

Lab. Zuivel

1980-11-07

VERSLAG 81.35

Pr.nr. 5.324

Onderwerp: Bepaling van het gehalte aan
diacetyl in boter
(Methode Prill and Hammer)
NEN 3715

Project: Normalisatie analysemethoden voor Melk- en Zuivelprodukten
(Wet. Cie/NNI)

Onderwerp: Bepaling van het gehalte aan diacetyl in boter
(Methode Prill and Hammer) NEN 3715

Doel:

Verbetering van het NEN 3715 voorschrift:

1. Het maken van een reproduceerbare ijklijn
2. Verbetering van de duplo spreiding van het diacetylgehalte.

Het verloop van het diacetylgehalte bij verschillende bewaartemperaturen.

Samenvatting:

1. Door zijn vluchtigheid is diacetyl minder geschikt als ijkstof. Het kan enigszins opgevangen worden door inwegen in een weegflesje met water. Een betere ijkstof is het niet-vluchtige dimethylglyoxime.
2. De bepaling wordt nauwkeuriger door na de kleurreactie het volume in de buis aan te vullen tot 25 ml.

De destillatie is beter uit te voeren als men het puimsteen vervangt door porceleinscherven. Wel of niet N₂ doorleiden bij de destillatie heeft geen invloed.


De standaardafwijking berekend uit de duplo-verschillen van 7-5-76 t/m 31-8-78 (58 bepalingen) was 0,279.


De standaardafwijking, berekend uit de duploverschillen van 1-4-79 t/m 1-11-80 (49 bepalingen met het aangepaste voorschrift) is 0,060.

Conclusie:

1. Voortaan de ijklijn maken met dimethylglyoxime als ijkstof.
2. Kleine wijzigingen in de werkwijze aanbrengen.
3. Vaste regels voorschrijven voor het bewaren van boter en het tijdstip van de diacetylbeplating.

Dus NEN 3715 wijzigen.

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn 

Medewerker/Samensteller: mevr. D.M. van Mazijk-Bokslag 

1. Inleiding

De aanleiding tot het onderzoek is:

a. Het verloop van de omrekeningsfactor.

In mei 1976 werd als omrekeningsfactor 16,67 gevonden. In oktober 1976 was dit 15,56 en in februari 1977 13,95.

De ijklijn wordt gemaakt door uit te gaan van diacetyl en hierop dezelfde kleurreactie toe te passen als voor de monsters gebruikt wordt.

b. De grote duplospreading van de bepalingen.

De standaardafwijking van de bepalingen van mei 1976 t/m augustus 1978 was 0,28 mg/kg.

2. Bepaling omrekeningsfactor.

a. De diacetyl werd afgewogen in een bekerglaasje met water en op de labtafel overgespoeld.

De inhoud van de opvangbuizen werd aangevuld tot 25 ml. (Dit werd bij alle bepalingen gedaan.) Als factor werd 12,62; 12,54 en 12,32 gevonden.

b. Als het diacetyl in een bekerglaasje met H₂O wordt afgewogen en direkt bij de balans wordt overgespoeld worden als factoren 11,86 en 10,88 gevonden.

c. Als de diacetyl wordt afgewogen in een weegflesje met water en direkt wordt overgespoeld, worden de factoren 10,88 en 10,88.

d. Als men uitgaat van dimethylglyoxime als ijkstof worden als factoren 10,00 en 10,00 gevonden.

Omdat diacetyl bijzonder vluchtig is, lijkt het verstandiger om een ijklijn te maken met het niet-vluchtige dimethylglyoxime. 134,9 mg dimethylglyoxime komt overeen met 100,0 mg diacetyl. Bij de volgende resultaten is de omrekeningsfactor 10,88 gebruikt omdat deze volgens het NEN-voorschrift bepaald is.

3. Werkwijze

3.1 Destillatie

Bij het koken kan men beter porceleinscherven gebruiken. Bij het gebruik van puimsteen treedt kookvertraging op.

Controle destillatie:

E 530 nm van een diacetyloplossing met en zonder destillatie na destillatie

van de diacetyl: 0,175	} gem. 0,176	direkt: 0,175	} gem. 0,174
0,175		0,173	
0,180			
0,175			

Tijdens de destillatie treden geen verliezen op.

