

Afd. Algemene Chemie 1983-09-15
RAPPORT 83.66 Pr.nr. 505.6030
Onderwerp: Het toepasbaar maken van NIR
 voor het bepalen van het ge-
 halte gras- en/of luzernemeel
 in gedenatureerde melkpoeder.
Bijlagen: 1.
Voorgaande verslagen: 82.37, 82.91, 83.31.

Verzendlijst: directeur, sektorhoofd (2x), direktie VKA, afd. Algemene
 Chemie (4x), afd. Normalisatie (Humme), Projektbeheer,
 Projektleider.

Projekt: Ontwikkeling methoden van onderzoek voor melk- en zuivel-
produkten met behulp van NIR

Onderwerp: Het toepasbaar maken van NIR voor het bepalen van het ge-
halte gras- en/of luzernemeel in gedenatureerde melkpoeder

Bijlagen: 1.

Voorgaande verslagen: 82.37, dd. 1982-04-23

82.91, dd. 1982-10-07 (zuivelzicht 75 (1983) 210)

83.31, dd. 1983-02-18 (zuivelzicht 75 (1983) 547)

83.65, dd. 1983-09-15

Samenvatting:

In het kader van EEG-regeling 1725/79 wordt melkpoeder gedenatureerd met een bepaalde hoeveelheid gras- en/of luzernemeel. Het RIKILT controleert of het denaturatiemiddel aan de gestelde eisen voldoet en of een afhankelijk van de denaturatieformule minimale hoeveelheid gras- en/of luzernemeel is toegevoegd aan de te denatureren melkpoeder.

Omdat enerzijds de referentiemethode voor de bepaling van het gehalte gras- en/of luzernemeel onnauwkeurig is en anderzijds gras- en/of luzernemeel een storende invloed kan hebben bij het vaststellen van de samenstelling van gedenatureerde melkpoeder met behulp van NIR zijn de mogelijkheden onderzocht om met behulp van NIR het gehalte aan gras- en/of luzernemeel in melkpoeder te bepalen. Voor de calibratie zijn 150 monsters magere melkpoeder en karnemelkpoeder gedenatureerd met evenzoveel monsters gras- en/of luzernemeel. Vanwege het niet lineaire karakter van de ijklijn zijn twee "deel" calibraties berekend.

Conclusie:

De gehaltebepaling van gras- en/of luzernemeel in melkpoeder met behulp van NIR is onnauwkeurig, hetgeen veroorzaakt wordt door de heterogeniteit van de monsters en de verontreinigingen in het gras- en/of luzernemeel.

Voor "screenings" doeleinden en voor de identiteitsvaststelling van eindprodukten is de methode echter bruikbaar (zie verslag 83.65, 1983-09-15).

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn 

Medewerkers/Samenstellers: E.A.M. Boers, R. Frankhuizen 

Projektleider: R. Frankhuizen 

Inleiding

In het kader van EEG-regeling 1725/79 wordt magere melkpoeder en/of karnemelkpoeder gedensureerd met een bepaalde hoeveelheid gras- en/of luzernemeel. De toeslag wordt uitbetaald indien is aangetoond dat denaturatie conform de verordening is geschied. Zowel kwantitatief als kwalitatief worden aan het gras- en/of luzernemeel eisen gesteld, te weten:

- a) afhankelijk van de gebruikte denaturatieformule moet een minimale hoeveelheid gras- en/of luzernemeel van een bepaalde fijnheid worden toegevoegd aan het te denatureren melkpoeder
- b) het gras- en/of luzernemeel moet uitsluitend bestaan uit grasmeel, luzernemeel, hooimeel of mengsels hiervan.

De identiteit en de aanwezigheid van vreemde bestanddelen wordt gecontroleerd door middel van macroscopisch en/of microscopisch onderzoek. De fijnheid wordt vastgesteld door middel van een zeefanalyse, waarbij de doorval wordt berekend uit het restant dat op de zeef achter blijft.

Het gehalte gras- en/of luzernemeel in de melkpoeder wordt vastgesteld volgens het volgende principe:

een bepaalde hoeveelheid gedensureerd melkpoeder wordt opgelost in warm water, na oplossen wordt ammonia of Na-citraat oplossing toegevoegd om de eiwitten op te lossen. Vervolgens wordt gecentrifugeerd en het supernatant afgeheveld. Na enkele malen uitwassen van het residu wordt deze met behulp van alcohol overgebracht in een schaalte en wordt na afdampen het percentage gras- en/of luzernemeel door weging vastgesteld.

De aanwezigheid van sediment in de melkpoeder, vreemde bestanddelen in het gras- en/of luzernemeel (b.v. bietenzaadafvallen, afvallen van granen, tapioka etc.) alsook het in oplossing gaan van een gedeelte van het gras- of luzernemeel maken de bepaling onnauwkeurig.

Mede om bovengenoemde redenen zijn de mogelijkheden onderzocht om met behulp van NIR-spectroscopie het gehalte aan gras- en/of luzernemeel in melkpoeder te bepalen.

2. Materiaal en methoden

2.1 Materiaal

Voor de calibraties zijn 150 monsters magere melkpoeder, zoete-, zure- en geneutraliseerde karnemelkpoeders gebruikt, bereid volgens zowel het verstuvingsprocedé als het walsenprocedé, afkomstig uit de belangrijkste melkpoeder producerende EEG landen uit de periode januari 1982 t/m januari 1983.

