

Przewidywanie procentowej zawartości etanolu w wódkach na podstawie widm w zakresie bliskiej podczerwieni

Krzysztof Wójcicki*

Celem analiz było oznaczenie procentowej zawartości alkoholu etylowego w polskich wódkach przy wykorzystaniu widm w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) wraz z chemometryczną analizą danych. Opracowany model regresji PLS1 charakteryzował się niskim błędem RMSECV (0,47%) oraz wysoką wartością RPD (10,1) co świadczy o bardzo dobrej zdolności przewidywania. Otrzymane wyniki wskazują, że widma w zakresie NIR wraz z chemometryczną analizą danych mogą być wykorzystywane do oznaczania procentowej zawartości etanolu w wódkach.

Wprowadzenie

Unijne Rozporządzenie z dnia 15 stycznia 2008 roku, które obowiązuje również w Polsce, ściśle definiuje pojęcie wódki. Według tego rozporządzenia aby móc legalnie nazywać napój alkoholowy wódką musi on zawierać minimum 37,5% alkoholu [1]. Według doniesień literaturowych napoje alkoholowe w tym również wódki bywają przedmiotem zafałszowań przez nieuczciwych producentów [2, 3]. W związku z tym poszukiwane są metody pozwalające na szybkie i skuteczne wykrycie produktu niezgodnego z wymaganiami jakościowymi. W tym celu coraz częściej wykorzystuje się metody spektroskopowe w zakresie bliskiej (NIR) i podstawowej podczerwieni (MIR), w zakresie widzialnym (Vis) oraz metody fluorescencyjne [4, 5, 6]. Celem pracy było oznaczenie procentowej zawartości alko-

holu etylowego w polskich wódkach przy wykorzystaniu widm w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) wraz z chemometryczną analizą danych.

Eksperyment

Materiał badań

Jako materiał badawczy wykorzystano dziesięć wódek komercyjnych zakupionych na terenie Poznania. Do budowy modelu kalibracyjnego wykorzystano mieszaniny czystego etanolu (99,8%) z wodą. Stężenia etanolu w mieszaninach wynosiły od 35% do 50% w odstępach co 1%.

Pomiar widm

Pomiar widm w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR) wykonano na spektrofotometrze MPA\FT-NIR firmy Bruker, w świetle przechodzącym (badane wódki umieszczone były w szklanych kuwetach o długości drogi optycznej 2 mm). Widma mierzono w zakresie 12500 – 4000 cm^{-1} ,

pomiary wykonywane były w temperaturze 30°C. Każde widmo stanowiło średnią 16 interferogramów. Rozdzielczość wynosiła 4 cm^{-1} .

Metody analizy widm

W pierwszym etapie analizy z zastosowaniem metod spektroskopowych dokonuje się identyfikacji pochodzenia poszczególnych pasm w widmach oraz określenia podobieństw i różnic w widmach badanych próbek.

Do analizy ilościowej zastosowana została metoda regresji. Celem tej metody jest uzyskanie modelu kalibracyjnego, który umożliwi korelację informacji zawartych w widmach oraz jednej lub kilku właściwości próbki. Do analizy wykorzystano metodę regresji cząstkowych najmniejszych kwadratów (PLS), w której zbiór zmiennych niezależnych X stanowiły widma, zaś zbiór zmiennych zależnych Y stanowiła procentowa zawar-

tość etanolu w mieszaninach. Walidację otrzymanego modelu kalibracyjnego przeprowadzono, wykorzystując średni kwadratowy błąd walidacji krzyżowej (RMSECV) oraz obliczając wartość RPD (ang. Ratio of Performance to Deviation). Wartości RPD < 3 wskazują na słabą jakość modelu kalibracyjnych, RPD > 3 wskazują, że model może być wykorzystany do badań przesiewowych (screening), RPD > 8 wskazują na bardzo dobrą zdolność przewidywania modelu [7].

Analiza wyników

Charakterystyka widm

W widmach wódki obserwuje się intensywne pasma pochodzące od wody, która stanowi główny składnik wódki. Pasma te występują przy liczbach falowych 8449, 6900 i 4900 cm^{-1} i są wynikiem drgań kombinacyjnych i nadtonów drgań normalnych cząsteczki wody – zginających, symetrycznych rozciągających



oraz asymetrycznych. W zakresie 6000-5500 cm^{-1} widoczne są drgania grupy $\nu(\text{CH})$ i $\nu(\text{CH}) + \delta(\text{CH})$ pochodzące odpowiednio od nadtonów i drgań rozciągających [8], rysunek 1. W widmach występują ponadto pasma charakterystyczne dla etanolu, jednakże o znacznie mniejszej intensywności.

Model regresji PLS

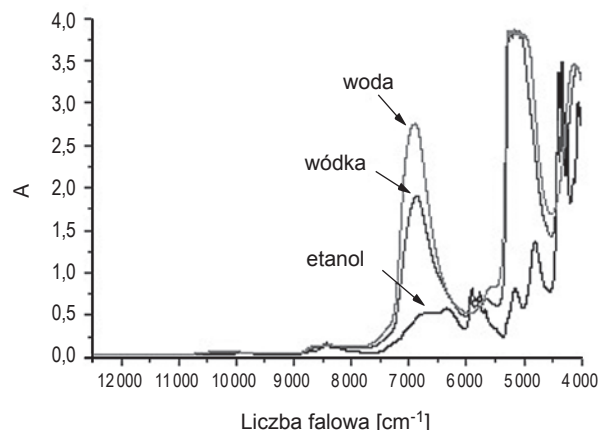
W celu zbadania możliwości określenia stężenia procentowego alkoholu etylowego w wódkach na podstawie zmierzonych widm, przeprowadzono analizę regresji PLS. Do analizy wykorzystano widma zmierzone w całym zakresie spektralnym (12500-4000 cm^{-1}) względem wody w wiązce odnośnikowej. Wyniki przeprowadzonej ana-

lizy regresji przedstawiono w tabeli 1. Otrzymany model charakteryzował się dobrą korelacją widm i procentowej zawartości etanolu. Otrzymana wartość RPD na poziomie 10,1 świadczy o bardzo dobrej zdolności przewidywania.

