

KWALITEITSONDERZOEK

Mogelijkheden van nabij-infraroodapparatuur (NIR) bij de kwaliteitsbepaling van suikerbieten

Projectleider: A.W.M. Huijbregts

1. Inleiding

Met nabij-infraroodapparatuur (NIR) kunnen gehalten van met name organische verbindingen en water worden bepaald. De meting is gebaseerd op de bepaling van reflectie of transmissie of een combinatie van beide (transflectie) van nabij-infraroodlicht door het te onderzoeken product.

Met behulp van een aantal monsters, waarvan de gehalten van de te bepalen componenten bekend zijn, worden via multiple-regressie-analyses calibratielijnen opgesteld. Aan de hand van deze calibratielijnen worden via het nabij-infraroodspectrum van onbekende monsters rechtstreeks de gehalten voor de betreffende componenten berekend. Voor betrouwbare metingen dienen hierbij de gehalten van de te meten componenten voldoende hoog te zijn. Afhankelijk van de te bepalen component en het monstermateriaal is de ondergrens 0,1-1%.

Het onderzoek naar de toepasbaarheid van NIR bij de kwaliteitsbepaling van suikerbieten heeft aangetoond dat met de apparatuur bepaling van het suiker-, drogestof- en merggehalte in bietenbrij mogelijk is. De huidige toepassing van de NIR-apparatuur is echter niet geschikt voor de kwaliteitsbepaling in het tarreerlokaal, omdat WIN niet betrouwbaar genoeg kan worden bepaald. In het buitenland vindt onderzoek plaats naar de mogelijkheid van perssapanalyses met NIR voor de suikerbepaling als onderdeel van een geavanceerd tarreersysteem.

Nagegaan is of analyse van perssap met de NIR-apparatuur mogelijkheden biedt.

2. Werkwijze

Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van bietenbrij afkomstig van bietenmonsters van diverse proefvelden. Perssap is verkregen door circa 30 gram brij in stroken van bandfilterpapier (Macherie-Nagel MN 672/85) te

doen en vervolgens uit te persen met een citruspers. Vervolgens is het perssap geanalyseerd met drie verschillende NIR-systemen:

- LTI Quantum 1200 Analyser
De apparatuur is voorzien van een speciale sensor met optische vezels, zodat op eenvoudige wijze perssap in cupjes kan worden gemeten. De constructie van de sensor is zodanig dat, naast het gereflecteerde licht, ook licht wordt gemeten dat door de vloeistof gaat en via een spiegeltje wordt teruggekaatst (transmissie).
- Bran+Luebbe InfraAlyzer 500
Er is gebruik gemaakt van een monstercup, waarbij het door de vloeistof vallende licht via diffuse reflectie op een goudlaag wordt teruggekaatst en gemeten (transflectie).
- Foss NIRSystems 6500
Eveneens voorzien van een monstercup met goudlaag voor transflectiemeting.

Van een zelfde set monsters zijn calibraties gemaakt voor het suikergehalte, α -aminostikstofgehalte en de WIN. Vervolgens is een tweede set monsters gebruikt voor de validaties.

3. Resultaten

In tabel 53 is een overzicht gegeven van enkele technische gegevens van de verschillende apparatuur. Bij de InfraAlyzer 500 vindt bij iedere golflengte intern een referentiemeting plaats. Tijdens de meting van ieder monster wordt dus tevens een referentiespectrum opgenomen. Bij NIRSystems is zowel gedemineraliseerd water als een keramisch plaatje als referentie gebruikt. Het keramisch plaatje bleek het best te voldoen. Bij de calibratie en validatie is dan ook gebruik gemaakt van de gegevens met het keramisch plaatje als referentie.

In tabel 54 staan de calibratieresultaten vermeld.

Tabel 53. Technische gegevens en instellingen van de NIR-apparaten.

	LTI Quantum 1200	B+L InfraAlyzer 500	Foss NIRSystems 6500
spectraal bereik (nm)	1200 - 2400	1100 - 2500	400 - 2500
spectrale resolutie (nm)	1	2	2
scansnelheid (scans/min.)	300	1	108
aantal scans per monster	3 x 20	3 x 1	3 x 12
meting van het monster	optische vezel	monstercup	monstercup
weglengte (mm)	2	0,2	0,2
meetmethode	transmissie	transflectie	transflectie
referentiemeting	water	intern	water/keramisch

Tabel 54. Calibratiegegevens voor suiker, α -aminostikstof en WIN bij de drie NIR-apparaten.

