APLICACIÓN DE UNA SONDA DE FIBRA ÓPTICA AL ANÁLISIS NIRS DE HARINA DE SOJA

V. Fernández Cabanás, A. Garrido Varo y C. Portal Basurco
Dpto. Producción Animal. ETSIAM. Avda. Menéndez Pidal s/n. 14080 - Córdoba

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las aplicaciones de la tecnología NIRS al análisis de alimentos para el ganado se han venido realizando sobre producto molido y a partir de medidas efectuadas en reflectancia. Esto supone la necesidad de unas mínimas operaciones de preparación de la muestra, como el encapsulado, que representan un incremento significativo del tiempo de análisis con relación a la recogida de los datos espectroscópicos, cuando el número de muestras a analizar es elevado.

Durante los últimos 10 años, se ha producido un interesante desarrollo en el diseño de sondas y cables de fibra óptica que, por el momento, han sido usados principalmente en productos líquidos, suspensiones, productos químicos y farmacéuticos, frutas y productos animales (Osborne, 1993), no existiendo información sobre la aplicación de las mismas al análisis de productos agrícolas molidos. La aplicación de estas sondas de fibra óptica al análisis de materias primas y piensos para el ganado supondría, además de un ahorro de tiempo y costes de preparación de muestras, una herramienta de gran utilidad para el control de calidad en diferentes puntos de la línea de producción a nivel de las fábricas de piensos.

En el presente trabajo se evalúan las diferencias entre los espectros de las mismas muestras obtenidos mediante dos modos de análisis diferentes: reflectancia e interactancia-reflectancia (sonda de fibra óptica) y, asimismo, se estudia la posibilidad de transferir calibraciones desarrolladas con el modo de análisis tradicional (reflectancia) a equipos dotados de sondas de fibra óptica (interactancia-reflectancia).

MATERIAL Y MÉTODOS

Material vegetal: Para este estudio se usaron 82 muestras de harina de soja molidas en un molino ciclónico (Cyclotec de TECATOR) con 1 mm de criba.

Instrumental NIRS: La recogida de espectros NIRS se realizó con un espectrofotómetro NIRSystem 6500, dotado de detectores con autoganancia, al que se adaptó una sonda de fibra óptica de tipo interactancia-reflectancia (modelo NR-6775 de NIRSystem). Para la comparación con el *análisis clásico* por reflectancia, se usó otro NIRSystem 6500 con detectores sin autoganancia, con un módulo de giro ("*spinning*"), que usa cápsulas circulares con ventana de cuarzo que giran durante la recogida del espectro.

Recogida y manejo de espectros: El programa usado para la toma de espectros, manejo y transformaciones de los mismos y obtención de ecuaciones de calibración fue el ISI NIRS3 versión 4.0

Para cada una de las muestras analizadas por interactancia-reflectancia se recogieron los espectros en tres puntos diferentes, que fueron posteriormente mediados para obtener un único dato espectral por muestra.

El espectro obtenido originalmente, que comprendía las regiones visible (400-1098 nm) y NIR (1100-2498 nm), fue reducido al rango recomendado por los fabricantes para la sonda (800-2200 nm), evitando así zonas espectrales con errores más elevados. Para ello se usó el programa TRIM del paquete informático ISI.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La simple observación de los espectros medios de una muestra de harina de soja tomados en las modalidades de reflectancia e interactancia-reflectancia (Fig. 1) permite apreciar las diferencias existentes entre estas medidas. En base a experiencias anteriores en las que se transfirieron ecuaciones de calibración entre equipos con módulos de recogida de espectros similares, podría pensarse que estas discrepancias espectrales dificultarían el proceso de transferencia. Sin embargo, la aplicación de dos tratamientos matemáticos usados de manera habitual en el procesado de señales NIRS, como son las derivadas espectrales (en este caso una primera derivada) y la combinación de los tratamientos Standard Normal Variate y Detrending (SDT) (Barnes y col., 1989), permiten la reducción de diferencias espectrales, tal como se ilustra en las Fig. 2 y 3, mejorando las expectativas iniciales para la transferencia de calibraciones.

Fig. 1: Harina de Soja (sin tratamiento matemático)

