ANÁLISIS DE QUESO DE OVEJA INTACTO Y HOMOGENIZADO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO CERCANO (NIRS)

Nieves Núñez Sánchez[1], Ana Garrido Varo[1], Juan M. Serradilla Manrique[1] y José L. Ares Cea[2]

1. Dpto. Producción Animal–ETSIAM. Avda. Menéndez Pidal s/n. 14080-Córdoba.
2.Centro de Investigación y Formación Agraria. Junta de Andalucía. Hinojosa del Duque (Córdoba).

INTRODUCCIÓN

Las pequeñas y medianas industrias queseras, generalmente no disponen de medios analíticos que les permitan realizar controles de calidad a nivel de todo el proceso de producción, desde el pago de la leche en función de su posible rendimiento quesero, hasta la previsión del desarrollo del proceso de fabricación y el control de calidad del producto final. Por otra parte, desde el punto de vista del consumidor, es deseable y previsible, que las normativas relativas al etiquetado de los quesos acogidos a Denominaciones de Origen, quesos artesanales, etc, sean cada vez más estrictas en cuanto a la definición de la calidad, tanto en términos de caractísticas nutricionales, como de autentificación y trazabilidad (origen geográfico, % de leche de cada especie, etc). Todo ello, obliga a la existencia de métodos de análisis, simples, rápidos y económicos y que permitan su uso rutinario a nivel de laboratorios oficiales agroalimentarios, laboratorios interprofesionales, laboratorios de apoyo a las DOs y asociaciones de consumidores, laboratorios de cooperativas e industrias, etc.

La información bibliográfica disponible y nuestra propia experiencia (Díaz y col.,1993; Angulo y col., 1996) nos indican que la tecnología NIRS permite el análisis instantáneo y simultáneo de diferentes atributos de calidad de leche y queso. Pese a ello, para una definitiva implantación de la tecnología NIRS a nivel de la industria y laboratorios, es preciso produndizar en numerosos aspectos científico-técnicos, tales como forma de presentación de muestra, tipo de interacción radiación-muestra, influencia de las condiciones ambientales e instrumentales en la repetibilidad y reproducibilidad de la medida espectral y, sobre todo, en las diferentes estrategias de transferencia de calibraciones entre instrumentos. Estos aspectos son objeto de estudio en el Dpto. de Producción Animal de la ETSIAM de Córdoba (Núñez, 1997).

El presente trabajo tiene como objetivo el evaluar la precisión y fiabilidad de ecuaciones de calibración NIRS obtenidas mediante dos formas de interacción radiación muestra (reflectancia *versus* interactancia-reflectancia) y dos sistemas de presentación de muestra (queso homogeneizado *versus* queso intacto).

MATERIAL Y MÉTODOS

Para el desarrollo de este estudio se utilizaron un total de 188 muestras de queso de oveja. La leche empleada para elaborar los quesos procedía de controles individuales realizados a lo largo de tres lactaciones diferentes, con objeto de maximizar la variabilidad de las muestras del colectivo de calibración.

Tras 15 días de maduración, los quesos fueron descortezados y divididos en dos mitades. Para la homogeneización de una de ellas se utilizó un molino Tecator KNIFETEC modelo 1095 Sample Mill; destinando estas muestras al análisis químico y NIRS. La otra mitad de cada queso se reservó para el análisis NIRS de queso intacto.

El análisis químico de las muestras de queso fue realizado por duplicado, para la determinación de los parámetros Grasa (Gerber), Proteína Bruta (N*6,38) y Extracto Seco (Desecación en estufa).

Los equipos NIRS utilizados en los ensayos fueron:

- Monocromador Foss-NIRSystem 6500 S I (400nm-2500nm), dotado de módulo de reflectancia
- Monocromador Foss-NIRSystem 6500 S II (400nm-2500nm), dotado de módulos de reflectancia, transmitancia y fibra óptica (interactancia-reflectancia) (800-2200nm).

