

Instituut voor Veevoedingsonderzoek "Hoorn"

De ontsluiting van kunstmelkpoeder, aardappelwit, diermeel en kalvermest met de zogenaamde Low Temperature Plasma Treatment Machine en met de moffeloven

K. Vreman en J. Pel

Intern Rapport no. 48



Atoomabsorptievlamspectrofotometer Varian Techtron AA 100.  
kogelmolen, maalgarnituur van agaats.

2.3. Principe van de verassing met behulp van de plasmamachine of lage temperatuur verasser.

De verassing geschiedt met behulp van reaktieve zuurstof, die verkregen wordt door zuurstof in een hoog frequent elektromagnetisch veld te leiden. De ontlading vindt onder vacuüm (druk lager dan 10 torr) plaats. De elektrische energie wordt dus overgebracht op de zuurstof, waardoor geëxciteerde moleculen, atomen, ionen en radicalen ontstaan (het reaktieve plasma). Deze reaktieve zuurstof is in staat alle aanwezige bindingen te verbreken (b.v. C-C bindingen en C-H bindingen).

2.4. Het organische materiaal.

Vier soorten monsters werden onderzocht, t.w. kunstmelkpoeder, aardappelleiwit, diermeel en kalvermest. Het asgehalte van de eerste twee soorten monsters ligt aanzienlijk lager (minder dan 10% van de ds) dan dat van de laatste twee soorten monsters (meer dan 20%). Alle monsters werden na konventionele droging gemalen in een agaats-kogelmolen.

2.5. Werkwijze.

2.5.1. Verassen met de lage temperatuur-verasser.

Hoeveelheden organisch materiaal, variërend van 200 - 500 mg voor materiaal met meer dan 100 mg ijzer per kg droge stof en van 1 - 2 g voor materiaal met lagere gehalten en waarvan het droge-stofgehalte bekend was, werden tot op 1 mg nauwkeurig afgewogen in glazen of porceleinen schuitjes. Het materiaal werd gelijkmatig over het schuitje verdeeld en daarna in het apparaat geplaatst.

De bediening van het apparaat geschiedde volgens een door de leverancier opgesteld voorschrift, dat vrij eenvoudig was. Het eerste uur werd op een kwart van het maximale vermogen gewerkt. Daarna werden de kamers weer op atmosferische druk gebracht teneinde het materiaal fijn te wrijven met een stamper. Vervolgens werden de monsters weer gedurende een uur verast, maar nu bij het van te voren vastgestelde vermogen, waarvan het effect werd onderzocht.

Daar de doeltreffendheid van de verassing met de lage temperatuurverasser vooral bepaald wordt door de hoeveelheid van het te verassen materiaal, de tijdsduur van verassing en de hoogte van het toegepaste vermogen in combinatie met de bijpassende zuurstofstroom, werden verschillende combinaties hiervan aangewend, zoals hieronder is aangegeven.

	hoeveelheid	x	tijd	x	vermogen en zuurstofstroom
TA <sub>1</sub>	250 mg		20 uur		500 Watt en 500 ml zuurstof per min.
TA <sub>2</sub>	500 mg		20 uur		500 Watt en 500 ml zuurstof per min.
TA <sub>3</sub>	250 mg		20 uur		1000 Watt en 1000 ml zuurstof per min.
TA <sub>4</sub>	500 mg		20 uur		1000 Watt en 1000 ml zuurstof per min.
TA <sub>5</sub>	250 mg		5 uur		1000 Watt en 1000 ml zuurstof per min.
TA <sub>6</sub>	500 mg		5 uur		1000 Watt en 1000 ml zuurstof per min.

Korte tijd en gering vermogen in combinatie met kleine en grotere hoeveelheid werden niet toegepast.

Na dit tweede uur werd het al gedeeltelijk veraste materiaal opnieuw gekeerd. De verassing werd voortgezet en nu zonder onderbreking voltooid.

De as werd overgebracht in een bekerglaasje van 50 ml. De schuitjes werden driemaal met telkens 5 ml zuurmengsel gespoeld. De as in de bekerglaasjes werd gedurende 10 minuten gekookt (carborundum gebruiken) en vervolgens overgebracht in maatkolffjes van 25 of 50 ml (afhankelijk van de te verwachten concentratie).

Na aanvullen tot de merkstreep en goed omschudden werden de maatkolffjes gedurende een nacht weggezet om onopgeloste deeltjes te laten bezinken.

De bovenstaande vloeistof was helder en derhalve geschikt voor verstuving in de AA - 100.