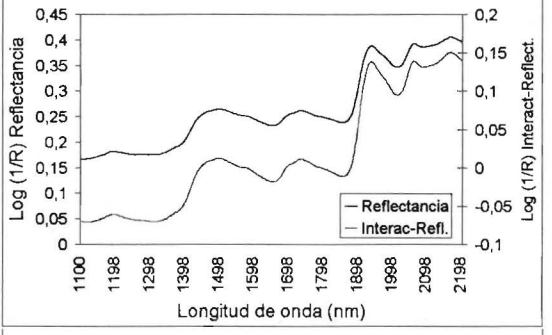


Fig. 2: Harina de Soja con tratamiento 1ª Derivada

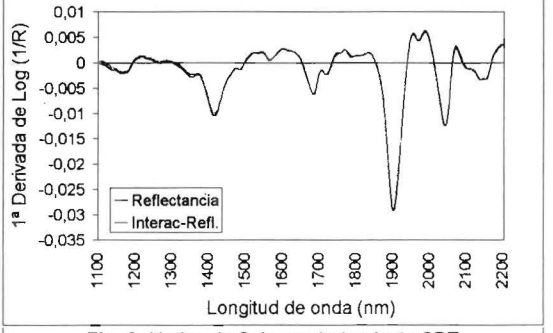
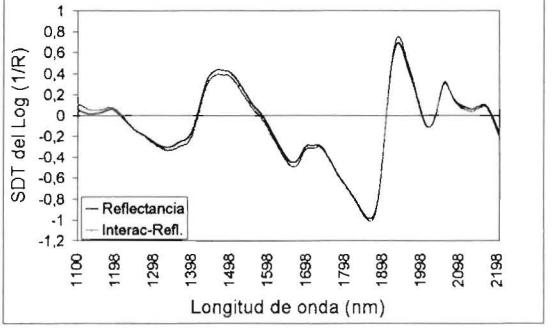


Fig. 3: Harina de Soja con tratamiento SDT



Estudiando las Fig. 2 y 3, puede apreciarse como el uso de la primera derivada permite un ajuste más preciso entre los espectros transformados, lo que parece indicar la existencia de un factor aditivo relacionando las dos señales espectrales.

Con objeto de evaluar la influencia de estas transformaciones matemáticas en la transferencia de calibraciones, se obtuvieron unas ecuaciones preliminares para estimar el contenido de Humedad (H), Proteína Bruta (PB) y Fibra Bruta (FB) a partir de un colectivo de 82 muestras de harina de soja analizadas en reflectancia (módulo de giro). Para cada parámetro analítico se calcularon tres ecuaciones, una para el tratamiento primera derivada, otra para SDT y una tercera sin procesado de señal, cuyos estadísticos (media, error típico de calibración, R^2 de calibración, error típico de validación cruzada y r^2 de validación cruzada) son bastante similares.

Posteriormente, se usaron estas ecuaciones para predecir directamente la composición de 11 muestras de harina de soja a partir de sus espectros recogidos

mediante la sonda de fibra óptica, obteniéndose los resultados que se muestran en la Tabla 1. En esta Tabla, puede apreciarse que las peores predicciones son las obtenidas usando ecuaciones sin ningún tipo de tratamiento matemático (mayores diferencias entre valores de laboratorio y predichos, lo que supone sesgos y errores típicos de predicción más elevados), mientras que las ecuaciones que incluyen el uso de la primera derivada son las que obtienen mejores resultados, salvo para la estimación de la humedad, donde los estadísticos de la ecuación con SDT son ligeramente superiores.

Estos resultados preliminares sugieren que si bien la simple aplicación de uno de estos tratamientos matemáticos corrige gran parte de las diferencias espectrales entre ambas medidas, parece difícil evitar el uso de algoritmos matemáticos de clonación y/o estandarización previa a la trasferencia de calibraciones, puesto que los estadísticos de validación de las ecuaciones con derivadas o SDT, pese a ser mejores que los de las ecuaciones sin tratamientos matemáticos, no superan los criterios de calidad propuestos por Shenk y col. (1992).

Tabla 1: *Estadísticos de validación de las ecuaciones obtenidas en reflectancia aplicadas a los espectros de interactancia-reflectancia*

		H	PB	FB
	Media Laboratorio	11.25	43.85	6.35
Sin tratamiento	Media Predicho	12.12	48.69	3.49
	Sesgo (1)	-0.88	-4.84	2.86
	ETP (2)	0.96	4.87	2.91
	R^2	0.61	0.83	0.86
Derivada	Media Predicho	10.67	44.30	5.42
	Sesgo	0.57	-0.44	0.92
	ETP	0.64	0.80	1.06
	R^2	0.78	0.81	0.73
SDT	Media Predicho	10.76	45.48	4.46
	Sesgo	0.48	-1.63	1.89
	ETP	0.58	1.74	1.96
	R^2	0.74	0.91	0.81

(1) $Sesgo = \frac{\sum_{i=1}^{N}(lab_i - pred_i)}{N}$ (2) $ETP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(lab_i - pred_i)^2}{N}}$

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barnes, R.J., Dhanoa, M.S. and Lister, S.J., (1989). Standard Normal Variate Transformation and De-Trending of Near Infrared Diffuse Reflectance Spectra. Appl. Spectrosc., 43, 772-777.

Osborne, B.G., Fearn, T. and Hindle, P.H., (1993). Practical NIR Spectroscopy with Application in Food and Beverage Analysis. Longman Scientific and Technical. U.K.

Shenk, J.S., Workman, J.J. and Westerhaus, M.O., (1992). Application of NIR Spectroscopy to Agricultural Products. En: Handbook of Near Infrared Analysis. Burns, D.A. and Ciurczak, E.W. (Eds.). Marcel Dekker, N.Y. 383-427.