



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN ANTONIO ABAD DEL CUSCO
ESCUELA DE POSGRADO

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

TESIS

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD FÍSICO QUÍMICA POR
ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR Y ANÁLISIS MULTIVARIADO
DE LA LECHE FRESCA EXPENDIDA EN EL CUSCO**

**PARA OPTAR AL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS**

AUTOR:

Br. RENEE ISABEL HUAMAN QUISPE

ASESORA:

Dra. CELINA LUIZAR OBREGON

CÓDIGO ORCID: 0000-0001-9340-9478

CUSCO- PERÚ
2023

INFORME DE ORIGINALIDAD

(Aprobado por Resolución Nro. CU-303-2020-UNSAAC)

El que suscribe, **Asesor** del trabajo de investigación/tesis titulada: EVALUACIÓN DE LA CALIDAD FÍSICO QUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA FTIR-ATR Y ANÁLISIS MULTIVARIADO DE LA LECHE FRESCA EXPENDIDA EN EL CUSCO

presentado por: RENEE ISABEL HUAMAN QUISPE con DNI Nro.: 45916156

presentado por: con DNI Nro.:

para optar el título profesional/grado académico de MAESTRO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

informo que el trabajo de investigación ha sido sometido a revisión por dos veces, mediante el Software Antiplagio, conforme al Art. 6° del *Reglamento para Usa de Sistema Antiplagio de la UNSAAC* y de la evaluación de originalidad se tiene un porcentaje de 8 %.

Evaluación y acciones del reporte de coincidencia para trabajos de investigación conducentes a grado académico o título profesional, tesis

Porcentaje	Evaluación y Acciones	Marque con una (X)
Del 1 al 10%	No se considera plagio.	X
Del 11 al 30 %	Devolver al usuario para las correcciones.	
Mayor a 31%	El responsable de la revisión del documento emite un informe al inmediato jerárquico, quien a su vez eleva el informe a la autoridad académica para que tome las acciones correspondientes. Sin perjuicio de las sanciones administrativas que correspondan de acuerdo a Ley.	

Por tanto, en mi condición de asesor, firmo el presente informe en señal de conformidad y adjunto la primera página del reporte del Sistema Antiplagio.

Cusco, 02 de Diciembre de 20, 23



Firma

Post firma Dra. Celina Luizar Obregon

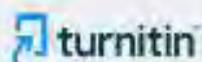
Nro. de DNI 23859597

ORCID del Asesor 0000 - 0001 - 9340 - 9478

Se adjunta:

1. Reporte generado por el Sistema Antiplagio.
2. Enlace del Reporte Generado por el Sistema Antiplagio: _____

<https://unsaac.lumfin.com/viewer/submissions/id/27258-2913829327?ocale=es-MX>



Identificación de reporte de similitud oíd.27259-291382932

NOMBRE DEL TRABAJO

**23_NOV_TESIS-RENEÉ ISABEL HUAMÁN
.pdf**

AUTOR

Renee Isabel Huaman Quispe

RECUENTO DE PALABRAS

40437 Words

RECUENTO DE CARACTERES

192074 Characters

RECUENTO DE PÁGINAS

140 Pages

TAMAÑO DEL ARCHIVO

7.5MB

FECHA DE ENTREGA

Dec 1, 2023 7:45 PM GMT-5

FECHA DEL INFORME

Dec 1, 2023 7:47 PM GMT-5

● 8% de similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para cada base

- 7% Base de datos de Internet
- Base de datos de Crossref
- 5% Base de datos de trabajos entregados
- 2% Base de datos de publicaciones
- Base de datos de contenido publicado de Crossref

● Excluir del Reporte de Similitud

- Material bibliográfico
- Material citado
- Bloques de texto excluidos manualmente
- Material citado
- Coincidencia baja (menos de 8 palabras)

The logo for 'Dedicatoria' features a stylized blue 'D' with a white swoosh, followed by the word 'Dedicatoria' in a bold, blue, sans-serif font.

A mi abuela Simeona, que a través de su sabiduría y experiencia me transmitió empíricamente el amor a la ciencia, gracias por tu cariño maternal, y aunque no estés más con nosotros, siempre te llevaré presente.

A mis maestras, por abrirme las puertas hacia nuevas oportunidades y sobre todo, por compartir sus conocimientos a lo largo de mi formación profesional.

A mi familia y amigos quienes me apoyaron durante este periodo, y a todas las personas que me brindaron su apoyo y han hecho posible que este trabajo se realice con éxito.

Agradecimientos

Agradezco profundamente a mi asesora de tesis, la Dr. Celina Luízar Obregón por toda su paciencia y confianza depositada en mí persona.

A la profesora Janet Gonzales Bellido por su apoyo incondicional, por facilitarme de las herramientas necesarias para culminación de este trabajo.

A mi familia y amigos por su apoyo moral, el cual me permitió enfrentar difíciles periodos durante todo este tiempo.

Índice General

Índice de tablas.....	viii
Índice de figuras	x
Índice de ecuaciones.....	xi
Abreviaturas	xii
Resumen	xiii
Abstract	xiv
Introducción	1
CAPÍTULO I.....	3
Planteamiento del Problema	3
1.1. Situación problemática	3
1.2. Formulación del Problema	5
1.3. Justificación de la investigación.....	5
1.4. Objetivos de la investigación	7
1.4.1. Objetivo General	7
1.4.2. Objetivos Específicos	7
CAPÍTULO II.....	8
Marco Teórico Conceptual.....	8
2.1. Bases teóricas	8
2.1.1. Leche	8
2.1.2. Calidad de la leche	8
2.1.3. Composición química de la leche.....	9
2.1.4. Espectroscopía infrarroja.....	13
2.1.5. Quimiometría.....	18
2.2. Antecedentes	24
2.3. Hipótesis y Variables.....	31
2.3.1. Hipótesis.....	31
2.3.2. Variables.....	31
CAPÍTULO III.....	32
Materiales y metodología.....	32
3.1. Tipo de investigación	32
3.3. Lugar de investigación	32
3.3. Material biológico	32
3.1.1. Colecta de muestras.....	32
3.4. Desarrollo experimental	34

3.4.1. Análisis inicial	36
3.4.2. Análisis espectroscópico	39
3.4.3. Elaboración de curvas patrón de proteína, grasa y lactosa	40
3.5. Desarrollo de Modelos quimiométricos de Calibración	43
3.5.1. Modelo de calibración para proteína	46
3.5.2. Modelo de calibración para Grasa	49
3.5.3. Modelo de calibración para Lactosa	51
3.6. Predicción de los modelos de calibración	54
3.7. Análisis estadístico	54
CAPITULO IV	56
Resultados y Discusión.....	56
4.1. Análisis inicial en muestras de leche fresca	56
4.2. Análisis espectroscópico	59
4.3. Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de proteína, grasa y lactosa	61
4.4. Predicción del contenido de proteína, grasa y lactosa	70
4.4.1. Predicción del contenido de proteína	70
4.4.2. Predicción del Contenido de Grasa	72
4.4.3. Predicción del contenido de lactosa	75
4.5. Evaluación de la calidad de leche fresca por espectroscopia y análisis multivariado	76
CAPÍTULO V	80
Conclusiones y recomendaciones	80
Conclusiones	80
Recomendaciones	81
Referencias Bibliográficas	82
Anexos.....	94
Anexo 1. Análisis inicial de leche	94
Anexo 2. Calibración lactosa_metodo polarimétrico	97
Anexo 3. Modelos de calibración proteína	98
Anexo 4. Modelos de calibración grasa	104
Anexo 5. Modelos de calibración lactosa	111
Anexo 6. Predicción de valores de proteína, grasa y lactosa.....	117
Anexo 7. Análisis estadístico	126

Índice de tablas

Tabla 1. Requisitos fisicoquímicos de la leche fresca según el reglamento de la leche y productos lácteos DS N° 007-2017- MINAGRI	9
.....	9
Tabla 2. Constituyentes principales de leche fresca de vaca.	9
.....	9
Tabla 3. Composición química de la leche según la raza bobina.	10
.....	10
Tabla 4. Composición lipídica de la leche	11
.....	11
Tabla 5. Principales ácidos grasos de la leche	11
.....	11
Tabla 6. Regiones espectrales FTIR de la leche fresca	17
.....	17
Tabla 7. Codificación de muestras de leche evaluadas de la localidad del Cusco.	33
.....	33
Tabla 8. Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de proteína desarrollados en Pirouette y TQA	48
.....	48
Tabla 9. Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de grasa desarrollados en Pirouette y TQA	51
.....	51
Tabla 10. Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de lactosa desarrollados en Pirouette y TQA.	53
.....	53
Tabla 11. Parámetros de control fisicoquímico en muestras de leche fresca g/100g	56
.....	56
Tabla 12. Valores Promedio de humedad, proteína, grasa y lactosa en muestras de leche fresca g/100g	58
.....	58
Tabla 13. Grupos funcionales y modos de vibración en el infrarrojo medio en leche	61
.....	61
Tabla 14. Modelos calibración para la determinación de proteína desarrollados en Pirouette 4.5 (PIR) y TQ Analyst TQA.	68
.....	68
Tabla 15. Modelos de calibración para la determinación de grasa desarrollados en Pirouette 4.5 (PIR) y TQ Analyst TQA.	68
.....	68
Tabla 16. Modelos de calibración para la determinación de lactosa desarrollados en Pirouette 4.5 (PIR) y TQ Analyst TQA.	69
.....	69
Tabla 17. Valores promedio de proteína en muestras de leche (g/100g) predichos por los modelos quimiométricos	70
.....	70
Tabla 18. Valores promedio de grasa en muestras de leche (g/100g) predichos por los modelos quimiométricos	73
.....	73
Tabla 19. Valores promedio de lactosa en muestras de leche (g/100g) predichos por los modelos quimiométricos	75
.....	75

Tabla 20. Modelos quimiométricos para la cuantificación de proteína, grasa y lactosa en leche (g/100g)	77
Tabla 21. Errores de predicción SEP estimados para los modelos proteína	78
Tabla 22. Errores de predicción SEP estimados para los modelos grasa	78
Tabla 23. Errores de predicción SEP estimados para los modelos lactosa	79

Índice de figuras

Figura 1. Estructura de una micela de caseína	12
Figura 2. Estructura química de la lactosa	13
Figura 3. Reflexión total interna producida en un cristal de SeZn utilizando el sistema ATR	15
Figura 4. Espectro de la leche pura en el Infrarrojo medio	16
Figura 5. Principales vibraciones de estiramiento de péptidos en el infrarrojo	16
Figura 6. Data multivariable	18
Figura 7. Espectro típico de solución acuosa que contiene 6% proteína	25
Figura 8. Espectros infrarrojos de leche de distintas especies de animales	26
Figura 9. Regiones espectrales de proteínas de la leche en el infrarrojo FTIR.....	29
Figura 10. Esquema de variables	31
Figura 11. Esquema experimental.....	34
Figura 12. Espectros infrarrojo en modo absorbancia de soluciones madre de caseína	35
Figura 13. Espectros infrarrojos en modo absorbancia de patrones de grasa	40
Figura 14. Espectros infrarrojos en modo absorbancia de soluciones de lactosa	41
Figura 15. Preparación de muestras de leche fresca para validación externa	43
Figura 16. Espectros FTIR de muestras de leche	44
Figura 17. Data de espectros infrarrojo de soluciones patrón de caseína	44
Figura 18. Ventana de procesamiento Pirouette, modo selección de longitudes de onda FTIR	45
Figura 19. Cuadro de configuración de lectura software Pirouette y TQ Analyst.....	45
Figura 20. Espectros infrarrojos en modo absorbancia de muestras de validación (leche fresca)	60
Figura 21. Modelos quimiométricos para la cuantificación de proteína.....	62
Figura 22. Modelos quimiométricos para la cuantificación de grasa.....	64
Figura 23. Modelos quimiométricos para la cuantificación de lactosa.....	66
Figura 24. Gráfica de cajas modelos proteína método clásico vs modelos quimiométricos... ..	72
Figura 25. Gráfica de cajas modelos grasa método clásico vs modelos quimiométricos	74
Figura 26. Gráfica de cajas modelos lactosa método clásico vs modelos quimiométricos....	76

Índice de ecuaciones

Ecuación 1. Representación de una regresión multilineal (RML)	20
Ecuación 2. Descomposición de la ecuación 1	20
Ecuación 3. Reformulación de la ecuación 2 en términos de C_j	20
Ecuación 4. Representación matricial de RML	20
Ecuación 5. Representación de la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)	20
Ecuación 6. Representación de la regresión por componentes principales (PCR)	21
Ecuación 7. Descomposición de la ecuación 6 en términos de la ecuación 4	21
Ecuación 8. Solución de la ecuación 7	21
Ecuación 9. Ecuación predictora de un modelo de calibración	22
Ecuación 10. Expresión para determinar el error estandar de calibración	22
Ecuación 11. Expresión para el cálculo del error de predicción de residuales	23

Abreviaturas

FTIR	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier.
ATR	Reflexión Total Atenuada
FIR	Región infrarroja lejana.
MIR	Región infrarroja media.
NIR	Región infrarroja cercana.
PCA	Análisis por componentes principales (<i>Principal Component Analysis</i>)
HCA	Análisis de agrupamiento jerárquico (<i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
PCR	Regresión mediante componentes principales (<i>Principal component regression</i>).
PLS	Regresión por mínimos cuadrados parciales (<i>Partial least square</i>)
PLS-DA	Análisis discriminante de mínimos cuadrados parciales
LDA	Análisis discriminante lineal
SNV	Transformación variable normal estándar.
MSC	Corrección multiplicativa de la dispersión
RMSEC / Res Cal	Error cuadrado medio de calibración
RMSECV / Res Val	Error cuadrado medio de validación cruzada
RMSEP / Res Sep	Error cuadrado medio de predicción

Resumen

El presente trabajo de investigación tuvo como objetivo, determinar la calidad fisicoquímica de la leche comercializada en la ciudad del Cusco mediante espectroscopía infrarroja FTIR-ATR y análisis multivariado. La metodología desarrollada consistió en construir modelos de calibración, mediante la correlación de las frecuencias características que representan a las proteínas ($1650, 1548$ y 1245 cm^{-1}), grasa ($1745, 2874, 1464$ y 1175 cm^{-1}) y lactosa ($1180 - 1000\text{ cm}^{-1}$) proporcionados por los espectros FTIR de patrones de caseína, mantequilla, ácido oléico, crema de leche y lactosa preparados en diferentes concentraciones. Se emplearon el software Pirouette 4.5 y TQ Analyst en el diseño de los modelos utilizando los algoritmos de regresión por mínimos cuadrados parciales PLS y la regresión por componentes principales PCR, seguida de la validación cruzada. Se obtuvieron un total de 19 modelos: proteína (6), grasa (7) y lactosa (6); de los cuales los modelos, CAS_PIR-02 (3.010 ± 0.386), CAS_TQA-05 (2.911 ± 0.408), CAS_PIR-01 (3.069 ± 0.506), GOLE_TQA-05 (3.463 ± 0.597), GMA_PIR-02 (2.591 ± 0.751) y LAC_PIR-01 (4.744 ± 0.384) son los modelos que lograron predecir valores de proteína, grasa y lactosa comparables a los valores determinados experimentalmente por los métodos Kjeldahl (2.949 ± 0.183), Gerber (3.080 ± 0.338) y polarimétrico (4.747 ± 0.577), respetivamente. Los resultados evidenciaron que la calidad fisicoquímica de la leche expendida en la ciudad del Cusco está sujeta a factores exógenos, como la raza, edad, lactancia del animal, tipo de alimentación, siendo esta el factor más influyente en la variación de los niveles de proteína y grasa principalmente.

Palabras clave:

Leche, espectroscopía FTIR-ATR, calibración PLS.

Abstract

The aim of this research was to determine the physicochemical quality of milk marketed in the city of Cusco using FTIR-ATR infrared spectroscopy and multivariate analysis. The methodology developed consisted of building calibration models, by correlating the characteristic frequencies that represent proteins (1650, 1548 and 1245 cm^{-1}), fat (1745, 2874, 1464 and 1175 cm^{-1}) and lactose (1180 - 1000 cm^{-1}) provided by the FTIR spectra of casein, butter, oleic acid, milk cream and lactose standards prepared at different concentrations. Pirouette 4.5 and TQ Analyst software were used in the design of the models using regression algorithms, partial least squares regression PLS and principal component regression PCR, followed by cross-validation. A total of 19 models were obtained: protein (6), fat (7) and lactose (6); of which the models, CAS_PIR-02 (3.010 ± 0.386), CAS_TQA-05 (2.911 ± 0.408), CAS_PIR-01 (3.069 ± 0.506), GOLE_TQA-05 (3.463 ± 0.597), GMA_PIR-02 (2.591 ± 0.751) and LAC_PIR-01 (4.744 ± 0.384) are the models that managed to predict values of protein, fat and lactose comparable to the values determined experimentally by the Kjeldahl (2.949 ± 0.183), Gerber (3.080 ± 0.338) and polarimetric (4.747 ± 0.577) methods respectively. The results showed that the physicochemical quality of the milk sold in the city of Cusco is subject to exogenous factors, such as the breed, age, lactation of the animal, type of diet, this being the alimentation the most influential factor in the variation of protein and fat mainly.

Keywords:

Milk, FTIR-ATR spectroscopy, PLS calibration.

Introducción

Desde el punto de vista nutricional, la leche está considerado como uno de los alimentos fundamentales en la dieta de las personas por su gran aporte en proteínas, ácidos grasos, aminoácidos, vitaminas y minerales, los cuales son muy importantes para diversa funciones bioquímicas y fisiológicas (Khan et al., 2019). A nivel mundial, la producción de leche está repartida entre las especies; vaca (81%), búfala (15%), cabra (2%), oveja (1%) y camella (0.4%), siendo la leche de vaca, la de mayor producción y consumo (FAO, 2021).

Según el informe de estudio de mercado en el sector lácteo en el Perú emitido en diciembre del 2022, la producción de leche está concentrada en las regiones de Arequipa, Moquegua y Tacna (cuenca sur), Lima, Ica y Junín (cuenca centro), Cajamarca y La Libertad en la cuenca norte. De la producción total, el 48% es acopiado por las grandes empresas; Gloria, Laive, Nestlé y P&D Andina Alimentos dedicadas a la elaboración de productos lácteos, y el 42 % es procesada por empresas artesanales (Espinoza Jesús et al., 2022). Por otro lado el informe del Ministerio de Desarrollo Agrario y Riego (MIDAGRI, 2022), mostró que durante el primer trimestre del 2022, el Cusco ha tenido una producción de leche del 83 % con 34 464 toneladas de leche fresca. Sin embargo, la calidad de la leche fresca es un factor importante en la industria, ya que ésta determina la calidad final de los productos que se vayan a generar a partir de la leche fresca. Generalmente la calidad de la leche se refiere a que esta debe mantener niveles normales en cuanto a su composición (acidéz, proteína, grasa, etc), no debe contener residuos de sustancias químicas como antibióticos o detergentes (FAO, 2023). Actualmente el Cusco no cuenta con un sistema eficaz sobre el control en la producción primaria de leche y su comercialización, lo cual genera inseguridad y desconocimiento por parte de la población sobre la calidad de la leche.

En las últimas décadas, el análisis de la leche ha ido cambiando y mejorando con la finalidad de facilitar a las industrias y productores métodos rápidos y eficientes para el análisis de los distintos parámetros en el control de calidad nutricional y sanitaria de la leche. Dentro de las técnicas más sofisticadas en el análisis de la leche se tienen; la electroforesis (Mohamed et al., 2020), el uso de sensores electroquímicos (Pérez-González et al., 2021), la dispersión dinámica de la luz (DLS) (X. Wang et al., 2023), la cromatografía de gases (GC-MS) y cromatografía líquida de alta resolución (HPLC-MS) (Džidić et al., 2021), los cuales son empleados en laboratorios de alto desempeño. Sin embargo para el análisis rutinario de la leche a nivel de granja o laboratorio piloto técnicas rápidas, fáciles y económicas son las que se requieren para el monitoreo de la leche en tiempo real, entre ellas se tienen la espectroscopia Raman (Silva et al., 2021) y la espectroscopía infrarroja (Anjos et al., 2020). La espectroscopia media MIR además de ser una técnica no invasiva ni destructiva, posee una alta sensibilidad en el análisis de muestras tanto sólidas como líquidas, brindando información espectral relacionada a la composición de las moléculas que constituyen una muestra (Mendes & Duarte, 2021). En el caso del análisis de la leche, la espectroscopia MIR implementada con técnicas quimiométricas permite la evaluación en tiempo real de los parámetros de interés relacionados con la calidad a través de la construcción de modelos quimiométricos basados en el empleo de algoritmos matemáticos y estadísticos del tipo cualitativo (PCA) y cuantitativo (PLS o PCR) que permiten el análisis de una gran cantidad de variables (frecuencias infrarrojas), los cuales se traducen en modelos capaces de pronosticar posibles resultados en un nuevo grupo muestras, mediante la vinculación de los valores de referencia medidos (mediciones químicas) con los espectros infrarrojo (frecuencias) (Arifah et al., 2022; Spina et al., 2022). Aprovechando las ventajas de la espectroscopía infrarroja y las técnicas multivariantes, la presente investigación ha sido realizada con la finalidad de obtener un método rápido, eficiente y amigable con el medio ambiente para la determinación del contenido de proteínico, graso y lactosa en muestras de leche fresca comercializadas en los principales puntos de venta de la ciudad del Cusco.

CAPÍTULO I

Planteamiento del Problema

1.1. Situación problemática

La leche está constituida por una mezcla formada por tres fases: una fase acuosa conformada por lactosa, vitaminas y minerales solubles en agua; otra fase en estado de suspensión, compuesta por caseínas unidas a sales; y una fase en estado de emulsión, compuesta por grasas y vitaminas liposolubles (Jaiswal et al., 2015). La leche es un alimento de gran valor nutricional, fuente de proteínas, energía, vitaminas, aminoácidos y minerales indispensables en la dieta de las personas; especialmente para los niños en etapa de desarrollo (Nikolaou et al., 2020).

De acuerdo al reporte de producción manufacturera del Ministerio de la Producción (Produce, 2017) los departamentos líderes en producción de leche son; Cajamarca (18.2%), Lima (18.1%) y Arequipa (17.7%), seguido de los departamentos de Cusco (12.4%), Ica (12.3%), Pasco (9.6%), Lambayeque (9.3%) y Puno (5.8%). Según la Sociedad Nacional de Industria (SNI) el 75% del mercado lácteo se encuentra concentrado en una sola empresa, la cual no cubre la demanda total. A pesar del crecimiento anual del 4.1% en la producción de leche, el Perú sigue siendo importador neto de leche que contribuye con un aporte del 8% a la demanda local. A esto se suma la competencia entre productores formales asociados (23%) y productores informales (45%), estos últimos contribuyen con informalidad tributaria, la falta de inocuidad y baja calidad de la leche.

La calidad e inocuidad de la leche en el Cusco es importante, por ser un alimento básico en la dieta de la población. Sin embargo, la calidad e inocuidad de la leche se ve afectada principalmente por las condiciones higiénicas sanitarias durante la producción, el transporte y almacenamiento, el tipo de alimentación del ganado vacuno, etc. En el Cusco, la venta de leche se concentra generalmente en los mercados y algunos puntos de venta de la ciudad. Sin embargo, la producción lechera del Cusco se realiza en distritos lejanos a la ciudad, por lo que

esta es transportada desde su lugar de producción hacia los puntos de venta y luego comercializado. Este hecho; no asegura obtener un producto inocuo y de calidad debido a que se ve afectado por los factores antes mencionados.

El análisis rutinario de la leche realizada en campo, en las pequeñas granjas de la región Cusco generalmente se ve limitado a unos cuantos parámetros de control como; la acidez, densidad, prueba del alcohol, pH y temperatura, parámetros que normalmente son económicamente accesibles y rápidos. Sin embargo, los parámetros como proteínas, grasa, lactosa, sólidos, son encargados a laboratorios fisicoquímicos y microbiológicos, que emplean métodos convencionales que implican la inversión de tiempo y dinero, uso de reactivos tóxicos, laboriosos procesos de preparación y tratamiento de las muestras, a los que pocos productores tienen acceso por el costo que demanda cada análisis. Por ello la búsqueda y utilización de nuevas metodologías que permitan un fácil análisis del control de calidad de la leche es esencial debido a las ventajas como; un rápido análisis, utilización de pequeñas cantidades de muestra, fácil preparación, utilización de mínimas cantidades de reactivos, etc., por lo que, podrían ser implementadas en el análisis rutinario del control de calidad de la leche facilitando su monitoreo.

1.2. Formulación del Problema

¿Será posible evaluar la calidad fisicoquímica de la leche fresca expendida en la ciudad del Cusco por espectroscopía FTIR- ATR y análisis multivariado?

1.3. Justificación de la investigación

El estudio de la química de la leche y sus componentes ha tenido un gran progreso en los últimos 50 años; a partir de los conocimientos básicos realizados por la química orgánica hasta estudios relacionados con la bioquímica, química física, nutrición, reacciones inducidas por el procesamiento, fisiología, genética, genómica y biología estructural, que han ido de la mano con el desarrollo de nuevas metodologías para el análisis de la calidad, autenticidad e identificación de adulterantes, así como la detección de cantidades mínimas de fármacos y hormonas en la leche (Lucey et al., 2017).

A partir de las metodologías convencionales empleadas en el análisis de la leche; nacen las técnicas cromatográficas como; la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) destinados al análisis de ácidos grasos, aminoácidos, azúcares, vitaminas, pesticidas, etc. (Ranvir et al., 2019) y las técnicas espectroscópicas como; la espectroscopía de fluorescencia de reflexión de rayos X para el análisis de oligoelementos de la leche (De Araújo et al., 2019), la espectroscopía Raman empleada en el análisis de la leche, adulterantes, composiciones lácteas, microorganismos y residuos de antibióticos (He et al., 2019). A pesar de que éstas técnicas poseen un potencial prometedor en la detección rápida y no destructiva de los componentes de la leche, no son empleadas en el análisis rutinario de la leche debido al costo y al equipamiento requerido que limitan su utilización.

En cambio la espectroscopía infrarroja FTIR se caracteriza por una técnica simple, no destructiva y aplicable a cualquier tipo de muestra, haciendo posible su implementación en el análisis rutinario y monitoreo continuo dentro de la industria por su capacidad de proporcionar

una gran riqueza de información sobre la estructura química de los compuestos presentes en una muestra. Sin embargo, el uso de la espectroscopia FTIR en el análisis de los alimentos en general; no sería posible sin la utilización de herramientas quimiométricas, las cuales permiten el desarrollo de modelos de calibración capaces de identificar y cuantificar simultáneamente múltiples analitos con una alta precisión, selectividad y sensibilidad (Valdés et al., 2018).

Los modelos generados a partir de datos espectroscópicos (frecuencias) son fácilmente procesados mediante el uso algoritmos matemáticos y estadísticos que dan paso a modelos multivariados del tipo exploratorio (HCA y PCA), modelos de clasificación (PLS-DA, SIMCA y LDA), y modelos de calibración (PLS y PCR) (Balan et al., 2020), cuya optimización está basada en la determinación de los coeficientes de determinación R^2 de calibración (R^2_c), de validación (R^2_v) y predicción (R^2_p), así como el análisis de los valores de los errores de calibración (RMSEC), errores de validación (RMSECV) y errores de predicción (RMSEP), los cuales deben ser los más bajos posibles (Ferreira et al., 2019).

Muchas de las investigaciones basadas en la espectroscopia infrarroja y el desarrollo de modelos multivariados, generalmente emplean la región cercana del infrarrojo (NIR). Estos modelos en algunos casos presentan limitaciones prácticas ya que algunos modelos de calibración no siempre son estables y confiables, poseen una baja sensibilidad en la detección de minerales, además requieren de una instrumentación simple de bajo costo (L. Wang et al., 2017). Frente a estas limitaciones presentadas, se han empezado a desarrollar modelos quimiométricos utilizando la región media del infrarrojo (MIR) para el análisis de muchos alimentos; por lo cual, en la siguiente investigación se pretende desarrollar modelos de calibración utilizando las frecuencias FTIR de la región media del infrarrojo ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) para evaluar la calidad de la leche comercializada en la ciudad del Cusco en función de su valor nutricional.

La originalidad del presente estudio, se basa en la utilización de distintos patrones afines a la composición de la leche para el desarrollo de modelos de calibración capaces de pronosticar valores de proteína, grasa y lactosa en muestras de leche fresca, ya que hasta la fecha aún no se han implementado metodologías que involucren uso de la quimiometría para el monitoreo y control de la leche en la ciudad del Cusco. Además, se podrá ofrecer a la población información estandarizada de la calidad fisicoquímica de la leche fresca que actualmente se comercializa utilizando una técnica confiable, rápida, no destructiva, que no requiere el uso de reactivos y es amigable con el medio ambiente ya que no se generan residuos peligrosos.

1.4. Objetivos de la investigación

1.4.1. Objetivo General

- Evaluar los parámetros fisicoquímicos de la leche fresca expendida en la ciudad del Cusco por espectroscopía FTIR- ATR y análisis multivariado.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Desarrollar una metodología quimiométrica basada en la espectroscopía de infrarrojo medio FTIR – ATR para la cuantificación de proteína, grasa y lactosa
- Determinar el contenido de proteína, lactosa y grasa en leche fresca por el método quimiométrico – espectroscópico y métodos convencionales.

CAPÍTULO II

Marco Teórico Conceptual

2.1. Bases teóricas

2.1.1. Leche

Según el decreto supremo DS N°007 – MINAGRI que establece el reglamento de la leche y productos lácteos, la leche se define como aquel producto íntegro de la secreción mamaria de animales lecheros sanos, obtenida mediante uno o más ordeños, sin ningún tipo de adición o extracción, destinado al consumo en forma de leche líquida o a elaboración ulterior (MINAGRI, 2017).

El término “Leche cruda entera” considerado por la Norma Técnica Peruana, se define como aquel producto íntegro no alterado ni adulterado del ordeño higiénico de vacas sanas y bien alimentadas, exento de color, olor, sabor y consistencia anormales que no ha sido sometido a procesamiento o tratamiento alguno (Indecopi, 2003).

2.1.2. Calidad de la leche

La calidad de la leche debe cumplir con los requisitos organolépticos, fisicoquímicos y requisitos de calidad higiénico sanitarias dadas por el reglamento de la leche y productos lácteos del MINAGRI, los cuales deben satisfacer las necesidades del consumidor.

En la tabla N°1 se muestran los parámetros de control reglamentario de la leche de acuerdo a la normativa peruana.

Tabla 1

Requisitos físicoquímicos de la leche fresca según el reglamento de la leche y productos lácteos DS N° 007-2017- MINAGRI

Parámetro	Requisito	Método de ensayo
Materia grasa (g/100g)	Mínimo 3.2	NTP 202.028:1998
Sólidos no grasos (g/100g)	Máximo 8.2	*
Sólidos totales (g/100g)	Mínimo 11.4	NTP 202.118:1998
Acidez (g de ácido láctico/100g)	0.14 – 0.18	NTP 202.116:1998
Densidad (g/mL) (15°C)	1.0296 – 1.0340	NTP 202.007:1998
Índice de refracción (20°C)	1.34179	NTP 202.016:1998
Ceniza (g/100g)	0.7	NTP 202.172:1998
Alcalinidad (mL NaOH 1N)	Mínimo 1.7	NTP 202.172:1998
Índice crioscópico (g/100g)	Máximo -0.540°C	NTP 202.184:1998
Sustancias extrañas a su naturaleza (g/100g)	Ausencia	**
Prueba de alcohol (74% v/v)	No coagulable	NTP 202.030:1998
Prueba de la reductasa con azul de metileno (g/100g)	Mínimo 4 horas	NTP 202.014:1998

Nota. (*) Por diferencia entre sólidos totales y la materia grasa, (**) No especificado.

2.1.3. Composición química de la leche

La leche bobina es un fluido líquido biológico de alto valor nutritivo, que se compone principalmente de agua, proteínas, lípidos, lactosa, vitaminas y minerales de calidad (Poonia et al., 2017).

Tabla 2

Constituyentes principales de leche fresca de vaca.

Componentes Mayoritarios de la leche						
Agua (g/100g)	Proteína (g/100g)	Grasa (g/100g)	Lactosa (g/100g)	Cenizas (g/100g)	Ácidos orgánicos (g/100g)	Fuente
87.8	3.1	3.5	*4.9	0.7	ND	(MINSA, 2018)
87.3	3.25	3.9	4.6	0.65	0.18	(Oliveira, 2011)
86.6	3.6	4.1	5.0	0.7	ND	(Damodaran et al., 2010)

Nota. ND: valor no determinado, * valor de carbohidratos totales en leche fresca.

La composición de la leche de esta sujeta a diversos factores como: la raza (Tabla 3), edad, estado de salud, etapa de lactancia y el tipo de dieta. Siendo estos dos últimos los factores que más hacen variar la concentración y calidad de proteínas y grasas (O'Callaghan et al., 2016).

Tabla 3

Composición química de la leche según la raza bobina.

Raza	Grasa %	Proteína %	Lactosa %	Ceniza %	Solidos totales %
Ayrshire	4.1	3.6	4.7	0.7	13.1
Guernsey	5	3.8	4.9	0.7	14.4
Holstein	3.5	3.1	4.9	0.7	12.2
Jersey	5.5	3.9	4.9	0.7	15
Suizo	4	3.6	5.0	0.7	13.3
Cebú	4.9	3.9	5.1	0.8	14.7

Nota. Variación de los valores de grasa, proteína, lactosa y ceniza en leche de diferentes razas vacunas. Adaptado de Tomado de Leche: importancia, síntesis y manipulación de la composición [Tesis de maestría] (p.15) (Soares, 2015).

2.1.3.1. Agua

El agua es el componente mayoritario de la leche, en el cual se encuentran dispersos los demás constituyentes. Es responsable de las interacciones entre los componentes hidrofílicos mediante fuerzas dipolo – dipolo y puentes de hidrogeno con el agua. El agua también se encuentra formando parte de otras moléculas y posee un efecto sobre la estabilidad química (reacción de Maillard, oxidación de lípidos, pérdida de vitaminas, etc.), estabilidad física (en el equilibrio salino y estado cristalino de la lactosa) y la estabilidad microbológica (Renhe et al., 2019).

2.1.3.2. Grasa

La leche está conformada por una mezcla compleja de lípidos (tabla 4), como los diacilglicéridos, monoacilglicéridos, fosfolípidos, ácidos grasos libres, esteroides y sus ésteres, y algunos hidrocarburos. Los triacilglicéridos representan el 96 – 98 % del total de lípidos; se encuentran en forma de glóbulos de 2 – 6 μm de diámetro recubiertas por una membrana constituida por diversos lípidos, proteínas y algunas sales (Damodaran et al., 2010).

Tabla 4*Composición lipídica de la leche*

Lípido	Porcentaje en peso	Concentración (g/L)
Triacilgliceroles (triglicéridos)	95.80	30.7
1, 2 – Diacilgliceroles (diglicéridos)	2.25	0.72
Monoacilgliceroles (monoglicéridos)	0.08	0.03
Ácidos grasos libres	0.28	0.09
Fosfolípidos	1.11	0.36
Colesterol	0.46	0.15
Ésteres del colesterol	0.02	0.006
Hidrocarburos	Trazas	Trazas

Nota. Valores de componentes lipídicos en leche. Tomado de Química de los alimentos (p.1004)(Damodaran et al., 2010).

2.1.3.2. Ácidos grasos

En la grasa de la leche se han logrado identificar más de 400 ácidos grasos, convirtiéndola en la fracción lipídica más compleja conformada por ácidos saturados, insaturados, poliinsaturados, de cadena corta, mediana y larga, etc. (Badui & Valdés, 2006). En la tabla 5 se reportan los ácidos grasos más importantes.

Tabla 5

Principales ácidos grasos de la leche

Tipo	Ácidos grasos	% peso
Saturados	Butírico 4:0	3.6
	Caprónico 6:0	2.5
	Caprónico 8:0	1.5
	Cáprico 10:0	3.6
	Láurico 12:0	4.8
	Mirístico 14:0	12.4
	Pentadecanóico 15:0	1.4
	Palmítico 16:0	35.7
	Estearico 18:0	9.1
	Miristoléico 14:1	1.3
Monoinsaturados	Palmitoléico 16:1	2.5
	Oleico 18:1	15.2
Poliinsaturados	Linoléico 18:2	2.1
	Linolénico 18:3	0.7
Ramificados, hidroxilados y otros		3.6

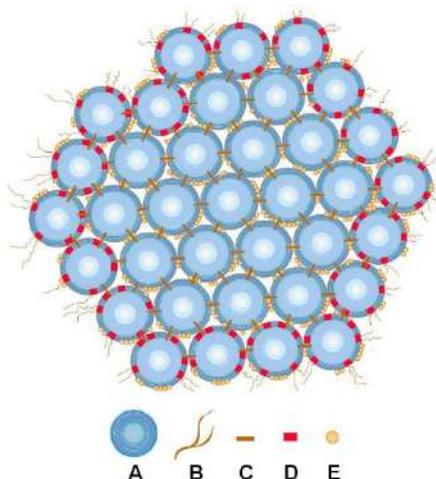
Nota. Concentración de ácidos grasos más comunes en leche de vaca. Tomado de Química de los alimentos (607)(Badui & Valdés, 2006).

2.1.3.3. Proteína

La leche contiene más de 100 distintos tipos de proteínas, conformada por tres grandes grupos; la fracción de las caseínas (α_{s1} , α_{s2} , β y K- caseína) con el 78 % de abundancia, proteínas séricas (17 %) o del suero (α - lactoalbúmina, β -lactoglobulina, albumina del suero sanguíneo, e inmunoglobulinas) y la fracción de nitrógeno no proteico que constituye el 5 %. Los factores genéticos, ambientales y el manejo del ganado explican la variabilidad cualitativa y cuantitativa del contenido de proteínas de la leche y consecuencias sobre el rendimiento y otras propiedades tecnológicas (Dupont et al., 2018).

Figura 1

Estructura de una micela de caseína



Nota. Micela de caseína: sub-micela (A), cadena sobresaliente(B), fosfato de calcio (C), k-caseína (D) y grupos fosfatos (E) adaptado de Aplicación de la espectroscopia infrarrojo cercano para la determinación de caseinomacropéptido en leche UAT [Tesis de maestría] (p.8)(Rocha, 2010).

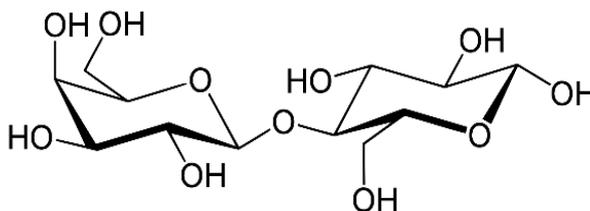
La abundancia de los grupos fosfato y sitios hidrofóbicos en la molécula de caseína (Figura 1), conforman estructuras estables construidas a partir de sub-micelas de caseína que dan origen a una solución coloidal de color blanco característico. Generalmente las sub-micelas poseen diámetros inferiores a 15 nm con un tamaño conformado por 400 – 500 submicelas (Rocha, 2010) .

2.1.3.4. Lactosa (4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucopiranosil)

La lactosa (Figura 2) es el principal azúcar de la leche conformado por unidades de galactosa y glucosa (4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucopiranososa) unidos por enlace glucosídico β-(1,4). En solución acuosa se encuentra en sus formas isoméricas α y β dependientes del pH y temperatura, generalmente a temperatura ambiente el 40 % se encuentra en la forma α (O'Callaghan et al., 2019).

Figura 2

Estructura química de la lactosa



Nota. Estructura química de 4-O-β-D-galactopiranosil-D-glucopiranososa. Extraído de ACD ChemSketch software gráfico.

2.1.3.5. Vitaminas y minerales

Se consideran dos grupos importantes de vitaminas presentes en la leche; las liposolubles (A, E, D y K) y las hidrosolubles (vitaminas del complejo B y C). Así como la presencia de otros nutrientes (carotenos, nicotinamina y ácido fólico), los cuales junto con los minerales (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} y P) complementan la calidad nutricional de la leche (Islam et al., 2019).

2.1.4. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía estudia la interacción del espectro electromagnético con la materia generando movimientos vibraciones y rotacionales en los enlaces químicos de las moléculas,

y la diferencia entre la radiación emitida y la radiación absorbida por las moléculas da lugar a un espectro, el cual es considerado como una huella digital característica de una muestra (Salleh et al., 2019). El espectro infrarrojo se divide en 3 regiones; la región del infrarrojo cercano (NIR: $14\ 000 - 400\ \text{cm}^{-1}$), la región del infrarrojo lejano (FIR; $400 - 10\ \text{cm}^{-1}$), y la región del infrarrojo medio (MIR: $4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$) donde se producen las vibraciones fundamentales (Sun, 2009).

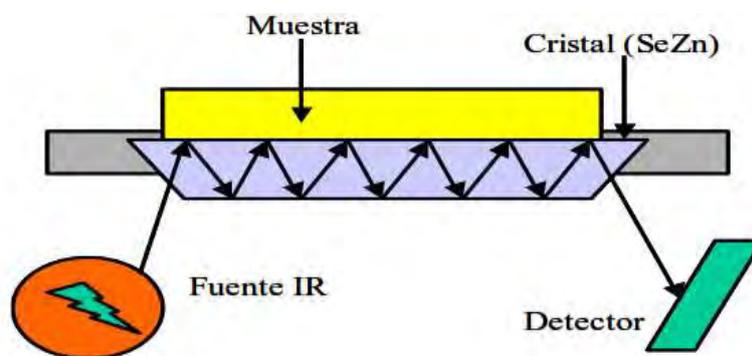
La región media del infrarrojo se divide en cuatro zonas de absorción; la huella dactilar ($1500 - 400\ \text{cm}^{-1}$), el rango del doble enlace ($2000 - 1500\ \text{cm}^{-1}$), el rango del triple enlace ($2500 - 2000\ \text{cm}^{-1}$) y el rango de estiramiento X-H ($4000 - 2500\ \text{cm}^{-1}$), donde las moléculas presentan una frecuencia de absorción característica con una energía de vibración única. Por ejemplo, la absorción de los grupos C–O y C–H de los azúcares se da en la región de $1100 - 1000\ \text{cm}^{-1}$, el rango de $2930 - 2850\ \text{cm}^{-1}$ es característico del estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C–H, en la región de $3750 - 2800\ \text{cm}^{-1}$ se produce la absorción del grupo O–H de la molécula del agua, etc. (Su & Sun, 2019).

2.1.4.1. Espectroscopía FTIR- ATR

La espectroscopía de reflectancia total atenuada (ATR) es una técnica que involucra el contacto de una muestra con un cristal de alto índice de refracción y excelentes propiedades de transmisión de radiación infrarroja. La reflexión total atenuada se produce cuando un haz de radiación ingresa a un cristal que sufre una reflexión interna total. Cuando el ángulo de incidencia de la interfaz muestra – cristal, es mayor al ángulo crítico (relación entre el índice de refracción de la muestra y el índice de refracción del cristal) tal como se observa en la siguiente figura (Stuart, 2004).

Figura 3

Reflexión total interna producida en un cristal de SeZn utilizando el sistema ATR.



Nota. Sistema ATR con cristal horizontal HATR. Extraído de Desarrollo de métodos quimiométricos mediante espectroscopia FTIR-HATR para cuantificar parámetros químicos y perfil de ácidos grasos cis y trans en margarina [Tesis de maestría] (p.40)(Hernández M., 2010).

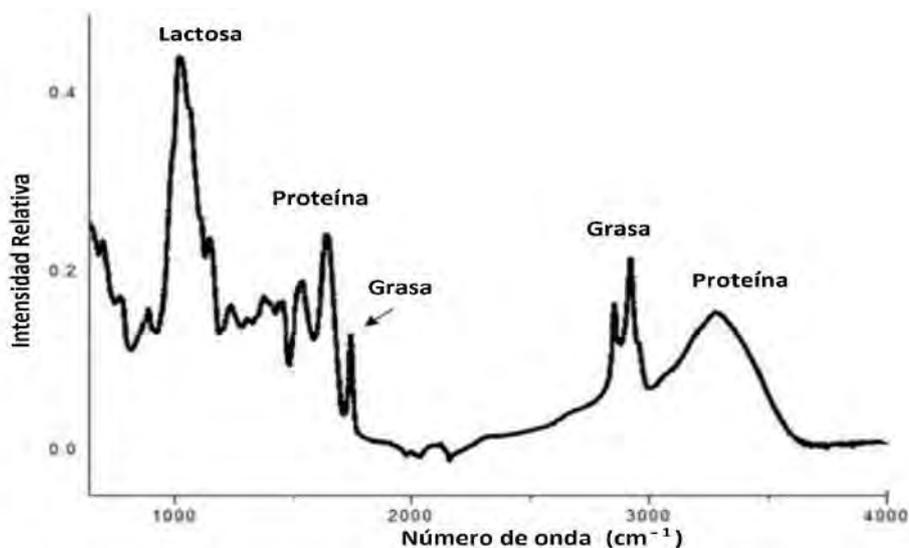
La técnica ATR emplea cristales de SeZn, Ge y diamante, los cuales poseen un índice de refracción mucho mayor que los compuestos orgánicos. En estos cristales se generan reflejos internos en ángulos de incidencia moderados, haciendo posible su aplicación en el análisis de muestras líquidas y sólidos blandos (Larkin, 2011).

2.1.4.2. Absorciones características de la leche en el infrarrojo medio.

El espectro infrarrojo en la región media ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) surge de la absorción de la energía por los enlaces químicos, principalmente movimientos de estiramiento y flexión. El espectro de la leche (Figura 4) presenta un conjunto característico de bandas de absorción (Tabla 6), que corresponden a los distintos enlaces químicos de sus componentes como el agua, proteínas, azúcares y grasa. El agua absorbe en las regiones de 3400 cm^{-1} , 2131 cm^{-1} y 1640 cm^{-1} debido al movimiento simétricos, asimétricos y de flexión del enlace O-H (K. Wang et al., 2017).