Aan de standaardoplossingen voor het bepalen van de ijklijnen werd zoveel zuurmengsel toegevoegd, dat de zuurconcentratie overeenkwam met die van de oplossingen afkomstig van het veraste materiaal.

### 2.5.2. Verassen met de moffeloven.

Het organische materiaal werd verast in porceleinen kroesjes met deksels. Ongeveer 1 gram stof werd ingewogen en gedurende een half uur bij ongeveer 200 °C verkoold.

Vervolgens werd gedurende 6 uur verast bij 475 °C of 550 °C.

De as werd overgebracht in bekersglasjes van 50 ml. De kroesjes werden daarna met 10 ml zuurmengsel gespoeld.

Na 10 minuten koken werd de inhoud van de bekersglasjes overgespoeld in maatkolffjes van 50 ml waarna verder werd gehandeld als onder 2.5.1.

### Resultaten en discussie.

Bij het vaststellen van de doeltreffendheid van de verassing werd op twee criteria gelet, t.w. de kleur van de as en de oplosbaarheid in het zuurmengsel (zoutzuur en salpeterzuur). De resultaten van deze beoordeling zijn in tabel 1 samengevat. In de meeste gevallen, zowel bij de lage temperatuurverasser als bij de moffeloven, werd geen gelijkmatig gekleurde witte of grijze as verkregen en loste de as onvolledig op in het zuurmengsel. Dit gold vooral voor de as van kalvermest.

Het aardappeleiwit vormde een uitzondering. De as van aardappeleiwit, verkregen met de lage temperatuur-verasser, loste in alle gevallen geheel op in het zuurmengsel, terwijl dit niet het geval was voor de as uit de moffeloven. Er was in dit opzicht geen verschil tussen 475 °C en 550 °C aan te wijzen.

Wordt op alle vier soorten organisch materiaal gelet dan is de conclusie gerechtvaardigd, dat de lage temperatuur-verassing ten aanzien van bovengenoemde criteria nauwelijks voordelen biedt boven de verassing in de moffeloven.

De vergelijking van de uitkomsten van de ijzer-, koper- en zinkbepalingen in de vier verschillende organische materialen, die onder verschillende omstandigheden werden ontsloten, is mogelijk aan de hand van tabel 2.

In geval van de lage temperatuur-verassing worden onder LTA<sub>1</sub> en LTA<sub>2</sub> de hoogste ijzergehaltes gevonden. De toepassing van half vermogen lijkt dus aantrekkelijker dan de toepassing van vol vermogen.

De meeste kopergehalten liggen bij LTA<sub>1</sub> het hoogst, tussen de overige omstandigheden is weinig onderscheid. De combinatie van geringe hoeveelheid monster, laag vermogen en lange verassingsduur lijkt nu het geschiktst.

Tenslotte worden de hoogste zinkgehaltenes in aardappelwivit gevonden onder de omstandigheden van LTA<sub>1</sub>, LTA<sub>4</sub> en LTA<sub>6</sub>. De rest vertoont weinig verschil. Uit al deze gegevens is geen duidelijke conclusie te trekken.

De relatieve standaardafwijkingen bedragen in de meeste gevallen 1 tot 5%.

De uitkomsten bij verassing in de moffeloven vertonen ongeveer hetzelfde beeld. De verschillen zijn ook nu in de meeste gevallen niet groot. Het ijzergehalte van kalvermest ligt bij 475 °C lager dan bij 550 °C. Het kopergehalte van aardappelwivit en kalvermest ligt bij 475 °C aanmerkelijk lager dan bij 550 °C. Dit is moeilijk of niet te verklaren. Het zinkgehalte van kunstmelkpoeder, kalvermest en diermeel ligt bij 550 °C lager dan bij 475 °C.

Omtrent de oorzaken van deze verschillen kan niets met zekerheid worden gezegd. Het wijzen op de slechte verrassingsresultaten lijkt in dit opzicht in eerste instantie redelijk, doch na aandachtige bestudering van tabel 1 in combinatie met tabel 2 kan de slechte verassing niet causaal worden genoemd.

Het is mogelijk de uitkomsten van één soort gehalte-bepaling onder alle zes combinaties van omstandigheden van de LTA samen te nemen en te vergelijken met het gemiddelde van alle uitkomsten van één soort gehalte-bepaling bij de beide temperaturen van de moffeloven. Dan blijkt, dat de moffeloven de hoogste ijzergehaltenes oplevert, de lage temperatuur-verasser de hoogste kopergehaltenes, terwijl de hoogste zinkgehaltenes weer worden gevonden bij toepassing van de moffeloven. Vooral geldt dit voor het zinkgehalte in kalvermest.

