

Afdeling Technometrie Datum: 1983-05-24

RAPPORT 83.41 Pr.nr. 505.6090

Onderwerp: Vergelijkend eiwitonderzoek in
kaas volgens NEN 3760 met kwik-
oxyde resp. kopersulfaat als
katalysator.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, VZ, sektorhoofd (2x), afdeling
Normalisatie (Humme), projektbeheer, projektleider
(Oortwijn), Boelsma, Van Polanen, afdeling Technometrie,
leden werkgroep Kaasanalyse van de Wetenschappelijke
Commissie.

Afdeling Technometrie.

Datum: 1983-05-24

RAPPORT 83.41

Pr.nr. 505.6090

Projekt: Normalisatie/harmonisatie onderzoekmethoden voor melk en zuivelprodukten.

Onderwerp: Vergelijkend eiwitonderzoek in kaas volgens NEN 3760 met kwikoxyde resp. kopersulfaat als katalysator.

Ten behoeve van: Wetenschappelijke Commissie, Werkgroep Kaasanalyse.

Bijlage: 1

Doel:

Het gebruik van kopersulfaat in plaats van kwikoxyde als katalysator bij de eiwitbepaling volgens NEN 3760 te toetsen.

Samenvatting:

Van twee series kaasmonsters, elk bestaande uit vier verschillende soorten kaas is door 5 laboratoria het eiwitgehalte in duplo volgens beide methoden bepaald.

Het niveau, de herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid van beide onderzoekmethoden zijn met elkaar vergeleken.

Conclusie:

De vervanging van het kwikoxyde door kopersulfaat heeft praktisch geen invloed op het niveau en de analysespreiding van de eiwitbepaling.

Niveau: geen significant van nul afwijkend verschil.

<u>Analysepreiding</u> :	HgO	CuSO ₄
Herhaalbaarheid	0,21%	0,21%
Reproduceerbaarheid	0,44%	0,28%

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn *h/a as*

Medewerker/samensteller: A. van Polanen, mw G.A. Werdmuller *AW* *GD*

Projectleider: ir H. Oortwijn *h/a as*

1. Voor onderzoekmethoden, deelnemers, verzending van de monsters zie NEN 3760 en bijlage bij brief 0684 d.d. 1983-03-15.

De analyseresultaten van de twee series staan vermeld in de tabellen 1 en 2.

2. Niveau

Totaal gemiddelde eiwitgehalten per monster in %

monster	serie	HgO	CuSO ₄	verschil
1	1	20,58	20,67	-0,09
2	1	33,64	33,74	-0,10
3	1	24,09	24,16	-0,07
4	1	13,90	13,80	+0,10
1	2	22,42	22,50	-0,08
2	2	20,01	20,09	-0,08
3	2	20,24	20,21	+0,03
4	2	25,18	25,23	-0,05

Gemiddelde verschil	-0,042
s(verschil)	0,071
s(gem. verschil)	0,025
t	-1,71

Het 95% betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde verschil is van -0,10 tot +0,02%.

3. Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid

Per methode en per serie zijn variantie-analyses op de eiwitgehalten verricht.

Voor HgO als katalysator in de tabellen 3 t/m 3b.

Voor CuSO₄ als katalysator in de tabellen 4 t/m 4b.

De variantie-analyses zijn per serie gedaan omdat aan de 1e serie 4 en aan de 2e serie 5 laboratoria hebben deelgenomen.

Het eiwitgehalte van monster 4 van serie 1 (meikaas) is met NEN 3760 moeilijk te bepalen (grote spreiding tussen de laboratoria waarschijnlijk veroorzaakt door inhomogeniteit van het monster).

s(herhaalbaarheid)	HgO	CuSO ₄
serie 1(zonder meikaas)	0,077%	0,078%
serie 2	<u>0,070%</u>	<u>0,072%</u>
gepoold	0,073%	0,075%

herhaalbaarheid 0,21% 0,21%

s(reproduceerbaarheid)

serie 1 (zonder meikaas)	0,185%	0,078%
serie 2	0,127%	0,111%
gepoold	0,155%	0,098%

reproduceerbaarheid 0,44% 0,28%

herhaalbaarheid resp. reproduceerbaarheid is 2,83 s.