Figura 4

Espectro de leche pura en el Infrarrojo medio

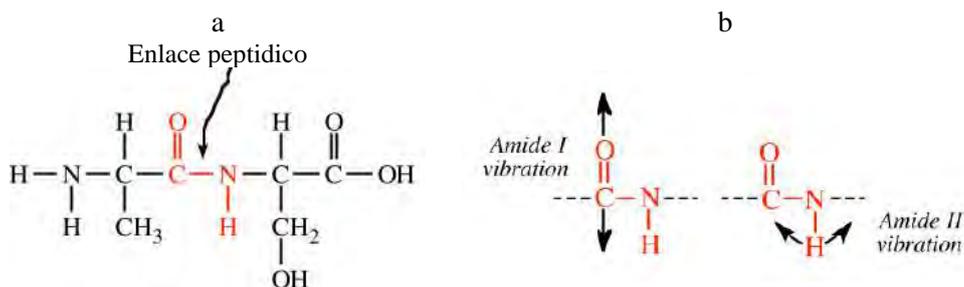


Nota. Espectro infrarrojo de una muestra de leche fresca. Adaptado de Validación de un metodología para la detección y cuantificación de ivermectina en leche de vaca con uso de la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada FTIR-HATR [tesis de maestría] (p.20) (Santana, 2017).

Las bandas características que se encuentran en los espectros infrarrojos de las proteínas y polipéptidos incluyen las regiones de la amida I, amida II y amida III. En la región amida I ($1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) se producen las vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$, en la región amida II se produce el estiramiento $\text{C}-\text{N}$ y la flexión en el plano de $\text{N}-\text{H}$ (Figura 5b), y la región amida III está asociada con el estiramiento de $\text{C}-\text{N}$, la flexión de $\text{N}-\text{H}$ y la flexión en el plano de $\text{C}-\text{O}$ (López-Lorente & Mizaikoff, 2016).

Figura 5

Principales vibraciones de estiramiento de péptidos en el infrarrojo



Nota. Estructura química de un di péptido (5a). Vibraciones de estiramiento del carbonilo en la banda Amida I y vibraciones de flexión de NH en la banda Amida II (5b). Extraído de FTIR Analysis of protein structure (p.5)(Gallagher, 2009).

El espectro IR de fracción grasa de la leche presenta bandas de absorción generadas por vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico en la regiones de 2925 cm^{-1} y 2854 cm^{-1} del grupo C-H. El grupo C=O de la función éster (triglicéridos) presenta una banda dominante en 1746 cm^{-1} sobre los grupos carbonilo de los ácidos carboxílicos y proteínas (Bassbasi et al., 2014).

Tabla 6

Regiones espectrales FTIR de la leche fresca

<i>Numero de Onda cm⁻¹</i>	<i>Grupo funcional</i>	<i>Asociación</i>	<i>Modo vibracional</i>
3438	OH	Agua	Estiramiento simétrico
2920	CH ₂	Lípidos	Estiramiento antisimétrico
2850	CH ₂	Lípidos	Estiramiento simétrico
2350	CH ₂	Lípidos	Estiramiento simétrico
1747	C=O	Lípidos	Estiramiento simétrico
1660 -1650	Amida	Proteína	Estiramiento
1547 - 1541	Amida	Proteína	Deformación angular
1241	Amida	Proteína	Estiramiento
1060	C-O	Lípido	Estiramiento
1150 - 1030	(C-O), (C-C), (C-O-C)	Carbohidratos	Estiramiento
1000 - 800	Vibración del anillo	Carbohidratos	Deformación angular
722	(CH ₂) _n	Lípidos	Deformación angular
700	N - H	Proteína	Deformación angular

Nota. Principales grupos identificados en leche. Adaptado de Validación de un metodología para la detección y cuantificación de ivermectina en leche de vaca con uso de la espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier de reflectancia total atenuada FTIR-HATR [tesis de maestría],(p.19),(Santana, 2017).

Por otro lado el espectro típico de lactosa en solución presenta una fuerte absorción dada por el estiramiento de C-O en la región de $1100 - 1000\text{ cm}^{-1}$ con un pico máximo en 1075 cm^{-1} (Balan et al., 2020).

2.1.5. Quimiometría

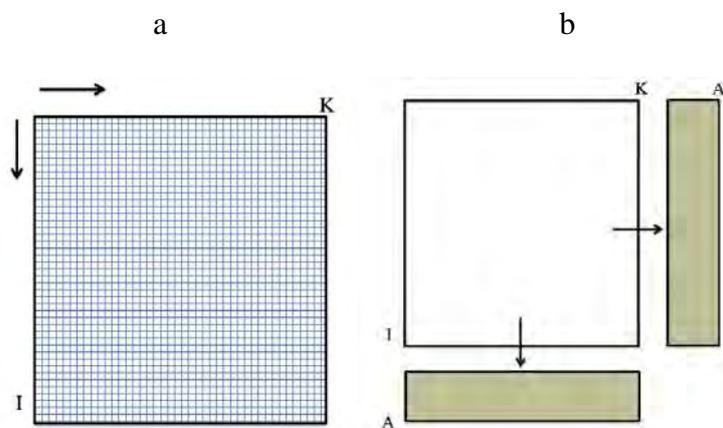
El análisis multivariado conocida como quimiometría se define como la química que utiliza las Matemáticas, la estadística y la lógica formal para; diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos, proporcionar la máxima información química relevante a partir del análisis de datos químicos y obtener conocimiento de sistemas químicos (Lavine, 2000).

2.1.5.1. Modelo Multivariable

Un modelo multivariable es aquella relación matemática que se establece entre las variables analíticas con las propiedades físicas o químicas de uno o varios analitos de una muestra. La gran cantidad de datos analizados por los modelos multivariables se presentan como una matriz de tamaño $I \times K$ (I : objeto; K : variable); donde K sería un conjunto de un gran número de variables (Figura 6a), el cual sería imposible analizar por modelos univariados. Para facilitar su análisis es necesario reducir ese enorme número de variables, y para este fin se crean variables A latentes a partir de las K variables medidas (Figura 6b). Junto con estas variables latentes, también se crean objetos latentes. Estas nuevas matrices se pueden utilizar para generar un modelo multivariable de clasificación o predicción (Geladi & Grahn, 2018).

Figura 6

Data multivariable



Nota. Matriz de datos o matriz de tamaño $I \times K$ (a) y matrices latentes (b). Extraído de the philosophy and fundamentals of handling, modeling and interpreting large data sets- the multivariate chemometrics approach, (p.19, 21), (Geladi & Grahn, 2018).

Cuando se construye un modelo las muestras incluidas en el conjunto de datos del modelo deben representar todas las fuentes de variabilidad de datos dentro del alcance del experimento o del sistema observado. Para lo cual; es necesario estimar el número de variables latentes utilizadas, ya que demasiadas variables latentes conducen al aumento de la varianza y los valores pronosticados, y un número reducido de variables latentes contribuye al sesgo de los valores pronosticados por un ajuste insuficiente del modelo. Por tanto, la calidad del modelo está determinado por la calidad de los datos utilizados para su construcción (Brereton et al., 2018).

2.1.5.1. Modelos de calibración Multivariable

En la calibración multivariable, el número de variables de un sistema puede ser reducido por diversos modelos como: la regresión lineal múltiple MLR, la regresión por mínimos cuadrados parciales PLS y la regresión por componentes principales PCR.

2.1.5.1.1. Regresión Lineal Múltiple (MLR)

Cuando se requiere analizar una muestra con más de un analito de interés por espectroscopía, cada uno de esos analitos posee una o más absorciones características en diferentes longitudes de onda. En lugar de hacer una regresión para cada analito, la regresión lineal múltiple permite la cuantificación de todos los analitos en un solo cálculo matricial, para lo cual es necesario conocer las regiones de absorción de interés y la cantidad de cada analito para la construcción de la regresión. Por ejemplo, la ecuación 1 representa la relación entre la concentración y los cambios de absorbancia de un determinado analito; siendo la concentración la variable dependiente o variable de respuesta porque su magnitud depende o responde a los valores de los cambios en las absorbancias en las longitudes de onda 1 y 2 denominadas como variables independientes, variables regresivas, o variables predictoras (Howard Mark & Workman Jeromer, 2010).

Ecuación 1. *Representación de una regresión multilínea (RML)*

$$E_{(c_j)} = \beta_0 + \beta_1 A_1 + \beta_2 A_2$$

Donde β_1 y β_2 se denominan coeficientes de regresión y $E_{(c_j)}$ es el valor esperado para la concentración. La diferencia entre el valor predicho o esperado $E_{(c_j)}$ y el valor real u observado C_j dada en la ecuación 2, representa el error de predicción o error residual ε_j .

Ecuación 2. *Descomposición de la ecuación 1*

$$C_j - E_{(c_j)} = C_j - \beta_0 - \beta_1 A_1 - \beta_2 A_2$$

y

Ecuación 3. *Reformulación de la ecuación 2 en términos de C_j*

$$C_j = \beta_0 + \beta_1 A_1 + \beta_2 A_2 + \varepsilon_j$$

Reescribiendo la ecuación 3 en forma de matriz, se tiene la ecuación 4.

Ecuación 4. *Representación matricial de RML*

$$[C] = [A][\beta] + [\varepsilon]$$

2.1.5.1.2. Regresión por Mínimos Cuadrados Parciales (PLS)

La principal finalidad de esta regresión es construir un modelo lineal semejante al descrito en la ecuación 4, donde se correlacione una matriz de valores medidos (X) con una matriz de concentraciones (Y). En los modelos PLS, se establece una representación de la matriz X en términos de variables latentes (Alciaturi et al., 2003).

Ecuación 5. *Representación de la regresión por mínimos cuadrados parciales (PLS)*

$$X = TP^T + E$$

dónde, T representa los “scores” (resultados) y P^T “loadings” (cargas). La matriz X se descompone en un número de variables latentes cada una caracterizada por un vector t y un vector p^T .

2.1.5.1.3. Regresión por Componentes Principales PCR

En este método, la matriz X se descompone en tres matrices; la matriz U que contiene los vectores propios del espacio de fila, la matriz V de los vectores propios del espacio de la columna y S la matriz diagonal cuyos elementos diagonales son los valores singulares.

Ecuación 6. *Representación de la regresión por componentes principales (PCR)*

$$X = USV^T$$

Un valor singular es la raíz cuadrada del valor propio correspondiente del producto de $X^T X$. Este método condensa la información inicial hecha por el análisis de componentes principales PCA, para obtener un número de variables inferior al original, utilizando los scores del PCA como variables independientes (Infometrix, 2014).

Al reemplazar la ecuación 6 en la ecuación 4, se tiene:

Ecuación 7. *Descomposición de la ecuación 6 en términos de la ecuación 4*

$$Y = (USV^T)\beta + \varepsilon$$

Cuya solución sería:

Ecuación 8. *Solución de la ecuación 7*

$$\beta = (VS)^{-1}U^T Y$$

dónde β , es el vector de regresión. Una vez calculados los regresores, se establece el modelo de calibración y a partir de este se pueden realizar los cálculos para predecir un conjunto de nuevas muestras.

Ecuación 9. *Ecuación predictora de un modelo de calibración*

$$Y_{nuevo} = X_{nuevo}\beta = X_{nuevo}VS^{-1}U^T y$$

2.1.5.2. Parámetros estadísticos en los modelos de calibración multivariable

Algunos parámetros calculados con los resultados obtenidos por los modelos, ayudan a escoger y seleccionar modelos más adecuados para la predicción de las variables respuesta (Infometrix, 2014). Entre estos parámetros se tienen:

- **Coefficiente de correlación múltiple R**, que es interpretado como una medida numérica de cuan bien se ajusta un modelo de regresión a un conjunto de datos. Es decir de la correlación entre la variable criterio Y y un conjunto de variables predictoras contempladas en un modelo. El valor de R varía de 0 a 1, a diferencia del coeficiente de correlación simple que varía de -1 a 1.
- **Coefficiente de determinación R²**, el cuadrado del coeficiente de correlación múltiple o coeficiente de determinación múltiple, el cual representa el porcentaje de variación de la variable respuesta que explica su relación con una o más variables predictoras, mientras mayor sea el valor de R², mejor será el ajuste de un modelo a sus datos.
- **Error estándar de calibración SEC**, utilizado para validar la capacidad predictiva de un modelo después de ser construido; es decir, el modelo hace la predicción para todas las muestras de calibración.

Ecuación 10. *Expresión para determinar el error estandar de calibración*

$$SEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}}$$

Donde

y_i : Concentración calculada para una muestra.
 \hat{y}_i : Concentración real calculada de una muestra
 n : Número de muestras

- **El cálculo del error de predicción de residuales PRESS (SEP)**, puede determinar el número de factores en la calibración PLS, el cual representa la suma de cuadrados de los desvíos para los valores estimados en relación a los valores reales. Un valor pequeño de PRESS indica la robustez de un modelo con una buena capacidad predictiva.

Ecuación 11. *Expresión para el cálculo del error de predicción de residuales*

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Donde

y_i Concentración calculada para una muestra.

\hat{y}_i : Concentración real calculada de una muestra

2.1.5.3. Validación

La validación de un modelo consiste en aplicar el modelo sobre un conjunto de muestras y calcular los residuos correspondientes. Las estrategias para obtener residuos más realistas incluyen el uso de un conjunto de prueba externo y validación cruzada. La validación cruzada es un método interno que simula la variación utilizando el conjunto de datos separándolos en dos subgrupos; uno para la construcción del modelo y el otro para la evaluación del modelo. En cada iteración, una parte de datos se excluye y se calcula un modelo sin estos datos; el modelo a su vez, es probado con los datos omitidos y se calculan los residuos correspondientes. El procedimiento se repite hasta que cada muestra del conjunto haya sido excluida o hasta alcanzar el número de iteraciones deseada (Brereton et al., 2017)

La validación externa es utilizada para evaluar la confiabilidad de un modelo de calibración; para lo cual se utiliza un conjunto de muestras externo. Este nuevo conjunto, debe

ser independiente del conjunto de calibración, y para el cálculo de los residuales los valores reales de estas muestras deben estar disponibles para ser enfrentados con los valores pronosticados por el modelo (Núñez-Cuadra et al., 2011).

2.2. Antecedentes

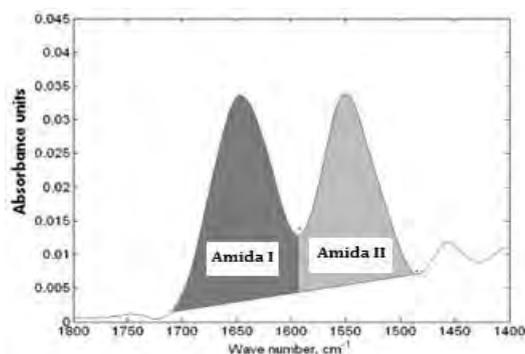
En las últimas décadas; las investigaciones orientadas al estudio de la leche, han sufrido cambios debido al surgimiento de nuevas tecnologías que permiten aplicar metodologías más rápidas y eficientes en la determinación de componentes, en el monitoreo de la calidad y detección de sustancias adulterantes en la leche, incluso a nivel de trazas. Uno de los métodos que ha ido ganado popularidad por su fácil manejo, es la espectroscopia infrarroja combinada con el análisis multivariado, que da origen a modelos multivariantes robustos con alta reproducibilidad. A continuación, se muestra algunas de éstas investigaciones:

Iñón et al. (2004) determinaron el contenido de proteína, carbohidratos, grasa y calcio en distintos tipos de leche (leche entera, leche semidescremada, leche desnatada y leche enriquecida con calcio y vitaminas) a partir de las señales espectroscópicas FTIR-ATR combinadas con técnicas quimiométricas. Se utilizaron las frecuencias de 1546.8 cm^{-1} , 1039.6 cm^{-1} , 2873.6 cm^{-1} y 1747.3 cm^{-1} correspondientes a los grupos funcionales amida (CONH) de las proteínas, hidroxilo (OH) de la lactosa, el enlace carbono-hidrógeno (C-H) y grupo carbonilo (C=O) de los ácidos grasos para la construcción de un modelo de calibración mediante la correlación por mínimos cuadrados parciales (PLS). El modelo muestra una precisión de 0.062 %, 0.040 % y 0.039 % (p / v) en la determinación del contenido de grasa total, proteínas, carbohidratos, y 0.66 kcal /100 ml y 2.1 mg de Ca /100 mL de energía y calcio respectivamente. Se tomaron como variables de control, el error cuadrático medio de validación cruzada (RMSECV) y el error de predicción (RMSEP) para evaluar la capacidad predictiva del modelo.

Etzion et al. (2004) han desarrollado un modelo de calibración para cuantificar el contenido de proteína en muestras de leche de vaca a partir de espectros FTIR-ATR. Se utilizaron las regiones de $1500\text{ cm}^{-1} - 1700\text{ cm}^{-1}$ y $1060\text{ cm}^{-1} - 1100\text{ cm}^{-1}$ de las amidas y grupos fosfato enlazado covalentemente con la caseína (Figura 7). La cuantificación de proteína fue ensayada utilizando tres diferentes métodos: en el primero se hizo una simple integración de las bandas de las amidas mediante una regresión de mínimos cuadrados parciales (PLS), una segunda prueba fue realizar una descomposición de los componentes principales (PCA) y realizar la calibración PLS y la tercera prueba fue realizar el análisis por redes neuronales (NN) después de aplicar el PCA. Los autores concluyen que se puede determinar el contenido de proteína en muestras de leche con errores de predicción menores al 0.20 % utilizando la región de la amida II ($1480 - 1613\text{ cm}^{-1}$) y la región del enlace fosfato ($1060 - 1100\text{ cm}^{-1}$) mediante la descomposición PCA seguida de la correlación PLS.

Figura 7

Espectro típico de solución acuosa que contiene 6% proteína



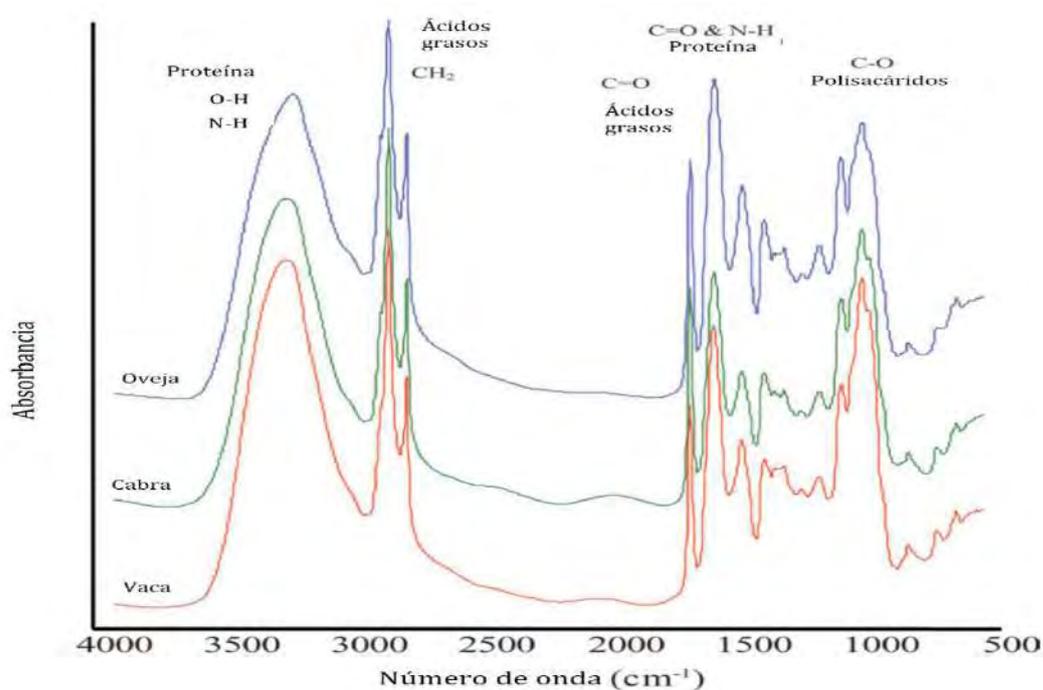
Nota. Definición de integrales calculadas para las regiones espectrales de amidas I y II después de la sustracción de agua. Extraído de determination of Protein Concentration in Raw Milk by Mid-Infrared Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy (p.4). Etzion et al, 2004, American Dairy Science Association.

Nicolaou et al. (2010) evaluaron el nivel de adulteración de la leche de cabra y oveja con leche de vaca, mediante el análisis de mezclas binarias y ternarias (oveja - vaca, cabra - vaca, oveja-cabra y oveja-cabra-vaca) utilizando la espectroscopia FTIR - ATR y los

algoritmos PLS y Kernel PLS como técnicas de regresión lineal y no lineal. Los espectros FTIR – ATR de la leche de los tres animales (Figura 8); muestran pequeñas diferencias en cuanto a la intensidad de las bandas del grupo CH_2 de los ácidos grasos a 2927 cm^{-1} las bandas de 1654 cm^{-1} y 1544 cm^{-1} de las amidas I y II, y la región de 1159 cm^{-1} – 1076 cm^{-1} de los polisacáridos. Todas estas diferencias presentan una correlación lineal con las concentraciones de proteína, lactosa y grasa de cada una de las especies.

Figura 8

Espectros infrarrojos de leche de distintas especies de animales



Nota. Espectro FTIR de leche de vaca en rojo, leche de cabra en verde y leche de oveja en azul. Extraído de Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis for the detection and quantification of different milk species (p.4), Nicolaou et al, 2010, American Dairy Science Association.

Oliveira. (2011) desarrolló un modelo quimiométrico para la determinación simultánea del contenido de grasa, proteína y lactosa en muestras de leche UHT adulteradas por adición de agua. Los espectros infrarrojos FTIR fueron obtenidos utilizando una celda con ventanas de CaF_2 en la región media del infrarrojo y las distintas proporciones de agua añadida fueron determinadas por el método crioscópico. Se utilizó el método de regresión multivariable para

la creación de los modelos de calibración y predicción de los valores de grasa, proteína y lactosa en muestras de leche UHT, los cuales demuestran ser equivalentes a los métodos oficiales de análisis de leche.

Visentin et al. (2015) abordaron el estudio sobre la predicción de rasgos tecnológicos de la leche bovina a partir de la espectroscopia infrarroja media y análisis multivariado en la industria quesera. Los modelos desarrollados a partir de la regresión PLS, fueron utilizados para predecir el tiempo de coagulación del cuajo, el tiempo de reafirmación de la cuajada, la firmeza de la cuajada a 30 y 60 minutos después de la adición de cuajo, el tiempo de coagulación por calor, el tamaño de la micela de la caseína y el pH en muestras de leche de vaca. Los resultados obtenidos, indican que no todos los modelos poseen una buena capacidad predictiva, a excepción de los modelos para determinar el tamaño de micelas de caseína y el modelo para determinar el pH.

Di Marzo et al. (2016) utilizaron los espectros infrarrojo medio de transformada de Fourier para desarrollar modelos PLS y predecir las distribuciones de tamaño de partículas de grasa en muestras de leche con el objeto de advertir al operador cuando un homogenizador está cerca de fallar o necesita ser reemplazado. El modelo PLS fue capaz de detectar los cambios en la absorbancia de los espectros infrarrojos de los glóbulos de grasa en función del grado de homogenización. La precisión de la predicción $d(0.9)$ para el aseguramiento de calidad de rutina demostró que para valores cerca del nivel de falla, $d(0.9) > 1.7 \mu\text{m}$ se necesita reemplazar el homogenizador, siendo $d(0.9)$ el rendimiento promedio diario del tamaño de partícula

Poulsen et al. (2016), evaluaron la posibilidad de explorar el uso de FTIR para la predicción de la hidrólisis de la proteína del suero aisladas (WPI), concentradas (WPC) e hidrolizadas (WPH). Los resultados muestran cambios espectrales a medida que la hidrólisis avanza con el tiempo. Los resultados muestran que las intensidades de las bandas de absorción aumentan en las regiones de 1588 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} y 1400 cm^{-1} de los espectros FTIR con

hidrólisis creciente; esto, debido a la formación de aminas primarias a partir de nuevos terminales amino, y el aumento de los grupos carboxilo durante la hidrólisis.

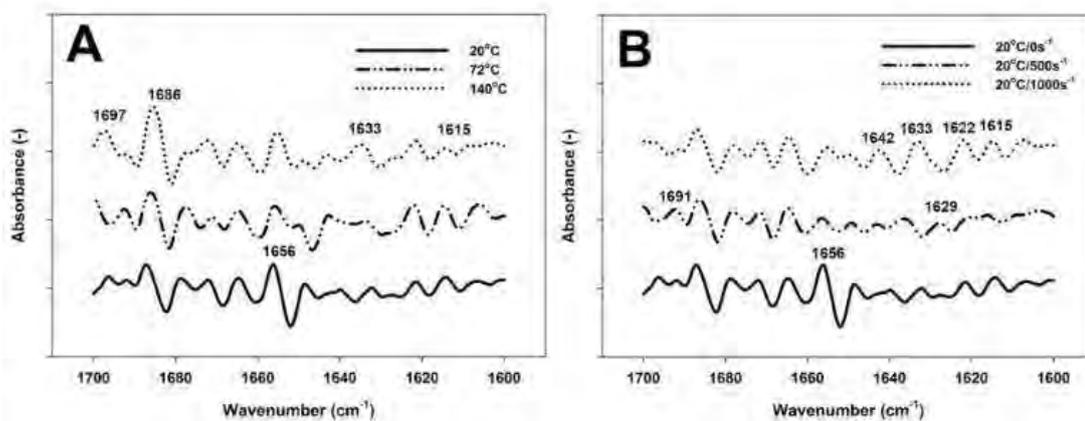
McDermott et al. (2016) evaluaron la efectividad de la espectroscopia infrarroja en la predicción de la composición de proteínas y aminoácidos libres (FAA) en muestras de leche bovina desarrollando ecuaciones de predicción mediante la regresión PLS. La precisión de la predicción de los modelos, se realizó a través de la validación cruzada para datos de calibración (n= 400 – 591 muestras) y la validación externa para un grupo de datos independientes (n = 143 – 294 muestras). Los coeficientes de correlación de las fracciones de proteína con validación externa fueron; 0.74, 0.69 y 0.67 para la caseína total, β -lactoglobulina total y β -caseína respectivamente., en cambio los coeficientes de correlación para los aminoácidos libres indican una precisión moderada para Gly (0.75) y Val (0.49). Los resultados muestran que la espectroscopía infrarroja tiene el potencial de predecir las fracciones de proteínas y moderada detección de aminoácidos libres en la leche.

Grewal et al. (2018) analizaron la región de la huella dactilar de espectros FTIR, para determinar los cambios estructurales (desaminación y desfosforilación) que sufren las proteínas de la leche UHT después del tratamiento térmico como control de estabilidad durante el almacenamiento. El análisis de componentes principales PCA reveló que el tratamiento térmico indujo cambios sobre la estructura secundaria después de la desaminación y desfosforilación.

Mediwaththe et al. (2018) han realizado el estudio de los cambios estructurales que sufren las proteínas lácteas nativas sometidas a cizallamiento y calentamiento controlados. Las temperaturas de calentamiento (72 y 140 °C) se combinaron con distintas velocidades de cizallamiento (0, 500 o 1000 s⁻¹) durante el procesamiento, lográndose detectar por espectroscopia FTIR tal como se demuestra en la siguiente figura.

Figura 9

Regiones espectrales de proteínas de la leche en el infrarrojo FTIR.



Nota. Espectro FTIR de la segunda derivado de la región Amida I ($1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$) obtenido para muestras de leche desnatada procesadas a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ sin cizallamiento (A), $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 0 s^{-1} , 500 s^{-1} y 1000 s^{-1} (B), $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ a 0 s^{-1} . Extraído de Structural changes of native milk proteins subjected to controlled shearing and heating. (p.155), Mediawaththe et al, 2018, Food Research International 114.

El estudio concluye que el aumento de la cizalladura puede dar lugar a modificaciones estructurales reversibles a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que podría contribuir a la fragmentación de agregados de proteínas unidas hidrofólicamente a 500 s^{-1} y 1000 s^{-1} durante el calentamiento a $72\text{ }^{\circ}\text{C}$. El cizallamiento a $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ mejoró la formación de agregados de proteínas.

Otros estudios que utilizan la espectroscopía infrarroja y técnicas quimiométricas en el análisis de leche, están relacionadas a la adulteración de la leche con diferentes matrices como; la detección de agua de grifo, peróxido de hidrogeno, glucosa, urea y formaldehido en muestras de leche Azad & Ahmed (2016) Cassoli, Sartori, & Machado (2011), desarrollaron una metodología para la identificación de bicarbonato de sodio, citrato de sodio y suero de queso en leche. Jaiswal et al. (2015) detectaron y cuantificación leche de soya en mezclas de leche de búfalo y vaca. Botelho, Reis, Oliveira, & Sena (2015), identificaron y cuantificaron 5 contaminantes en la leche (agua, almidón, citrato, formaldehido y sucrosa), mediante el análisis discriminante PLS-DA. Conceição et al. (2018) identificaron y cuantificaron bicarbonato de

sodio, hidróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, almidón, sacarosa y urea en muestras de leche cruda congeladas y liofilizadas. Andrade et al. (2019) han caracterizado y detectado la adulteración del concentrado de proteína del suero con suero de leche en polvo mediante la correlación PLS, con errores de predicción bajos. Demostrando que el modelo presenta una buena capacidad predictiva.

La calidad fisicoquímica de la leche fresca proveniente de la comunidad de Urinsaya – Ccollana del distrito de Langui- Canas del departamento del Cusco, evaluada durante la época de secas por (Rodríguez, 2017), demostró que los factores externos (raza, alimentación, lactancia, etc) influyen sobre la cuantificación de proteína (2.99 %), grasa (3.12%), lactosa (4.33 %) y sólidos totales (10.44%). El autor concluye que los productores no cumplen con los 8 parámetros de calidad de la que establece la Dirección General de Promoción Agraria, y que solo el 37.4% de los productores solo cumple con 3 ó 4 del total de parámetros exigidos.

Sin embargo, hasta la fecha aún no se han realizado estudios de la leche comercializada en la ciudad del Cusco, aplicando técnicas espectroscópicas y multivariantes. La originalidad de la siguiente investigación se basa principalmente en el desarrollo de técnicas quimiométricas para la caracterización y detección rápida de los principales constituyentes de la leche que se consume. Para ello se utilizaron patrones de grasa, proteína y carbohidratos, los cuales simularán su composición, y de este modo, poder evaluar la calidad de la leche y otros productos lácteos y derivados.

2.3. Hipótesis y Variables

2.3.1. Hipótesis

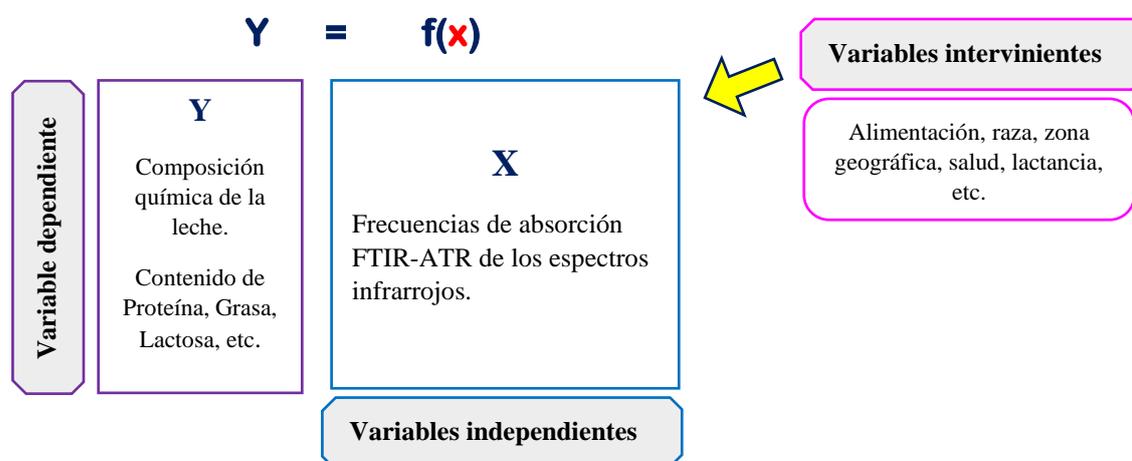
Es posible determinar el grado de la calidad fisicoquímica en función del contenido de proteína, grasa y lactosa en muestras de leche expendida en la ciudad del Cusco, de acuerdo a la normativa peruana a través del método espectrométrico FTIR-ATR y análisis multivariado.

2.3.2. Variables

Las variables involucradas para el desarrollo de los modelos quimiométricos, se presentan en el siguiente esquema.

Figura 10

Esquema de variables



Nota. Variables involucradas en el estudio espectroscópico-quimiométrico de leche fresca

CAPITULO III

Materiales y metodología

3.1. Tipo de investigación

La presente investigación corresponde al tipo descriptivo experimental, porque se emplean fundamentos teóricos para explicar la variación de los parámetros fisicoquímicos de la leche, así como datos espectrales y experimentales para el desarrollo de modelos quimiométricos capaces de predecir el contenido de proteína, grasa y lactosa en muestras de leche.

3.3. Lugar de investigación

Los análisis se realizaron en el laboratorio de química orgánica (L - 201) de la Escuela Profesional de Química- Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de San Antonio Abad del Cusco (UNSAAC).

3.3. Material biológico

- Leche fresca de vaca

3.1.1. Colecta de muestras

Las muestras de leche fresca procedentes de las localidades de Anta, Zurite, Calca y K'ayra, fueron obtenidas en los mercados; San Pedro, Ccascaparo, Ttio, Rosaspata, Vinocanchon y Wanchaq, y otros puntos de venta independientes en la ciudad del Cusco. La leche fue recolectada en recipientes de plástico de 0.6 L con tapa, seguidamente fueron almacenadas en un cooler y transportados hasta el laboratorio para su análisis. Al llegar al laboratorio, las muestras fueron codificadas y almacenadas bajo refrigeración hasta la su uso (tabla 7).

Tabla 7

Codificación de muestras de leche fresca recolectadas en la ciudad del Cusco.

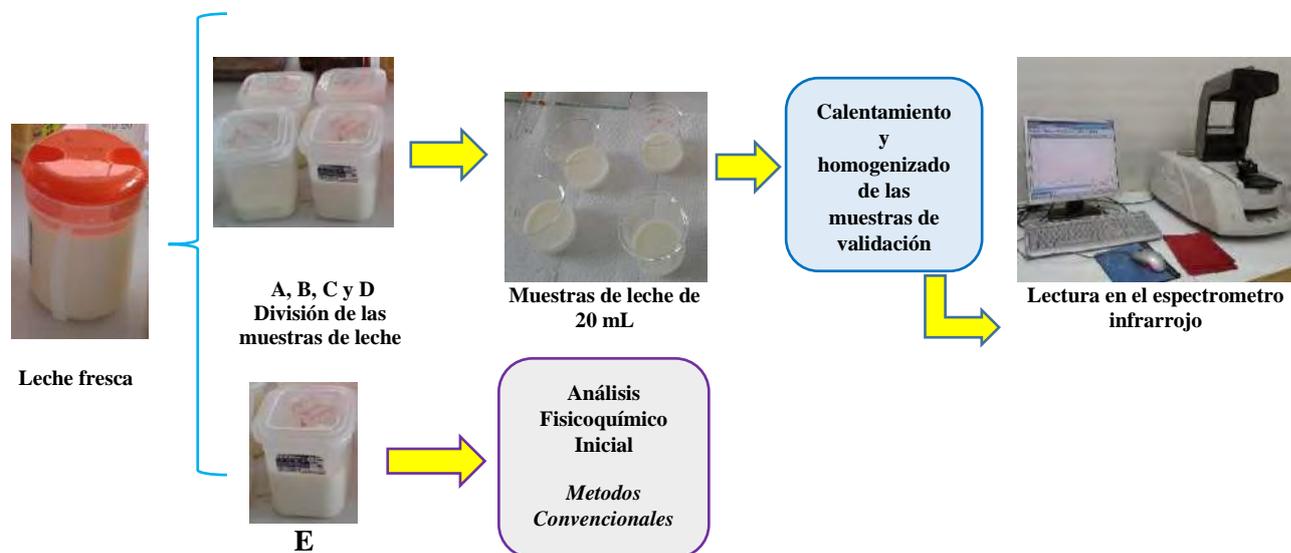
N°	Lugar de muestreo (procedencia)	Código de muestra
1	Mercado San pedro	ML1
2	Mercado Ccascaparo	ML2
3	Mercado Ttio	ML3
4	Anta	ML4
5	Zurite	ML5
6	Compone	ML6
7	Rosaspata	ML7
8	Pampa real	ML8
9	K'ayra	ML9
10	Wanchaq	ML10
11	Av. De la Cultura	ML11
12	Av. Los Incas	ML12
13	Mercado Vinocanchón	ML13
14	Calca	ML14
15	Huachancay- Izcuchaca (muestra control)*	ML15

*muestra de leche obtenida en la casa de un poblador productor de leche

Cada una de las muestras de leche fue llevada a temperatura ambiente, homogenizada y dividida en 5 subgrupos de 200 ml denominados con las letras A, B, C, D y E (Figura 11). El grupo E fue destinado al análisis inicial, descrita a continuación en la siguiente sección. Mientras que el resto de muestras fueron destinadas para la toma de los espectros infrarrojos correspondientes.

Figura 11

Preparación de muestras de leche fresca para cuantificación de proteína, gasa y lactosa.



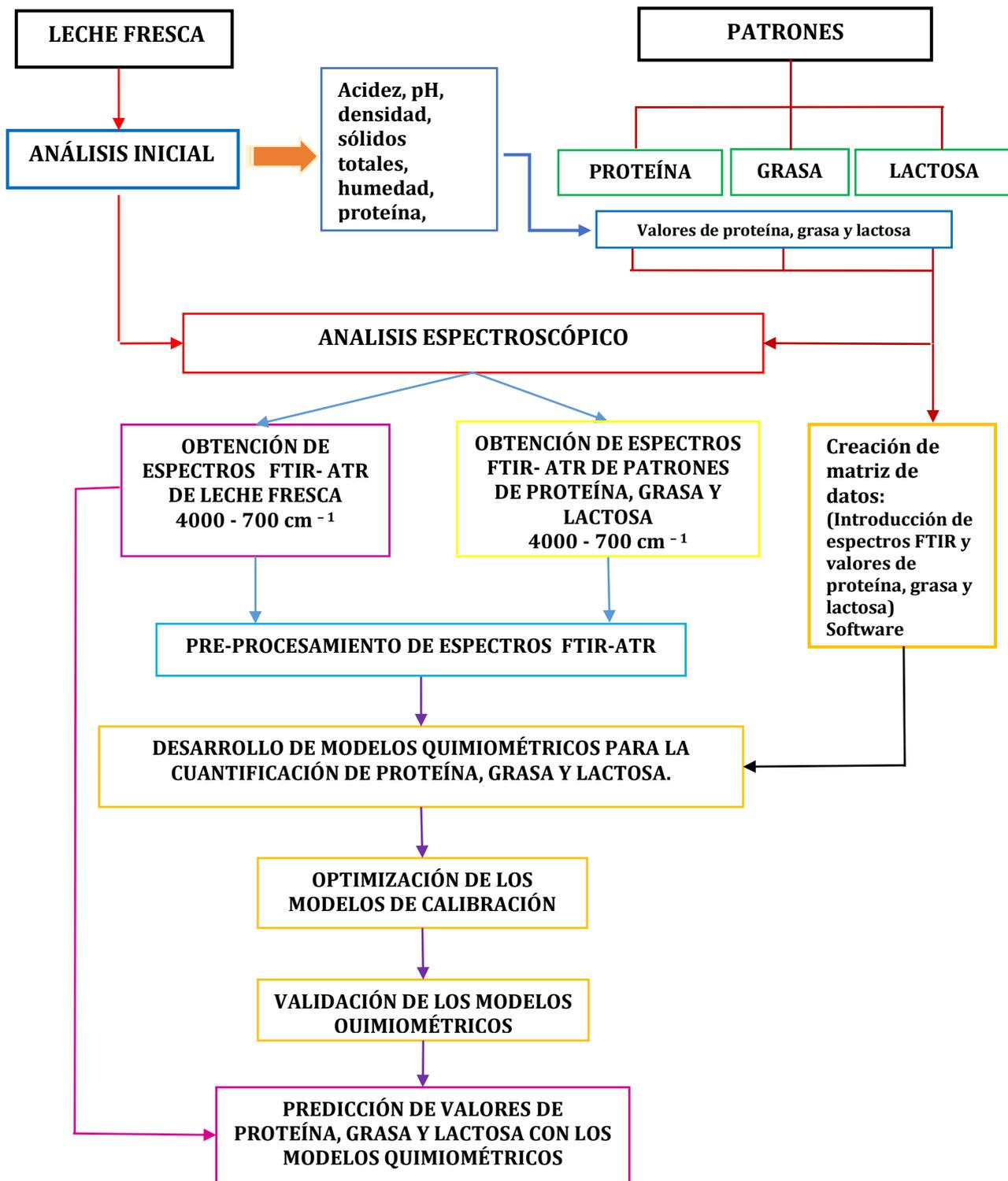
Nota. En la figura superior, se muestra el proceso de preparación de las muestra de validación para el análisis espectroscópico conformados por los grupos A, B, C y D.

Por otro lado las muestras de leche procesada (leche light y leche deslactosada), mantequilla y crema de leche se adquirieron en los supermercados de la ciudad del Cusco y se almacenaron bajo refrigeración.

3.4.Desarrollo experimental

La metodología utilizada en este trabajo de investigación tiene carácter descriptivo experimental, para lo cual se siguió el siguiente esquema (Figura 12).

Esquema experimental



3.4.1. Análisis inicial

3.4.1.1.Determinación de Acidez: NTP 202.116:2008.

El método consistió en titular un volumen de 10 mL de leche con una solución 0.1 N de NaOH ($\geq 99.0\%$, Merck) hasta el viraje del indicador fenolftaleína. La acidez de la leche expresada como ácido láctico se calculó con la siguiente expresión:

$$A = \frac{V * N * 0.09 * 100}{W}$$

Donde:

A: Acidez

V: volumen de NaOH gastado en la titulación (mL)

N: normalidad de la solución de NaOH (eq-g L⁻¹)

W: peso de muestra (g)

Equivalente de ácido láctico 0.09

3.4.1.2.Determinación de Densidad

La determinación de la densidad de la leche se consiguió sumergiendo un lactodensímetro en una probeta de 250 mL conteniendo un volumen aproximado de 200 mL de leche. La lectura se realizó a temperatura ambiente leyendo directamente la escala del lactodensímetro cuando se mostró estabilizado. Cada lectura se realizó por triplicado.

3.4.1.3.Determinación de pH

La medición del pH, se realizó con un pH-metro (edge, HANNA Instruments) calibrado previamente con soluciones buffer de pH 4, 7 y 10. El electrodo y sensor de temperatura fueron introducidos en un vaso de precipitados conteniendo 50 mL de leche a temperatura ambiente. Se registró el valor de pH y temperatura cuando la señal medida en la pantalla se estabilizó. Las lecturas se realizaron por triplicado, limpiando el electrodo para cada medición.

3.4.1.2. Determinación de sólidos totales: NTP 202.118:1998

La cantidad de sólidos totales en leche se cuantificó por gravimetría. Se pesaron 3 gramos de muestra (leche) en una cápsula de aluminio previamente pre-tratada a 100°C por 30 minutos en una estufa (Memmert INB 500). A continuación las cápsulas fueron colocadas dentro de un baño isotérmico (Star Mfg international 11WLA) a ebullición (89 °C) por 15 minutos, seguidamente las cápsulas se trasladaron a una estufa por 3 horas a una temperatura de 100 °C, finalmente se dejaron enfriar en un desecador, hasta la obtención del peso constante. La cantidad de sólidos totales se realizó por triplicado, determinando el contenido de sólidos con la siguiente expresión:

$$ST = \frac{M - m}{n - m} \times 100$$

Donde:

ST: Sólidos totales (g/100 g)

M: masa de capsula después de la desecación (g)

n: masa de capsula antes de la desecación (g)

m: peso de capsula vacía (g)

3.4.1.3. Determinación de la humedad: NTP 202.137:2005

El contenido de humedad se realizó por gravimetría, para lo cual se pesó 10 gramos de leche en una cápsula de aluminio, seguidamente la cápsula se colocó en estufa por 3 horas a 100°C, seguido del enfriamiento en desecador hasta alcanzar el peso constante. Cada determinación se realizó por triplicado. El contenido de humedad calculó con la siguiente expresión.

$$\% H = \frac{M - m}{n} \times 100$$

Donde:

H: Humedad (g/100 g)

M: masa de capsula antes del secado (g)

n: masa de la muestra empleada (g)

m: masa de la capsula después del secado (g)

3.4.1.4. Determinación de proteína: NTP 202.119. 1998

La cantidad de proteína de leche según el método Kjeldahl, consiste en la oxidación del material vegetal en presencia de un ácido fuerte y catalizador que libera nitrógeno en forma de sulfato ácido de amonio el cual es transformado en borato de amonio por destilación en presencia de un álcali fuerte y finalmente es titulado en presencia del indicador universal.

Cantidad de nitrógeno se obtuvo empleando la siguiente expresión:

$$\% \text{ Proteina} = \left(\frac{Vg. \times N \times 14 \times 100}{1000 \times M} \right) \times F$$

Donde:

Vg. Volumen gastado de H₂SO₄ (mL)

N: normalidad del H₂SO₄ (eq-g L⁻¹)

M: Peso de la muestra en gramos

F: Factor de conversión (6.38)

La cantidad de proteína se obtuvo al multiplicar la cantidad de nitrógeno bruto obtenido en la titulación por el factor de conversión de proteína (6.38). Cada medición se realizó por triplicado.

3.4.1.5. Determinación de grasa: NTP 202.028:1998

El contenido graso en leche se realizó siguiendo la metodología planteada por Gerber, que consistió en colocar 10 mL de ácido sulfúrico concentrado en un butirómetro, seguidamente se adicionó lenta y cuidadosamente 11 mL de leche por las paredes, seguido de 1 mL de alcohol amílico. Se colocó la tapa del butirómetro y se procedió a homogenizar lentamente. A continuación se colocó el butirómetro en baño isotérmico (Star Mfg international 11WLA) por 10 minutos, finalmente se centrifugó y se dio lectura en la escala del butirómetro. cada determinación se realizó por triplicado.

3.4.1.6. Determinación de lactosa: Método Polarimétrico

La determinación del contenido de lactosa en leche por el método polarimétrico, se realizó a partir de la construcción de una curva de calibración con soluciones de lactosa de distintas concentraciones, seguido de la lectura del ángulo de rotación en el polarímetro (Polax -2L ATAGO). la concentración de lactosa se determinó a partir de la siguiente expresión:

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T * C * l$$

Donde:

α : Ángulo de rotación

$[\alpha]$: Rotación específica.

