

De bepaling van ruwe celstof in veevoerders en mest

I. De vergelijking van de resultaten van "Hoorn" met die van enkele andere laboratoria.

1. Inleiding

Voor de berekening van de zetmeelwaarde van ruwvoedermiddelen wordt in ons land gebruik gemaakt van de "Handleiding voor de berekening van de voederwaarde van ruwvoedermiddelen" (Centraal Veevoederbureau, 1965). Van de gebruikers moeten met name het "Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek" te Oosterbeek en het "Bedrijfslaboratorium voor de Landbouw in Friesland" te Leeuwarden genoemd worden.

Bij de totstandkoming van bedoelde handleiding heeft de "Werkgroep voor Interpretatie van de Analysegegevens" onder voorzitterschap van Dr. N.D. Dijkstra een belangrijke rol gespeeld.

Voor het opstellen van de berekeningsformules en tabellen is in overwegende mate gebruik gemaakt van het werk dat door DIJKSTRA aan het Instituut voor Veevoedingsonderzoek "Hoorn" is verricht.

Voor zo goed als alle ruwvoerders is het DIJKSTRA gelukt verbanden te berekenen tussen de zetmeelwaarde van deze voeders en het gehalte aan ruwe celstof (DIJKSTRA, 1966; 1968).

Uit een en ander volgt dat het van belang is, dat de twee laboratoria, die zo intensief deze handleiding gebruiken en het Instituut waar de berekeningsformules voor de zetmeelwaarde zijn opgesteld, in hun resultaten van de ruwe celstofbepaling in de diverse veevoerders niet divergeren.

Wanneer wij echter de resultaten vergelijken van de bepaling van het gehalte aan ruwe celstof in een aantal uitwisselingsmonsters van de "Internationale Analytische Werkgroep" uit de jaren 1959-1967, valt het op dat in Hoorn steevast hogere resultaten werden gevonden dan in Oosterbeek (tabel 1).

Tabel 1. Vergelijking van de gemiddelde ruwe celstofgehalten in een aantal uitwisselingsmonsters van de Internationale Analytische Werkgroep uit de jaren 1959-1967, gevonden door alle deelnemers, het Bedrijfslaboratorium te Leeuwarden, het Bedrijfslaboratorium te Oosterbeek, het Instituut voor Biologisch en Scheikundig Onderzoek van Landbouwgewassen te Wageningen en het Instituut voor Veevoedingsonderzoek "Hoorn" met de ruwe celstofgehalten bepaald volgens de "glasvezelfiltermethode" (GF/A) en de methode "Hoorn" in 1968.

Omschrijving monster	% ruwe celstof in de droge stof									
	Onderzoek Hoorn 1968		volgens enquête I.A.W.							
	glasvezelf. GF/A	"Hoorn"	alle deel- nemers	Leeuwarden	Ooster- beek	Maas- tricht	I.B.S.	"Hoorn"		
gras 1959	34,2	35,0	36,0	36,5	35,0	36,2	36,5	37,3		
luzerne 1959	30,7	31,4	31,9	31,8	32,1	31,6	32,9	33,2		
gras 1961	22,3	22,6	23,5	24,4	23,8	23,3	24,0	24,1		
gras 1962	22,7	23,8	23,9	23,6	22,8	23,9	23,9	24,4		
luzerne 1962	28,8	29,9	29,7	29,8	28,0	30,1	29,6	30,5		
gras 1964	25,2	25,9	25,9	27,1	24,0	26,6	25,7	26,3		
gras 1965	21,9	22,7	22,7	23,9	22,4	22,2	22,2	23,4		
luzerne 1965	21,8	22,5	22,3	22,8	21,8	22,1	24,0	23,5		
gras 1967	29,4	30,2	29,7	28,7	29,5	28,7	29,7	30,1		

Het verschil bedroeg gemiddeld $1,5 \pm 0,3\%$ ^x en was zeer significant ($p < 0,001$). Bij een uitwisseling van een negentiental zeer uiteenlopende produkten tussen beide instellingen, kwam dezelfde tendens versterkt naar voren (tabel 2, figuur 1).

Tabel 2. Vergelijking van de gehalten aan ruwe celstof in diverse produkten, bepaald volgens de methode "Hoorn" en door het Bedrijfslaboratorium te Oosterbeek.

nr.	produkt omschrijving	% ruwe celstof in ds	
		Hoorn	Oosterbeek
2633	pulp van suikerriet	49,2	42,9
2883	tarwegries	9,6	8,4
2855	mais	2,4	2,7
2886	luzerne	39,6	35,6
2839	snijhaver	32,6	30,2
2894	gras	23,3	23,6
2854	haver	12,8	11,0
2818	grashooi	30,7	30,0
2631	ampas	54,3	47,0
1	onbekend	33,8	32,3
2	idem	20,1	18,8
3	idem	28,4	26,3
4	idem	25,0	23,6
5	idem	45,1	40,2
6	idem	10,6	9,7
7	luzerne	33,2	31,2
8	onbekend	2,7	1,7
9	aardappelloof	11,5	10,8
10	onbekend	4,3	3,4

N.B. De produkten 1 t/m 10 werden uit Oosterbeek ontvangen

Nu bedroeg het verschil gemiddeld $2,1 \pm 0,5\%$ (significant, $p < 0,001$). Zelfs wanneer de resultaten van een viertal wat extreme monsters buiten beschouwing werden gelaten, bleef het gemiddelde verschil van $1,2 \pm 0,2\%$ significant ($p < 0,001$).

Nu bleek er niet slechts een verschil tussen de resultaten van Oosterbeek en Hoorn te bestaan, maar ook tussen Hoorn en het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht ($0,9 \pm 0,2\%$, significant, $p < 0,01$), alsmede tussen het Instituut voor Biologisch en Schei-

