

Project 505.6050

Ontwikkeling methoden van onderzoek voor voedings- en voedermiddelen
met behulp van NIRA

Projectleider: R. Frankhuizen

Rapport 88.66

Oktober 1988

Kennismaking met Nabij Infrarood
Transmissie spectrometers

R. Frankhuizen

Afdeling: Algemene Chemie

Goedgekeurd door: dr H. Herstel

Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouwprodukten (RIKILT)
Bornsesteeg 45, 6708 PD Wageningen
Postbus 230, 6700 AE Wageningen
Telefoon 08370-19110
Telex 75180 RIKIL
Telefax 08370-17717

Copyright 1988, Rijks-Kwaliteitsinstituut voor land- en tuinbouw-
produkten.

Overname van de inhoud is toegestaan, mits met duidelijke bronver-
melding.

VERZENDLIJST

INTERN:

directeur
sectorhoofden
Tuinstra
Oortwijn
Driessen
Tusveld
Frankhuizen

EXTERN:

R.J. Dekkers, Directie Landbouwkundig Onderzoek Wageningen
dr K. Schurer, Stichting Technische en Fysische Dienst voor de Landbouw
ir M. Miedema, Consulentschap in Algemene Dienst voor de Kwaliteit en
Bewaring in de Akker- en Tuinbouw
A.G.M. Hendriks en ir P.J. Smits, Centraal Bureau van de Tuinbouw-
veilingen in Nederland
drs S.P. Schouten, Sprenger Instituut

INHOUD	<u>blz</u>
1 INLEIDING	3
2 KENNISMAKING MET DE PSCO-6250 NIR/NIT-ANALYZER	4
2.1 Algemeen	4
2.2 Bezoek Shell research B.V. te Amsterdam	4
2.2.1 Metingen met de PSCO-6250 analyzer	5
3 KENNISMAKING MET DE QUANTUM-1200 NIR/NIT ANALYZER	9
3.1 Algemeen	9
3.2 Bezoek NIR/VIS workshop te Etten-Leur	9
3.2.1 Metingen met de Quantum-1200 analyzer	9
4 CONCLUSIE	15
5 AANBEVELINGEN	15
LITERATUUR	15

()

()

1 INLEIDING

In verband met de beoordeling van kwaliteitskenmerken van land- en tuinbouwprodukten is er een toenemende behoefte aan snelle, objectieve en niet-destructieve analysemethoden.

Chemische-analysemethoden zijn vaak (te) bewerkelijk, voor sensorische beoordelingen zijn meerdere panelleden nodig, terwijl beide methoden destructief zijn. Eerder uitgevoerd literatuuronderzoek laat zien dat Nabij Infrarood Transmissie Spectrometrie (NITS) - in het golflengtegebied van 500-1000 nm - mogelijkheden biedt om snel, objectief en niet-destructief kwaliteitskenmerkende parameters van onder andere groente en fruit te bepalen (Frankhuizen, Van Munsteren, 1987). Naar aanleiding van dit onderzoek is een inventarisatie uitgevoerd van commercieel leverbare NITS-apparatuur (Frankhuizen, 1987).

Uit deze inventarisatie blijkt dat een drietal fabrikanten van NIRS-apparatuur apparaten levert waarmee naast de gangbare reflectiemeting in het gebied van 1100-2500 nm ook transmissiemetingen uitgevoerd kunnen worden in het gebied van 600-1100 nm (N^2IR).

Deze fabrikanten zijn:

- L.T. Industries Inc. (Quantum-1200)
- Trebor Industries Inc. (Trebor-70 research analyzer)
- Pacific Scientific/Gardner/Neotec division (PSCO)
(PSCO-6250 research analyzer)

Zowel L.T. Industries Inc. als PSCO beschikken over een nederlandse vertegenwoordiging, hetgeen de kennismaking met de door deze firma's te leveren NIRS/NITS-apparatuur vergemakkelijkt.

Bij de kennismaking stonden drie vragen centraal, te weten:

- is het mogelijk aan grotere objecten, zoals appels, transmissiemetingen uit te voeren.
- zijn er verschillen in optische data waar te nemen tussen verschillende monsters van hetzelfde soort.
- is de meetconfiguratie flexibel aan te passen aan het te meten object.

2 KENNISMAKING MET DE PSCO-6250 NIR/NIT ANALYZER.

2.1 Algemeen

Pacific Scientific Corp. (PSCO) heeft ruime ervaring op het gebied van NIRS en levert zeer complete en geavanceerde systemen. Het topmodel van PSCO is de 6250 research analyzer. Zowel qua systeemspecificaties, meetconfiguraties, software, als het aantal verkrijgbare accessoires is het PSCO-6250 systeem het meest geavanceerde NIRS/NITS systeem dat momenteel verkrijgbaar is. Daarnaast werkt PSCO samen met enkele belangrijke universiteits- en researchcentra hetgeen belangrijk is voor de fundamentele onderbouwing en verdere ontwikkeling van de techniek. In Nederland wordt PSCO sinds een aantal jaren vertegenwoordigd door de firma Meyvis en Co B.V. gevestigd te Bergen op Zoom die garant staat voor voldoende supporting en technische service. Momenteel zijn er in Nederland drie 6250-systemen geplaatst waarvan één bij de Koninklijke Shell-laboratoria te Amsterdam. Meyvis beschikt zelf (nog) niet over een demonstratiemodel. Dit is wel het geval in de Europese vestiging in Maiden-head Berks Engeland. Hoewel we in Maiden-head van harte welkom waren hebben we, in verband met de daaraan verbonden kosten, Meyvis verzocht te bemiddelen bij een bezoek aan één van de laboratoria in Nederland waar een 6250-systeem geplaatst is. Dit werd het Koninklijke Shell-laboratorium te Amsterdam.