Samenvattend kan worden gesteld, dat ook deze vergelijking de voorkeur voor toepassing van de lage temperatuur-verasser boven de moffeloven niet motiveert.

Ook omtrent de nauwkeurigheid van de gehalte-bepalingen werden gegevens verzameld. Dit geschiedde door middel van het zogenaamde "recovery-experiment". Tabel 3 geeft een overzicht van de "recovery" met de daarbij behorende relatieve standaardafwijkingen.

Het verschil tussen de gevonden hoeveelheid en de oorspronkelijk aanwezige hoeveelheid, uitgedrukt als percentage van de toegevoegde hoeveelheid, geeft het "recovery"-percentage.

In alle vier series komen naast bevredigende uitkomsten ook minder gunstige resultaten voor.

Zowel de gunstige als de ongunstige percentages vertonen soms een aanzienlijke variatie (grote standaardafwijking). Niet alleen bij verassing in een moffeloven, maar ook bij gebruik van de lage temperatuurverasser is verlies van het te bepalen element mogelijk door adsorptie aan de wand van de kroesjes of schuitjes.

Door het aanbrenge van een koudeval bij de lage temperatuurverasser werd geprobeerd verliezen door vervluchtiging van bij voorbeeld intermediaire verbindingen aan te tonen. Helaas was het niet mogelijk voldoende vacuüm te krijgen, waardoor dit experiment moest worden opgegeven.

De belangrijkste criteria voor de bruikbaarheid van een destructiemethode zijn de volledigheid van de destructie en de afwezigheid van verliezen, besmetting en gevaar.

Minder belangrijke kenmerken zijn de tijdsduur van de destructie en de mate van toezicht, inclusief het gemak van de methode.

Bij goede toepassing van de lage temperatuurverasser behoeft geen besmetting tijdens de verassing en ook geen gevaar te worden gevreesd. Het apparaat is gemakkelijk te bedienen en het behoeft weinig toezicht. Het gemak van de methode is groot.

Helaas laat de volledigheid van de destructie te wensen over (zie tabel 1: diermeel, kunstmelkpoeder en kalvermest) en zijn ook verliezen mogelijk door het één keer of meer keren onderbreken van de verassing (d.w.z. op atmosferische druk brengen van de kamers, het keren van de monsters en daarna evacueren van de kamers) en, zoals reeds eerder is aangegeven, door adsorptie van bestanddelen aan de wand en bodem van de schuitjes.

Uit de verkregen resultaten en bevindingen moet worden afgeleid, dat voor het ontsluiten van kunstmelkpoeder, diermeel en kalvermest de lage temperatuurverasser geen voorkeur verdient boven de moffeloven. Het verassen van aardappelwit gaat daarentegen wel beter met de lage temperatuurverasser dan met de moffeloven.

#### Samenvatting.

Twee methoden van droge verassing werden met elkaar vergeleken, t.w. de verassing met een zogenaamde lage temperatuurverasser en de verassing in een moffeloven.

Bij de lage temperatuurverasser geschiedt de verassing met behulp van reaktieve zuurstof, die ontstaat door zuurstof in een hoog frequent elektro-magnetisch veld te brengen.

De verassingstemperatuur is bij de lage temperatuurverasser veel lager dan bij de moffeloven (ca. 150 °C versus 475 °C of hoger).

De bovengenoemde vergelijking geschiedde door middel van bepaling van ijzer-, koper- en zinkgehalten in aardappelleiwit, diermeel, kunstmelkpoeder en kalvermest met de atomaire absorptie.

Bij de lage temperatuurverassing werden 6 verschillende verassingskondities toegepast, terwijl bij verassing met de moffeloven 2 temperatuurniveaus werden aangewend, t.w. 475 °C en 550 °C.

De vergelijking vond plaats aan de hand van verschillende criteria, o.a. de volledigheid van de verassing, door te letten op de kleur van de as en de oplosbaarheid in een zuurmengsel en de afwezigheid van verliezen en besmetting.

Gebleken is, dat de volledigheid van de destructie niet alleen bij gebruik van de moffeloven, maar ook bij gebruik van de lage temperatuurverasser te wensen overlaat en dat bij beide methoden van verassing verliezen, onder andere door adsorptie, niet uitgesloten zijn.

Uit het beschreven onderzoek moest dan ook worden gekonkludeerd, dat voor de verassing van diermeel, kunstmelkpoeder en kalvermest de lage temperatuurverasser niet te verkiezen is boven de moffeloven.



