

Article original

**Détermination des taux d'humidité
et de matière grasse de fromages de type pâte pressée
par spectroscopie proche infrarouge en mode transmission**

Gérard MAZEROLLES*, Gabriel DUBOZ, Sophie HUGOT

Station de Recherche en Technologie et Analyses Laitières, INRA,
39801 Poligny Cedex, France

(Reçu le 28 juin 1999 ; accepté le 19 octobre 1999)

Abstract — Moisture and fat content determination in hard and semi-hard cheeses by near infrared spectroscopy in transmission mode. Near infrared spectroscopy in transmission mode was used to analyse moisture and fat content in hard and semi-hard cheeses just after whey removing. In order to get a more reliable characterization of this method, experimental cheeses with a large range of concentration and partly decorrelated in fat and moisture contents were manufactured. Different commercial cheeses collected in dairy factories were added to these samples. The results obtained were: residual standard deviation of calibration ($s_{x,y}$) = 0.45 g·100 g⁻¹ and standard error of prediction (S.E.P.) = 0.39 g·100 g⁻¹ for moisture; $s_{x,y}$ = 0.49 g·100 g⁻¹ and S.E.P. = 0.49 g·100 g⁻¹ for fat. Calibration models use a relevant spectral information for each component. This characteristic allows to determine moisture and fat contents of cheeses from different origins.

cheese / quantitative determination / near infrared / accuracy

Résumé — La spectroscopie proche infrarouge en mode transmission a été utilisée pour doser, au démoulage, les taux d'humidité et de matière grasse de fromages à pâte pressée. Afin de déterminer de façon fiable les caractéristiques analytiques de cette méthode, des fromages expérimentaux présentant des variations importantes et partiellement décorréliées pour ces deux constituants ont été fabriqués. À ces échantillons a été ajouté un lot de fromages prélevés sur différents sites industriels. Les écarts-types résiduels de calibrage et de prédiction obtenus pour le dosage de la teneur en humidité sont respectivement de 0,45 et 0,39 g·100 g⁻¹. Ceux obtenus pour la matière grasse sont tous deux égaux à 0,49 g·100 g⁻¹. L'information spectrale utilisée par chaque modèle de calibrage est spécifique du constituant dosé. La robustesse de ces modèles a permis de réaliser les dosages envisagés sur des variétés de fromages différentes.

fromage / dosage / proche infra rouge / caractéristique analytique

* Correspondance et tirés à part
Tél. : (33) 3 84 73 63 17 ; fax : (33) 3 84 37 81 81 ; e-mail : mazeroll@poligy.inra.fr

1. INTRODUCTION

Plusieurs études ou revues récentes [4, 12–14, 16] traitent de l'utilisation de la spectroscopie proche infrarouge (P.I.R.) pour la mesure des taux d'humidité, de matière grasse, de protéines et d'acide lactique sur des fromages ou des laits fermentés. La diffusion de cette technique peut en partie s'expliquer par l'utilisation récente d'outils chimométriques performants permettant de gérer la totalité de l'information spectrale recueillie. La prise en compte de toute cette information présente néanmoins un danger lorsque des corrélations importantes interviennent entre constituants au sein du jeu de calibrage. Dans ce cas, les modèles de calibrage calculés peuvent utiliser une information spectrale qui n'est pas spécifique de l'élément que l'on cherche à doser. De tels biais conduisent à une détermination erronée des caractéristiques analytiques de la méthode et diminuent fortement la robustesse des modèles élaborés. Une recommandation générale, déjà mise en œuvre par certains auteurs [1, 2, 9] et préconisée par la F.I.L. [8] pour le calibrage des appareils infrarouges destinés à l'analyse du lait, consiste à utiliser des échantillons de calibrage présentant, pour les constituants à doser, des variations importantes et non corrélées.

Dans les études sur fromages [12, 14, 16], l'étape de calibrage utilise des échantillons commerciaux pour lesquels on peut supposer que les valeurs entre constituants principaux sont fortement corrélées. Il nous a donc semblé nécessaire de mener une nouvelle étude dans laquelle les caractéristiques analytiques de la technique spectroscopique sont déterminées suivant une méthodologie en accord avec les principes généraux qui viennent d'être présentés.

