

Udjel suhe tvari u mliječnim proizvodima Uporedba dviju metoda

Mirjana Hruškar i Nada Vahčić

Stručni rad - Professional paper

UDK: 637.112

Sažetak

S obzirom da je udjel suhe tvari/vlage jedan od važnih čimbenika koji određuje kakvoću bilo kojega prehrambenog proizvoda tijekom berbe, skladištenja, prerade i distribucije, kao i kontrole gotovih proizvoda, njegovo određivanje mora biti brzo, točno i precizno. Standardna laboratorijska metoda određivanja suhe tvari/vlage sušenjem do konstantne mase bazira se na uklanjanju vode iz malih količina uzorka evaporacijom, a vaganjem uzorka prije i nakon sušenja dobiva se željena informacija, što traje relativno dugo. Za brzo određivanje vlage mnogih prehrambenih proizvoda razvijene su brojne druge metode, od kojih je jedna i sušenje mikrovalovima u različitim modelima sušnica. "Milestone" MSL-1200 Mega System korištena je u ovom istraživanju.

Cilj istraživanja bio je odrediti udjel suhe tvari standardnom metodom sušenja i metodom mikrovalnog sušenja u uzorcima pasteriziranog mlijeka i mliječnih proizvoda (fermentirani mliječni proizvodi, topljeni sirevi i sladoledi), dobivene rezultate statistički obraditi i interpretirati te utvrditi može li se metoda mikrovalnog sušenja koristiti kao relevantna.

Za procjenu valjanosti analitičkih metoda razmatrani su parametri: preciznost, uporedivost metode i točnost.

Izračunati statistički parametri pokazali su da nema statistički značajne razlike između dviju korištenih metoda s obzirom na udjel suhe tvari u svim istraživanim uzorcima (gledano u cjelini ili zasebno po skupinama mliječnih proizvoda), tj. metoda mikrovalnog sušenja može se koristiti kao brža, a istovremeno i precizna poput standardne metode.

Ključne riječi: mikrovalovi, suha tvar, uporedba metoda.

Uvod

S obzirom da je udjel suhe tvari/vlage jedan od važnih čimbenika koji određuje kakvoću bilo kojega prehrambenog proizvoda tijekom berbe, skladištenja, prerade i distribucije, kao i kontrole gotovih proizvoda, njegovo određivanje mora biti brzo, točno i precizno. Kod sušenja čvrstih tvari javljaju se dva mehanizma: prijenos topline prema vlažnom materijalu i prijenos tvari u okolinu koja ga neposredno okružuje. U svim konvencionalnim sušnicama toplina se prenosi na površinu materijala konvekcijom, kondukcijom, toplinskom

radijacijom, kombinacijom navedenih načina ili sva tri zajedno. Dok je materijal vlažan, učinkovito je sušenje na površini jer odnos topline isparavanja pri temperaturi mokrog termometra i specifične potrošnje topline u sušnici ostvaruje visoku vrijednost. Kada se stvori suhi površinski sloj, prijenos topline se mora ostvariti kroz sloj izolacijskih svojstava, a to direktno smanjuje i tok tvari koja difuzijom iz unutrašnjosti odlazi prema površini materijala. Grijanje i sušenje vlažnog materijala u ovisnosti su o udjelu vlage i raspodjeli te vlage u sloju, posebno kada su materijali koji se moraju sušiti dobri toplinski izolatori pa je voda jedina koja vodi toplinu (Owusu-Ansah, 1985.; Gardiol, 1985.). Stoga je osnovni nedostatak standardnih laboratorijskih metoda koje se zasnivaju na uklanjanju vode iz malih količina vlažnog uzorka evaporacijom to što proces dugo traje. S ciljem bržeg određivanja vlažnosti u prehrambenim proizvodima, razvijene su brojne metode među kojima je i sušenje mikrovalovima u različitim modelima sušnica (Baranov, 1989.; Shivhare, 1991.; Oomah, 1992.; Doscher, 1994.).

