

Afd.Melk- en Zuivelprodukten 1983-02-18

VERSLAG 83.31

Pr.nr. 505.6030

Onderwerp: Het vaststellen van de samen-
stelling van karnemelkpoeder
m.b.v. Nabij Infrarood
Reflectiespectroscopie (NIR).

Verzendlijst: directeur, sektorhoofd(2x), direktie VKA, afd. Melk- en
Zuivelprodukten (4x), afd. Normalisatie (Humme),
Projektadministratie, Projektleider (Frankhuizen), De
Ruig, J. Koops (NIZO), dhr J.A. Jans (ZCI).

Projekt: Ontwikkeling methoden van onderzoek voor melk- en zuivel-
produkten m.b.v. de Infra Alyzer 400.

Onderwerp: Het vaststellen van de samenstelling van karnemelkpoeder
m.b.v. Nabij Infrarood Reflectiespectroscopie (NIR)

Voorgaande verslagen: 82.37, dd. 1982-04-23

82.91, dd. 1982-10-07 (Zuivelzicht 75, 1983,
210-213).

Doel:

Het op eenvoudige en snelle wijze vaststellen van de samenstelling van
monsters karnemelkpoeder m.b.v. Nabij Infrarood Reflectiespectroscopie
(NIR).

Samenvatting/conclusie:

In de periode juni 1981 tot januari 1983 werden ca. 200 monsters karnemelkpoeder afkomstig uit de belangrijkste karnemelkpoeder producerende EEG-lidstaten, chemisch onderzocht op hun samenstelling en gemeten m.b.v. NIR. Afhankelijk van samenstelling, productieproces en produktiedatum zijn hieruit monsters geselecteerd, waarmee m.b.v. eenvoudige lineaire regressie berekeningen een zestal vergelijkingen werden verkregen. Dit heeft geleid tot een universeel karnemelkpoeder calibratie. Bij een controletest op de betrouwbaarheid van de calibratie werden geen significante verschillen geconstateerd, waaruit afgeleid mag worden dat NIR spectroscopie met voldoende betrouwbaarheid toegepast kan worden voor het screenen van de samenstelling van monsters karnemelkpoeder.

Verantwoordelijk: ir H. Oortwijn 

Medewerker/Samensteller: E.A.M. Boers, R. Frankhuizen 

Projektleider: R. Frankhuizen 

1. Inleiding

In het tweede verslag van dit projekt werden naast een algemene inleiding en de calibratie procedure, de resultaten besproken van een "universeel" magere melkpoeder calibratie (1).

In dit (derde) verslag worden de resultaten besproken van een "universeel" karnemelkpoeder calibratie met behulp waarvan op een eenvoudige en snelle wijze de samenstelling van monsters karnemelkpoeder vastgesteld kan worden.

De samenstelling van karnemelkpoeder is van belang voor de melkpoeder-verwerkende industrie enerzijds, omdat de eindprodukten aan bepaalde samenstellingseisen en produkteigenschappen moeten voldoen, anderzijds omdat karnemelkpoeder in het kader van verschillende EEG-Verordeningen betreffende toekenning van steun op verwerking van melkpoeder tot veevoeder aan bepaalde samenstellingseisen moet voldoen (2, 3, 4).

2. Materiaal en methoden

2.1 Materiaal

Voor de calibraties zijn monsters, zoete-, zure- en geneutraliseerde karnemelkpoeders gebruikt, bereid volgens zowel het verstuivingsprocedé als het walsenprocedé, afkomstig uit de belangrijkste karnemelkpoeder producerende EEG-lidstaten gedurende de periode juni 1981 t/m december 1982.

2.2 Methoden

De gehalten aan vocht werden bepaald volgens de FIL-IDF droogstoofmethode (5).

Eiwit (totaal stikstof x 6,38) werd bepaald volgens de Kjeldahl methode (6) met behulp van het Kjeltex systeem (Tecator AB, Zweden). Zowel de lactosegehalten als de melkzuurgehalten werden enzymatisch bepaald met behulp van een Auto Analyzer systeem (7, 8).