L'objectif de cette étude est de calibrer, à l'aide d'un jeu de fromages expérimentaux, un spectromètre P.I.R. destiné à doser, au démoulage, les taux d'humidité et de matière grasse de fromages de type pâte pressée.

Ces fromages expérimentaux, fabriqués pour présenter des variations importantes et décorréliées de ces deux constituants, sont incorporés à un jeu de fromages commerciaux lors de l'étape de calibrage.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1. Composition des fromages expérimentaux

La décorrélation entre taux d'humidité et taux de matière grasse exprimés en $\text{g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ de fromage ne peut être totale. Compte tenu du fait que ces deux variables sont structurellement liées, nous avons cherché, pour minimiser leur corrélation, à fabriquer des fromages présentant différents niveaux de gras sur sec (G./S.) pour un même niveau d'extrait sec (E.S.).

Chaque fromage expérimental a été fabriqué en vue d'atteindre des teneurs en E.S. comprises entre 50 et 64 $\text{g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ et entre 36 et 50 % pour le G./S. La composition de chaque fromage dans le domaine défini par combinaison de ces valeurs a été déterminée en utilisant la méthode des plans d'expériences [11]. La matrice d'expériences retenue est constituée par la juxtaposition de deux matrices d'expériences factorielles 3^2 couvrant respectivement les domaines correspondant aux compositions des fromages à pâtes pressées ($50\text{ g}\cdot 100\text{ g}^{-1} < \text{E.S.} < 57\text{ g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ et $36\% < \text{G./S.} < 50\%$) et des fromages à pâte pressée cuite ($57\text{ g}\cdot 100\text{ g}^{-1} < \text{E.S.} < 64\text{ g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ et $36\% < \text{G./S.} < 50\%$). Trois niveaux différents de G./S. peuvent ainsi être obtenus pour chaque niveau d'E.S. considéré. Trois points de la matrice ont été réalisés en triple exemplaire afin d'augmenter dans le jeu de calibrage le nombre de fromages à faible taux de G./S. La composition des 21 fromages constituant la matrice d'expériences est présentée sur la figure 1 (réplications des points 1, 3 et 11 non représentées).

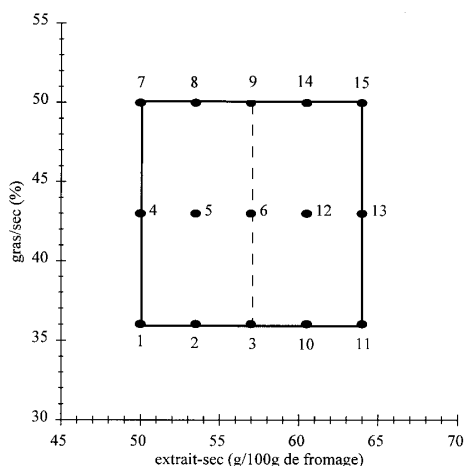


Figure 1. Composition des fromages pilotes à réaliser.

Figure 1. Target values for the experimental cheeses.

2.2. Nature des échantillons

Les procédés employés par la fromagerie pilote de l'INRA pour la fabrication des 21 fromages expérimentaux suivent des schémas de type pâte pressée et pâte pressée cuite. Des modifications portant sur la standardisation des laits de départ et le travail en cuve du coagulum (temps et température de brassage) ont été réalisées sur chaque schéma de base afin d'obtenir la variabilité de composition chimique souhaitée.

Pendant la période de fabrication, 49 échantillons de fromages répartis en 4 familles (Comté, Morbier, type « Babybel », Saint-Paulin) ont été prélevés au démoulage sur différents sites de production.

