PIVOŇKA, J., VOLDŘICH, M., 2012: Trendy v autenticitě potravin a v přístupech k detekci falšování. *Chemické listy*, 106, s. 903-910.)

ČURDA, L., KUKAČKOVÁ, O., NOVOTNÁ, M., 2002: NIR spektroskopie a její využití při analýze mléka a mléčných výrobků. *Chemické Listy*, 96: 305-310

DAŇKOVÁ, R. 2011. *Využití NIR spektroskopie při kontrole jakosti sušených mléčných výrobků*. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Brno. 65 s.

DOWNEY, G. SHEEHAN, E. DELAHUNTY, C. OCALLAGHAN, D. GUINEE, T. HOWARD, V. 2005. Prediction of maturity and sensory attributes of cheddar cheese using Near-infrared spectroscopy. *International dairy journal*. 15: 701-709

DVOŘÁČEK, V., PROHASKOVÁ, A., ŠTOČKOVÁ, L. 2014. *Efektivní využití blízké infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací pro hodnocení technologických vlastností pšenice*. 1. Vydání. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby, v. v. i. Str. 46. ISBN 978-80-7427-151-9

DVOŘÁK, L., LUŽOVÁ, T., ŠUSTOVÁ, K. 2016. Comparison of bitter quality parameters available on the Czech market with use of FT NIR technology. *Mlékarstvo*, 66: 73 – 80.

FU, X., KIM, S., M., CHAO, K., QIN, J., LIM, J., LEE, H., GARRIDO-VARO, A., PÉREZ-MARÍN, D., YING, Y. 2014. Detection of melamine in milk powders based on NIR hyperspectral imaging and spectral similarity analyses. *Journal of food engineering*, 124: 97-104.

GONZÁLEZ – MARTÍN, I., HERNÁNDEZ – HIERRO, J., M., GONZÁLEZ – PÉREZ, C., REVILLA, I., VIVAR – QUINTANA, A., ORTEGA, I., L. 2014. Potential of near infrared spectroscopy for the analysis of volatile components in cheeses. *Food science and technology*, 55: 666 – 673.

GONZALEZ-MARTÍN, I., HERNÁNDEZ-HIERRO, J., M., VIVAR-QUINTANA, A., REVILLA, I., GONZÁLEZ-PÉREZ, C. 2009. The application of Near infrared spectroscopy technology and a remote reflectance fibre-optic probe for determination of peptides in cheeses with different ripening times. *Food chemistry*, 114: 1564-1569.

GRASSI, S., ALAMPRESE, C., BONO, V., PICOZZI, C., FOSCHINO, R., CASIRAGHI, E. 2013. Monitoring of lactic acid fermentation process using fourier transform near infrared spectroscopy. *Journal of near infrared spectroscopy*, 21: 417 – 425.

HEUSSEN, P., C., M., JANSSEN, H., SAMWEL, I., B., M., DUYNHOVEN, J., P., M. 2007. The use of multivariate of near infra-red spectra to predict the bitter fat content of spreads. *Analytica chimica acta*, 595: 176 – 181.

HORŇÁKOVÁ, A., 2013. *Využití NIR spektroskopie při kontrole falšování mléka pod máslem*. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Brno. 79 s.

INÁCIO, M., R., C., MOURA, M., V., LIMA, K., M., G. 2011. Classification and determination of total protein in milk powder using near infrared reflectance spectrometry

and the successive projections algorithm for variable selection. *Vibrational spectroscopy*, 57: 342 – 345.

JANČÁŘOVÁ, I., JANČÁŘ, L. 2003. *Analytická chemie*. 1. Vydání. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Str. 195. ISBN 978-80-7157-647-1

JANKOVSKÁ, R., ŠUSTOVÁ, K. 2003. Analysis of cow milk by Near-infrared spectroscopy. *Czech journal of food science*, 4:123-128

KANIA, P., 2007: Infračervená spektrometrie, Databáze online. Dostupné na: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf

KAROUI, R., BAERDEMAEKER, J., D. 2007. A review of the analytical methods coupled with chemometric tools for the determination of the quality and identity of dairy products. *Food chemistry*, 102: 621-640

KAROUI, R., KAMAL, M. 2015. Analytical methods coupled with chemometric tools for determining the authenticity and detecting the adulteration of dairy products. *Trends in food science & technology*, 46: 27 - 48.

KAROUI, R., MOUAZEN, A., M., DOFOUR, E., PILLONEL, L., SCHALLER, E., BAERDENMAEKER, J., D., BOSSET, J. - O., 2006: Chemical characterisation of European Emmental cheeses by near infrared spectroscopy usány chemometrics tools. *International Dairy Journal*, 16: 1211-1217

KRÁLOVÁ, M., PROCHÁZKOVÁ, Z., SVOBODOVÁ, V., MAŘICOVÁ, E., JANŠTOVÁ, B., VRLOVÁ, L. 2014. Discriminant analysis of olomouc curd cheese by fourier transform near infrared spectroscopy. *Czech journal of food science*, 32: 31 – 36.

LENART, J., SZIGEDI, T., DERNOVICS, M., FODOR, M. 2012. Application of FT-NIR spectroscopy on the determinativ of the fat and protein contents of lyophilized cheeses. *Acta alimentaria*, 41: 351-362.