C: Concentración de la sustancia en gramos por 100 cm³ de disolución

l: longitud del tubo que contiene la muestra en dm.

Para la lectura de las muestras de leche fresca en el polarímetro; primero se realizó un tratamiento previo, el cual consistió en la precipitar la leche con ácido tungsténico en una fiola de 100 mL, seguidamente se filtró para separar la fase acuosa, de la cual se tomaron aproximadamente 20 mL de volumen alícuota y transferido a un tubo polarimétrico de 1dm para su lectura. La concentración de lactosa en las muestras de leche se calculó a partir de la ecuación de la curva de calibración (Anexo 1). Cada lectura se realizó por triplicado frente a un blanco de agua destilada a temperatura ambiente.

3.4.2. Análisis espectroscópico

Para el análisis espectroscópico, se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo Nicolet 380 – FTIR con Transformada de Fourier acoplado al accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) con celda de seleniuro de zinc (ZnSe). La recolección de espectros de las muestras de leche y muestras de soluciones patrón se realizó con el software OMNIC colocando 200 ul de leche o solución patrón sobre la celda de ZnSe, tomándose los espectros por duplicado en el rango de 4000 – 700 cm⁻¹ con una resolución de 1 cm⁻¹ y 32 barridos en modo transmitancia, recogiendo el background antes de cada medición.

3.4.3. Elaboración de curvas patrón de proteína, grasa y lactosa

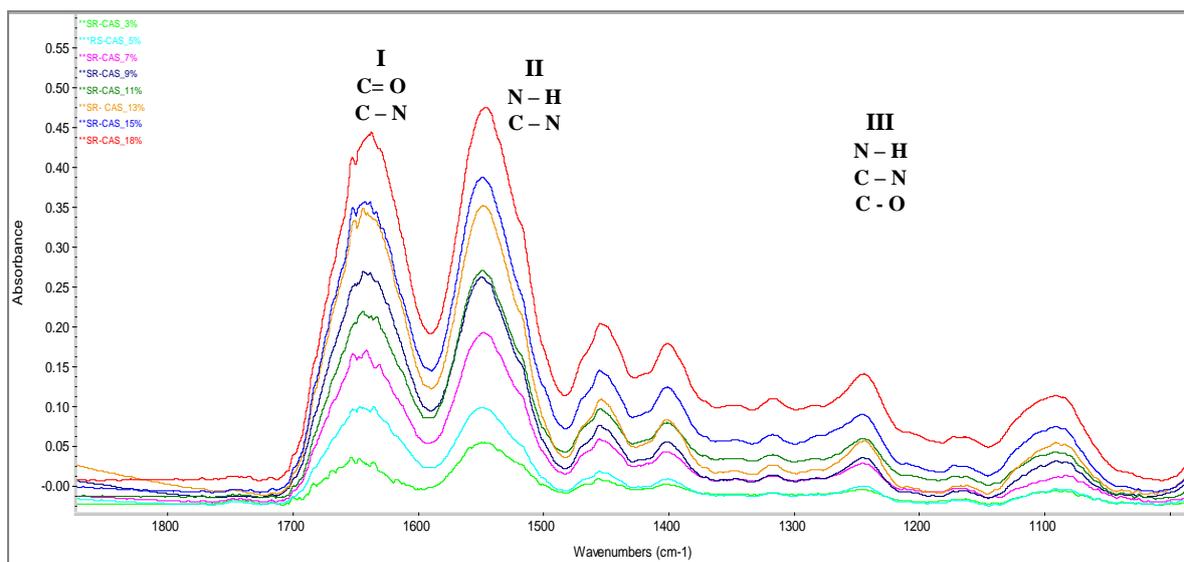
Para la elaboración de las curvas patrón de proteína, grasa y lactosa se describe a continuación.

3.4.3.1. Soluciones patrón de proteína

Se utilizó caseína (99%, Merck) a partir del cual se prepararon soluciones acuosas de 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 y 18 %. Se adicionó gota a gota una solución de NaOH (0.1N) bajo calentamiento suave (39 – 40 °C) para facilitar la disolución de la caseína. A continuación se tomaron 200 μ L de alícuota para su lectura por duplicado en el espectrómetro FTIR - ART.

Figura 13

Espectros infrarrojo en modo absorbancia de soluciones madre de caseína



Nota. Espectros infrarrojo de soluciones patrón de caseína con sustracción de agua. Regiones Amidas (I), (II) y (III). Software OMNIC 7.3.

Los espectros FTIR- ATR de la figura 13 muestran las bandas de absorción de las proteínas en tres regiones; amida I ($1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), amida II ($1589 - 1497 \text{ cm}^{-1}$) y amida III ($1200 - 1280 \text{ cm}^{-1}$). En los espectros se aprecia la banda de estiramiento del carbonilo C=O del enlace peptídico alrededor de 1630 cm^{-1} , seguida de las vibraciones de flexión de N – H

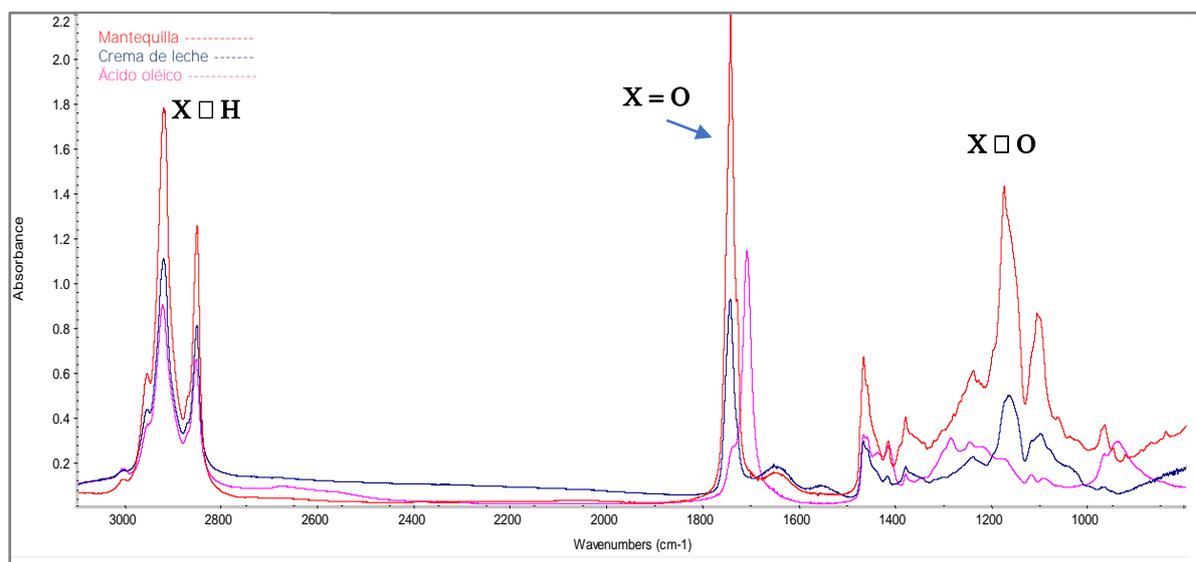
y C – H a 1520 cm^{-1} y 1570 cm^{-1} , las cuales están incluidas en las regiones I y II de las amidas (Grelet et al., 2015). Estas frecuencias identificadas en los espectros fueron seleccionados para la construcción de los modelos de calibración.

3.4.3.2. Soluciones patrón de grasa

Se emplearon como patrones de grasa; crema de leche (36 %), mantequilla (81%) y ácido oleico (99%). A partir de estos patrones se prepararon distintas soluciones en base crema de leche (CRE), mantequilla (MA) y ácido oleico (OLE) en leche desengrasada (producto light) a distintas concentraciones; 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 ,12 y 15 %. Las soluciones fueron homogenizadas en un vortex (L-VM1000) por 5 min, y calentadas a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ para facilitar la homogenización, seguidamente se tomaron $200\text{ }\mu\text{L}$ de cada solución para su lectura por duplicado en el espectrómetro FTIR-ATR.

Figura 14

Espectros infrarrojos en modo absorbancia de patrones de grasa



Nota. Espectros infrarrojo de mantequilla de leche (81.4 %) - rojo, crema de leche (36%) - azul y ácido oleico (99.9%) - violeta. Software OMNIC 7.3.

En los espectros infrarrojos de los patrones de grasa (Figura 14) se identificaron las señales características de los grupos funcionales que conforman las cadenas de los ácidos grasos

de la fracción grasa de la leche (Nurrulhidayah et al., 2015). Las regiones de $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ y $1690 - 1780 \text{ cm}^{-1}$ de los espectros FTIR muestran las zonas de absorción de los grupos CH_2 (2923 cm^{-1}), CH_3 (2874 cm^{-1}), y el grupo $\text{C}=\text{O}$ (1745 cm^{-1}) respectivamente, los cuales fueron considerados para el desarrollo de los modelos de calibración.

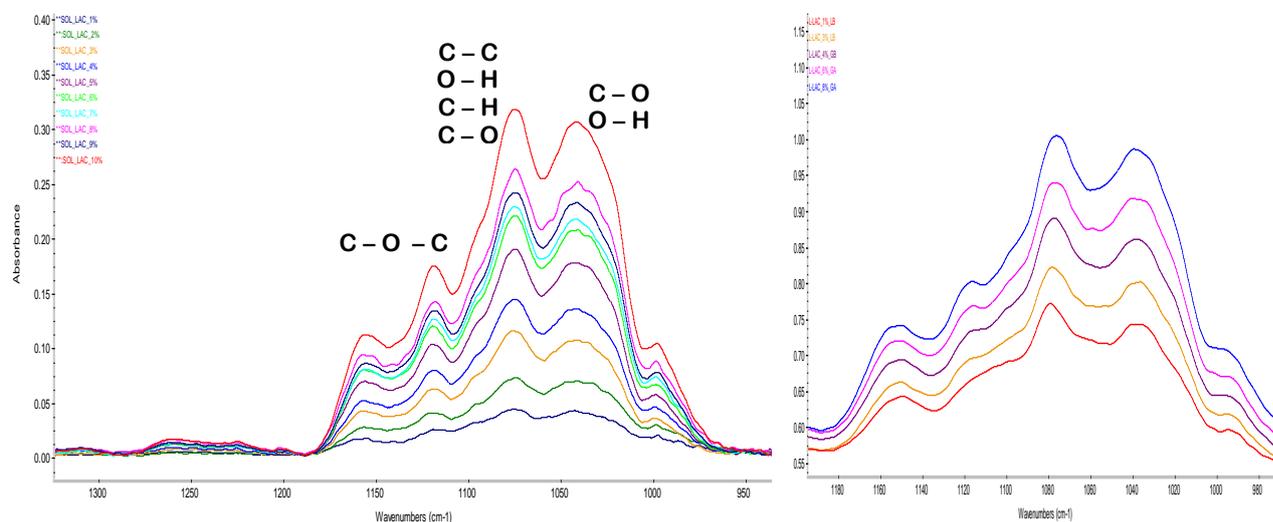
3.4.3.3. Soluciones patrón de lactosa

Se utilizó lactosa (99 %, Merck) a partir de la cual se prepararon dos grupos de soluciones; la primera consistió en soluciones de lactosa en agua y el segundo grupo de lactosa en leche deslactosada. Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones del 1 – 10 % en ambos casos. Todas las muestras se colocaron en tubos cónicos de 50 mL con tapa, calentadas entre $39 - 40^\circ\text{C}$ y homogenizadas en un vortex por 5 min; seguidamente se tomaron 200 μL de volumen alícuota sobre la celda de SeZn para su respectiva lectura por duplicado en el espectrómetro infrarrojo.

De acuerdo con Solís-Oba et al., (2011) y Teniza-García et al., (2008), en los espectros FTIR, la región de $1220 - 800 \text{ cm}^{-1}$ es el intervalo generalmente empleado para la cuantificación y detección de lactosa en leche y productos derivados, mostrándose esta misma región en los espectros FTIR obtenidos de las soluciones patrón de lactosa (Figura 15) mostrados a continuación.

Figura 15

Espectros infrarrojos en modo absorbancia de soluciones de lactosa.

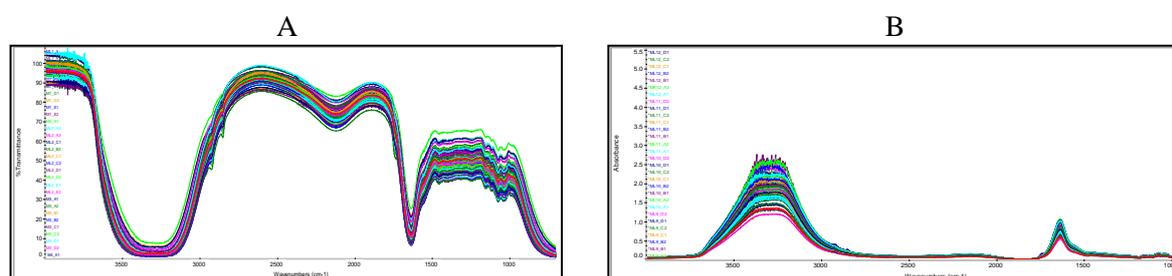


Nota. Espectros infrarrojos soluciones patrón de lactosa en agua (izquierda) y soluciones de lactosa en leche deslactosada (derecha). Software OMNIC 7.3.

En la figura superior se observa la región de 1200 cm^{-1} a 950 cm^{-1} , región empleada en la construcción de los modelos de calibración, donde se aprecian las bandas de absorción características de los enlaces C-O-C (1170 cm^{-1}) y C-O (1155 cm^{-1}), seguido de los enlaces C-C, C-H, C-O en la zona de 1085 cm^{-1} a 1050 cm^{-1} de los azúcares y la región de $1040 - 1045\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo hidroxilo de la lactosa.

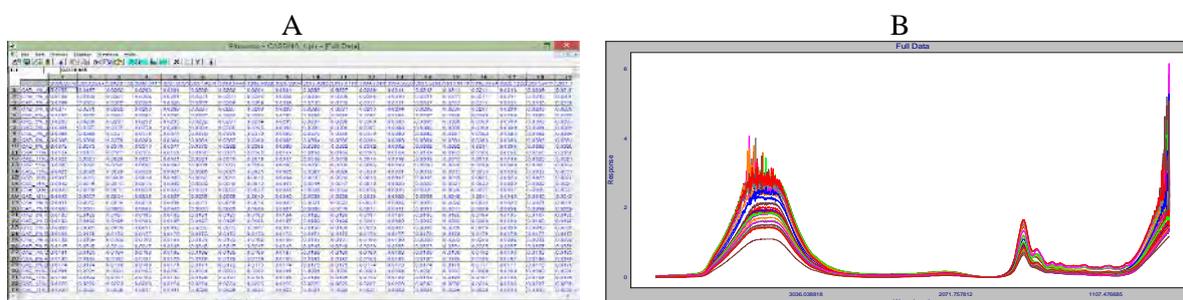
3.5. Desarrollo de Modelos quimiométricos de Calibración

Como primer paso, se realizó el pre-procesamiento de todos los espectros infrarrojos leídos en el software OMNIC 7.3. Los espectros leídos en modo transmitancia, se convirtieron al modo absorbancia, seguida de la corrección automática de línea base y suavizado con la finalidad de homogenizar los espectros (figura 16).

Figura 16*Espectros FTIR de muestras de leche*

Nota. Espectros FTIR sin procesar modo transmitancia (a) y espectros con pre-procesamiento modo absorbancia (b).

Una vez pre-procesados los espectros infrarrojos, éstos se exportaron directamente al software Pirouette 4.5 y TQ Analyst. Por ejemplo en la figura 17 se tiene la matriz de entrada de los espectros FTIR de las soluciones patrón de caseína.

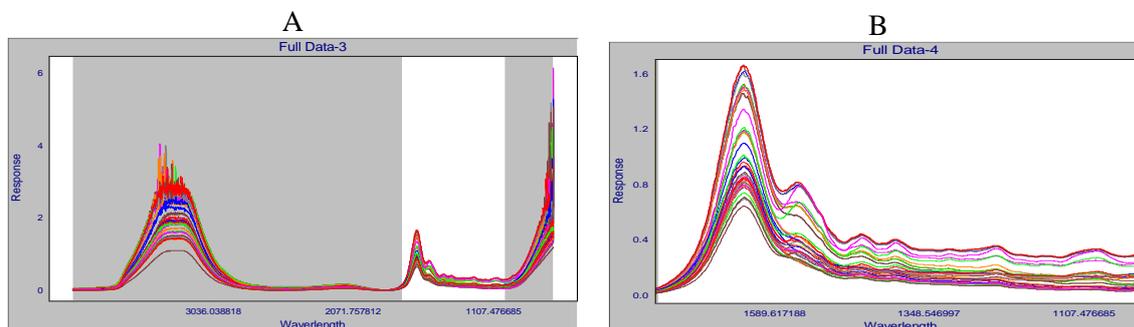
Figura 17.*Data de espectros infrarrojo de soluciones patrón de caseína en C.*

Nota. Matriz de entrada de datos modo tabla (A) y modo imagen (B) software Pirouette.

Se analizó la matriz de entrada de datos conformada por las longitudes de onda en el rango de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ realizando una exploración cualitativa preliminar mediante los algoritmos HCA y PCA para determinar la correlación entre las muestras, seguidamente se identificaron y seleccionaron las frecuencias FTIR de interés (Figura 18) para luego correlacionarlas con los valores en porcentaje de las soluciones patrón de caseína mediante los algoritmos de calibración PLS y PCR.

Figura 18

Ventana de procesamiento Pirouette, modo selección de longitudes de onda FTIR

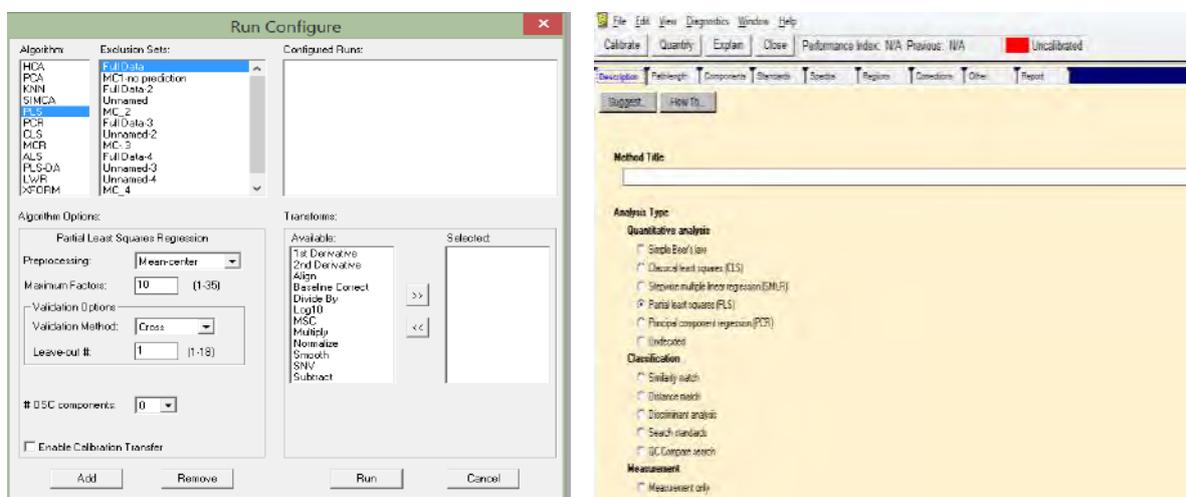


Nota. Selección de la regiones de absorción de grupos amida (a) 1700 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} y (b) ampliación

La calibración y validación de los modelos se realizó empleando el cuadro e configuración del software Pirouette, seleccionando el tipo de algoritmo, el tipo de pre-procesamiento (PLS o PCR), eligiendo el número de factores óptimos (valor de la varianza expresada en función de las frecuencias FTIR más importantes que contribuyen en el modelo) y tipo de validación, tal como se aprecia en la siguiente imagen del cuadro de configuración del software Pirouette (Figura 19). En el caso del software TQ Analyst los modelos se desarrollan de forma similar como se describió en el caso de Pirouette.

Figura 19

Cuadro de configuración de lectura software Pirouette y TQ Analyst.



Nota. Extraído de software Pirouette 4.5 y TQ Analyst.

Una vez finalizada la calibración, se analizó el modelo creado en base a los indicadores estadísticos (ResCal, ResVal y R), y a continuación se procedió a guardar el modelo en formato PMF para su posterior uso. De forma similar se siguió este procedimiento para el desarrollo del resto de modelos de grasa y lactosa.

3.5.1. Modelo de calibración para proteína

Se construyeron un total de 6 modelos para la cuantificación de proteína, cuatro de ellos en el software Pirouette (modelos 1 – 4) y dos restantes en el software TQ Analyst (modelos 5 y 6) descritos a continuación:

3.5.1.1. MODELO CAS_PIR-01; Este modelo incluye 17 muestras con 662 variables (frecuencias), los espectros presentan sustracción el espectro del agua, se consideraron las regiones de $1714 - 1485 \text{ cm}^{-1}$ y $1294 - 1204 \text{ cm}^{-1}$ donde absorben los grupos N-H, C=O, C-H y C-N principalmente. Se utilizó el centrado en la media como pre-procesamiento con 10, como número máximo de factores óptimos que recopilan el 99.9971 % de la información relevante para el modelo de calibración con R_C 0.9999. Se empleó la correlación PLS y validación cruzada, donde el modelo resultante considera 5 factores óptimos con el 99.9976% de información relevante con R_{CV} 0.9861.

3.5.1.2. MODELO CAS_PIR-02; Se incluyeron 17 muestras con 662 variables (frecuencias), los espectros presentan sustracción el espectro del agua, se emplearon las regiones de absorción $1714 - 1485 \text{ cm}^{-1}$ y $1294 - 1204 \text{ cm}^{-1}$ de los grupos N-H, C=O, C-H y C-N. Se utilizó el centrado en la media como pre-procesamiento con 9 factores óptimos que recopilan el 99.9975 % de la información relevante para el modelo de calibración con R_C 1.0000. Se empleó la correlación PLS y validación cruzada donde el modelo resultante considera 4 factores óptimos con el 99.8364% de información relevante con R_{CV} 1.0000.

3.5.1.3.MODELO CAS_PIR-03; Este modelo presenta 19 muestras (espectros de soluciones patrón de caseína) con 737 variables (frecuencias) incluido el espectro del agua, los espectros no presentan sustracción el espectro del agua, se emplearon las regiones de absorción $1756 - 1485 \text{ cm}^{-1}$ y $1284 - 1205 \text{ cm}^{-1}$ de los grupos N-H, C=O, C-H y C-N. Se utilizó el centrado en la media como pre-procesamiento con 14 factores óptimos que recopilan el 99.9980 % de la información relevante para el modelo de calibración con R_C 0.9996. Se empleó la correlación PLS y validación cruzada donde el modelo resultante considera 13 factores óptimos con el 99.8364% de información relevante con R_{CV} 0.9099.

3.5.1.4.MODELO CAS_PIR-04; Este modelo considera 19 muestras con 737 variables (frecuencias) incluido el espectro del agua. Los espectros no presentan sustracción el espectro del agua. Se seleccionaron las regiones de $1756 - 1485 \text{ cm}^{-1}$ y $1284 - 1205 \text{ cm}^{-1}$ de absorción de los grupos N-H, C=O, C-H y C-N, como pre-procesamiento se usó el centrado en a media con 14 factores óptimos que recopilan el 99.9978 % de la información relevante para el modelo de calibración PLS con R_C 1.0000. El modelo resultante consideró 8 factores óptimos con el 99.7733 % de información relevante y R_{CV} 0.9999 después de la validación cruzada.

3.5.1.5.MODELO CAS_TQA-05; Este modelo presenta 15 muestras, incluido el espectro del agua, los espectros no presentan sustracción del espectro del agua. Se seleccionaron las regiones de $1762 - 1479 \text{ cm}^{-1}$ y $1481 - 1372 \text{ cm}^{-1}$ de absorción de los grupos N-H, C=O, C-H y C-N, como pre-procesamiento se empelo línea base considerando 5 factores óptimos con un R_C 0.9943 después de la calibración y R_{CV} 0.9716 después de la validación.

3.5.1.6.MODELO CAS_TQA-06; Este modelo incluye 7 muestras, cuyos espectros presentan sustracción del espectro del agua. Se seleccionó la región de $1713 - 1482 \text{ cm}^{-1}$ donde absorben los grupos N-H, C=O, principalmente. Como pre-procesamiento se empelo

línea base considerando 5 factores óptimos con un R_C 1.0000 después de la calibración y R_{CV} 0.9830 después de la validación.

En la tabla 8, se muestra un resumen de la información de los modelos creados considerando la región o regiones espectrales en el infrarrojo empleadas para la cuantificación de proteína, el número de muestras utilizadas en la calibración, el número de variables (frecuencias FTIR), número de factores óptimos, el tipo de pre-procesamiento y algoritmo de calibración.

Tabla 8

Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de proteína desarrollados en Pirouette y TQA

N°	Modelo	Región FTIR utilizado (cm ⁻¹)	N° de Muestra	N° de variables	N° factores óptimos	pre - procesamiento	Algoritmo de calibración	Detalle (anexos)
1	CAS_PIR01	1714 - 1485 1294 - 1204	17	662	8	Mean center	PLS	3.1
2	CAS_PIR02	1714 - 1485 1294 - 1204	17	662	4	Mean center OSC1	PLS	3.2
3	CAS_PIR03	1756 - 1485 1284 - 1205	19	737	13	Mean center	PLS	3.3
4	CAS_PIR04	1756 - 1485 1284 - 1205	19	737	8	Mean center OSC1	PLS	3.4
5	CAS_TQA05	1762 - 1479 1481 - 1372	15	Área	5	Línea base	PLS	3.5
6	CAS_TQA06	1713 - 1482	7	Área	5	Línea base	PLS	3.6

Nota. CAS_PIR: modelos Pirouette, CAS_TQA: modelos en TQ analyst, PLS (regresión por mínimos cuadrados), OSC (orthogonal signal correction), nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

3.5.2. Modelo de calibración para Grasa

Se desarrollaron un total de 7 modelos de calibración para la cuantificación de grasa empleando tres parones de grasa (crema de leche, ácido oleico y mantequilla), descritos a continuación.

3.5.2.1.MODELO_ GCRE_PIR-01; Se consideraron 23 muestras (espectros de soluciones de crema de leche) incluido el espectro del agua, con un total de 468 variables (frecuencias). Se seleccionaron las regiones espectrales de $2965 - 2804 \text{ cm}^{-1}$ y $1773 - 1710 \text{ cm}^{-1}$, seguido del centrado en la media como pre-procesamiento, con el 99.9965 % de información relevante correspondiente a 8 factores óptimos y R_C 0.9987 en la calibración PLS. Después de la validación cruzada, el número de factores óptimos resultante fue de 2 con el 99.4021 % de información recopilada y R_V 0.9800.

3.5.2.2.MODELO_ GMA_PIR-02; El modelo incluye 15 muestras (espectros de soluciones de mantequilla en leche light), con un total de 672 variables (frecuencias). Se seleccionaron las regiones espectrales de $2979 - 2821 \text{ cm}^{-1}$, $1776 - 1716 \text{ cm}^{-1}$, $1481 - 1449 \text{ cm}^{-1}$ y $1199 - 1127 \text{ cm}^{-1}$ con la sustracción del espectro del agua, seguido del centrado en la media, con 2 factores óptimos que recopilan el 99.6680 % de información relevante y R_C 0.9999 en la calibración PLS. Después de la validación cruzada, el número de factores óptimos resultante fue de 2 con R_V 0.9998.

3.5.2.3.MODELO_ GOLE_PIR-03; Se consideraron 29 muestras (espectros de soluciones de ácido oleico en leche light), con un total de 508 variables (frecuencias). Se seleccionaron las regiones espectrales de $2967 - 2830 \text{ cm}^{-1}$, $1729 - 1681 \text{ cm}^{-1}$ y $1480 - 1423 \text{ cm}^{-1}$ sin la sustracción del espectro del agua, seguido del centrado en la media, con 2 factores óptimos que recopilan el 99.4782 % de información relevante y R_C 1.0000 en la calibración PCR. Después de la validación cruzada, el número de factores óptimos resultante fue de 2 con R_V 1.000.

3.5.2.4.MODELO_ GOLE_PIR-04; El modelo presenta 18 muestras (espectros de soluciones de ácido oleico en leche light), con un total de 639 variables (frecuencias). Se seleccionaron las regiones espectrales de $2967 - 2826 \text{ cm}^{-1}$, $1759 - 1681 \text{ cm}^{-1}$ y $1476 - 1391 \text{ cm}^{-1}$ con la sustracción del espectro del agua, seguido del centrado en la media, con 3 factores óptimos que recopilan el 99.5864 % de información relevante y R_C 0.9958 en la calibración PLS. Después de la validación cruzada, el número de factores óptimos resultante fue de 3 con R_{CV} 1.000

3.5.2.5.MODELO_ GOLE_TQA-05; Se consideraron 22 muestras (espectros de soluciones de ácido oleico en leche light). Se seleccionaron las regiones espectrales de $2953 - 2772 \text{ cm}^{-1}$ y $1740 - 1685 \text{ cm}^{-1}$ sin la sustracción del espectro del agua. se incluyó un solo factor óptimo para la calibración PLS con R_C 0.9951 y R_V 0.9941 después de la validación.

3.5.2.6.MODELO_ GMA_TQA-06; El modelo incluye 12 muestras (espectros de soluciones de mantequilla en leche light). Se seleccionaron las regiones espectrales de $3012 - 2818 \text{ cm}^{-1}$ y $1794 - 1691 \text{ cm}^{-1}$ sin la sustracción del espectro del agua. Se incluyó un solo factor óptimo para la calibración PLS con R_C 0.9992 y R_{CV} 0.9987 después de la validación.

3.5.2.7.MODELO_ GMA_TQA-07; Para este modelo se consideraron 18 muestras (espectros de soluciones de mantequilla en leche light). Se seleccionaron las regiones espectrales de $2826 - 2991 \text{ cm}^{-1}$ y $1772 - 1715 \text{ cm}^{-1}$ sin la sustracción del espectro del agua. se incluyó un solo factor óptimo para la calibración PLS con R_C 0.9984 y R_{CV} 0.9979 después de la validación.

En la tabla 9, se muestra un resumen de la información de los modelos de calibración desarrollados.

Tabla 9

Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de grasa desarrollados en Pirouette y TQA

N°	Modelo	Región FTIR utilizado (cm ⁻¹)	N° de Muestras	N° de variables	N° factores óptimos	pre - procesamiento	Algoritmo de calibración	Detalle (anexos)
1	GCRE_PIR-01	2965 – 2804 1773 – 1710 2979 – 2821	23	468	8	Mean center OSC1	PLS	4.1
2	GMA_PIR-02	1776 – 1716 1481 – 1449 1199 – 1127	15	672	2	Mean center OSC1	PLS	4.2
3	GOLE_PIR-03	2967 – 2830 1729 – 1681 1480 - 1423	29	508	2	Mean center OSC1	PCR	4.3
4	GOLE_PIR-04	2969 – 2826 1759 – 1681 1476 – 1391	18	639	3	Mean center	PLS	4.4
5	GOLE_TQA-05	2956 – 2772 1740 - 1685	22	Área	1	Línea base	PLS	4.5
6	GMA_TQA-06	3012 – 2818 1794 – 1691	12	Área	1	Línea base	PLS	4.6
7	GMA_TQA-07	2826 – 2991 1772 – 1715	18	Área	1	Línea base	PLS	4.7

Nota. G_PIR: modelos Pirouette, G_TQA: modelos en TQ analyst, GCRE (grasa crema de leche), GMA (grasa de mantequilla), GOLE (grasa ácido oleico). PLS (regresión por mínimos cuadrados), OSC (ortogonal signal correction), nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

3.5.3. Modelo de calibración para Lactosa

El desarrollo de los modelos de calibración para la cuantificación de lactosa, se realizó tomando en cuenta la región de absorción en la región de 1190– 980 cm⁻¹ donde absorben los azúcares, el procedimiento se realizó de manera similar a los modelos de calibración de proteína y grasa.

3.5.3.1. MODELO_LAC_PIR-01; En este modelo fueron incluidos 11 muestras (espectros FTIR de soluciones patrón de lactosa), con 430 variables (frecuencias) y selección de la región $1187 - 981 \text{ cm}^{-1}$ con sustracción el espectro del agua. Se eligió el centrado en la media como pre-procesamiento para la calibración PCR con 2 factores óptimos con el 99.8338 % de información importante para el modelo durante la calibración y validación del modelo con un R_C 0.9999 y R_{CV} 0.9999 respectivamente.

3.5.3.2. MODELO_LAC_PIR-02; En este modelo fueron considerados 11 muestras (espectros FTIR de soluciones patrón de lactosa), con 430 variables (frecuencias) y selección de la región $1187 - 981 \text{ cm}^{-1}$ con sustracción el espectro del agua. Se eligió el centrado en la media como pre-procesamiento para la calibración PLS con 3 factores óptimos con el 99.9705 % de información importante para el modelo y R_C 0.9998, seguida de la validación cruzada se determinó un solo factor óptimo (99.8184 %) con R_{CV} 0.9994.

3.5.3.3. MODELO_LAC_PIR-03; Este modelo incluye 26 muestras (espectros FTIR de soluciones patrón de lactosa en leche deslactosada), con 450 variables (frecuencias) y selección de la región $1187 - 971 \text{ cm}^{-1}$ sin sustracción el espectro del agua. Se eligió el centrado en la media como pre-procesamiento para la calibración PLS con 10 factores óptimos, con el 99.9979 % de información importante para el modelo y un R_C 1.0000, una vez hecha la validación cruzada, el número de factores óptimos se redujo a uno (99.8640 %), con R_{CV} 0.9968.

3.5.3.4. MODELO_LAC_PIR-04; En este modelo fueron considerados 18 muestras (espectros FTIR de soluciones patrón de lactosa en leche deslactosada), con 369 variables (frecuencias) y selección de la región $1181 - 1004 \text{ cm}^{-1}$ sin sustracción el espectro del agua. Se eligió el centrado en la media como pre-procesamiento para la calibración PLS con 10 factores óptimos, con el 99.9985 % de información importante

para el modelo y un R_C 1.000, una vez hecha la validación cruzada, el número de factores óptimos se redujo a uno (99.8850 %), con R_{CV} 0.9999.

3.5.3.5.MODELO_LAC_TQA-05; Se incluyeron 10 muestras (espectros FTIR de soluciones patrón de lactosa sin sustracción del espectro del agua). La región 1185– 970 cm^{-1} fue seleccionada para la calibración. como pre-procesamiento se aplicó línea base para la calibración PLS con R_C 0.9968, y R_{CV} 0.9942 después de la validación cruzada.

3.5.3.6.MODELO_LAC_TQA-06; Se incluyeron 7 muestras (espectros FTIR de soluciones patrón de lactosa con sustracción del espectro del agua). La región 1187– 962 cm^{-1} fue seleccionada para la calibración. como pre-procesamiento se aplicó línea base para la calibración PLS con R_C 0.9976, y R_{CV} 0.9964 después de la validación cruzada.

En la tabla 10 se muestra la información resumida de los modelos de calibración para la cuantificación de lactosa.

Tabla 10

Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de lactosa desarrollados en Pirouette y TQA

N ^o	Modelo	Región FTIR utilizado (cm^{-1})	N ^o de Muestras	N ^o de variables	N ^o factores óptimos	pre - procesamiento	Algoritmo de calibración	Detalle (anexos)
1	LAC_PIR-01	1187 – 981	11	430	2	Mean center OSC1	PCR	5.1
2	LAC_PIR-02	1187 – 981	11	430	1	Mean center OSC1	PLS	5.2
3	LAC_PIR-03	1187- 971	26	450	1	Mean center OSC1	PLS	5.3
4	LAC_PIR-04	1181 - 1004	18	450	1	Mean center OSC1	PLS	5.4
5	LAC_TQA-05	1185 - 970	10	Área	1	Línea base	PLS	5.5
6	LAC_TQA-06	1187 - 962	7	Área	1	Línea base	PLS	5.6

Nota. LAC_PIR: modelos Pirouette, LAC_TQA: modelos en TQ analyst, PLS (regresión por mínimos cuadrados), OSC (ortogonal signal correction) nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

3.6. Predicción de los modelos de calibración

La predicción de los valores de proteína, grasa y lactosa se realizó con los espectros FTIR del conjunto de muestras de leche fresca detalladas en la tabla N° 7; que como se indicó anteriormente, las muestras de leche fresca fueron divididas en cuatro grupos. En total se obtuvieron 120 espectros FTIR a los cuales se les aplicó línea base, suavizado y centrado en la media como pre-procesamiento.

3.7. Análisis estadístico

Se aplicó la prueba ANOVA para la evaluar la diferencia significativa entre los valores de proteína, grasa y lactosa estimados por los modelos quimiométricos y los métodos convencionales.

Dónde:

- Hipótesis nula (H_0); los valores pronosticados por los modelos quimiométricos y métodos convencionales no muestran diferencia significativa.

$$\bar{x}_i = \bar{x}_j$$

- Hipótesis alterna (H_A); los valores pronosticados por los modelos quimiométricos y métodos convencionales si presentan diferencia significativa.

$$\bar{x}_i \neq \bar{x}_j$$

La prueba de hipótesis se evaluó a un nivel de significancia $p= 0.05$, considerando el siguiente criterio:

Se rechaza H_0 , si $\alpha > p$ -valor o probabilidad evaluada, o a través del criterio F_{cal} o $F_{exp} > F$ crítico.

- **Prueba de comparación múltiple**

Al rechazo de la hipótesis nula del ANOVA, se aplicó el test de Tukey, con la finalidad de identificar si existe diferencia significativa entre las medias de los modelos y las medias obtenidas por los métodos convencionales.

CAPITULO IV

Resultados y Discusión

4.1. Análisis inicial en muestras de leche fresca

Los parámetros fisicoquímicos considerados; acidez, pH, densidad y sólidos totales, empleando métodos convencionales se reportan a continuación en la siguiente tabla.

Tabla 11

Parámetros de control fisicoquímico en muestras de leche fresca g/100g.

Muestra	Acidez	pH	Densidad	Sólidos totales
	Método volumétrico	Método potenciométrico	Método lactodensímetro	Método gravimétrico
ML1	0.1260 ± 0.000	7.267 ± 0.012	1.0323 ± 0.001	11.343 ± 0.015
ML2	0.1216 ± 0.005	7.120 ± 0.006	1.0327 ± 0.006	11.273 ± 0.005
ML3	0.1440 ± 0.000	7.040 ± 0.000	1.0313 ± 0.006	11.277 ± 0.005
ML4	0.0945 ± 0.005	7.280 ± 0.000	1.0293 ± 0.006	11.287 ± 0.011
ML5	0.1350 ± 0.000	7.050 ± 0.000	1.0307 ± 0.006	11.297 ± 0.011
ML6	0.1410 ± 0.005	7.037 ± 0.012	1.0310 ± 0.000	11.323 ± 0.005
ML7	0.2013 ± 0.004	6.916 ± 0.006	1.0310 ± 0.000	11.313 ± 0.005
ML8	0.1530 ± 0.000	7.056 ± 0.006	1.0300 ± 0.000	11.300 ± 0.017
ML9	0.1473 ± 0.004	7.050 ± 0.000	1.0303 ± 0.000	11.323 ± 0.011
ML10	0.1260 ± 0.000	7.087 ± 0.029	1.0310 ± 0.000	11.383 ± 0.005
ML11	0.1620 ± 0.000	6.880 ± 0.000	1.0303 ± 0.006	11.403 ± 0.015
ML12	0.1110 ± 0.005	7.230 ± 0.000	1.0307 ± 0.006	11.323 ± 0.011
ML13	0.1170 ± 0.000	7.240 ± 0.000	1.0303 ± 0.006	11.400 ± 0.050
ML14	0.2970 ± 0.000	6.160 ± 0.010	1.0307 ± 0.006	11.507 ± 0.020
ML15*	0.1980 ± 0.000	6.780 ± 0.000	1.0303 ± 0.006	11.327 ± 0.015

Nota. Valores promedio de pH, acidez, densidad y sólidos y desviación estándar de muestras de leche fresca.*ML15 (muestra control). Nivel de significancia $\alpha = 0.05$ Software Minitab 17.

La acidez y el pH, al ser considerados como los indicadores iniciales de la salubridad de la leche presentan valores normales entre 0.14 – 0.18 g ácido láctico/100g de acidez y valores 6.5 – 6.8 en el pH (Renhe et al., 2019). En la tabla 11 los valores de acidez y pH reportados, poseen variabilidad entre las muestras ensayadas. Se observan que sólo las muestras ML3,

ML6, ML8, ML9, ML11 presentan valores de acidez dentro del rango establecido; quedando ML7, ML14 y ML15 con valores de acidez moderadamente altos y ML1, ML2, ML4, ML5, ML10, ML12 y ML13 con valores por debajo del rango considerado. En cuanto al pH, la mayoría de las muestras poseen valores de pH por encima de 7. ML7 y ML11 presentan valores moderadamente altos, seguido de ML14 que se encuentra ligeramente por debajo de 6.5 con ML15 dentro del rango establecido. Esta variabilidad en los resultados de acidez y pH, sugieren que las muestras con valores de acidez por debajo de 0.14 g ac.lact./100 g y pH ligeramente alcalinos presentan una acidez poco desarrollada debido a los procesos bioquímicos en la transformación de la lactosa en ácido láctico causado por las bacterias lácticas, característico de leches aguadas (Negri, 2005). Otro factor que influye fuertemente en la acidez de la leche, son las propiedades amortiguadoras ácido – base en los procesos de alcalinización o acidificación (Lucey et al., 2017). Considerando estos aspectos la mayoría de las muestras de leche analizadas presentan una acidez por debajo de 0.14, lo cual sugiere una ligera acidez corroborado por los valores pH alrededor de 7.

La densidad normal (1.0296 – 1.0340 g/mL) y la cantidad de sólidos totales (11.4 g/100 g), valor mínimo para la leche de vaca reportados en la tabla N°1. Comparando los resultados obtenidos en la tabla 11, las muestras de leche presentan valores de densidad dentro del rango especificado. En cuanto a la cantidad de sólidos totales se observan que la mayoría de muestras apenas alcanzan al valor mínimo establecido, lo cual indica que se tienen muestras de leche con poca cantidad de sólidos, lo cual está fuertemente relacionado con la cantidad de grasa presente, o factores exógenos como el tipo de alimentación, raza, lactancia, etc. (McCarthy & Singh, 2009).

En la siguiente tabla se reportan los valores del contenido de agua, proteína, grasa y lactosa de las muestras de validación. El valor normal en el contenido de agua en leche generalmente oscila entre el 86.6 % – 87.5 %, tal como se reporta en la tabla 2, sin embargo los resultados obtenidos muestran que solo 7 muestras de leche coinciden con el rango establecido.

Por otro lado, las muestras ML1, ML2, ML6, ML8, ML10, ML12, ML13 y ML14 poseen valores ligeramente menores a 86.6 %, lo cual podría justificarse por la variación de del contenido de agua en función del tipo de dieta al que se encuentra sometido el animal (Ammer et al., 2018).

Tabla 12

Valores Promedio de humedad, proteína, grasa y lactosa en muestras de leche fresca g/100g

Muestra	%Humedad	% Proteína	% Grasa	% Lactosa
	Método gravimétrico	Método Kjeldahl	Método Gerber	Método polarimétrico
ML1	85.849 ± 0.265	2.994 ± 0.063	3.200 ± 0.018	4.575 ± 0.064
ML2	85.600 ± 0.843	2.949 ± 0.632	3.000 ± 0.010	4.122 ± 0.064
ML3	87.559 ± 0.375	2.994 ± 0.695	3.500 ± 0.012	4.394 ± 0.064
ML4	87.152 ± 0.578	2.726 ± 1.074	3.100 ± 0.019	4.485 ± 0.064
ML5	87.040 ± 0.523	2.815 ± 0.948	3.500 ± 0.012	4.666 ± 0.064
ML6	85.780 ± 0.592	2.994 ± 0.442	2.600 ± 0.011	4.575 ± 0.064
ML7	86.100 ± 0.706	2.502 ± 0.000	3.00 ± 0.010	5.300 ± 0.064
ML8	85.966 ± 0.243	3.038 ± 0.506	3.100± 0.019	4.666 ± 0.064
ML9	86.324 ± 0.077	3.128 ± 0.379	3.500 ± 0.017	3.397 ± 0.064
ML10	85.739 ± 0.642	2.994 ± 0.442	3.000 ± 0.011	5.572 ± 0.064
ML11	86.601 ± 0.292	3.083 ± 0.442	3.200 ± 0.020	4.756 ± 0.064
ML12	85.330± 0.246	2.994 ± 0.316	2.200 ± 0.020	4.756 ± 0.064
ML13	85.349 ± 0.253	3.128 ± 0.179	3.200± 0.021	5.617 ± 0.128
ML14	85.541 ± 0.487	2.726 ± 0.063	3.100 ± 0.018	5.391 ± 0.064
ML15*	86.549 ± 0.350	3.172 ± 0.316	3.000 ± 0.010	4.937 ± 0.064

Nota. Valores promedio de humedad, proteína, grasa y lactosa determinados por triplicado y desviación estándar en muestras de leche fresca. *ML15 (muestra control). Nivel de significancia $\alpha = 0.05$ Software Minitab 17.

Los valores normales de proteína para leche cruda generalmente se encuentran comprendidos entre 3.3% (MINSa, 2022), 3.25 % (Oliveira, 2011) y 3.6 % (Damoeran 2000). Contrastando los resultados obtenidos en la tabla 12, los valores de proteína obtenidos oscilan entre 2.5 – 3.2 %, lo cual indicaría que las muestras presentan un menor contenido de proteína para la mayoría de las muestras. Por otro lado los valores de grasa que van en el rango de 2.2 – 3.5 % obtenidos para las muestras, con el rango de 3.0 – 4.8 % grasa como valor normal (tablas 2 y 3), la mayoría de las muestras se encuentran dentro del rango reportado a excepción

de las muestras ML6 y ML12 que presentan pequeñas diferencias no significativas en cuanto al valor mínimo de 3.0 %. Considerando que el contenido de proteína y grasa sufren variaciones influenciados por el tipo de alimentación, raza, lactancia, estación, producción, etc. (Bär et al., 2020) , la dieta del animal es la principal causa de variación del contenido de grasa; por ejemplo, se tienen niveles altos de grasa cuando la dieta del animal está constituida por forrajes de gramíneas y leguminosas, mientras que cuando se emplean sólo gramíneas, el contenido graso disminuye, y cuando la dieta contiene pasto, ensilado, concentrado y heno el contenido graso suele mantener valores intermedios dentro del rango normal (Guevara-Freire et al., 2019).