Se compararon tres modos espectroscópicos de análisis NIRS:

a) Reflectancia, en cápsula pequeña (S I) rellena de queso homogeneizado.
b) Interactancia-Reflectancia, con el módulo de sonda de fibra óptica (S II)colocado sobre las muestras de queso homogeneizado.
c) Interactancia-Reflectancia, empleando el módulo de sonda de fibra óptica (S II) colocado sobre una lámina de queso intacto.

Para el desarrollo del presente trabajo se tomaron 2 espectros/muestra para los análisis por reflectancia y 4 espectros/muestra para los análisis por interactancia-reflectancia, debido a la menor superficie de toma de muestra de la sonda de fibra óptica.

Las calibraciones se desarrollaron para cada uno de los tres modos de análisis NIRS con un total de 188 muestras para grasa y extracto seco y 142 muestras para proteína, ya que no fue posible el análisis de todas las muestras de queso para este último parámetro.

Tanto en la recogida de datos espectrales como en el tratamiento quimiométrico de datos se empleó el software ISI NIRS 3 versión 3.11 (Infrasoft Internacional, Port Matilda, PA, USA). La metodología a seguir para el desarrollo y evaluación de calibraciones es la descrita en diferentes publicaciones (Mark y Workman, 1991; Shenk y Westerhaus, 1995 y 1996; Williams y Sobering, 1996). Los estadísticos utilizados para la selección de las mejores ecuaciones de calibración fueron: el error típico de los residuales para el colectivo de calibración (ETC) y para el de validación cruzada (ETVC), el coeficiente de determinación para el proceso de calibración (R^2) o validación cruzada (r^2), el coeficiente de variación (CV) calculado como ETVC/Media x 100, y el RPD (DT/ETVC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de análisis químico (% p/p), calibración y validación cruzada de las mejores ecuaciones de calibración obtenidas para cada constituyente en cada una de las modalidades de análisis NIR quedan recogidos en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Estadísticos de calibración de las ecuaciones obtenidas para cada constituyente en cada modalidad de análisis NIRS

	INSTRUM.	N	MEDIA	DT	ETC	R^2	ETVC	r^2	CV%	RPD
Grasa	Homog (c)[1]	169	30,49	4,90	0,52	0,99	0,57	0,99	1,87	8,60
	Homog (s)[2]	163	30,45	4,78	0,72	0,98	0,85	0,97	2,80	5,64
	Intacto (s)	169	30,57	4,85	1,29	0,93	1,53	0,90	5,00	3,17
Eseco	Homog (c)	173	59,46	5,18	0,86	0,97	0,88	0,97	1,49	5,86
	Homog (s)	172	59,38	5,33	0,93	0,97	0,96	0,97	1,61	5,56
	Intacto (s)	166	59,22	5,28	1,46	0,92	1,55	0,90	2,61	3,38
Proteína	Homog (c)	123	21,52	2,56	0,65	0,94	0,74	0,92	3,42	3,49
	Homog (s)	125	21,62	2,69	0,50	0,97	0,72	0,93	3,32	3,74
	Intacto (s)	125	21,52	2,67	0,95	0,86	1,04	0,84	4,81	2,58

1. C = cápsula de reflectancia; 2. S = sonda de fibra óptica

Independientemente de que la evaluación de la precisión y fiabilidad de las ecuaciones obtenidas precisaría de una discusión más detallada, en términos de aspectos tales como su sensibilidad para la detección de muestras anómalas (químicas y espectrales), los resultados obtenidos, particularmente en los valores de los estadísticos ETVC, r^2 y CV, nos permiten realizar los siguientes comentarios:

- En todos los casos, los valores de r^2 obtenidos con las ecuaciones de queso homogenizado son superiores a 0,9. Shenk y Westerhaus (1996) indican, que las calibraciones con valores de r^2 mayores que 0,9 poseen una excelente capacidad para predicciones cuantitativas. Los valores de r^2 en queso intacto son en general inferiores a los obtenidos en queso homogenizado, pero aún siguen siendo elevados (0,8 y 0,9).
- Con respecto al valor del ETVC, en general resaltar la similitud de los valores obtenidos para dicho estadístico en las ecuaciones desarrolladas con los dos sistemas de análisis de queso homogenizado (cápsula y sonda) y para cada uno de los parámetros analíticos, esto es, grasa (0,57 *vs* 0,85), extracto seco (0,88 *vs* 0,96) y proteína (0,74 *vs* 0,72), lo que sin duda

resulta importante al evitar el tener que proceder al rellenado de cápsulas, reduciendo así el tiempo de análisis.