Materijal i metode

U ovom istraživanju korištena je mikrovalna sušnica "Milestone" MSL - 1200 Mega System. Cilj istraživanja bio je određivanje udjela suhe tvari standardnom metodom sušenja (AOAC, 1995.; IDF, 1982.) i metodom mikrovalnog sušenja (MLS-1200, 1995.) u pasteriziranom mlijeku i mliječnim proizvodima (fermentirana mlijeka, topljeni sirevi i sladoledi). Da bi se utvrdila relevantnost metode mikrovalnog sušenja, dobiveni rezultati obiju metoda statistički su obrađeni i interpretirani (Ezekiel, 1959.; James, 1995.; Statsoft 5.1, 1995.). Za procjenu valjanosti analitičkih metoda promatrani su parametri: preciznost, uporedivost i točnost. Preciznost je izražena varijancom, standardnom devijacijom, standardnom pogreškom prosjeka i koeficijentom varijabilnosti. Uporedivost metoda određena je provođenjem F-testa, a za uporedbu relativne točnosti dviju metoda korišten je Student-ov t-test.

Rezultati i rasprava

Rezultati rada prikazani su u tablici 1.

Preciznost se može definirati kao slaganje ponovljenih mjerenja na koju utječu uglavnom slučajne pogreške analitičke metode. Može se dobiti izračunavanjem **varijance** koja mjeri razliku između svake pojedine vrijednosti i aritmetičke sredine pa je osnova važnih mjera disperzije uključujući standardnu devijaciju i F test. Izračunavanje **standardne devijacije** daje mjeru raspona niza rezultata i predstavlja varijacije između ponovljenih mjerenja. Važno je znati udaljenost srednje vrijednosti niza od nepoznatog prosjeka cijele populacije, a ne samo raspon rezultata pa se često računa i **standardna pogreška prosjeka**

Tablica 1: Udjel suhe tvari (%) u svim istraživanim uzorcima određen dvjema metodama
 Table 1: Total solid content (%) in all investigated samples determined by two methods

Pasterizirano mlijeko Pasteurized milk		Fermentirana mlijeka Fermented milks		Topljeni sirevi Processed cheeses		Sladoledi Ice creams	
metoda x	metoda y	metoda x	metoda y	metoda x	metoda y	metoda x	metoda y
11,97	12,30	11,78	12,12	38,32	38,79	38,76	38,24
11,89	12,12	11,71	12,09	41,03	41,04	36,28	36,60
11,92	12,18	11,90	12,14	44,38	44,64	32,14	32,97
11,95	12,27	12,04	12,31	32,76	34,14	34,46	33,80
11,88	12,10	12,11	12,32	39,56	40,63	36,11	35,68
11,95	12,25	12,17	12,35	48,65	49,78	41,64	42,90
11,92	12,20	12,20	12,36	46,36	47,57	35,77	35,01
11,91	12,23	12,29	12,43	39,19	40,18	37,63	36,65
11,93	12,20	12,20	12,36	38,32	38,61	38,58	39,19
12,01	12,35	12,27	12,42	43,50	41,15	39,11	39,71
11,84	12,00	12,46	12,52	39,68	40,54	35,87	38,81
11,90	12,15	12,45	12,54	40,05	40,14	36,68	37,70
11,79	12,07	12,45	12,58	46,26	46,94	39,43	39,13
11,90	12,17	12,23	12,53	50,44	49,39	39,82	41,07
11,88	12,12	12,74	12,79	39,76	40,36	43,87	42,31
11,95	12,27	12,84	12,84	45,72	45,10	37,42	36,16
11,97	12,33	12,38	12,66	43,18	42,43	41,15	40,66
11,91	12,19	12,48	12,61	50,56	51,65	35,90	36,27
11,85	12,05	12,43	12,69	46,90	48,13	35,52	35,48
11,92	12,20	12,53	12,78	44,66	45,37	40,08	40,49
11,88	12,10	12,32	12,59	46,90	48,13	41,57	39,59
11,91	12,21	12,87	12,88	50,50	49,72	40,03	41,75
11,99	12,37	12,45	12,67	46,97	47,26	36,89	37,09
11,94	12,22	12,58	12,74	51,68	53,99	46,04	46,14
11,90	12,15	12,26	12,55	46,96	45,66	44,97	45,08
11,89	12,15	12,32	12,58	52,21	50,77	35,49	34,15
11,83	12,03	12,32	12,59	50,15	52,11	36,33	35,58
11,91	12,20	12,12	12,37	48,60	50,57	37,61	37,13
11,96	12,35	12,28	12,57	47,46	50,09	38,59	38,48
11,90	12,18	12,25	12,55	50,72	51,54	24,54	22,57

Legenda: metoda x = udjel suhe tvari (%) određen sušenjem u zračnoj sušnici do konstantne mase

metoda y = udjel suhe tvari (%) određen sušenjem u mikrovalnoj sušnici

Tablica 2: Statistička analiza podataka tablice 1.