Tabel 1.

Beoordeling van de verkregen as.

ontsluitings- methode	aardappel- eiwit	dier- meel	kunstmelk- poeder	kalver- mest
LTA <sub>1</sub>	0 +	1 -	1 +	3 -
LTA <sub>2</sub>	0 +	1 -	2 +	5 -
LTA <sub>3</sub>	0 -	1 -	1 -	5 -
LTA <sub>4</sub>	0 -	2 -	3 -	6 -
LTA <sub>5</sub>	0 -	2 -	4 -	5 -
LTA <sub>6</sub>	0 -	3 -	5 -	6 -
moffel 475 °C	2 +	2 -	3 -	4 -
moffel 550 °C	2 +	1 -	3 -	4 -

0 = volledig opgelost in zuurmengsel.

6 = zeer onvolledig opgelost in zuurmengsel.

1 t/m 5 = overgangen tussen de uitersten.

+ = gelijkmatig gekleurde as (wit).

- = niet gelijkmatig gekleurde as (grijs - bruin - zwart).

Tabel 2. Overzicht van de diverse uitkomsten.

Kondities (tijd x vermogen x hoeveelheid)	<u>ijzer</u> (mg/kg ds)			
	aardappel- eiwit	dier- meel	kunstmelk- poeder	kalver- mest
LTA <sub>1</sub> : 1 x 0 x 0	515	1058	14,1	924
LTA <sub>2</sub> : 1 0 1	523	1210	14,9	845
LTA <sub>3</sub> : 1 1 0	493	1052	16,6	903
LTA <sub>4</sub> : 1 1 1	476	1024	14,5	832
LTA <sub>5</sub> : 0 1 0	495	1000	14,3	828
LTA <sub>6</sub> : 0 1 1	494	1087	14,2	797
S <sub>r</sub>	1,2	4,5	5,9	1,3
$\bar{x}_{LTA}$	500	1070	14,8	860
moffeloven				
475 °C - 6 uur	544	1150	13,5	900
550 °C - 6 uur	535	1140	14,0	936
S <sub>r</sub>	1,0	1,7	12,0	2,1
$\bar{x}_{moffel}$	540	1145	13,3	918
N	3	3	3	3
	<u>koper</u> (mg/kg ds)			
LTA <sub>1</sub> : 1 x 0 x 0	66,5	50,5	34,1	393
LTA <sub>2</sub> : 1 0 1	69,0	46,3	27,1	373
LTA <sub>3</sub> : 1 1 0	67,8	47,4	21,1	376
LTA <sub>4</sub> : 1 1 1	67,4	48,1	27,6	379
LTA <sub>5</sub> : 0 1 0	67,2	49,2	20,4	388
LTA <sub>6</sub> : 0 1 1	67,4	47,5	21,8	384
S <sub>r</sub>	1,5	1,8	18,0	1,4
$\bar{x}_{LTA}$	67,6	48,2	25,0	380
moffeloven				
475 °C - 6 uur	31,8	45,1	18,0	336
550 °C - 6 uur	56,0	44,9	19,1	373
S <sub>r</sub>	18,0	1,8	27,0	0,8
$\bar{x}_{moffel}$	44,0	45,0	19,0	355
N	3	3	3	3

Tabel 2. (vervolg)

Kondities (tijd x vermogen x hoeveelheid)	zink (mg/kg ds)			
	aardappel- eiwit	dier- meel	kunstmelk- poeder	kalver- mest
LTA <sub>1</sub> : 1 x 0 x 0	29,5	142	30,1	2070
LTA <sub>2</sub> : 1 0 1	26,7	144	29,7	2100
LTA <sub>3</sub> : 1 1 0	26,8	140	29,1	2070
LTA <sub>4</sub> : 1 1 1	29,2	141	29,6	2080
LTA <sub>5</sub> : 0 1 0	27,2	145	29,6	2100
LTA <sub>6</sub> : 0 1 1	30,8	146	30,3	2080
S <sub>r</sub>	4,0	4,0	4,0	1,0
$\bar{X}_{LTA}$	28,4	143	29,7	2080
moffeloven				
475 °C - 6 uur	30,1	149	30,1	2190
550 °C - 6 uur	30,1	145	21,1	2150
S <sub>r</sub>	3,8	1,3	8,3	1,0
$\bar{X}_{moffel}$	30,1	147	25,0	2170
N	3	3	3	3

1 = veel

0 = weinig

$\bar{X}_{LTA}$  = gemiddelde van alle 6 combinaties.