- Para los tres parámetros analíticos estudiados se observa un incremento en el valor del ETVC al analizar el queso en forma intacta y mediante sonda de fibra óptica. Pese a ello, los valores del estadístico RPD superan o son similares al valor de 3, recomendado por Williams y Sobering (1996) para considerar una ecuación de calibración como idónea para utilizar en condiciones reales de control de procesos.
- Finalmente, el valor del CV, estadístico útil para comparar la precisión de ecuaciones que difieren en el valor medio del constituyente, nos permite confirmar la similitud de la precisión de las ecuaciones obtenidas en queso homogenizado, la ligera inferioridad de las obtenidas en queso intacto y asimismo la mejor precisión de las ecuaciones de grasa y extracto seco que las de proteína, aspecto este que ya ha sido citado por otros autores (Rodríguez y col., 1995; Frankhuizen, 1992).
- Los coeficientes de variación en queso homogeneizado obtenidos para grasa y E. seco (1,87% y 1,49% respectivamente) son similares a los obtenidos por Pierce y Wehling (1994), quienes obtuvieron valores de 1,72% y 0,97% respectivamente analizando el queso mediante transmitancia.
- En el caso del análisis de queso intacto mediante sonda de fibra óptica (interactancia-reflectancia), los valores del CV obtenidos para grasa (5%) y E. seco (2,61%) son superiores a los obtenidos en 1994 por Pierce y Wehling (1,3% y 1,61%) y en 1995 por Rodríguez y col. (2,05% y 1,17%). Sin embargo, es necesario destacar que en el primer caso se utilizó una sonda de 5 x 5cm de ventana y en el segundo una cápsula de sólidos enteros con una ventana de 16,5 x 3,5cm aprox. En nuestro caso, utilizamos una sonda con una ventana pequeña (0,7cm ∅), debido a que analizamos quesos experimentales de tamaño reducido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Angulo C., Analla M., Jiménez I., Muñoz A., Alonso A. y Serradilla J.M., 1996. Near infrared analysis of cheese-making properties of goat's milk. En Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves. NIR Publications Chichester, GB.: 604-610.

Díaz E., Muñoz A., Alonso A. y Serradilla J.M., 1993. Near infrared calibration for goats' milk components protein, total casein, α_S-, β- and κ-casein, fat and lactose. J Near Infrared Spectrosc 1: 141-146.

Frankhuizen R., 1992. NIR analysis of dairy products. En Handbook of near-infrared analysis. Burns D.A. y Ciurczak E.W. ed. New York. Marcel Dekker, Inc.(cap. 22): 609-641.

Mark H. y Workman Y., 1.991. Statistics in Spectroscopy. Academic Press, Inc. NY.

Pierce M.M. y Wehling R.L., 1994. Comparison of sample handling and data treatment methods for determining moisture and fat in Cheddar cheese by near-infrared spectroscopy. J Agric Food Chem 42: 2830-2835.

Rodríguez-Otero J.L., Hermida M. y Cepeda A., 1995. Determination of Fat, Protein, and Total Solids in Cheese by Near-Infrared Reflectance Spectroscopy. J of AOAC International 78(3): 802-806.

Shenk J.S. y Westerhaus M.O., 1995. Analysis of Agricultural and Food Products by Near Infrared Reflectance Spectroscopy. Monograph. NIRSystems, Inc., 12101 Tech Road, Silver Spring, MD 20904, PN IS-0119.

Shenk J.S. y Westerhaus M.O., 1996. Calibration the ISI way. En Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves. Davies A.M.C. y Williams P.C. (Eds).NIR Publications. Chichester.UK pp:198-202.

Williams P.C. y Sobering D., 1996. How do we do it: a brief summary of the methods we use in developing near infrared calibrations En Near Infrared Spectroscopy: The Future Waves. Davies, A.M.C. y Williams, P.C. (Eds.). NIR Publications. Chichester. UK p. 185-188.