De vetgehalten werden bepaald volgens de methode Röse-Gottlieb (vetextractie na alkalische ontsluiting) (9). De asgehalten door middel van droge verassing bij 500°C (10).

Alle bepalingen werden in duplo uitgevoerd. De gemiddelden van de gevonden waarden werden in de computer gebracht als een "As is" basis.

2.3 Apparatuur

De NIR apparatuur gebruikt bij dit onderzoek bestond uit een Technicon Infra Alyzer 400 (IA-400) met 19 filters, gekoppeld aan een Hewlett Packard 85 (32 K Bytes) programmeerbare calculator.

3. Resultaten en discussie

3.1 Vocht

Voor het vochtgehalte werd een multiple correlatie coëfficiënt berekend tussen het vochtgehalte bepaald met de droogstoofmethode en het vochtgehalte "voorspeld" met de Infra Alyzer van 0,99 ($= R^2$) en een standaard afwijking van het verschil van 0,13%.

De vochtgehalten in de karnemelkpoeders variëerden van 2,7 tot 6,3%. Bij de calibratieprocedure gaf het filter voor vochtabsorptie bij 1940 nm de meest significante informatie.

Hoewel de multiple correlatie coëfficiënt en de standaardafwijking van het verschil goed overeenkomen met die van de "universeel" magere melkpoeder calibratie is de filterkeuze als ook het aantal filters anders. Dit kan verklaard worden uit de grote variatie in samenstelling en structuur van de standaardmonsters.

3.2 Eiwit

De multiple correlatie coëfficiënt berekend tussen het eiwit gehalte bepaald met de Kjeldahl methode en het eiwitgehalte "voorspeld" met de Infra Alyzer ($R^2 = 0,97$) met daarbij een standaardafwijking van het verschil van 0,21% is bijzonder goed te noemen, zeker als men zich realiseert dat de standaardafwijking van de referentiemethode - voor "calibratie" poeders - 0,16% is (figuur 1).

De eiwitgehalten van de karnemelkpoeders varieerden van 28,9 tot 34,6%. Bij de calibratie procedure gaven 7 filters significante informatie. Opvallend hierbij is dat de filterkeuze een geheel andere is dan die van de "universeel" magere melkpoeder calibratie terwijl de filters voor zetmeel bij 1778 nm en 2100 nm de belangrijkste informatie verschaften.

3.3 Lactose

Het aantal meetgolflengten voor een betrouwbare kwantitatieve bepaling hangt sterk af van de variatie in de chemische samenstelling en de fysische eigenschappen van het te meten produkt.

Bij een grote variatie ontstaat een matrix afhankelijkheid. De matrix afhankelijkheid kan met behulp van meerdere metingen in het spektrum en het toepassen van matrix inversie opgelost worden.

Het zal duidelijk zijn dat wil men in dergelijke produkten een betrouwbare kwantitatieve meting uitvoeren het aantal meetgolflengten (filters) groot zal zijn.

Het bovenstaande geldt ook voor karnemelkpoeders en in het bijzonder, door het ontbreken van specifieke lactosefilters, voor de component lactose althans als men een calibratie wil berekenen met een zogenaamd "universeel" toepassingsgebied.

Voor lactose werd een multiple correlatie coëfficiënt berekend tussen het lactosegehalte enzymatisch bepaald met behulp van een Auto-Analyzer systeem en het lactosegehalte "voorspeld" met de Infra Alyzer van 0,99 ($= R^2$) met daarbij een standaardafwijking van het verschil van 0,35%.

De lactosegehalten in de karnemelkpoeder variëerden van 37,0 tot 47,6% (figuur 2).

Niet minder dan 15 filters gaven significante informatie. Berekend is dat meer dan 50% van de standaardafwijking van het verschil toe te schrijven is aan de standaardafwijking van de referentiemethode.

3.4 Melkzuur

Hoewel er aan het melkzuurgehalte in karnemelkpoeder geen directe eisen zijn gesteld menen wij dat deze component zoveel relevante informatie biedt dat het zeer de moeite waard is ze te bepalen. Immers als men de lactose/eiwit verhouding wil bepalen als maat voor de aanwezigheid van weibestanddelen ontkomt men er niet aan om ook het melkzuurgehalte te bepalen.