2.3. Analyses

L'ensemble des analyses chimiques et spectroscopiques a été réalisé au stade démoulage, avant saumurage. Pour des raisons de disponibilité d'appareillage, tous

les fromages ont été congelés après fabrication ou prélèvement. Les mesures chimiques et spectroscopiques ont été réalisées le même jour après une décongélation de 24 h à 3 °C. Le fromage a été broyé à l'aide d'une moulinette électrique équipée de couteaux : 10 g de broyât ont été utilisés pour l'analyse chimique, 90 g étant utilisés pour l'enregistrement d'un spectre.

2.3.1. Analyses de référence

Les déterminations des taux d'humidité et de matière grasse des fromages étudiés ont été réalisées respectivement par étuvage [6] et par la méthode de Heiss [5], chaque détermination étant réalisée en double.

2.3.2. Analyse spectroscopique

Les spectres proche infrarouge des fromages ont été acquis en mode transmission entre 800 et 1 100 nm (pas de mesure égal à 2 nm), avec un spectromètre NIRSystem 6 500 (Foss, Hillerød, Danemark). Le broyât de fromage a été placé dans un sac en polyéthylène long de 20 cm, large de 5 cm et introduit dans une cellule de mesure mobile présentant un trajet optique de 1 cm. L'enregistrement d'un spectre est réalisé à 20–22 °C et correspond à 32 acquisitions effectuées à intervalles réguliers sur toute la longueur de la cellule pendant son déplacement. Un spectre d'air préalablement enregistré dans les mêmes conditions est utilisé comme référence. Pour les échantillons commerciaux un seul spectre est enregistré alors que les fromages expérimentaux ont fait l'objet d'un double enregistrement à partir de deux fois 90 g d'un même broyât.

2.4. Procédures mathématiques

Les modèles de calibrage ont été établis en utilisant le module de P.L.S. (Partial Least Square) du logiciel S.A.S. (Statistical Analysis System, version 6.12 [15]) ;

les spectres pris en compte ont été lissés (moyenne mobile sur 5 points de mesure). L'exactitude des modèles de calibrage est déterminée par l'écart-type résiduel $s_{x,y}$ de la régression entre les déterminations infrarouges et les valeurs chimiques de référence [7]. Leur qualité prédictive a été évaluée par l'écart-type de prédiction (S.E.P.) qui représente la moyenne quadratique des différences entre les valeurs chimiques de référence et les déterminations infrarouges [3]. Pour le calcul de ces paramètres, la valeur moyenne des déterminations a été utilisée pour les fromages expérimentaux ayant fait l'objet d'une double mesure spectroscopique.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Composition des fromages expérimentaux

Les valeurs d'E.S. et de G./S. des fromages expérimentaux sont présentées sur la figure 2. La composition de ces échantillons ainsi que les coefficients de détermination entre les taux d'humidité d'une part, les teneurs en matière grasse (R_1^2) et les valeurs de G./S. (R_2^2) d'autre part sont présentés dans le tableau I. La répartition des points expérimentaux est proche de celle qui avait été envisagée (Fig. 1). Les amplitudes de variation et le niveau de corrélation entre constituants sont conformes aux objectifs recherchés.

3.2. Élaboration des jeux de calibrage et de validation

La figure 3 présente les valeurs d'E.S. et de G./S. des 21 fromages expérimentaux et des 49 échantillons commerciaux. Quinze fromages expérimentaux ont été placés dans le jeu de calibrage, les 6 fromages restant (numéros 5241, 5448, 5642, 5748, 6142 et 6247 de la Fig. 2) étant placés dans le jeu de validation. Ces 6 fromages pris 2 à 2 pré-

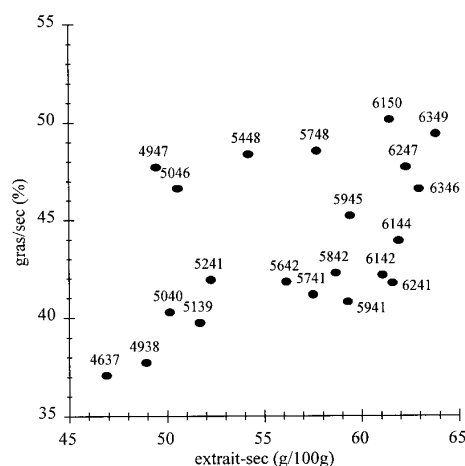


Figure 2. Composition des fromages pilotes fabriqués à Poligny (codification des échantillons : 2 premiers chiffres = valeurs d'extrait-sec, 2 derniers chiffres = valeurs de gras/sec).