Table 2: Statistical analysis of results from table 1.

Parametri parameters	pasterizirano mlijeko pasteurized milk		fermentirana mlijeka fermented milks		topljeni sirevi processed cheeses		Sladoledi ice creams	
	metoda x	metoda y	metoda x	metoda y	metoda x	metoda y	metoda x	metoda y
n	30	30	30	30	30	30	30	30
Σx	357,35	363,75	369,43	375,53	1351,43	1366,42	1138,82	1136,39
\bar{x}	11,91	12,13	12,31	12,52	45,05	45,55	37,96	37,88
Σx^2	4256,70	4410,58	4551,33	4701,98	61581,03	62978,39	43695,98	43584,68
σ	0,0476	0,0611	0,2657	0,2047	4,9210	5,0569	4,0070	4,3096
σ^2	0,0023	0,0037	0,0706	0,0419	24,2161	25,5724	16,0557	18,5725
SEM	0,0087	0,0111	0,04851	0,0374	0,8984	0,9233	0,7316	0,7868
C.V.	0,3994	0,5034	2,1583	1,6354	10,9234	11,1019	10,5556	11,3770
St. sl.	29	29	29	29	29	29	29	29
$F_{\text{tablični}}$	$F_{0,05} (29/29) = 1,85$		$F_{0,05} (29/29) = 1,85$		$F_{0,05} (29/29) = 1,85$		$F_{0,05} (29/29) = 1,85$	
F - test	1,6482		1,6839		1,0276		1,1568	
$t_{\text{tablični}}$	$t_{0,05} (58) = 1,96$		$t_{0,05} (58) = 1,96$		$t_{0,05} (58) = 1,96$		$t_{0,05} (58) = 1,96$	
t - test	- 15,0951		- 3,3202		- 0,3879		0,0754	
SQ_x	0,0659		2,0468		702,2618		465,6136	
SQ_y	0,1082		1,2157		741,6008		538,6056	
SP_{xy}	0,0798		1,4944		702,6273		484,7980	
SQ_{rr}	0,0972		1,0905		702,9839		504,7784	
SQ_{or}	0,0110		0,1253		38,6169		33,8253	
s^2	0,00039		0,0045		1,3792		1,2080	
s	0,0198		0,0669		1,1744		1,0991	
a	- 2,3705		3,5300		0,4767		- 1,6452	
b	1,2169		0,7299		1,0005		1,0412	
r	0,9479		0,9471		0,9736		0,9681	
R^2	0,8985		0,8970		0,9479		0,9372	

Legenda uz tablicu 2.

n	broj uzoraka (podataka)
Σx	suma podataka
\bar{x}	prosječna vrijednost (aritmetička sredina)
Σx^2	suma kvadrata podataka
σ	standardna devijacija
SEM	standardna pogreška prosjeka
C.V.	koeficijent varijabilnosti
St. sl.	stupnjevi slobode
SQ_x	suma podataka za metodu x

