

STANISŁAW POPEK

WYKORZYSTANIE ANALIZY REGRESJI DO SZACOWANIA ZAWARTOŚCI ZWIĄZKÓW MINERALNYCH OKREŚLANYCH JAKO ZAWARTOŚĆ POPIOŁU OGÓLNEGO W PSZCZELICH MIODACH ODMIANOWYCH

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowej metody szacowania zawartości związków mineralnych określanych jako zawartość popiołu ogólnego w wybranych pszczelich miodach odmianowych, w oparciu o wyznaczone modele regresji wielokrotnej. Analiza statystyczna uzyskanych wyników dowiodła, że zaproponowana metoda, oparta o modele regresji wielokrotnej, charakteryzuje się odpowiednią dokładnością i precyzją, co pozwala na zastosowanie jej w miejsce dotychczasowej metody oznaczania tego parametru, której podstawą jest mineralizacja próbki.

Wstęp

Oznaczanie zawartości substancji mineralnych w artykułach żywnościowych sprowadza się zwykle do spalania produktu w określonych warunkach. W wyniku tego procesu otrzymuje się popiół, który stanowi całkowitą ilość związków mineralnych, pozostałych po utlenieniu substancji organicznych w produkcie żywnościowym oraz pochodzących z substancji mineralnych naturalnie występujących w badanym produkcie [7].

Celem niniejszej pracy było opracowanie nowej, pośredniej metody oznaczania zawartości związków mineralnych wyrażonych jako zawartość popiołu ogólnego w pszczelich miodach odmianowych, w oparciu o modele regresji wielokrotnej, charakteryzującej się dużo mniejszą czaso- i energochłonnością od metody tradycyjnej, której podstawą jest mineralizacja próbki. Skrócenie czasu oznaczenia oraz dogodna metodologia może doprowadzić do włączenia tego oznaczenia do programu rutynowej kontroli

jakości miodów odmianowych i umożliwić tym samym skuteczniejszą kontrolę jakości tych produktów.

Materiał i metody badań

Materiał doświadczalny stanowiły próbki miodów pochodzące ze zbiorów w latach 1997 i 1998. Ogółem badaniom poddano 18 próbek miodu niestandardyzowanego, należącego do typu nektarowo-spadziowego i spadziowego. Miody pochodziły głównie z terenu Polski południowej i środkowej. Próbki miodów znajdowały się w opakowaniach jednostkowych, które stanowiły słoiki szklane o pojemności 0,25 dm³ i 0,5 dm³ z zamknięciem typu „Twist off”. Próbki przechowywano do momentu rozpoczęcia badań w szczelnie zamkniętych opakowaniach, w temperaturze 16–20°C.

Na materiale doświadczalnym wykonano następujące oznaczenia:

- zawartość popiołu ogólnego [7],
- przewodność elektryczną właściwą [10],
- lepkość dynamiczną [8, 9],
- kwasowość ogólną [10].

Analizę regresji wielokrotnej przeprowadzono korzystając z pakietu Multiple Regression programu Statistica.

Wyniki i dyskusja

Średnie wyniki analizowanych fizykochemicznych parametrów jakości miodów obu badanych typów przedstawiono w tab. 1.

Tabela 1

Średnie wyniki fizykochemicznych parametrów jakości miodów badanych typów.
Average results of physicochemical parameters of bee honey quality.

Typ miodu Type of honey	Popiół ogólny (%) Ash	Przewodność elektr. właściwa (S·cm ⁻¹ ·10 ⁻⁴) Electric conductivity	Kwasowość ogólna (°) Acidity	Lepkość dynamiczna (mPa·s) Viscosity
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	0,5875	9,38	1,70	1,525
Spadziowy Honeydew	0,5609	9,97	3,53	1,587

Źródło: badania własne

Średnia zawartość substancji mineralnych, określanych jako zawartość popiołu ogólnego wynosiła 0,5875% w miodzie nektarowo-spadziowym oraz 0,5609% w miodzie spadziowym. W dostępnych publikacjach autorzy przedstawiają zawartość popiołu ogólnego, w miodach badanych typów, kształtującą się na podobnym poziomie [1, 5, 13].