Figure 2. Composition of the experimental cheeses manufactured in Poligny (sample's code: 2 first digits = total solids, 2 latest digits = fat/total solids).

sentent des taux d'humidité voisins et des taux de matière grasse différents. Ils ont été choisis pour tester la sélectivité des modèles élaborés. Vingt-six fromages commerciaux prélevés dans chaque famille ont été placés dans le jeu de calibrage : ces échantillons sont ceux pour lesquels des valeurs extrêmes ou des valeurs proches de la moyenne de la famille ont été mesurées pour les constituants à doser par les méthodes de référence. Les 23 fromages commerciaux restant ont été placés dans le jeu de validation.

Le jeu de calibrage est initialement composé de 41 fromages (15 expérimentaux et 26 commerciaux). Le jeu de validation est initialement composé de 29 fromages (6 expérimentaux et 23 commerciaux). Toutefois, un fromage expérimental (numéro 5046 de la Fig. 2) pour lequel l'écart entre détermination infrarouge et détermination par méthode de référence était supérieure à $1 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pour le taux d'humidité a été

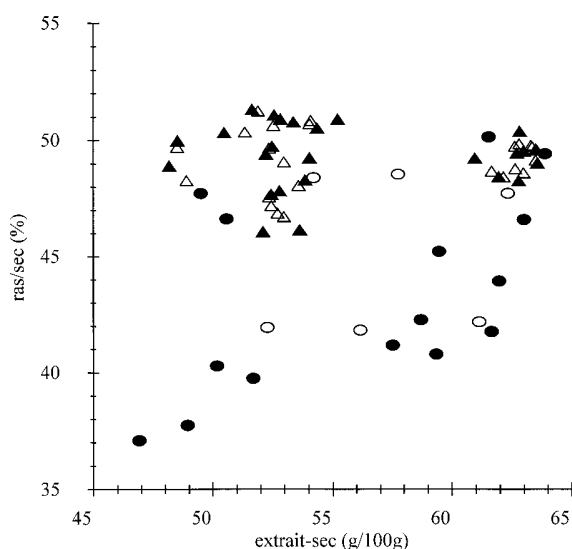
Tableau I. Amplitudes de variation (Mini. : valeur minimum ; Maxi. : valeur maximum), moyennes (Moy.), écart-types (E.T.) et coefficients de détermination (R_1^2 entre humidité et matière grasse ; R_2^2 entre humidité et gras/sec) pour les constituants des fromages expérimentaux et commerciaux et les fromages des jeux de calibrage et de validation (n = nombre de fromages).

Table I. Range of chemical composition (Mini.: minimum value; Maxi.: maximum value), means (Moy.), standard deviations (E.T.) and squared correlation coefficient (R_1^2 between moisture and fat; R_2^2 between moisture and fat on dry matter) for components of cheeses in the experimental, commercial, calibration and validation sets (n = number of cheeses).

	n	Mini.	Maxi.	Moy.	E.T.	
Fromages expérimentaux	21					
humidité (g·100 g ⁻¹)		36,14	53,10	43,41	5,37	$R_1^2 = 0,75$
matière grasse (g·100 g ⁻¹)		17,40	31,55	24,92	3,87	
gras/sec (%)		37,10	50,15	43,87	3,91	$R_2^2 = 0,22$
Échantillons commerciaux	49					
humidité		36,46	51,84	43,86	5,29	$R_1^2 = 0,93$
matière grasse		23,55	31,65	27,64	2,71	
gras/sec		46,07	51,32	49,23	1,33	$R_2^2 = 0,00$
Jeu de calibrage	40					
humidité		36,14	53,10	43,77	5,45	$R_1^2 = 0,66$
matière grasse		17,40	31,65	26,56	3,62	
gras/sec		37,10	51,32	47,17	3,99	$R_2^2 = 0,03$
Jeu de validation	28					
humidité		36,52	51,51	43,33	5,14	$R_1^2 = 0,76$
matière grasse		21,93	31,50	27,38	2,87	
gras/sec		41,84	51,26	48,32	2,51	$R_2^2 = 0,00$

Figure 3. Composition de l'ensemble des échantillons (● : fromages pilotes utilisés dans le jeu de calibrage ; ▲ : fromages commerciaux utilisés dans le jeu de calibrage ; ○ : fromages pilotes utilisés dans le jeu de validation ; △ : fromages commerciaux utilisés dans le jeu de validation).