2.2 Bezoek Shell research B.V. te Amsterdam

Het bezoek werd afgelegd op 14 april 1988 door dhr R. Frankhuizen (onderzoeker snelle niet-destructieve meetmethoden), dhr ir H. Oortwijn, (wetenschappelijk medewerker fysische meetmethoden) beide van het RIKILT en dhr dr K. Schurer (hoofd van de afdeling fysica) van de Technische fysische dienst voor de Landbouw (TFDL). We werden ontvangen en begeleid door dhr dr W. Lödrach, wetenschappelijk onderzoeker onder andere belast met de bestudering van de mogelijkheden van NIRS/NITS-spectrometrie.

Op het programma stond het uitvoeren van transmissie- en transreflectiemetingen aan een aantal appels (verschillende rassen), tomaten (verschillende rijpingsstadia), aardappels (verschillende grootte) en aan rode biet.

De 6250-spectrometer was uitgerust met een zogenoemde "fiber optical bench" met behulp waarvan vrijwel iedere belichtings- en meetconfiguratie kan worden opgesteld.

2.2.1 Metingen met de PSCO-6250 analyzer

Met behulp van "vezeloptiek" werd licht met een golflengte van 680 tot 1235 nm aangestraald op de diverse monsters. Het op het monster aangestraalde licht zal zich afhankelijk van de structuur en samenstelling van het monster meer of minder diffuus verspreiden door het gehele monster. Aan de andere kant van het monster wordt een gedeelte van het uittrekkende licht eveneens met behulp van vezeloptiek teruggevoerd naar een silicon detector die zich, evenals de lichtbron, in het apparaat bevindt.

Met behulp van deze meetconfiguratie (figuur 1) zijn de spectra zoals weergegeven in de figuren 2 t/m 6 verkregen.

In figuur 2 zijn de zeer nabij infrarood transmissie spectra (N^2ITS) weergegeven van vier verschillende appelrassen te weten Granny Smith (groen), Red Delicious (rood), Elstar (Gr) en James Grieve (geel).

Op de Y as van de figuren is de Optical Density (O.D.) uitgezet.

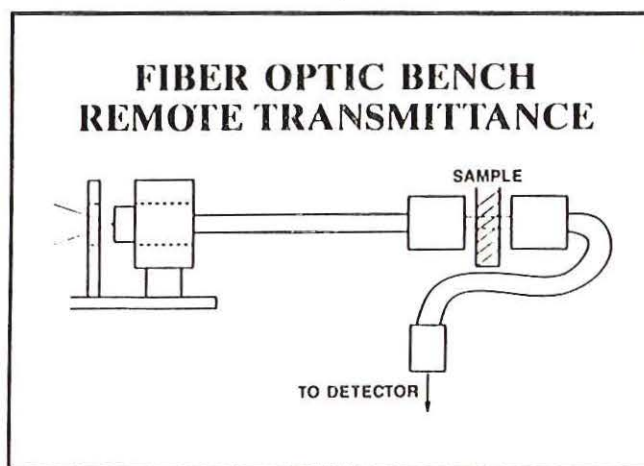
$O.D. = \log \frac{I_i}{I_d}$ waarin I_i = invallend licht en I_d = gedetecteerd licht.

Op de X as is de golflengte uitgezet in nanometers (nm).

Uit figuur 2 blijkt dat de absorptie door het monster van het zeer nabij infrarood licht erg groot is. Immers een O.D. van 2 tot 4 betekent dat 99 tot 99,99% van het invallende licht geabsorbeerd wordt. Toch blijkt de resterende hoeveelheid licht voldoende groot om door de detector geregistreerd te worden. Hoewel de verschillen in O.D. tussen de verschillende monsters groot zijn, moeten deze grotendeels toegeschreven worden aan de verschillen in monstergrootte (absorptie is afhankelijk van de lichtweglengte (Wet Lambert-Beer)).

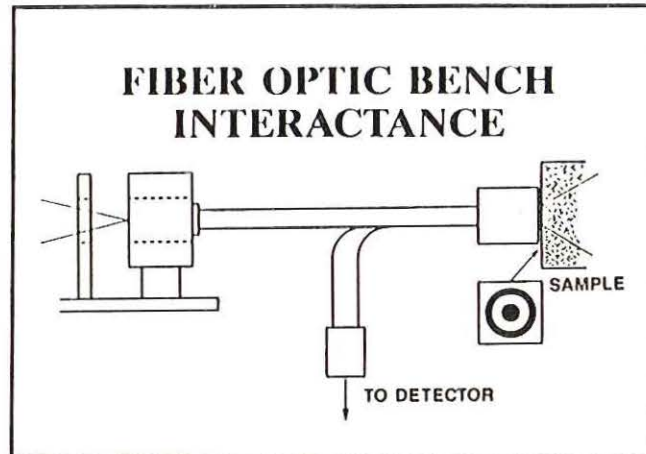
Om de vraag te beantwoorden of er verschillen zijn waar te nemen die veroorzaakt worden door verschillen in samenstelling van de monsters moet er gecorrigeerd worden voor de verschillen in weglengte. Dit kan met behulp van afgeleide technieken. In figuur 3 zijn de 1e afgeleide spectra weergegeven van de spectra afgebeeld in figuur 2. Zowel horizontale verschillen (veroorzaakt door het al of niet aanwezig zijn van bepaalde componenten danwel de mate waarin bepaalde componenten elkaar beïnvloeden) als verticale verschillen (veroorzaakt door concentratieverschillen en/of deeltjesgrootte-verschillen) zijn waar te nemen. Dat deze verschillen wel degelijk toe te schrijven zijn aan verschillen in samenstelling en niet veroorzaakt worden door verschillen in weglengte blijkt tevens uit figuur 4. Hierin zijn de 2e afgeleide spectra weergegeven van één appel (70 mm doorsnede) gemeten in transmissie in drie verschillende richtingen. Van verschillen in absorptie veroorzaakt door weglengteverschillen (de appel is niet exact rond) is hier nauwelijks sprake.

