

Afdeling Algemene Chemie Datum: 1984-09-19
RAPPORT 84.89 Pr.nr. 505.6060

Onderwerp: De bepaling van het ruwe celstof-
gehalte in bepaalde diervoeders
met behulp van NIRA.

Bijlagen: 2.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, sektorhoofd, afdeling Algemene
Chemie (4x), afdeling Normalisatie (Humme), Projektbeheer,
projektleider, circulatie, Van de Worp, direktie VZ de
heer ir T. van Ingen.

Afdeling Algemene Chemie

Datum: 1984-09-19

RAPPORT 84.89

Pr.nr. 505.6060

Projekt: Ontwikkeling methoden van onderzoek voor voedings- en voeder-
middelen met behulp van NIRA.

Onderwerp: De bepaling van het ruw celstofgehalte in bepaalde diervoed-
ders met behulp van NIRA.

Bijlagen: 2.

Doel:

Nagaan of diervoeders, bemonsterd in het kader van EEG-regeling 368/77
no. 6/84 bijlage III, met behulp van NIRA gescreend kunnen worden op
hun ruwe celstofgehalte.

Samenvatting:

Met behulp van 120 calibratiemonsters werd het verband vastgesteld
tussen de met de referentiemethode bepaalde ruwe celstofgehalten en de
bij de gekozen golflengten gemeten absorpties.

Hieruit werd een multiple correlatiecoëfficiënt berekend tussen voor-
spelde en referentiewaarde van 0,93 met daarbij een standaardafwij-
king van de verschillen van 0,43%. De calibratie werd getest met 30
onbekende monsters.

Conclusie:

NIRA kan met voldoende betrouwbaarheid ingezet worden om monsters
diervoeder, bemonsterd in het kader van EEG-regeling 368/77, no. 6/84
bijlage III, te screenen op hun celstofgehalte.

Verantwoordelijk: drs N.G. van der Veen 

Medewerkers/samenstellers: R.G. Coors, R. Frankhuizen

Projectleider: R. Frankhuizen 

1. Inleiding

In het kader van EEG-regeling 368/77: "Denaturering door rechtstreekse bijmenging in diervoeders", controleert het RIKILT de diervoeders o.a. op het gehalte aan ruwe celstof.

Dit gebeurt gewoonlijk met behulp van de Fibertec-methode, die overeenkomt met de NEN-methode en afgeleid is van de EEG-methode.

Hoewel de Fibertec-methode - door gedeeltelijke automatisering - aanzienlijk sneller is dan de NEN of EEG-methode, blijft de bepaling tijdrovend.

Omdat enerzijds de methode tijdrovend is en anderzijds alleen gecontroleerd dient te worden of een bepaalde minimale hoeveelheid ruwe celstof aanwezig is, zijn de mogelijkheden onderzocht om met behulp van NIR het ruwe celstofgehalte in deze diervoeders te bepalen.

2. Materiaal, methoden en apparatuur

2.1 Materiaal

Voor de calibratie van de NIR-apparatuur werden 120 monsters diervoeder onderzocht in het kader van de EEG-regeling 368/77, 443/77 en 1844/77 (zie bijlage III, behorende bij mededeling melkpoeder no. 6/84). Dit gebeurde over de maanden januari, februari en juni t/m augustus 1983 en januari en februari 1984.

Het bleek zeer moeilijk monsters te vinden met een hoog ruwe celstofgehalte ($> 8,0\%$), waardoor de opbouw van de calibratieset niet ideaal is geworden (zie frequentie verdeling, fig. 3 blz. 1, bijlage 1).

2.2 Methode

Alle monsters werden gemalen met een Peppink molen voorzien van een 1 mm zeef. De gehalten aan ruwe celstof zijn bepaald met de Fibertec-methode. Deze methode komt overeen met de NEN 3327 methode, zij het dat ze geautomatiseerd is. De NEN-methode is weer afgeleid van de EEG-methode nr. L83/24 met als grootste verschil, dat het gebruik van asbest bij de NEN-methode is vervangen door zand.

Voor het grootste gedeelte werden de analyses - volgens de Fibertec-methode - in duplo uitgevoerd, terwijl alle monsters in duplo werden "ingelezen" met behulp van een gesloten cup.

2.3 Apparatuur

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

De calibratie berekening is uitgevoerd met behulp van een "best sets regression program" (upwards regressie).

3. Resultaten

Met behulp van de calibratiemonsters wordt het verband vastgesteld tussen de gevonden gehalten aan ruwe celstof en de bij de - door selectie met behulp van voorwaartse (upwards) meervoudige lineaire regressieberekening - gekozen golflengten gemeten absorpties.