Analiza średnich wartości przewodności elektrycznej właściwej badanych typów miodu pozwala stwierdzić, że parametr ten osiągnął wartość $9,3800 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}$ w miodach nektarowo-spadziowych i $9,9720 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}$ w miodach spadziowych. Otrzymane wyniki zgodne są z wymaganiami PN-88/A-77626 [10], która określa, że przewodność elektryczna właściwa powinna być nie niższa niż $2,0 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot 10^{-4}$. W przeważającej liczbie prac [1, 5, 6, 14], w których badano przewodność elektryczną właściwą, wyniki zbliżone są do rezultatów uzyskanych we wcześniejszych badaniach autora [11, 12], a także w niniejszej pracy, przy czym przeważa pogląd, że miody spadziowe charakteryzują się najwyższą przewodnością elektryczną właściwą.

Wyniki oznaczania kwasowości ogólnej (wyrażone w stopniach kwasowości) badanych próbek miodów wynosiły średnio: $1,70^\circ$ w miodzie nektarowo-spadziowym i $3,53^\circ$ w miodzie spadziowym. Rybak [13] w swoich badaniach uzyskała nieco niższe wartości kwasowości ogólnej miodów należących do badanych typów, przy czym wyniki podała wyrażone w mVal/kg.

Uzyskane w niniejszej pracy średnie wartości lepkości dynamicznej 20% roztworów badanych próbek miodu w temperaturze 20°C kształtowały się na bardzo zbliżonym poziomie i wynosiły średnio $1,5252 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ w przypadku miodów nektarowo-spadziowych oraz $1,587 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ dla miodów spadziowych. Lepkość dynamiczna miodów była przedmiotem bardzo nielicznych publikacji. W dostępnej literaturze przedmiotu podawany jest przedział od $2,652 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ do $2,914 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ dla wszystkich typów i odmian miodów. Wyniki te są znacznie wyższe od otrzymanych w niniejszej pracy, przy czym nie ma tam informacji dotyczących metodyki oraz warunków oznaczenia, co dyskusję wyników czyni niemożliwą [3].

Celem przeprowadzonej analizy regresji wielokrotnej było wskazanie tych spośród zmierzonych parametrów jakości, które w istotny sposób oddziałują na poziom zmiennej zależnej (zawartość popiołu) oraz wyznaczenie odpowiedniego równania regresji wielokrotnej w postaci [2]:

$$Y = a + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k$$

gdzie:

- a – wyraz wolny,
- $b_{1\dots k}$ – współczynniki regresji,
- $x_{1\dots k}$ – zmienne niezależne,
- k – liczba przyjętych w modelu zmiennych niezależnych.

Wartość wyrazu wolnego i współczynników regresji oraz liczbę zmiennych niezależnych wyznaczono metodą Forward stepwise. W metodzie tej, w każdym następnym kroku analizy, do modelu wprowadza się kolejną zmienną niezależną (z wytypowanego wcześniej pakietu, przy czym w niniejszej pracy pakiet stanowiły parametry fizykochemiczne, których oznaczenie nie wymagało skomplikowanych czynności laboratoryjnych oraz odznaczały się niską czasochłonnością), aż do momentu, gdy model uwzględni wszystkie istotne zmienne, a pominięte, których oddziaływanie na poziom zmiennej Y jest nieistotne. Warunkiem wprowadzenia zmiennej do modelu jest, by wartość jej współczynnika regresji różniła się statystycznie istotnie od wartości 0 (program kontroluje to testem t-Studenta przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$).

Proponowane modele regresji wielokrotnej przedstawiono w tab. 2., zaś porównywane wyniki zawartości związków mineralnych określanych jako zawartość popiołu ogólnego w tab. 3.

Tabela 2

Proponowane modele regresji wielokrotnej badanych typów miodu oraz wartości współczynników korelacji.

Proposed regression models of bee honey and correlation coefficient.