In figuur 5 zijn de N^2IT -spectra weergegeven van 3 tomaten in verschillende rijpingsstadia terwijl in figuur 6 weer de 1e afgeleide van deze spectra zijn weergegeven. Ook hier geldt dat er na correctie verschillen zijn waar te nemen die toegeschreven moeten worden aan verschillen in samenstelling van de monsters.



Figuur 1: Meetopstelling zoals gebruikt voor transmissiemetingen aan appels en tomaten.

Tot slot zijn enkele metingen verricht in de reflectie-vorm. Hierbij wordt het monster aangestraald met licht met een golflengte van 680 t/m 1235 nm met behulp van een vezeloptiek. Het gereflecteerde licht wordt nu echter "opgevangen" en met behulp van de 2e vezeloptiek, die samen met de eerder genoemde één geheel vormt, teruggevoerd naar de detector (figuur 8). De op deze wijze verkregen data bevat hoofdzakelijk informatie over de buitenkant van het monster zoals ook blijkt uit figuur 7, waarin de zeer nabij infrarood reflectie spectra (N^2IRS) zijn weergegeven van een appel (groen) en een tomaat. De hoge absorptiepiek bij 680 nm van de groene appel wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van chlorofyl hetgeen bij de rode tomaat niet aanwezig is. De beschreven meetconfiguratie kan toegepast worden indien informatie gewenst is over het oppervlak van monsters (bijvoorbeeld kleurmetingen in verband met rijpingsstadia) of wanneer transmissiemetingen in verband met de grootte van de monsters (bijvoorbeeld meloenen) niet meer mogelijk zijn.



Figuur 8: Meetopstelling zoals gebruikt voor reflectiemetingen aan een appel en een tomaat.

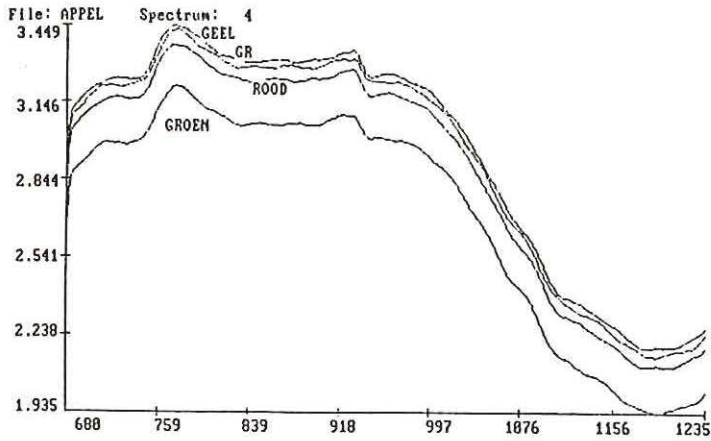


Fig. 2 Zeer nabij Infrarood transmissie-spectra van 4 verschillende appelrassen

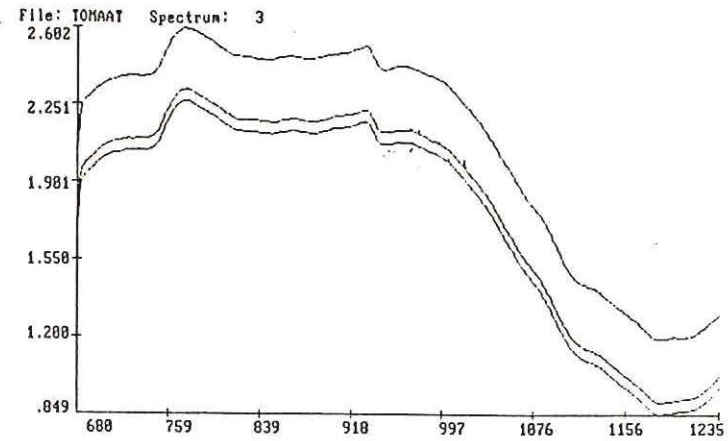


Fig. 5 Zeer nabij infrarood transmissiespectra van 3 tomaten in verschillende rijpingsstadia

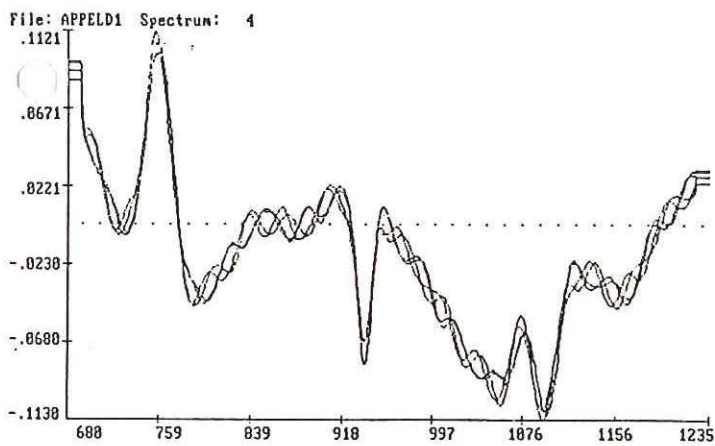


Fig. 3 1e afgeleide zeer nabij infrarood transmissiespectra van 4 verschillende appelrassen