Figure 3. Composition of the whole set of cheeses (● : experimental cheeses in the calibration set; ▲ : commercial cheeses in the calibration set; ○ : experimental cheeses in the validation set; △ : commercial cheeses in the validation set).



éliminé du jeu de calibrage. Le jeu de calibrage a donc été ramené à 40 fromages (dont 14 fromages expérimentaux). De même, l'élimination d'un échantillon de validation (échantillon de Morbier) a été décidée au vu de son spectre qui présentait, à 970 nm, une absorption significativement supérieure à 3 unités de D.O. Le jeu de validation a donc été ramené à 28 fromages (dont 6 fromages expérimentaux).

Pour chaque lot d'échantillons, les compositions chimiques et les coefficients de détermination entre les taux d'humidité d'une part, les teneurs en matière grasse (R_1^2) et les valeurs de G./S (R_2^2) d'autre part sont présentées dans le tableau I. Ces calculs ont de plus été effectués sur les fromages commerciaux. La diminution de corrélation induite par l'ajout de fromages expérimentaux est directement mise en évidence en comparant les coefficients R_1^2 obtenus pour le jeu de fromages commerciaux et le jeu de calibrage (R_1^2 respectivement égaux à 0,93 et à 0,66). L'absence de corrélation entre taux d'humidité et G./S. pour les échantillons commerciaux ($R_2^2 = 0$) peut s'expliquer par la faible amplitude de variation présentée par cette dernière variable dans ce jeu d'échantillons (écart-types pour G./S. respectivement égaux à 1,33 et à 3,99 pour les fromages commerciaux et les fromages du jeu de calibrage).

3.3. Information spectrale recueillie

La figure 4 présente sous sa forme brute et sa forme dérivée (dérivée seconde) le spectre moyen entre 800 et 1100 nm des échantillons étudiés.

L'absorption de l'eau, majoritaire sur le spectre brut s'exprime sous la forme d'une large bande aux alentours de 970 nm, attribuée généralement au 2^e harmonique de la vibration d'élongation de la liaison O-H [10]. L'épaule observé vers 925 nm peut correspondre au 3^e harmonique de la vibration d'élongation des liaisons C-H de la matière grasse [10].

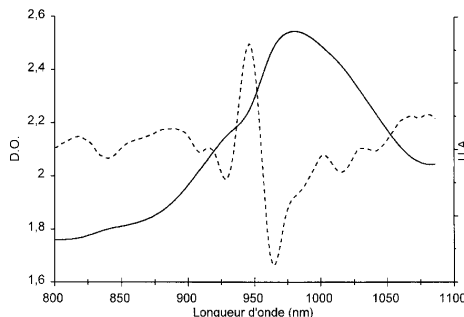


Figure 4. Spectre moyen des échantillons (— : spectre brut, ---- : spectre en dérivée seconde).

Figure 4. Mean spectrum of the samples (— : raw spectra, ---- : second derivative spectra).

L'utilisation de la dérivée seconde apporte quelques précisions sur la nature des bandes composant le massif centré sur 970 nm et permet de mettre en évidence trois absorptions supplémentaires aux alentours de 910, 1 020 et 1 050 nm. Conformément à Osborne [10], l'absorption à 910 nm peut être attribuée au 3^e harmonique de la vibration d'élongation des liaisons C-H des protéines, l'absorption à 1 020 nm au 2^e harmonique de la vibration d'élongation des liaisons N-H des protéines et l'absorption à 1 050 nm à une combinaison de vibration et de déformation des liaisons C-H.