^x standaardafwijking van het gemiddelde

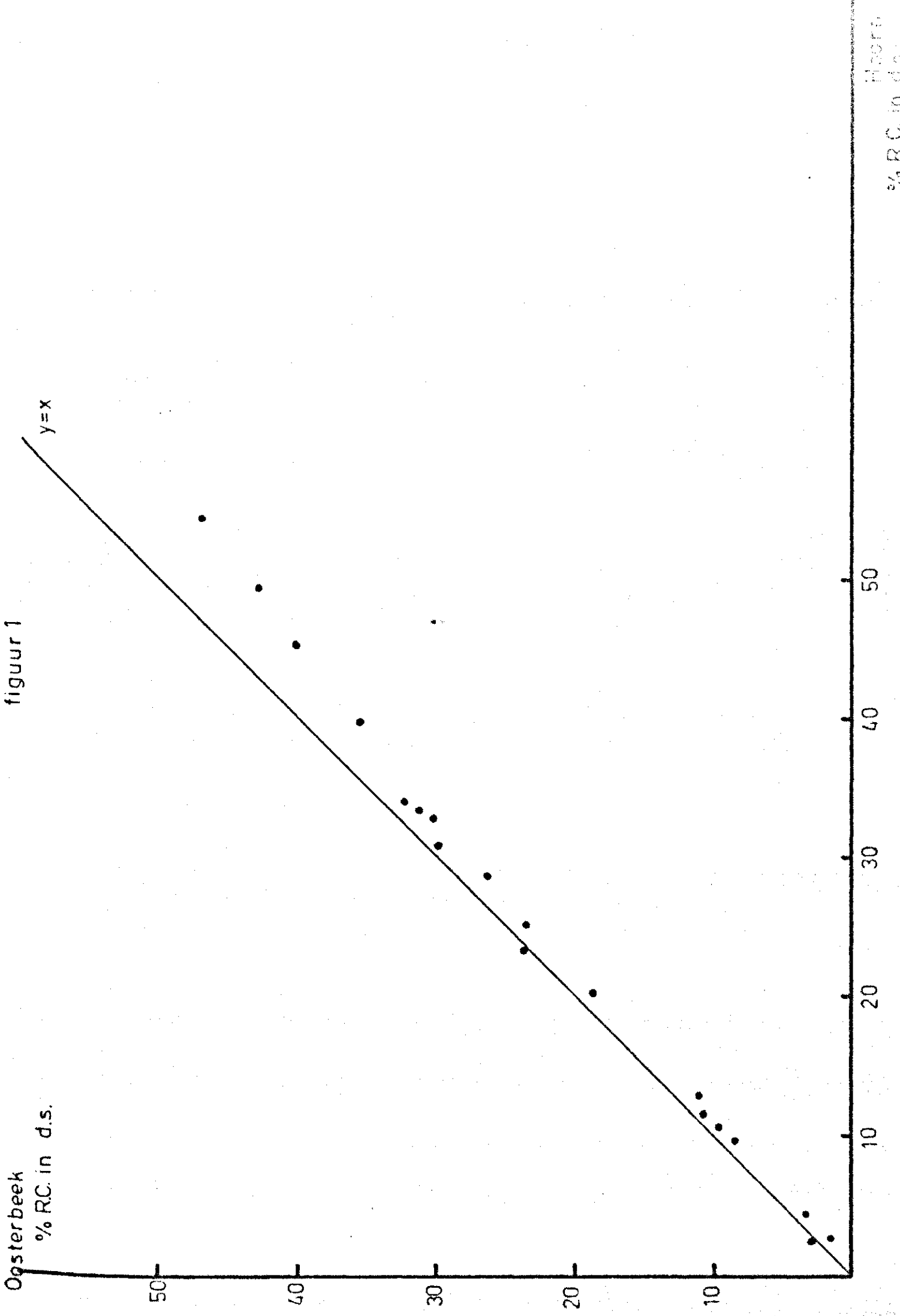
figuur 1

Oosterbeek

% RC. in d.s.

Plaats
% R.C. in d.s.

$y=x$



kundig Onderzoek van Landbouwgewassen te Wageningen en de resultaten van Hoorn (tabel 1). Ofschoon kleiner ($0,5 \pm 0,2\%$) was ook dit verschil significant ($p < 0,02$). Tussen Hoorn en Leeuwarden was het kleine verschil ($0,5 \pm 0,3\%$) niet significant (tabel 1).

Bij een uitwisseling tussen Hoorn en het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht werden aan ons Instituut eveneens hogere uitkomsten gevonden (tabel 3).

Tabel 3. Vergelijking van de gehalten aan ruwe celstof in diverse produkten, gevonden volgens de Weender-methode, modificatie Holdefleiss, de "glasvezelmethode" (modificatie GF/C) en het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht.

produkt		% ruwe celstof in de ds		
nr.	omschrijving	glasvezelfilter GF/C	Weender- methode "Hoorn"	"Maastricht"
luz 68	luzerne	32,39	34,71	-
3516	grondnoten- schroot	12,02	12,60	12,3
3461	erwten	6,42	6,94	6,2
3241	cocos	12,15	15,65	-
3401	haver	11,68	12,67	10,9
3433	gedr. pulp	19,06	20,31	19,4
3464	milocorn	2,15	2,60	2,2
3510	gerst	4,75	5,11	4,6
3515	tarwegrintzeme- len	13,14	13,44	13,4
3550	soja	5,38	7,01	6,7
3364	mais	2,51	2,95	2,7
3436	lijnmeel	9,48	10,40	10,4

In dit onderzoek - uitsluitend betrekking hebbend op krachtvoeders - was het verschil $0,5 \pm 0,2\%$. Dit verschil was wederom significant ($p < 0,02$).

Vermelde ervaringen brachten ons er toe enig nader onderzoek te verrichten met betrekking tot de bepaling van ruwe celstof in veevoeders en mest.

Binnen dit onderzoek kunnen wij twee hoofdlijnen onderscheiden:

- 1e. een toetsing van de aan dit Instituut toegepaste methode voor de bepaling van ruwe celstof, aan enkele andere methoden;
- 2e. de ontwikkeling van een modificatie op de aan dit Instituut gangbare methode, ten einde enkele praktische bezwaren, die aan de huidige methode "Hoorn" kleven, weg te nemen.

Alvorens verslag van dit onderzoek te doen, wordt enige aandacht besteed aan de historie van de Weender-methode voor de bepaling van ruwe celstof, de vele alternatieve methoden die ontwikkeld zijn en de methoden, die momenteel het meest gebruikt worden.

2. Nadere beschouwing van de bepaling van ruwe celstof.

De methode die - zij het in allerlei modificaties - nog steeds het meest gebruikt wordt, is de z.g. Weender methode, ontwikkeld door HENNEBERG en STOHMANN (1864). Op grond van de grote verspreiding van deze methode, heeft de I.S.O. ("International Organization for Standardization") haar zeer recent geaccepteerd voor internationaal gebruik (I.S.O., 1968). Ook de "Association of official Analytical Chemists" (A.O.A.C., 1965) in de Verenigde Staten en het Nederlands Normalisatie-instituut (N.N.I., 1966 b) baseren de door hen officieel gepubliceerde normvoorschriften op de Weender methode.

Wanneer wij het oorspronkelijke voorschrift van Henneberg en Stohmann (zie KLEIN, 1932; pag. 246) vergelijken met de hierboven genoemde, dan ontdekken wij geen enkel principieel verschil, maar uitsluitend technische wijzigingen. Ook de aan ons instituut gebezigde methode is een wijziging van deze Weender methode, met dien verstande, dat deze modificatie op één onderdeel afwijkt van de meeste andere methoden, wij koken de stof met zuur c.q. loog door stoom inleiden en niet direct door verwarming op een kookplaatje (zie bijlage I). Weliswaar laat het nederlandse normblad NEN 3327 (N.N.I., 1966 b) deze mogelijkheid ook open, doch in de praktijk wordt dit slechts op enkele plaatsen toegepast. Deze hoornse modificatie berust op een idee van HOLDEFLEISS en WATTENBERG (HOLDEFLEISS, 1877; WATTENBERG, 1880), verder verbeterd door VAN KAMPEN (1936).

De in de figuur van bijlage I afgebeelde "celstofpeer", in gebruik voor het koken met stoom, is een wijziging van de door VAN KAMPEN voorgestelde peer. In het onderzoek aan dit Instituut door DIJKSTRA verricht, is steeds van de in de bijlage I vermelde bepalingswijze gebruik gemaakt. In de loop der jaren zijn wel geringe veranderingen aangebracht, maar er is steeds voor gewaakt dat deze wijzigingen geen andere resultaten opleverden, anders zouden de in regressieformules vastgelegde verbanden tussen de zetmeelwaarde en het gehalte aan ruwe celstof hun waarde ten dele kunnen verliezen. Wijzigingen, die de laatste jaren zijn doorgevoerd zonder de analyseresultaten te beïnvloeden, zijn b.v. de vervanging van asbest door een mengsel van asbest en puimsteenpoeder en de vervanging van perslucht voor het tegengaan van het schuimen door een anti-schuimmiddel.