Destillatie onder N₂

In een voorschrift van Prill and Hammer (Jrn. of Science, Iowa State Coll. 1937/68 385-395) schrijft men voor dat er CO₂ doorgeleid moet worden om de zuurstof te verdrijven. Bij de destillatie zou er uit het ook in de boter aanwezige acetylmethylcarbinol door oxydatie diacetyl gevormd kunnen worden.

Met doorleiding van N₂ voor en tijdens de destillatie zou men een lager diacetyl-gehalte moeten vinden.

De waarden gevonden met 5 monsters al vrij oude boter wijzen niet op een dergelijke oxydatie.

1. zonder N₂. 0,67 mg/kg
met N₂. 0,86 mg/kg
2. zonder N₂. 0,72 mg/kg
met N₂. 0,75 mg/kg
3. zonder N₂. 0,78 mg/kg
met N₂. 0,81 mg/kg
4. zonder N₂. 0,73 mg/kg
met N₂. 0,73 mg/kg
5. zonder N₂. 0,82 mg/kg
met N₂. 0,89 mg/kg.

Een monster 3 dagen oude boter werd over 2 potjes verdeeld. Het ene potje werd 4 dagen bij kamertemperatuur en het ander potje 4 dagen in de koelkast bewaard.

1. bewaard bij kamertemperatuur:
zonder N₂: 2,16 mg/kg
met N₂: 2,21 mg/kg
2. bewaard in koelkast:
zonder N₂: 1,51 mg/kg
met N₂: 1,50 mg/kg

Ook hier zijn geen significante verschillen tussen destillatie met en zonder N₂.

3.2 Omzetting diacetyl-dimethylglyoxime.

Diacetylomzetting; reactietijd en temperatuur.

In het voorschrift worden 3 temperatuur/tijdcombinaties aangegeven. Nagegaan werd of dit aanleiding kon geven tot verschillende uitkomsten.

Genomen: 0,045 mg diacetyl.

Hiervan werd teruggevonden bij:

1 uur 85°C: 0,044 mg; 0,045 mg

2 uur 60°C: 0,045 mg; 0,045 mg

16 uur 45°C: 0,046 mg; 0,046 mg.

Er is geen verschil tussen de verschillende temperatuur/tijd combinaties.

3.3 Verloop van de kleur

Volgens het NEN-voorschrift moet men na de kleurreactie na 15 minuten de extinctie meten. De volgende proef toont aan dat ook na 2 uur nog gemeten kan worden.

Extinctieverloop:

	15 min	25 min	35 min	45 min	55 min	65 min	75 min	85 min
BLI	0,007	0,008	0,011	0,011	0,012	0,012	0,014	0,014
BLII	0,012	0,014	0,016	0,017	0,018	0,019	0,021	0,021
A	0,117	0,119	0,121	0,122	0,125	0,124	0,126	0,128
B	0,114	0,117	0,119	0,120	0,122	0,121	0,123	0,124
C	0,098	0,100	0,102	0,103	0,105	0,104	0,106	0,107
D	0,088	0,090	0,092	0,094	0,096	0,096	0,097	0,099
	95 min	105 min	115 min	125 min	135 min	toename		
BLI	0,014	0,015	0,016	0,015	0,016	0,009		
BLII	0,021	0,023	0,023	0,023	0,024	0,012		
A	0,128	0,128	0,129	0,128	0,129	0,012		
B	0,124	0,124	0,126	0,125	0,126	0,012		
C	0,107	0,107	0,109	0,108	0,109	0,011		
D	0,098	0,098	0,100	0,099	0,100	0,012		

De extinctie loopt wel iets op na verloop van tijd, maar de blanco ook. Het verschil tussen blanco en bepaling blijft gelijk.

4. Om na te gaan of de bepaling goed verloopt is diacetyl toegevoegd aan zure boter.

De teruggevonden gehalten variëren van 65-181%. Het gemiddelde van 17 bepalingen was 108%. De variatie wordt voor een deel door de verschillende bewaartijden veroorzaakt.