3.4. Détermination des caractéristiques analytiques de la méthode

Calculés sur 20 fromages expérimentaux analysés en double, les écart-types de répétabilité des déterminations infrarouges sont tous deux égaux à 0,3 g·100 g⁻¹ pour les taux d'humidité et de matière grasse. Les valeurs de $s_{x,y}$ et de S.E.P. pour ces deux constituants sont présentées dans le Tableau II. Les figures 5(a) et 5(b) présentent la relation entre les déterminations P.I.R. et les déterminations chimiques de référence pour les 28 échantillons de validation.

Tableau II. Caractéristiques analytiques de la technique infrarouge (n = nombre de fromages, $s_{x,y}$: écart-type résiduel de régression entre les déterminations infrarouge et les valeurs chimiques de référence pour le jeu de calibrage, S.E.P. : écart-type de prédiction pour le jeu de validation).

Table II. Accuracy of the infrared technique (n = number of samples, $s_{x,y}$: residual standard deviation on the calibration set; S.E.P.: Standard Error of Prediction for the validation set).

Composé Unité $\text{g}\cdot 100\text{ g}^{-1}$	Nombre d'axes P.L.S. du modèle	Calibrage		Validation	
		n	$s_{x,y}$	n	S.E.P.
Humidité	5	40 (dont 15 fromages expérimentaux)	0,45	28 (dont 6 fromages expérimentaux)	0,39
Matière grasse	7	40 (dont 15 fromages expérimentaux)	0,49	28 (dont 6 fromages expérimentaux)	0,49

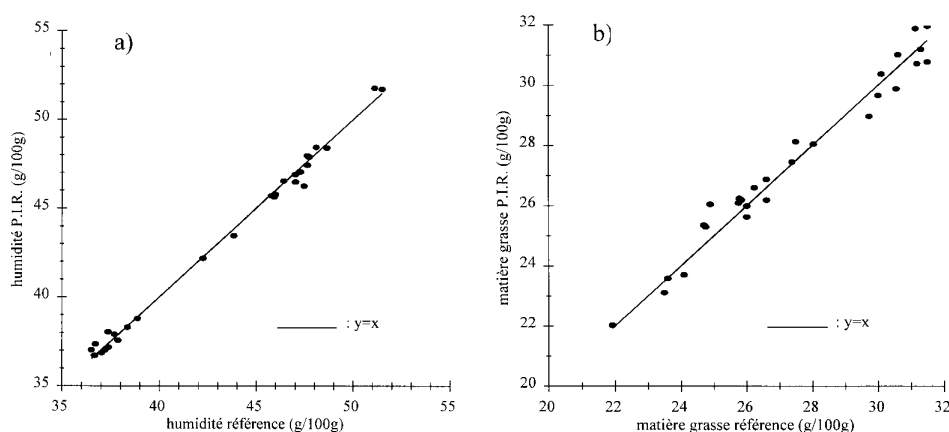


Figure 5. Relation entre les déterminations proche infrarouge et les déterminations chimiques obtenues sur le jeu de validation (a) : taux d'humidité, (b) : taux de matière grasse.

Figure 5. Relationship of near infrared determinations versus reference methods values for validation set (a): moisture, (b): fat.

Les caractéristiques analytiques obtenues sont cohérentes avec celles présentées en bibliographie. Les valeurs de S.E.P sont proches de celles obtenues avec le même appareillage et le même mode par Pierce [12] (S.E.P de 0,36 et 0,56 respectivement pour les taux d'humidité et de matière grasse) dans un domaine de variation des constituants à doser plus réduit. La valeur de S.E.P

(0,39) pour le dosage d'humidité est comparable à celle obtenue en mode réflectance par Pierce [12] (S.E.P = 0,34) et Rodriguez-Otero [14] (S.E.P = 0,61 pour le taux de matière sèche) et en mode transmission par Sorensen [16] (S.E.P = 0,30). La valeur de S.E.P (0,49) pour le dosage de matière grasse, comparable à celle présentée par Rodriguez-Otero [14] (S.E.P = 0,47) est

toutefois supérieure à celles données par Pierce [12] (S.E.P = 0.33) et Sorensen [16] (S.E.P = 0,25).