Ook voor de bepaling van het asgehalte is het melkzuurgehalte van belang daar niet meer dan een technologisch noodzakelijke hoeveelheid neutralisatiemiddel toegevoegd mag worden ter neutralisatie van het gevormde melkzuur.

De melkzuurgehalten in de karnemelkpoeder variëerden van 0,0 tot 9,0%. Bij de calibratieprocedure gaven 12 filters significante informatie en werd een multiple correlatie coëfficiënt berekend van 1,00 ($= R^2$) met daarbij een standaardafwijking van het verschil van 0,16% (figuur 3).

3.5 Vet

De vetgehalten in de voor de calibratie geselecteerde karnemelkpoeders variëerden van 3,3 tot 11,2% (figuur 4). 7 filters gaven significante informatie.

Er werd een multiple correlatie coëfficiënt berekend van 1,00 ($= R^2$) met daarbij een standaardafwijking van het verschil van 0,15% hetgeen de aard van het produkt in aanmerking genomen, alleszins acceptabel is.

3.6 As

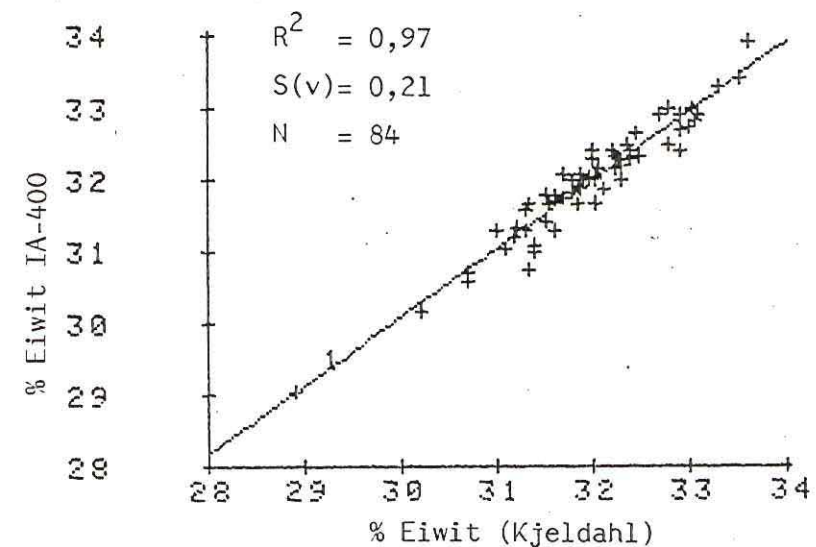
Bij de as calibratie gaven 7 filters significante informatie waaronder de filters voor zetmeel, cellulose en vezel bij 1778 nm en bij 1772 nm de belangrijkste informatie verschafften.

De hoogte van de T-tests (laagste T-test > 21) demonstren ons inziens dat de correlatie berekend tussen het asgehalte bepaald door middel van droge verassing bij 500°C en het asgehalte "voorspeld" met de Infra Alyzer niet alleen gecorreleerd kan zijn aan het totaal aan organische bestanddelen doch ook aan de aanwezigheid van - of de veranderingen in samenstelling veroorzaakt door - neutralisatiemiddelen.

