

Bureau Technometrie 1982-06-25
VERSLAG 82.51 Pr.nr. 505.6090
Onderwerp: Vergelijkend eiwitonderzoek
 in melk volgens NEN 3198
 met 0,2 resp. 0,05 g koper-
 sulfaat als katalysator.

Verzendlijst: directeur, direktie VKA, sektorhoofd (3x), afd.
 Normalisatie (Humme), projektbeheer, projektleider
 (Oortwijn), Boelsma, De Ruig, Van Polanen, Bureau
 Technometrie, leden werkgroep Kjeldahl melk van de
 Wetenschappelijke Commissie.

Projekt: Normalisatie onderzoekmethoden voor melk en zuivelprodukten.

Onderwerp: Vergelijkend eiwitonderzoek in melk volgens NEN 3198 met
0,2 resp. 0,05 g kopersulfaat als katalysator.

Ten behoeve van: Wetenschappelijke Commissie, Werkgroep Kjeldahl.

Voorgaand verslag: RIKILT verslag 81.68 rood 1169.

Doel:

Het gebruik van 0,05 g in plaats van 0,2 g kopersulfaat als katalysator bij de eiwitbepaling volgens NEN 3198 te toetsen.

Samenvatting:

Van drie series melkmonsters, elk bestaande uit een ondermelk- en een volle melkmonster is door 7 laboratoria het eiwitgehalte in 2 tot 5 voud volgens beide methoden bepaald.

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

Conclusie:

De vermindering van de hoeveelheid kopersulfaat van 0,2 naar 0,05 g heeft praktisch geen invloed op het niveau en de analysespreiding van de eiwitbepaling.

Hoeveelheid kopersulfaat	0,2 g	0,05 g.
Herhaalbaarheid	0,04 %	0,03 % eiwit.
Reproduceerbaarheid	0,12 %	0,10 % eiwit.

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn

Medewerker: A. van Polanen

Samensteller: mw G.A. Werdmuller

Projectleider: ir H. Oortwijn

1. Onderzoek methode en deelnemende laboratoria.

Om vermindering van de hoeveelheid kopersulfaat als katalysator bij de eiwitbepaling in melk volgens Kjeldahl na te gaan hebben 7 laboratoria in december 1981, februari 1982 en maart 1982 een monster ondermelk en een monster volle melk in 2-5 voud volgens NEN 3198 geanalyseerd met 0,2 en 0,05 g kopersulfaat als katalysator.

De deelnemende laboratoria zijn:

RIKILT, Wageningen

Friese Bond, Leeuwarden

Kaascontrolestation "Friesland", Leeuwarden

Gelders Overijsselse Zuivelbond, Zutphen

Melkcontrolestation, Noord-Holland, Alkmaar

Zuivelcontrole-instituut, Leusden

Coöperatieve Condensfabriek, "Friesland", Leeuwarden.

De analyseresultaten zijn vermeld in de tabellen 1, 2 en 3.

2. Niveau.

In onderstaande tabel staan de over 7 laboratoria gemiddelde eiwitgehalten, die per monster met de beide methoden verkregen zijn.

Totaalgemiddelde eiwitgehalten per monster in %

Monster	serie	0,2 g CuSO ₄	0,05 g CuSO ₄	Vershil
ondermelk	1	3,737	3,740	- 0,003
ondermelk	2	3,444	3,448	- 0,004
ondermelk	3	3,450	3,453	- 0,003
volle melk	1	3,421	3,421	0,000
volle melk	2	3,306	3,304	+ 0,002
volle melk	3	3,265	3,269	- 0,004
			gemiddeld	- 0,002

Het 95% betrouwbaarheidsinterval van het gemiddelde verschil is van - 0,0045 tot + 0,0003%.

In tabel 4 zijn per laboratorium en per monster de verschillen tussen beide methoden uit de tabellen 1, 2 en 3 vermeld.

Bij zes van de zeven laboratoria kan geen systematisch verschil tussen beide methoden aangetoond worden. Van elk gemiddeld verschil is het 95% betrouwbaarheidsinterval berekend, deze staan vermeld in tabel 5.