Wij mogen dan ook aannemen, dat de resultaten, die heden ten dage aan dit Instituut gevonden worden, gebruikt kunnen worden in formules die jaren geleden zijn opgesteld. Tabel 1 laat zien dat de methode "Hoorn" toch niet zo statisch is geweest als verondersteld mocht worden; het verschil tussen "Hoorn-1968" en "Hoorn 1959-1967" is dan momenteel $1,0 \pm 0,3\%$, een significant verschil ($p < 0,01$). Vooral in de jaren 1959-1961 werden hogere gehalten gevonden.

De kans dat deze modificatie van de Weender methode hogere resultaten oplevert dan de belangrijkste andere modificaties in ons land is bij voorbaat groot. Bij een directe verwarming op een kookplaatje zal de temperatuur van het kokende zuur en de kokende loog enkele graden hoger zijn dan de temperatuur van dezelfde vloeistoffen, wanneer deze koken door het inleiden van stoom. Daarnaast condenseert een gedeelte van de stoom, waardoor de sterkte van het zuur c.q. de loog, lager wordt. Onder de omstandigheden, die aan dit Instituut bestaan, blijkt de hoeveelheid condensaat ongeveer 50 ml per half uur te bedragen. Behalve pogingen om de Weender methode zo te wijzigen, dat deze sneller en eenvoudiger kan worden uitgevoerd en beter reproduceerbare waarden oplevert, zonder het belangrijke criterium: koken met 1,25% zuur gedurende een half uur en daarna met 1,25% loog gedurende een half uur, geweld aan te doen, is getracht de bepaling te verkorten door met sterkere zuur- en loogoplossingen gedurende kortere tijd te koken. Een voorbeeld hiervan vormt de door NEHRING (1960) vermelde methode. Hij kookt 10 minuten met 3,125% zwavelzuur en na filtratie en uitwassen tot zuurvrij, met 3,125% kaliloog, eveneens gedurende 10 minuten.

De z.g. "verkorte methode" voor de bepaling van ruwe celstof in veevoeders (N.N.I., 1966 a) kookt wel tweemaal een half uur, maar vermijdt het tussentijds filtreren en uitwassen, eveneens een aanzienlijke versnelling van de bepaling.

Tenslotte zijn er vele onderzoekers geweest die langs volkomen andere wegen het gehalte aan ruwe celstof getracht hebben te bepalen (KLEIN, 1932; I.S.O., 1967).

Hierbij dient aangetekend te worden, dat het begrip "ruwe celstof", afhankelijk van de analysemethode, een wisselend deel van de celwand omvat. Hoewel vele onderzoekers gestreefd hebben naar een zo volledig mogelijke scheiding van cellulose, lignine en cutine van de overige celwandbestanddelen (KLEIN, 1932, pag. 244), zien wij dat dit niet eenvoudig te verwezenlijken is en dat de methoden die nog praktisch hanteerbaar zijn, daarin nimmer volledig slagen.

Meestal komt een deel van de pentosanen bij de ruwe celstof terecht, terwijl met name lignine en cutine ten dele oplossen.

Nu vormt dit geen bezwaar, zolang de verkregen resultaten maar dienstbaar zijn aan het doel, waarvoor dit soort analyses uitgevoerd worden: de bepaling van de voederwaarde van veevoerders. Zoals reeds in de inleiding gesteld, is dit, wat ruwe celstof betreft, in redelijke mate gelukt: het verband tussen het gehalte aan ruwe celstof, bepaald volgens de methode "Henneberg-Holdefleiss" en de zetmeelwaarde is in het algemeen dusdanig goed, dat hiermede in de praktijk zeer wel gewerkt kan worden. Nu dit verband voor een groot aantal ruwvoerders vastgelegd is, dient men uiterst voorzichtig te zijn met pogingen de methode voor de bepaling van de ruwe celstof te wijzigen of andere wegen in te slaan om de voederwaarde van een produkt te beoordelen. Het vele werk, dat in het verleden verricht is, is te belangrijk om zonder meer op zij te schuiven.

In de praktijk komt het er dus in het algemeen op neer dat slechts die verandering in de bepaling van de ruwe celstof kan worden toegestaan, die geen invloed heeft op de resultaten. Uit praktische overwegingen - die met name voor "Oosterbeek" en "Leeuwarden" een sterke rol spelen - is het echter voorstelbaar dat met een kleine afwijking genoeg kan worden genomen, indien daarmee b.v. de efficiency in sterke mate gediend zou zijn.

3. Het onderzoek

3.1. Vergelijking van de methode "Hoorn" met enkele andere.

Zoals in de inleiding reeds vermeld, blijkt uit de tabellen 1 en 2 dat de resultaten aan dit Instituut gevonden, niet onbelangrijk hoger zijn dan die, welke in Oosterbeek worden gevonden. Hoewel het verschil tussen Hoorn en Maastricht beduidend lager was, laten de tabellen 1 en 3 zien, dat ook in dit geval Hoorn hogere antwoorden verkrijgt.

Daar het hier, behalve door gebruik van ongelijke methoden, mogelijk door andere oorzaken ontstane verschillen betreft, hebben wij op een twintigtal verschillende materialen, naast de methode "Hoorn", het normvoorschrift NEN 3327 (de z.g. "zandmethode") toegepast. De resultaten van deze vergelijking zijn opgenomen in tabel 4.

Tabel 4. Vergelijking van de gehalten aan ruwe celstof in diverse produkten bepaald met de methode "Hoorn" en de z.g. "zandmethode" (NEN 3327).

produkt		% ruwe celstof in de ds	
nr.	omschrijving	"Hoorn"	NEN 3327
Z 1141	gerstemeel	4,16	3,85
Z 1158	peruvismeel	0,99	0,73
Z 1161	eiwitloos mengsel	4,17	4,13
Z 1177	kalvermest	58,64	58,09
2252	grashooi	29,12	28,01
2255	schapenmest	22,20	19,23
2262	krachtvoermengsel	6,39	5,69
2281	idem	6,08	6,18
2286	grashooi	30,10	30,58
2295	gedr. pulp	20,76	19,48
2312	schapenmest	23,84	22,17
2631	ampas	54,3	52,6
2633	pulp van suikerriet	49,2	47,1
2818	grashooi	30,7	29,8
2839	snijhaver	32,6	32,0
2854	havermeel	12,8	11,1
2855	mais	2,4	2,3
2883	tarwegries	9,6	9,6
2886	luzerne	39,6	37,9
2894	gras	23,3	23,1

Wederom constateren wij, dat met de methode "Hoorn" de hoogste gehalten werden verkregen. Het verschil bedroeg $0,9 \pm 0,2\%$ en was zeer significant ($p < 0,001$). Aangezien het niet uitgesloten is, dat in plaats van de z.g. "zandmethode" in een aantal gevallen de "verkorte methode" (NEN 3326) gebruikt wordt, hebben wij vervolgens deze twee methoden met elkaar vergeleken. Voor deze vergelijking is gebruik gemaakt van 17 zeer uiteenlopende monsters. In tabel 5 zijn de resultaten van dit onderzoek weergegeven. Het zeer geringe verschil tussen beide methoden - NEN 3327 geeft een gemiddeld gehalte dat $0,2 \pm 0,2\%$ hoger is dan dat gevonden met NEN 3326 - is zeker niet significant.