3.5. Spécificité des modèles de calibrage

La spécificité des 2 modèles de calibrage obtenus peut être mise en évidence par le fait que les prédictions obtenues pour les échantillons expérimentaux du jeu de validation (couples de fromages présentant des taux d'E.S. sensiblement identiques et des taux de G./S. différents) sont de qualité équivalente à celles obtenues sur les fromages industriels. Elle peut être aussi démontrée en considérant les valeurs des coefficients de régression affectés dans les équations P.L.S. aux différentes longueurs d'onde (Figs. 6a et 6b). Sachant que la valeur absolue d'un coefficient traduit « l'importance » dans le modèle de régression de la longueur d'onde à laquelle il est affecté, nous déduisons de la figure 6a que les bandes d'absorption aux environs de 925, 970 et 1 020 nm sont utilisées par le modèle destiné à la prédiction du taux d'humidité. Les coefficients affectés aux longueurs d'onde proches de 970 nm sont positifs (corrélation positive entre humidité et absorbance à 970 nm) alors que ceux affectés aux autres bandes sont négatifs (corrélation négative entre humidité et absorbance à 925 et 1 020 nm). Les taux d'humidité sont donc déterminés en utilisant l'information apportée par une bande caractéristique de l'eau (970 nm) ainsi que par des bandes caractéristiques de la matière grasse (925 nm) et des protéines (1 020 nm). Le dosage d'humidité est donc réalisé grâce à un ensemble cohérent d'absorptions reliées à la quantité d'eau du fromage mais aussi à sa quantité de matière sèche. Cette corrélation incontournable ne pouvait évidemment pas être supprimée dans le jeu de fromages que nous avons utilisé pour calibrer l'appareil.

Pour la matière grasse (Fig. 6b) le modèle destiné à la prédiction utilise principalement la bande d'absorption aux alentours de 925 nm, les absorptions au-delà de 970 nm

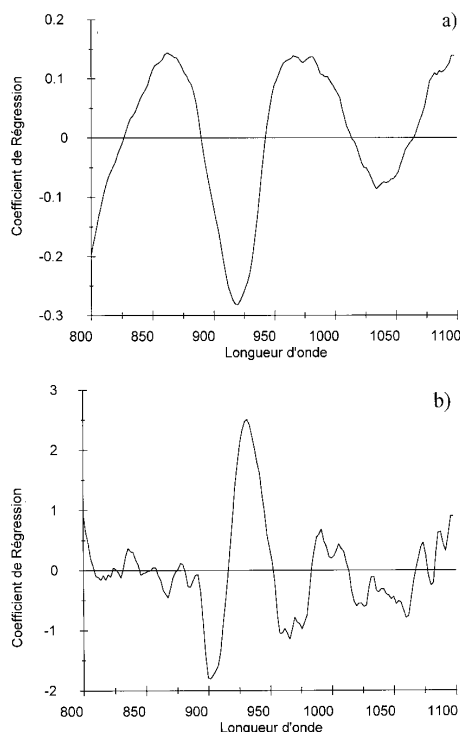


Figure 6. Coefficients des longueurs d'onde dans l'équation de régression P.L.S. (a) : modèle humidité, (b) : modèle matière grasse.

Figure 6. Coefficients of wavelengths in the P.L.S. regression equation (a): moisture, (b): fat.

(eau et protéines) jouant un rôle mineur. La détermination du taux de matière grasse se fait donc en utilisant seulement une information directement liée à ce constituant.

Notre démarche nous conduit donc à obtenir des modèles différents, spécifiques à chaque composé dosé.