In de boter was al 1,16 mg/kg aanwezig.

toegevoegd	bewaartijd*	totaal teruggev.	teruggev. toevoeging	%
0,50 mg/kg	4 dagen	1,61 mg/kg	0,45 mg/kg	90
	4 "	1,77 "	0,61 "	122
	14 "	1,84 "	0,68 "	136
	14 "	1,74 "	0,58 "	116
1,01 mg/kg	4 dagen	2,07 "	0,91 "	90
	4 "	2,26 "	1,10 "	109
	14 "	1,82 "	0,66 "	65
	14 "	1,83 "	0,67 "	66
2,02 mg/kg	6 dagen	2,92 "	1,76 "	87
	6 "	2,85 "	1,69 "	84
	14 "	2,74 "	1,58 "	78
	14 "	2,73 "	1,57 "	78
0,68 mg/kg	6 dagen	2,01 "	0,85 "	125
	19 "	2,39 "	1,23 "	181
	19 "	2,26 "	1,10 "	162
0,26 mg/kg	14 dagen	1,49 "	0,33 "	127
	14 "	1,49 "	0,33 "	127

* bij koelkast temperatuur.

5. Verloop van het diacetylgehalte bij bewaren (zie grafiek)

Om het verloop van het gehalte aan diacetyl bij kamertemperatuur en bij koelkasttemperatuur na te gaan werden 14 potjes met boter gevuld. Hiervan werden de volgende dag 2 potjes in duplo onderzocht, 6 potjes in een kastje op het lab en 6 potjes in de koelkast bewaard.

Resultaten:

na 1 dag	1,33 mg/kg	}	gem. 1,31 mg/kg
	1,32 mg/kg		
	1,33 mg/kg		
	1,27 mg/kg		
na 2 dagen kamertemp.	1,21 mg/kg		
	---		(troebel)
koelkast	0,90 mg/kg	}	0,96 mg/kg
	1,01 mg/kg		
na 4 dagen kamertemp.	1,21 mg/kg	}	1,21 mg/kg
	1,20 mg/kg		
koelkast	0,89 mg/kg	}	0,88 mg/kg
	0,87 mg/kg		
na 7 dagen kamertemp.	1,63 mg/kg	}	1,70 mg/kg
	1,77 mg/kg		
koelkast	1,00 mg/kg	}	0,98 mg/kg
	0,96 mg/kg		
na 14 dagen kamertemp.	1,44 mg/kg	}	1,41 mg/kg
	1,37 mg/kg		
koelkast	0,82 mg/kg	}	0,83 mg/kg
	0,84 mg/kg		
na 19 dagen kamertemp.	1,78 mg/kg	}	1,83 mg/kg
	1,87 mg/kg		
koelkast	0,91 mg/kg	}	0,86 mg/kg
	0,81 mg/kg		
na 26 dagen kamertemp.	1,71 mg/kg	}	1,56 mg/kg
	1,41 mg/kg		
koelkast	0,85 mg/kg	}	0,82 mg/kg
	0,82 mg/kg		

Gezien deze resultaten kan men aannemen dat de diacetylvorming bij kamertemperatuur doorgaat (1,3 mg/kg → 1,8 mg/kg). In de koelkast loopt het diacetylgehalte de eerste dagen vrij snel terug om daarna konstant te blijven (1,3 mg/kg → 0,8 mg/kg).

Naar aanleiding van bovenstaande resultaten is er uitgegaan van zoete boter waaraan diacetyl en melkzuur is toegevoegd.

Het melkzuur is toegevoegd om de pH te verlagen zodat het milieu hetzelfde wordt als bij zure boter (op 1500 gr boter 4 ml 98% melkzuur en 1,32 mg/kg diacetyl. pH = 4,5).

Resultaten:

na 1 dag	1,48 mg/kg	}	gem. 1,51 mg/kg
	1,58 mg/kg		
	1,49 mg/kg		
	1,47 mg/kg		
na 2 dagen kamertemp.	1,35 mg/kg	}	1,42 mg/kg
	1,48 mg/kg		
koelkast	1,37 mg/kg	}	1,39 mg/kg
	1,40 mg/kg		
na 7 dagen kamertemp.	1,02 mg/kg	}	0,99 mg/kg
	0,95 mg/kg		
koelkast	1,00 mg/kg	}	1,03 mg/kg
	1,06 mg/kg		
na 12 dagen kamertemp.	0,95 mg/kg	}	0,97 mg/kg
	0,98 mg/kg		
koelkast	0,99 mg/kg	}	1,00 mg/kg
	1,01 mg/kg		

Het diacetyl-gehalte loopt de eerste paar dagen snel terug om daarna vrij konstant te blijven.

De bewaartemperatuur geeft geen verschillen.

De resultaten van deze bewaarproeven geven aanleiding aan te nemen dat het zuursel in de gezuurde boter nog actief is m.b.t. diacetyl-vorming.