Tabel 5. Vergelijking van de gehalten aan ruwe celstof in diverse produkten, bepaald met de z.g. "zandmethode" (NEN 3327) en de z.g. "verkorte methode" (NEN 3326).

produkt		% ruwe celstof in de ds	
nr.	omschrijving	NEN 3327	NEN 3326
Z 1385	gerstemeel	5,3	5,5
Z 1400	zonnepitbiks	19,6	19,4
2631	ampas	52,6	49,8
2633	pulp van suikerriet	47,1	46,3
2818	grashooi	29,8	31,1
2839	snijhaver	32,0	30,6
2854	havermeel	11,1	10,7
2855	mais	2,3	2,4
2883	tarwegries	9,6	9,3
2886	luzerne	37,9	39,2
2894	gras	23,1	22,9
3026	cocos	11,0	10,9
3027	lijnmeel	8,9	9,1
3028	mais	2,4	2,1
3031	gedr. pulp	17,3	17,3
3050	grasmeel	23,2	23,1
3053	grashooi	31,8	32,2

3.2. Modificaties op de methode "Hoorn"

De methode die aan ons Instituut voor de bepaling van ruwe celstof wordt gebruikt - een modificatie van de methode Henneberg-Holdefleiss - heeft, los van de enigszins hogere resultaten die hiermede gevonden worden, enkele nadelen. Zo is het aanbrengen van het asbest-puimsteenpoederfilter in de celstofpeer een tamelijk omslachtig werk, heeft het doorleiden van stoom nadelen en is het kwantitatief overbrengen van het filter met residu arbeidsintensief. Bovendien moeten de glazen peren speciaal vervaardigd worden.

Wij mogen dan ook stellen dat wij immer bijzonder attent zijn, wanneer wij nieuwe methoden of wijzigingen in de literatuur ontdekken, die de mogelijkheid in zich bergen de huidige methode te overtreffen in bruikbaarheid, zonder de resultaten nadelig te beïnvloeden.

Tot op heden is het aantal wijzigingen dat wij hebben kunnen aanbrengen gering geweest, terwijl de wijzigingen op zich van

weinig betekenis waren. Zo leveren de beide normvoorschriften NEN 3326 en NEN 3327 niet alleen lagere cijfers op, zij verdienen ook in andere opzichten geen voorkeur boven de methode "Hoorn".

De reproduceerbaarheid is bepaald niet beter en de filtratie-moeilijkheden zijn groter.

De methode van de A.O.A.C. (1965) maakt voor de filtratie van het residu, na de behandeling met zuur c.q. loog, gebruik van büchnertrechters voorzien van gaas (200 mesh = 0,074 mm zeef-opening). Eén van de facultatief voorgeschreven trechters, de "California State Büchner funnel", is door ons in een oriënterend onderzoek gebruikt. Hierbij bleek ons, dat met deze filtratietechniek veel te lage resultaten verkregen worden. Wanneer het gaas bedekt werd met een laag asbest, dan werden hogere gehalten gevonden, die echter toch nog beneden die, verkregen met de methode "Hoorn" lagen (zie tabel 6).

Tabel 6. De gehalten aan ruwe celstof in een drietal produkten, bepaald met de methode van de A.O.A.C. (met en zonder asbest), de methode "Hoorn" en de glasvezelfiltermethode (GF/A).

produkt		% ruwe celstof in de droge stof			
nr.	omschrijving	A.O.A.C. zonder asbest	A.O.A.C. met asbest	glasvezel-filter GF/A	"Hoorn"
3149	lijnmeel	6,74	8,69	8,52	9,15
3150	droge pulp	17,50	19,49	19,40	20,24
3159	grashooi	30,63	33,21	33,14	34,50

Het toevoegen van het asbest stuitte bovendien op grote bezwaren, daar hierdoor bij het koken met loog een aanzienlijke kookvertraging optrad, hetgeen gepaard ging met een sterk stoten. Het voorschrift van de A.O.A.C. schrijft slechts het bedekken van het gaas met asbest voor, wanneer "extremely fine materials" geanalyseerd moeten worden. De vraag is gerechtvaardigd wat men onder "extreem fijn" verstaat, daar uit tabel 6 blijkt, dat alle 3 produkten met een deeltjesgrootte <1 mm (zo fijn worden de voor het onderzoek bestemde materialen steeds aan dit Instituut gemalen) door het toevoegen van asbest hogere waarden opleveren. Ongetwijfeld vormt dit aspect een zwak punt in het voorschrift van de A.O.A.C.

Enkele jaren terug is door ons een soortgelijke trechter, voor-

zien van nylon gaas van 200 mesh, beproefd. Met deze trechter - in gebruik bij een enkel bedrijf in ons land - werden toen eveneens te lage waarden gevonden. Het gemiddelde verschil van 23 monsters bedroeg toen $1,5 \pm 0,3\%$ en was zeer significant ($p < 0,001$).

De engelse firma "Whatman" brengt een drietal glasvezelfilters in de handel gemerkt GF/A, B en C. Van deze drie is het filter GF/B niet geschikt voor filtratiedoeleinden in de bepaling van ruwe celstof, omdat dit filter te dik is. Daar het filter na filtratie van de zure vloeistof samen met het residu in een erlenmeyer wordt overgebracht en met loog gekookt, treedt bij een dergelijk dik filter sterke kookvertraging op. Het filter GF/A kan wel gebruikt worden, maar vereist de nodige voorzichtigheid, omdat het snel stuk gaat bij gebruik van onderdruk om de filtratie te versnellen. Het filter GF/C tenslotte, vertoont dit euvel niet zo snel, maar filtreert iets langzamer. Als bijlage II is het werkvoorschrift opgenomen, waarin voor de filtratie van het residu na koken met zuur c.q. loog, van deze glasvezelfilters gebruik is gemaakt. In tabel 1 zijn de resultaten bij toepassing van deze methode op een aantal uitwisselingsmonsters van de I.A.W. uit de jaren 1959-1967 vermeld. In dit onderzoek werd van het filter GF/A gebruik gemaakt. De overeenstemming met de resultaten die in Oosterbeek werden gevonden is redelijk. Het kleine verschil - "Oosterbeek" ligt gemiddeld $0,3 \pm 0,3\%$ hoger - is niet significant. Daarentegen liggen zowel Leeuwarden als het I.B.S. duidelijk boven de met glasvezelfilter gevonden uitkomsten. In beide gevallen was het verschil $1,3 \pm 0,3\%$ (significant, $p < 0,01$). Het verschil met Maastricht was kleiner, doch eveneens significant ($0,9 \pm 0,3\%$). De methode "Hoorn" - op hetzelfde moment op de monsters toegepast als de "glasvezelfiltermethode" - leverde gehalten, die zeer significant hoger lagen ($p < 0,001$). Het gemiddelde verschil bedroeg $0,8 \pm 0,1\%$.

Dezelfde vergelijking is ook toegepast op 9 zeer uiteenlopende materialen. De cijfers van deze vergelijking zijn opgenomen in tabel 7.

Tabel 7. Vergelijking van de gehalten aan ruwe celstof in diverse produkten, gevonden volgens de methode "Hoorn" met die gevonden volgens de "GF/A-modificatie van de glasvezelfiltermethode".

produkt		% ruwe celstof in de ds	
nr.	omschrijving	glasvezel- filter GF/A	"Hoorn"
3002	schapenmest	12,23	13,54
3061	idem	25,22	27,48
3126	sesamschilfers	5,50	5,32
3146	grassilage	26,65	27,65
3147	mais	2,33	2,42
3148	gerst	5,72	5,91
3149	lijnmeel	8,62	9,15
3150	pulp, droog	19,40	20,24
3159	grashooi	33,14	34,50

Het beeld is ongeveer hetzelfde: "Hoorn" ligt gemiddeld $0,8 \pm 0,3\%$ hoger. Ook dit verschil is significant ($p < 0,02$).