Przewidywanie procentowej zawartości etanolu w wódkach

Opracowany model kalibracyjny wykorzystany został do przewidywania procentowej zawartości alkoholu w wybranych wódkach zakupionych na terenie Poznania. Rezultaty z szacowania przedstawiono w tabeli 2.

Uzyskane wyniki świadczą o dobrej dokładności modelu. Deklarowane przez producentów stężenie procentowe alkoholu odpowiadało wartości



Rys. 1. Widmo absorpcji etanolu (99,8%), wódki (40%) i wody w zakresie NIR mierzone względem powietrza, kolumna 2 mm. Na podstawie badań własnych

przewidywanej (odchylenie na poziomie około 1%).

Wnioski

W widmach wódki w zakresie bliskiej podczerwieni widocz-

ne są pasma pochodzące od wody oraz alkoholu etylowego. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że widma w zakresie NIR wraz z chemometryczną



Zostań członkiem

Klubu

Polskich Laboratoriów Badawczych

www.pollab.pl

Tabela 1. Wyniki analizy regresji PLS1 w zakresie bliskiej podczerwieni (NIR)

Model	Zakres [cm ⁻¹]	Liczba widm	Liczba zmiennych	R ²	RMSECV [%]	RPD
PLS	12500-4000	16	1	0,99	0,47	10,1

Źródło: opracowanie własne

Tabela 2. Wyniki oznaczeń zawartości etanolu w wódkach na podstawie modelu kalibracyjnego PLS1

Wódka	Zawartość etanolu podana na etykiecie [%]	PLS	
		Przewidywana zawartość etanolu [%]	Odchylenie [%]
1	40	39,5	0,9
2	40	39,7	1,0
3	40	39,1	1,0
4	40	39,5	0,9
5	40	39,5	1,0
6	40	39,2	0,9
7	40	39,4	0,9
8	40	39,5	0,9
9	40	39,7	0,8
10	40	39,4	1,2

Źródło: opracowanie własne

analizą danych mogą być wykorzystywane do oznaczania procentowej zawartości alkoholu etylowego w wódkach.

Literatura

[1] Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady WE nr 110/2008.
 [2] Targoński Z., Stój A., 2005,

Zafałszowania żywności i metody ich wykrywania, Żywność. Nauka. Technologia. Jakość 4 (45), 30-40.
 [3] Śmiechowska M., 2013, Autentyczność jako kryterium zapewnienia jakości żywności, Annales Academiae Medicae Gedanensis, 43, 175-181.
 [4] Pontes M.J.C., Santos S.R.B., Araujo M.C.U., Almeida L.F., Lima R.A.C., Gaiao E.N., Souto U.T.C.P., 2006, Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry, Food Research International, 39, 18-189.
 [5] Tothova J., Ziak L., Sadecka J., 2008, Characterization and Classification of Distilled Drinks Using Total Luminescence and Synchronous Fluorescence Spec-

troscopy, Acta Chimica Slovaca, Vol.1, No. 1, 2008, 265 -275.
 [6] Sujka K., Koczko P., 2012, Zastosowanie spektroskopii FT-IR do oceny zawartości alkoholu etylowego w komercyjnych wódkach, Zeszyty problemowe postępów nauk rolniczych, 571, 107-114.
 [7] Huang Y., Rogers T.M., Wenz M. A., Cavinato A. G., Mayes D. M., Bledsoe G. E. & Rasco B. A., 2001, Detection of Sodium Chloride in Cured Salmon Roe by SW-NIR Spectroscopy, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 4161-4167.
 [8] Kolomites O.A., Lachenmeier D.W., Hoffman U., Siesler H.W., 2010, Quantitative determination of quality parameters and authentication of vodka using near infrared spectroscopy, Journal of Near Infrared Spectroscopy, 18, 59-67.

* Uniwersytet Ekonomiczny, Wydział Towaroznawstwa, Katedra Technologii i Analizy Instrumentalnej, Poznań

BazTech – kopalnia wiedzy

Baza danych o zawartości polskich czasopism technicznych BazTech jest bibliograficzno-abstraktową bazą danych rejestrującą od 1998 r. artykuły z 645 polskich czasopism z zakresu nauk technicznych, ścisłych i ochrony środowiska. BazTech rozwija się w kierunku pełnotekstowej bazy cytowań. Do opisów artykułów dodawane są bibliografie załącznikowe (od 2006 r.), a na podstawie odrębnych umów z wydawcami rekordy uzupełniane są o pełne teksty artykułów. Tymi działaniami baza wpisuje się w ruch otwartej nauki.

W bazie zamieszczone są również artykuły z archiwalnych numerów LAB.
 Szukaj pod adresem: yadda.icm.edu.pl/baztech/