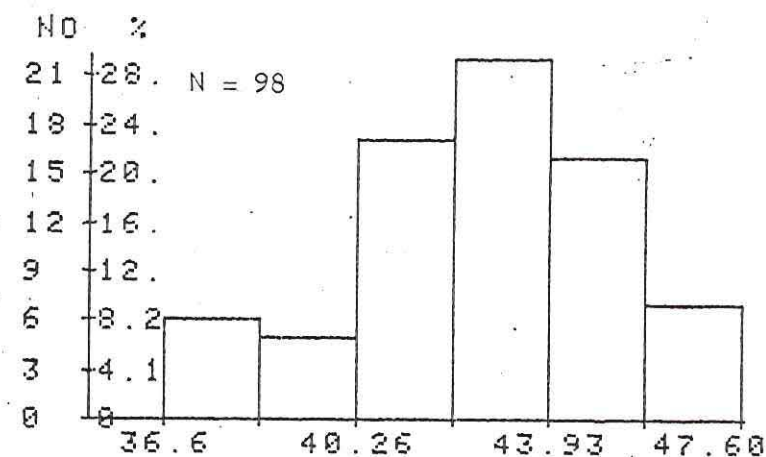
De asgehalten in de karnemelkpoeder variëerden van 6,9 tot 10,0%. Er werd een multiple correlatie coëfficiënt berekend van 0,97 ($= R^2$) met daarbij een standaardafwijking van het verschil van 0,19% (figuur 5). Berekend is dat ca. 25% van de standaardafwijking van het verschil toe te schrijven is aan de standaardafwijking van de referentiemethoden.

4. Calibratietest

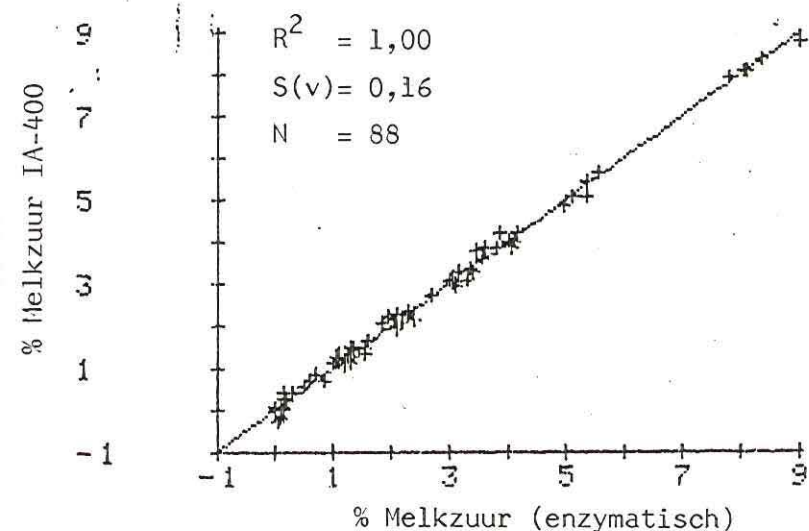
De calibraties van vocht, eiwit, lactose, melkzuur, vet en as werden getest met 20 onbekende monsters.



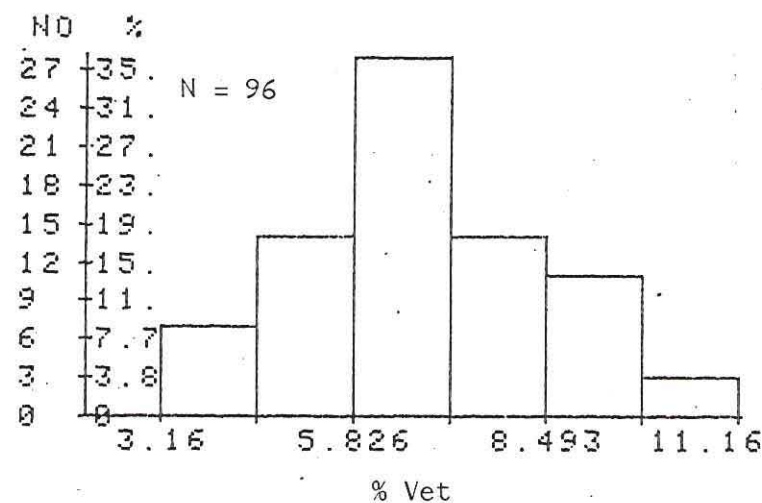
Figuur 1: De lineariteit tussen eiwit voorspeld door NIR en eiwit bepaald d.m.v. de Kjeldahl methode.



Figuur 2: Frequentieverdeling van calibratiemonsters op lactosegehalte



Figuur 3: De lineariteit tussen melkzuur voorspeld door NIR en melkzuur bepaald m.b.v. de enzymatische methode.