$\bar{X}_{moffel}$  = gemiddelde van uitkomsten bij 475 ° en 550 °C.

S<sub>r</sub> = relatieve standaardafwijking, d.i. de absolute standaardafwijking, uitgedrukt als percentage van het gemiddelde.

N = aantal waarnemingen per konditie.

Tabel 3. Overzicht van de "recovery"-cijfers.

		<u>ijzer</u>			
		aardappel- eiwit	dier- meel	kunstmelk- poeder	kalver- mest
LTA <sub>4</sub> :	$\bar{X}$	523	1130	16	860
	R	67	85	82	90
	S <sub>r</sub>	11	66	15	18
	T	40	125	25	125
	N	3	3	3	3
LTA <sub>1</sub> :	$\bar{X}$	489	1130	15	860
	R	92	100	84	88
	S <sub>r</sub>	4	11	0,6	2,4
	T	500	750	25	750
	N	3	3	3	3
moffeloven 475 °C	$\bar{X}$	544	1150	14	900
	R	94	106	95	101
	S <sub>r</sub>	0,9	5	14	3
	T	300	600	20	600
	N	3	3	3	3
moffeloven 550 °C	$\bar{X}$	535	1140	14	940
	R	98	97	84	99
	S <sub>r</sub>	1,4	4,3	36	6
	T	300	600	20	600
	N	3	3	3	3

Tabel 3 (vervolg).

			<u>koper</u>		
		aardappel- eiwit	dier- meel	kunstmelk- poeder	kalver- mest
LTA <sub>4</sub> :	$\bar{X}$	68	46	20	384
	R	99	102	105	92
	S <sub>r</sub>	3,7	1,4	28	12
	T	80	100	20	50
	N	3	3	3	3
LTA <sub>1</sub> :	$\bar{X}$	67	50	25	387
	R	93	103	101	91
	S <sub>r</sub>	4,8	0,3	33	2,6
	T	50	50	20	400
	N	3	3	3	3
moffeloven 475 °C	$\bar{X}$	32	45	18	336
	R	99	83	51	48
	S <sub>r</sub>	17	1,3	18	11
	T	50	50	25	50
	N	3	3	3	3
moffeloven 550 °C	$\bar{X}$	56	45	19	373
	R	103	76	63	83
	S <sub>r</sub>	4,2	8,4	10	12
	T	50	50	25	50
	N	3	3	3	3

Tabel 3 (vervolg).

		<u>zink</u>			
		aardappel- eiwit	dier- meel	kunstmelk- poeder	kalver- mest
LTA <sub>4</sub> :	$\bar{X}$	36	145	32	1980
	R	96	107	120	85
	S <sub>r</sub>	6,2	53	16	48
	T	40	50	10	50
	N	3	3	3	3
LTA <sub>1</sub> :	$\bar{X}$	30	142	29	1850
	R	92	33	91	121
	S <sub>r</sub>	1,6	4,5	3,7	1,3
	T	50	200	20	2000
	N	3	3	3	3
moffeloven 475 °C	$\bar{X}$	30	149	30	2190
	R	95	90	76	115
	S <sub>r</sub>	3,3	1,1	4	16
	T	30	150	30	1200
	N	3	3	3	3
moffeloven 550 °C	$\bar{X}$	30	145	21	2150
	R	92	94	56	92
	S <sub>r</sub>	1,5	0,5	8,6	4,6
	T	30	150	30	1200
	N	3	3	3	3

$\bar{X}$  = gemiddelde in mg/kg ds.

R = "recovery" in %.

S<sub>r</sub> = relat. stand. afw. in %.

T = toegev. hoeveelheid in mg/kg ds.

N = aantal waarnemingen.

Litoratuur.

1. CAMERON, A.G. and D.R. HACKETT, Determination of copper in foods by atomic absorpction spectrophotometry.  
J. Sci. Fd. Agric. 21(1970)535-536.
2. GLEIT, C.E. and W.D. HOLLAND, Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances.  
Analytical Chemistry 34(1962)1454-1457.
3. GORSUCH, T.T., The destruction of organic matter.  
International Series of Monographs in Analytical Chemistry, vol. 39, Pergamon Press, 1970.
4. HOLLAHAN, J.R., Research with electrodelessly discharged gases.  
Journal of Chemical Education 43(1966)A 497- A 512.
5. REIGO, J., Some errors in the determination of copper, iron and manganese in milk by atomic absorption.  
Int. Dairy Congress XVIII (1970)1 E, 95.