	LTI Quantum 1200	B+L InfraAlyzer 500	Foss NIRSystems 6500
suiker			
aantal scans	189	171	159
bereik (%)	13,90 - 18,87	13,90 - 18,87	14,2 - 18,79
regressieberekening	PLS***	MLR****	PLS
aantal factoren	15	-	11
aantal golflengten	-	3	-
s.d.* (%)	0,35	0,50	0,23
R ² **	0,93	0,92	0,98
α-aminostikstof			
aantal scans	189	187	161
bereik (mmol/kg)	5,0 - 47,2	5,0 - 35,5	5,0 - 27,4
regressieberekening	PLS	PLS	PLS
aantal factoren	18	16	12
s.d. (mmol/kg)	2,0	1,8	1,9
R ²	0,94	0,97	0,93
WIN			
aantal scans	189	197	166
bereik	82,4 - 92,1	82,4 - 92,1	82,4 - 92,1
regressieberekening	PLS	MLR	PLS
aantal factoren	18	-	12
aantal golflengten	-	3	-
s.d.	0,6	1,5	0,85
R ²	0,95	0,83	0,87

* s.d. = standaardafwijking van het verschil tussen NIR- en referentiewaarde.

** R² = meervoudige determinatiecoëfficiënt.

*** PLS = partial least squares regression.

**** MLR = multiple linear regression.

De oorspronkelijke set bevatte 66 monsters, die op ieder apparaat driemaal zijn gescand, in totaal dus 198 scans. Om diverse redenen zijn tijdens de calibratie scans verwijderd, om voor ieder apparaat afzonderlijk tot een zo goed mogelijke calibratieset te komen. Voor suiker en WIN is bij de InfraAlyzer 500 uitgegaan van multiple lineaire regressie (MLR) bij drie golflengten (suiker: 1892, 2236 en 2284 nm en WIN: 1780, 2240 en 2304 nm). In alle overige gevallen zijn de regressieberekeningen uitgevoerd met PLS (partial least squares

regression).

De calibratieresultaten voor suiker vallen tegen. Alleen bij Foss is een aanvaardbare standaardafwijking verkregen. Hierbij zijn echter relatief veel scans uit de calibratieset verwijderd. De calibraties voor α -aminostikstof en WIN zijn wel aanzienlijk beter dan die in voorgaande jaren met de NIR-analyses van brij met de Quantum 1200 werden verkregen.

In tabel 55 zijn de resultaten van de validatieset weergegeven.

Tabel 55. Validatiegegevens voor suiker, α -aminostikstof en WIN bij de drie NIR-apparaten.

	LTI Quantum 1200	B+L InfraAlyzer 500	Foss NIRSystems 6500
suiker			
aantal scans	45	45	45
bereik (%)	13,94 - 17,89	13,94 - 17,89	13,94 - 17,89
s.e.p.* (%)	0,92	0,14	0,23
bias (%)	+0,022	+0,023	-0,04
R ² **	0,46	0,99	0,95
α-aminostikstof			
aantal scans	45	45	45
bereik (mmol/kg)	5,9 - 21,1	5,9 - 21,1	5,9 - 21,1
s.e.p. (mmol/kg)	6,3	2,4	1,6
bias (mmol/kg)	-6,98	-1,6	0,9
s.e.p. na biascorrectie	-	1,7	1,3
R ²	0,27	0,92	0,95
WIN			
aantal scans	45	45	45
bereik	86,3 - 91,5	86,3 - 91,5	86,3 - 91,5
s.e.p.	1,7	2,3	0,9
bias	-0,38	2,1	-0,5
s.e.p. na biascorrectie	-	1,1	0,8
R ²	0,19	0,68	0,72

* s.e.p. = standaardafwijking van het verschil tussen de referentiewaarde en de voorspelde waarde met NIR.

** R² = meervoudige determinatiecoëfficiënt.

Uit de validatie blijkt dat met de Quantum 1200 op basis van de opgestelde calibratielijnen geen betrouwbare voorspellingen voor suiker, α -aminostikstof en WIN mogelijk zijn. Een van de oorzaken is waarschijnlijk vervuiling van het spiegeltje aan het einde van de optische vezel. Ook is het moeilijk om luchtbelletjes in het meetgedeelte te vermijden. Zowel met de apparatuur van Bran+Luebbe als van Foss lijkt het mogelijk om te komen tot redelijk betrouwbare voorspellingen. De validatieset is echter uiterst beperkt, slechts vijftien monsters, die in drievoud zijn gescand. Wellicht is het noodzakelijk om onder beter geconditioneerde omstandigheden te werken.

Temperatuurverschillen bij de metingen kunnen leiden tot afwijkingen met als gevolg een hogere s.e.p. Ook kan dit mede de oorzaak zijn van de aanzienlijke bias

bij α -aminostikstof en WIN.

4. Conclusies

Op basis van het onderzoek gedurende de afgelopen jaren kan worden geconcludeerd dat NIRS toepasbaar is voor de bepaling van droge stof, suiker en merg in de brij. Met de huidige apparatuur is het echter niet mogelijk om α -aminostikstof en WIN betrouwbaar in brij te bepalen. Het onderzoek in 1999 toont aan dat dit wellicht wel mogelijk is in perssap. De voordelen van deze toepassing hangen echter nauw samen met het onderzoek naar toepassingsmogelijkheden van geavanceerde analyseapparatuur bij de kwaliteitsbepaling van suikerbieten, dat in 2000 onder project 15-07 wordt gestart. Als blijkt dat NIRS-toepassing hierbij wenselijk is, zal het onderzoek onder project 15-07 worden voortgezet.