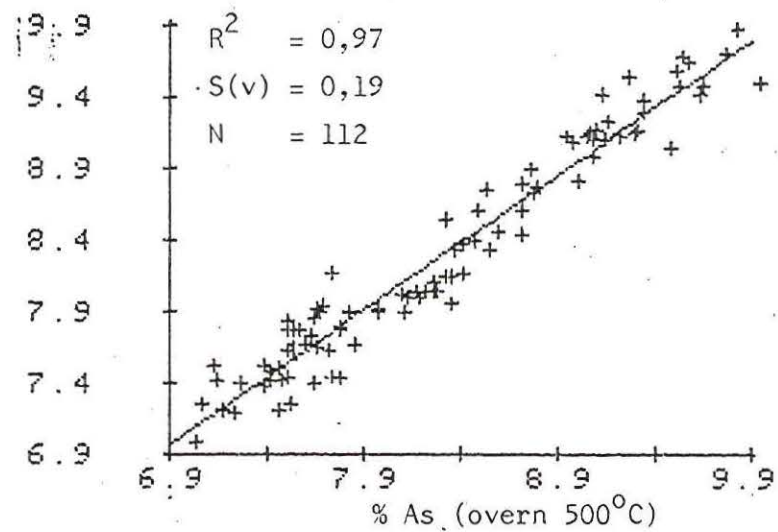


Figuur 4: Frequentieverdeling van calibratiemonsters op vetgehalte

Zowel de multiple correlatie coëfficiënten als de standaardafwijkingen van de verschillen stemden goed overeen met die van de calibraties. Er werden voor de testmonsters geen significante verschillen gevonden ten opzichte van de referentiemethode (zie t-waarden in Tabel 1 en bijlage 1).

Tabel 1 Calibratie en testgegevens van de Infra-Alyzer betreffende "universeel" karnemelkpoeder calibratie.

	IA-400											
	vocht		eiwit		lactose		melkzuur		vet		as	
	cal.	test	cal.	test	cal.	test	cal.	test	cal.	test	cal.	test
N	116	20	84	20	98	20	88	20	96	20	112	20
R ²	0,99	0,99	0,97	0,97	0,99	0,99	1,00	0,99	1,00	0,99	0,97	0,92
(V)	0,13	0,10	0,21	0,21	0,35	0,37	0,16	0,21	0,15	0,13	0,19	0,23
# filters	7	-	7	-	15	-	12	-	7	-	7	-
laagste t-test	7,2	-	6,1	-	1,3	-	7,5	-	12,6	-	21,8	-
hoogste t-test	60,8	-	41,9	-	10,7	-	18,4	-	45,9	-	42,6	-
gemidd. duplover- schil. Ref.meth.	0,06	0,05	0,16	0,13	0,21	0,16	0,12	0,08	0,11	0,09	0,05	0,04
gemidd. duplover- schil. Infra-Alyzer	0,03	0,01	0,05	0,04	0,21	0,18	0,09	0,07	0,06	0,05	0,08	0,09
gemidd. niveauver- schil Infra-Alyzer t.o.v. Ref. meth.	+0,007	-0,040	+0,006	-0,011	-0,029	+0,055	-0,003	+0,026	+0,023	-0,059	+0,001	-0,096
t-test	-	-1,72	-	-0,23	-	0,67	-	0,55	-	-1,97	-	-1,84
range	2,7- 6,3	2,7- 6,3	28,9- 34,6	29,2- 34,6	37,0- 47,6	37,1- 47,3	0,0- 9,0	0,1- 7,2	3,3- 11,2	5,3- 10,7	6,9- 10,0	6,9- 9,5



Figuur 5: De lineariteit tussen as voorspeld door
 NIR en as bepaald d.m.v. droge verassing
 bij 500°C.

Bijlage 1: Steekproef gegevens karnemelkpoeder.