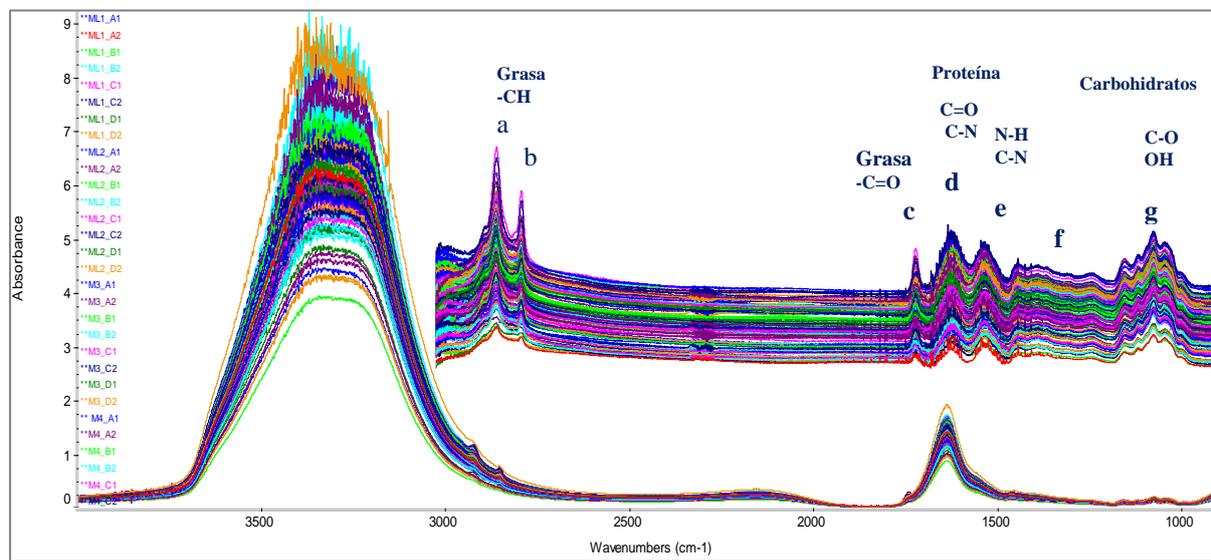
La lactosa es el carbohidrato principal que se encuentra en la leche en la mayoría de las especies, es uno de los componentes, que no se ve grandemente influenciado con respecto a los factores exógenos, lo cual si sucede con el contenido de grasa y proteína (Carreón-Camacho, 2022). Se han encontrado valores de lactosa 4.6 – 5.1 % (Tabla 2), comparando los resultados reportados en la tabla 12, las muestras presentan en su mayoría valores dentro del rango citado. Sin embargo algunas muestras presentan valores por debajo de 4.6 % y valores por encima de 5.1 %, esto debido a la variación de la acidez que suele disminuir la cantidad de lactosa, y por el contrario la presencia de una gran cantidad de lactoalbúmina suele incrementar el nivel de lactosa (Costa et al., 2019).

4.2. Análisis espectroscópico

En los espectros FTIR-ATR de las muestras de validación (Figura 20), se lograron identificar las frecuencias características de los grupos funcionales principales de los componentes la leche, las cuales son comparables con las frecuencias reportadas por otros autores.

Figura 20

Espectros infrarrojos en modo absorbancia de muestras de validación (leche fresca).



Nota. Espectros FTIR-ATR de muestras de leche sin sustracción de agua (inferior), y con sustracción de agua (superior). Software OMNIC 7.3

Al igual que en los espectros patrón de proteína, grasa y lactosa; en las muestras de validación (leche fresca) se identificaron las regiones de absorción de las proteínas, con las regiones amida I ($1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$), amida II ($1580 - 1520 \text{ cm}^{-1}$) y amida III ($1300 - 1230 \text{ cm}^{-1}$), con las frecuencias de 2850 cm^{-1} y 1743 cm^{-1} correspondientes a los grupos CH_2 , CH_3 y $\text{C}=\text{O}$ presentes en los ácidos grasos en la leche. Por último en la región de 1180 cm^{-1} a 970 cm^{-1} se encuentran las frecuencias asociadas al estiramiento de los grupos $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{O}$ y deformaciones $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ y $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ de los oligosacáridos (Pathare & Rahman, 2022).

Tabla 13*Grupos funcionales y modos de vibración en el infrarrojo medio en leche*

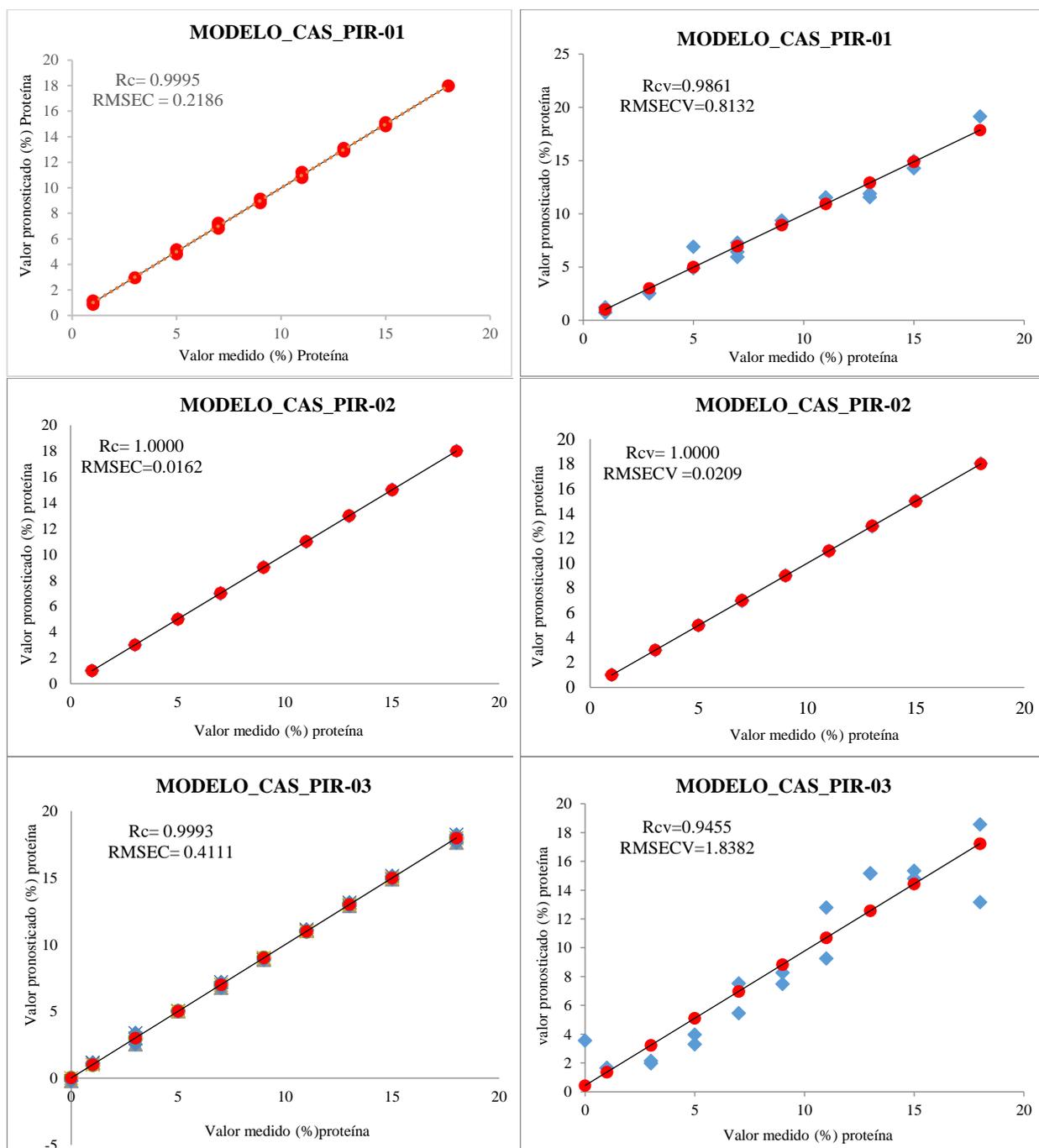
Asignación	Frecuencia (cm^{-1}) Referencial (Pérez García, 2021)	Frecuencia (cm^{-1}) Experimental	Vibración grupo funcional
a	2960		CH ₃ tensión asimétrico
	2930	2920	CH ₂ tensión asimétrico
b	2870	2850	CH ₃ tensión simétrico
	2850		CH ₂ tensión simétrico
c	1750 – 1720	1743	C=O tensión de enlace
d			C=O (amida I) tensión
	1660	1635	N – H flexión
	1630		C – N tensión
	N – H (amias II) flexión		
e	1545	1535	C – N tensión
	1315	1589	C – H vibración esqueleto proteico
	1140		C – N tensión
	1460		CH ₃ flexión asimétrico
f	1440		CH ₃ flexión simétrico
	1380		CH ₃ flexión simétrico
	1170		C – O – C flexión asimétrico
	1060		C=O tensión de enlace
	1035		C – H tensión de enlace
g	1170	1180 – 970	C – O – C flexión asimétrica
	1155		C – O tensión y flexión de enlace

4.3. Modelos quimiométricos de calibración para la cuantificación de proteína, grasa y lactosa

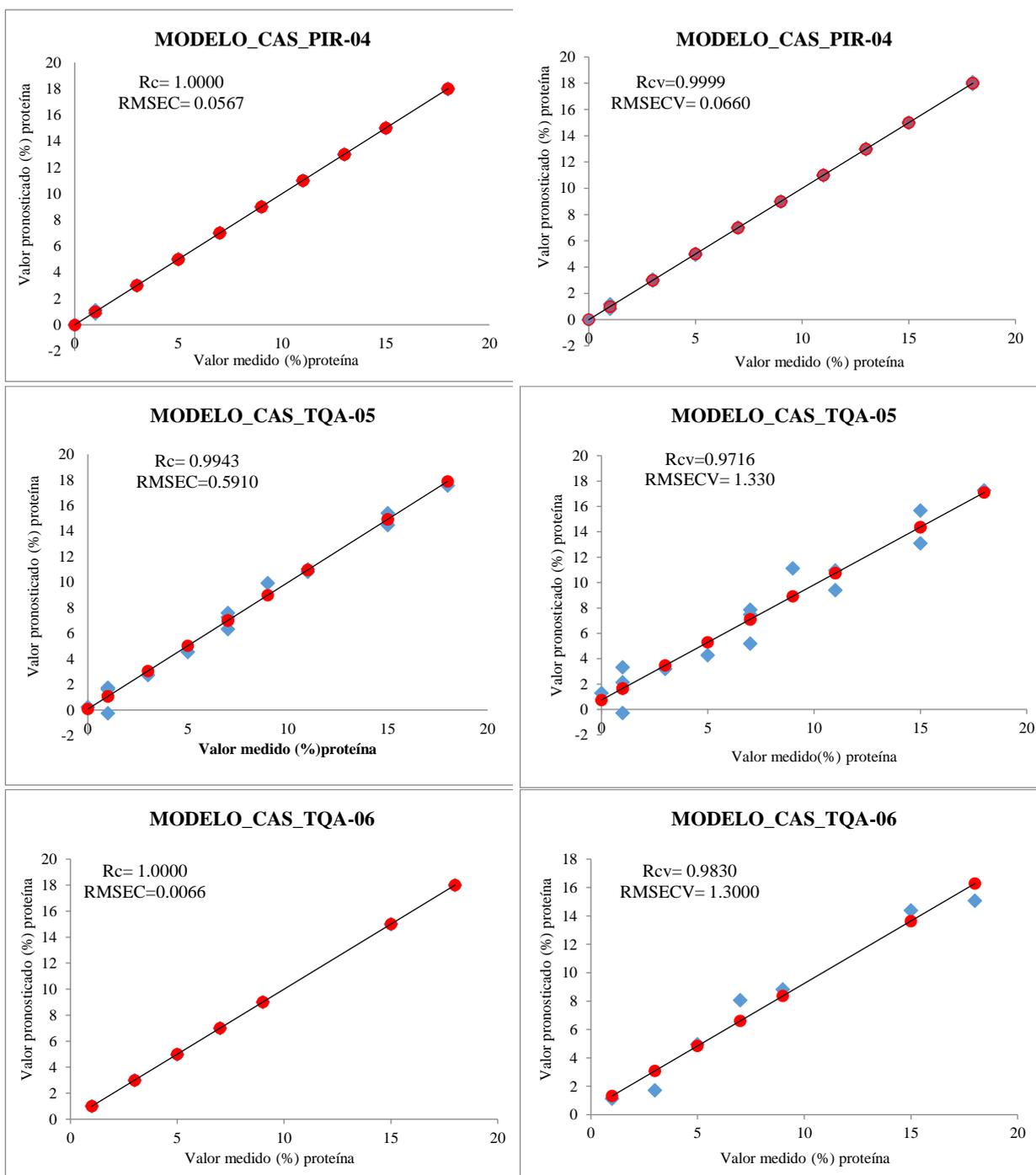
Las figuras 21, 22 y 23 se muestran las gráficas de los modelos de calibración y validación obtenidos para la cuantificación de proteína, grasa y lactosa. En los modelos podemos apreciar la buena correlación dada por la linealidad de las rectas lo cual se corrobora con los valores de los coeficientes de correlación R_C y R_{CV} muy cercanos a 1.

Figura 21

Modelos quimiométricos para la cuantificación de proteína



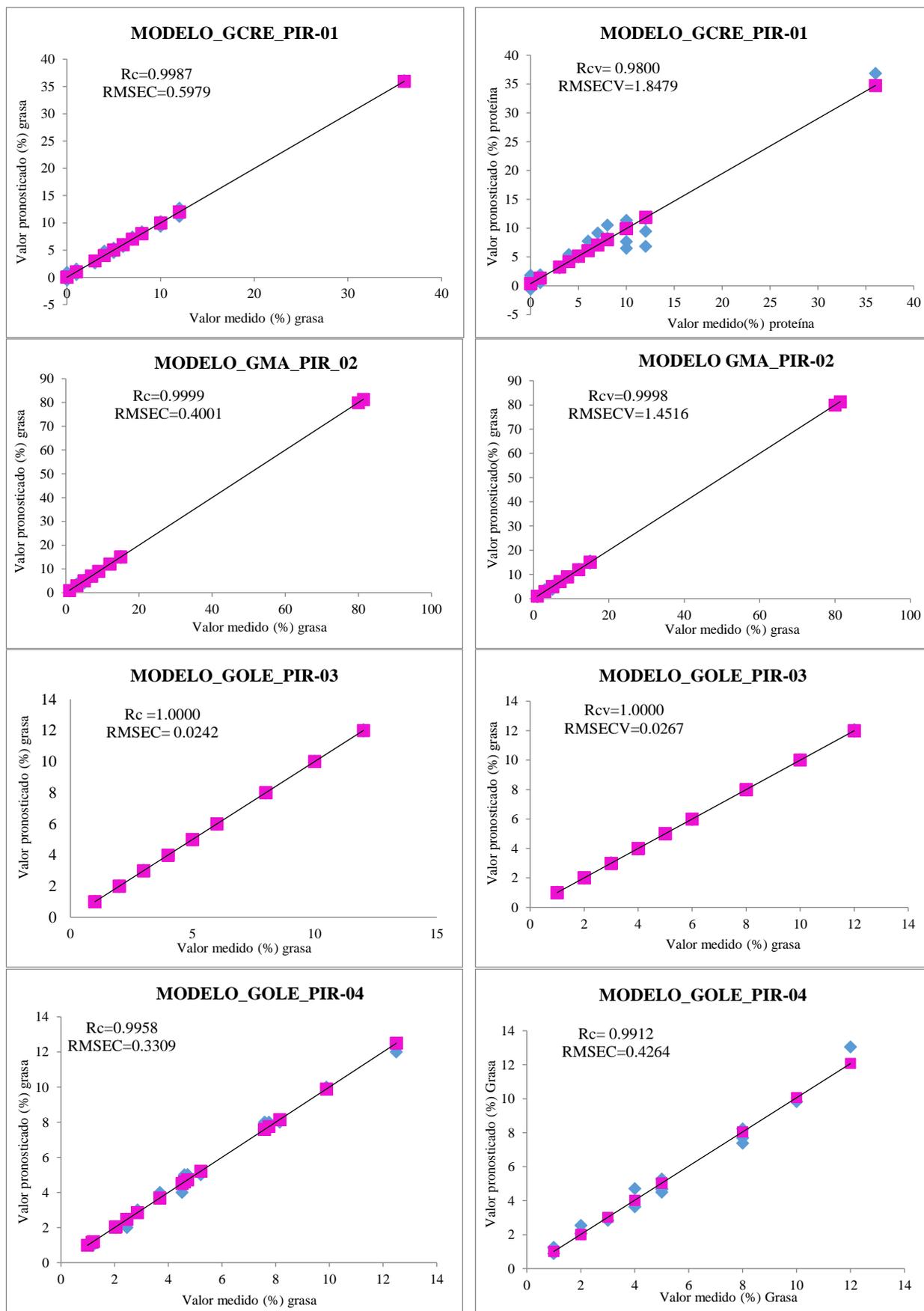
Nota. Modelos de calibración (izquierda) Rc (coeficiente de correlación múltiple de calibración), RMSEC (raíz del error estándar medio de calibración) y modelos de validación (derecha), Rcv (coeficiente de correlación múltiple en validación cruzada), RMSECV (raíz del error estándar medio de la validación cruzada).

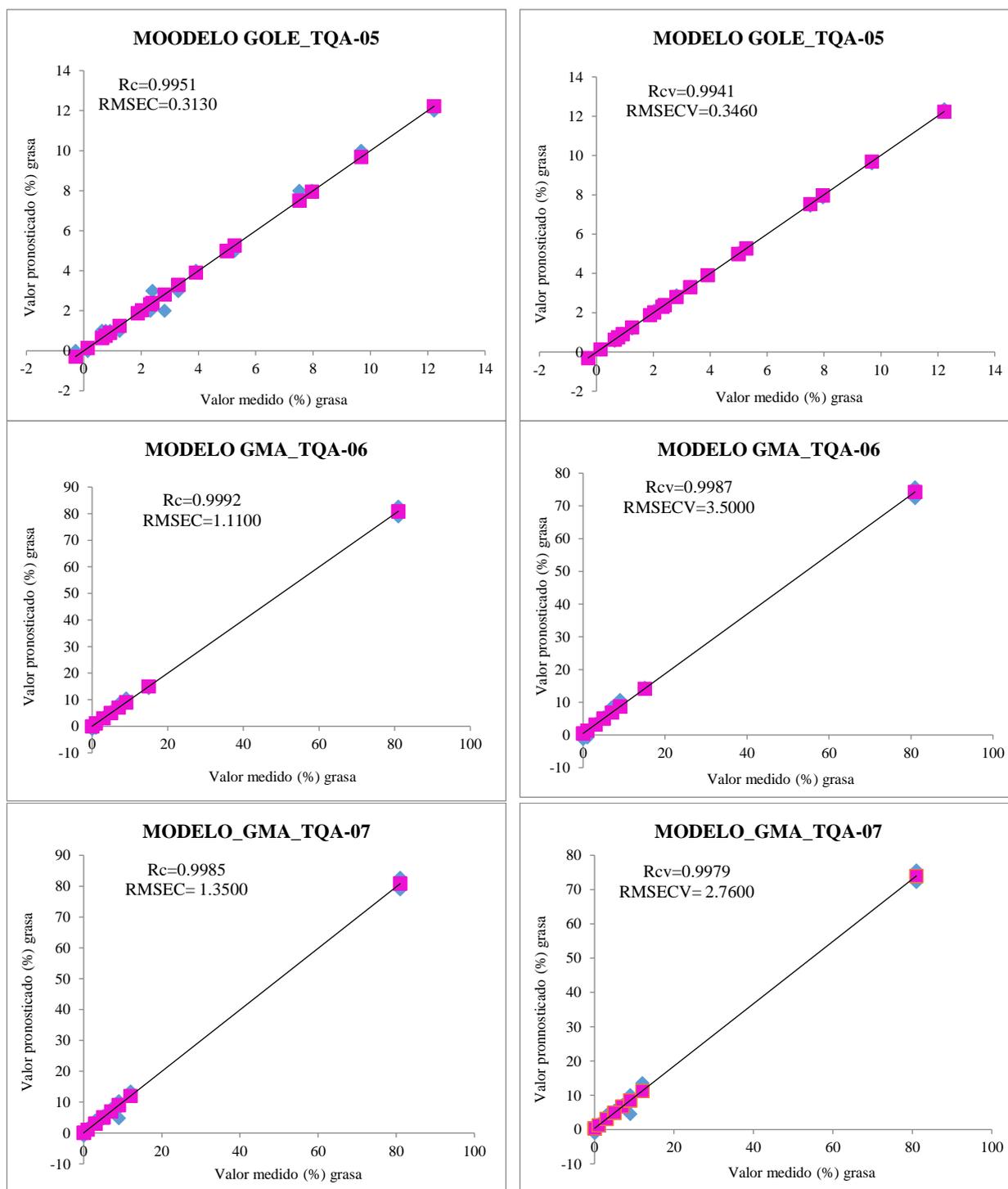


Nota. Modelos de calibración (izquierda) Rc (coeficiente de correlación múltiple de calibración), RMSEC (raíz del error estándar medio de calibración) y modelos de validación (derecha), Rcv (coeficiente de correlación múltiple en validación cruzada), RMSECV (raíz del error estándar medio de la validación cruzada).

Figura 22

Modelos quimiométricos para la cuantificación de grasa

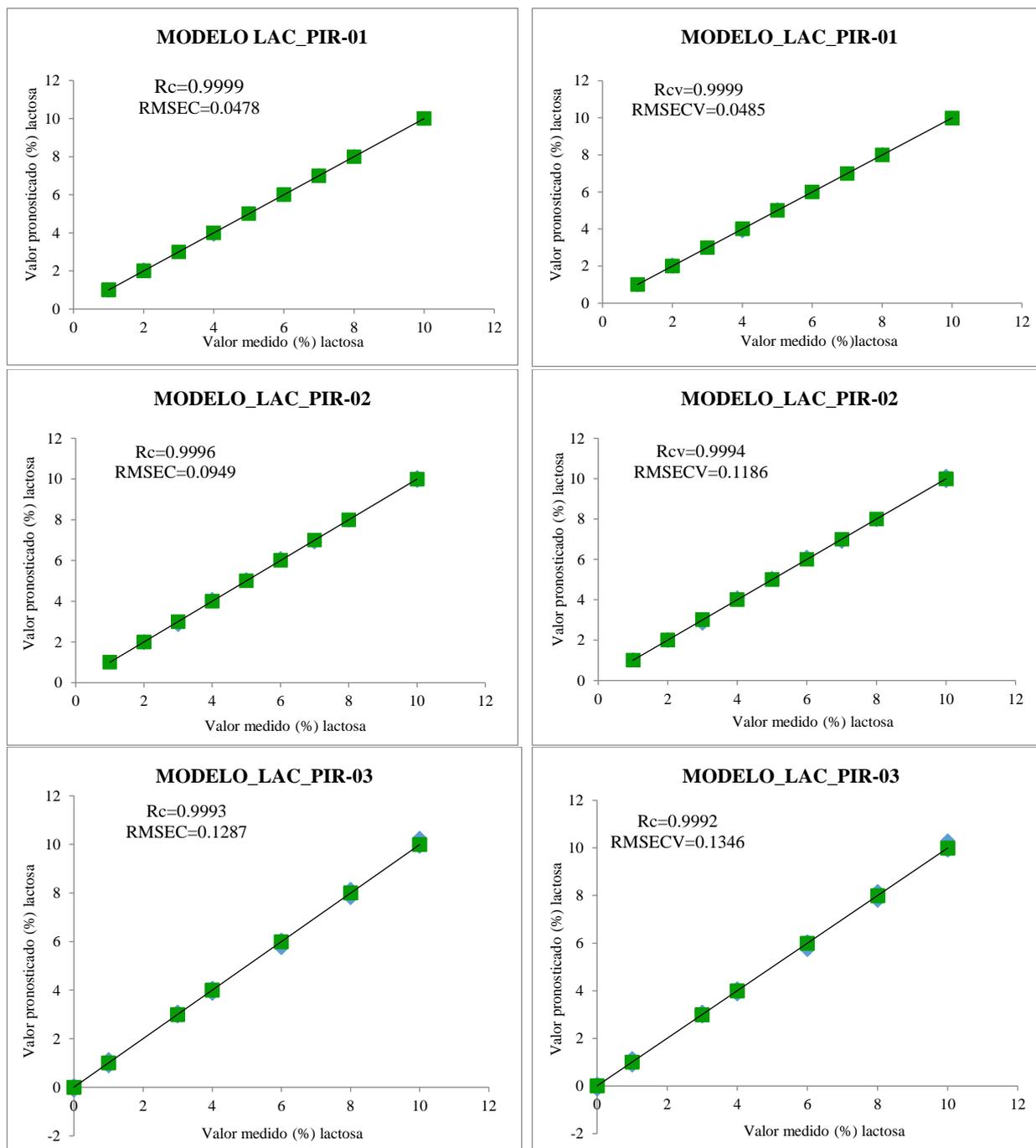




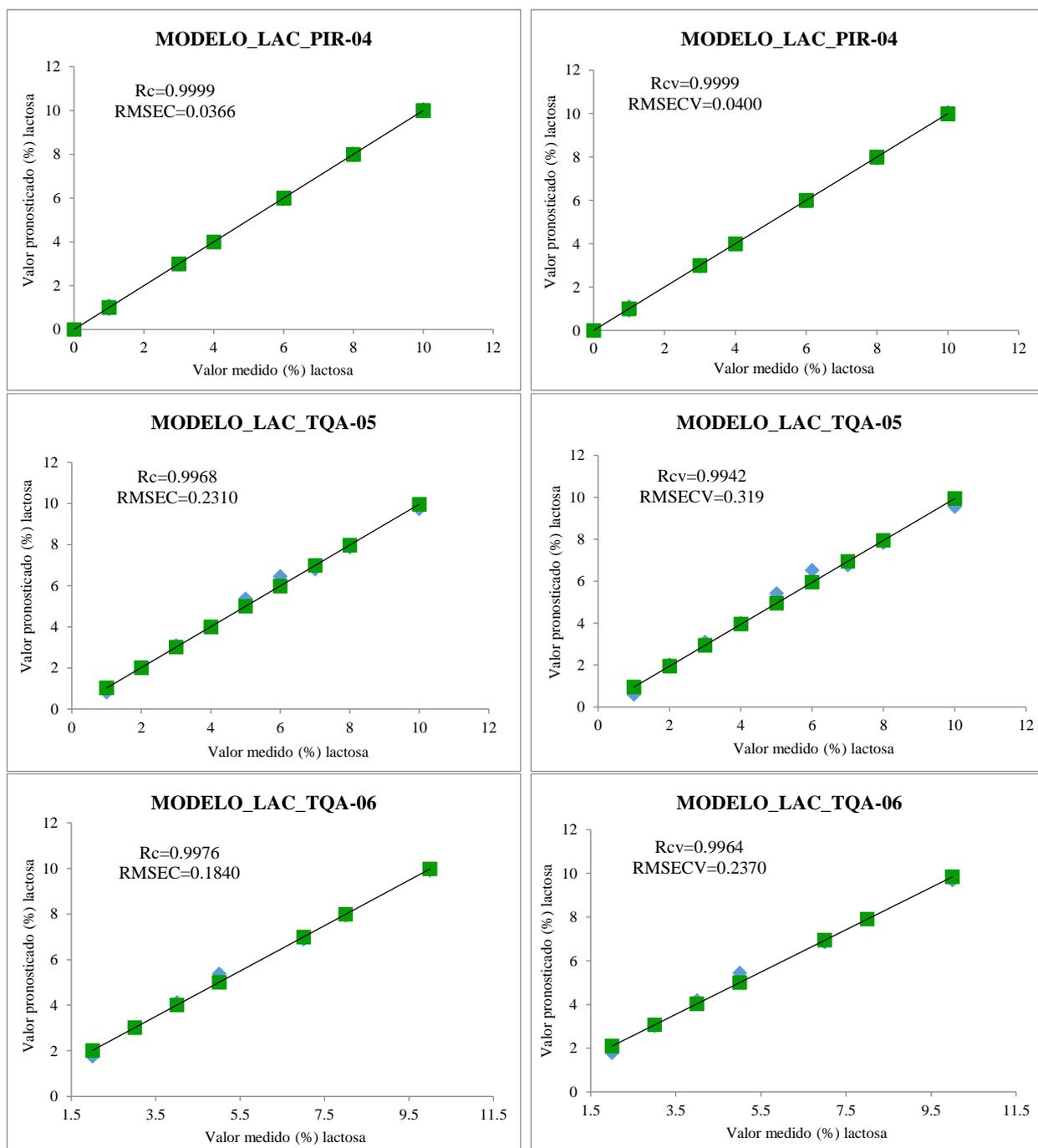
Nota. Modelos de calibración (izquierda) R_c (coeficiente de correlación múltiple de calibración), $RMSEC$ (raíz del error estándar medio de calibración) y modelos de validación (derecha), R_{cv} (coeficiente de correlación múltiple en validación cruzada), $RMSECV$ (raíz del error estándar medio de la validación cruzada).

Figura 23

Modelos quimiométricos para la cuantificación de lactosa



Nota. Modelos de calibración (izquierda) R_c (coeficiente de correlación múltiple de calibración), RMSEC (raíz del error estándar medio de calibración) y modelos de validación (derecha), R_{cv} (coeficiente de correlación múltiple en validación cruzada), RMSECV (raíz del error estándar medio de la validación cruzada).



Nota. Modelos de calibración (izquierda) Rc (coeficiente de correlación múltiple de calibración), RMSEC (raíz del error estándar medio de calibración) y modelos de validación (derecha), Rcv (coeficiente de correlación múltiple en validación cruzada), RMSECV (raíz del error estándar medio de la validación cruzada).

En la tablas 14, 15 y 16 se muestra el resumen de los modelos de calibración y validación desarrollados, donde se recogen los principales indicadores estadísticos en la cuantificación de proteína, grasa y lactosa.

Tabla 14

Modelos calibración para la determinación de proteína desarrollados en Pirouette 4.5 (PIR) y TQ Analyst (TQA).

N°	Modelos	CALIBRACIÓN			VALIDACIÓN		
		N° FO	RMSEC	R _c	N° FO	RMSECV	R _{cv}
1	CAS_PIR-01	8	0.2186	0.9995	5	0.8132	0.9861
2	CAS_PIR-02	4	0.0162	1.0000	4	0.0209	1.0000
3	CAS_PIR-03	13	0.4111	0.9993	4	1.8382	0.9455
4	CAS_PIR-04	8	0.0567	1.0000	8	0.0660	0.9999
5	CAS_TQA-05	5	0.5910	0.9943	5	1.3300	0.9716
6	CAS_TQA-06	5	0.0066	1.0000	5	1.3000	0.9830

Nota. FO factores óptimos, RMSEC (Root mean standard error of calibration), RMSEV (Root mean standard error of cross validation). Nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 15

Modelos de calibración para la determinación de grasa desarrollados en Pirouette 4.5 (PIR) y TQ Analyst (TQA).

N°	Modelos	CALIBRACIÓN			VALIDACIÓN		
		N° FO	RMSEC	R _c	N° FO	RMSECV	R _{cv}
1	GCRE_PIR-01	8	0.5979	0.9987	2	1.8479	0.9800
2	GMA_PIR-02	2	0.4001	0.9999	2	1.4516	0.9998
3	GOLE_PIR-03	2	0.0242	1.0000	2	0.0267	1.0000
4	GOLE_PIR-04	3	0.3309	0.9958	3	0.4264	0.9912
5	GOLE_TQA-05	1	0.3130	0.9951	1	0.3460	0.9941
6	GMA_TQA-06	1	1.1100	0.9992	1	3.5000	0.9987
7	GMA_TQA-07	1	1.3500	0.9985	1	2.7600	0.9979

Nota. FO factores óptimos, RMSEC (Root mean standard error of calibration), RMSEV (Root mean standard error of cross validation). Nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 16

Modelos de calibración para la determinación de lactosa desarrollados en Pirouette 4.5 (PIR) y TQ Analyst (TQA).

N°	Modelos	CALIBRACIÓN			VALIDACIÓN		
		N° FO	RMSEC	R _c	N° FO	RMSECV	R _{cv}
1	LAC_PIR-01	2	0.0478	0.9999	2	0.0485	0.9999
2	LAC_PIR-02	1	0.0949	0.9996	1	0.1186	0.9994
3	LAC_PIR-03	1	0.1287	0.9993	1	0.1346	0.9992
4	LAC_PIR-04	1	0.0366	0.9999	1	0.0400	0.9999
5	LAC_TQA-05	1	0.2310	0.9968	1	0.3188	0.9942
6	LAC_TQA-06	1	0.1840	0.9976	1	0.2370	0.9964

Nota. FO factores óptimos, RMSEC (Root mean standard error of calibration), RMSEV (Root mean standard error of cross validation). Nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

En todos los modelos podemos observar que los valores del error estándar de calibración (RMSEC) son menores a 0.6 para los modelos de proteína, 1.35 para los modelos de grasa y 0.18 para los modelos de lactosa., y valores R de calibración muy cercanos a 1, lo cual indicaría que los modelos presentan una buena correlación.

La optimización de los modelos se realizó en base al ajuste en el número de factores óptimos o componentes principales CP durante la validación, con valores de error estándar de validación cruzada RMSECV menores a 2.0 para proteína, 3.5 en grasa y 1.4 para lactosa, así mismo valores R_{cv} cercano a 1, lo cual es indicio de que los modelos podrían presentar una buena capacidad predictiva (De la Roza et al., 2017).

4.4. Predicción del contenido de proteína, grasa y lactosa

4.4.1. Predicción del contenido de proteína

En la siguiente tabla se muestran los valores promedio de proteína predichos por los modelos desarrollados, notándose cierta variabilidad con respecto al rango de 2.5 – 3.2 % determinado experimentalmente por el método Kjeldahl (Tabla12).

Tabla 17

Valores promedio de proteína en muestras de leche (g/100g) predichos por los modelos quimiométricos

Muestra	Valores Predichos por los Modelos Quimiométricos					
	CAS_PIR-01	CAS_PIR-02	CAS_PIR-03	CAS_PIR-04	CAS_TQA-05	CAS_TQA-06
ML1	2.582 ± 0.212	2.791 ± 0.152	4.410 ± 0.879	3.735 ± 0.976	2.677 ± 0.499	2.135 ± 0.386
ML2	2.286 ± 0.512	2.774 ± 0.475	3.141 ± 1.441	2.289 ± 0.704	2.777 ± 0.723	2.626 ± 0.220
ML3	3.223 ± 0.512	2.993 ± 0.391	6.193 ± 1.899	5.010 ± 1.090	1.796 ± 0.450	2.515 ± 0.547
ML4	2.150 ± 0.567	2.359 ± 0.417	5.166 ± 1.139	2.413 ± 0.219	2.984 ± 0.333	2.307 ± 0.444
ML5	2.693 ± 0.485	2.944 ± 0.585	5.159 ± 0.498	4.829 ± 0.747	2.589 ± 0.381	2.728 ± 0.383
ML6	3.467 ± 0.514	3.581 ± 0.431	5.164 ± 1.199	4.455 ± 0.208	3.326 ± 0.237	3.003 ± 0.383
ML7	3.833 ± 0.718	3.702 ± 0.842	4.510 ± 0.367	3.694 ± 0.222	3.321 ± 0.254	2.445 ± 0.525
ML8	3.424 ± 0.967	3.255 ± 0.261	4.150 ± 0.833	3.132 ± 1.004	2.900 ± 0.392	2.264 ± 0.673
ML9	3.538 ± 0.985	3.074 ± 0.927	4.591 ± 0.517	3.542 ± 0.674	3.308 ± 0.383	2.241 ± 0.359
ML10	2.835 ± 0.628	2.505 ± 0.581	4.911 ± 0.309	4.603 ± 0.348	2.623 ± 0.219	2.291 ± 0.530
ML11	3.637 ± 0.736	3.477 ± 0.495	3.084 ± 0.881	2.271 ± 1.064	3.169 ± 0.427	1.993 ± 0.997
ML12	2.810 ± 0.582	2.976 ± 0.348	3.039 ± 0.898	2.686 ± 0.897	2.958 ± 0.517	2.662 ± 0.699
ML13	3.221 ± 0.494	3.218 ± 0.291	3.651 ± 0.878	2.800 ± 0.997	3.348 ± 0.608	1.921 ± 0.602
ML14	3.444 ± 0.473	2.874 ± 0.562	5.071 ± 0.500	4.006 ± 0.512	3.116 ± 0.314	1.822 ± 0.840
ML15*	2.899 ± 0.377	2.630 ± 0.245	3.580 ± 0.558	2.789 ± 0.754	2.768 ± 0.275	2.715 ± 0.389

Nota. Valores promedio de proteína pronosticados por modelos quimiométricos, desviación estándar y nivel de significancia $\alpha = 0.05$. *ML15 (muestra control).

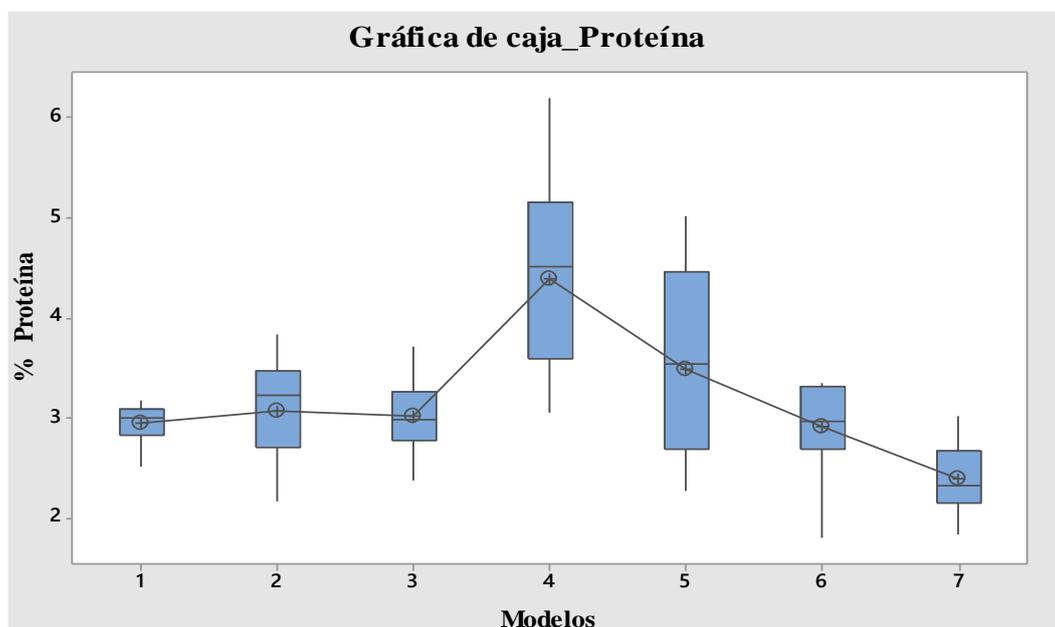
Las diferencias encontradas en la predicciones hechas por los modelos se podrían atribuir a la influencia de la sustracción del espectro del agua realizado a los espectros patrón de caseína para la construcción de algunos de los modelos, tal es el caso de los modelos CAS_PIR-01, CAS_PIR-02 y CAS_TQA-05 en los cuales se aplicó la sustracción del espectro del agua, los cuales poseen valores de proteína dentro del rango 2.5 – 3.2 % , a diferencia de

los modelos CAS_PIR-03 y CAS_PIR-04 y CAS_TQA-06 en los que no se realizó la sustracción del espectro del agua el contenido de proteína es variable. Esta influencia por parte del agua, se debe principalmente a la absorción de los enlaces O-H del agua con en el infrarrojo, ya que una de las bandas del agua (1645 cm^{-1}) logra superponerse sobre las bandas de las aminos I y II de las proteínas ubicadas en $1558 - 1705\text{ cm}^{-1}$ y $1480 - 1613\text{ cm}^{-1}$ generando imprecisiones en las mediciones de proteína en leche; siendo la sustracción del agua una alternativa para reducir dicha interferencia (Etzion et al., 2004b). A estos se suma; la concentración y tamaño de las micelas de caseína, y las interacciones proteína – agua que forman una capa amortiguadora entre el cristal ATR con las proteínas, lo cual permite solo detectar de 5 a $10\text{ }\mu\text{m}$ de profundidad en contacto con el cristal con el riesgo que los glóbulos de grasa puedan oscurecer las micelas de caseína (Chittur, 1998).

De acuerdo a la gráfica de cajas (Figura 24) los modelos CAS_PIR-01, CAS_PIR-02 y CAS_TQA-05 serían los que mejor predicen el contenido de proteína, con medias de 3.06, 3.01 y 2.91 respectivamente. En cambio los modelos CAS_PIR-03, CAS_PIR-04 y CAS_TQA-06 poseen medias de 4.39, 3.48 y 2.37 respectivamente, los cuales no se encuentran dentro del rango determinado con respecto al método Kjeldahl.

Figura 24

Gráfica de cajas modelos proteína método clásico vs modelos quimiométricos



Nota. (1) Kjeldahl, (2) CAS_PIR-01, (3) CAS_PIR-02, (4) CAS_PIR-03, (5) CAS_PIR-04, (6) CAS_TQA-05 y (7) CAS_TQA-06.

Del análisis de varianza y la prueba Tukey (Anexo 7.1) aplicado a todos los modelos se determinó que entre los modelos CAS_PIR-02 y CAS_TQA-05 no presentan diferencia significativa con respecto al método Kjeldahl, en cambio para los demás modelos si existe una diferencia significativa para un nivel de confianza del 0.05.

4.4.2. Predicción del Contenido de Grasa

Los valores de grasa predichos por los modelos, se muestran a continuación en la siguiente tabla; de todos los modelos sólo unos pocos logran predecir valores de grasa dentro del rango determinado por el método Gerber (2.2 – 3.5 %). Los modelos GMA_PIR-02 (2.59 %), GOLE_TQA-05 (3.46 %) y GMA_TQA-06 (2.05 %) mantienen medias alrededor del rango. Por otro lado los modelos GCRE_PIR-01 (4.12 %), GOLE_PIR-03 (4.46 %) y GMA_TQA-07 (4.38 %) presentan valores superiores al valor máximo del rango establecido,

y finalmente el modelo GOLE_PIR-04 (1.65 %) presenta una media inferior al valor mínimo del rango determinado

Tabla 18

Valores promedio de grasa en muestras de leche (g/100g) predichos por los modelos quimiométricos

Muestra	Valores Predichos por los Modelos Quimiométricos						
	GCRE_PIR-01	GMA_PIR-02	GOLE_PIR-03	GOLE_PIR-04	GOLE_TQA-05	GMA_TQA-06	GMA_TQA-07
ML1	4.051 ± 1.060	4.206 ± 1.612	6.915 ± 1.656	2.121 ± 0.550	3.033 ± 0.535	1.852 ± 0.350	4.546 ± 0.734
ML2	3.455 ± 1.110	2.741 ± 1.619	4.309 ± 2.445	2.138 ± 0.375	3.220 ± 0.468	2.181 ± 0.439	4.306 ± 0.846
ML3	4.820 ± 1.083	2.800 ± 0.953	0.464 ± 2.387	2.111 ± 0.548	4.352 ± 0.837	3.344 ± 0.971	4.303 ± 0.884
ML4	1.791 ± 1.559	1.027 ± 0.493	4.893 ± 0.688	1.016 ± 0.157	2.277 ± 0.252	1.148 ± 0.187	3.200 ± 0.231
ML5	4.012 ± 1.126	1.675 ± 1.543	6.695 ± 0.768	1.070 ± 0.596	2.972 ± 0.976	1.165 ± 0.594	3.819 ± 1.062
ML6	2.973 ± 0.743	2.358 ± 1.940	5.780 ± 1.393	1.278 ± 0.730	3.293 ± 0.995	1.582 ± 0.473	4.106 ± 1.065
ML7	4.773 ± 1.630	2.048 ± 0.916	3.677 ± 1.492	1.329 ± 0.320	3.841 ± 0.382	2.298 ± 0.387	4.728 ± 0.461
ML8	6.664 ± 1.229	2.792 ± 1.470	3.674 ± 2.425	2.115 ± 0.423	4.260 ± 0.811	2.694 ± 0.630	5.191 ± 0.873
ML9	6.876 ± 2.053	1.976 ± 1.400	2.148 ± 1.094	1.902 ± 0.548	4.250 ± 0.888	2.955 ± 0.579	5.320 ± 0.802
ML10	5.549 ± 2.162	2.816 ± 1.396	4.775 ± 1.722	1.840 ± 0.438	3.424 ± 0.783	1.765 ± 0.525	4.400 ± 0.748
ML11	1.738 ± 1.256	2.545 ± 1.379	4.939 ± 1.607	1.443 ± 0.446	3.176 ± 0.696	1.683 ± 0.476	4.120 ± 0.792
ML12	2.588 ± 1.234	2.470 ± 2.920	5.802 ± 0.960	1.250 ± 0.995	2.872 ± 1.319	1.274 ± 0.710	3.790 ± 1.446
ML13	3.008 ± 1.127	2.758 ± 1.668	4.413 ± 1.984	1.433 ± 0.579	3.463 ± 0.897	1.998 ± 0.502	4.455 ± 0.965
ML14	6.445 ± 1.699	3.356 ± 1.357	3.543 ± 0.918	2.089 ± 0.474	4.130 ± 0.607	2.593 ± 0.558	5.040 ± 0.709
ML15*	3.042 ± 0.925	3.297 ± 0.341	4.832 ± 1.594	1.678 ± 0.213	3.383 ± 0.560	2.275 ± 0.813	4.382 ± 0.576

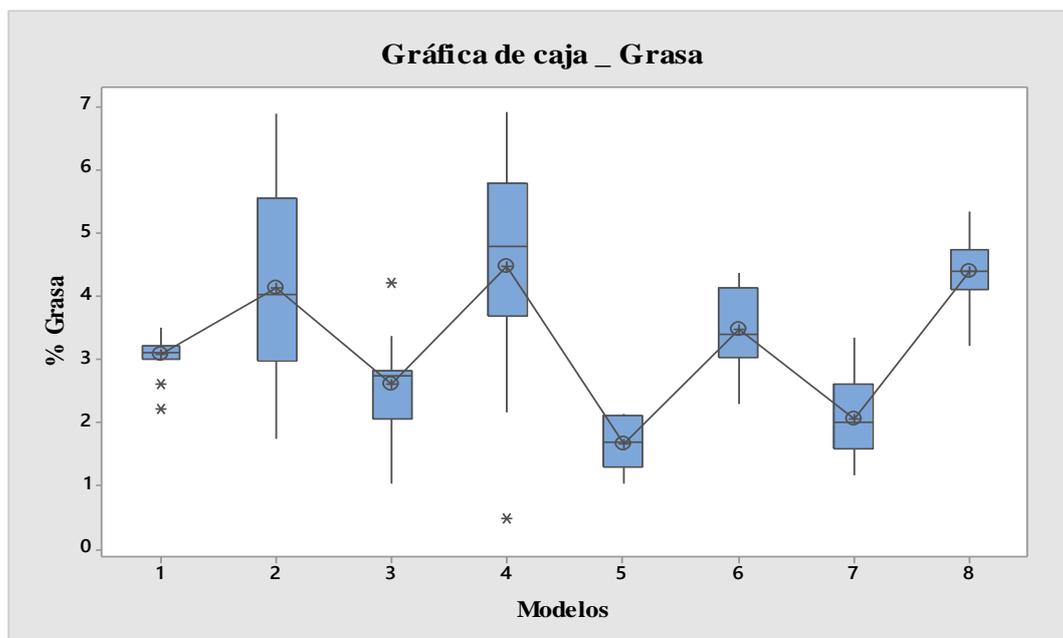
Nota. Valores promedio de grasa pronosticados por modelos quimiométricos, desviación estándar y nivel de significancia $\alpha = 0.05$. *ML15 (muestra control).