Typ miodu Type of honey	Równanie regresji wielokrotnej Regression	R Correlation coef.
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	$Y = -6,8968 + 0,3294 \cdot \chi - 0,4312 \cdot k_o + 3,3661 \cdot v$	0,99
Spadziowy Honeydew	$Y = -1,7850 + 0,1570 \cdot \chi - 0,0457 \cdot k_o + 0,5932 \cdot v$	0,95

gdzie: Y – zawartość popiołu ogólnego (total ash); (%)

χ - przewodność elektryczna właściwa (electric conductivity); ($S \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-4}$)

k_o - kwasowość ogólna (acidity); ($^{\circ}$)

v – lepkość dynamiczna (viscosity); (mPa·s).

Źródło: badania własne.

Analizując wagę poszczególnych zmiennych niezależnych można stwierdzić, że jeśli wartość przewodności elektrycznej właściwej zmieni się o $1 S \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-4}$, to należy spodziewać się wzrostu zawartości popiołu ogólnego o 0,3294% w przypadku miodów nektarowo-spadziowych oraz o 0,1570% w przypadku miodów spadziowych, przy założeniu, że pozostałe zmienne niezależne są stałe. Z kolei, jeśli wartość lepkości dynamicznej zmieni się o 1 mPa·s, wówczas można spodziewać się wzrostu zawartości popiołu ogólnego o 3,3661% (miody nektarowo-spadziowe) i 0,5932% (miody spadziowe); natomiast jeśli wartość kwasowości ogólnej zmieni się o 1° można spodziewać się spadku zawartości popiołu ogólnego o 0,4312% – miody nektarowo-spadziowe

i 0,0457% – miody spadziowe, przy zachowaniu powyższego założenia dotyczącego pozostałych zmiennych niezależnych.

Tabela 3

Średnie wyniki oznaczania zawartości popiołu ogólnego w badanych typach miodu.

Average results of total ash of tested type of bee honey.

Typ miodu Type of honey	Wyniki oznaczania zawartości popiołu ogólnego (%)	
	Content of total ash (%)	
	w oparciu o mineralizację based on the mineralization	w oparciu o model regresji wielokrotnej based on the model of regression
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	0,5875	0,5837
Spadziowy Honeydew	0,5609	0,5604

Źródło: badania własne

Z porównania zaproponowanych modeli regresji w przypadku obu badanych typów miodu wynika, że dużo większy wpływ na zawartość popiołu ogólnego wywierają zmienne niezależne w przypadku miodów nektarowo-spadziowych niż spadziowych.

W celu stwierdzenia przydatności opracowanej metody przeprowadzono komparatywne badania oznaczania zawartości związków mineralnych, wyrażonych jako zawartość popiołu ogólnego, sprawdzając precyzję i dokładność obu metod (w oparciu o proces mineralizacji próbki oraz o modele regresji wielokrotnej).

W przypadku, gdy wyniki oznaczeń podlegają rozkładowi normalnemu, właściwą charakterystyką precyzji metody jest wariancja, która odzwierciedla ogólną zmienność zaobserwowaną w układzie doświadczalnym, generowaną przez dwa podstawowe źródła: zróżnicowanie materiału doświadczalnego oraz zmienność generowaną przez zastosowaną metodę [2].

W pierwszym etapie sprawdzono normalność rozkładów otrzymanych wyników. Weryfikacja przeprowadzona za pomocą testu Shapiro-Wilka dowiodła w praktyce, że brak jest podstaw do odrzucenia hipotezy o normalności badanych rozkładów, tzn. wyników zawartości popiołu ogólnego otrzymanych metodą opartą na mineralizacji oraz na szacowaniu w oparciu o proponowane modele regresji wielokrotnej [4].

Wyniki testu Shapiro-Wilka przedstawiono w tab. 4. i 5.

Uzyskane wyniki poddano analizie statystycznej przy wykorzystaniu testu istotności wariancji, którego celem było porównanie precyzji obu metod oznaczania zawartości popiołu ogólnego.

Wyniki tej weryfikacji przedstawiono w tab. 6.