Gebruiken wij het filter GF/C in plaats van GF/A dan blijkt uit tabel 3, dat dit geen wezenlijk verschil oplevert. Tussen de methode "Hoorn" en de "GF/C-modificatie", beide toegepast op 12 monsters, waarvan het merendeel krachtvoerders, was het verschil gemiddeld $1,0 \pm 0,3\%$. Wederom een zeer significant verschil ($p < 0,01$). In tabel 3 zijn - zoals in de inleiding reeds vermeld - eveneens de uitkomsten van het onderzoek door het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht vermeld. De overeenstemming hiervan met de "GF/C-modificatie" is redelijk. "Maastricht" ligt gemiddeld slechts $0,1 \pm 0,1\%$ hoger, een niet significant verschil.

Om een indruk te verkrijgen van de reproduceerbaarheid van de "glasvezelfiltermethode" in vergelijking met de modificatie "Hoorn" van de Weender methode, werd in drie monsters het gehalte aan ruwe celstof negen maal volgens beide methoden bepaald. Tabel 8 geeft het resultaat hiervan weer.

Tabel 8. De reproduceerbaarheid van de "glasvezelfiltermethode" en de methode "Hoorn" (9 bepalingen).

	hooi		lijnmeel		gedr.pulp	
	gemidd.	standaard-deviatie	gem.	s.d.	gem.	s.d.
methode "Hoorn"	30,6	0,2	9,8	0,2	18,4	0,1
glasvezelfilter	30,1	0,3	9,5	0,1	17,9	0,1

4. Bespreking van de resultaten

Uit het onderzoek blijkt, dat bij de I.A.W.-enquêtes in de jaren 1959-1967 aan dit Instituut hogere gehalten aan ruwe celstof werden gevonden dan in de laboratoria te Oosterbeek, Maastricht en Wageningen¹⁾.

Wat Oosterbeek betreft was dit verschil $1,5 \pm 0,3\%$. Tabel 2 (figuur 1) laat zien, dat bij een vergelijking van de gehalten gevonden in 19 willekeurige monsters het verschil $2,1 \pm 0,5\%$ was. Zelfs wanneer een viertal wat extreme produkten buiten beschouwing worden gelaten, blijft het verschil ($1,2 \pm 0,2\%$) significant. Bij de uitwisseling in I.A.W.-verband ligt Maastricht $0,9 \pm 0,2\%$ lager dan Hoorn (significant, $p < 0,01$). Het verschil met het I.B.S. is kleiner ($0,5 \pm 0,2\%$), maar eveneens significant ($p < 0,02$). Uit de gegevens vermeld in tabel 3 volgt, dat het verschil tussen Hoorn en Maastricht ($0,5 \pm 0,2\%$) bij een analysering van 10 krachtvoerders eveneens significant was ($p < 0,02$).

Aan het Rijkslandbouwproefstation te Maastricht en het I.B.S. te Wageningen wordt voor de bepaling van ruwe celstof gebruik gemaakt van het normvoorschrift NEN 3327 (zandmethode) en ook van NEN 3326 (verkorte methode). Nu blijkt uit tabel 4, dat de methode Hoorn resultaten geeft, die $0,9 \pm 0,2\%$ hoger liggen dan NEN 3327, terwijl uit tabel 5 volgt, dat het verschil tussen de beide normmethoden ($0,2 \pm 0,2\%$), niet significant is. Dat de verschillen tussen Hoorn en Oosterbeek groter zijn, dan tussen

1) In 1968 werden in een monster luzernemeel de volgende gehalten gevonden: I.B.S. 34,1%, Hoorn 34,7%, Maastricht 32,0%, Leeuwarden 32,2% en Oosterbeek 31,1%. Ook nu ligt Hoorn duidelijk hoger en Oosterbeek lager dan de andere. Met de "glasvezelmethode" werd door ons 32,4% ruwe celstof bepaald.

Hoorn en de beide andere laboratoria, zal vermoedelijk toegeschreven moeten worden aan het gebruik van de "10-minuten-methode" (NEHRING, 1950) door het Bedrijfslaboratorium. Eerst zeer recent is ons gebleken, dat dit laboratorium op deze methode is overgestapt, zodat wij in het onderhavige onderzoek deze methodiek niet hebben kunnen betrekken.

In een aansluitend onderzoek hopen wij echter de nodige aandacht aan deze "10-minuten-methode" te kunnen besteden.

In het onderhavige onderzoek hebben wij ons beperkt tot de A.O.A.C.-methode en enkele variaties daarop. De A.O.A.C.-methode op zich, bleek niet geschikt te zijn om als alternatief voor de huidige methode te fungeren, omdat hiermede te lage percentages gevonden worden (tabel 6).

Toevoeging van asbest bij de filtratie brengt wel een verbetering tot stand, maar heeft bijkomende nadelen (kookvertraging). Reeds enige jaren geleden was ons gebleken, dat ook nylongaas bij de filtratie in de A.O.A.C.-methode geen oplossing gaf (gemiddeld werd bij 23 monsters $1,5 \pm 0,3\%$ lagere antwoorden gevonden). Filtratie door glasvezelfilters ("Whatman", GF/A en GF/C) blijkt meer perspectieven te bieden. Het filter GF/A (filtreert snel, maar gaat eerder stuk) geeft resultaten, die vrij goed met die van Oosterbeek overeenstemmen: in de I.A.W.-monsters uit tabel 1 vindt Oosterbeek gemiddeld $0,3 \pm 0,3\%$ hoger, hetgeen een niet significant verschil is. Hierbij moet aangetekend worden, dat hier één bepaalde methode op ongeveer hetzelfde tijdstip op deze monsters toegepast, wordt vergeleken met de cijfers van een laboratorium, dat deze uitkomsten in de loop van een aantal jaren verkregen heeft. Het is daardoor lang niet zeker, dat dit laboratorium steeds dezelfde werkwijze heeft toegepast. De overeenstemming met de A.O.A.C.-methode, waarbij voor de filtratie van nylongaas + asbest gebruik gemaakt wordt, is eveneens goed (tabel 6). Daarentegen moeten wij vaststellen, dat de overeenstemming met Leeuwarden en het I.B.S. zeker niet verbeterd is in vergelijking met de huidige methode. Werd oorspronkelijk een klein, niet significant, verschil met Leeuwarden en een klein maar significant verschil met het I.B.S. gevonden - waarbij Hoorn steeds hoger lag -, met de glasvezelfiltermethode worden significant lagere antwoorden gevonden. In beide gevallen bedraagt dit verschil $1,3 \pm 0,3\%$. Ook het verschil met Maastricht is significant: gemiddeld vindt men daar $0,9 \pm 0,3\%$ hoger.

Omdat de methode "Hoorn" in de loop der jaren enigszins gewijzigd is, hebben wij deze methode nogmaals op de I.A.W.-monsters uit tabel 1 toegepast (2e kolom), om zodoende de glasvezelfiltermethode beter hiermede te kunnen vergelijken ¹⁾. "Hoorn" ligt gemiddeld $0,8 \pm 0,1\%$ hoger. Dit verschil komt goed overeen met het verschil tussen "Hoorn" en NEN 3327. Tabel 7 bevestigt deze bevinding: hier is het verschil tussen "Hoorn" en "GF/A" voor 9 uiteenlopende materialen $0,8 \pm 0,3\%$.