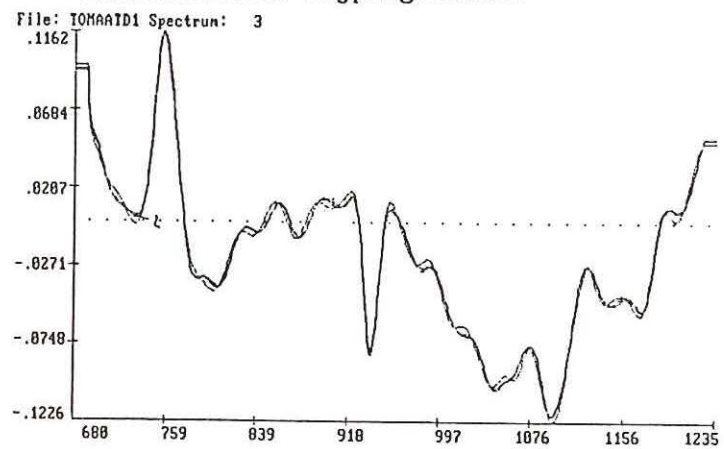


Fig. 6 1e afgeleide zeer nabij infrarood transmissiespectra van 3 tomaten in verschillende rijpingsstadia

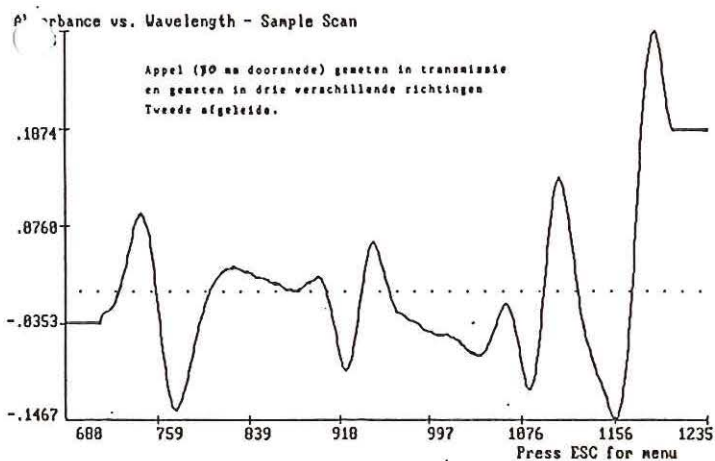


Fig. 4 2e afgeleide zeer nabij infrarood transmissiespectra van één appel (70 mm Ø) gemeten in drie verschillende richtingen

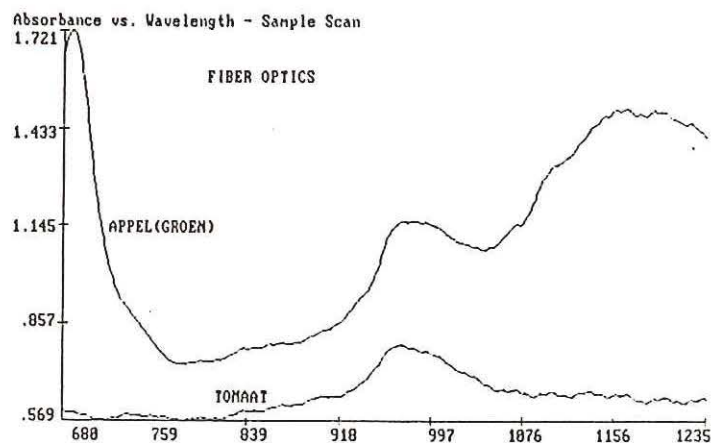


Fig. 7 Zeer nabij infrarood reflectiespectra van appel (groen) en tomaat

3 KENNISMAKING MET DE QUANTUM-1200 ANALYZER

3.1 Algemeen

L.T. Industries, de producent van de Quantum-1200 analyzer, is er in geslaagd een compacte analyzer op de markt te brengen met zeer goede specificaties. Met het apparaat kan zowel in reflectie als in transmissie gemeten worden, zij het dat hiervoor verwisseling van de "holographic grating" (monochromator) en de detector nodig is. Met behulp van vezeloptiek kan on-line in productie- en sorteerlijnen gemeten worden.

Sinds het voorjaar 1988 wordt L.T. Industries in Nederland vertegenwoordigd door Proton-Wilten te Etten-Leur.

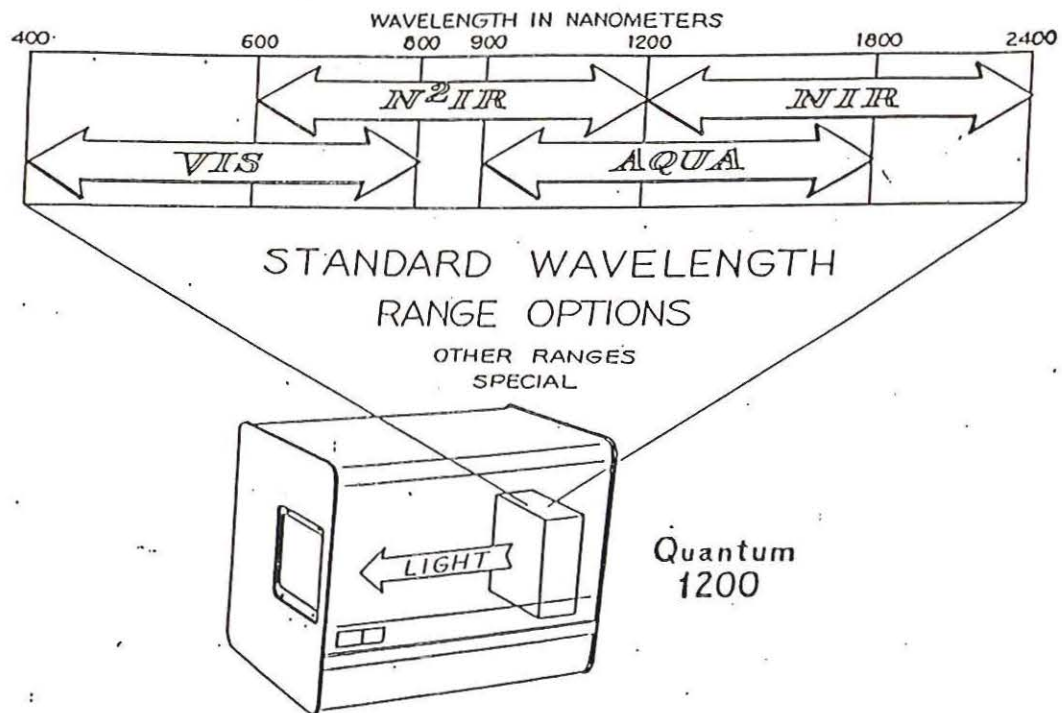
3.2 Bezoek NIR/VIS workshop te Etten-Leur