Conclusie:

Aannemende dat het gemiddelde van 7 laboratoria het juiste eiwitgehalte van een monster aangeeft, wordt met 0,2 g CuSO_4 als katalysator - 0,0045 tot + 0,0003% meer eiwit gevonden dan met 0,05 g CuSO_4 dus praktisch hetzelfde.

3. Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid.

Per methode en per monster zijn s(herhaalbaarheid) en s(reproduceerbaarheid) berekend en vermeld in tabel 6.

Rekening houdend met het aantal vrijheidsgraden waarop de standaardafwijkingen per monster zijn gebaseerd, volgt uit tabel 6.

Herhaalbaarheid : 0,2 g CuSO_4 0,04% 0,05 g CuSO_4 0,03%.

Reproduceerbaarheid: 0,2 g CuSO_4 0,12% 0,05 g CuSO_4 0,10%.

Conclusie:

Wordt 0,2 g CuSO_4 vervangen door 0,05 g CuSO_4 dan verandert de analysespreiding niet.

Opmerking:

De herhaalbaarheid en de reproduceerbaarheid zijn bij dit onderzoek veel groter dan bij het onderzoek 1973/1974, RIKILT verslag 81.68 rood 1119, waar deze waarden resp. 0,014 en 0,04% bedroegen.

Tabel 1 Vergelijkend eiwitonderzoek in melk met 0,2 of 0,05 g koper-
sulfaat als katalysator, december 1981.

Lab	Melk	CuSO ₄ 0,2 g	CuSO ₄ 0,05 g	verschil
RIKILT	ondermelk	3,721	3,736	
		3,749 3,733	3,724 3,738	- 0,005
	volle melk	3,730	3,753	
		3,395	3,423	
		3,403 3,399	3,414 3,412	- 0,013
		3,400	3,399	
FrB	ondermelk	3,780	3,775	- 0,004
		3,771 3,776	3,785 3,780	
	volle melk	3,456	3,454	- 0,001
		3,449 3,452	3,452 3,453	
KCS Frl.	ondermelk	3,796	3,764	
		3,796 3,796	3,769 3,767	+ 0,029
	volle melk	3,465	3,439	
		3,462 3,464	3,442 3,440	+ 0,024
GOZ	ondermelk	3,587	3,669	
		3,655	3,646 3,658	- 0,025
		3,689 3,633		
	volle melk	3,600		
		3,342	3,378	
		3,350 3,346	3,389 3,384	- 0,038
MCS NH Alkmaar	ondermelk (micro)	3,760	3,755	
		3,755 3,758	3,750 3,753	+ 0,005
	volle melk (micro)	3,758	3,753	
		3,410	3,425	
		3,435 3,423	3,413 3,419	+ 0,003
		3,423	3,419	
Zuivelcontrole-instituut CvM	ondermelk	3,691	3,741	
		3,729 3,709	3,735 3,724	- 0,015
		3,692	3,712	
	volle melk	3,725	3,708	
		3,413	3,407	
		3,405 3,412	3,418 3,411	+ 0,001
		3,385	3,409	
		3,445		
CCF Leeuwarden	ondermelk	3,740	3,748	
		3,762 3,755	3,765 3,759	- 0,004
	volle melk	3,763	3,765	
		3,455	3,758	
		3,441 3,449	3,433	
		3,449	3,448 3,431	+ 0,018
		3,449	3,433	
			3,410	
gemiddeld verschil				- 0,002
s (verschil)				0,018
s (gem. verschil)				0,0048
t				- 0,37

Tabel 2 Vergelijkend eiwitonderzoek in melk met 0,2 of 0,05 g koper-sulfaat als katalysator, februari 1982.