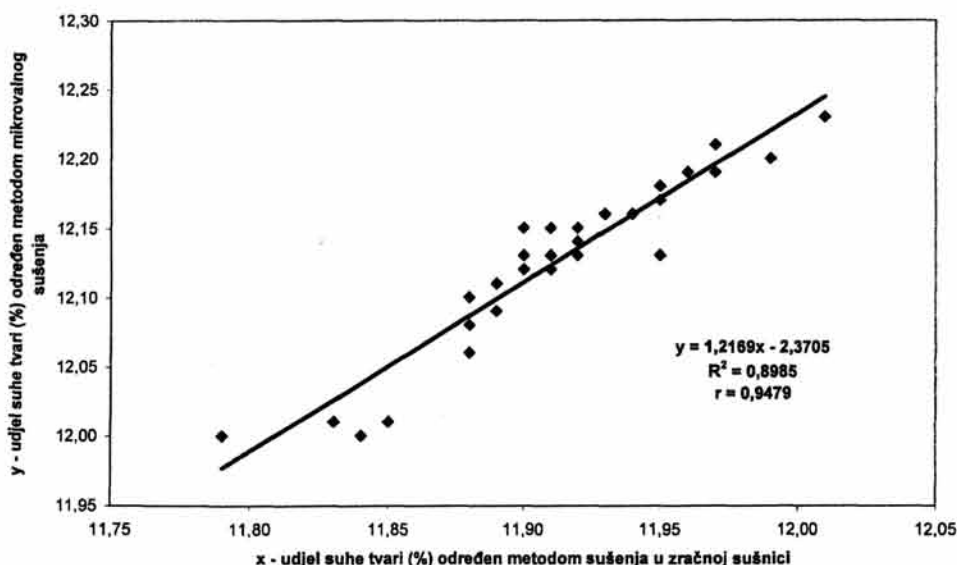
SQ_y	suma podataka za metodu y
SQ_{xy}	suma produkta
SQ_{rr}	suma kvadrata radi regresije
SQ_{or}	suma kvadrata oko regresije
s^2	varijanca oko regresije
s	standardna devijacija regresije
a	odsječak na ordinati
b	koeficijent smjera pravca
r	koeficijent korelacije
R^2	koeficijent determinacije

(SEM). Četvrta mjera preciznosti je **koeficijent varijabilnosti (CV)** koji se često izražava kao postotak standardne devijacije srednje vrijednosti. On daje mjeru varijacije koja se zbiva oko srednje vrijednosti, a veća točnost mjerenja predstavljena je manjim vrijednostima CV. Standardna devijacija, varijanca i koeficijent varijabilnosti kao parametri disperzije raspodjele rezultata trebaju biti što manji. Dobivene vrijednosti u ovom istraživanju upravo su takve (tablica 2).

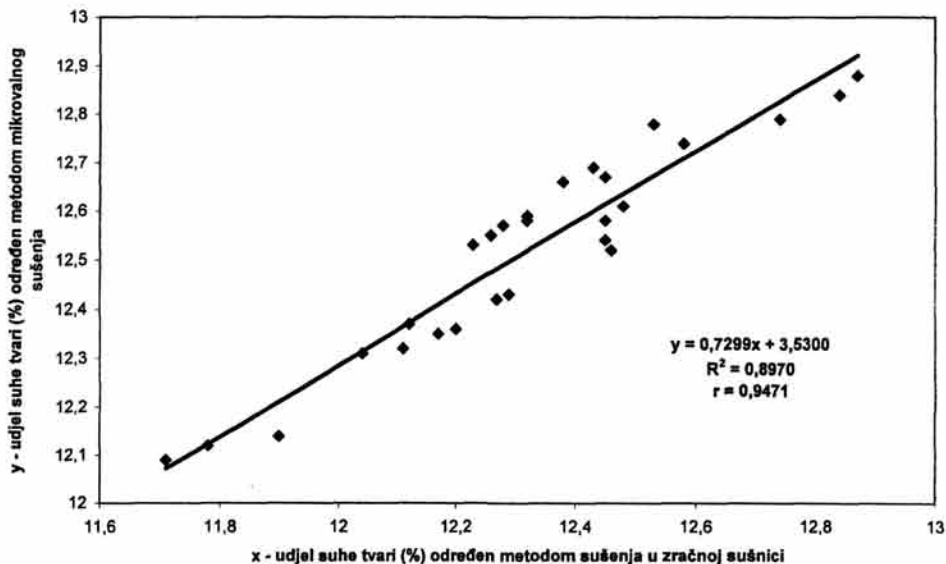
Uporedivost se može opisati kao uporedba preciznosti između dvije metode ili dva laboratorija ili dva analitičara. Statistički se može odrediti pomoću F testa koji upoređuje varijance niza podataka. Budući da su sve izračunate vrijednosti F testa manje od graničnih F vrijednosti očitanih iz statističkih tablica na 95 %-tnoj razini vjerojatnosti za određene stupnjeve slobode može se zaključiti da ne postoji statistički značajna razlika između pojedinih varijanci odnosno između dvije metode gledano na sve četiri vrste analiziranih uzoraka (tablica 2).