Ter introductie van het apparaat werd op 9 mei 1988 door Proton Wilten een NIR/VIS workshop georganiseerd. De presentatie werd verzorgd door dr. Isaac Landa, een autoriteit op het gebied van NIR-analyses en tevens ontwikkelaar van dit apparaat. De workshop werd bezocht door een 50-tal deelnemers afkomstig uit zowel het bedrijfsleven als uit overheidsinstellingen.

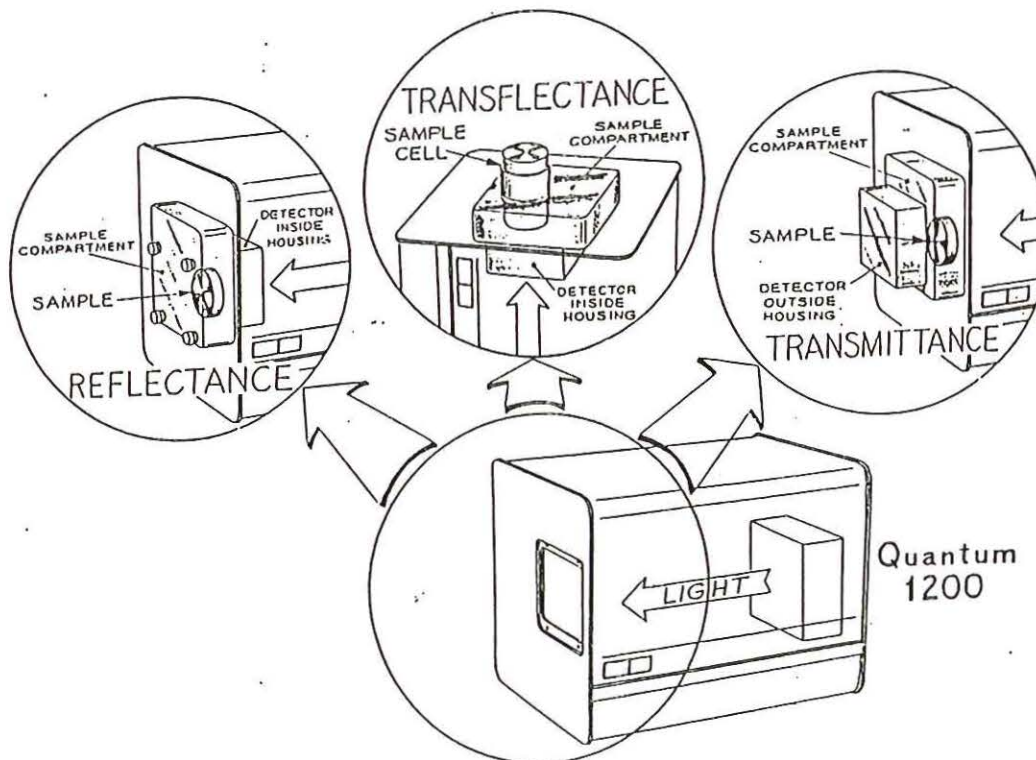
Voor het RIKILT werd deelgenomen door dhr Frankhuizen en mw Tusveld. Doel van het bezoek was transmissiemetingen te laten uitvoeren aan appels en tomaten.

3.2.1 Metingen met de Quantum-1200 analyzer

De Quantum-1200 is met enige aanpassingen inzetbaar in het golflengtegebied van 400 nm (VIS) tot 2400 nm (NIR) (figuur 9). Standaard is het apparaat werkzaam in het golflengtegebied van 1200-2400 nm (NIR) waarbij door eenvoudige aanpassingen aan het monstercompartiment zowel in reflectie, transreflectie als in transmissie gemeten kan worden (figuur 10).



Figuur 9. Opties van standaard golflengtegebieden van de Quantum-1200



Figuur 10. Standaard meetconfiguraties van de Quantum-1200

Om twee redenen is deze uitvoering niet geschikt voor transmissiemetingen aan hele vruchten, te weten:

- De hoeveelheid energie in het gebied 1200-2400 nm is onvoldoende om door een hele vrucht te dringen.
- Het monstercompartiment is te klein voor het plaatsen van hele vruchten.

Om deze redenen is in eerste instantie gemeten in de reflectie-vorm in het gebied 1200-2400 nm.

Hiervoor werd het apparaat 90° gekanteld en het monstercompartiment gedeeltelijk verwijderd. Op de plaats van het gedeeltelijk verwijderde monstercompartiment werden achtereenvolgens een appel en een tomaat geplaatst zodat spectra konden worden opgenomen.