Tabela 4

Wyniki testu Shapiro-Wilka dla zawartości popiołu ogólnego, uzyskanych w oparciu o metodę mineralizacji.

Results of Shapiro-Wilk test for content of total ash based on the mineralization method.

Typ miodu Type of honey	Statystyka W Statistic coefficient W	Poziom istotności p Significance level P	Statystyka W_0 Statistic coefficient W_0	Wniosek dotyczący rozkładu Distribution
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	0,919	0,484	0,803	Normalny
Spadziowy Honeydew	0,950	0,657	0,842	Normalny

Źródło: Badania własne

Tabela 5

Wyniki testu Shapiro-Wilka dla zawartości popiołu ogólnego, uzyskanych w oparciu o modele regresji wielokrotnej.

Results of Shapiro-Wilk test for content of total ash based on the models of regression.

Typ miodu Type of honey	Statystyka W Statistic coefficient W	Poziom istotności p Significance level P	Statystyka W_0 Statistic coefficient W_0	Wniosek dotyczący rozkładu Distribution
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	0,904	0,371	0,803	Normalny
Spadziowy Honeydew	0,961	0,784	0,842	Normalny

Źródło: Badania własne

Ze względu na fakt, że w każdym przypadku przy poziomie istotności $\alpha = 0,05$ oraz odpowiedniej liczbie stopni swobody, obliczona wartość charakterystyki χ^2 jest niższa od wartości krytycznej χ_0^2 , nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości wariancji w populacjach metody opartej na mineralizacji oraz szacowaniu na podstawie modeli regresji wielokrotnej. Na podstawie bezpośredniego porównania wariancji można wyprowadzić wniosek, że metoda szacowania oparta o modele regresji wielokrotnej jest bardziej precyzyjna od klasycznej metody opartej na mineralizacji.

W celu porównania dokładności metod oznaczania zawartości związków mineralnych, określanych jako zawartość popiołu ogólnego, zastosowano procedurę porównania dokładności oznaczeń w oparciu o dwie metody, gdy pomiary dokonywane są pa-

rami [2]. Przy porównywaniu dokładności dwóch metod, za parę oznaczeń przyjęto: zawartość popiołu ogólnego uzyskaną na drodze mineralizacji i zawartość popiołu ogólnego obliczoną na podstawie odpowiedniego modelu regresji wielokrotnej.

Wyniki weryfikacji przedstawiono w tab. 7.

Tabela 6

Porównanie precyzji oznaczania zawartości związków mineralnych wyrażonych jako zawartość popiołu ogólnego metodą mineralizacji i metodą szacowania na podstawie wyznaczonych modeli regresji wielokrotnej.

Comparing the precision of measurement of the total ash based on the mineralization method and models of regression.

Typ miodu Type of honey	Wartości wariancji Variance		χ^2	χ_0^2
	s^2	σ_0^2		
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	0,0150	0,0160	6,56	12,59
Spadziowy Honeydew	0,0035	0,0039	8,97	18,31

Źródło: Badania własne.

Tabela 7

Porównanie dokładności oznaczania zawartości popiołu ogólnego metodą mineralizacji i metodą szacowania na podstawie wyznaczonych modeli regresji wielokrotnej.

Comparing the closeness of measurement of the total ash based on the mineralization method and models of regression.

Typ miodu Type of honey	x_1	x_2	T	t_0
Nektarowo-spadziowy Nectar-honeydew	0,5875	0,5837	0,4722	2,44
Spadziowy Honeydew	0,5609	0,5604	0,0842	2,26

x_1 – średnia zawartość popiołu ogólnego otrzymana na drodze mineralizacji (average results of the total ash based on the mineralization),

x_2 – średnia zawartość popiołu ogólnego wyliczona na podstawie zaproponowanego modelu regresji ((average results of the total ash based on the model of regression).

Źródło: badania własne.

Ponieważ w każdym analizowanym przypadku obliczona wartość charakterystyki t jest niższa od wartości krytycznej t_0 , nie ma podstaw do odrzucenia hipotezy o równości obu wartości średnich.