LI, L., DING, W. 2010. Discriminant analysis of raw milk adulterated with botanical filling material using near infrared spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 5: 1238–1242.

LUŽOVÁ, T., 2011. *Využití FT NIR spektrometrie ke kontrole kvality potravin*. Disertační práce. Mendelova univerzita v Brně. Brno. 163 s.

MATĚJKA, P., 2008: *Spektroskopie v blízké infračervené oblasti*. Databáze online. Dostupné na: <http://www.vscht.cz/anl/lach2/NIR.pdf>

MÍKA, V., KOHOUTEK, A., NERUŠIL, P. 2008. *Spektroskopie v blízké infračervené oblasti (NIR) – výběr praktických aplikací v zemědělství*. 1. vydání. Praha: Výzkumný ústav rostlinné výroby. Str. 48. ISBN 978-80-87011-53-9

MUSELÍK, J. 2012. Aplikace blízké infračervené spektroskopie ve farmaceutické analýze. *Chemické listy*, 106: 10-15

NAŘÍZENÍ EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY č. 178/2002, kterým se stanoví obecné zásady a požadavky potravinového práva, zřizuje se Evropský úřad pro bezpečnost potravin a stanoví postupy týkající se bezpečnosti potravin, 1. 2. 2002, Úřední věstník, 1-24 s.

OTTAVIAN, M., FACCO, P., BAROLO, M., BERZAGHI, P., SEGATO, S., NOVELLI, E., BALZAN, S. 2012. Near-infrared spectroscopy to assist authentication and labeling of Asiago d'allevo cheese. *Journal of food engineering*, 113: 289 – 298.

PATEL, H., A., ANEMA, S., G., HOLROYD, S., E., SINGH, H., CREAMER, L., K. 2007. Methods to determine denaturation and aggregation of proteins in low-, medium- and high-heat skim milk powders. *Lait*, 87: 251 – 268.

PROCHÁZKOVÁ, J. 2011. *Využití NIR spektroskopie ke kontrole falšování másla*. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Brno. 71 s.

SANTOS, P., M., WENTZELL, P., D., PEREIRA-FILHO, E., R. 2012. Scanner digital images combined with color parameters: A case study to detect adulterations in liquid cow's milk. *Food analytical methods*, 5: 89 – 95.

SEVERA, L., NEDOMOVÁ, Š. 2011. *Fyzikální a mechanické vlastnosti potravin*. 1. Vydání. Brno: Mendelova univerzita v Brně. Str. 116. ISBN 978-80-7375-521-8

- SCHMILOVITCH, Z., SHMULEVICH, I., NOTEA, A., MALTZ, E., 2000: Near infrared spectrometry of milk in its heterogeneous state. *Computers and Electronics in Agriculture*, 29: 195-207
- SUN, D.W. 2009. *Infrared spectroscopy for food quality analysis and kontrol*. 1. Vydání. USA. ISBN 978-0-12-374136-3
- ŠTULPOVÁ, I. 2011. *Využití NIR spektroskopie při kontrole jakosti kondenzovaného mléka*. Diplomová práce. Mendelova univerzita v Brně. Brno. 65 s.
- VORLOVÁ, L., KRÁLOVÁ, M., BORKOVCOVÁ, I., et. al. 2014. *Chemie potravin a chemické laboratorní metody, Obecné kapitoly*. 1. Vydání. Brno: Veterinární a farmaceutická univerzita Brno. Str. 57. ISBN 978 – 80 – 7305 – 687 – 2
- WU, D., FENG, S., HE, Y. 2007. Infrared Spectroscopy Technique for the Non-destructive Measurement of Fat Content in Milk Powder. *Journal of Dairy Science*, 8: 3613–3619.
- XU, L., YAN, S., CAI, CH., WANG, Z., YU, X. 2013. The feasibility of using Near-infrared spectroscopy and chemometrics for untargeted detection of protein adulteration in yogurt: removing unwanted variations in pure yogurt. *Journal of analytical methods in chemistry*, 9s.
- ZÁKON č. 110/1997 Sb., o označování potravin a tabákových výrobků, Sbírka zákonů ČR, 24. 4. 1997, 2178 s.

9 SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ

Obr. 1 Elektromagnetické spektrum (Kania, 2007)

Obr. 2 Obecné znázornění X-H vibračních informací v zemědělských produktech (Míka et al., 2008)

Obr. 3 Postup měření na NIR spektrometru s Fourierovou transformací (Anonym, 2012)

Obr. 4 Postup pro získání kalibračních modelů (Anonym, 2012)

Obr. 5 Spektrum syrového kravského mléka v blízké infračervené oblasti (Anonym, 2012)

Obr. 6 Spektrum másla v blízké infračervené oblasti (Anonym, 2012)

10 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AOTF – akusticko-opticky laditelné filtry (acousto-optical tunable filters)

FT-NIR – spektrometrie v blízké infračervené oblasti s Fourierovou transformací

NIR - spektrometrie v blízké infračervené oblasti

PCR – metoda hlavních komponent (principal component regression)

SEC – směrodatná odchylka kalibrace (standard error of calibration)

SEP – směrodatná odchylka validace (standard error of prediction)

PLS – metoda částečných nejmenších čtverců (partial least squares)