Het filter GF/C is wat dikker (filtreert langzamer, maar is sterker). Ook met dit filter worden lagere gehalten gevonden dan met de methode "Hoorn": gemiddeld $1,0 \pm 0,3\%$ (tabel 3), terwijl de overeenstemming met Maastricht goed is (tabel 3).

Uit dit onderzoek mogen wij concluderen, dat de glasvezelfiltermethode uit analytisch oogpunt enkele voordelen biedt boven de methode "Hoorn". De reproduceerbaarheid is zeker niet minder (tabel 8), de blancowaarden zijn daarentegen hoger (> 10 mg). Hoewel de aansluiting bij Oosterbeek en waarschijnlijk ook bij Maastricht beter wordt, dan met de huidige methode het geval is, worden de verschillen met Leeuwarden en het I.B.S. groter.

Het verschil met de methode "Hoorn" (in de buurt van 1%) is zodanig groot, dat de invoering van deze methode (of een andere methode die dusdanig lagere gehalten geeft), een ontoelaatbare invloed op de zetmeelwaarde zou hebben. Zo zal b.v. de zetmeelwaarde van hooi met 2 eenheden stijgen, wanneer het ruwe celstofgehalte met 1% (absoluut) daalt.

Ofschoon nog aanvullend onderzoek zal dienen te worden verricht naar de bruikbaarheid van de "10-minuten-methode", mag bij voorbaat verondersteld worden, dat die werkwijze al evenmin de huidige zal kunnen vervangen, omdat hiermee ongeveer dezelfde ruwe-

1) Hoewel aan een vergelijking van de resultaten "Hoorn-1968" met die van de andere instituten bij I.A.W.-enquêtes in de jaren 1959-1967, dezelfde bezwaren kunnen kleven als reeds vermeld zijn, leert een dergelijke confrontatie, dat Hoorn nog steeds hoger ligt dan Oosterbeek, doch dat dat verschil ($0,5 \pm 0,4\%$) niet meer significant is. Wat de drie andere laboratoria betreft is de balans omgeslagen: zij liggen nu hoger. De verschillen met het I.B.S. en Leeuwarden ($0,5 \pm 0,3\%$), alsmede met Maastricht ($0,1 \pm 0,3\%$) zijn niet significant.

celstofgehalten gevonden worden als met de glasvezelfiltermethode. Waar bovendien de resultaten, verkregen met de methode "Hoorn", op dit moment redelijk aansluiten bij die van de laboratoria te Leeuwarden, Maastricht en Wageningen, bestaat er voorshands geen aanleiding deze werkwijze te verlaten.

5. Samenvatting

Bij de bepaling van het ruwe celstofgehalte in een aantal monsters, betrokken in enquêtes van de "Internationale Analytische Werkgroep" in de jaren 1959-1968, met de in Hoorn toegepaste methode, blijken de resultaten hiervan in het algemeen hoger te zijn, dan de gehalten gevonden door andere nederlandse laboratoria. Hoewel de verschillen op het moment kleiner zijn dan een aantal jaren geleden (kleine veranderingen in de methode kunnen daarvan de oorzaak zijn), zijn deze verschillen met name t.o.v. het Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek te Oosterbeek aanzienlijk.

Ofschoon kleine verschillen verwacht mogen worden - koken door stoomdoorleiden zal iets hogere waarden geven -, moeten de grotere verschillen met Oosterbeek, waarschijnlijk geweten worden aan het gebruik van de "10-minuten-methode" door dit laatste laboratorium. De "glasvezelfiltermethode", die aan dit Instituut op basis van de A.O.A.C.-methode ontwikkeld is, heeft analytisch een aantal voordelen boven de methode "Hoorn". Ook de reproduceerbaarheid laat niet veel te wensen over. Naast het nadeel van de vrij hoge blancowaarden van deze methode, staat het veel grotere bezwaar, dat zowel t.o.v. de huidige methode "Hoorn" als t.o.v. de laboratoria te Leeuwarden en Wageningen waarden gevonden worden, die rond de 1% lager liggen. Dit betekent dat vervanging van de huidige methode door deze "glasvezelfiltermethode", bij gebruik van de bestaande regressieformules, te hoge zetmeelwaarden zou opleveren. Hoewel het onderzoek zal worden voortgezet en in dit onderzoek ook de "10-minuten-methode" betrokken zal worden, heeft het er alle schijn van, dat ook een vervanging van de methode "Hoorn" door deze werkwijze onjuist is. Nu bovendien de aansluiting bij andere Instituten van de aan dit Instituut toegepaste methode, wat resultaten betreft, de laatste tijd verbeterd is, verdient de handhaving van deze methode de voorkeur.

Literatuur

- A.O.A.C. (1965) Official methods of analysis, 10th ed.
22.038-22.042.
- CENTRAAL VEEVOEDERBUREAU in Nederland (1965), Handleiding voor de berekening van de voederwaarde van ruwvoedermiddelen.
Bedrijfslaboratorium voor Grond- en Gewasonderzoek (Oosterbeek).
- DIJKSTRA, N.D. (1966), Estimation of the nutritive value of fresh roughage.
Proc. 10th Int. Grassl. Congress, 1966, 393.
- DIJKSTRA, N.D. (1968), Bewertung verschiedener Futterstoffe von der Weide nach Stärkewert und Verdaulichkeit.
Wirtsch.eig. Futter, 14, 71.
- HENNEBERG, W., F. STOHMANN (1864), Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, Braunschweig.
- HOLDEFLEISS, F. (1877), Landw. Jahrb., Suppl.-Bd., 103.
- I.S.O. (International Organization for Standardization) (1967), Study for the elaboration of a general method for the determination of crude fibre content.
I.S.O./TC 34/251/332 E.
- I.S.O. (International Organization for Standardization) (1968), General method recommended for the determination of crude fibre content.
I.S.O./TC 34/360/407 E.
- KAMPEN, G.B. VAN (1936), Een nieuw apparaat voor de bepaling van ruwe celstof.
Versl. Landbouwk. Onderz., 42 (1)E.1.
- KLEIN, G. (1932), Handbuch der Pflanzenanalyse, Vol. III/I.
- NEHRING, K. (1960), Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden für Dünge- und Futtermittel, Böden und Milch. P. Parey, Hamburg-Berlijn.
- N.N.I. (1966a), Onderzoekingsmethoden voor veevoeders. Bepaling van het gehalte aan ruwe celstof volgens de verkorte methode. NEN 3326.
- N.N.I. (1966b), Onderzoekingsmethoden voor veevoeders. Bepaling van het gehalte aan ruwe celstof volgens de zand-methode. NEN 3327.
- WATTENBERG, H. (1880), Journ. f. Landw. 21, 273.

De bepaling van ruwe celstof in veevoeders en mest.