Monster nummer	gem. % vocht			gem. % eiwit			gem. % lactose			gem. % vet			gem. % as			gem. % melkzuur		
	Ref. meth.	Infra- Alyzer	Ver- schil	Ref. meth.	Infra- Alyzer	Ver- schil	Ref. meth.	Infra- Alyzer	Ver- schil	Ref. meth.	Infra- Alyzer	Ver- schil	Ref. meth.	Infra- Alyzer	Ver- schil	Ref. meth.	Infra- Alyzer	Ver- schil
1	4,55	4,62	+0,07	31,90	31,69	-0,21	41,6	41,1	-0,5	8,46	8,42	-0,04	8,58	8,24	-0,34	2,06	2,20	+0,14
2	4,16	4,23	+0,07	32,04	31,90	-0,14	42,5	42,6	+0,1	6,85	6,80	-0,05	9,12	8,75	-0,37	2,84	2,80	-0,04
3	4,90	4,79	-0,11	29,76	30,18	+0,42	40,4	41,1	+0,7	5,29	5,26	-0,03	8,08	8,16	+0,08	7,15	7,55	+0,40
4	5,99	5,76	-0,23	32,19	32,10	-0,09	43,5	43,9	+0,4	7,16	7,24	+0,08	7,12	7,17	+0,05	0,09	-0,20	-0,29
5	4,05	4,12	+0,07	31,19	31,26	+0,07	42,5	43,0	+0,5	6,68	6,73	+0,05	9,02	8,98	-0,04	3,45	3,47	+0,02
6	4,64	4,62	-0,02	32,06	31,68	-0,38	41,3	41,1	-0,2	7,95	7,89	-0,06	8,34	8,47	+0,13	2,36	2,42	+0,06
7	3,68	3,55	-0,13	31,84	31,90	+0,06	40,8	40,6	-0,2	8,76	8,64	-0,12	9,29	9,24	-0,05	3,76	3,42	-0,34
8	3,63	3,63	0,00	34,58	34,22	-0,36	37,1	37,4	+0,3	6,38	6,58	+0,20	7,78	7,68	-0,10	7,09	7,38	+0,29
9	3,40	3,45	+0,05	30,92	31,15	+0,22	46,6	46,4	-0,2	7,36	7,38	+0,02	7,50	7,31	-0,19	0,29	0,26	-0,03
10	2,81	2,73	-0,08	32,16	32,39	+0,23	46,2	46,4	+0,2	7,96	7,34	-0,35	7,24	7,62	+0,38	0,11	0,12	+0,01
11	3,44	3,43	-0,01	29,74	29,54	-0,20	47,3	48,0	+0,7	8,48	8,48	0,00	7,24	6,98	-0,26	0,13	0,32	+0,19
12	2,71	2,60	-0,11	32,42	32,49	+0,07	44,7	44,4	-0,3	9,92	9,86	-0,06	7,08	7,39	+0,31	0,14	0,07	-0,07
13	3,26	3,16	-0,10	29,20	29,06	-0,14	46,4	46,2	-0,2	10,70	10,90	+0,20	7,10	7,12	+0,02	0,18	0,38	+0,20
14	5,44	5,31	-0,13	31,38	31,27	-0,11	41,0	40,8	-0,2	7,13	6,95	-0,18	9,22	9,02	-0,20	3,53	3,41	-0,12
15	4,87	4,94	+0,07	32,18	32,06	-0,12	44,1	44,0	-0,1	7,02	6,88	-0,14	7,63	7,45	-0,18	0,74	0,88	+0,14
16	5,35	5,39	+0,04	32,06	32,12	+0,06	42,6	42,0	-0,6	6,44	6,40	-0,04	8,42	8,41	-0,01	3,13	2,92	-0,21
17	5,26	5,30	+0,04	31,01	31,12	+0,11	39,6	39,6	0,0	7,84	7,72	-0,12	9,47	9,48	+0,01	4,16	4,10	-0,06
18	6,30	6,02	-0,28	31,66	32,00	+0,34	40,4	40,6	+0,2	7,82	7,60	-0,12	8,61	8,04	-0,57	2,93	2,74	-0,19
19	4,98	5,02	+0,04	32,04	31,94	-0,10	43,7	43,8	+0,1	7,88	7,70	-0,18	6,94	6,56	-0,38	0,21	0,18	-0,03
20	5,87	5,81	-0,06	31,70	31,75	+0,05	38,3	38,7	+0,4	9,50	9,26	-0,24	8,10	7,90	-0,20	1,31	1,77	+0,46
v			-0,040			-0,011			-0,055			-0,059			-0,096			-0,026
s(v)			0,104			0,213			0,369			0,134			0,233			0,213
t			-1,72			-0,23			0,67			-1,97			-1,84			0,55