Conclusie:

Wordt HgO vervangen door CuSO₄ dan wordt de analysespreiding niet slechter.

Tabel 1. Eiwitgehalte van 4 monsters bepaald door 4 laboratoria, d.d. 1983-03-24 volgens NEN 3760, waarbij Hg (II) en Cu (II) als katalysator zijn toegepast.

Lab	Kwik NEN 3760	Koper gemod. NEN 3760	Vershil	Vershil
1	20,67 - 20,74 = 20,71	20,74 - 20,74 = 20,74	-0,03	
	33,81 - 33,75 = 33,78	33,69 - 33,81 = 33,75	+0,03	-0,015
	24,24 - 24,24 = 24,24	24,24 - 24,18 = 24,21	+0,03	
	13,14 - 13,21 = 13,18	13,33 - 13,21 = 13,27	-0,09	
2	20,62 - 20,49 = 20,55	20,58 - 20,65 = 20,62	-0,07	
	33,89 - 33,81 = 33,85	33,66 - 33,85 = 33,76	+0,09	-0,005
	24,09 - 23,92 = 24,01	24,13 - 24,22 = 24,18	-0,17	
	14,56 - 14,51 = 14,54	14,43 - 14,38 = 14,41	+0,13	
3	niet onderzocht	niet onderzocht	-	
4	20,52 - 20,49 = 20,51	20,80 - 20,66 = 20,73	-0,22	
	33,29 - 33,22 = 33,25	33,72 - 33,83 = 33,78	-0,53	-0,13
	23,89 - 24,05 = 23,97	24,07 - 24,12 = 24,09	-0,12	
	14,96 - 14,57 = 14,76	14,33 - 14,51 = 14,42	+0,34	
5	20,59 - 20,51 = 20,55	20,66 - 20,56 = 20,61	-0,06	
	33,56 - 33,77 = 33,67	33,77 - 33,62 = 33,70	-0,03	-0,023
	24,14 - 24,11 = 24,13	24,23 - 24,09 = 24,16	-0,03	
	13,27 - 12,98 = 13,13	13,16 - 13,04 = 13,10	+0,03	
	gemiddeld verschil s(verschil) s(gem. verschil) t	-0,044 0,183 0,046 -0,95		

Tabel 2. Eiwitgehalte van 4 monsters bepaald door 5 laboratoria, d.d. 1983-04-07 volgens NEN 3760, waarbij Hg (II) en Cu (II) als katalysator zijn toegepast.

Lab	Kwik NEN 3760	Koper gemod. NEN 3760	Vershil	Vershil
1	22,59 - 22,65 = 22,62	22,59 - 22,65 = 22,62	0,00	
	20,10 - 20,10 = 20,10	20,03 - 19,97 = 20,00	+0,10	+0,035
	20,29 - 20,29 = 20,29	20,29 - 20,35 = 20,32	-0,03	
	25,33 - 25,40 = 25,37	25,26 - 25,33 = 25,30	+0,07	
2	22,40 - 22,31 = 22,36	22,48 - 22,48 = 22,48	-0,12	
	19,85 - 20,11 = 19,98	20,04 - 20,29 = 20,17	-0,19	
	20,17 - 20,19 = 20,18	20,01 - 20,09 = 20,05	+0,13	
	25,23 - 25,11 = 25,17	25,12 - 25,18 = 25,15	+0,02	
3	22,56 - 22,50 = 22,53	22,50 - 22,47 = 22,49	+0,04	-0,035
	19,90 - 20,02 = 19,96	19,99 - 20,01 = 20,00	-0,04	
	20,29 - 20,20 = 20,25	20,23 - 20,15 - 20,19	+0,06	
	25,02 - 24,93 = 24,98	25,24 - 25,12 = 25,18	-0,20	
4	22,29 - 22,09 = 22,19	22,50 - 22,37 = 22,43	-0,34	-0,17
	20,01 - 20,07 = 20,03	20,31 - 20,21 = 20,26	-0,23	
	20,28 - 20,25 = 20,26	20,33 - 20,16 = 20,24	+0,02	
	25,32 - 25,20 = 25,26	25,41 - 25,35 = 25,38	-0,12	
5	22,39 - 22,43 = 22,41	22,44 - 22,47 = 22,46	-0,05	-0,06
	19,94 - 19,96 = 19,95	20,10 - 19,99 = 20,05	-0,10	
	20,21 - 20,18 = 20,20	20,18 - 20,33 = 20,26	-0,06	
	25,16 - 25,12 = 25,14	25,14 - 25,17 = 25,16	-0,02	
		gemiddeld verschil s(verschil)	-0,053 0,120	
		s(gem. verschil) t	0,027 -1,97	
		alle 36 verschillen gemiddeld verschil s(verschil)	-0,049 0,149	
		s(gem. verschil) t	0,025 -1,97	