Al ser la grasa el componente que más variación sufre frente a factores exógenos (raza, lactancia, alimentación, etc), la variabilidad en los resultados mostrados en la tabla N° 18, se encuentra relacionado principalmente por la concentración y tamaño de los glóbulos de grasa de las muestras de leche. El tamaño normal de los glóbulos de grasa en leche bobina posee 0.1 – 15 μm de diámetro, con una media de 3 a 4 μm (Singh & Gallier, 2017). Esta variación en el tamaño de los glóbulos de grasa puede conducir a mediciones de valores altos o bajos en el contenido graso. Por ejemplo Aernouts, Polshin, Saeys, & Lammertyn (2011), determinaron que para glóbulos de 10 μm el contenido graso es superior al 20 %, y para glóbulos con 1 μm de diámetro el contenido suele ser de 0.5% en leches homogenizadas, esto debido a la interacción el cristal ART con los glóbulos de grasa que suelen formar biofilms de grasa entre

la interface de la leche con el cristal generando la dispersión de la luz, con una alta reflexión, y por consiguiente una menor absorbancia.

Figura 25

Gráfica de cajas modelos grasa método clásico vs modelos quimiométricos



Nota. (1) GERBER, (2) GCRE_PIR-01, (3) GMA_PIR-02, (4) GOLE_PIR-03, (5) GOLE_PIR-04, (6) GOLE_TQA-05 y (7) GMA_TQA-06 y (8) GMA_TQA-07.

De la gráfica de cajas (Figura 25), el análisis de varianza y la prueba de Tukey (anexo 7.2) aplicado a todos los modelos se observa que existe diferencia significativa entre todos los modelos con respecto al valor medio dado por el método Gerber. Los modelos GMA_PIR-02 (2.59 %), GMA_TQA-06 (2.05 %) y GOLE_PIR-04 (1.16 %) presentan medias por debajo del rango normal, y los modelos GCRE_PIR-01(4.12 %), GOLE_PIR-03(4.46 %), GMA_TQA-07 (4.38 %) poseen valores medios superiores a la media del método Gerber (3.08 %). Por otro lado el modelo GOLE_TQA-05 (3.46 %) posee una media casi cercana. Sin embargo al considerar el rango referencial para el contenido de grasa en leche de 3.0 – 4.8 % y el rango experimental 2.2 – 3.5 %, todos los modelos logran predecir el contenido de grasa.

4.4.3. Predicción del contenido de lactosa

En la tabla N° 19 se muestran los valores de lactosa predichos por los modelos de calibración desarrollados.

Tabla 19

Valores promedio de lactosa en muestras de leche (g/100g) predichos por los modelos quimiométricos

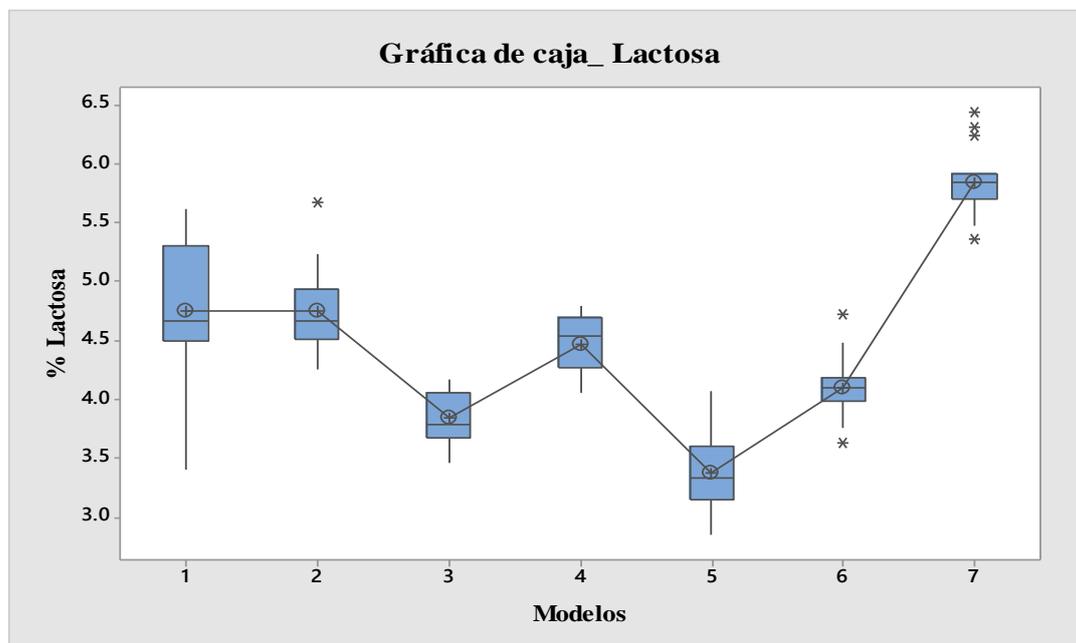
Muestra	Valores Predichos por los Modelos Quimiométricos					
	LAC_PIR-01	LAC_PIR-02	LAC_PIR-03	LAC_PIR-04	LAC_TQA-05	LAC_TQA-06
ML1	4.406 ± 0.327	3.963 ± 0.127	4.528 ± 0.232	3.253 ± 0.091	3.935 ± 0.287	5.353 ± 0.547
ML2	4.246 ± 0.292	3.744 ± 0.449	4.689 ± 0.600	2.848 ± 0.250	3.631 ± 0.139	5.482 ± 0.362
ML3	5.222 ± 0.217	3.449 ± 0.244	4.200 ± 0.261	3.147 ± 0.501	4.057 ± 0.250	6.307 ± 0.226
ML4	4.506 ± 0.286	3.775 ± 0.096	4.533 ± 0.117	3.473 ± 0.441	3.980 ± 0.147	5.906 ± 0.211
ML5	4.656 ± 0.253	4.086 ± 0.096	4.777 ± 0.248	2.994 ± 0.367	4.130 ± 0.333	5.841 ± 0.419
ML6	4.684 ± 0.384	4.101 ± 0.048	4.615 ± 0.190	3.375 ± 0.059	4.136 ± 0.333	5.889 ± 0.615
ML7	5.665 ± 0.308	3.515 ± 0.151	4.045 ± 0.248	3.660 ± 0.502	4.724 ± 0.211	6.434 ± 0.331
ML8	4.937 ± 0.347	3.671 ± 0.237	4.330 ± 0.109	4.068 ± 0.415	4.185 ± 0.256	5.881 ± 0.504
ML9	5.227 ± 0.258	3.725 ± 0.126	4.258 ± 0.100	3.673 ± 0.169	4.482 ± 0.196	6.244 ± 0.371
ML10	4.589 ± 0.291	3.781 ± 1.194	4.344 ± 0.193	3.599 ± 0.350	4.008 ± 0.222	5.762 ± 0.425
ML11	4.504 ± 0.259	4.052 ± 0.146	4.765 ± 0.285	3.258 ± 0.107	4.026 ± 0.202	5.806 ± 0.331
ML12	4.691 ± 0.368	3.807 ± 0.194	4.365 ± 0.145	3.117 ± 0.200	4.161 ± 0.253	5.748 ± 0.653
ML13	4.900 ± 0.411	3.600 ± 0.108	4.138 ± 0.233	3.323 ± 0.089	4.098 ± 0.366	5.865 ± 0.512
ML14	4.358 ± 0.152	4.165 ± 0.124	4.792 ± 0.146	3.453 ± 0.118	3.747 ± 0.285	5.466 ± 0.191
ML15*	4.571 ± 0.160	4.058 ± 0.172	4.561 ± 0.284	3.217 ± 0.113	4.184 ± 0.355	5.703 ± 0.123

Nota. Valores promedio de lactosa pronosticados por modelos quimiométricos, desviación estándar y nivel de significancia $\alpha = 0.05$. *ML15 (muestra control).

Con el rango de 3.39 – 5.61 % de lactosa determinado por el método polarimétrico con una media de 4.74 %. Los modelos LAC_PIR-01 (4.74 %), LAC_PIR-03 (4.49 %) y LAC_TQA -05 (4.09 %) logran cuantificar lactosa dentro del rango establecido, en cambio los modelos LAC_TQA -06 (5.84 %), LAC_PIR-02 (3.83 %) y LAC_PIR-04 (3.36 %) presentan valores de lactosa fuera del rango determinado por el método polarimétrico. La variación en el contenido de lactosa en las muestras de leche podría ser atribuida a la presencia de las micelas de caseína y los glóbulos de grasa que se encuentran en suspensión, lo cual genera la dispersión de la luz, y por consiguiente la superposición de las frecuencias relacionadas a la detección de la lactosa en el infrarrojo (Caponigro et al., 2023; Torres et al., 2017).

Figura 26

Gráfica de cajas modelos lactosa método clásico vs modelos quimiométricos



Nota. (1) Polarimétrico , (2) LAC_PIR-01, (3) LAC_PIR-02, (4) LAC_PIR-03, (5) LAC_PIR-04, (6) LAC_TQA -05 y (7) LAC_TQA -06

De la gráfica de cajas (Figura 26), análisis de varianza y la prueba Tukey (anexo 7.3), se determinó que los modelos LAC_PIR-01(4.74 %) y LAC_PIR-03 (4.49 %) no presentan diferencia significativa entre sí, prediciendo valores de lactosa cercanos a la media del método polarimétrico (4.75 %) y referenciales. Sin embargo los modelos LAC_TQA -06 (5.84 %) LAC_PIR-02 (3.83 %) y LAC_PIR-04 (3.36 %) poseen medias por debajo de la media para LAC_PIR-02 y LAC_PIR-04 y en el caso de LAC_TQA-06 posee un media superior por lo que existe diferencia significativa entre ellos.

4.5. Evaluación de la calidad de leche fresca por espectroscopia y análisis multivariado.

Para la evaluación de la calidad de leche determinada por el método quimiométrico basado en las predicciones realizadas por los modelos de calibración, se seleccionaron los

modelos con el mejor ajuste en función de la varianza (Tabla 20) y los errores de predicción para la determinación de los parámetros de interés.

Tabla 20

Modelos quimiométricos para la cuantificación de proteína, grasa y lactosa en leche (g/100g)

	Modelo	Media (%)	Mínimo (%)	Máximo (%)
Proteína	Kjeldahl	2.9491 ± 0.182	2.6443	3.2539
	CAS_PIR-01	3.0690 ± 0.506	2.7650	3.3740
	CAS_PIR-02	3.0102 ± 0.385	2.7054	3.3150
	CAS_TQA-05	2.9110 ± 0.408	2.6060	3.2150
Grasa	Gerber	3.0800 ± 0.338	2.5824	3.5776
	GOLE_TQA-05	3.4630 ± 0.597	2.9660	3.9161
	GMA_PIR-02	2.5910 ± 0.751	2.0930	3.0890
Lactosa	Polarimétrico	4.7470 ± 0.578	4.5690	4.9250
	LAC_PIR-01	4.7441 ± 0.384	4.5661	4.9200
	LAC_PIR-03	4.4925 ± 0.221	4.2846	4.6407
	LAC_TQA-05	4.0989 ± 0.261	3.9209	4.2770

En cuanto al contenido de proteína, grasa y lactosa detectado en las muestras de leche analizadas, los modelos CAS_PIR-01, CAS_PIR-02, CAS_TQA-05, GOLE_TQA-05, GMA_PIR-02, GMA_TQA-05, LAC_PIR-01, LAC_PIR-03 y LAC_TQA-05 son los que presentan una buena capacidad predictiva con valores SEP pequeños o cercanos a cero (tablas 21, 22 y 23), y por tanto los niveles de proteína, grasa y lactosa predichos por los modelos en la presente investigación son comparables a los valores detectados experimentalmente por los métodos Kjeldahl, Gerber y polarimétrico respectivamente. Sin embargo la calidad de la leche expendida en la ciudad del Cusco de acuerdo a la normativa peruana estaría catalogada como una leche de bajo contenido nutricional en función de los tres parámetros estudiados. A pesar de ello, la información obtenida podrá servir de base para considerar estrategias, planes de mejora y concientización de los productores para elevar la calidad de producción lechera local, lo cual traerá beneficios tanto para los productores como para la población.

Tabla 21*Errores de predicción SEP estimados para los modelos proteína*

VALORES SEP_ MODELOS PROTEINA						
MUESTRA	CAS_PIR-01	CAS_PIR-02	CAS_PIR-03	CAS_PIR-04	CAS_TQA-05	CAS_TQA-06
ML1	0.4120	0.2030	-1.4160	-0.7410	0.3170	0.8590
ML2	0.6630	0.1750	-0.1920	0.6600	0.1720	0.3230
ML3	-0.2290	0.0010	-3.1990	-2.0160	1.1980	0.4790
ML4	0.5760	0.3670	-2.4400	0.3130	-0.2580	0.4190
ML5	0.1220	-0.1290	-2.3440	-2.0140	0.2260	0.0870
ML6	-0.4730	-0.5870	-2.1700	-1.4610	-0.3320	-0.0090
ML7	-1.3310	-1.2000	-2.0080	-1.1920	-0.8190	0.0570
ML8	-0.3860	-0.2170	-1.1120	-0.0940	0.1380	0.7740
ML9	-0.4100	0.0540	-1.4630	-0.4140	-0.1800	0.8870
ML10	0.1590	0.4890	-1.9170	-1.6090	0.3710	0.7030
ML11	-0.5540	-0.3940	-0.0010	0.8120	-0.0860	1.0900
ML12	0.1840	0.0180	-0.0450	0.3080	0.0360	0.3320
ML13	-0.0930	-0.0900	-0.5230	0.3280	-0.2200	1.2070
ML14	-0.7180	-0.1480	-2.3450	-1.2800	-0.3900	0.9040
ML15	0.2730	0.5420	-0.4080	0.3830	0.4040	0.4570

Nota. Valores promedio de errores de predicción de proteína por modelos quimiométricos al nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 22*Errores de predicción SEP estimados para los modelos grasa*

VALORES SEP_ MODELOS GRASA							
MUESTRA	GCRE_PIR-01	GMA_PIR-02	GOLE_PIR-03	GOLE_PIR-04	GOLE_TQA-05	GMA_TQA-06	GMA_TQA-07
ML1	-0.8510	-1.0060	-3.7150	1.0790	0.1670	1.3480	-1.3460
ML2	-0.4550	0.2590	-1.3090	0.8620	-0.2200	0.8190	-1.3060
ML3	-1.3200	0.7000	3.0360	1.3890	-0.8520	0.1560	-0.8030
ML4	1.3090	2.0730	-1.7930	2.0840	0.8230	1.9520	-0.1000
ML5	-0.5120	1.8250	-3.1950	2.4300	0.5280	2.3350	-0.3190
ML6	-0.3730	0.2420	-3.1800	1.3220	-0.6930	1.0180	-1.5060
ML7	-1.7730	0.9520	-0.6770	1.6710	-0.8410	0.7020	-1.7280
ML8	-3.5640	0.3080	-0.5740	0.9850	-1.1600	0.4060	-2.0910
ML9	-3.3760	1.5240	1.3520	1.5980	-0.7500	0.5450	-1.8200
ML10	-2.5490	0.1840	-1.7750	1.1600	-0.4240	1.2350	-1.4000
ML11	1.4620	0.6550	-1.7390	1.7570	0.0240	1.5170	-0.9200
ML12	-0.3880	-0.2700	-3.6020	0.9500	-0.6720	0.9260	-1.5900
ML13	0.1920	0.4420	-1.2130	1.7670	-0.2630	1.2020	-1.2550
ML14	-3.3450	-0.2560	-0.4430	1.0110	-1.0300	0.5070	-1.9400
ML15	-0.0420	-0.2970	-1.8320	1.3220	-0.3830	0.7250	-1.3820

Nota. Valores promedio de errores de predicción de grasa por modelos quimiométricos al nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

Tabla 23*Errores de predicción SEP estimados para los modelos lactosa*

VALORES SEP_ MODELOS LACTOSA						
MUESTRA	LAC_PIR-01	LAC_PIR-02	LAC_PIR-03	LAC_PIR-04	LAC_TQA-05	LAC_TQA-06
ML1	0.1690	0.6120	0.0470	1.3220	0.6400	-0.7780
ML2	-0.1240	0.3780	-0.5670	1.2740	0.4910	-1.3600
ML3	-0.8280	0.9450	0.1940	1.2470	0.3370	-1.9130
ML4	-0.0210	0.7100	-0.0480	1.0120	0.5050	-1.4210
ML5	0.0100	0.5800	-0.1110	1.6720	0.5360	-1.1750
ML6	-0.1090	0.4740	-0.0400	1.2000	0.4390	-1.3140
ML7	-0.3650	1.7850	1.2550	1.6400	0.5760	-1.1340
ML8	-0.2710	0.9950	0.3360	0.5980	0.4810	-1.2150
ML9	-1.8300	-0.3280	-0.8610	-0.2760	-1.0850	-2.8470
ML10	0.9830	1.7910	1.2280	1.9730	1.5640	-0.1900
ML11	0.2520	0.7040	-0.0090	1.4980	0.7300	-1.0500
ML12	0.0650	0.9490	0.3910	1.6390	0.5950	-0.9920
ML13	0.7170	2.0170	1.4790	2.2940	1.5190	-0.2480
ML14	1.0330	1.2260	0.5990	1.9380	1.6440	-0.0750
ML15	0.3660	0.8790	0.3760	1.7200	0.7530	-0.7660

Nota. Valores promedio de errores de predicción de lactosa por modelos quimiométricos al nivel de significancia $\alpha = 0.05$.

CAPÍTULO V

Conclusiones y recomendaciones

Conclusiones

1. Al evaluar los parámetros fisicoquímicos de la leche expendida en la ciudad del Cusco mediante espectroscopía FTIR-ART y análisis multivariado se encontró que:

Las frecuencias proporcionadas por los espectros FTIR de cada uno de los patrones mostraron un excelente perfil espectral, el cual permitió identificar rápidamente las bandas de absorción de las amidas a 1548 cm^{-1} (N – C), 1650 cm^{-1} (C=O) y 1245 cm^{-1} (N – H) de la caseína. En el caso de los patrones de grasa y lactosa, las frecuencias más relevantes se presentaron alrededor de 1745 cm^{-1} (C=O), 1464 cm^{-1} (C – H) y 1175 cm^{-1} (C – O) para los ácidos grasos, y la región de $1180 - 980\text{ cm}^{-1}$ (C – O, C – C y C – O – C) que representa la zona de absorción de los carbohidratos.

2. Se obtuvieron modelos quimiométricos válidos para predecir el contenido de proteína, grasa y lactosa empleando caseína, mantequilla, crema de leche, ácido oléico y lactosa como patrones en la calibración a través de la correlación PLS.
3. La cuantificación de proteína, grasa y lactosa por los modelos quimiométricos desarrollados mostraron resultados estadísticamente comparables a los valores arrojados por los métodos convencionales. Tal como se aprecia en la tabla 20, los valores de proteína dados por los modelos CAS_PIR-02 (3.01 %), CAS_TQA-05 (2.91 %) y CAS_PIR-01 (3.06 %), son muy cercanos al valor determinado por el método Kjeldahl (2.94 %), no mostraron diferencia significativa entre ellos. De forma similar, los modelos GOLE_TQA-05 (3.46 %) y GMA_PIR-02 (2.59 %) poseen valores de grasa cercanos al valor promedio dado por el método Gerber (3.08 %). Así mismo la el

modelo LAC_PIR-01(4.74 %) pronostico valores de lactosa comparables al método polarimétrico (4.74 %).

Recomendaciones

Se debe optimizar el proceso de homogenizado de los patrones y muestras de leche para las mediciones espectrométricas con la finalidad de mejorar la interacción de las muestras con el cristal ATR.

Se deben hacer más mediciones de más muestras de leche en diferentes temporadas para generar una base de datos completa que describa la variación nutricional de la leche a lo largo del año.

Los modelos construidos, podrían emplearse para realizar mediciones en productos lácteos y productos reconstituidos.

Referencias Bibliográficas

- Aernouts, B., Polshin, E., Saeys, W., & Lammertyn, J. (2011). Mid-infrared spectrometry of milk for dairy metabolomics: A comparison of two sampling techniques and effect of homogenization. *Analytica Chimica Acta*, 705(1-2), 88-97.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.04.018>
- Alciaturi, C., Escobar, M., Cruz, C. D. L., & Rincón, C. (2003). Partial least squares (PLS) regression and its application to coal analysis. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia*, 26(3).
<http://200.74.222.178/index.php/tecnica/article/view/5823>
- Ammer, S., Lambertz, C., von Soosten, D., Zimmer, K., Meyer, U., Dänicke, S., & Gauly, M. (2018). Impact of diet composition and temperature-humidity index on water and dry matter intake of high-yielding dairy cows. *Journal of Animal Physiology and Animal Nutrition*, 102(1), 103-113. <https://doi.org/10.1111/jpn.12664>
- Andrade, J., Pereira, C. G., Almeida Junior, J. C. de, Viana, C. C. R., Neves, L. N. de O., Silva, P. H. F. da, Bell, M. J. V., & Anjos, V. de C. dos. (2019). FTIR-ATR determination of protein content to evaluate whey protein concentrate adulteration. *LWT*, 99, 166-172. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.09.079>
- Anjos, V., G. Pereira, Cristina, C Luiz, Leandro, & V Bell, Maria José. (2020). Near And Mid Infrared Spectroscopy To Assess Milk Products Quality: A Review Of Recent Applications. *Journal of Dairy Research & Technology*, 3(1), 1-10.
<https://doi.org/10.24966/DRT-9315/100014>
- Arifah, M. F., Irnawati, Ruslin, Nisa, K., Windarsih, A., & Rohman, A. (2022). The Application of FTIR Spectroscopy and Chemometrics for the Authentication Analysis of Horse Milk. *International Journal of Food Science*, 2022, 1-9.
<https://doi.org/10.1155/2022/7643959>

- Azad, T., & Ahmed, S. (2016). Common milk adulteration and their detection techniques. *International Journal of Food Contamination*, 3(1). <https://doi.org/10.1186/s40550-016-0045-3>
- Badui, D. S., & Valdés, M. S. E. (2006). *Química de los alimentos* (4.^a ed.). Pearson Education.
- Balan, B., Dhaulaniya, A. S., Jamwal, R., Amit, Sodhi, K. K., Kelly, S., Cannavan, A., & Singh, D. K. (2020). Application of Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared (ATR-FTIR) spectroscopy coupled with chemometrics for detection and quantification of formalin in cow milk. *Vibrational Spectroscopy*, 107, 103033. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2020.103033>
- Bär, C., Sutter, M., Kopp, C., Neuhaus, P., Portmann, R., Egger, L., Reidy, B., & Bisig, W. (2020). Impact of herbage proportion, animal breed, lactation stage and season on the fatty acid and protein composition of milk. *International Dairy Journal*, 109, 104785. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104785>
- Bassbasi, M., Platikanov, S., Tauler, R., & Oussama, A. (2014). FTIR-ATR determination of solid non fat (SNF) in raw milk using PLS and SVM chemometric methods. *Food Chemistry*, 146, 250-254. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.09.044>
- Botelho, B. G., Reis, N., Oliveira, L. S., & Sena, M. M. (2015). Development and analytical validation of a screening method for simultaneous detection of five adulterants in raw milk using mid-infrared spectroscopy and PLS-DA. *Food Chemistry*, 181, 31-37. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.077>
- Brereton, R. G., Jansen, J., Lopes, J., Marini, F., Pomerantsev, A., Rodionova, O., Roger, J. M., Walczak, B., & Tauler, R. (2017). Chemometrics in analytical chemistry—part I: History, experimental design and data analysis tools. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409(25), 5891-5899. <https://doi.org/10.1007/s00216-017-0517-1>

- Brereton, R. G., Jansen, J., Lopes, J., Marini, F., Pomerantsev, A., Rodionova, O., Roger, J. M., Walczak, B., & Tauler, R. (2018). Chemometrics in analytical chemistry—part II: Modeling, validation, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 410(26), 6691-6704. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1283-4>
- Caponigro, V., Marini, F., Scannell, A. G. M., & Gowen, A. A. (2023). Single-drop technique for lactose prediction in dry milk on metallic surfaces: Comparison of Raman, FT – NIR, and FT – MIR spectral imaging. *Food Control*, 144, 109351. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2022.109351>
- Carreón-Camacho, D. P. (2022). La bioquímica en la producción de leche Biochemistry in milk production. 9(3), 7.
- Cassoli, L. D., Sartori, B., & Machado, P. F. (2011). The use of the Fourier Transform Infrared spectroscopy to determine adulterants in raw milk. *Revista Brasileira de Zootecnia*, 40(11), 2591-2596.
- Chittur, K. K. (1998). FTIR/ATR for protein adsorption to biomaterial surfaces. *Biomaterials*, 19(4-5), 357-369. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00223-8](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00223-8)
- Conceição, D., Gonçalves, B.-H., da Hora, F., Faleiro, A., Santos, L., & Ferrão, S. (2018). Use of FTIR-ATR Spectroscopy Combined with Multivariate Analysis as a Screening Tool to Identify Adulterants in Raw Milk. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180208>
- Costa, A., Lopez-Villalobos, N., Sneddon, N. W., Shalloo, L., Franzoi, M., De Marchi, M., & Penasa, M. (2019). Invited review: Milk lactose—Current status and future challenges in dairy cattle. *Journal of Dairy Science*, 102(7), 5883-5898. <https://doi.org/10.3168/jds.2018-15955>
- Damodaran, S., Parkin, K., L., & Fennema, O., R. (2010). QUIMICA DE LOS ALIMENTOS (3.^a ed.). ACRIBIA EDITORIAL.

- De Araújo, U. B., da Costa, A. C. M., de Oliveira, D. F., de Jesus, E. F. O., Anjos, M. J., Mársico, E. T., da Silva Carneiro, C., de Oliveira Resende Ribeiro, R., & Lopes, R. T. (2019). Analysis of milk trace elements with a home-made portable automated total reflection x-ray fluorescence system. *Radiation Physics and Chemistry*, 156, 216-221. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.10.026>
- De la Roza, -Delgado Begoña, Garrido-Varo, A., Soldado, A., González Arrojo, A., Cuevas Valdés, M., Maroto, F., & Pérez-Marín, D. (2017). Matching portable NIRS instruments for in situ monitoring indicators of milk composition. *Food Control*, 76, 74-81. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2017.01.004>
- Di Marzo, L., Cree, P., & Barbano, D. M. (2016). Prediction of fat globule particle size in homogenized milk using Fourier transform mid-infrared spectra. *Journal of Dairy Science*, 99(11), 8549-8560. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-11284>
- Dupont, D., Croguennec, T., & Pochet, S. (2018). Milk Proteins—Analytical Methods. En Reference Module in Food Science. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100596-5.22616-4>
- Džidić, A., Zamberlin, Š., Antunac, N., & Šalamon, D. (2021). Review on the advances in dairy milk chemistry. *Journal of Central European Agriculture*, 22(3), 497-509. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/22.3.3202>
- Espinoza Jesús, Ruiz, H. O., Tupayachi, R., Choqueneira, C., Marcelo, F., Raza, A., & Tenorio, R. (2022). Informe Preliminar Estudio De Mercado Sobre El Sector Lácteo En El Perú.pdf. Website: <http://www.indecopi.gob.pe/>
- Etzion, Y., Linker, R., Cogan, U., & Shmulevich, I. (2004). Determination of Protein Concentration in Raw Milk by Mid-Infrared Fourier Transform Infrared/Attenuated Total Reflectance Spectroscopy. *Journal of Dairy Science*, 87(9), 2779-2788. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73405-0](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73405-0)
- FAO. (2021). La leche en cifras. <http://www.fao.org/dairy-production-products/es>

- Ferreira, S. L. C., Silva Junior, M. M., Felix, C. S. A., da Silva, D. L. F., Santos, A. S., Santos Neto, J. H., de Souza, C. T., Cruz Junior, R. A., & Souza, A. S. (2019). Multivariate optimization techniques in food analysis – A review. *Food Chemistry*, 273, 3-8.
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.114>
- Gallagher, W. (2009). FTIR Analysis of Protein Structure. 8. chem.uwec.edu
- Geladi, P., & Grahn, H. (2018). The Philosophy and Fundamentals of Handling, Modeling, and Interpreting Large Data Sets—The Multivariate Chemometrics Approach. En *Multivariate Analysis in the Pharmaceutical Industry* (pp. 13-34). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811065-2.00003-5>
- Grelet, C., Fernández Pierna, J. A., Dardenne, P., Baeten, V., & Dehareng, F. (2015). Standardization of milk mid-infrared spectra from a European dairy network. *Journal of Dairy Science*, 98(4), 2150-2160. <https://doi.org/10.3168/jds.2014-8764>
- Grewal, M. K., Huppertz, T., & Vasiljevic, T. (2018). FTIR fingerprinting of structural changes of milk proteins induced by heat treatment, deamidation and dephosphorylation. *Food Hydrocolloids*, 80, 160-167.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.02.010>
- Guevara-Freire, D., Montero-Recalde, M., Valle, L., & Avilés-Esquivel, D. (2019). Calidad de leche acopiada de pequeñas ganaderías de Cotopaxi, Ecuador. *Revista de Investigaciones Veterinarias del Perú*, 30(1), 247-255.
<https://doi.org/10.15381/rivep.v30i1.15679>
- He, H., Sun, D.-W., Pu, H., Chen, L., & Lin, L. (2019). Applications of Raman spectroscopic techniques for quality and safety evaluation of milk: A review of recent developments. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 59(5), 770-793.
<https://doi.org/10.1080/10408398.2018.1528436>

- Hernández M., D. M. (2010). Desarrollo de Métodos Quimiométricos mediante Espectroscopía FTIR-HATR para cuantificar Parámetros Químicos y perfil de ácidos grasos CIS y TRANS en margarina. Instituto Politécnico Nacional.
- Howard Mark & Workman Jeromer. (2010). Chemometrics in spectroscopy. Academic Press.
http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=AnwQvS17kL4C&oi=fnd&pg=PP2&dq=%22difficult+to+thoroughly+grasp+for+the+non-specialist.+The+coverage+relies+more%22+%22accuracy%3B+and+brief+introductions+to+the+statistics+of+spectral+searches%3B+and%22+%22the+columns+and+write+to+us+with+your+thoughts,+comments,+and+questions%22+&ots=FMN-CnB19l&sig=RfQ3BC_TCnwJz2DNoHwbiik63P4
- Indecopi. (2003). Norma Técnica Peruana. NTP 202.001-2003. Leche y productos lácteos. Leche cruda. Requisitos.
- Infometrix, I. (2014). Pirouette Multivariate Data Analysis Software.
<http://www.infometrix.com/>
- Iñón, F. A., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2004). Nutritional parameters of commercially available milk samples by FTIR and chemometric techniques. *Analytica Chimica Acta*, 513(2), 401-412. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.03.014>
- Islam, R., Sarker, T., Islam, S., & Prodhan, S. (2019). Assessment of the quality and detection of adulteration of raw milk of local markets in Bangladesh. 10.
- Jaiswal, P., Jha, S. N., Borah, A., Gautam, A., Grewal, M. K., & Jindal, G. (2015). Detection and quantification of soymilk in cow–buffalo milk using Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy (ATR–FTIR). *Food Chemistry*, 168, 41-47. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.010>
- Khan, I. T., Nadeem, M., Imran, M., Ullah, R., Ajmal, M., & Jaspal, M. H. (2019). Antioxidant properties of Milk and dairy products: A comprehensive review of the

- current knowledge. *Lipids in Health and Disease*, 18(1), 41.
<https://doi.org/10.1186/s12944-019-0969-8>
- Larkin, P. (2011). Introduction. En *Infrared and Raman Spectroscopy* (pp. 1-5). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386984-5.10001-1>
- Lavine, B. K. (2000). Chemometrics. *Analytical Chemistry*, 72(12), 91-98.
<https://doi.org/10.1021/a1000016x>
- López-Lorente, Á. I., & Mizaikoff, B. (2016). Mid-infrared spectroscopy for protein analysis: Potential and challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(11), 2875-2889. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9375-5>
- Lucey, J. A., Otter, D., & Horne, D. S. (2017). A 100-Year Review: Progress on the chemistry of milk and its components. *Journal of Dairy Science*, 100(12), 9916-9932.
<https://doi.org/10.3168/jds.2017-13250>
- McCarthy, O. J., & Singh, H. (2009). Physico-chemical Properties of Milk. En P. McSweeney & P. F. Fox (Eds.), *Advanced Dairy Chemistry* (pp. 691-758). Springer New York.
https://doi.org/10.1007/978-0-387-84865-5_15
- McDermott, A., Visentin, G., De Marchi, M., Berry, D. P., Fenelon, M. A., O'Connor, P. M., Kenny, O. A., & McParland, S. (2016). Prediction of individual milk proteins including free amino acids in bovine milk using mid-infrared spectroscopy and their correlations with milk processing characteristics. *Journal of Dairy Science*, 99(4), 3171-3182. <https://doi.org/10.3168/jds.2015-9747>
- Mediwaththe, A., Bogahawaththa, D., Grewal, M. K., Chandrapala, J., & Vasiljevic, T. (2018). Structural changes of native milk proteins subjected to controlled shearing and heating. *Food Research International*, 114, 151-158.
<https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.001>

- Mendes, E., & Duarte, N. (2021). Mid-Infrared Spectroscopy as a Valuable Tool to Tackle Food Analysis: A Literature Review on Coffee, Dairies, Honey, Olive Oil and Wine. *Foods*, 10(2), 477. <https://doi.org/10.3390/foods10020477>
- MIDAGRI. (2022). DECRETO SUPREMO N° 0004-2022-MIDAGRI. Modificación del reglamento de la leche y productos lácteos.
- MINAGRI. (2017). D.S. N° 007-2017-MINAGRI Reglamento de la leche y productos lácteos.
- MINSA. (2018). Tablas-peruanas-2018.pdf.
- Mohamed, H., Johansson, M., Lundh, Å., Nagy, P., & Kamal-Eldin, A. (2020). Short communication: Caseins and α -lactalbumin content of camel milk (*Camelus dromedarius*) determined by capillary electrophoresis. *Journal of Dairy Science*, 103(12), 11094-11099. <https://doi.org/10.3168/jds.2020-19122>
- Negri, L. M. (2005). EL pH Y LA ACIDEZ DE LA LECHE. 7.
- Nicolaou, N., Xu, Y., & Goodacre, R. (2010). Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis for the detection and quantification of different milk species. *Journal of Dairy Science*, 93(12), 5651-5660. <https://doi.org/10.3168/jds.2010-3619>
- Nikolaou, P., Deskoulidis, E., Topoglidis, E., Kakoulidou, A. T., & Tsopeles, F. (2020). Application of chemometrics for detection and modeling of adulteration of fresh cow milk with reconstituted skim milk powder using voltammetric fingerprinting on a graphite/ SiO₂ hybrid electrode. *Talanta*, 206, 120223. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120223>
- Núñez-Cuadra, O., Talavera-Bustamante, I., Porro-Muñoz, D., Hernández-Fernández, N., & Bustio-Martínez, L. (2011). Experiencias en el uso del software Quimiometrix para el procesamiento multivariado de datos químicos y bioquímicos. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 42(1), 3-16. <http://revista.cnic.edu.cu/revistaCQ/sites/default/files/articulos/CQ-2011-1-003-016.pdf>

- Nurrulhidayah, A. F., Che Man, Y. B., Amin, I., Arieff Salleh, R., Farawahidah, M. Y., Shuhaimi, M., & Khatib, A. (2015). FTIR-ATR Spectroscopy Based Metabolite Fingerprinting as A Direct Determination of Butter Adulterated With Lard. *International Journal of Food Properties*, 18(2), 372-379.
<https://doi.org/10.1080/10942912.2012.692224>
- O'Callaghan, T. F., Hennessy, D., McAuliffe, S., Kilcawley, K. N., O'Donovan, M., Dillon, P., Ross, R. P., & Stanton, C. (2016). Effect of pasture versus indoor feeding systems on raw milk composition and quality over an entire lactation. *Journal of Dairy Science*, 99(12), 9424-9440. <https://doi.org/10.3168/jds.2016-10985>
- O'Callaghan, T. F., Sugrue, I., Hill, C., Ross, R. P., & Stanton, C. (2019). Nutritional Aspects of Raw Milk. *En Raw Milk* (pp. 127-148). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810530-6.00007-9>
- Oliveira, M. (2011). Espectroscopia FTIR-MIR e calibração multivariada para determinação simultânea dos teores de gordura, proteína e lactose e adulterações por adição de água em amostras de leite. Universidade Federal de Juiz de Fora.
- Pathare, P. B., & Rahman, M. S. (Eds.). (2022). *Nondestructive Quality Assessment Techniques for Fresh Fruits and Vegetables*. Springer Nature Singapore.
<https://doi.org/10.1007/978-981-19-5422-1>
- Peréz Garcia, A. (2021). Caracterización de leches mediante ATR FT-IR combinado con técnicas quimiométricas. [Tesis de Licenciatura]. Universidad de Valladolid.
- Pérez-González, C., Salvo-Comino, C., Martín-Pedrosa, F., Dias, L., Rodríguez-Pérez, M. A., García-Cabezón, C., & Rodríguez-Méndez, M. L. (2021). Analysis of Milk Using a Portable Potentiometric Electronic Tongue Based on Five Polymeric Membrane Sensors. *Frontiers in Chemistry*, 9, 706460.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2021.706460>

- Poonia, A., Jha, A., Sharma, R., Singh, H. B., Rai, A. K., & Sharma, N. (2017). Detection of adulteration in milk: A review. *International Journal of Dairy Technology*, 70(1), 23-42. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12274>
- Poulsen, N. A., Eskildsen, C. E., Akkerman, M., Johansen, L. B., Hansen, M. S., Hansen, P. W., Skov, T., & Larsen, L. B. (2016). Predicting hydrolysis of whey protein by mid-infrared spectroscopy. *International Dairy Journal*, 61, 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.04.002>
- Produce. (2017). Reporte de producción manufacturera. www.produce.gob.pe
- Ranvir, S., Kele, V., Nikam, P., & Singh, M. (2019). A review on advanced technique for assessment the quality of milk and milk products. 7.
- Renhe, I. R. T., Perrone, Í. T., Tavares, G. M., Schuck, P., & de Carvalho, A. F. (2019). Physicochemical Characteristics of Raw Milk. En *Raw Milk* (pp. 29-43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-810530-6.00002-X>
- Rocha, de O. R. D. (2010). Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo para a determinação do caseinomacropéptido em leite UAT [Master's Thesis]. Universidade Federal de Goiás.
- Rodríguez, C. H. (2017). Determinación de la calidad físico-química de la leche fresca en el sector Urisanya-Qollana en época de secas.
- Salleh, N. A., Selamat, J., Meng, G. Y., Abas, F., Jambari, N. N., & Khatib, A. (2019). Fourier transform infrared spectroscopy and multivariate analysis of milk from different goat breeds. *International Journal of Food Properties*, 22(1), 1673-1683. <https://doi.org/10.1080/10942912.2019.1668803>
- Santana, V. R. (2017). Validação De Metodologia Para Detecção E Quantificação De Ivermectina Em leite de vaca com uso de Espectroscopia de Infravermelho Com Transformada De Fourier com Reflectância Total Atenuada (Ftir-Atr). Universidade Estadual Do Sudoeste Da Bahia -Uesb.

- Silva, M. G., Paula, I. L., Stephani, R., Edwards, H. G. M., & Oliveira, L. F. C. (2021). Raman spectroscopy in the quality analysis of dairy products: A literature review. *Journal of Raman Spectroscopy*, 52(12), 2444-2478. <https://doi.org/10.1002/jrs.6214>
- Singh, H., & Gallier, S. (2017). Nature's complex emulsion: The fat globules of milk. *Food Hydrocolloids*, 68, 81-89. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.10.011>
- Soares, D. sousa A. S. D. S., de. (2015). Leite: Importância, síntese e manipulação da composição [Master's Thesis]. Universidade Federal de Viçosa.
- Solís-Oba, M., Teniza-García, O., Rojas-López, M., Delgado-Macuil, R., Díaz-Reyes, J., & Ruiz, R. (2011). Application of Infrared Spectroscopy to the Monitoring of Lactose and Protein From Whey After Ultra and Nano Filtration Process. 4.
- Spina, A. A., Ceniti, C., Piras, C., Tilocca, B., Britti, D., & Morittu, V. M. (2022). Mid-infrared (MIR) spectroscopy for the detection of cow's milk in buffalo milk. *Journal of Animal Science and Technology*, 64(3), 531-538. <https://doi.org/10.5187/jast.2022.e22>
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Su, W.-H., & Sun, D.-W. (2019). Mid-infrared (MIR) Spectroscopy for Quality Analysis of Liquid Foods. *Food Engineering Reviews*, 11(3), 142-158. <https://doi.org/10.1007/s12393-019-09191-2>
- Sun, D.-W. (Ed.). (2009). *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control* (1. ed). Elsevier, Academic Press.
- Teniza-García, O., Solis-Oba, M., Delgado-Macuil, R., & Rojas-López, M. (2008). Espectroscopia infrarroja con reflectancia total atenuada aplicada a la determinación y cuantificación de lactosa y proteínas en productos lácteos. 5.
- Torres, J. K. F., Stephani, R., Tavares, G. M., de Carvalho, A. F., Costa, R. G. B., de Almeida, C. E. R., Almeida, M. R., de Oliveira, L. F. C., Schuck, P., & Perrone, Í. T.

- (2017). Technological aspects of lactose-hydrolyzed milk powder. *Food Research International*, 101, 45-53. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2017.08.043>
- Valdés, A., Beltrán, A., Mellinas, C., Jiménez, A., & Garrigós, M. C. (2018). Analytical methods combined with multivariate analysis for authentication of animal and vegetable food products with high fat content. *Trends in Food Science & Technology*, 77, 120-130. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.05.014>
- Visentin, G., McDermott, A., McParland, S., Berry, D. P., Kenny, O. A., Brodkorb, A., Fenelon, M. A., & De Marchi, M. (2015). Prediction of bovine milk technological traits from mid-infrared spectroscopy analysis in dairy cows. *Journal of Dairy Science*, 98(9), 6620-6629. <https://doi.org/10.3168/jds.2015-9323>
- Wang, K., Sun, D.-W., Pu, H., & Wei, Q. (2017). Principles and applications of spectroscopic techniques for evaluating food protein conformational changes: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 67, 207-219. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.06.015>
- Wang, L., Sun, D.-W., Pu, H., & Cheng, J.-H. (2017). Quality analysis, classification, and authentication of liquid foods by near-infrared spectroscopy: A review of recent research developments. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 57(7), 1524-1538. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1115954>
- Wang, X., Ke, L., Lai, S. C., Zhu, Q., Sun, X. Q., & Chua, S. J. (2023). Determination of milk content by a laser light scattering technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(2), 146. <https://doi.org/10.1007/s10854-022-09409-w>

Anexos

Anexo 1. Análisis inicial de leche

Figura A. Determinación de la densidad de leche método lactodensímetro



Nota. Lectura de la densidad con lactodensímetro calibrado a 20 °C

Figura B. Determinación de sólidos totales en leche



Nota. Cápsulas en baño maría (izquierda), capsulas después del secado (derecha).

Figura C. Determinación de proteína en leche método Kjeldahl



Nota. Equipo Kjeldahl para la determinación de proteína.

Figura D. Determinación de grasa en leche con butirometro.



Nota. Nivel de grasa determinado en la escala decimal del butirometro

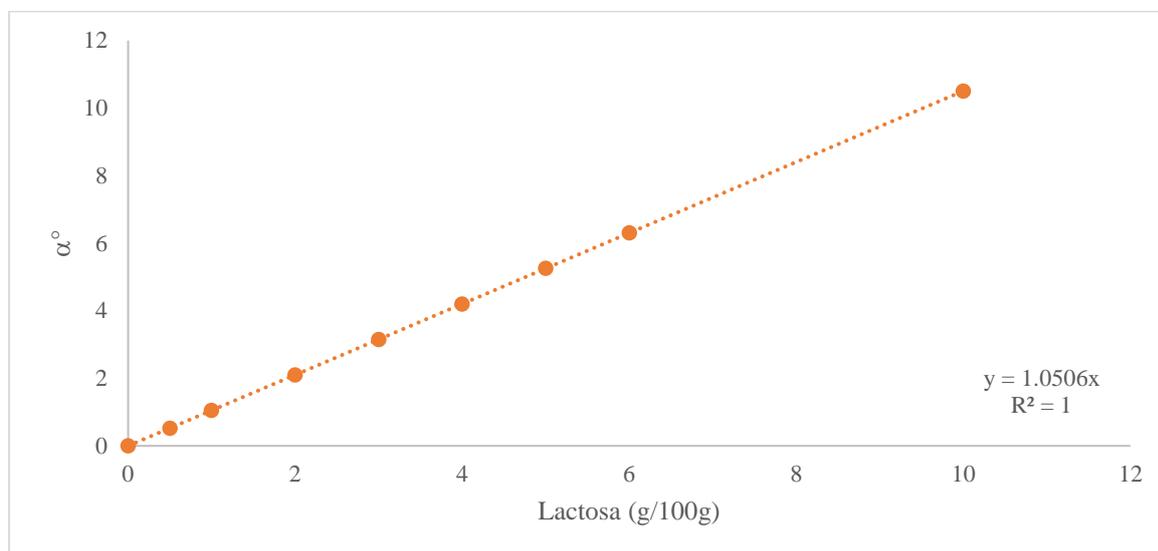
Figura E. Determinación de lactosa en leche por polarimetría



Nota. Precipitación de leche con ácido tungsténico(a), filtración del material precipitado (b), tubos porta muestra(c) y polarímetro (d).