Kako bi se uporedila relativna točnost dviju metoda ili postojanje značajnih razlika među njima primijenjen je t-test. On upoređuje srednje vrijednosti ponovljenih mjerenja dobivenih pomoću dviju metoda pa je osnova za pretpostavku ili nul hipotezu da ne postoji značajna razlika između srednjih vrijednosti dva niza podataka. Ako za određeni stupanj slobode t vrijednost prelazi graničnu vrijednost tada nul hipoteza mora biti odbijena, odnosno postoji značajna razlika između metoda. Budući da su sve četiri izračunate t vrijednosti

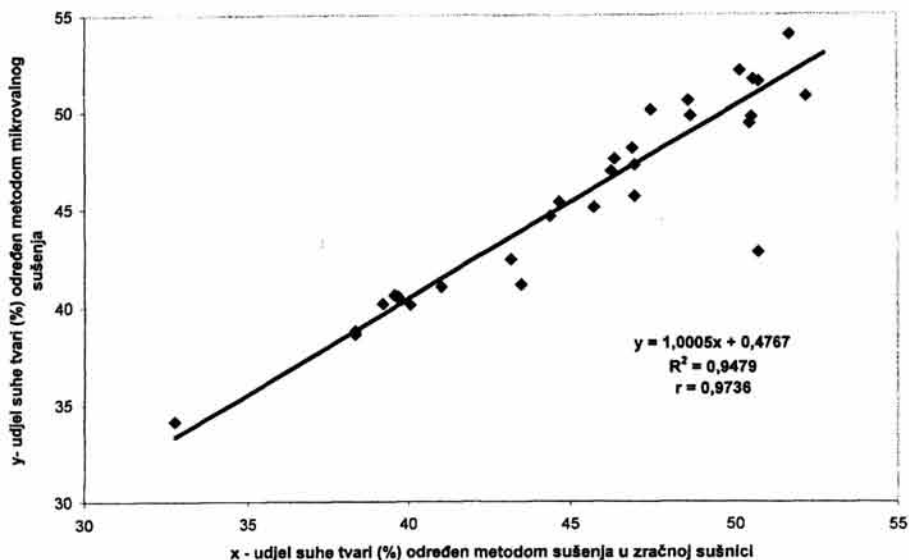
Slika 1: Kvantitativna povezanost dviju metoda za uzorke pasteriziranog svježeg mlijeka
Figure 1: Regression line for the group of pasteurized milk samples



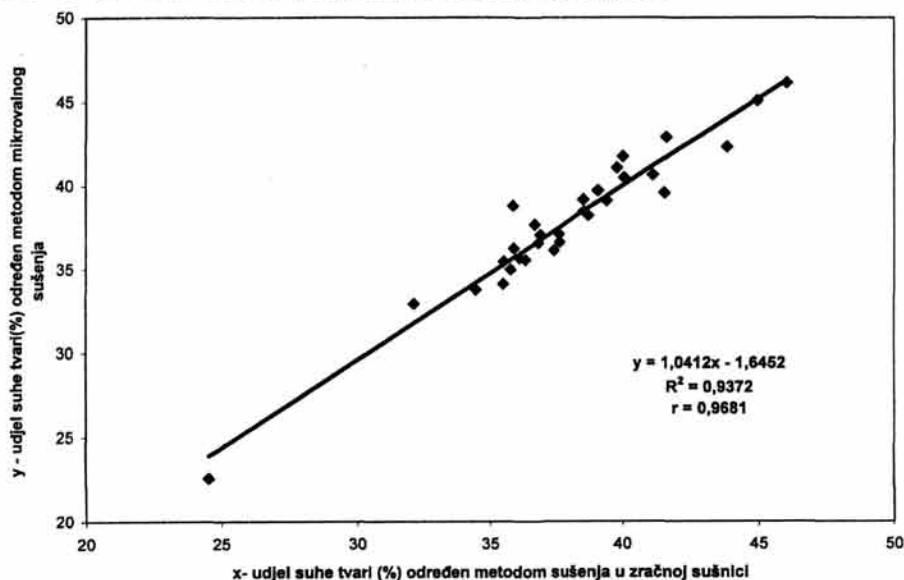
Slika 2: Kvantitativna povezanost dviju metoda za uzorke fermentiranih mlijeka
 Figure 2: Regression line for the group of fermented milk samples



Slika 3: Kvantitativna povezanost dviju metoda za uzorke topljenih sireva
 Figure 3: Regression line for the group of processed cheese samples



Slika 4: Kvantitativna povezanost dviju metoda za uzorke sladoleda
 Figure 4: Regression line for the group of ice cream samples



manje od očitanih graničnih t vrijednosti može se zaključiti da ne postoji statistički značajna razlika između metoda, tj. sva četiri tipa analiziranih uzoraka imaju sličan stupanj točnosti (tablica 2).