Tabel 3 Eiwitgehalte in kaas volgens NEN 3760 (HgO) in %

serie 1

Lab. Monster	A	B	D	E	gem.
1	20.67 20.74	20.62 20.49	20.52 20.49	20.59 20.51	20.58
2	33.81 33.75	33.89 33.81	33.29 33.22	33.56 33.77	33.64
3	24.24 24.24	24.09 23.92	23.89 24.05	24.14 24.11	24.09
4	13.14 13.21	14.56 14.51	14.96 14.57	13.27 12.98	13.90
Gem.	22.98	23.24	23.12	22.87	23.05

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	D	E
1	0.13	-0.02	-0.07	-0.03
2	0.14	0.21	-0.38	0.03
3	0.16	-0.08	-0.12	0.04
4	-0.73	0.64	0.87	-0.78
Gem.	-0.08	0.19	0.07	-0.18
s(v)	0.433	0.325	0.545	0.395

VARIANTIE ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	1623.967659	3	541.322553	
laboratoria	0.636134	3	0.212045	0.43
lab x dag x monster	4.480354	9	0.497817	41.15 **
residu	0.193550	16	0.012097	
totaal	1629.277697	31		

s(herhaling)	=	0.110	V =	0.48 %
s(labxdagxmonster)	=	0.493	V =	2.14 %
s(laboratoria)	=	0.000	V =	0.00 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.505	V =	2.19 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.499	V =	2.16 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.505	V =	2.19 %

** variantie significant aanwezig $\alpha < 0.01$

Tabel 3a Eiwitgehalte in kaas volgens NEN 3760 (HgO) in %

serie 1 zonder monster 4

Lab. Monster	A	B	D	E	gem.
1	20.67 20.74	20.62 20.49	20.52 20.49	20.59 20.51	20.58
2	33.81 33.75	33.89 33.81	33.29 33.22	33.56 33.77	33.64
3	24.24 24.24	24.09 23.92	23.89 24.05	24.14 24.11	24.09
Gem.	26.24	26.14	25.91	26.11	26.10

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	D	E
1	0.13	-0.02	-0.07	-0.03
2	0.14	0.21	-0.38	0.03
3	0.16	-0.08	-0.12	0.04
Gem. s(v)	0.14 0.014	0.04 0.155	-0.19 0.168	0.01 0.037

VARIANTIE ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	730.866658	2	365.433329	
laboratoria	0.346146	3	0.115382	3.22**
lab x dag x monster	0.214942	6	0.035824	5.99
residu	0.071750	12	0.005979	
totaal	731.499496	23		

s(herhaling)	=	0.077	V =	0.30 %
s(labxdagxmonster)	=	0.122	V =	0.47 %
s(laboratoria)	=	0.115	V =	0.44 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.145	V =	0.55 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.134	V =	0.51 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.185	V =	0.71 %