In figuur 11 zijn deze spectra weergegeven terwijl in figuur 12 de 1e afgeleide spectra hiervan zijn weergegeven. Het resultaat is een interactie tussen informatie van de buitenkant van de vrucht en informatie van de binnenkant van de vrucht.

Op deze wijze zijn bijvoorbeeld goede resultaten verkregen bij het non-destructief bepalen van het suikergehalte in meloenen (figuur 12 bron dr I. Landa, L.T. Industries Inc.).

Na enig aandringen werd op ons verzoek de meetconfiguratie geschikt gemaakt voor Transmissiemetingen. Hiervoor moesten het rooster en de detector vervangen worden. Geheel probleemloos verliep dit niet; pas na overleg met technici in Amerika werd de aanpassing gerealiseerd.

Nochtans bleek het niet mogelijk aan hele appels te meten in verband met de grootte van het monstercompartiment. Gemeten werd derhalve aan een kwart appel en aan een kleine hele (30 á 40 mm ϕ) tomaat.

Het resultaat was wel verrassend. De 4 "large area" silicon detectoren die over de kwart appel heen geplaatst waren registreerden een te grote hoeveelheid licht.

Om dit probleem op te lossen werden 2 van de 4 detectoren afgeplakt. Het resultaat van de met deze meetopstelling verkregen data is weergegeven in figuur 14.

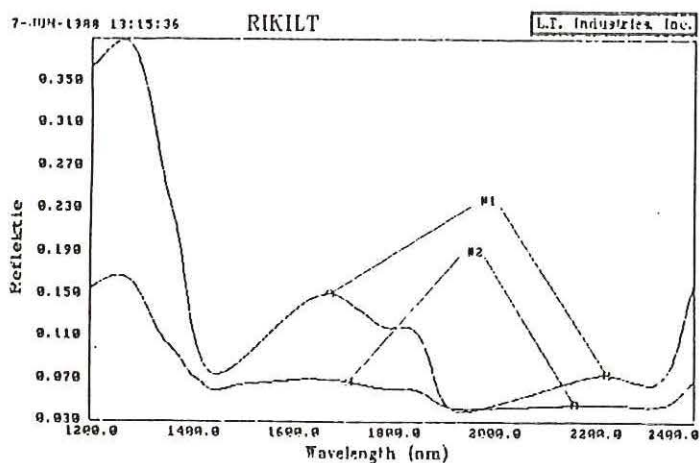


Fig. 11 Nabij infrarood reflectie-spectra van appel(1) en tomaat (2)

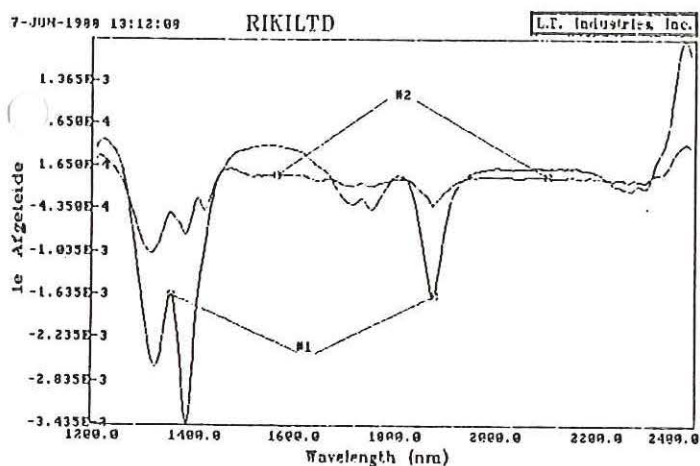


Fig. 12 1e afgeleide nabij infrarood reflectiespectra van appel (1) en tomaat (2)

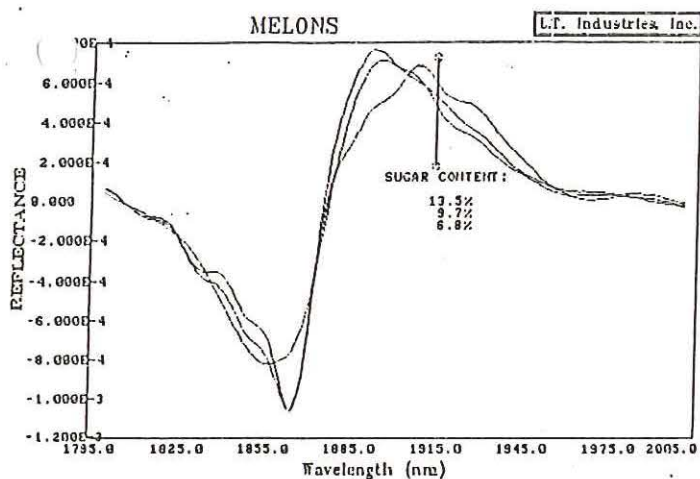


Fig. 13 1e afgeleide nabij infrarood reflectiespectra van meloenen met verschillend suikergehalte

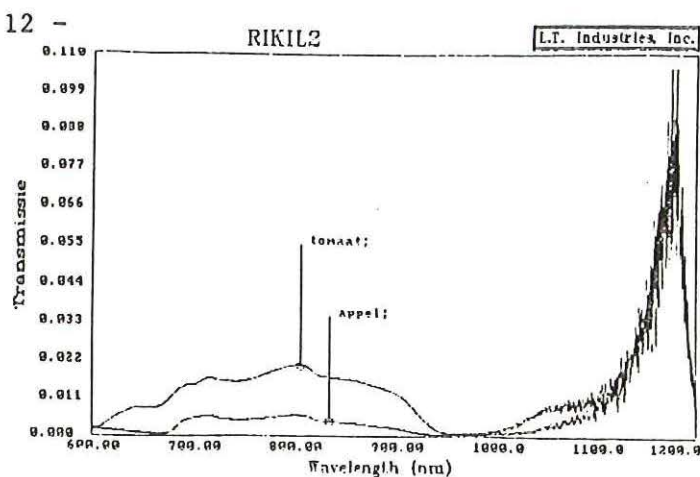


Fig. 14 Zeer nabij infrarood transmissiespectra van een kwart appel en een tomaat (ca. 35 mm Ø)