4. CONCLUSION

La méthodologie de calibrage présentée dans cette étude a permis d'établir, de façon fiable, les caractéristiques analytiques du dosage des teneurs en humidité et en matière

grasse du fromage, par spectroscopie proche infrarouge en mode transmission. La spécificité de chaque modèle de calibrage est un gage de robustesse qui a permis de réaliser ces dosages avec une précision satisfaisante sur des variétés de fromages différentes, dans une plage étendue de concentrations en humidité et en matière grasse. Toutefois les écart-types de répétabilité sont relativement élevés, ce qui peut être attribué aux difficultés rencontrées pour remplir de fromage le sac d'analyse. Pour remédier à ce problème, une optimisation des conditions de présentation de l'échantillon s'avère nécessaire.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient L. Guérin, professeur à l'École Nationale des Industries Laitières de Poligny et A. Imbert, de la société Bel pour leur avoir fourni les échantillons de fromages commerciaux nécessaires à cette étude ; D. Lefier et R. Grappin pour l'aide apportée lors de la rédaction de cet article ; le Centre d'Études et de Contrôle en Analyses Laitières (C.E.C.A.L.A.I.T.) pour le financement de cette étude.

RÉFÉRENCES

- [1] Attonaty D., Utilisation de spectres infrarouges pour la calibration multivariée des constituants de poitrine de porc, Laboratoire de biométrie, INRA, Versailles, CTSCCV, Maison-Alfort, Rapport D.E.A., Paris XI, 1992.
- [2] Baer R.J., Franck J.F., Loewenstein M., Birth G.S., Compositionnal analysis of non-fat dry milk by using near infrared diffuse reflectance spectroscopy, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 66 (1983) 858–863.
- [3] Dardenne P., Contribution à l'utilisation de la spectrométrie dans le proche infrarouge pour l'étude de critères de qualité des céréales et des fourrages, Thèse de Doctorat, Faculté des sciences agronomiques, Gembloux, 1990.
- [4] Giangiacomo R., Nzabonimpa R., Approach to near infrared spectroscopy, *International Dairy Federation*, Brussels, Belgium, Bull. 298 (1994) 37–42.
- [5] Heiss E., Essais de dosage de la matière grasse dans le fromage par des méthodes rapides, *Dtsch. Mol. Ztg.* 82 (1961) 67–70.
- [6] IDF, Cheese and processed cheese – Determination of the total solids contents, Standard 4A, *International Dairy Federation*, Brussels, Belgium, 1982.
- [7] IDF, Definition and evaluation of the overall accuracy of indirect methods of milk analysis – Application to calibration procedure and quality control in dairy laboratory, Standard 128, *International Dairy Federation*, Brussels, Belgium, 1985.
- [8] IDF, Whole milk – Determination of milkfat, protein and lactose content: guide for the operation of mid infrared instruments, Standard 141B, *International Dairy Federation*, Brussels, Belgium, 1996.
- [9] Martens H., Naes T., *Experimental design for calibration in: Multivariate calibration*, J. Wiley & Sons, Chichester, England, 1989, pp. 305–311.
- [10] Osborne B.G., Fearn T., *Chemical assignments of near infrared bands in: Near infrared spectroscopy in food analysis*, Longman Scientific & Technical, New York, 1986, pp. 36–37.
- [11] Phan-Tan-Luu R., Mathieu D., Feneuille D., *Méthodologie de la recherche expérimentale : études des surfaces de réponse*, Laboratoire de prospective réactionnelle et d'analyse de l'information, Univ. Aix-Marseille III, France, 1983.
- [12] Pierce M.M., Wehling R.L., 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 (1994) 2830–2835.
- [13] Rodriguez-Otero J.L., Hermida M., Analysis of fermented milk products by near infrared reflectance spectroscopy, *J. AOAC Int.* 79 (1996) 817–821.
- [14] Rodriguez-Otero J.L., Hermida M., Cepeda A., Determination of fat, protein and total solids in cheese by near-infrared reflectance spectroscopy, *J. AOAC Int.* 78 (1995) 802–806.
- [15] S.A.S.® Institute Inc., SAS Campus drive, Cary, South Carolina, 27513.
- [16] Sorensen L.K., Jepsen R., Comparison of near infrared techniques for determination of semi hard cheeses constituents, *Milchwissenschaft* 53 (1998) 263–267.