**

Variantie significant aanwezig $\alpha < 0.01$

Tabel 3b Eiwitgehalte in kaas volgens NEN 3760 (HgO) in %

serie 2

Lab. Monster	A	B	C	D	E	gem.
1	22.59 22.65	22.40 22.31	22.56 22.50	22.29 22.09	22.39 22.43	22.42
2	20.10 20.10	19.85 20.11	19.90 20.02	20.01 20.07	19.94 19.96	20.01
3	20.29 20.29	20.17 20.19	20.29 20.20	20.28 20.25	20.21 20.18	20.24
4	25.33 25.40	25.23 25.11	25.02 24.93	25.32 25.20	25.16 25.12	25.18
Gem.	22.09	21.92	21.93	21.94	21.92	21.96

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	C	D	E
1	0.20	-0.07	0.11	-0.23	-0.01
2	0.09	-0.03	-0.05	0.03	-0.06
3	0.06	-0.06	0.01	0.03	-0.04
4	0.18	-0.01	-0.21	0.08	-0.04
Gem.	0.13	-0.04	-0.03	-0.02	-0.04
s(v)	0.069	0.025	0.132	0.141	0.019

VARIANTIE ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	173.875420	3	57.958473	
laboratoria	0.177660	4	0.044415	2.06
lab x dag x monster	0.258780	12	0.021565	4.39**
residu	0.098300	20	0.004915	
totaal	174.410160	39		

s(herhaling)	=	0.070	V =	0.32 %
s(labxdagxmonster)	=	0.091	V =	0.42 %
s(laboratoria)	=	0.053	V =	0.24 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.115	V =	0.52 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.104	V =	0.47 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.127	V =	0.58 %

** variantie significant aanwezig $\alpha < 0.01$

Tabel 4 Eiwitgehalte in kaas volgens NEN 3760 (CuSO₄) in %
serie 1

Lab. Monster	A	B	D	E	
1	20.74 20.74	20.58 20.65	20.80 20.66	20.66 20.56	20.67
2	33.69 33.81	33.66 33.85	33.72 33.83	33.77 33.62	33.74
3	24.24 24.18	24.13 24.22	24.07 24.12	24.23 24.09	24.16
4	13.33 13.21	14.43 14.38	14.33 14.51	13.16 13.04	13.80
Gem.	22.99	23.24	23.26	22.89	23.09

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	D	E
1	0.07	-0.06	0.06	-0.06
2	0.01	0.01	0.03	-0.05
3	0.05	0.02	-0.07	0.00
4	-0.53	0.61	0.62	-0.70
Gem.	-0.10	0.14	0.16	-0.20
s(v)	0.286	0.310	0.311	0.332

VARIANTIE ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	1654.502509	3	551.500836	
laboratoria	0.783384	3	0.261128	1.02**
lab x dag x monster	2.310329	9	0.256703	37.84
residu	0.108550	16	0.006784	
totaal	1657.704772	31		

s(herhaling)	=	0.082	V =	0.36 %
s(labxdagxmonster)	=	0.353	V =	1.53 %
s(laboratoria)	=	0.024	V =	0.10 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.363	V =	1.57 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.358	V =	1.55 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.364	V =	1.57 %

** variantie significant aanwezig < 0.01

Tabel 4a Eiwitgehalte in kaas volgens NEN 3760 (CuSO4) in %

serie 1 zonder monster 4

Lab. Monster	A	B	D	E	
1	20.74 20.74	20.58 20.65	20.80 20.66	20.66 20.56	20.67
2	33.69 33.81	33.66 33.85	33.72 33.83	33.77 33.62	33.74
3	24.24 24.18	24.13 24.22	24.07 24.12	24.23 24.09	24.16
Gem.	26.23	26.18	26.20	26.16	26.19

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	D	E
1	0.07	-0.06	0.06	-0.06
2	0.01	0.01	0.03	-0.05
3	0.05	0.02	-0.07	0.00
Gem.	0.04	-0.01	0.01	-0.04
s(v)	0.031	0.042	0.064	0.033