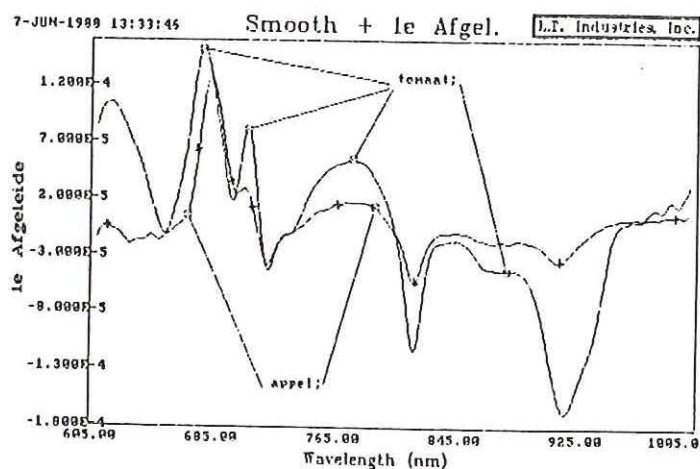


Fig. 15 1e afgeleide zeer nabij infrarood transmissiespectra van een kwart appel en een tomaat (ca. 35 mm Ø)

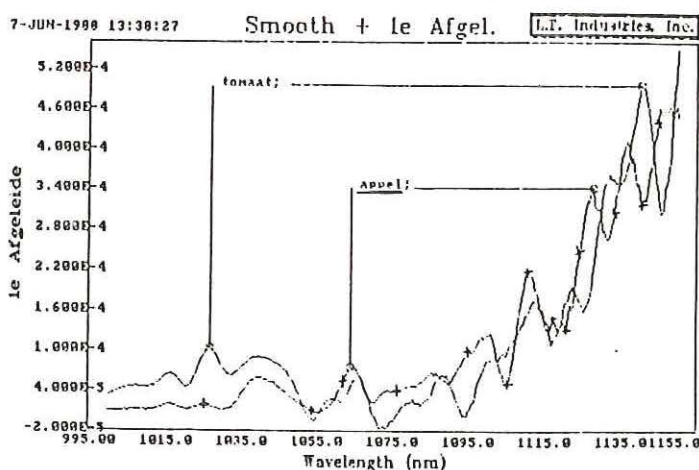


Fig. 16 1e afgeleide zeer nabij infrarood transmissiespectra van een kwart appel en een tomaat (ca. 35 mm Ø)

Hierin is duidelijk te zien dat silicon-detectoren boven de circa 1100 nm niet meer goed bruikbaar zijn. Alleen na sterke "smoothing" van de ruwe data kan hier nog informatie uitgehaald worden (figuur 16).

In figuur 15 is het 1e afgeleide spectrum afgebeeld van de data zoals weergegeven in figuur 14. De verschillen tussen het spectrum van appel en tomaat, zoals weergegeven in figuur 14, lijken mogelijkheden te bieden voor kwalitatieve en/of kwantitatieve toepassing van de techniek bij de bepaling van samenstellende bestanddelen van hele vruchten. Ook de Quantum-1200 kan desgewenst uitgerust worden met een vezeloptiek voor zowel het uitvoeren van reflectie- als transmissiemetingen. Afhankelijk van de plaats van het apparaat kan (desgewenst) gekozen worden voor het "inside" of "outside" plaatsen van de detector (figuur 17 en 18).

Laatstgenoemde opties bieden de mogelijkheid voor on-line procescontrole (Landa, 1988).