De gras- en luzernemeelmonsters (eveneens 150) zijn hoofdzakelijk afkomstig uit de provincie Friesland, en wel uit de periode januari 1982 t/m januari 1983.

2.2 Methoden

De monsters zijn door weging volgens schema (zie figuren 2 en 4) samengesteld en in duplo "ingelezen". Het gras- of luzernemeelgehalte is in de computer gebracht als een "As is" basis.

2.3 Apparatuur

De NIR apparatuur gebruikt bij dit onderzoek bestond uit een Technicon Infra Alyzer 400 (IA-400) met 19 filters, gekoppeld aan een Hewlett Packard 85 (32 K Bytes) programmeerbare calculator.

3. Resultaten

Het bleek niet mogelijk - vanwege het niet lineaire karakter van de ijklijn - één betrouwbare calibratie te berekenen. Er zijn daarom twee "deel"calibraties berekend te weten één van 0-4,5% en één van 4,7-9,0%.

Vanwege de grote variatie van zowel de voor de calibraties gebruikte melkpoeders alsook van de gras- en luzernemelen is het aantal filters welke bij de calibratieprocedure significante informatie gaven groot (14 en 15).

Voor de calibratie met toegevoegde hoeveelheden gras- en/of luzernemeel van 0,5 tot 4,5% werd een multiple correlatiecoëfficiënt berekend van 0,89 (= R) met daarbij een standaardafwijking van het verschil van 0,65% (figuren 1 en 2).

Figuur 1. De lineariteit tussen grasmeel
voorspeld door NIR en het ware
grasmeelgehalte(range 0.5-4.5%)

Figuur 2.

Frequentieverdeling van
monsters grasmeel(range

Voor de calibratie met toegevoegde hoeveelheden gras- en/of luzerne-
meel van 4,7 tot 9,0% werd eveneens multiple correlatiecoëfficiënt
berekend van 0,89 (=R) met daarbij een standaardafwijking van het
verschil van 0,62% (figuren 3 en 4).

Figuur 3. De lineariteit tussen grasmeel
voorspeld door NIR en het ware
grasmeelgehalte(range 4.7-9.0%)

Figuur 4. Frequentieverdeling van calibratie-
monsters grasmeel(range 4.7-9.0%)

4. Discussie

Het leidt geen twijfel dat de grote standaardafwijkingen van het verschil en de niet zo'n hoge multiple correlatiecoëfficiënten veroorzaakt worden door de verschillen in structuur en samenstelling van de voor de calibratie gebruikte gras- en luzernemelen. Vooral de aanwezigheid van vreemde bestanddelen zoals bietenzaadafvallen, graanafvallen, zonnebloemschroot en tapioka beïnvloeden de meting en maken deze onnauwkeurig. Ook de heterogeniteit van gedenatureerde melkpoeders beïnvloeden de meting.

Ondanks deze bezwaren vinden wij dat voor "screenings" doeleinden de calibraties toegepast kunnen worden en wel om de volgende redenen:

- De referentiemethode is maar weinig nauwkeuriger.
- Er behoeft alleen nagegaan te worden of er een bepaalde minimale hoeveelheid gras- en/of luzernemeel toegevoegd is.
- Met behulp van de calibraties kan snel en eenvoudig nagegaan worden of het gedenatureerde eindprodukt alleen bestaat uit de grondstof + denaturatiemiddel (zie verslag 83.65, 1983-09-15).

5. Conclusie

De gehaltebepaling van gras- en/of luzernemeel in melkpoeder met behulp van NIR is onnauwkeurig, hetgeen o.a. veroorzaakt wordt door de heterogeniteit van de monsters en de verontreinigingen in het gras- en/of luzernemeel.

Voor "screenings" doeleinden en identiteitsvaststelling van eindprodukten is de methode echter bruikbaar.

De nauwkeurigheid van de gehaltebepaling wordt sterk verbeterd door resultaat van een viertal metingen te middelen.

Bijlage 1

F-waarden voor het vaststellen van het gehalte gras- en/of luzernemeel in melkpoeder (tabel 1 voor gehalte gras- en/of luzernemeel van 0-4,5% en Tabel 2 voor gehalte gras- en/of luzernemeel van 4,7-9,0%).

Tabel 1

COEFFICIENT	VALUE	T-TEST
BIAS F00	3.025	3.64
FILTER F04	-293.260	3.50
FILTER F05	1051.000	7.70
FILTER F06	491.410	2.71
FILTER F07	-790.990	3.15
FILTER F09	-2100.300	11.17
FILTER F10	746.740	4.87
FILTER F12	-3959.500	7.17
FILTER F13	9885.500	8.90
FILTER F14	1092.100	9.67
FILTER F15	-7987.400	11.31
FILTER F16	-80.188	6.26
FILTER F17	-3802.400	6.31
FILTER F18	5403.700	10.61
FILTER F20	396.140	3.24

Tabel 2

COEFFICIENT	VALUE	T-TEST
BIAS F00	6.974	6.40
FILTER F03	972.190	6.99
FILTER F04	-1278.100	8.16
FILTER F05	248.970	2.24
FILTER F07	1339.800	6.96
FILTER F08	-3804.300	4.62
FILTER F09	552.920	2.68
FILTER F10	2584.900	3.60
FILTER F12	-2257.300	5.28
FILTER F13	8674.800	10.58
FILTER F14	-424.110	2.57
FILTER F15	-8695.000	9.71
FILTER F16	-92.748	6.92
FILTER F18	3146.800	7.04
FILTER F19	-211.750	4.01
FILTER F20	-753.940	8.36