VARIANTIE ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	732.872275	2	366.436138	
laboratoria	0.019483	3	0.006494	1.23
lab x dag x monster	0.031592	6	0.005265	0.82
residu	0.076700	12	0.006392	
totaal	733.000050	23		

s(herhaling)	=	0.078	V =	0.30 %
s(labxdagxmonster)	=	0.000	V =	0.00 %
s(laboratoria)	=	0.009	V =	0.03 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.078	V =	0.30 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.055	V =	0.21 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.078	V =	0.30 %

Tabel 4b Eiwitgehalte in kaas volgens NEN 3760 (CuSO₄) in %

serie 2 Lab. Monster	A	B	C	D	E	gem.
1	22.59 22.65	22.48 22.48	22.50 22.47	22.50 22.37	22.44 22.47	22.50
2	20.03 19.97	20.04 20.29	19.99 20.01	20.31 20.21	20.10 19.99	20.09
3	20.29 20.35	20.01 20.09	20.23 20.15	20.33 20.16	20.18 20.33	20.21
4	25.26 25.33	25.12 25.18	25.24 25.12	25.41 25.35	25.14 25.17	25.23
Gem.	22.06	21.96	21.96	22.08	21.98	22.01

Afwijkingen van het monstergemiddelde

Lab. Monster	A	B	C	D	E
1	0.13	-0.02	-0.01	-0.06	-0.04
2	-0.09	0.07	-0.09	0.17	-0.05
3	0.11	-0.16	-0.02	0.03	0.04
4	0.06	-0.08	-0.05	0.15	-0.08
Gem.	0.05	-0.05	-0.04	0.07	-0.03
s(v)	0.100	0.099	0.037	0.106	0.052

VARIANTIE ANALYSE

Variatiebron	Kwadratensom	Q	Gem. kwadraten	F
monsters	175.203568	3	58.401189	
laboratoria	0.102665	4	0.025666	1.47**
lab x dag x monster	0.210096	12	0.017508	3.40
residu	0.103050	20	0.005153	
totaal	175.619378	39		

s(herhaling)	=	0.072	V =	0.33 %
s(labxdagxmonster)	=	0.079	V =	0.36 %
s(laboratoria)	=	0.032	V =	0.15 %
s(herh.+labxdagxmonster)	=	0.106	V =	0.48 %
s(herh/2+labxdagxmonster)	=	0.094	V =	0.43 %
s(herh+labxdagxmon+lab)	=	0.111	V =	0.50 %

** variantie significant aanwezig $\alpha < 0.01$

Wetenschappelijke Commissie inzake het vaststellen van methoden van onderzoek voor melk- en zuivelprodukten.

Werkgroep Kaasanalyse

Betreft:

Vergelijkend onderzoek naar de invloed van vervanging van Hg (II) door Cu (II) als katalysator bij de Kjeldahlbepaling.

Deelnemende laboratoria

1. Kaascontrolestation "Friesland, Leeuwarden.
2. Bond van Coöperatieve Zuivelfabrieken in Friesland, Leeuwarden.
3. Voor GOZ: Coberco Research, Deventer.
4. Zuivelcontrole-instituut, Leusden.
5. RIKILT, Wageningen.

Methoden (bijgevoegd)

Voor Hg (II) als katalysator: NEN 3760 voor kaas.

Voor Cu (II) als katalysator : NEN 3760, aangepast door bijgeschreven teksten (afkomstig uit een herziene versie van NEN 3198).

Monsters

Verschillende soorten kaas (w.o. smeltkaas), gekocht in de winkel; gemalen, gemengd en verdeeld door het RIKILT. Per keer werden 4 monsters naar de deelnemers verstuurd.

Analyse

Het N-gehalte werd bepaald op de aangegeven data volgens de methode Kjeldahl met HgO resp. CuSO₄ als katalysator, iedere variant in duplo, uitgevoerd door eenzelfde analist.

Data

Verzending	analyse	insturen resultaten uiterlijk
22 maart	24 maart	
5 april	7 april	15 april