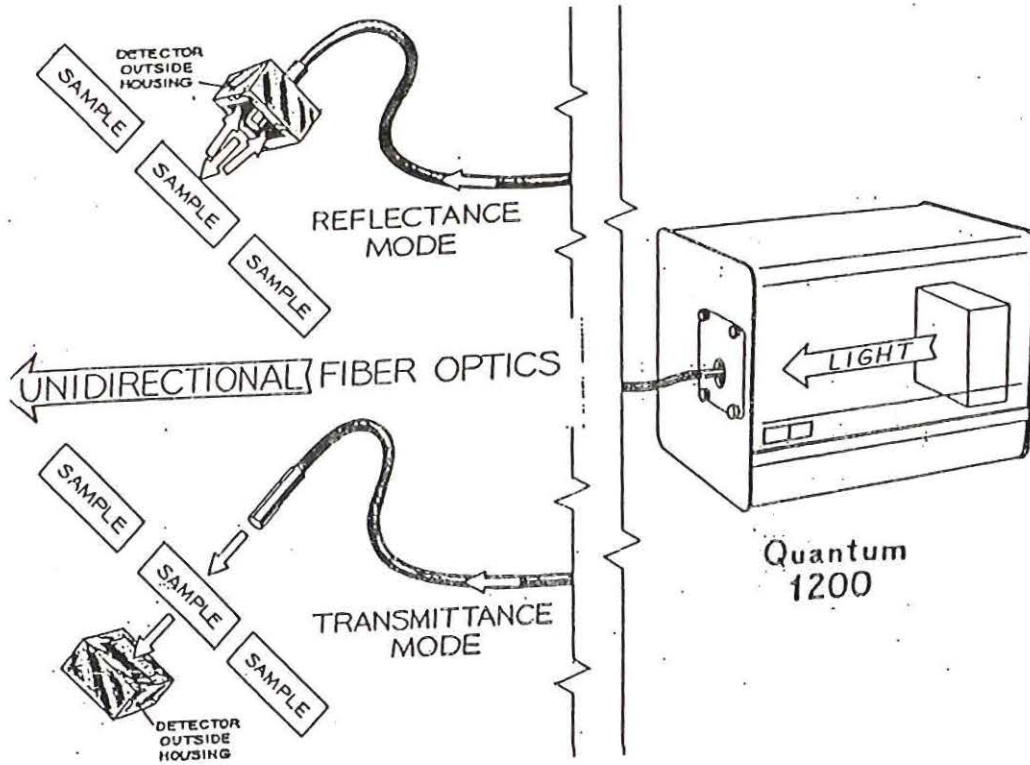


Fig. 17 Opties van meetconfiguraties voorzien van vezeloptiek van de Quantum-1200 NIR/NIT-analyzer

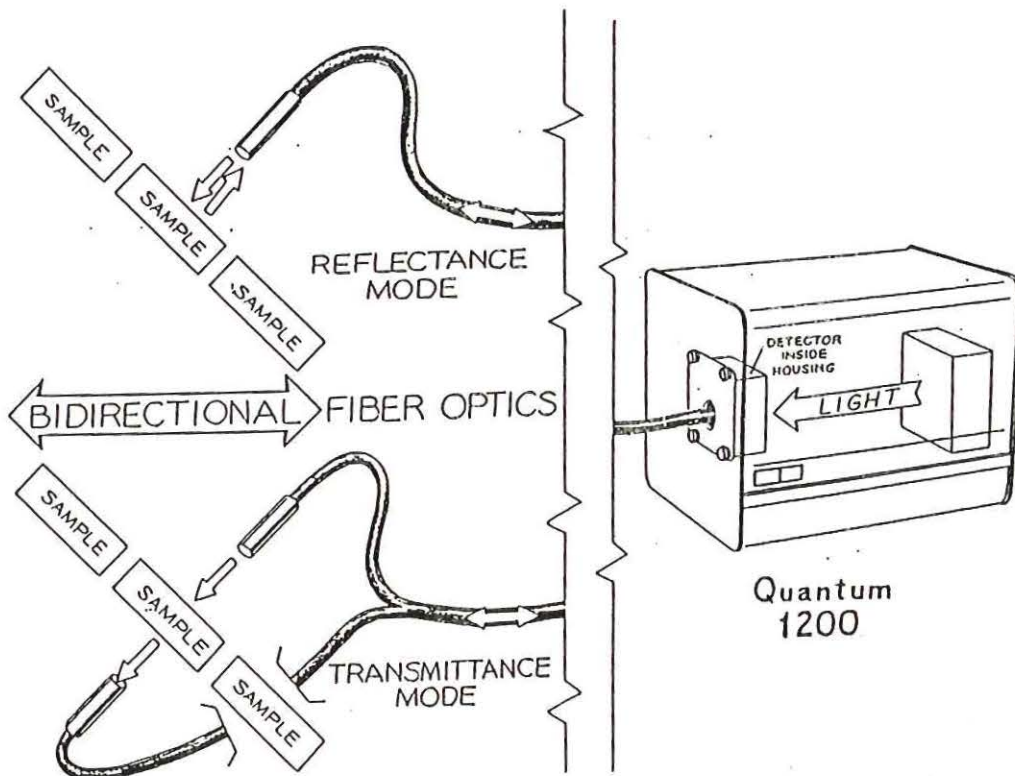


Fig. 18 Opties van meetconfiguraties voorzien van vezeloptiek van de Quantum-1200 NIR/NIT-analyzer

4 CONCLUSIE

- Met zowel de PSCO-6250 als de Quantum-1200 NIRS/NITS-analyzer kan aan hele vruchten, zoals appels en tomaten, niet-destructief in transmissie gemeten worden.
- Hoewel de verschillen in optische data tussen verschillende monsters van hetzelfde soort en zelfs tussen die van verschillende soorten in absolute zin erg klein zijn, lijken ze groot genoeg om verschillen in samenstelling en/of rijpingsstadia van vruchten te bepalen.
- Zowel met de PSCO-6250 als met de Quantum-1200 analyzer zijn verschillende meetconfiguraties tot stand te brengen waarbij on-line meetopstellingen voor proces- en kwaliteitscontrole tot de mogelijkheden behoort.

5 AANBEVELINGEN

Door middel van oriënterend onderzoek dient nagegaan te worden of kwantitatieve en/of kwalitatieve toepassing van NIT, voor de bepaling van kwaliteitskenmerkende parameters van onder andere appels en tomaten, tot de mogelijkheden behoort.

LITERATUUR

Frankhuizen, R. en A.J. van Munsteren.

Literatuuronderzoek naar niet-destructieve metingen bij de kwaliteitscontrole van fruit en groente met behulp van Lichttransmissie
Rapport nr. 87.54, RIKILT, Wageningen

Frankhuizen, R.

Inventarisatie van commercieel verkrijgbare Nabij Infrarood Transmissie Spectrometers
Rapport nr. 87.65, RIKILT, Wageningen

Landa, I.

Voordracht NIR/VIS-workshop georganiseerd door Proton Wilten B.V. 9 mei 1988, Etten-Leur

Landa, I.

Food processors bet on on-line NIR analysis for big gains
Food Engineering, 3 (1988), 101-102