$$v = \frac{v/n_2}{\frac{v^2 - (V)^2/n}{n-1}}$$

$$t = \frac{v}{s(v) / n}$$

Conclusie: de gemiddelde verschillen zijn niet significant van nul afwijkend.

Bijlage 2 F-waarden behorende bij de "universeel" karnemelkpoeder
calibratie

Vocht	Eiwit	Lactose	Melkzuur
F00 5,457	F00 34,24	F00 44,85	F00 -3,644
F03 -80,01	F02 212,2	F02 2370	F02 -526,6
F04 59,66	F03 -260,2	F03 -1632	F04 384,4
F06 162,5	F08 447,2	F04 259,0	F05 300,2
F07 -134,1	F13 -460,5	F05 -1145	F06 -426,7
F16 45,82	F14 -369,9	F06 -728,5	F07 558,9
F17 -558,3	F18 255,5	F07 857,0	F09 254,7
F18 500,0	F19 165,9	F09 -163,5	F10 -389,9
		F10 -378,7	F12 798,7
		F11 345,8	F13 -1124
		F12 209,5	F14 -164,4
		F14 484,0	F15 1242
		F15 -1628	F17 -887,5
		F16 -157,5	
		F18 823,8	
		F20 629,2	
Vet	As		
F00 6,643	F00 5,377		
F03 249,3	F05 210,6		
F05 -287,8	F06 -409,8		
F06 409,1	F09 -170,7		
F07 -326,3	F10 267,9		
F14 -57,29	F11 -49,64		
F15 -327,9	F13 608,5		
F18 357,3	F18 -414,3		

Bibliografie

1. R. Frankhuizen, E.A.M. Boers en H. Oortwijn. Het vaststellen van de samenstelling van magere melkpoeder m.b.v. Nabije Infrarood Reflectiespectroscopie (NIR), Zuivelzicht 75 (1983) 210.
2. Verordening (EEG) nr. 986/68 van de Raad, 15 juni 1968: inhoudende vaststelling van de algemene voorschriften voor de toekenning van steun voor ondermelk en mager melkpoeder bestemd voor voederdoel-einden P.B.E.G. 18 juni 1968, nr L 169/4.
3. Februari 1977, met betrekking tot de verkoop bij openbare inschrijving van magere melkpoeder bestemd voor voeder voor varkens en pluimvee. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, nr. L 52/19.
4. Verordening (EEG) Nr. 1725/79 van de Commissie, 26 juli 1979, met betrekking tot de uitvoeringsbepalingen inzake de toekenning van steun voor tot mengvoeder verwerkte ondermelk en voor magere melkpoeder bestemd voor kalvervoeding. Publikatieblad van de Europese Gemeenschappen, nr. L 199/1.
5. International Dairy Federation: Determination of the water content of dried milk, FIL-IDF 26:1964.
6. Determination of the protein content of milk by the Kjeldahl method. Reference method with HgO as catalyst NEN 3198, UDC:637.127.6 november 1961.
7. Technicon International Division, Lactose in milk- and wheypowders (enzymatic) industrial method AAI NL Sept. 1977.
8. Technicon International Division, D- and L-lactate in milk- and wheypowders (enzymatic) industrial method AAI NL Sept. 1977.
9. Gravimetric determination of the fat content of milk, cream, concentrated milks and milkpowder by the Röse-Gottlieb method. NEN 3197 UDC:637.127.6, november 1961.
10. International Dairy Federation: Determination the ash content of processed cheese products, FIL-IDF 27:1964.