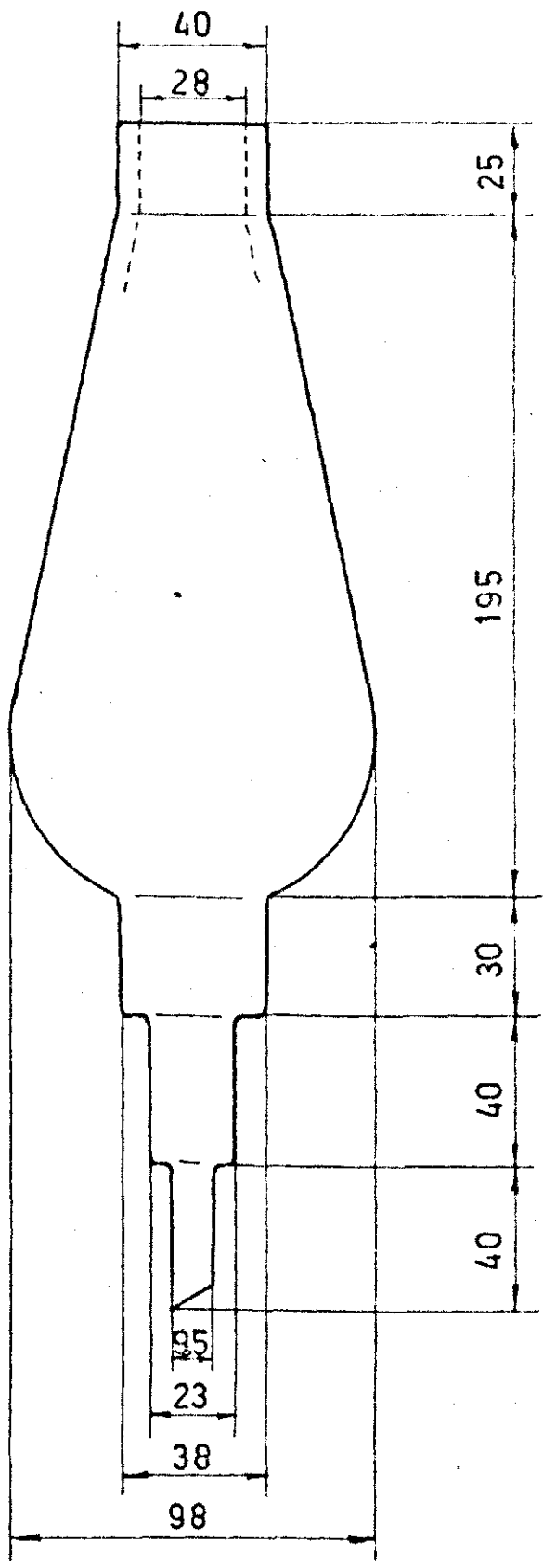
volgens de Weender-methode, modificatie Holdefleiss(-Wattenberg)

Reagentia en hulpstoffen

- zwavelzuur 5%; 150 ml H₂SO₄ gec. op 5 liter ged. water (5 ml van dit zuur moet ter neutralisatie 52,4 tot 52,6 ml 0,1 n loog gebruiken)
- kaliloog 5%; 320 g KOH op 5 liter ged. water (5 ml van deze loog moet ter neutralisatie 46,4 tot 45,6 ml 0,1 n zuur gebruiken)
- aceton op calciumchloride gedroogd en overgedestilleerd, kookpunt tussen 56 en 57°C
- anti-schuim, "Dow Corning Antifoam A-Spray"
- kaliumsulfaat, 10%
- asbest, "Grade "A", long, acid washed "Powminco Asbestos" van de "Powhatan Mining Company, Woodlawn, Baltimore, M.D., U.S.A."
4 uur gegloeid bij 550°C
- puimsteenpoeder, A 1½, 4 uur gegloeid bij 550°C
- lakmoespapier, rood en blauw

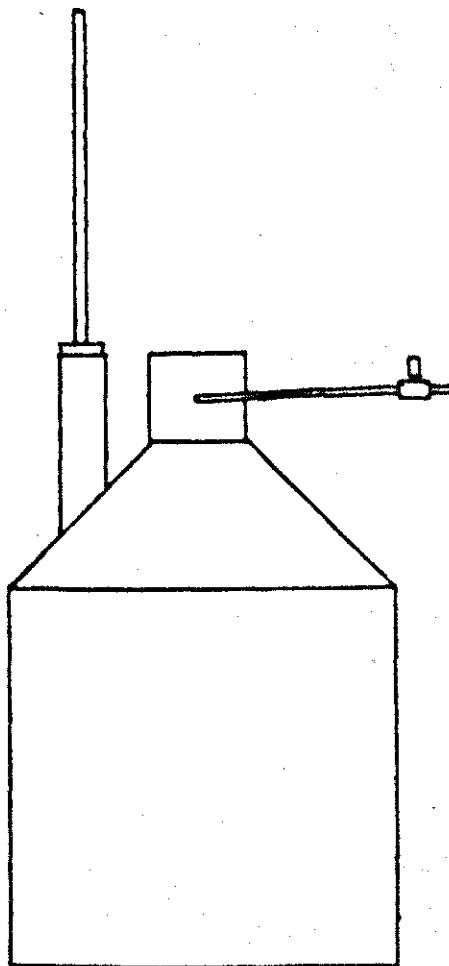
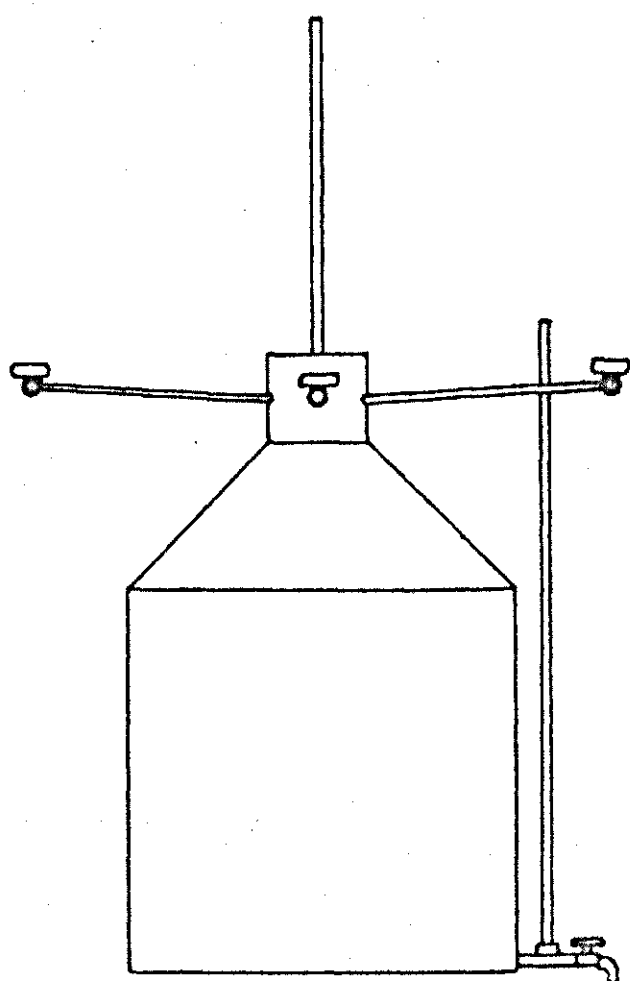
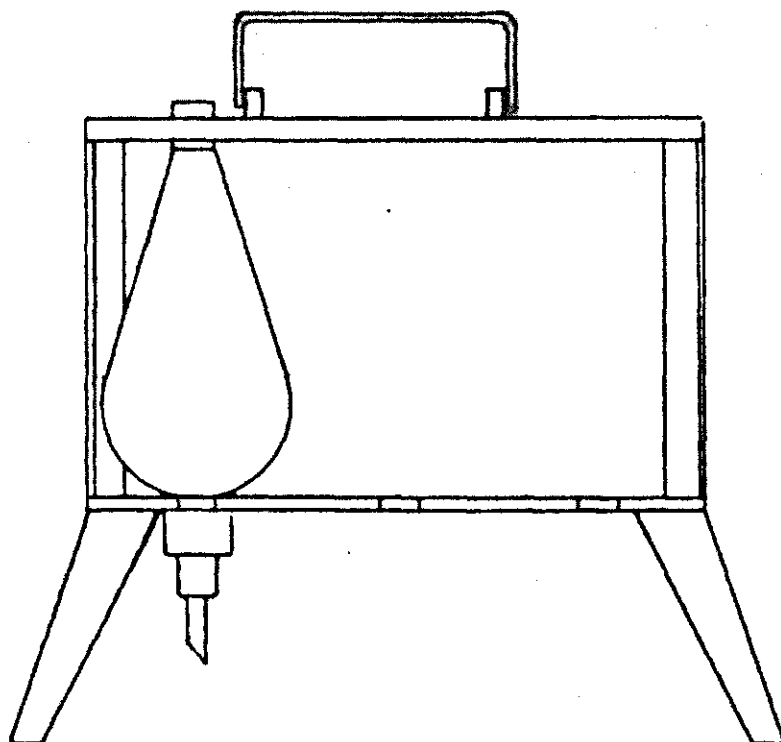
Toestellen en hulpmiddelen