Tussen de ruwe celstofgehalten, bepaald met de referentiemethode en voorspeld met de IA-400 werd een multiple correlatiecoëfficiënt berekend van 0,93 ($= R^2$) met daarbij een standaardafwijking van de verschillen van 0,43%.

8 filters gaven significante informatie waarvan filter 13 (1778 nm) voor Cellulose en Fibre de meest significante. Correctiefilters werden geselecteerd voor eiwit, zetmeel en vocht (zie tabel 1).

Het ruwe celstofgehalte van de monsters varieerde van 4,7 tot 12,5%.

In tabel 2 en bijlage 1 staan de resultaten vermeld van de calibratie.

Tabel 1. Keuze van de geselecteerde golflengten en hun calibratiecoëfficiënten

Filter nummer	Golflengte (nm)	Specifieke respons	Calibratiecoëfficiënten	T-Test
bias			8,205	3,9
6	2230	referentie	422,7	24,4
10	2180	eiwit	-488,5	24,3
11	1982	eiwit	-53,86	7,1
13	1778	Cellulose en Fibre	-1040	32,6
14	2100	zetmeel	186,9	14,2
17	1734	eiwit	534,9	31,9
19	1445	vocht	186,7	12,8
20	1680	referentie	237,1	12,2

T-Test > 4 betekent dat de golflengte (filter) bruikbaar is

T-Test > 10 betekent dat de golflengte (filter) uitstekend bruikbaar is

In het algemeen geldt dat hoe hoger het resultaat van de T-Test is des te specifiek de bijbehorende golflengte (filter) is voor de bepaling van de betreffende component.

Tabel 2. Calibratiegegevens van de IA-400 betreffende het ruwe celstofgehalte in bepaalde diervoeders

N	120
R^2	0,93
S(V)	0,43
aantal filters	8
F-ratio	368
Range	4,7-12,2

3.1 Calibratietest

De calibratie is getest met 30 onbekende monsters. Het ruwe celstofgehalte van de testmonsters varieerde van 4,7 tot 11,6%. Tussen de ruwe celstofgehalten bepaald met de referentiemethode en voorspeld met de IA-400 werd een multiple correlatiecoëfficiënt berekend van 0,98 ($= R^2$) met daarbij een standaardafwijking van de verschillen van 0,31% ($= S(V)$).

De resultaten van de calibratietest staan vermeld in tabel 3 en in bijlage 2, blz. 5.

Tabel 3. Calibratietestgegevens van de IA-400 betreffende het ruwe celstofgehalte in 30 monsters diervoeder

N	30
R^2	0,98
S(V)	0,31
Range	4,7-11,6

4. Discussie

De zowel voor de calibratiemonsters als voor de testmonsters berekende multiple correlatiecoëfficiënten tussen de ruwe celstofgehalten bepaald met de referentiemethode en voorspeld met de IA-400 zijn goed te noemen, respektievelijk 0,93 en 0,98. Voor de calibratieset werd hierbij een standaardafwijking van de verschillen van 0,43% en voor de testset van 0,31% berekend. Hierbij moet echter de nauwkeurigheid van de referentiemethode niet uit het oog worden verloren.

De eisen gesteld aan duplo-verschillen zijn voor monsters tot gehalten van 10% maximaal 0,3% en 0,4% en boven 10% maximaal 3% en 4% relatief voor respectievelijk de EEG-methode en de NEN-methode.

In het geval van diervoeders waarop dit onderzoek betrekking heeft (zie 2.1) komt het nog al eens voor dat in eerste instantie niet aan die eisen wordt voldaan, hetgeen waarschijnlijk door de matrix van de monsters veroorzaakt wordt.

Gesteld moet dan ook worden dat de nauwkeurigheid van NIR in belangrijke mate begrensd wordt door de nauwkeurigheid van de referentiemethode.

Door de calibratieset voldoende groot te kiezen zal de calibratielijns echter steeds meer de juiste situatie weergeven.

Mede gelet op het bovenstaande kan gesteld worden dat door de monsters te screenen met NIR snel en eenvoudig een redelijke schatting verkregen kan worden van het ruwe celstofgehalte. Rekening houdende met de afhankelijk van de samenstelling van de diervoeders - gestelde minimum eisen aan het ruwe celstofgehalte van de diervoeders kan in veel gevallen volstaan worden met deze screening.

Verder onderzoek naar de bruikbaarheid van NIR voor de bepaling van het ruwe celstofgehalte met name met de IA-500 is wenselijk om meer inzicht te krijgen in specifieke golflengten en matrixinvloeden.