Zie grafiek.

Voor zure boter zullen dan ook regels vastgesteld moeten worden voor het analyse-tijdstip en de bewaarcondities.

6. Voorgestelde wijzigingen in NEN 3715

punt 4.7. Kooksteentjes vervangen door porceleinscherven.

punt 5.4. Reageerbuisen vervangen door gecalibreerde cilindertjes.

punt 8.1.1. Kooksteentjes vervangen door 2 porceleinscherven.

punt 8.1.2. Meng de inhoud van de schudcilinders. Zet deze 1 uur in een waterbad van 85°C (of ca. 16 uur bij 45°C of 2 uur bij 60°C). Voeg 2 ml aceton-fosfaatoplossing toe aan de nog warme oplossing. Laat 5 min. staan en koel af. Voeg achtereenvolgens 0,6 ml ammonia en 4,4 ml tartraatoplossing toe. Meng na elke toevoeging. Voeg dan 0,4 ml ijzer(II)sulfaatoplossing toe en meng direkt. Vul aan tot 25 ml. Meet na tenminste 15 min. en ten hoogste 2 uur de extinctie bij 530 nm tegen water.

punt 8.2. Los 0,2024 gr dimethylglyoxime (= 0,150 gr diacetyl) op in 50 ml methanol. Voeg na oplossen 30 ml hydroxylammoniumreagens (4.1.3.) toe en vul aan tot 1000 ml. Verder zie NEN 3715.

7. Standaardafwijking

De standaardafwijking berekend uit de duploverschillen van 7-5-76 t/m 31-8-78, voordat er een gewijzigd voorschrift was. De bepalingen zijn uitgevoerd door meerdere analisten.

d ₁ :	0,04	0,75	0,09	0,19	0,00	0,47	0,08	0,22	0,17	0,55
	0,07	0,55	0,10	0,05	0,10	0,37	0,13	0,17	0,24	0,30
	0,08	0,05	0,03	0,02	0,07	0,04	0,09	0,03	0,01	0,12
	0,01	0,19	1,29	0,50	0,69	0,14	0,01	0,03	0,06	0,01
	0,29	0,64	1,49	0,34	0,01	0,08	0,10	0,07	0,01	
	0,04	0,07	0,36	0,01	0,12	0,06	0,21	0,12	1,27	k=58

$$D = \sum_{i=1}^k d_i^2 = 9,043 \quad s = \sqrt{\frac{D}{k}} = 0,279$$

De standaardafwijking berekend uit de duplo-verschillen van 1-4-79 t/m 1-11-80, met gebruik van het gewijzigde voorschrift.

De bepalingen zijn uitgevoerd door meerdere analisten.

d_1 :	0,01	0,03	0,04	0,02	0,02	0,01	0,04	0,11	0,01	0,11
	0,14	0,09	0,08	0,10	0,05	0,06	0,04	0,02	0,02	0,07
	0,01	0,14	0,06	0,08	0,01	0,02	0,04	0,03	0,02	0,10
	0,08	0,04	0,02	0,14	0,02	0,00	0,07	0,07	0,03	0,06
	0,07	0,00	0,02	0,37	0,15	0,00	0,07	0,05	0,04	k=49

$$D = \sum_{i=1}^K d_i^2 = 0,349 \quad s = \sqrt{\frac{D}{zk}} = 0,060$$

De standaardafwijking berekend uit de duploverschillen van 31-8-78 t/m 27-11-78 met gebruik van het gewijzigde voorschrift maar de bepalingen zijn uitgevoerd door één analist.

d_1 :	0,06	0,13	0,11	0,07	0,03	0,07	0,03	0,01	0,05
	0,10	0,09	0,01	0,02	0,10	0,06	0,03	0,04	0,02
	0,01	0,01	0,02	0,09	0,02	0,03	0,00	0,06	0,00
	0,01	0,01	0,14	0,10	0,13	0,02	0,07	0,01	
	0,00	0,06	0,04	0,30	0,03	0,19	0,05	0,08	k=43