Anexo 2. Calibración lactosa_metodo polarimétrico

Figura E. Curva de calibración para la determinación de lactosa en leche por el método polarimétrico.



Nº muestra	a leído 1	a leído 2	Conc. 1 g/100g)	Conc. 2 (g/100g)	Promedio
M_001	4.759	4.854	4.530	4.621	4.575
M_002	4.283	4.378	4.077	4.168	4.122
M_003	4.664	4.569	4.439	4.349	4.394
M_004	4.664	4.759	4.439	4.530	4.485
M_005	4.854	4.950	4.621	4.711	4.666
M_006	4.854	4.759	4.621	4.530	4.575
M_007	5.616	5.521	5.345	5.255	5.300
M_008	4.854	4.950	4.621	4.711	4.666
M_009	3.522	3.617	3.352	3.443	3.397
M_010	5.806	5.901	5.527	5.617	5.572
M_011	4.950	5.045	4.711	4.802	4.756
M_012	5.045	4.950	4.802	4.711	4.756
M_013	5.997	5.806	5.708	5.527	5.617
M_014	5.616	5.711	5.345	5.436	5.391
M_015	5.140	5.235	4.892	4.983	4.938

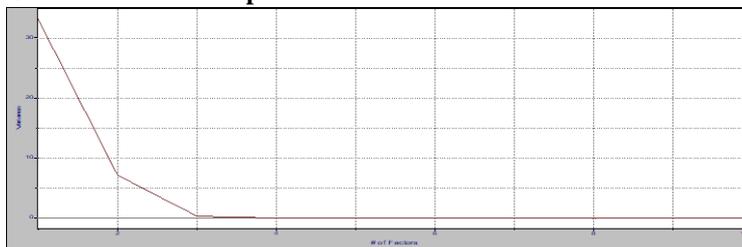
Anexo 3. Modelos de calibración proteína

3.1. MODELO_CAS_PIR-01

Resúmen: CAS_PIR-01

PLS
 # of Included Samples: 17
 # of Included X vars: 662
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 9
 Optimal factors: 5
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 0
 Transforms: None

Grafica de factores óptimos



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	33.1400	81.2454	81.2454	4.8972	407.7040	0.2866	0.7927	4.4521	297.3127	0.5075	0.8299
2	Factor2	7.1896	17.6234	98.8689	2.2333	84.7861	0.8803	0.3668	2.0675	59.8443	0.9223	0.3907
3	Factor3	0.3646	0.8937	99.7625	2.0479	71.2956	0.9084	0.3403	1.7157	38.2667	0.9510	0.3286
4	Factor4	0.0616	0.1511	99.9135	1.2948	28.4989	0.9644	0.2632	0.9388	10.5763	0.9867	0.2287
5	Factor5	0.0221	0.0542	99.9678	0.8132	11.2433	0.9861	0.2090	0.6214	4.2479	0.9947	0.1932
6	Factor6	0.0073	0.0179	99.9856	0.8056	11.0327	0.9862	0.2322	0.5183	2.6864	0.9966	0.1984
7	Factor7	0.0027	0.0066	99.9922	0.7330	9.1346	0.9886	0.3376	0.3942	1.3985	0.9983	0.2924
8	Factor8	0.0010	0.0024	99.9946	0.7119	8.6152	0.9892	0.5651	0.2186	0.3821	0.9995	0.4907
9	Factor9	0.0004	0.0010	99.9956	0.6934	8.1738	0.9901	0.6821	0.1571	0.1727	0.9998	0.5992
10	Factor10	0.0006	0.0016	99.9971	0.7292	9.0386	0.9889	0.7547	0.0936	0.0526	0.9999	0.6542

Calibración PLS

Espectros FTIR soluciones patrón de caseína con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1714 – 1485 cm⁻¹ y 1294 – 1204 cm⁻¹



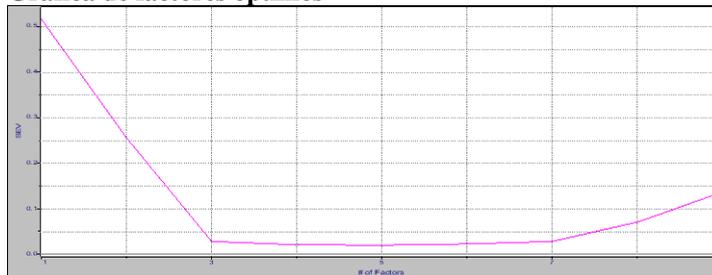
Nº	Muestra patrón	Valor medido (Y)	Pred Cal	Res Cal	Pred Cal	Res Cal
1	SCAS_1% A	1.000000	1.2210	-0.2210	0.866965	0.133035
2	SCAS_1% B	1.000000	0.7263	0.2737	1.133334	-0.133334
3	SCAS_3% A	3.000000	2.5135	0.4865	2.946631	0.053369
4	SCAS_5% A	5.000000	6.8931	-1.8931	5.148016	-0.148016
5	SCAS_5% B	5.000000	4.8842	0.1158	4.809110	0.190890
6	SCAS_7% A	7.000000	7.2742	-0.2742	7.239300	-0.239300
7	SCAS_7% B	7.000000	5.9403	1.0597	6.839691	0.160309
8	SCAS_7% C	7.000000	6.4222	0.5778	7.127367	-0.127367
9	SCAS_9% A	9.000000	9.0074	-0.0074	8.827178	0.172822
10	SCAS_9% B	9.000000	9.3636	-0.3636	9.125224	-0.125224
11	SCAS_11% A	11.000000	11.5267	-0.5267	10.800725	0.199275
12	SCAS_11% B	11.000000	11.5053	-0.5053	11.210339	-0.210339
13	SCAS_13% A	13.000000	11.5599	1.4401	13.098749	-0.098749
14	SCAS_13% B	13.000000	11.8994	1.1006	12.886521	0.113479
15	SCAS_15% A	15.000000	14.9593	0.0407	15.109999	-0.109999
16	SCAS_15% B	15.000000	14.2934	0.7066	14.853164	0.146836
17	SCAS_18% B	18.000000	19.1414	-1.1414	17.977673	0.022327

3.2. MODELO_CAS_PIR-02

Resumen: CAS_PIR-02

PLS
 # of Included Samples: 17
 # of Included X vars: 662
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 9
 Optimal factors: 4
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms: None

Grafica de factores óptimos

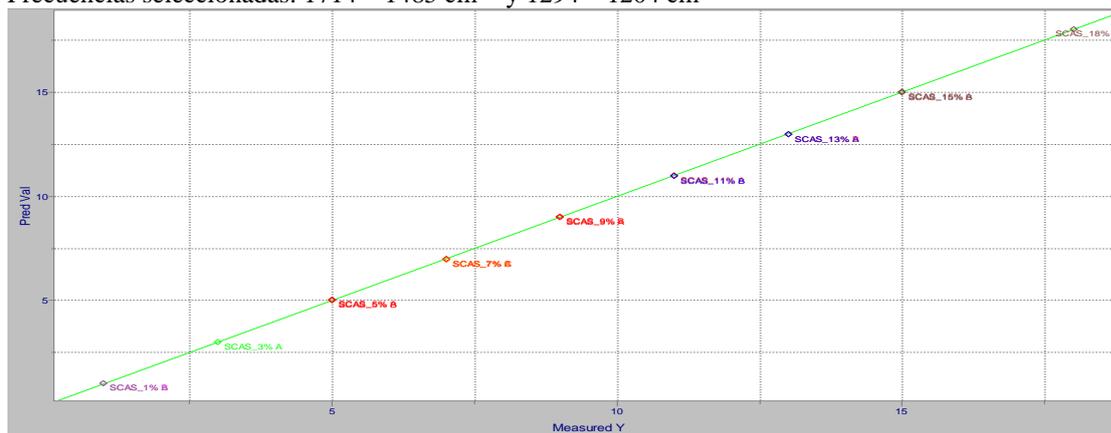


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	8.5559	92.1718	92.1718	0.5178	4.5588	0.9943	1.1424	0.4907	3.6119	0.9955	1.2031
2	Factor2	0.4938	5.3201	97.4919	0.2567	1.1203	0.9986	0.6667	0.2000	0.5601	0.9993	0.6155
3	Factor3	0.1922	2.0707	99.5626	0.0287	0.0140	1.0000	0.3163	0.0258	0.0086	1.0000	0.3169
4	Factor4	0.0254	0.2738	99.8364	0.0209	0.0074	1.0000	0.2923	0.0162	0.0032	1.0000	0.2882
5	Factor5	0.0081	0.0868	99.9232	0.0198	0.0066	1.0000	0.2935	0.0140	0.0022	1.0000	0.2869
6	Factor6	0.0036	0.0393	99.9625	0.0228	0.0088	1.0000	0.3925	0.0131	0.0017	1.0000	0.3791
7	Factor7	0.0012	0.0135	99.9759	0.0288	0.0141	1.0000	0.4572	0.0134	0.0016	1.0000	0.4346
8	Factor8	0.0004	0.0045	99.9804	0.0705	0.0846	0.9999	0.5470	0.0142	0.0016	1.0000	0.4563
9	Factor9	0.0007	0.0071	99.9875	0.1369	0.3186	0.9997	0.6522	0.0152	0.0016	1.0000	0.4528

Calibración PLS

Espectros FTIR soluciones patrón de caseína con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1714 – 1485 cm^{-1} y 1294 – 1204 cm^{-1}



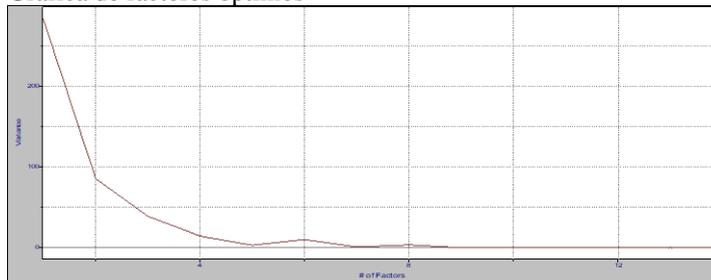
N°	Muestra patrón	Valor medido Y (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	SCAS_1% A	1.000000	1.018248	-0.018248	1.010671	-0.010671
2	SCAS_1% B	1.000000	1.013455	-0.013455	1.008536	-0.008536
3	SCAS_3% A	3.000000	2.996131	0.003869	2.993312	0.006688
4	SCAS_5% A	5.000000	5.029908	-0.029908	5.020459	-0.020459
5	SCAS_5% B	5.000000	4.998881	0.001119	4.997811	0.002189
6	SCAS_7% A	7.000000	7.004179	-0.004179	7.002704	-0.002704
7	SCAS_7% B	7.000000	6.958248	0.041752	6.971745	0.028255
8	SCAS_7% C	7.000000	6.986076	0.013924	6.987167	0.012833
9	SCAS_9% A	9.000000	9.011662	-0.011662	9.009621	-0.009621
10	SCAS_9% B	9.000000	9.015639	-0.015639	9.012668	-0.012668
11	SCAS_11% A	11.000000	10.995409	0.004591	10.994263	0.005737
12	SCAS_11% B	11.000000	10.978936	0.021064	10.982592	0.017408
13	SCAS_13% A	13.000000	12.971384	0.028616	12.989620	0.010380
14	SCAS_13% B	13.000000	12.976812	0.023188	12.982584	0.017416
15	SCAS_15% A	15.000000	15.022297	-0.022297	15.016916	-0.016916
16	SCAS_15% B	15.000000	15.005429	-0.005429	15.003752	-0.003752
17	SCAS_18% B	18.000000	18.036045	-0.036045	18.015572	-0.015572

3.3. MODELO_CASPIR_03

Resumen: CAS_PIR-03

PLS
 # of Included Samples: 19
 # of Included X vars: 737
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 14
 Optimal factors: 13
 Validation: None
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 0
 Transforms: None

Gráfica de factores óptimos

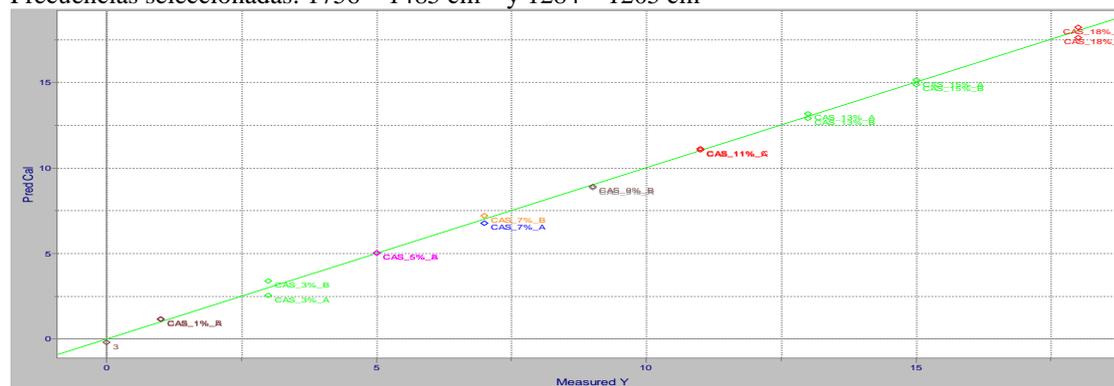


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	rVal	Jag Val	SEC	Press Cal	rCal	Jag Cal
1	Factor1	283.9352	64.0300	64.0300	3.5764	243.0286	0.7691	0.3850	3.4327	200.3169	0.8136	0.6094
2	Factor2	85.7336	19.3338	83.3637	2.9017	159.9794	0.8552	0.3152	2.5929	107.5698	0.9047	0.4632
3	Factor3	39.3144	8.8657	92.2295	2.4220	111.4543	0.9018	0.2666	2.0310	61.8766	0.9463	0.3665
4	Factor4	14.5490	3.2809	95.5104	1.8382	64.2030	0.9455	0.2062	1.4215	28.2896	0.9758	0.2608
5	Factor5	3.3618	0.7581	96.2685	1.6992	54.8613	0.9549	0.2009	1.0942	15.5654	0.9868	0.2125
6	Factor6	10.5465	2.3783	98.6468	1.7693	59.4795	0.9529	0.2124	1.0624	13.5445	0.9885	0.2108
7	Factor7	1.3364	0.3014	98.9482	1.7765	59.9622	0.9518	0.2236	1.0744	12.6981	0.9892	0.2233
8	Factor8	3.0454	0.8897	99.8380	1.9997	75.9794	0.9435	0.2994	1.0122	10.2453	0.9913	0.2642
9	Factor9	0.1149	0.0259	99.8639	2.6886	137.3440	0.9069	0.4664	0.9473	8.0759	0.9932	0.3458
10	Factor10	0.2006	0.0452	99.9091	2.5997	128.4092	0.9100	0.6018	0.7505	4.5060	0.9962	0.4559
11	Factor11	0.2775	0.0626	99.9717	2.6650	134.9468	0.9115	0.6271	0.7514	3.9517	0.9967	0.4744
12	Factor12	0.0705	0.0159	99.9876	3.0505	176.7999	0.8915	0.7709	0.6337	2.4097	0.9980	0.5560
13	Factor13	0.0373	0.0084	99.9960	2.7027	138.7910	0.9099	0.8037	0.4111	0.8449	0.9993	0.5867
14	Factor14	0.0089	0.0020	99.9980	2.3663	106.3876	0.9269	0.7803	0.3534	0.4997	0.9996	0.5891

Calibración PLS

Espectros FTIR patrón de caseína sin sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1756 – 1485 cm^{-1} y 1284 – 1205 cm^{-1}



Nº	Muestra patrón	Valor medido Y(%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	CAS_18%_B	18.000000	18.5700	-0.5700	18.235878	-0.235878
2	CAS_18%_A	18.000000	13.1679	4.8321	17.631462	0.368538
3	CAS_15%_B	15.000000	15.3485	-0.3485	14.881910	0.118090
4	CAS_15%_A	15.000000	14.8055	0.1945	15.153674	-0.153674
5	CAS_13%_A	13.000000	15.1622	-2.1622	13.159527	-0.159527
6	CAS_11%_C	11.000000	9.2723	1.7277	11.125799	-0.125799
7	CAS_13%_B	13.000000	15.1875	-2.1875	12.896447	0.103553
8	CAS_11%_A	11.000000	12.7918	-1.7918	11.045691	-0.045691
9	CAS_9%_B	9.000000	8.2830	0.7170	8.918657	0.081343
10	CAS_9%_A	9.000000	7.4892	1.5108	8.861659	0.138341
11	CAS_7%_B	7.000000	5.4729	1.5271	7.205953	-0.205953
12	CAS_7%_A	7.000000	7.5395	-0.5395	6.781386	0.218614
13	CAS_5%_B	5.000000	3.3163	1.6837	5.038315	-0.038315
14	CAS_5%_A	5.000000	3.9753	1.0247	5.031383	-0.031383
15	CAS_3%_B	3.000000	1.9860	1.0140	3.385477	-0.385477
16	CAS_3%_A	3.000000	2.1447	0.8546	2.549739	0.450261
17	CAS_1%_B	1.000000	1.6718	-0.6718	1.174825	-0.174825
18	CAS_1%_A	1.000000	1.6547	-0.6547	1.132095	-0.132095

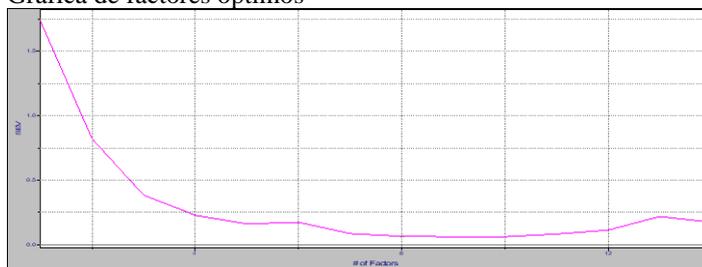
19	Agua	0.000000	3.5735	-3.5735	-0.209860	0.209860
----	------	----------	--------	---------	-----------	----------

3.4. MODELO_CASPIR-04

Resúmen: CAS_PIR-04

PLS
 # of Included Samples: 19
 # of Included X vars: 737
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 14
 Optimal factors: 8
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms: None

Grafica de factores óptimos

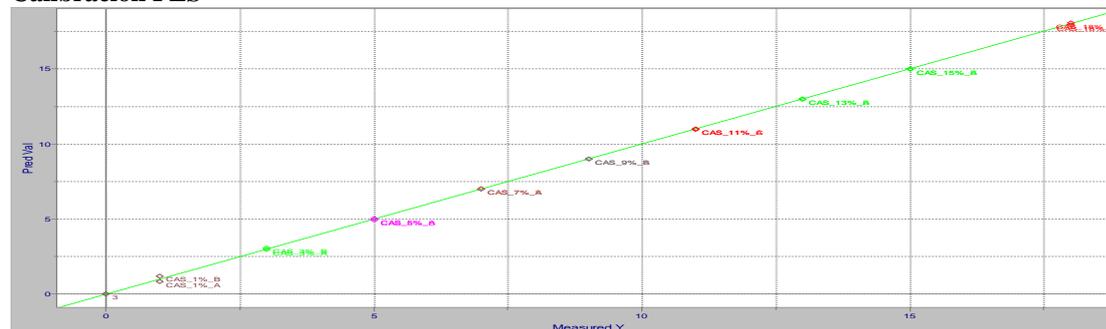


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	203.3800	72.4394	72.4394	1.7336	57.1017	0.9506	0.8654	1.6212	44.6816	0.9615	0.8972
2	Factor2	39.1148	13.9318	86.3712	0.8205	12.7915	0.9892	0.4192	0.7182	8.2540	0.9930	0.4072
3	Factor3	17.1213	6.0982	92.4695	0.3832	2.7895	0.9977	0.2044	0.2869	1.2346	0.9990	0.1720
4	Factor4	4.1082	1.4632	93.9327	0.2285	0.9022	0.9992	0.1277	0.1471	0.3029	0.9997	0.0953
5	Factor5	9.8725	3.5164	97.4491	0.1638	0.5098	0.9996	0.0966	0.1309	0.2227	0.9998	0.0873
6	Factor6	1.8515	0.6595	98.1086	0.1740	0.5753	0.9995	0.1035	0.0881	0.0931	0.9999	0.0656
7	Factor7	4.4528	1.5860	99.6945	0.0866	0.1426	0.9999	0.0597	0.0628	0.0433	1.0000	0.0512
8	Factor8	0.2212	0.0788	99.7733	0.0660	0.0827	0.9999	0.0483	0.0567	0.0322	1.0000	0.0468
9	Factor9	0.2223	0.0792	99.8525	0.0615	0.0718	0.9999	0.0465	0.0590	0.0313	1.0000	0.0484
10	Factor10	0.1952	0.0695	99.9220	0.0525	0.0743	0.9999	0.0471	0.0624	0.0312	1.0000	0.0504
11	Factor11	0.1453	0.0518	99.9738	0.0838	0.1334	0.9999	0.0725	0.0656	0.0301	1.0000	0.0670
12	Factor12	0.0374	0.0133	99.9871	0.1158	0.2546	0.9998	0.1355	0.0683	0.0280	1.0000	0.1156
13	Factor13	0.0196	0.0070	99.9941	0.2220	0.9365	0.9992	0.7384	0.0361	0.0065	1.0000	0.6480
14	Factor14	0.0103	0.0037	99.9978	0.1750	0.5816	0.9995	0.8591	0.0117	0.0005	1.0000	0.7787

Espectros FTIR soluciones patrón de caseína sin sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1756 – 1485 cm^{-1} y 1284 – 1205 cm^{-1}

Calibración PLS



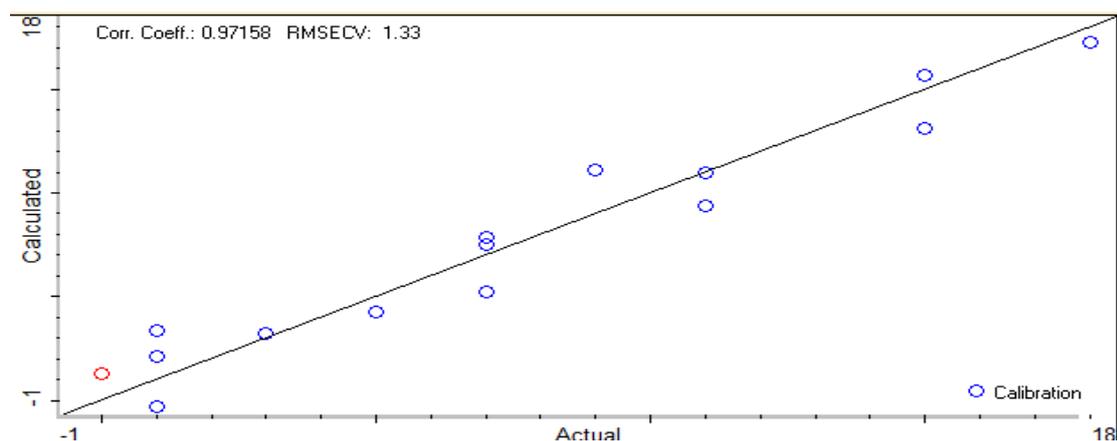
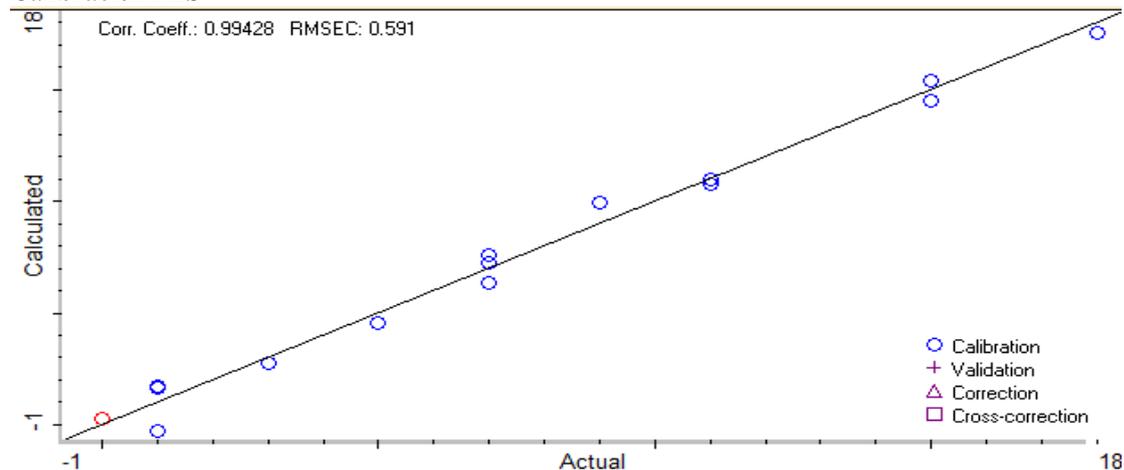
Nº	Muestra patrón	Muestra patrón	Valor medido (Y)	Pred Val	Res Val	Pred Cal
1	CAS_18%_B	18.000000	18.085480	-0.085480	18.010221	-0.010221
2	CAS_18%_A	18.000000	17.940403	0.059597	17.979507	0.020493
3	CAS_15%_B	15.000000	15.002234	-0.002234	15.002434	-0.002434
4	CAS_15%_A	15.000000	14.996777	0.003223	15.016129	-0.016129
5	CAS_13%_A	13.000000	13.005458	-0.005458	13.001982	-0.001982
6	CAS_11%_C	11.000000	10.975607	0.024393	10.991854	0.008146
7	CAS_13%_B	13.000000	12.976591	0.023409	12.986209	0.013791
8	CAS_11%_A	11.000000	11.009920	-0.009920	11.001292	-0.001292
9	CAS_9%_B	9.000000	8.990883	0.009117	8.997538	0.002462
10	CAS_9%_A	9.000000	8.999354	0.000646	9.001831	-0.001831
11	CAS_7%_B	7.000000	7.024176	-0.024176	7.004320	-0.004320
12	CAS_7%_A	7.000000	6.994881	0.005119	7.007590	-0.007590
13	CAS_5%_B	5.000000	4.934959	0.065041	4.997919	0.002081
14	CAS_5%_A	5.000000	5.023954	-0.023954	5.012992	-0.012992
15	CAS_3%_B	3.000000	3.049968	-0.049968	3.012832	-0.012832
16	CAS_3%_A	3.000000	2.965971	0.034029	2.976031	0.023969
17	CAS_1%_B	1.000000	1.178110	-0.178110	1.125134	-0.125134
18	CAS_1%_A	1.000000	0.827918	0.172082	0.879750	0.120250

19	Agua	0.000000	-0.008965	0.008965	-0.005500	0.005500
----	------	----------	-----------	----------	-----------	----------

3.5. MODELO_CAS_TQA-05

Espectros FTIR soluciones patrón de caseína sin sustracción de agua
Frecuencias seleccionadas: 1762 – 1479 cm^{-1} y 1481 – 1372 cm^{-1}

Calibración PLS



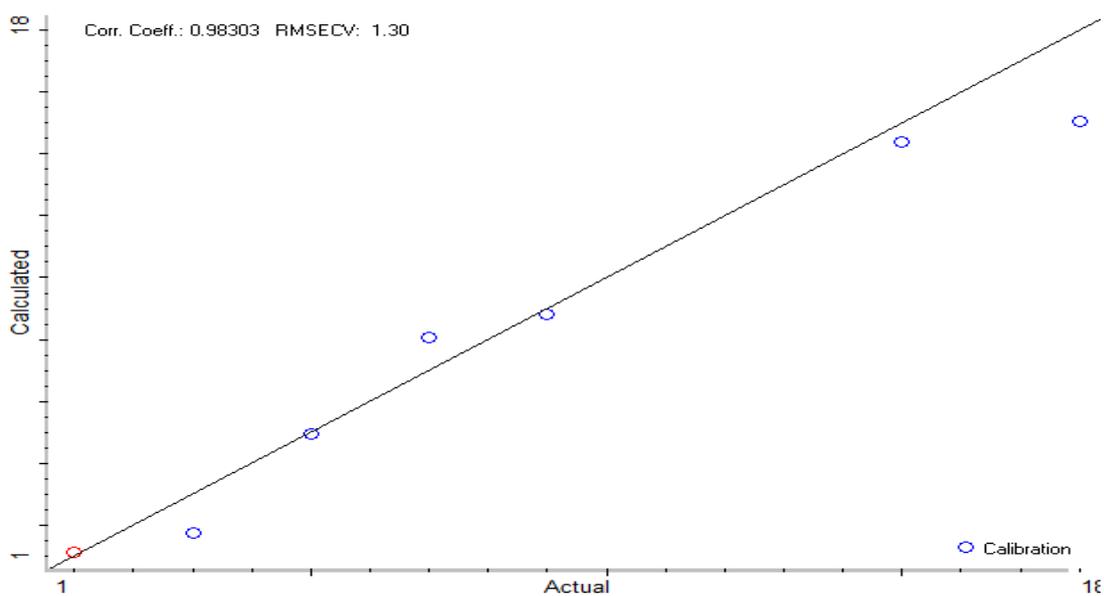
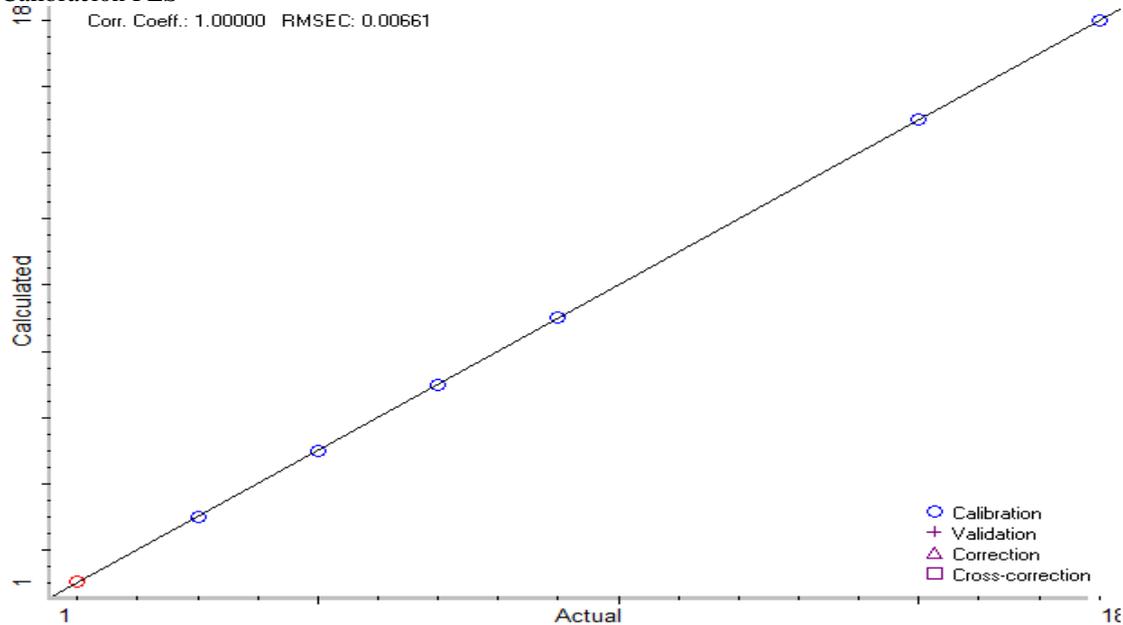
N°	Muestra patrón	VALOR	CALIBRACION		VALIDACIÓN	
		Medido	Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Res Val
1	CAS_1%_A	1.00	-0.25	-1.25	-0.28	-1.28
2	CAS_3%_A	3.00	2.73	-0.27	3.21	0.21
3	CAS_5%_B	5.00	4.54	-0.46	4.29	-0.71
4	CAS_7%_A	7.00	6.34	-0.66	5.20	-1.80
5	CAS_9%_A	9.00	9.93	0.93	11.12	2.12
6	CAS_15%_A	15.00	15.40	0.40	15.68	0.68
7	CAS_1%-C	1.00	1.63	0.63	3.33	2.33
8	CAS_1%_B	1.00	1.75	0.75	2.14	1.14
9	CAS_7%_A	7.00	7.59	0.59	7.86	0.86
10	CAS_7%_C	7.00	7.26	0.26	7.48	0.48
11	CAS_11%_A	11.00	10.81	-0.19	9.41	-1.59
12	CAS_11%_B	11.00	11.00	-0.00	10.96	-0.04
13	CAS_15%_B	15.00	14.48	-0.52	13.10	-1.90
14	CAS_18%_A	18.00	17.56	-0.44	17.27	-0.73
15	AGUA4	0.00	0.24	0.24	1.29	1.29

3.6. MODELO_CAS_TQA-06

Espectros FTIR soluciones patrón de caseína con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1713 – 1482 cm^{-1}

Calibración PLS



N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	CALIBRACIÓN		VALIDACIÓN	
			Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Res Val
1	SR_CASP_1%	1.0000	1.0105	0.0105	1.1313	0.1313
2	SR-CAS_3%	3.0000	2.9992	-0.0008	1.7183	-1.2817
3	SR_CASP_5%	5.0000	4.9868	-0.0132	4.9579	-0.0421
4	SR-CAS_7%	7.0000	6.9987	-0.0013	8.0656	1.0656
5	SR-CAS_9%	9.0000	9.0010	0.0010	8.8179	-0.1821
6	SR-CAS_15%	15.0000	15.0042	0.0042	14.3897	-0.6103
7	SR-CAS_18%	18.0000	17.9997	-0.0003	15.0698	-2.9302

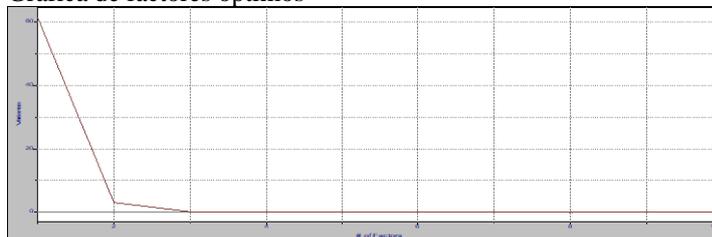
Anexo 4. Modelos de calibración grasa

4.1. MODELO_GCRE_PIR-01

Resúmen: GCRE_PIR-01

PLS
 # of Included Samples: 23
 # of Included X vars: 468
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 10
 Optimal factors: 2
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms:

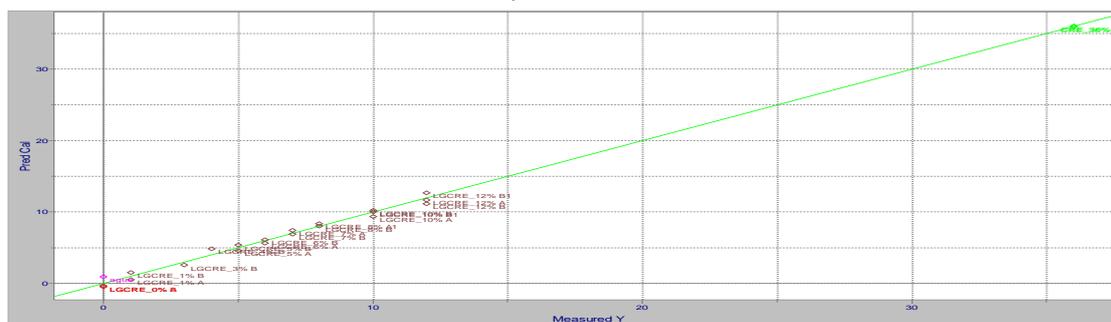
Grafica de factores óptimos



		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	61.2304	94.6035	94.6035	3.8347	338.2215	0.9169	0.1927	3.0245	192.1014	0.9502	0.6117
2	Factor2	3.1058	4.7986	99.4021	1.8479	78.5377	0.9800	0.0929	1.8346	67.3133	0.9828	0.3710
3	Factor3	0.1296	0.2003	99.6023	2.0232	94.1480	0.9760	0.1018	1.8780	67.0117	0.9829	0.3799
4	Factor4	0.0539	0.0832	99.6856	2.8452	186.1855	0.9527	0.1436	1.9281	66.9154	0.9829	0.3905
5	Factor5	0.1531	0.2365	99.9221	5.1465	609.1995	0.8403	0.4137	1.6212	44.6805	0.9886	0.4830
6	Factor6	0.0406	0.0628	99.9849	9.7575	2189.8018	0.5458	0.8736	0.8643	11.9513	0.9970	0.5585
7	Factor7	0.0074	0.0115	99.9963	10.8095	2687.4575	0.4437	0.9665	0.6455	6.2496	0.9984	0.5543
8	Factor8	0.0001	0.0002	99.9965	6.8713	1085.9287	0.7255	0.7881	0.5979	5.0045	0.9987	0.5640

Espectros FTIR soluciones patrón de crema de leche sin sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 2965 – 2804 cm^{-1} y 1773 – 1710 cm^{-1}



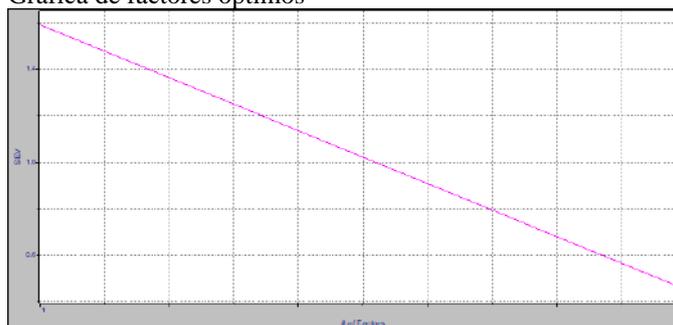
N°	Muestra patrón	Valor medido Y (%)	Pred Cal	Res Cal
1	Agua	0.000000	0.915343	-0.915343
2	CRE_36% A	36.000000	36.080597	-0.080597
3	CRE_36% B	36.000000	35.894283	0.105717
4	LGCRES_0% A	0.000000	-0.331769	0.331769
5	LGCRES_0% B	0.000000	-0.505677	0.505677
6	LGCRES_1% A	1.000000	0.520288	0.479712
7	LGCRES_1% B	1.000000	1.519328	-0.519328
8	LGCRES_3% B	3.000000	2.601446	0.398554
9	LGCRES_4% B	4.000000	4.805168	-0.805168
10	LGCRES_5% A	5.000000	4.556864	0.443136
11	LGCRES_5% B	5.000000	5.386320	-0.386320
12	LGCRES_6% A	6.000000	5.655773	0.344227
13	LGCRES_6% B	6.000000	6.071369	-0.071369
14	LGCRES_7% A	7.000000	7.417248	-0.417248
15	LGCRES_7% B	7.000000	6.898020	0.101980
16	LGCRES_8% A1	8.000000	8.346059	-0.346059
17	LGCRES_8% B	8.000000	7.993035	0.006965
18	LGCRES_10% A	10.000000	9.374618	0.625382
19	LGCRES_10% B	10.000000	10.241710	-0.241710
20	LGCRES_10% B1	10.000000	10.022709	-0.022709
21	LGCRES_12% A	12.000000	11.697803	0.302197
22	LGCRES_12% B	12.000000	11.161865	0.838135
23	LGCRES_12% B1	12.000000	12.677387	-0.677387

4.2. MODELO_GMA_PIR-02

Resumen: GMA_PIR-02

PLS
 # of Included Samples: 15
 # of Included X vars: 672
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 2
 Optimal factors: 2
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms: None

Grafica de factores óptimos

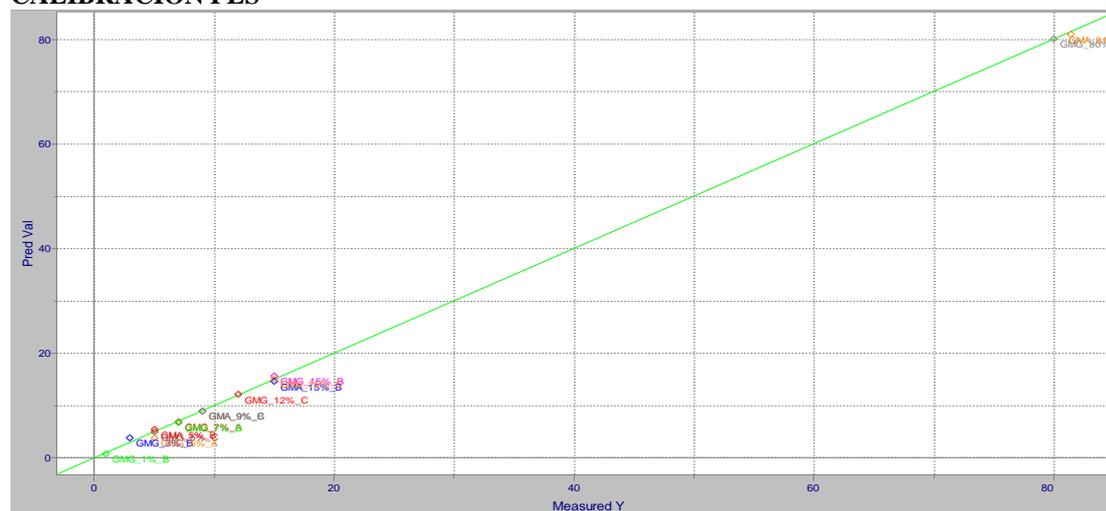


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	269.4504	94.0996	94.0996	1.5926	38.0466	0.9980	1.6770	1.5775	32.3487	0.9983	1.6842
2	Factor2	15.9449	5.5684	99.6680	0.4516	3.0586	0.9998	0.9720	0.4001	1.9207	0.9999	0.9450

Espectros FTIR patrón mantequilla con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 2979 – 2821 cm^{-1} , 1776 – 1716 cm^{-1} , 1481 – 1449 cm^{-1} y 1199 – 1127 cm^{-1}

CALIBRACION PLS



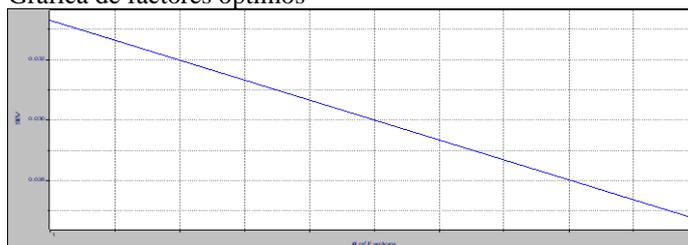
Nº	Muestra patrón	Valor medido Y (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	GMA_5%_B	5.000000	5.409046	-0.409046	5.365405	-0.365405
2	GMA_9%_B	9.000000	8.895443	0.104557	8.899076	0.100924
3	GMA_9%_C	9.000000	9.009259	-0.009259	9.004551	-0.004551
4	GMA_15%_B	15.000000	14.701696	0.298304	14.715292	0.284708
5	GMA_15%_C	15.000000	15.094495	-0.094495	15.079394	-0.079394
6	GMG_1%_B	1.000000	0.727541	0.272459	0.750032	0.249968
7	GMG_3%_B	3.000000	3.855536	-0.855536	3.743765	-0.743765
8	GMG_5%_A	5.000000	3.862410	1.137590	4.092992	0.907008
9	GMG_5%_C	5.000000	5.025797	-0.025797	5.028178	-0.028178
10	GMG_7%_A	7.000000	6.991412	0.008588	6.990634	0.009366
11	GMG_7%_B	7.000000	6.793431	0.206569	6.813738	0.186262
12	GMG_12%_C	12.000000	12.203081	-0.203081	12.182903	-0.182903
13	GMG_15%_B	15.000000	15.674749	-0.674749	15.380239	-0.380239
14	GMA_81.4	81.400002	81.074867	0.325134	81.241646	0.158356
15	GMG_80%	80.000000	80.190689	-0.190689	80.112175	-0.112175

4.3. MODELO_GOLE_PIR-03

Resumen: GOLE_PIR-03

PCR
 # of Included Samples: 29
 # of Included X vars: 508
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 2
 Optimal factors: 2
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms:

Grafica de factores óptimos

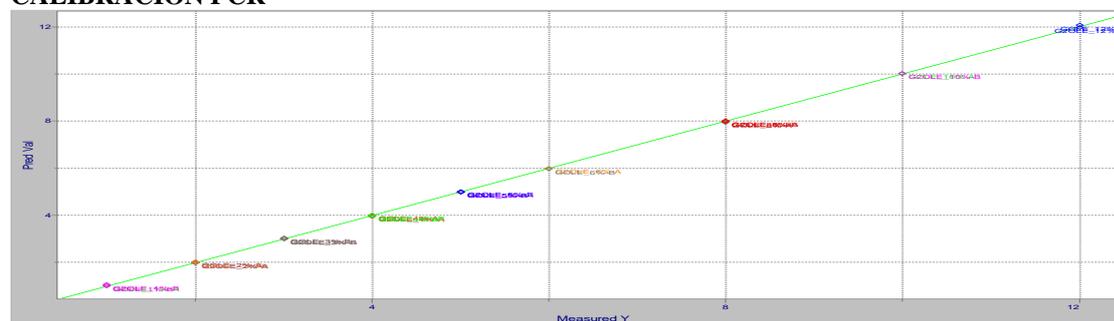


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Variance	Percent	Cumulative	rScore	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	6.7346	98.8663	98.8663	-1.0000	0.0333	0.0322	0.9999	1.4842	0.0313	0.0264	1.0000	1.4952
2	Factor2	0.0417	0.6120	99.4782	0.0062	0.0267	0.0207	1.0000	1.3357	0.0242	0.0152	1.0000	1.3217

Espectros FTIR patrón ácido oléico sin sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 2967 – 2830 cm^{-1} , 1729 – 1681 cm^{-1} y 1480 – 1423 cm^{-1}