5. Conclusie

NIRA kan met voldoende betrouwbaarheid ingezet worden om monsters diervoeders, bemonsters in het kader van EEG-regeling 368/77, no. 6/84 bijlage III, te screenen op hun ruwe celstofgehalte.

Constituent: RUW CELSTOF (%)

Normalizing Filter: None

Filter Selection

6 10 11 13 14 17 19 20

8 Predictor Variables and
233 Records included

MENGVOEDER RUW CELSTOF (%)
Regress'n TAPE #06010 Norm:Log00

MULTIPLE CORRELAT'N (R^2) 0.9292

STANDARD ERROR 0.4417

INDEX SYSTEM ERROR -13.6675

COEFFICIENT	VALUE	T-TEST
BIAS F00	8.205	3.94
FILTER F06	422.733	24.41
FILTER F10	-488.458	24.34
FILTER F11	-53.862	7.13
FILTER F13	-1039.658	32.60
FILTER F14	186.866	14.23
FILTER F17	534.934	31.93
FILTER F19	186.651	12.83
FILTER F20	.237.127	12.17

RESIDUAL STD. DEV. (σ) 0.4340

CORRELATION COEFF. (R) 0.9640

REGRESSION F-RATIO 367.6128

MENGVOEDER RUW CELSTOF (%)
Regress'n TAPE #06010 Norm:Log00
DISTRIBUTION

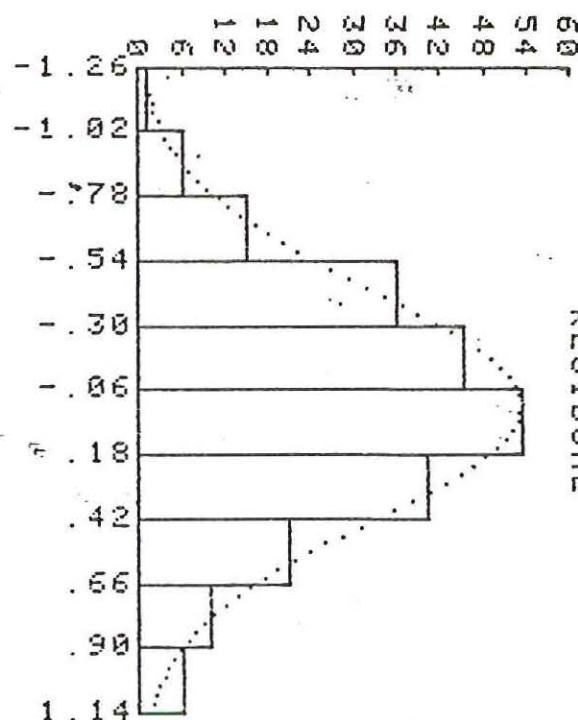
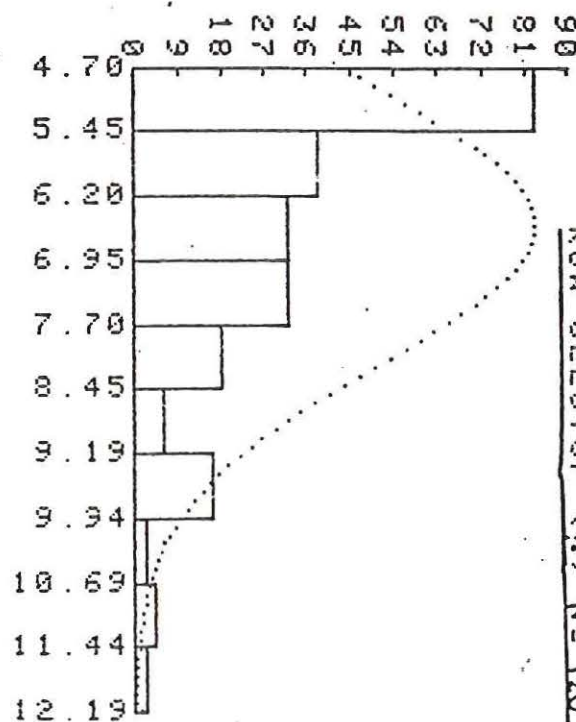