Lab	Melk	CuSO ₄ 0,2 g	CuSO ₄ 0,05 g	verschil	
RIKILT	ondermelk	3,481	3,475	3,473	+ 0,004
		3,469		3,468	
	volle melk	3,290	3,288	3,293	- 0,002
		3,285		3,287	
FrB	ondermelk	3,502	3,491	3,485	+ 0,009
		3,480		3,479	
	volle melk	3,334	3,334	3,346	- 0,014
		3,333		3,349	
KCS Fr1.	ondermelk	3,468	3,469	3,486	- 0,018
		3,470		3,487	
	volle melk	3,327	3,327	3,353	- 0,028
		3,326		3,354	
		3,327		3,357	
GOZ	ondermelk	3,339	3,340	3,360	- 0,014
		3,342		3,348	
	volle melk	3,264	3,276	3,266	+ 0,008
		3,289		3,270	
MCS NH Alkmaar	ondermelk (micro)	3,451	3,453	3,464	- 0,008
		3,455		3,458	
	volle melk (micro)	3,307	3,307	3,301	+ 0,011
		3,307		3,291	
Zuivelcontrole- instituut CvM	ondermelk	3,406		3,417	- 0,011
		3,403	3,408	3,429	
		3,417		3,431	
		3,412		3,414	
		3,403		3,402	
	volle melk	3,276		3,249	+ 0,026
		3,291		3,293	
		3,306	3,283	3,265	
		3,274		3,219	
		3,270		3,258	
CCF Friesland	ondermelk	3,450		3,465	+ 0,006
		3,483	3,471	3,457	
		3,481		3,473	
	volle melk	3,335	3,328	3,320	+ 0,012
		3,320		3,310	
				3,316	
				3,317	
gemiddeld verschil				- 0,001	
s (verschil)				0,015	
s (gem. verschil)				0,0039	
t				- 0,35	

Tabel 3 Vergelijkend eiwitonderzoek in melk met 0,2 of 0,05 g koper-
sulfaat als katalysator, maart 1982.

Lab	Melk	CuSO ₄ 0,2 g	CuSO ₄ 0,05 g	verschil
RIKILT	ondermelk	3,470	3,479	0,000
		3,476 3,475	3,477 3,475	
		3,478	3,470	
	volle melk	3,302	3,306	- 0,001
		3,295 3,299	3,300 3,300	
		3,300	3,295	
FrB	ondermelk	3,477	3,469	+ 0,010
		3,478 3,478	3,468 3,468	
	volle melk	3,301	3,279	+ 0,014
		3,288 3,294	3,281 3,280	
KCS Frl.	ondermelk	3,457	3,468	- 0,015
		3,448 3,453	3,467 3,468	
	volle melk	3,267	3,276	- 0,009
		3,271 3,269	3,280 3,278	
GOZ	ondermelk	3,367	3,379	- 0,014
		3,372 3,370	3,389 3,384	
	volle melk	3,324	3,239	- 0,042
		3,178 3,201	3,246 3,243	
MCS NH Alkmaar	ondermelk	3,455	3,455	- 0,001
		3,461 3,458	3,463 3,459	
	volle melk	3,258	3,261	- 0,002
		3,254 3,256	3,255 3,258	
Zuivelcontrole- instituut CvM	ondermelk	3,454	3,444	- 0,002
		3,464 3,445	3,444 3,447	
		3,452	3,448	
		3,427	3,452	
		3,429		
	volle melk	3,265	3,250	+ 0,015
		3,256	3,224	
		3,234 3,254	3,236 3,239	
		3,262	3,247	
		3,252		
CCF Friesland	ondermelk	3,469	3,469	+ 0,002
		3,480 3,473	3,478 3,471	
		3,475	3,482	
		3,468	3,456	
	volle melk	3,279	3,278	+ 0,002
		3,284 3,284	3,284 3,282	
		3,286	3,268	
		3,285	3,297	
gemiddeld verschil				- 0,003
s (verschil)				0,014
s (gem. verschil)				0,0038
t				- 0,80

Tabel 4 Eiwitgehalte verschillen bij gebruik van 0,2 of 0,05 g koper-
sulfaat als katalysator per laboratorium en per monster (0,2
- 0,05 g)