$$D = \sum_{i=1}^K d_i^2 = 0,2887 \quad s = \sqrt{\frac{D}{zk}} = 0,058$$

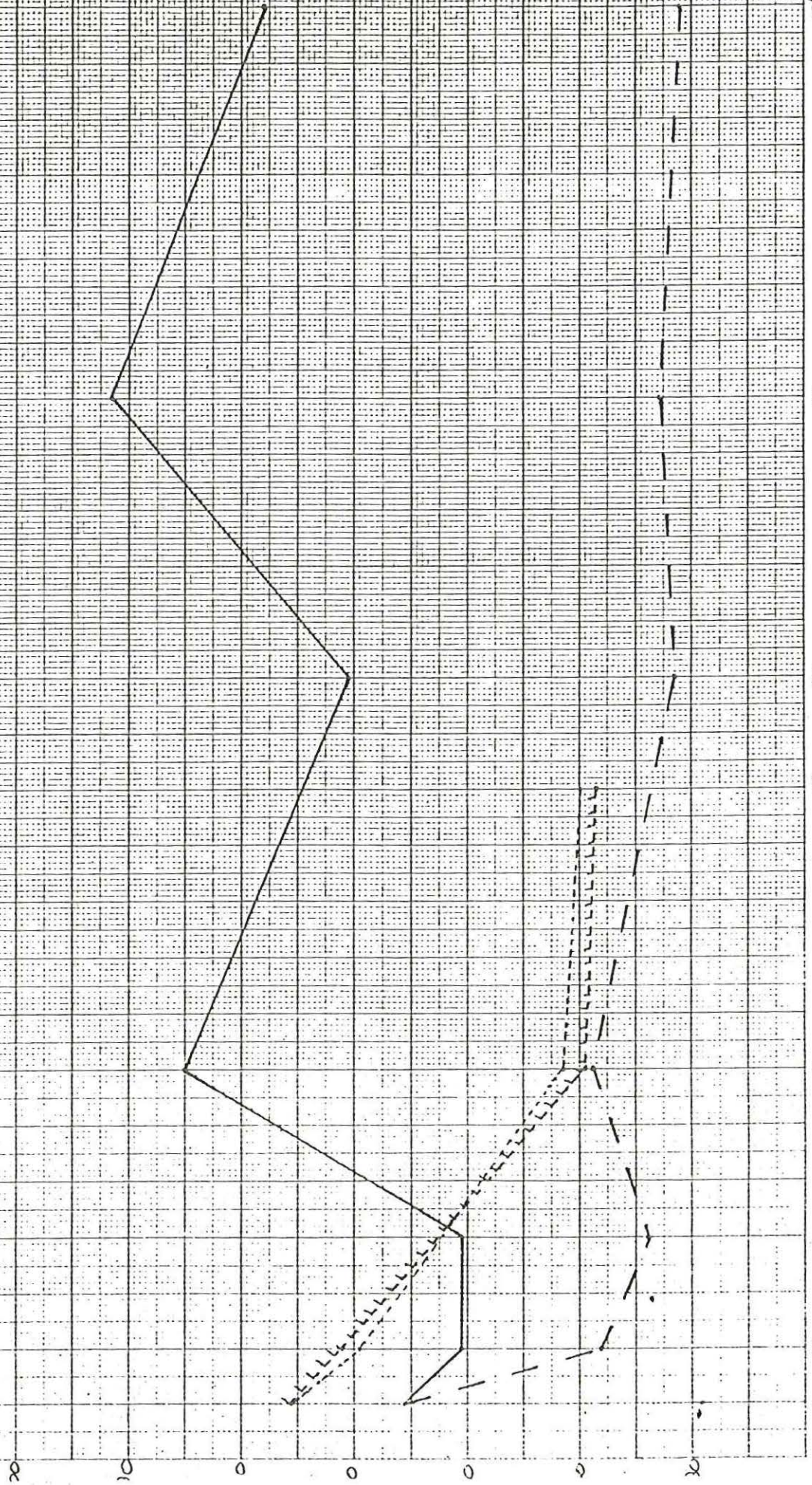
Verzendlijst:

Van Doesburgh
adj. directeur
sektorhoofd (3x)
direktie VKA
v. Mazijk-Bokslag
Oortwijn (6x)
Humme
Boelsma
Klomp (Veehouderij en Zuivel)
Bibliotheek (5x)

g/kg
acetil

bevoerd by kamertemperatuur
bevoerd by koelkasttemperatuur

||||| zoete boter met toevoegingen, bevoerd by kamertemperatuur
----- zoete boter met toevoegingen, bevoerd by koelkasttemperatuur



26 ← dagen

14

7

21

1

2

4

7

14

21

26