Uvid u kvalitativnu povezanost između dviju metoda dobiven je izračunavanjem koeficijenta korelacije (r) koji su u rasponu od 0,9471 do 0,9736 - ovisno o vrsti analiziranih uzoraka - što ukazuje na visoku povezanost podataka, tj. metoda. Uvid u kvantitativnu povezanost rezultata dviju metoda dobiven je izračunavanjem jednadžbi prvoga reda, u kojoj nezavisna varijabla označava vrijednosti udjela suhe tvari određene metodom sušenja u zračnoj sušnici, a zavisna varijabla označava rezultate dobivene metodom mikrovalnog sušenja (slike 1-4).

Zaključci

Iz dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

1) Ne postoji statistički značajna razlika između varijanci, odnosno između metoda, tj. one imaju sličan stupanj točnosti što je i potvrđeno F-testom i t-testom.

2) Utvrđena je kvalitativna i kvantitativna povezanost rezultata dviju metoda i izražena je jednadžbama regresije prvog reda i visokim stupnjem korelacije.

Metoda mikrovalnog sušenja se može preporučiti za korištenje, budući da se statistički značajno ne razlikuje od standardne metode sušenja u zračnoj sušnici.

TOTAL SOLID CONTENT IN MILK PRODUCTS COMPARISON OF TWO METHODS

Summary

Considering that total solid/moisture is an important part in determining the quality of any food during harvesting, storage, processing or distribution, as well as final product control, it is essential to perform these analysis quickly and accurately.

Standard procedures for determining total solid/moisture by drying until constant mass is achieved are based on removing water from small quantities of samples using evaporation techniques, and final results are obtained by weighing the sample before and after drying, which is time consuming method. For a rapid moisture determination in food products many other methods have been developed the one of which is the method of microwave drying using various models of microwave dryers, like "Milestone MLS - 1200 Mega Systems" used in this research.

The aim of this work was to determine the total solid content, using two methods, in numerous samples of pasteurized milk and milk products (milk, fermented milks, processed cheeses and ice creams). The obtained results are statistically evaluated in order to find out wheather the microwave drying method could be used as relevant method.

The assessment of analytical methods, was judged according to precision, reproducibility and accuracy.

Statistical analysis showed that there was no significant difference between there two methods. It is suggested that the microwave method can be used as faster, precise and accurate method as a standard method.

Key words: microwaves, total solid, comparison of methods.

Literatura

Baranov, B.A., Sagalović, V.P. (1989.): Pischevaya Tekhnologiya No. 1, 111-114.

Doscher, C., Gahlert, W. (1994.): Zuckerind. 119, 375-379.

Ezekiel, M., Fox, W. (1959.): Methods of correlation and regression analysis. 3rd Ed., John Wiley and Sons, Inc., New York, 55-68.

Gardiol, F. (1985.): Introduction to Microwaves. Artech House, Inc., Washington.

IDF Standard 21 A (1982.): Determination of the total solids content.

James, C.S. (1995.): Analytical Chemistry of Foods. Blackie Academic & Professional, London, 8-12.

MLS-1200 Mega (1995.): Operator Manual, Milestone S.r.l., Sorisole.

Official Methods of Analysis of AOAC International (1995.) 16th Ed., Vol.2., Ch.33, Arlington, 10,58,72.

Oomah, B.D., Mazza, G. (1992.): Lebens.-Wiss. u-Technol. 25, 523-532.

Owusu-Ansah, Y.J. (1985.): Advances in Microwave Drying of Foods and Food Ingredients. Artech House, Inc., Dedham.

Shivhare, U.S., Raghavan, G.S.V., Bosisio, R. (1991.): J. of Microwave Power and Electromagnetic Energy 26, 38-44.

Statsoft. Inc. Version 5.1 (1995.) Tulsa OK.

Adrese autora - Author's addresses:

Mr.sc. Mirjana Hruškar, asis.

Dr.sc. Nada Vahčić, doc.

Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Sveučilišta u Zagrebu

Primljeno - Received: 1. 3. 1999.

Prihvaćeno - Accepted: 30. 3. 1999.