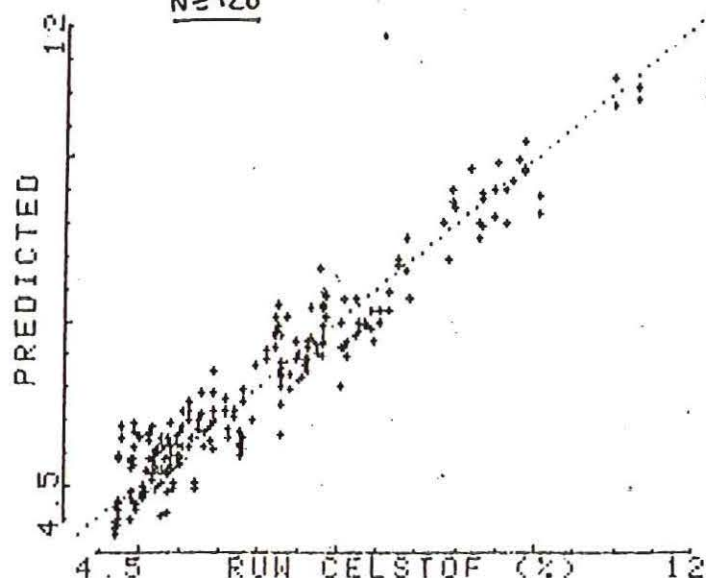
fig. 2. FREQUENTIEVERDELING
VAN DE VERSCHILLEN N=120
RESIDUAL

MENGVOEDER RUW CELSTOF (%)
Regress'n TAPE #06010 Norm:Log00
DISTRIBUTION



RUW CELSTOF (%) N=120

Fig. 4. CORRELATIE DIAGRAM TUSSEN HET RUWE CELSTOF
GEHALTE BEPAALD M.B.V NIR EN DE REF. METHODE
N=120



Steekproef gegevens van 30 onbekende monsters mengvoeder.

% ruwe celstof
volg nr. referentie methode IA-400 verschil ref.methode/IA-400

	X(I)	Y(I)	
1	4.7200	5.1200	0.70
2	5.0900	5.4700	0.38
3	5.2900	5.1700	-0.12
4	5.5500	5.8700	0.32
5	5.8900	5.5700	-0.32
6	5.7600	5.2700	-0.23
7	6.0900	5.6700	-0.42
8	6.1400	5.5700	-0.57
9	6.4300	6.4700	0.04
10	5.8000	5.8700	0.07
11	6.7100	6.6700	-0.04
12	6.9300	7.2700	0.34
13	7.2600	7.0300	-0.19
14	7.3900	7.2700	-0.12
15	6.8300	6.4600	-0.37
16	7.5200	7.3700	-0.15
17	7.1100	6.9200	-0.19
18	7.0700	7.0200	-0.05
19	7.9700	8.0700	0.10
20	7.6400	7.1800	-0.46
21	8.0200	8.1200	0.10
22	9.4900	9.7400	0.25
23	9.3100	9.1900	-0.12
24	9.6500	9.9900	0.34
25	9.6800	9.8200	0.24
26	9.9100	10.2900	0.38
27	10.0400	9.6300	-0.41
28	10.9900	11.3500	0.36
29	11.4900	11.7000	0.21
30	11.5600	11.8400	0.28

ADV: LINEAR REG: CODE 1.
SOURCE/DF SS MS F
TOTAL 29 123.4
REG 1 121.0 121.0 999.9
RESID 28 2.4 0.1
R SQUARE = 0.980

YHAT = -0.352 + 1.045 X

GEMIDDELDE =
0.011667
STAND.DEV =
0.311958

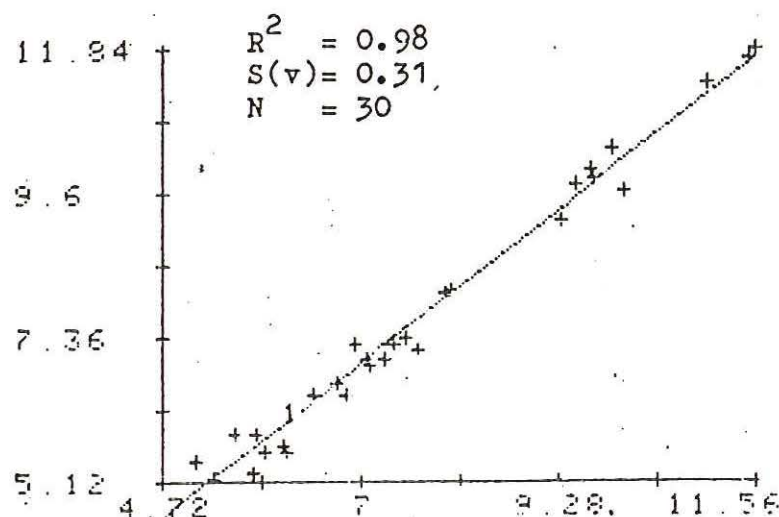


fig 5. De lineariteit tussen ruwe celstof voorspeld door NIR en ruwe celstof