Monster	RIKILT %	Fr. Bond %	KCS Frl. %	GOZ %	MCS NH %	ZCI %	CCF %	Gemiddeld %
ondermelk 1	- 0,005	- 0,004	+ 0,029	- 0,025	+ 0,005	- 0,015	- 0,004	- 0,0027
ondermelk 2	+ 0,004	+ 0,009	- 0,018	- 0,014	- 0,008	- 0,011	+ 0,006	- 0,0046
ondermelk 3	0,000	+ 0,010	- 0,015	- 0,014	- 0,001	- 0,002	+ 0,002	- 0,0029
volle melk 1	- 0,013	- 0,001	+ 0,024	- 0,038	+ 0,003	+ 0,001	+ 0,018	- 0,0009
volle melk 2	- 0,002	- 0,014	- 0,028	+ 0,008	+ 0,011	+ 0,026	+ 0,012	+ 0,0019
volle melk 3	- 0,001	+ 0,014	- 0,009	- 0,042	- 0,002	+ 0,015	+ 0,002	- 0,0033
gemiddeld	- 0,0028	+ 0,0023	- 0,0028	- 0,0208	+ 0,0013	+ 0,0023	+ 0,0060	- 0,0021
s(verschil)	0,0058	0,0106	0,0236	0,0184	0,0065	0,0156	0,0079	0,0023
s(gem.verschil)	0,0024	0,0043	0,0096	0,0075	0,0027	0,0064	0,0032	0,0009
t	- 1,20	0,54	- 0,29	- 2,78*	0,50	0,37	1,86	- 2,23

() * significant van nul afwijkend $\alpha < 0,05$.

Tabel 5 Gemiddeld verschil tussen beide methoden (0,2 - 0,05 g)

	n	\bar{v}	95% betrouwbaarheidsinterval
RIKILT	6	- 0,003	- 0,009 tot + 0,003
Fr B	6	+ 0,002	- 0,009 tot + 0,013
KCS Fr1	6	- 0,003	- 0,028 tot + 0,022
GOZ	6	- 0,021	- 0,040 tot - 0,002
MCS NH	6	+ 0,001	- 0,006 tot + 0,008
ZCI	6	+ 0,002	- 0,014 tot + 0,019
CCF	6	+ 0,006	- 0,002 tot + 0,014
ondermelk 1	7	- 0,003	- 0,018 tot + 0,013
ondermelk 2	7	- 0,005	- 0,015 tot + 0,005
ondermelk 3	7	- 0,003	- 0,011 tot + 0,005
volle melk 1	7	- 0,001	- 0,020 tot + 0,018
volle melk 2	7	+ 0,002	- 0,015 tot + 0,019
volle melk 3	7	- 0,003	- 0,021 tot + 0,014
alle ondermelk verschillen	21	- 0,003	- 0,009 tot + 0,002
alle volle melk verschillen	21	- 0,001	- 0,009 tot + 0,008
alle verschillen	42	- 0,002	- 0,007 tot + 0,003
gem. per monster	6	- 0,002	- 0,0045 tot + 0,0003

Conclusie

Het verschil in eiwitgehalte tussen 0,2 en 0,05 g CuSO_4 als katalysator is praktisch nihil.

Tabel 6 Herhaalbaarheid en reproduceerbaarheid van de eiwitbepaling volgens Kjeldahl in melk in %

Monster	0,2 g CuSO ₄		0,05 g CuSO ₄		0,2 g CuSO ₄		0,05 g CuSO ₄	
	s(herh.)	Q	s(herh.)	Q	s(repr.)	Q	s(repr.)	Q
ondermelk 1	0,025	14	0,012	13	0,060	6	0,037	6
ondermelk 2	0,010	11	0,008	12	0,051	6	0,045	6
ondermelk 3	0,010	13	0,007	12	0,034	6	0,029	6
volle melk 1	0,014	13	0,010	12	0,037	6	0,022	6
volle melk 2	0,011	11	0,016	12	0,025	6	0,042	6
volle melk 3	0,012	13	0,009	12	0,032	6	0,025	6
gemiddeld	0,014		0,010		0,040		0,033	
gepoold	0,014	75	0,011	73	0,042	36	0,034	36

	herhaalbaarheid	reproduceerbaarheid
0,2 g CuSO ₄	$2\sqrt{2} \times 0,014 = 0,04$	$2\sqrt{2} \times 0,042 = 0,12$
0,05 g CuSO ₄	$2\sqrt{2} \times 0,011 = 0,03$	$2\sqrt{2} \times 0,034 = 0,10$