Reasumując można stwierdzić, że przedstawione wyniki potwierdzają tezę: metoda szacowania poziomu substancji mineralnych, określanych jako zawartość popiołu ogólnego na podstawie wyznaczonych modeli regresji wielokrotnej dla badanych typów miodu pszczelego jest wystarczająco precyzyjna i dokładna, aby stosować ją w miejsce dotychczasowej, tradycyjnej metody oznaczania tego wskaźnika jakości, której podstawą jest mineralizacja.

Wnioski

1. Zaproponowana pośrednia metoda oznaczania zawartości związków mineralnych, wyrażonych jako zawartość popiołu ogólnego, na podstawie modeli regresji wielokrotnej, charakteryzuje się odpowiednią dokładnością i precyzją, co pozwala na zastosowanie jej w miejsce dotychczasowej metody oznaczania tego parametru.
2. Celowym wydaje się również, rozszerzenie badań nad możliwością podobnego określania zawartości związków mineralnych wyrażonych jako zawartość popiołu ogólnego na pozostałe pszczele miody odmianowe, w oparciu o projekt modelu zaproponowanego w niniejszej pracy.

LITERATURA

- [1] Bańkowska-Pennar H., Pieczonka W.: Przewodność elektryczna miodów pszczelich i jej zmiany podczas składowania; *Przem. Spoż.*, **3**, 1987, 87.
- [2] Bożyk Z., Rudzki W.: Metody statystyczne w badaniu jakości produktów żywnościowych i chemicznych; WNT, Warszawa 1977.
- [3] Garcia Fernandez S., Barraco Serra M., Adria Casas M.A., Lopez J.M., Giner Boya P., Piulaches M., Raaventos Santamaria M.: An approach to heather honey viscosity; *Revista Portuguesa de Farmacia* **37** (2), 1986, 11.
- [4] Gawęcki J., Wagner W.: Podstawy metodologii badań doświadczalnych w nauce o żywieniu i żywności; PWN, Warszawa 1984.
- [5] Klofutar C., Marinko R.: Elektrolitska prevodnost vodnih raztopin medu; *Farm. Vetsn.*, **46**, 1995, 27.
- [6] Kubišova S., Mastny V.: Srounání dvou metod diferencujících nektarove a medovicove medy; *Veddecke Prace Vyzkumneho Ustavu Vcelarskeho v Dole u Lbcic*, **7**, 1976, 87.
- [7] Ładoński W., Gospodarek T.: Podstawowe metody analityczne produktów żywnościowych; PWN, Warszawa-Wrocław 1986.
- [8] PN-81/C-04011: Oznaczanie lepkości kinematycznej i obliczenia lepkości dynamicznej.
- [9] PN-87/C-89291/20: Polichlorek winylu. Oznaczanie liczby lepkościowej roztworów rozcieńczonych za pomocą lepkościomierza Ubelohole'a.
- [10] PN-88/A-77626: Miód pszczeli.

- [11] Popek S.: The parameters characterising the quality of honeydew honey; 18th National Congress on Commodity Science; Vol. I, 525-533, Verona 1998.
- [12] Popek S.: Electrical conductivity as an Indicator of the Quality of Nectar Honeys; Forum Ware 1-4, 1998, 75.
- [13] Rybak H.: Charakterystyka chemiczna krajowych miodów odmianowych; Pszczelnicze Zeszyty Naukowe XXX, 3, 1986.
- [14] Vorwohl G.: Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Honigs und die Verwendung der Messwerte zur Sortendiagnose und zum Nachweis von Verfälschungen mit Zuckerfütterungshonig; Zeitschrift für Bienenforschung, t. 7, 2, 1964, 37.

USAGE OF REGRESSION ANALYSIS FOR TOTAL ASH CONTENT MEASUREMENT IN BEE HONEYS

S u m m a r y

The aim of this work was to prepare the new method for total ash content measurement in bee honeys according to models of regression which was proposed. Statistic analysis of results improved that this methodology can be used in exchange to traditional method. ✕