CALIBRACION PCR



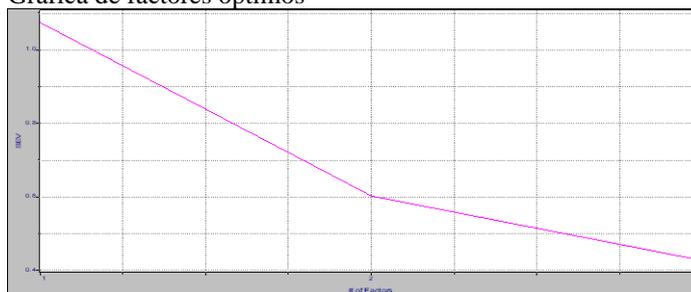
Nº	Muestra patrón	Valor medido Y (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	G2OLE_1%-A	1.000000	1.025081	-0.025081	1.017252	-0.017252
2	G2OLE_1%-B	1.000000	1.052767	-0.052767	1.043504	-0.043504
3	G2OLE_2%-A	2.000000	1.979951	0.020049	1.980444	0.019556
4	G2OLE_2%-B	2.000000	1.987241	0.012759	1.987673	0.012327
5	G2OLE_3%-A	3.000000	2.998533	0.001467	2.998146	0.001854
6	G2OLE_3%-B	3.000000	3.019566	-0.019566	3.017757	-0.017757
7	G2OLE_4%-A	4.000000	3.969136	0.030864	3.970346	0.029654
8	G2OLE_4%-B	4.000000	4.005451	-0.005451	4.004286	-0.004286
9	G2OLE_5%-A	5.000000	4.980473	0.019527	4.981157	0.018843
10	G2OLE_5%-B	5.000000	5.002850	-0.002850	5.002705	-0.002705
11	G2OLE_6%-A	6.000000	5.986993	0.013007	5.987789	0.012211
12	G2OLE_8%-A	8.000000	7.989968	0.010032	7.990826	0.009174
13	G2OLE_8%-B	8.000000	8.000067	-0.000067	7.999393	0.000607
14	G2OLE_10%-B	10.000000	10.013276	-0.013276	10.011436	-0.011436
15	G2OLE_12%-A	12.000000	11.960083	0.039917	11.970127	0.029873
16	GOLE_1%-B	1.000000	0.992701	0.007299	0.984049	0.015951
17	GOLE_2%-A	2.000000	2.014415	-0.014415	2.012895	-0.012895
18	GOLE_2%-B	2.000000	2.019796	-0.019796	2.017746	-0.017746
19	GOLE_3%-A	3.000000	3.005553	-0.005553	3.005573	-0.005573
20	GOLE_3%-B	3.000000	3.041326	-0.041326	3.033558	-0.033558
21	GOLE_4%-A	4.000000	3.991435	0.008565	3.992754	0.007246
22	GOLE_4%-B	4.000000	3.986367	0.013633	3.988159	0.011841
23	GOLE_5%-A	5.000000	4.991076	0.008924	4.992114	0.007886
24	GOLE_5%-B	5.000000	4.991076	0.008924	4.992114	0.007886
25	GOLE_6%-B	6.000000	5.965100	0.034900	5.970731	0.029269
26	GOLE_8%-A	8.000000	7.954118	0.045882	7.959380	0.040620
27	GOLE_8%-B	8.000000	8.002620	-0.002620	8.002780	-0.002780
28	GOLE_10%-A	10.000000	10.019603	-0.019603	10.017715	-0.017715
29	GOLE_12%-A	12.000000	12.079824	-0.079824	12.067659	-0.067659

4.4. MODELO_GOLE_PIR-04

Resumen: GOLE_PIR-04

PLS
 # of Included Samples: 18
 # of Included X vars: 639
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 3
 Optimal factors: 3
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 0
 Transforms:

Grafica de factores óptimos

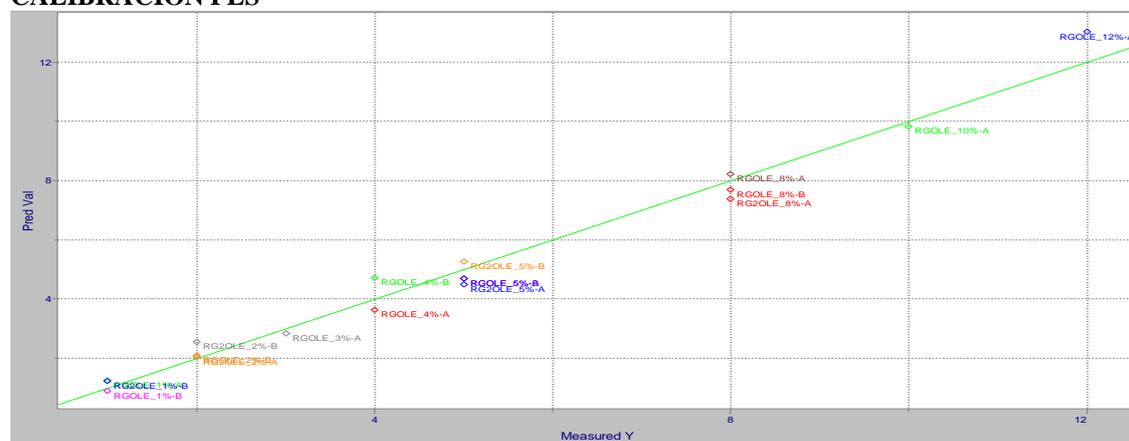


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	3.7120	88.1999	88.1999	1.0751	20.8042	0.9409	1.0829	0.9899	15.6792	0.9557	1.0975
2	Factor2	0.4397	10.4483	98.6482	0.6021	6.5256	0.9819	0.9314	0.5497	4.5329	0.9874	0.9356
3	Factor3	0.0395	0.9381	99.5864	0.4264	3.2731	0.9912	1.1713	0.3309	1.5327	0.9958	1.1247

Espectros FTIR soluciones patrón de ácido oléico con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 2969 – 2826 cm^{-1} , 1759 – 1681 cm^{-1} y 1476 – 1391 cm^{-1}

CALIBRACION PLS

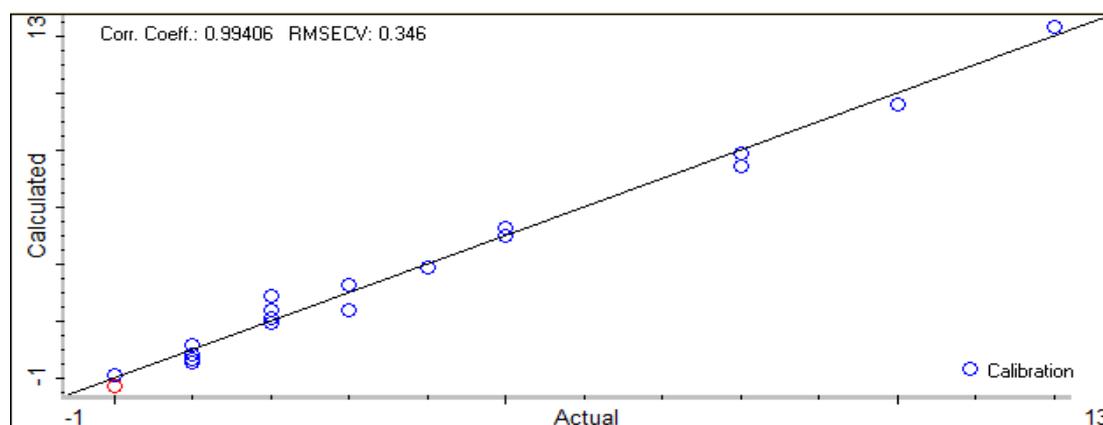
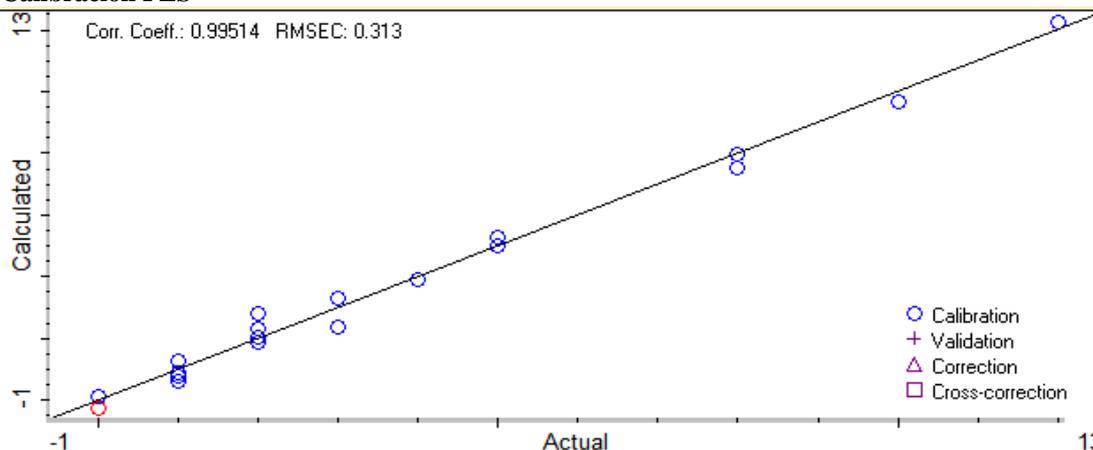


N°	Muestra patrón	Valor medido Y (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	RG2OLE_1%-B	1.000000	1.228322	-0.228322	1.199811	-0.199811
2	RG2OLE_2%-A	2.000000	2.047321	-0.047321	2.027707	-0.027707
3	RG2OLE_2%-B	2.000000	2.546576	-0.546576	2.459255	-0.459255
4	RG2OLE_5%-A	5.000000	4.502036	0.497964	4.596549	0.403451
5	RG2OLE_5%-B	5.000000	5.271847	-0.271847	5.204912	-0.204912
6	RG2OLE_8%-A	8.000000	7.378282	0.621718	7.585393	0.414607
7	RGOLE_1%-A	1.000000	1.244055	-0.244055	1.158660	-0.158660
8	RGOLE_1%-B	1.000000	0.884061	0.115939	0.987410	0.012590
9	RGOLE_2%-B	2.000000	2.076146	-0.076146	2.040091	-0.040091
10	RGOLE_3%-A	3.000000	2.830905	0.169095	2.846604	0.153396
11	RGOLE_4%-A	4.000000	3.638672	0.361328	3.684372	0.315628
12	RGOLE_4%-B	4.000000	4.710666	-0.710666	4.505047	-0.505047
13	RGOLE_5%-A	5.000000	4.680354	0.319646	4.714505	0.285495
14	RGOLE_5%-B	5.000000	4.680354	0.319646	4.714505	0.285495
15	RGOLE_8%-A	8.000000	8.227547	-0.227547	8.148075	-0.148075
16	RGOLE_8%-B	8.000000	7.691656	0.308344	7.749787	0.250213
17	RGOLE_10%-A	10.000000	9.828634	0.171366	9.888204	0.111796
18	RGOLE_12%-A	12.000000	13.043056	-1.043056	12.489115	-0.489115

4.5. MODELO_GOLE_TQA-05

Espectros FTIR patrón de ácido oléico sin sustracción de agua
Frecuencias seleccionadas: 2953 – 2772 cm^{-1} y 1740 – 1685 cm^{-1}

Calibración PLS

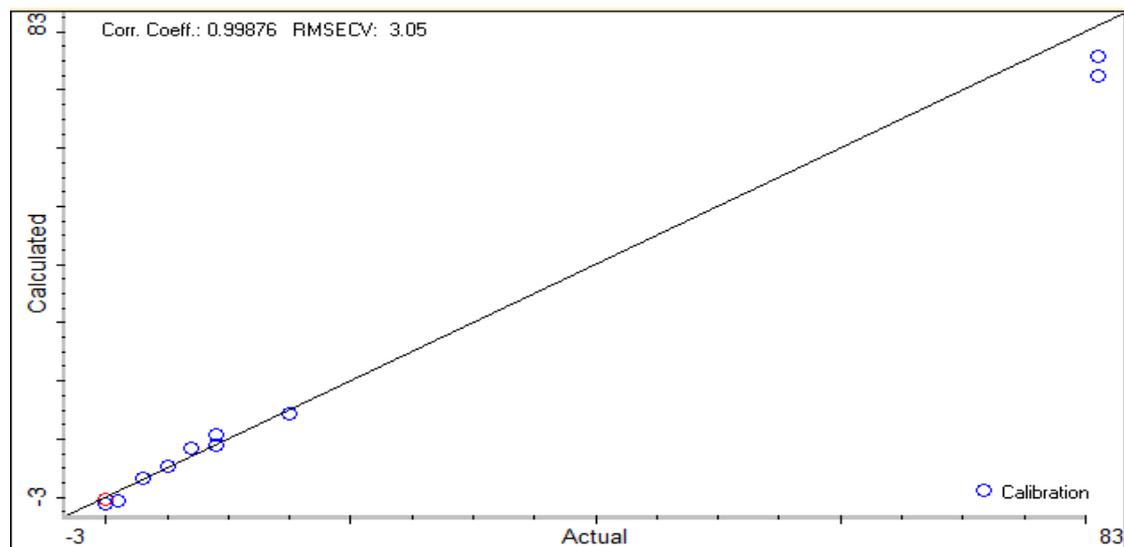
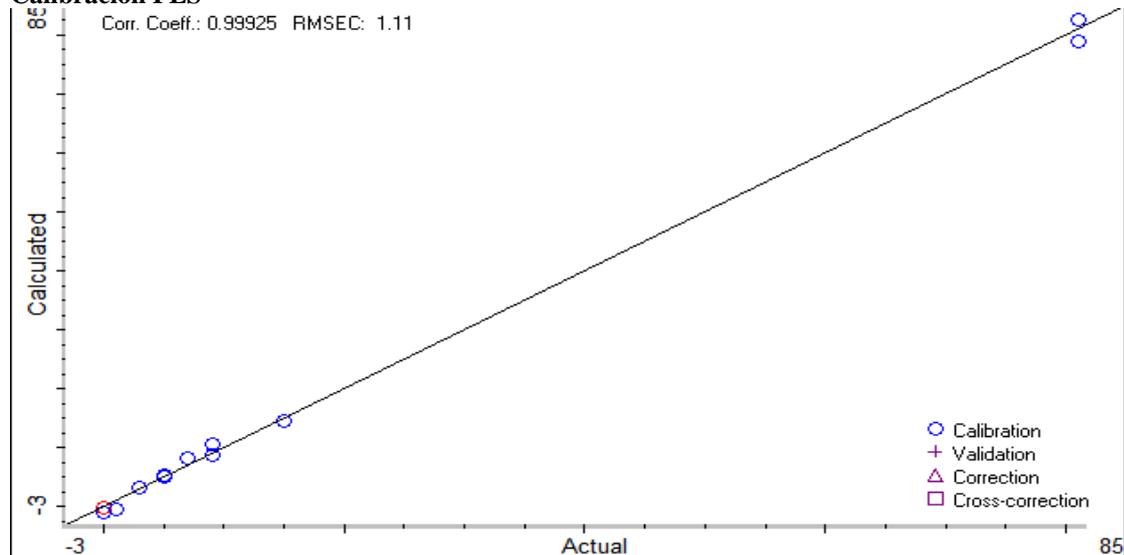


N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	CALIBRACIÓN		VALIDACIÓN	
			Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Res Val
1	G2_OLE_0%_A	0.0000	-0.2894	-0.2894	-0.3009	-0.3009
2	G_OLE_0%_A	0.0000	0.1408	0.1408	0.1279	0.1279
3	G2_OLE_1%_A	1.0000	0.6370	-0.3630	0.5754	-0.4246
4	G2_OLE_1%_B	1.0000	0.9145	-0.0855	0.8556	-0.1444
5	G_OLE_1%_B	1.0000	1.2517	0.2517	1.1965	0.1965
6	G_OLE_1%_A	1.0000	0.7576	-0.2424	0.6973	-0.3027
7	G2_OLE_2%_A	2.0000	2.3252	0.3252	2.3962	0.3962
8	G2_OLE_2%_B	2.0000	2.8146	0.8146	2.8823	0.8823
9	G_OLE_2%_B	2.0000	2.0280	0.0280	2.1015	0.1015
10	G_OLE_2%_A	2.0000	1.8813	-0.1187	1.9554	-0.0446
11	G2_OLE_3%_A	3.0000	2.3982	-0.6018	2.3943	-0.6057
12	G_OLE_3%_B	3.0000	3.2998	0.2998	3.2985	0.2985
13	G_OLE_3%_A	3.0000	3.2972	0.2972	3.2960	0.2960
14	G_OLE4%_A	4.0000	3.9146	-0.0854	3.9104	-0.0896
15	G2_OLE_5%_A	5.0000	4.9962	-0.0038	5.0131	0.0131
16	G_OLE5%_A	5.0000	4.9940	-0.0060	5.0108	0.0108
17	G_OLE_5%_A	5.0000	4.9940	-0.0060	5.0108	0.0108
18	G2_OLE_6%_A	5.0000	5.2637	0.2637	5.2813	0.2813
19	G2_OLE_8%_A	8.0000	7.5196	-0.4804	7.4428	-0.5572
20	G_OLE8%_B	8.0000	7.9568	-0.0432	7.8762	-0.1238
21	G_OLE10%_A	10.0000	9.6801	-0.3199	9.5974	-0.4026
22	G_OLE_12%_A	12.0000	12.2245	0.2245	12.3554	0.3554

4.6. MODELO_GMA_TQA-06

Espectros FTIR soluciones patrón de mantequilla sin sustracción de agua
Frecuencias seleccionadas: 3012– 2818 cm^{-1} y 1794 – 1691 cm^{-1}

Calibración PLS

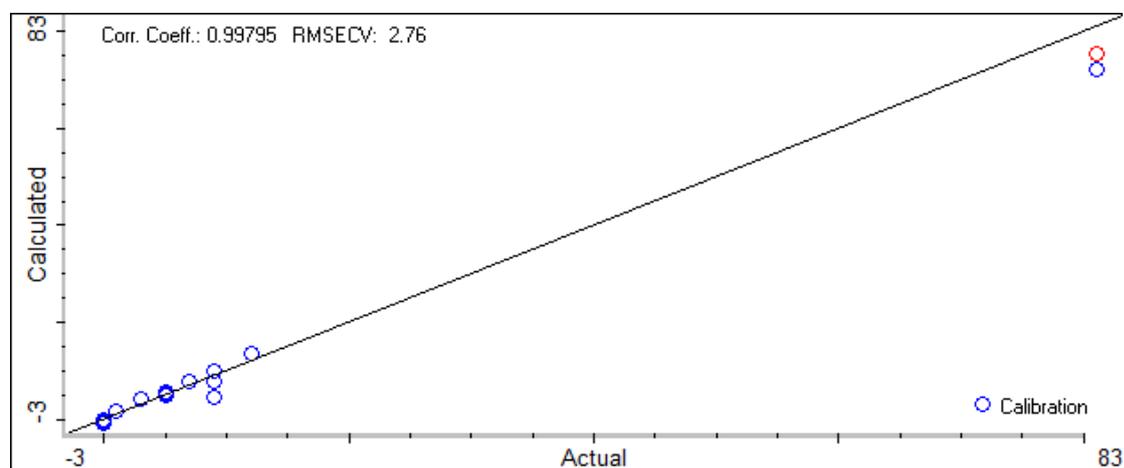
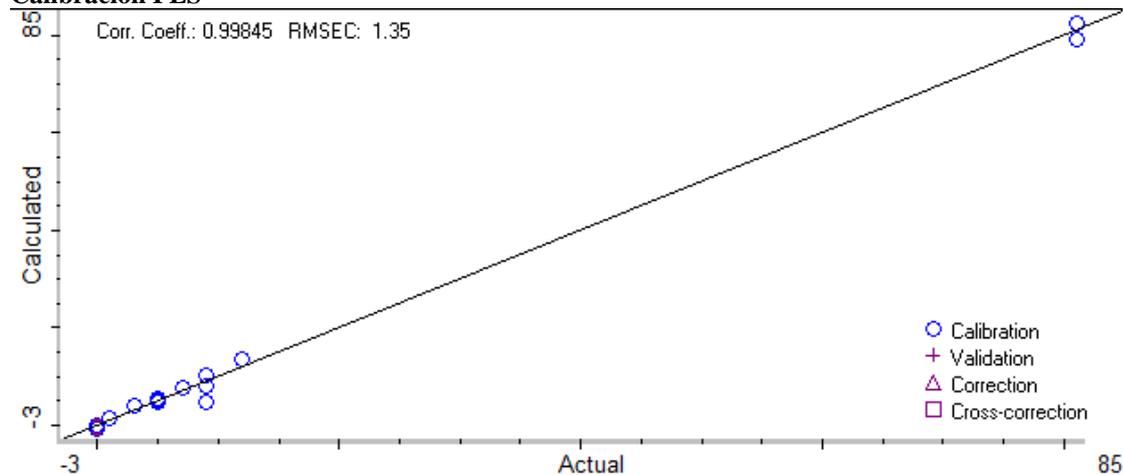


N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	CALIBRACIÓN		VALIDACIÓN	
			Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Res Val
1	GMA_0%_A	0.0000	-0.0926	-0.0926	-0.2592	-0.2592
2	GMA_0%_B	0.0000	-0.9880	-0.9880	-1.1574	-1.1574
3	GMA_1%_A	1.0000	-0.5060	-1.5060	-0.7086	-1.7086
4	GMA_5%_A	5.0000	5.1680	0.1680	5.2367	0.2367
5	GMA_5%_B	5.0000	5.3810	0.3810	5.4496	0.4496
6	GMA_3%_C	3.0000	3.3416	0.3416	3.3821	0.3821
7	GMA_7%_C	7.0000	8.3304	1.3304	8.4669	1.4669
8	GMA_9%_B	9.0000	8.7277	-0.2723	8.8666	-0.1334
9	GMA_9%_C	9.0000	10.5341	1.5341	10.6710	1.6710
10	GMA_15%_B	15.0000	14.4699	-0.5301	14.4210	-0.5790
11	MA_A	81.0000	82.6309	1.6309	75.7055	-5.2945
12	MA_B	81.0000	79.0031	-1.9969	72.4099	-8.5901

4.7. MODELO_GMA_TQA-07

Espectros FTIR patrón de mantequilla sin sustracción de agua
Frecuencias seleccionadas: 2826 – 2991 cm^{-1} y 1772 – 1715 cm^{-1}

Calibración PLS



N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	CALIBRACIÓN		VALIDACIÓN	
			Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Pred Val
1	GMA_0%_A	0.0000	-0.3181	-0.3181	-0.4182	-0.4182
2	GMA_0%_B	0.0000	-0.9155	-0.9155	-1.0165	-1.0165
3	GMA_5%_A	5.0000	5.4305	0.4305	5.4712	0.4712
4	GMA_5%_B	5.0000	5.3050	0.3050	5.3452	0.3452
5	GMA_3%_C	3.0000	3.9661	0.9661	4.1077	1.1077
6	GMA_7%_C	7.0000	7.7544	0.7544	7.08012	0.8012
7	GMA_9%_A	9.0000	4.8060	-4.1940	4.5177	-4.4823
8	GMA_9%_C	9.0000	10.2992	1.2992	10.0318	1.0318
9	GMG_0%_A	0.0000	0.1372	0.1372	0.0379	0.0379
10	GMG_0%_B	0.0000	0.1250	0.1250	0.0257	0.0257
11	GMG_1%_B	1.0000	1.5235	0.5235	1.5620	0.5620
12	GMG_3%_A	3.0000	3.9765	0.9765	4.1178	1.1178
13	GMG_5%_A	5.0000	4.7311	-0.2689	4.7720	-0.2280
14	GMG_5%_C	5.0000	5.0324	0.0324	5.0734	0.0734
15	GMG_9%_B	9.0000	8.0978	-0.9022	7.8222	-1.1778
16	GMG_12%_C	12.0000	13.4183	1.4183	13.5017	1.5017
17	MA_A	81.0000	82.6470	1.6470	75.5435	-5.4565
18	MA_B	81.0000	78.9838	-2.0162	72.2234	-8.7766

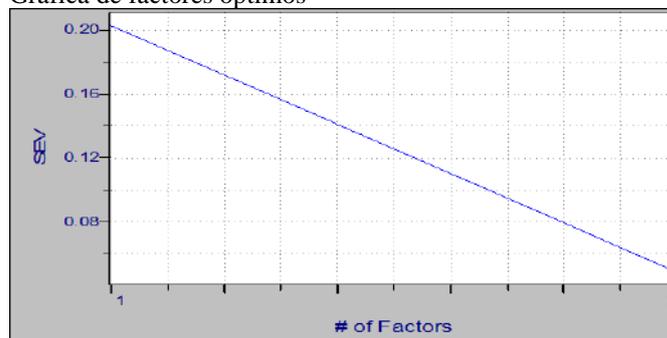
Anexo 5. Modelos de calibración lactosa

5.1. MODELO_LAC_PIR-01

Resúmen: LAC_PIR-01

PCR
 # of Included Samples: 11
 # of Included X vars: 430
 Preprocessing: Mean-cente
 Maximum factors: 2
 Optimal factors: 2
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms: None

Grafica de factores óptimos

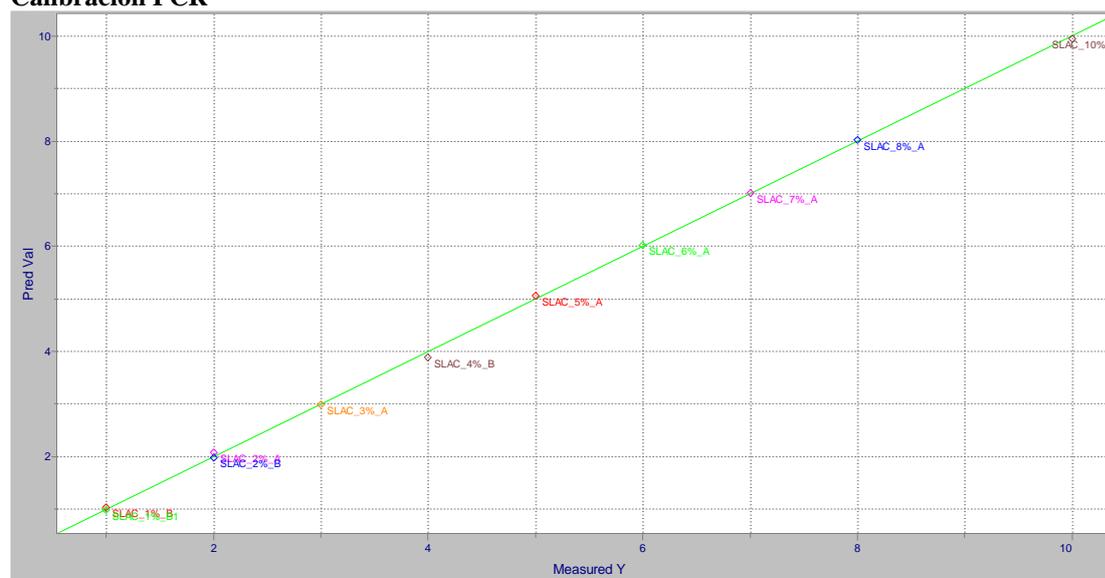


	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	Variance	Percent	Cumulative	rScore	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal	
1	Factor1	7.5119	99.2748	99.2748	0.9984	0.2026	0.4517	0.9975	1.4956	0.1811	0.2953	0.9984	1.4901
2	Factor2	0.0423	0.5590	99.8338	0.0553	0.0485	0.0259	0.9999	1.0851	0.0478	0.0183	0.9999	1.1073

Espectros FTIR soluciones patrón de lactosa con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1187 – 981 cm^{-1}

Calibración PCR



N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	SLAC_1%_B	1.000000	1.025010	-0.025010	1.019947	-0.019947
2	SLAC_1%_B1	1.000000	0.974452	0.025548	0.970227	0.029773
3	SLAC_2%_A	2.000000	2.074396	-0.074396	2.075816	-0.075816
4	SLAC_2%_B	2.000000	1.972989	0.027011	1.984239	0.015761
5	SLAC_3%_A	3.000000	2.994424	0.005576	2.993413	0.006587
6	SLAC_4%_B	4.000000	3.890730	0.109270	3.905170	0.094830
7	SLAC_5%_A	5.000000	5.058117	-0.058117	5.032146	-0.032146
8	SLAC_6%_A	6.000000	6.012904	-0.012904	5.999944	0.000056
9	SLAC_7%_A	7.000000	7.012675	-0.012675	7.011484	-0.011484
10	SLAC_8%_A	8.000000	8.028114	-0.028114	8.023218	-0.023218
11	SLAC_10%_A	10.000000	9.956541	0.043459	9.984407	0.015593

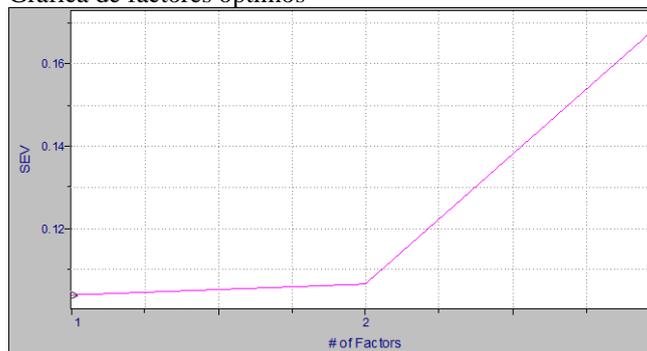
5.2. MODELO_LAC_PIR-02

Resumen: LAC_PIR-02

PLS

of Included Samples: 11
 # of Included X vars: 430
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 3
 Optimal factors: 1
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms:

Grafica de factores óptimos

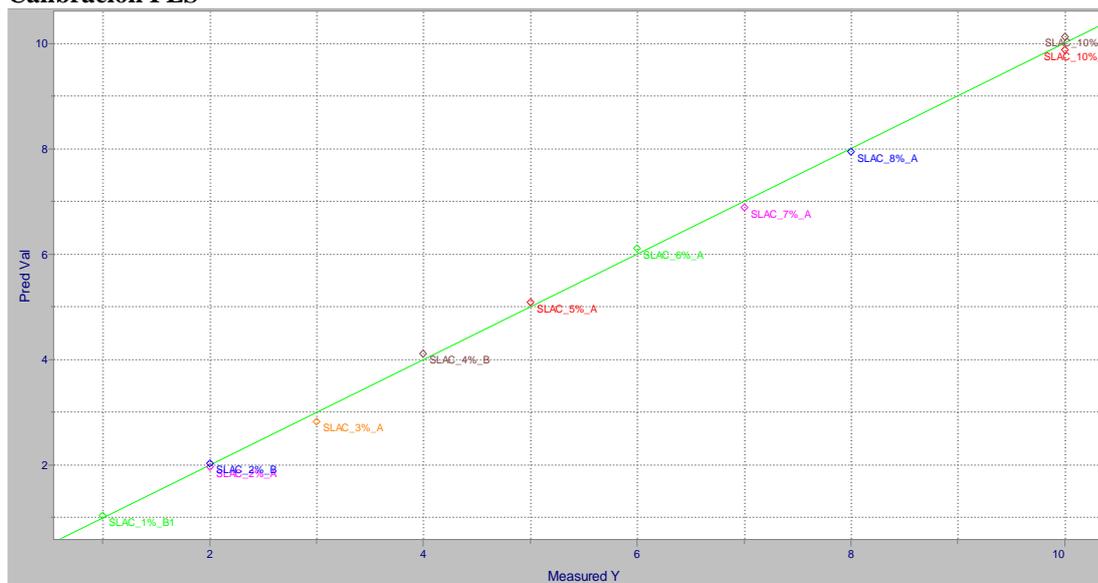


	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1 Factor1	41.1689	99.8184	99.8184	0.1038	0.1186	0.9994	0.4630	0.0949	0.0810	0.9996	0.6218
2 Factor2	0.0602	0.1459	99.9643	0.1066	0.1250	0.9994	0.4823	0.0946	0.0717	0.9996	0.6271
3 Factor3	0.0025	0.0061	99.9705	0.1695	0.3162	0.9985	1.7515	0.0744	0.0387	0.9998	1.4853

Espectros FTIR soluciones patrón de lactosa con sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1187 – 981 cm^{-1}

Calibración PLS



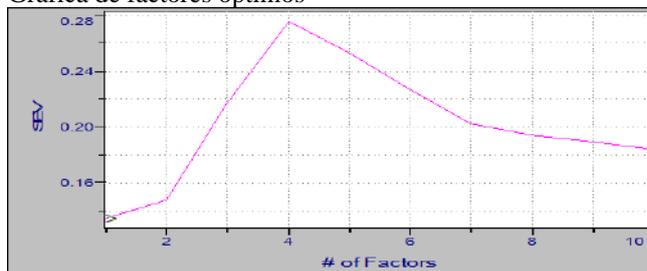
N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	SLAC_1%_B1	1.000000	1.033456	-0.033456	1.023605	-0.023605
2	SLAC_2%_A	2.000000	1.958772	0.041228	1.964199	0.035801
3	SLAC_2%_B	2.000000	2.036523	-0.036523	2.029174	-0.029174
4	SLAC_3%_A	3.000000	2.821249	0.178751	2.847636	0.152364
5	SLAC_4%_B	4.000000	4.114132	-0.114132	4.102129	-0.102129
6	SLAC_5%_A	5.000000	5.079208	-0.079208	5.071890	-0.071890
7	SLAC_6%_A	6.000000	6.116837	-0.116837	6.105536	-0.105536
8	SLAC_7%_A	7.000000	6.880782	0.119218	6.894814	0.105186
9	SLAC_8%_A	8.000000	7.945798	0.054202	7.954760	0.045240
10	SLAC_10%_A	10.000000	10.131981	-0.131981	10.090466	-0.090466
11	SLAC_10%_B	10.000000	9.877808	0.122192	9.915833	0.084167

5.3. MODELO_LAC_PIR-03

Resumen: LAC_PIR-03

PLS
 # of Included Samples: 26
 # of Included X vars: 450
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 10
 Optimal factors: 1
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms: None

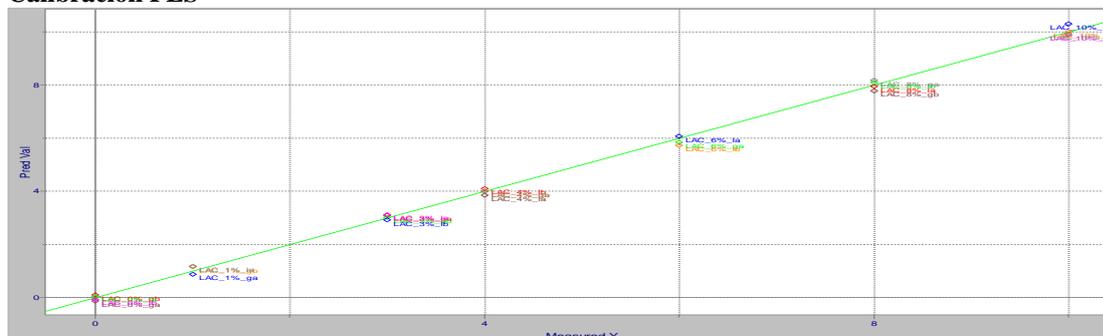
Grafica de factores óptimos



	Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal	
1	Factor1	177.3327	99.8640	99.8640	0.1346	0.4710	0.9992	0.2061	0.1287	0.3975	0.9993	0.6481
2	Factor2	0.2099	0.1182	99.9822	0.1478	0.5676	0.9991	0.2264	0.1299	0.3880	0.9994	0.6542
3	Factor3	0.0062	0.0035	99.9857	0.2173	1.2274	0.9980	0.6108	0.0567	0.0708	0.9999	0.5638
4	Factor4	0.0161	0.0091	99.9948	0.2755	1.9735	0.9968	0.7415	0.0338	0.0240	1.0000	0.4901

Espectros FTIR Soluciones patrón de lactosa en leche deslactosada sin sustracción de agua
 Frecuencias seleccionadas: 1187 – 971 cm^{-1}

Calibración PLS



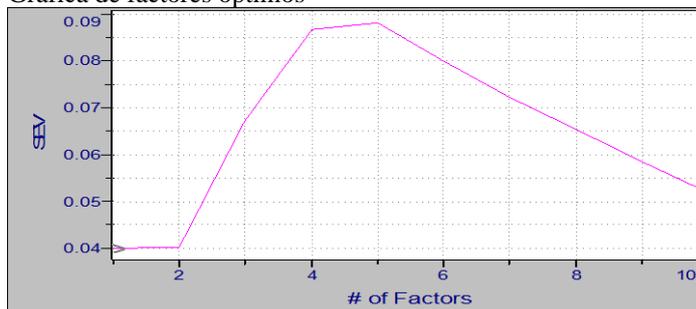
Nº	Muestra patrón	Valor medido (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	LAC_0%	0.000000	-0.140646	0.140646	-0.124853	0.124853
2	LAC_0%	0.000000	0.098385	-0.098385	0.087801	-0.087801
3	LAC_0%	0.000000	0.041114	-0.041114	0.036588	-0.036588
4	LAC_0%	0.000000	-0.068323	0.068323	-0.060833	0.060833
5	LAC_1%	1.000000	0.870496	0.129504	0.881350	0.118650
6	LAC_1%	1.000000	1.157466	-0.157466	1.144935	-0.144935
7	LAC_1%	1.000000	1.170028	-0.170028	1.156621	-0.156621
8	LAC_3%	3.000000	3.087088	-0.087088	3.082991	-0.082991
9	LAC_3%	3.000000	3.009781	-0.009781	3.009310	-0.009310
10	LAC_3%	3.000000	3.115709	-0.115709	3.110244	-0.110244
11	LAC_3%	3.000000	2.926177	0.073823	2.929705	0.070295
12	LAC_4%	4.000000	3.999905	0.000095	3.999906	0.000094
13	LAC_4%	4.000000	3.998404	0.001596	3.998449	0.001551
14	LAC_4%	4.000000	3.857652	0.142348	3.863402	0.136598
15	LAC_4%	4.000000	4.100998	-0.100998	4.096847	-0.096847
16	LAC_6%	6.000000	5.840991	0.159009	5.847945	0.152055
17	LAC_6%	6.000000	6.079066	-0.079066	6.075505	-0.075505
18	LAC_6%	6.000000	5.730920	0.269080	5.742430	0.257570
19	LAC_8%	8.000000	8.180725	-0.180725	8.166747	-0.166747
20	LAC_8%	8.000000	7.787246	0.212754	7.802395	0.197605
21	LAC_8%	8.000000	7.946863	0.053137	7.950903	0.049097
22	LAC_8%	8.000000	8.098338	-0.098338	8.091622	-0.091622
23	LAC_10%	10.000000	9.901004	0.098996	9.913870	0.086130
24	LAC_10%	10.000000	10.309941	-0.309941	10.267527	-0.267527
25	LAC_10%	10.000000	10.004116	-0.004116	10.003607	-0.003607
26	LAC_10%	10.000000	9.913723	0.086277	9.924968	0.075032

5.4. MODELO_LAC_PIR-04

Resúmen: LAC_PIR-04

PLS
 # of Included Samples: 18
 # of Included X vars: 369
 Preprocessing: Mean-center
 Maximum factors: 10
 Optimal factors: 1
 Validation: Cross(1)
 Prob. threshold: 0.9500
 Calib Transfer: Not enabled
 # of OSC components: 1 (1.0e-03)
 Transforms: None

Grafica de factores óptimos

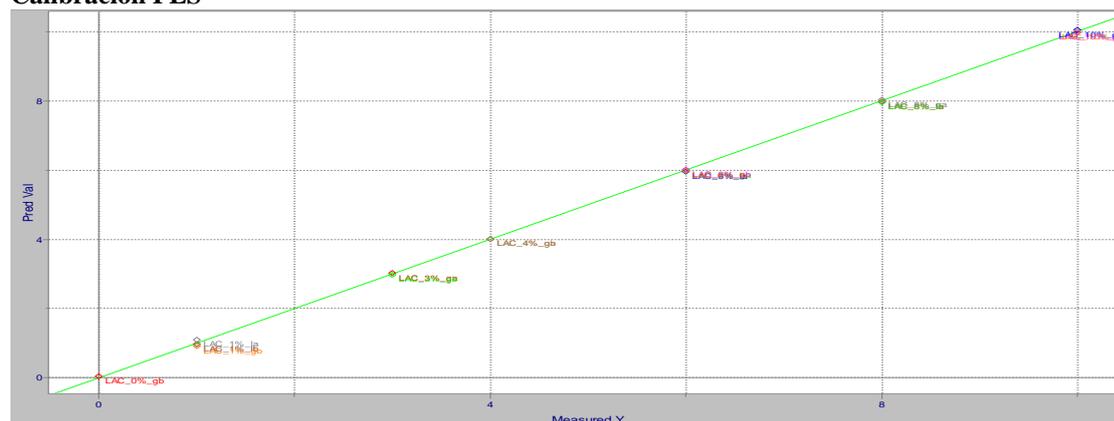


		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Variance	Percent	Cumulative	SEV	Press Val	r Val	Jag Val	SEC	Press Cal	r Cal	Jag Cal
1	Factor1	92.0637	99.8850	99.8850	0.0400	0.0288	0.9999	0.1890	0.0366	0.0214	0.9999	0.6956
2	Factor2	0.0941	0.1021	99.9871	0.0403	0.0292	0.9999	0.1903	0.0356	0.0191	0.9999	0.6774
3	Factor3	0.0007	0.0008	99.9879	0.0672	0.0814	0.9998	0.6447	0.0102	0.0015	1.0000	0.5211
4	Factor4	0.0049	0.0053	99.9932	0.0866	0.1350	0.9996	0.7548	0.0061	0.0005	1.0000	0.4619
5	Factor5	0.0031	0.0034	99.9965	0.0881	0.1398	0.9996	0.7707	0.0024	0.0001	1.0000	0.4008
6	Factor6	0.0004	0.0004	99.9969	0.0799	0.1149	0.9997	0.7332	0.0022	0.0001	1.0000	0.3976

Espectros FTIR Soluciones patrón de lactosa en leche deslactosada sin sustracción de agua

Frecuencias seleccionadas: 1181 – 1004 cm^{-1}

Calibración PLS



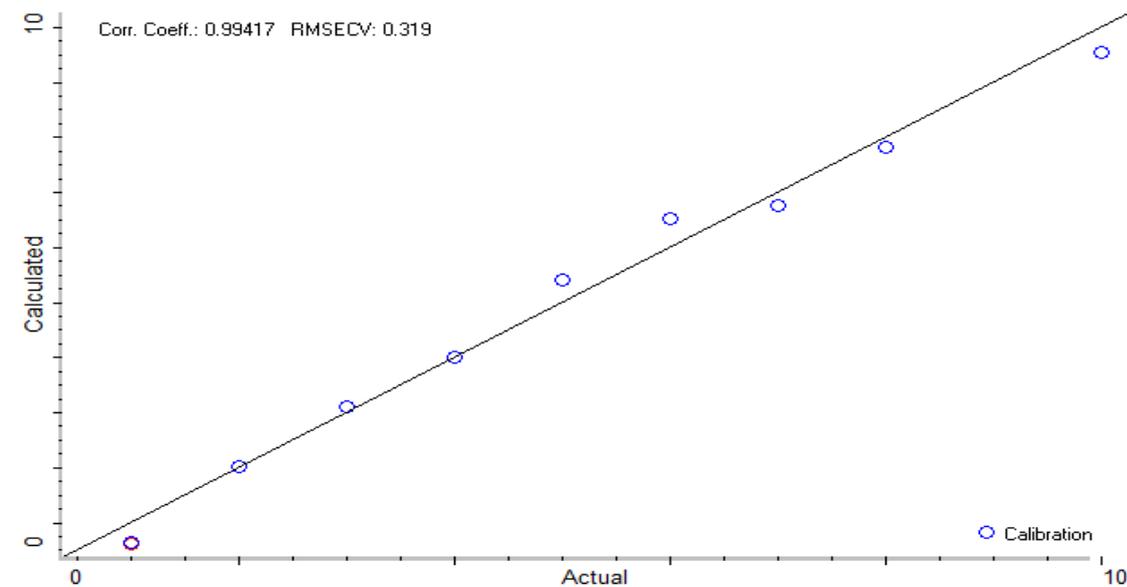
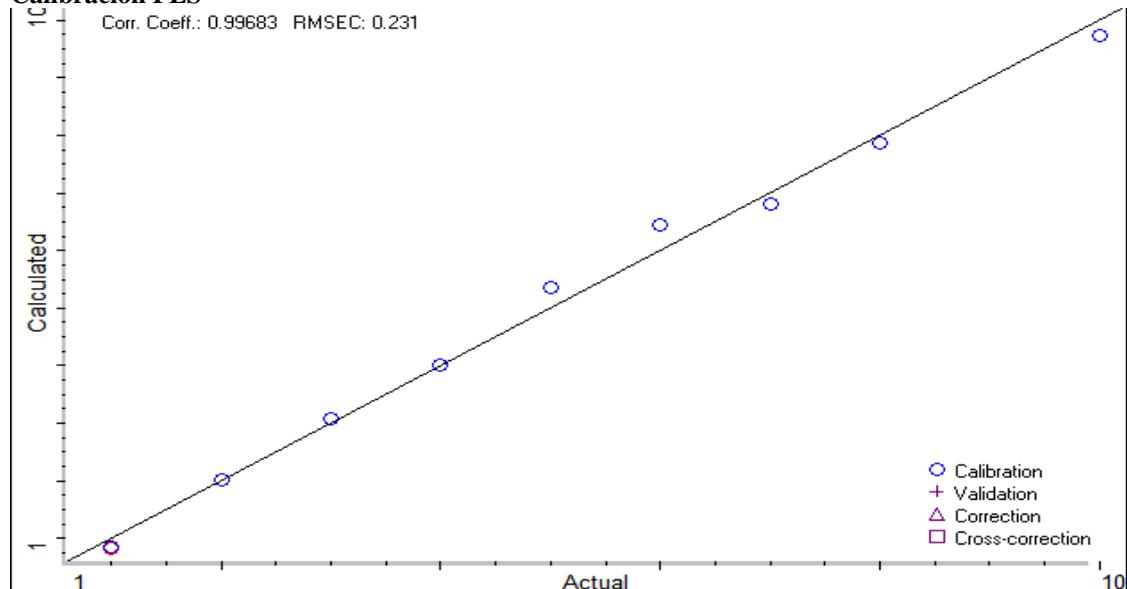
N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	Pred Val	Res Val	Pred Cal	Res Cal
1	LAC_0%	0.000000	0.034583	-0.034583	0.027540	-0.027540
2	LAC_1%	1.000000	0.925654	0.074346	0.936920	0.063080
3	LAC_1%	1.000000	1.100359	-0.100359	1.085342	-0.085342
4	LAC_1%	1.000000	0.962872	0.037128	0.968488	0.031512
5	LAC_3%	3.000000	3.019531	-0.019531	3.017856	-0.017856
6	LAC_3%	3.000000	2.975674	0.024326	2.977642	0.022358
7	LAC_4%	4.000000	4.008593	-0.008593	4.008011	-0.008011
8	LAC_4%	4.000000	4.016633	-0.016633	4.015559	-0.015559
9	LAC_6%	6.000000	5.974461	0.025539	5.975955	0.024045
10	LAC_6%	6.000000	6.012751	-0.012751	6.012014	-0.012014
11	LAC_6%	6.000000	5.967094	0.032906	5.969018	0.030982
12	LAC_6%	6.000000	5.985298	0.014702	5.986291	0.013709
13	LAC_8%	8.000000	8.031372	-0.031372	8.028623	-0.028623
14	LAC_8%	8.000000	7.975353	0.024647	7.977759	0.022241
15	LAC_8%	8.000000	7.962221	0.037779	7.966747	0.033253
16	LAC_10%	10.000000	9.984844	0.015156	9.987537	0.012463
17	LAC_10%	10.000000	10.062401	-0.062401	10.053041	-0.053041
18	LAC_10%	10.000000	10.006793	-0.006793	10.005653	-0.005653

5.5. MODELO_LAC_TQA-05

Espectros FTIR soluciones patrón de lactosa sin sustracción de agua

Frecuencias empleadas: 1185 – 970 cm^{-1}

Calibración PLS



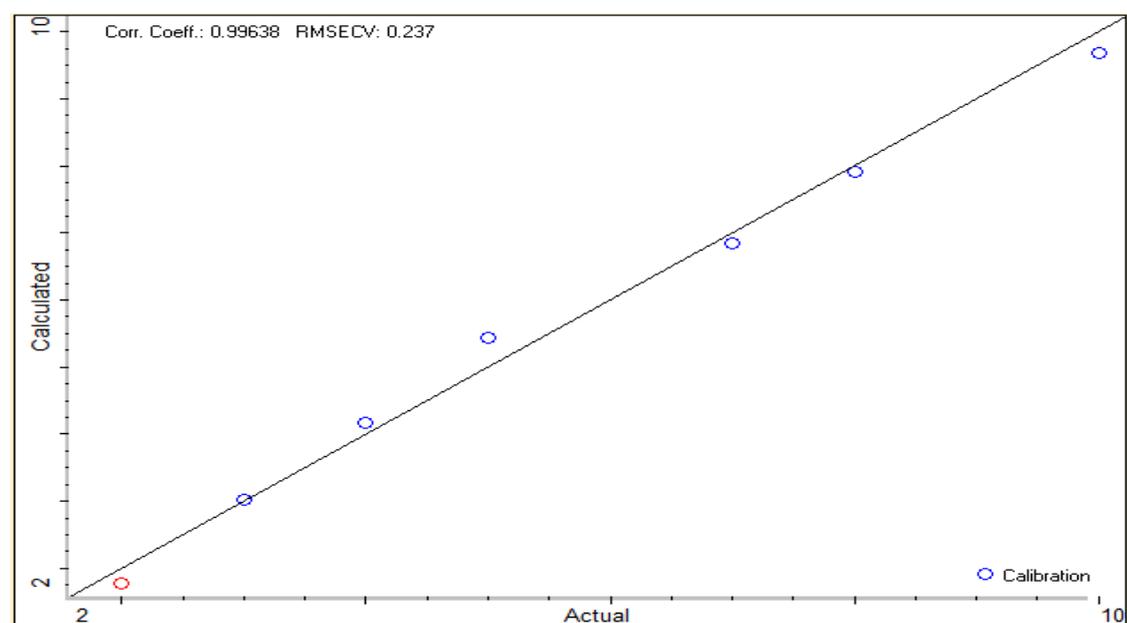
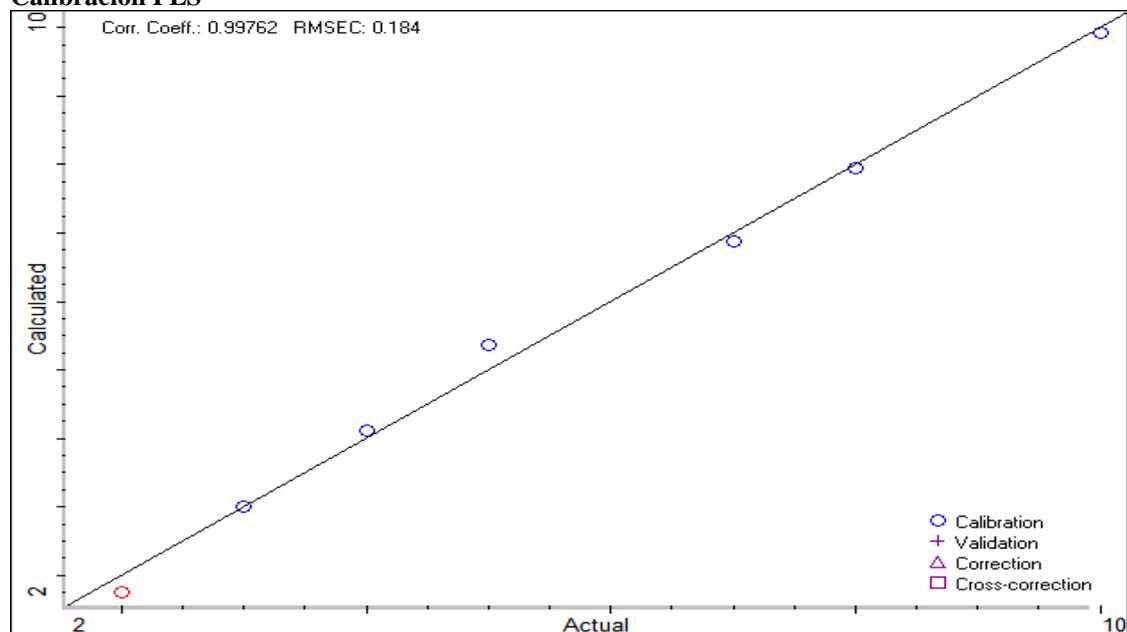
N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	CALIBRACIÓN		VALIDACIÓN	
			Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Res Val
1	SOL_LAC_1%	1.0000	0.8204	-0.1796	0.6118	-0.3882
2	SOL_LAC_1%	1.0000	0.8493	-0.1507	0.6417	-0.3583
3	SOL_LAC_2%	2.0000	2.0099	0.0099	2.0122	0.0122
4	SOL_LAC_3%	3.0000	3.0849	0.0849	3.0977	0.0977
5	SOL_LAC_4%	4.0000	4.0036	0.0036	4.0041	0.0041
6	SOL_LAC_5%	5.0000	5.3670	0.3670	5.4102	0.4102
7	SOL_LAC_6%	6.0000	6.4571	0.4571	6.5296	0.5296
8	SOL_LAC_7%	7.0000	6.8010	-0.1990	6.7651	-0.2349
9	SOL_LAC_8%	8.0000	7.8714	-0.1286	7.8350	-0.1650
10	SOL_LAC_10%	10.0000	9.7354	-0.2646	9.5565	-0.4435

5.6. MODELO_LAC_TQA-06

Espectros FTIR soluciones patrón de lactosa con sustracción de agua

Frecuencias empleadas: 1187 – 962 cm^{-1}

Calibración PLS



N°	Muestra patrón	Valor medido (%)	CALIBRACIÓN		VALIDACIÓN	
			Pred Cal	Res Cal	Pred Val	Res Val
1	RSOL_LAC_2%	2.0000	1.7580	-0.2420	1.7808	-0.2192
2	RSOL_LAC_3%	3.0000	3.0074	0.0074	3.0225	0.0225
3	RSOL_LAC_4%	4.0000	4.1235	0.1235	4.1744	0.1744
4	RSOL_LAC_5%	5.0000	5.3715	0.3715	5.4340	0.4340
5	RSOL_LAC_7%	7.0000	6.8820	-0.1180	6.8561	-0.1439
6	RSOL_LAC_8%	8.0000	7.9376	-0.0624	7.9065	-0.0935
7	RSOL_LAC_10%	10.0000	9.9199	-0.0801	9.6893	-0.3107

Anexo 6. Predicción de valores de proteína, grasa y lactosa

6.1. Predicción del contenido de proteína

Código de muestra	Valores de proteína (%) predichos					
	MODELOS					
	CASPIR_01	CASPIR_02	CASPIR_03	CASPIR_04	CASTQ_05	CASTQ_06
ML1_A1	2.9366	3.0623	2.9675	2.0726	3.4060	2.8154
ML1_A2	2.4878	2.7618	4.7827	4.0227	2.8430	2.5704
ML1_B1	2.3573	2.7896	5.4332	4.8485	1.9340	1.8248
ML1_B2	2.7778	2.7755	4.3359	3.8620	2.8910	2.2113
ML1_C1	2.7310	2.9379	3.8376	2.9523	2.4280	1.9614
ML1_C2	2.5429	2.5895	4.9123	4.1583	2.7150	1.6508
ML1_D1	2.3409	2.6317	3.6274	3.0714	3.1060	2.0317
ML1_D2	2.4796	2.7837	5.3819	4.8910	2.0930	2.0151
ML2_A1	3.0783	2.7930	4.5575	4.6270	1.5870	2.8848
ML2_A2	3.5915	3.3330	6.0547	6.0101	1.9970	2.5851
ML2_B1	3.1763	3.2785	2.2882	1.0920	2.5590	2.8120
ML2_B2	3.0674	3.0862	2.7586	1.9792	2.6220	2.3946
ML2_C1	2.2296	2.1553	2.5840	1.4741	3.0940	2.3486
ML2_C2	2.0374	2.0497	2.9727	2.0637	3.2240	2.4414
ML2_D1	2.7287	2.7913	1.8449	0.4149	3.4930	2.8942
ML2_D2	2.6992	2.7018	2.0691	0.6534	3.6410	2.6477
ML3_A1	3.3278	3.1864	8.1757	8.7509	1.2510	2.3323
ML3_A2	3.1128	3.0536	7.2721	7.2035	1.2760	3.0805
ML3_B1	2.8883	2.9858	7.1719	6.3288	1.7070	2.0955
ML3_B2	3.0648	3.0787	7.7616	6.5360	1.4900	3.3509
ML3_C1	4.1158	3.5550	3.0752	-1.1650	1.7460	2.5046
ML3_C2	3.8283	3.2287	7.1725	5.6275	1.8680	1.5890
ML3_D1	2.6407	2.3600	4.5569	3.4181	2.3720	2.5723
ML3_D2	2.8072	2.4930	4.3587	3.3820	2.4420	2.5939
ML4_A1	2.4881	2.7572	3.2574	2.3516	2.5820	2.5390
ML4_A2	2.4415	2.6737	3.3301	2.4132	2.6380	2.2638
ML4_B1	1.6820	2.0416	3.0585	2.2535	2.7210	2.4811
ML4_B2	1.8050	2.1826	3.3028	2.7681	2.8320	2.6285
ML4_C1	1.7984	1.8774	3.2724	2.7358	3.2820	2.0908
ML4_C2	3.3247	3.0616	3.0978	2.3079	3.0640	1.3111
ML4_D1	1.7692	2.1126	2.9690	2.2685	3.3470	2.6518
ML4_D2	1.8912	2.1621	3.0416	2.2028	3.4050	2.4894
ML5_A1	2.1612	2.2918	4.7920	4.6403	2.8040	2.6727
ML5_A2	2.0106	1.9626	6.2097	6.3281	2.2240	2.7144
ML5_B1	2.7958	3.3132	4.6529	4.2589	3.4350	3.0027
ML5_B2	2.6788	2.8940	5.2006	4.8450	2.4400	3.1050
ML5_C1	2.6038	2.7074	4.9746	4.4650	2.3530	2.0173
ML5_C2	3.5267	3.7202	5.5183	5.5529	2.5650	2.9790

ML5_D1	2.6479	3.1444	4.9308	4.1620	2.4300	2.3269
ML5_D2	3.1198	3.3578	4.9955	4.3804	2.4630	3.0020
ML6_A1	2.9160	3.3020	4.5825	4.2901	2.2160	3.3249
ML6_A2	3.4262	3.4055	4.9652	4.3826	2.3520	2.6561
ML6_B1	3.2335	3.3834	4.1155	3.6959	2.4300	2.4229
ML6_B2	4.2839	4.3929	7.9586	5.6211	2.0670	3.5843
ML6_C1	3.7640	3.5856	5.1646	4.6342	2.1720	2.7369
ML6_C2	3.9957	3.8546	5.3359	4.7008	2.0690	3.0445
ML6_D1	3.3058	3.7768	4.3638	3.8473	2.6820	3.2415
ML6_D2	2.8112	2.9453	4.8267	4.4663	2.6190	3.0120
ML7_A1	2.8051	2.4977	4.9790	4.6601	3.0410	2.2981
ML7_A2	3.2720	2.6259	4.6895	3.9363	3.3000	1.4385
ML7_B1	4.4530	4.4358	3.9768	2.8924	3.5180	1.9418
ML7_B2	4.8636	4.9229	4.4354	3.6054	3.6290	3.0240
ML7_C1	3.6276	3.8987	4.2488	3.4946	3.3470	2.7317
ML7_C2	4.1988	3.9810	4.3937	3.4119	3.3950	2.6883
ML7_D1	4.2648	3.9454	4.3141	3.0686	3.4740	2.8154
ML7_D2	3.1757	3.3090	5.0418	4.4801	2.8640	2.6220
ML8_A1	2.7652	2.8801	5.8145	4.8952	2.2510	1.5512
ML8_A2	4.8430	4.3031	3.0620	1.5291	3.5370	1.8571
ML8_B1	2.6820	2.7720	3.4356	2.6687	3.0100	3.0627
ML8_B2	3.2614	3.2429	3.7641	2.7065	3.1680	3.2926
ML8_C1	2.1453	2.2080	4.4889	3.9828	2.5060	1.7781
ML8_C2	3.2267	2.8167	4.4624	3.5066	2.9810	1.6404
ML8_D1	3.7231	3.5999	3.9880	2.8837	2.9100	2.6803
ML8_D2	4.7478	4.2212	4.1876	2.8845	2.8340	2.2456
ML9_A1	3.5162	3.4115	5.2603	4.0554	3.4190	2.2238
ML9_A2	3.0004	2.4942	4.0495	2.8910	3.0710	2.2456
ML9_B1	4.0059	3.2341	4.8731	3.4587	3.0190	1.7499
ML9_B2	3.1523	2.6232	4.9300	3.8086	3.6390	2.1422
ML9_C1	3.9561	3.8170	3.8282	2.7225	4.0270	1.9982
ML9_C2	5.5483	4.7800	4.1365	2.7885	3.1390	2.0343
ML9_D1	2.6572	2.2481	4.9642	4.3566	3.3140	2.7780
ML9_D2	2.4707	1.9825	4.6876	4.2543	2.8380	2.7542
ML10_A1	2.6920	2.1785	4.9202	4.4061	2.3390	2.0716
ML10_A2	3.0687	2.5033	4.4029	4.0666	2.6990	1.6158
ML10_B1	2.8714	2.5666	5.3280	5.2316	2.8710	2.5096
ML10_B2	3.5718	2.9506	5.2895	4.6061	2.6820	1.8345
ML10_C1	2.0068	1.7928	4.8618	4.9293	2.7230	2.8655
ML10_C2	2.8353	2.2646	4.6399	4.5382	2.2810	2.6399
ML10_D1	1.9644	2.1172	4.8284	4.5470	2.7880	1.7889
ML10_D2	3.6726	3.6626	5.0205	4.4996	2.6010	3.0000
ML11_A1	2.3228	2.7882	3.3968	3.0257	3.0870	2.6528

ML11_A2	3.3082	3.2722	3.5549	2.8989	3.5780	3.1247
ML11_B1	3.0449	2.9220	1.4636	0.4623	2.5060	2.7794
ML11_B2	4.3130	4.1153	4.3051	3.5767	3.0730	2.2276
ML11_C1	3.6626	3.7000	2.1558	0.9271	3.1390	2.5391
ML11_C2	4.5645	3.9200	3.4110	2.5291	2.7070	0.8728
ML11_D1	4.1639	3.8837	3.2608	2.5875	3.5580	1.3828
ML11_D2	3.7189	3.2136	3.1243	2.1600	3.7050	0.3667
ML12_A1	2.3223	2.5816	2.4063	1.7714	3.4250	2.7255
ML12_A2	2.8600	2.9678	3.0859	2.3416	3.2810	3.4186
ML12_B1	2.1978	2.6801	3.2169	2.5993	3.7040	2.3477
ML12_B2	3.9694	3.7040	2.7566	2.2327	3.2420	1.8761
ML12_C1	2.5153	2.8470	2.8822	2.1602	2.7510	3.0045
ML12_C2	2.4397	2.8633	3.8140	3.5525	2.4410	3.6766
ML12_D1	3.2117	3.1857	3.0126	2.3242	2.4110	2.5667
ML12_D2	2.9675	2.9777	5.2936	4.5057	2.4110	1.6776
ML13_A1	3.2948	3.4440	2.9538	1.9377	3.5950	2.0883
ML13_A2	2.6323	2.9171	5.0801	4.5191	2.2460	1.6276
ML13_B1	2.9052	2.9023	2.2486	1.3956	3.8870	2.0994
ML13_B2	3.6123	3.6262	4.5223	3.7161	2.6300	2.0271
ML13_C1	2.7596	2.8562	3.6294	2.8868	3.1930	2.1849
ML13_C2	4.1615	3.3132	3.6270	2.5589	3.8330	0.6172
ML13_D1	3.1681	3.4202	3.3256	2.2661	3.7400	2.0275
ML13_D2	3.2381	3.2679	3.8228	3.1194	3.6600	2.6962
ML14_A1	3.2109	3.1941	4.2794	3.1127	3.6540	2.2696
ML14_A2	4.5163	4.0579	5.4087	4.4671	3.2760	3.0236
ML14_B1	3.1807	2.8011	4.4380	3.6273	3.3840	2.2770
ML14_B2	3.5868	2.8766	4.7845	3.7305	3.0440	2.2819
ML14_C1	2.9811	2.1450	5.3909	3.9205	2.9810	1.5102
ML14_C2	3.2790	2.6133	5.4257	4.4683	2.7430	0.7998
ML14_D1	3.5097	2.6868	5.5826	4.6195	2.7430	1.9024
ML14_D2	3.2850	2.6170	5.2592	4.1058	3.1050	0.5078
ML15_A1	2.6337	2.7299	3.9137	3.4001	2.3230	2.3905
ML15_A2	2.9430	2.8365	4.3015	3.6675	2.7020	3.4949
ML15_B1	2.5087	2.2237	3.7835	3.0207	2.6990	2.7920
ML15_B2	3.4134	3.0114	3.8970	3.4136	2.4990	2.8144
ML15_C1	3.0737	2.4362	3.6933	2.6772	2.8170	2.1696
ML15_C2	3.3494	2.6192	3.4099	2.6502	2.8870	2.5979
ML15_D1	2.3794	2.5022	3.1423	2.0216	3.1090	2.6386
ML15_D2	2.8915	2.6813	2.4984	1.4595	3.1090	2.8256

6.2. Predicción del contenido de grasa

Código de muestra	Valores de grasa (%) predichos						
	MODELOS						
	GCRE_PIR _01	GMA_PIR _02	GOLE_PIR _03	GOLE_PIR _04	GOLE_TQA _05	GMA_TQA_ _06	GMA_TQA_ _07
ML1_A1	1.9331	2.6763	4.7448	1.5578	4.1355	3.2386	1.7484
ML1_A2	3.8741	3.4550	6.1126	1.9099	4.1355	3.2386	1.7184
ML1_B1	3.3761	6.8025	9.5386	2.8918	4.6796	3.6770	2.2605
ML1_B2	4.0175	3.0553	5.7634	1.8242	4.3808	3.4459	1.6183
ML1_C1	5.2424	5.3224	7.6202	2.6378	5.0726	3.2974	2.2605
ML1_C2	5.1480	4.0665	6.3448	2.0661	3.6491	2.3518	2.0277
ML1_D1	4.4748	2.4123	6.2041	1.4126	6.0403	2.8596	1.2204
ML1_D2	4.3406	5.8572	8.9916	2.6692	4.2739	2.1567	1.9631
ML2_A1	3.6116	6.5988	8.9720	3.0360	5.9531	3.4455	1.5085
ML2_A2	4.9167	2.4858	5.6132	1.9377	3.0614	3.6038	2.4241
ML2_B1	3.4912	2.0858	4.4292	1.9207	3.6763	2.3718	1.9348
ML2_B2	2.9375	2.5679	5.2921	1.9776	4.1177	2.7495	1.7091
ML2_C1	1.9394	2.8302	3.8606	2.1226	4.0134	3.2246	2.3448
ML2_C2	2.1559	2.1041	3.4200	1.9163	4.7193	3.1370	2.1534
ML2_D1	4.9286	1.7803	1.4907	2.1724	4.3566	3.8123	2.7725
ML2_D2	3.6628	1.4715	1.3981	2.0221	4.5498	3.4137	2.6042
ML3_A1	5.8949	1.5628	0.8658	1.6779	4.1539	3.7473	2.9382
ML3_A2	5.1157	1.7511	0.7817	1.6452	4.7146	3.6523	2.8333
ML3_B1	5.9725	2.1487	1.8298	1.8666	4.5686	3.9820	2.8880
ML3_B2	4.4419	2.4394	1.6282	1.8387	5.0179	3.9690	2.8425
ML3_C1	6.0651	3.7514	-3.2094	2.9929	5.0099	5.7566	4.9566
ML3_C2	3.4522	4.1156	-3.2960	2.9684	5.0393	5.6189	4.8663
ML3_D1	3.9424	3.3561	2.6559	1.9670	2.8210	4.0199	2.6623
ML3_D2	3.6763	3.2744	2.4588	1.9348	3.0963	4.0730	2.7638
ML4_A1	3.3758	1.3610	4.5255	1.1083	2.8807	2.5873	1.4074
ML4_A2	2.5888	1.2482	4.2855	1.0219	3.4449	2.4586	1.2725
ML4_B1	1.7544	1.4013	5.6058	1.0493	3.0356	2.5225	1.0885
ML4_B2	1.6103	1.4837	5.6552	1.0279	3.3673	2.4239	1.0354
ML4_C1	1.0758	0.2076	4.3601	0.6396	3.3214	1.9934	1.0315
ML4_C2	-1.5926	1.3632	3.9321	1.1247	2.8365	2.1728	1.4042
ML4_D1	3.4248	0.5839	5.3053	1.0990	3.0941	2.1231	1.0310
ML4_D2	2.0919	0.5645	5.4769	1.0616	2.9766	1.9342	0.9182
ML5_A1	3.5277	-0.5777	6.2665	0.2099	2.3076	1.6596	0.4210
ML5_A2	5.4246	2.9991	8.0763	1.4942	4.3770	3.5244	1.1327
ML5_B1	3.6304	0.0681	6.7918	0.3986	2.8029	1.9973	0.5865
ML5_B2	1.7950	2.1743	6.7499	1.1859	4.2799	3.2702	1.3425
ML5_C1	3.9771	2.0560	6.8043	1.3207	3.9564	3.0690	1.1875
ML5_C2	4.2874	0.3270	5.6011	0.5846	2.7848	2.0284	0.6932
ML5_D1	5.2230	3.6930	7.2712	1.8414	5.2207	4.3317	1.9851

ML5_D2	4.2267	2.6575	6.0028	1.5283	4.8220	3.8941	1.9741
ML6_A1	4.2217	0.5899	5.6094	0.6953	3.1828	2.3729	0.9971
ML6_A2	3.5298	1.8341	5.5985	1.1287	4.1247	3.2209	1.5724
ML6_B1	2.8902	1.4688	5.7009	0.8000	3.2959	2.5656	1.0936
ML6_B2	3.4253	-0.6736	2.9053	0.1943	2.4732	1.8466	1.3280
ML6_C1	1.7661	4.4329	7.3884	2.0528	5.0892	4.2912	1.9526
ML6_C2	2.6536	5.0899	6.7680	2.3587	5.6847	4.7769	2.3845
ML6_D1	2.5628	2.7389	5.2888	1.2666	4.4701	3.7479	1.9123
ML6_D2	2.7313	3.3811	6.9818	1.7271	4.5295	3.5237	1.4134
ML7_A1	3.2681	2.5130	4.9975	1.1957	4.2826	3.4709	1.7350
ML7_A2	1.4857	2.4176	3.7007	1.5537	5.0291	4.0061	2.3532
ML7_B1	6.4072	1.3870	3.2269	1.2433	4.4293	3.6235	2.3295
ML7_B2	5.9433	0.6284	2.8888	0.7189	4.0545	3.3145	2.0552
ML7_C1	4.7772	1.9996	4.1408	1.2958	4.7307	3.8064	2.2407
ML7_C2	5.5921	1.7827	3.0323	1.2830	4.7261	3.8058	2.4005
ML7_D1	5.6126	1.8829	1.2277	1.5413	5.1593	4.2779	3.0974
ML7_D2	5.0938	3.7692	6.2042	1.7976	5.4146	4.4255	2.1725
ML8_A1	5.3734	5.7567	6.8458	2.9839	7.0265	5.9937	3.2649
ML8_A2	6.9367	0.7410	-0.0384	1.9805	4.6873	3.8177	3.2135
ML8_B1	5.1940	1.9090	4.9973	1.4474	3.9223	3.1071	1.5878
ML8_B2	8.1655	2.5210	3.1839	1.9897	5.1210	4.2898	2.8921
ML8_C1	5.4716	3.7489	6.5614	2.0349	5.3790	4.3233	2.6119
ML8_C2	6.1949	2.8007	3.6190	2.1371	5.0804	4.1713	3.1736
ML8_D1	7.4772	2.6548	3.1376	2.1317	5.0028	4.0370	1.8951
ML8_D2	8.4950	2.2071	1.0872	2.2154	5.3048	4.3364	2.9101
ML9_A1	6.3212	3.2738	3.2705	2.3575	5.9718	5.0276	3.3417
ML9_A2	3.8653	1.8431	1.6620	1.7957	5.3049	4.2453	2.9839
ML9_B1	8.0161	3.4985	1.7887	2.7055	5.1219	5.4452	3.8945
ML9_B2	6.5464	3.5737	3.6550	2.4396	6.3983	5.1534	3.2715
ML9_C1	8.7362	0.9271	1.4272	1.6365	6.1261	3.8509	2.8965
ML9_C2	9.6182	-0.0286	0.2615	1.4283	4.7423	3.2661	2.7376
ML9_D1	7.6870	2.1578	2.7291	1.7496	4.0168	3.9784	2.5701
ML9_D2	4.2166	0.5632	2.3902	1.1071	4.8811	3.0366	1.9471
ML10_A1	7.5392	2.4006	2.9385	1.7859	4.2237	3.3466	2.1634
ML10_A2	3.7220	3.6698	5.1012	2.3611	4.5470	3.4161	1.6340
ML10_B1	6.6184	2.1297	4.3698	1.4707	3.9983	3.1728	1.7753
ML10_B2	2.5554	0.9740	3.9033	1.3068	3.5110	2.4125	1.0358
ML10_C1	5.8101	3.4260	5.6135	1.6526	4.3090	3.3461	1.4608
ML10_C2	5.1465	1.1829	2.8934	1.4806	3.6488	2.6093	1.4732
ML10_D1	3.9265	5.0731	8.2344	2.3691	5.5415	4.4546	1.7921
ML10_D2	9.0775	3.6730	5.1438	2.2901	5.4194	4.6367	2.7857
ML11_A1	3.6336	2.1336	7.1707	1.2100	3.7238	2.8971	1.0374
ML11_A2	3.4196	1.4214	3.9189	1.2245	4.1181	3.3146	1.9092
ML11_B1	0.2442	1.1832	3.2777	0.6910	3.1793	2.2877	1.3787

ML11_B2	1.0600	5.3410	6.4996	2.2473	5.7744	4.5768	2.2310
ML11_C1	1.7889	2.8406	3.5619	1.5238	4.5936	3.6266	2.2809
ML11_C2	2.1314	2.4576	4.2160	1.6532	4.2015	3.1755	1.8262
ML11_D1	0.9891	3.5196	6.8390	1.6071	3.7206	2.7474	1.0919
ML11_D2	0.6373	1.4628	4.0276	1.3851	3.6476	2.7831	1.7100
ML12_A1	2.0257	-0.3341	4.7916	0.2763	2.5630	1.7485	0.6783
ML12_A2	2.0340	0.7317	4.9411	0.7381	3.5135	2.6094	1.2885
ML12_B1	3.4281	1.5953	5.9186	0.9696	3.5870	2.7364	1.1539
ML12_B2	0.0703	-0.4080	4.6399	0.4174	2.0518	1.2576	0.4459
ML12_C1	3.3221	1.3598	5.5907	0.8031	3.5935	2.7007	1.1193
ML12_C2	4.0652	3.1238	6.7497	1.2091	4.3308	3.4249	1.3664
ML12_D1	3.1059	6.8604	6.8716	2.7945	3.7811	2.8190	1.3034
ML12_D2	2.6535	6.8059	6.9133	2.7887	6.8993	5.6812	2.8372
ML13_A1	3.6531	1.8845	3.9932	1.1196	3.9381	3.0007	2.7936
ML13_A2	3.2890	5.3061	8.3383	2.2778	5.7206	4.6865	1.8892
ML13_B1	2.1791	0.7220	3.3346	0.6292	2.9780	2.0730	1.1655
ML13_B2	2.8528	5.2750	5.8049	2.3127	5.9590	4.8006	2.4911
ML13_C1	2.5696	2.7709	5.0890	1.3313	4.1704	3.2443	1.5845
ML13_C2	0.9652	2.0588	1.8753	1.3925	4.2251	3.1138	2.1050
ML13_D1	4.0561	1.7281	3.2572	1.1946	4.1960	3.2783	1.9504
ML13_D2	4.4979	2.3177	3.6132	1.2101	4.4515	3.5077	2.0028
ML14_A1	9.0748	0.9427	3.7810	1.3170	3.9955	3.2655	1.9511
ML14_A2	6.5929	2.6295	3.5788	1.8833	5.1456	4.4356	2.5462
ML14_B1	4.2901	2.2016	4.5957	1.4880	4.1362	3.2780	1.8085
ML14_B2	6.5488	3.6969	1.4310	2.4255	4.8803	4.0132	2.5782
ML14_C1	6.3457	3.5997	3.4656	2.2121	5.9660	4.9453	3.6327
ML14_C2	7.3057	4.8183	3.7764	2.5131	5.8401	4.6508	2.7287
ML14_D1	7.5391	4.9097	3.9456	2.5445	5.3127	4.3713	2.6999
ML14_D2	3.8653	4.0488	3.7671	2.3324	5.0464	4.0843	2.7953
ML15_A1	2.5384	3.7484	6.5571	1.7256	4.8097	3.7933	2.9828
ML15_A2	3.9967	3.5272	5.4685	1.5482	3.2653	2.2981	2.9530
ML15_B1	3.0882	3.3057	4.8764	1.5344	4.5084	3.5699	1.9991
ML15_B2	3.7480	3.0383	7.1819	1.4494	3.7427	2.7138	0.7909
ML15_C1	2.8672	3.3523	4.1488	2.0346	4.8858	3.8294	2.1974
ML15_C2	2.5106	3.2405	4.5304	1.9427	4.4993	3.6642	1.8275
ML15_D1	4.1861	2.6399	3.7256	1.5125	4.5507	3.6180	2.1000
ML15_D2	1.3976	3.5228	2.1693	1.6762	4.7931	3.5736	3.3500

6.3. Predicción del contenido de lactosa

Código de muestras	Valores de lactosa (%) predichos					
	MODELOS					
	LAC_PIR_01	LAC_PIR_02	LAC_PIR_03	LAC_PIR_04	LAC_TQA_05	LAC_TQA_06
ML1_A1	4.7985	3.8409	4.5920	3.3094	4.2289	5.9348
ML1_A2	4.4948	3.9393	4.3703	3.2357	3.9745	5.5592
ML1_B1	3.9099	3.9910	4.3616	3.2181	4.0818	4.4899
ML1_B2	4.6795	3.9445	4.7210	3.3122	3.4049	5.7253
ML1_C1	4.1918	3.7658	4.2045	3.2122	4.0085	4.9211
ML1_C2	4.5634	3.9603	4.9158	3.4171	4.0805	5.5960
ML1_D1	4.5996	4.1427	4.4164	3.1150	4.1201	5.8382
ML1_D2	4.0069	4.1201	4.6470	3.2043	3.5809	4.7603
ML2_A1	3.6079	4.4505	5.3479	3.2198	3.5770	4.6483
ML2_A2	4.1064	4.3517	5.8714	3.2316	3.3462	5.7256
ML2_B1	4.3584	3.6833	4.4543	2.5529	3.6019	5.5899
ML2_B2	4.1899	3.8057	4.6516	2.7814	3.8074	5.4445
ML2_C1	4.3308	3.4969	4.2829	2.6674	3.6821	5.4075
ML2_C2	4.3791	3.6341	4.3782	2.7802	3.6159	5.5781
ML2_D1	4.4622	3.2213	4.2093	2.6949	3.6568	5.6691
ML2_D2	4.5359	3.3123	4.3125	2.8560	3.7597	5.7944
ML3_A1	5.3217	3.5044	4.4227	2.8218	3.7313	6.5866
ML3_A2	5.3270	3.6272	4.4476	2.8126	3.8194	6.6159
ML3_B1	5.1585	3.6485	4.4746	2.8084	3.9274	6.2646
ML3_B2	5.1829	3.5298	4.2765	2.7627	3.9186	6.2944
ML3_C1	5.4264	3.0860	3.8613	2.7211	4.3671	6.3536
ML3_C2	5.5131	3.0624	3.7922	3.7785	4.3302	6.3282
ML3_D1	4.9218	3.4549	4.1444	3.7888	4.1904	5.9970
ML3_D2	4.9244	3.6796	4.1737	3.6831	4.1761	6.0177
ML4_A1	4.6143	3.6754	4.4686	3.7045	4.0291	5.9709
ML4_A2	4.6364	3.7587	4.4994	4.0088	4.0542	6.0288
ML4_B1	4.4953	3.8059	4.5887	4.0463	3.9296	5.7684
ML4_B2	4.5075	3.7875	4.3999	3.5205	3.9331	5.7754
ML4_C1	4.8439	3.6920	4.5691	3.5183	4.2057	6.1999
ML4_C2	4.7799	3.6748	4.3843	3.0187	4.1079	6.1587
ML4_D1	4.0863	3.9481	4.7295	3.0105	3.8033	5.6763
ML4_D2	4.0856	3.8562	4.6249	2.9577	3.7789	5.6754
ML5_A1	4.9440	4.1099	4.8591	2.9536	4.4201	6.3690
ML5_A2	4.2550	4.2924	5.1924	3.1134	3.9385	5.4718
ML5_B1	4.8823	4.1053	4.7472	2.9863	4.3641	6.2700
ML5_B2	4.6964	4.0703	4.6683	2.4743	4.1102	5.7406

ML5_C1	4.5964	3.9698	4.6590	2.4392	4.0475	5.7365
ML5_C2	4.9155	4.0079	5.0713	3.3577	4.3426	6.2949
ML5_D1	4.3831	4.0897	4.4983	3.2449	3.8379	5.2637
ML5_D2	4.5719	4.0461	4.5263	3.3860	3.9798	5.5828
ML6_A1	4.8598	4.1142	4.8007	3.4164	4.2819	6.2292
ML6_A2	4.8553	4.1048	4.7276	3.3200	4.2966	6.0666
ML6_B1	4.7643	4.1214	4.6572	3.3837	4.2473	6.1122
ML6_B2	5.3495	4.0570	4.8438	3.3574	4.7428	7.0419
ML6_C1	4.3514	4.0629	4.4117	3.3676	3.7834	5.2669
ML6_C2	4.3638	4.0815	4.2888	3.3378	3.7866	5.2245
ML6_D1	4.7909	4.0659	4.6421	3.4978	4.1399	5.8112
ML6_D2	4.1382	4.2031	4.5489	3.3194	3.8131	5.3569
ML7_A1	5.3010	3.7053	4.3129	3.5038	4.6758	6.3710
ML7_A2	5.6668	3.4785	4.2125	3.3032	4.7603	6.4193
ML7_B1	5.7582	3.5221	4.0722	3.3522	4.7739	6.5637
ML7_B2	6.0788	3.5408	4.3762	3.5431	5.0709	6.9150
ML7_C1	5.6410	3.3754	3.8773	2.9392	4.6267	6.3140
ML7_C2	5.7825	3.3928	3.9134	3.9962	4.7634	6.5244
ML7_D1	5.9393	3.3473	3.6318	4.3344	4.8081	6.6103
ML7_D2	5.1533	3.7570	3.9625	4.3058	4.3141	5.7552
ML8_A1	4.4199	3.7654	4.1676	4.5722	3.7003	4.9145
ML8_A2	5.4730	3.3022	4.3049	4.2396	4.4860	6.5337
ML8_B1	4.8782	3.9090	4.5291	4.3576	4.2269	5.9931
ML8_B2	5.0791	3.5441	4.2196	4.4679	4.3148	6.0406
ML8_C1	4.5028	3.9892	4.3682	4.0571	4.2359	5.4280
ML8_C2	4.9251	3.8236	4.3840	3.6884	4.3773	5.8893
ML8_D1	5.0112	3.5685	4.3147	3.7426	3.9147	5.9515
ML8_D2	5.2054	3.4686	4.3522	3.4154	4.2283	6.2969
ML9_A1	4.9466	3.7826	4.3170	3.6921	4.2783	5.8863
ML9_A2	5.3509	3.8963	4.4138	3.3414	4.5574	6.3060
ML9_B1	5.0453	3.5781	4.1101	3.5925	4.3091	5.9429
ML9_B2	4.9650	3.7094	4.2208	3.6323	4.2519	5.7687
ML9_C1	5.4495	3.8037	4.3441	3.6623	4.5871	6.4616
ML9_C2	5.6555	3.5192	4.2714	3.7186	4.8001	6.8587
ML9_D1	5.0706	3.8177	4.1522	3.8983	4.4335	6.1917
ML9_D2	5.3374	3.6968	4.2337	3.8479	4.6405	6.5359
ML10_A1	4.6341	3.7476	4.3360	3.8033	4.0748	5.9698
ML10_A2	4.3161	3.8022	4.4815	3.8113	3.7671	5.4961
ML10_B1	4.8002	3.7443	4.4411	3.8857	4.2190	6.0763
ML10_B2	4.9514	3.6435	4.4946	3.8484	4.2305	6.1649
ML10_C1	4.4757	4.1182	4.4398	3.6346	4.0802	5.7610
ML10_C2	4.8805	3.4987	4.0501	3.7117	4.1430	6.1572
ML10_D1	4.0956	3.9863	4.4725	3.0962	3.6050	4.9373
ML10_D2	4.5609	3.7046	4.0329	2.9990	3.9438	5.5374

ML11_A1	4.4131	4.1366	4.7329	3.3323	3.8612	5.5753
ML11_A2	4.7568	4.0216	5.0623	3.3857	4.1611	6.0171
ML11_B1	4.8487	4.1034	4.4987	3.1506	4.4074	6.3920
ML11_B2	4.1678	4.0599	5.1670	3.2641	3.8661	5.3115
ML11_C1	4.5418	4.0603	4.5945	3.1484	4.0370	5.8214
ML11_C2	4.5615	3.9508	5.0417	3.3076	4.1071	5.9090
ML11_D1	4.1173	4.2932	4.5825	3.1128	3.7774	5.5483
ML11_D2	4.6240	3.7874	4.4396	3.3632	3.9892	5.8718
ML12_A1	5.0246	4.0462	4.2492	3.1324	4.4276	6.3753
ML12_A2	4.9446	4.0134	4.5632	3.2254	4.2786	6.0828
ML12_B1	4.7631	3.6830	4.2289	3.0936	4.1378	5.8699
ML12_B2	5.0406	3.5069	4.4860	3.1176	4.3398	6.4146
ML12_C1	4.8887	3.8947	4.4241	2.6964	4.2601	6.0070
ML12_C2	4.5692	4.0420	4.3771	3.0384	4.1049	5.7119
ML12_D1	4.1503	3.6639	4.4513	3.2602	4.1428	4.7363
ML12_D2	4.1434	3.6059	4.1384	3.3700	3.5965	4.7852
ML13_A1	4.9698	3.6141	4.2020	3.2549	3.5416	6.0546
ML13_A2	4.2338	3.7051	4.4586	3.1549	3.6971	4.9708
ML13_B1	5.1480	3.6381	4.2414	3.3823	4.4158	6.3746
ML13_B2	4.3870	3.7614	4.3936	3.3623	3.8079	5.2113
ML13_C1	4.7566	3.5740	4.0008	3.2734	4.1200	5.8007
ML13_C2	5.4154	3.4777	3.7663	3.3785	4.4653	6.3144
ML13_D1	5.1529	3.4327	3.9464	3.3441	4.3260	6.0784
ML13_D2	5.1399	3.5944	4.0925	3.4341	4.4072	6.1185
ML14_A1	4.4285	4.2118	4.9492	3.4181	3.9158	5.6961
ML14_A2	4.5323	4.1140	4.8861	3.3713	3.6675	5.6608
ML14_B1	4.4199	4.2850	4.9325	3.3653	3.8634	5.6200
ML14_B2	4.5355	3.9550	4.6078	3.3421	3.9107	5.5313
ML14_C1	4.2807	4.1250	4.7518	3.7143	3.8077	5.4618
ML14_C2	4.1471	4.2790	4.7692	3.5816	3.0742	5.2828
ML14_D1	4.1538	4.2977	4.8733	3.6626	3.7997	5.2483
ML14_D2	4.3653	4.0572	4.5627	3.1683	3.9340	5.2273
ML15_A1	4.4190	4.2535	4.7362	3.0803	3.9230	5.5163
ML15_A2	4.3966	4.1521	4.6032	3.1203	4.7149	5.6008
ML15_B1	4.5242	4.1646	4.3012	3.2596	4.0321	5.7524
ML15_B2	4.4475	4.2363	5.1627	3.3759	4.0441	5.7351
ML15_C1	4.5561	3.8186	4.4720	3.3122	3.9318	5.6198
ML15_C2	4.6265	3.8373	4.3746	3.1392	3.9376	5.6746
ML15_D1	4.7712	3.9553	4.3168	3.3247	4.1094	5.8616
ML15_D2	4.8253	4.0487	4.5205	3.1276	4.7830	5.8616

Anexo 7. Análisis estadístico

7.1. Análisis de medias: modelos quimiométricos- proteína

Método	Nº	Media	Desviación estándar	SE de la media
KJELDAHL	15	2.9491	0.1826	0.04716
CASPIR_01	15	3.0690	0.5060	0.13066
CASPIR_02	15	3.0102	0.3856	0.09956
CASPIR_03	15	4.3880	0.9330	0.24088
CASPIR_04	15	3.4840	0.9440	0.24372
CASTQA_05	15	2.9110	0.4080	0.10529
CASTQA_06	15	2.3779	0.3340	0.08624

Análisis de la varianza

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrada	Valor F	Prob>F
Modelo	6	35.4153	5.9026	16.6785	3.5902E-13
Error	98	34.6817	0.3539		
Total	104	70.097			

Tukey test modelos quimiométricos-proteína

Método	Media	Grupos
CAS_PIR-03	4.3880	A
CAS_PIR-04	3.4840	B
CAS_PIR-01	3.0690	B
CAS_PIR-02	3.0102	B C
KJELDAHL	2.9491	B C
CAS_TQA-05	2.9110	B C
CAS_TQA-06	2.3779	C

7.2. Análisis de medias: modelos quimiométricos- grasa

Método	N°	Media	Desviación estándar	SE de la media
GERBER	15	3.0800	0.3385	0.0874
GCRE_PIR-01	15	4.1190	1.6914	0.4367
GMA_PIR-02	15	2.5910	0.7515	0.1940
GOLE_PIR-03	15	4.4572	1.6611	0.4289
GOLE_PIR-04	15	1.6542	0.415	0.1071
GOLE_TQA-05	15	3.4630	0.597	0.1542
GMA_TQA-06	15	2.0538	0.655	0.1691
GMA_TQA-07	15	4.380	0.557	0.1437

Análisis de la varianza

	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Media cuadrada	Valor F	Prob>F
Modelo	7	119.5716	17.0817	18.0582	6.8636E-16
Error	112	105.9429	0.9459		
Total	119	225.5146			

Tukey test modelos quimiométricos-grasa

Método	Media	Grupos			
GOLE_PIR-03	4.457	A			
GMA_TQA-07	4.380	A			
GCRE_PIR-01	4.119	A	B		
GOLE_TQA-05	3.463	A	B	C	
GERBER	3.080		B	C	D
GMA_PIR-02	2.591			C	D E
GMA_TQA-06	2.054				D E
GOLE_PIR-04	1.165				E

7.3. Análisis de medias: modelos quimiométricos- lactosa

Método	N°	Media	Desviación estándar	SE de la media
POLARÍMETRO	15	4.7473	0.5777	0.1492
LAC_PIR-01	15	4.7441	0.3841	0.0992
LAC_PIR-02	15	3.8328	0.2263	0.0584
LAC_PIR-03	15	4.4925	0.2214	0.0592
LAC_PIR04	15	3.3638	0.3061	0.0790
LAC_TQA-05	15	4.0989	0.2615	0.0657
LAC_TQA-06	15	5.8458	0.3026	0.0781

Análisis de la varianza

	Grados de libertad	SC ajustado Suma de cuadrados	MC ajustado Media cuadrada	Valor F	Prob>F
Modelo	6	57.1287	9.5215	79.3181	3.3933E-35
Error	97	11.6440	0.1200		
Total	103	68.7728			

Tukey test modelos quimiométricos-lactosa

Método	Media	Grupos
LACTQA_06	5.8458	A
POLARÍMETRO	4.7473	B
LAC_PIR-01	4.7441	B
LAC_PIR-03	4.4925	B
LAC_TQA-05	4.0989	C
LAC_PIR-02	3.8328	C
LAC_PIR-04	3.3638	D