- glazen peren: zie tekening
- draagrekjes: zie tekening
- een keteltje voor de produktie van stoom: zie tekening
- metalen stampers: zie tekening
- ronde roestvrij stalen gaasjes (gaas no. 32, draaddikte 0,24 mm), Ø 3 cm (met omgeslagen rand van ca. 0,5 cm)
- ronde messing gaasjes (gaas no. 16, draaddikte 0,4 mm) Ø 4 cm
- een balans met een gevoeligheid van 0,1 mg
- moffeloven, goed geventileerd met automatische temperatuurregeling
- droogstoof, goed geventileerd met automatische temperatuurregeling
- exsiccator, met kraan in het deksel, gevuld met blauw gekleurd silicagel
- kwartsschaaltjes, vitreosil Ø 7 cm, hoogte 2,5 à 3 cm, vlakke bodem
- L-vormige glazen buizen voor het leiden van stoom in de celstofperen
- kroezentang
- afzuigkolven, 1 liter met op celstofperen passende rubber stop
- waterstraalluchtpomp of afzuiginstallatie
- kwastje, gemonteerd op metalen steel van ca. 30 cm lengte



schaal 1:2

SCHAAL 1:4



Het bereiden van een asbest-puimsteenpoeder papje

Een hoeveelheid van ongeveer 100 ml puimsteenpoeder wordt in een bekerglas van 600 ml met zoveel vochtige asbest gemengd, dat het bekerglas bijna tot de rand met het mengsel gevuld is.

Het aanbrengen van een asbest-puimsteen filter in de glazen "celstofperen"

De beneden opening van de peer wordt allereerst afgesloten met een roestvrij stalen gaasje. Hierop wordt een hoeveelheid asbest-puimsteenpoeder pap gebracht. Vervolgens wordt hierop een rond messing gaasje gelegd en het geheel met een metalen stamper onder gelijktijdig afzuigen tot een filter aangedrukt. Hierbij neemt het messing gaasje de vorm van de beneden opening aan. Het uiteindelijke filter dient ca. 1½ cm dik te zijn. Tenslotte wordt op het messing gaasje nog een kleine hoeveelheid asbest-puimsteenpoeder gebracht en het dunne uiteinde van de peer met een stukje slang, waarin een rubber stopje, gesloten.

Werkwijze

Weeg nauwkeurig ongeveer 3 g van het luchtdroge en gemalen materiaal (\emptyset deeltjes < 1 mm) af en breng dit over in een celstofpeer, voorzien van een asbest-puimsteenfilter. Vervolgens wordt 50 ml H_2SO_4 , 5% en 150 ml ged. water tot koken verhit, in de peer gegoten en het geheel precies een half uur gekookt door stoom in te leiden uit het keteltje, dat daartoe tegelijk met het zwavelzuur tot koken is gebracht. Vervolgens laat men, door de buis van onderen te openen en door af te zuigen, de vloeistof door het asbest aflopen en wast met kokend ged. water uit, totdat de aflopende vloeistof niet meer zuur reageert t.o.v. blauw lakmoes. Dan sluit men het uiteinde weer, brengt 50 ml kaliloog, 5% en 150 ml ged. water, van te voren tot koken verhit, in de peer en kookt op dezelfde wijze als met het zuur een half uur lang. Bij schuimen wordt zoveel anti-schuim toegevoegd, dat dit juist ophoudt. Daarna laat men, wederom door af te zuigen, de vloeistof uit de peer lopen en wast met kokend water uit, totdat het aflopend vocht niet meer alkalisch reageert t.o.v. rood lakmoes. Vervolgens wordt driemaal met aceton uitgewassen. Alvorens de aceton af te zuigen m.b.v. een waterstraalluchtpomp laat men dit ongeveer 5 minuten op de celstof staan. Het afzuigen

gaat zolang door, tot het residu volkomen droog is. Breng de inhoud van de peer nu kwantitatief over in een kwartsschaaltje. Maak hierbij gebruik van een kwastje met een lange steel om de peer kwantitatief van de celstof e.d. te ontdoen.

Droog het schaalte gedurende twee uur bij 140°C in een droogstoof. Koel drie kwartier af in een exsiccator en weeg snel tot op 0,1 mg. Veras vervolgens 1 uur in een moffeloven bij 550°C. Koel 1 uur af in een exsiccator en weeg wederom snel tot op 0,1 mg.

Berekening

Bereken het gehalte aan ruwe celstof (RC) in procenten uit de formule:

$$RC = \frac{100(d-e)}{a}$$

waarin: d= gewicht van het schaalte met inhoud nà drogen
in g

e= gewicht van het schaalte met inhoud nà verassen
in g

a= afgewogen hoeveelheid stof in g

Opmerkingen

1. Indien zich bij de laatste filtratie moeilijkheden voordoen kan het toevoegen van een weinig K_2SO_4 , 10% na het afzuigen van de alkalische vloeistof uitkomst bieden. Hierna met kleine hoeveelheden heet ged. water uitwassen.
2. Plaats voor het afkoelen van de kwartsschaaltjes niet meer dan 3 schaaltes in een exsiccator.
3. Voor het kwantitatief overbrengen van de inhoud van de peer in een kwartsschaaltje kunnen de gaasjes het geschiktst met een klein stevig kwastje gereinigd worden.
4. Voor het vervoer van de celstofperen wordt gebruik gemaakt van speciale draagrekjes (zie tekening).

De bepaling van ruwe celstof in veevoeders en mest.
volgens de "glasvezelfilter-methode"

Reagentia en hulpstoffen

zwavelzuur 5%; 150 ml H₂SO₄ gec. op 5 liter ged. water
(5 ml van dit zuur moet ter neutralisatie
52,4 tot 52,6 ml 0,1 n loog gebruiken)

kaliloog 5%; 320 g KOH op 5 liter ged. water (5 ml van deze
loog moet ter neutralisatie 46,4 tot 46,6 ml
0,1 n zuur gebruiken)

aceton, op calciumchloride gedroogd en overgedestilleerd,
kookpunt tussen 56 en 57°C

anti-schuim, "Dow Corning Antifoam A-spray"

asbest, "grade "A", long, acid washed "Powminco Asbestos"
van de "Powhatan Mining Company, Woodlawn,
Baltimore, M.D., U.S.A.", 4 uur gegloeid bij
550°C

kooksteentjes

lakmoespapier, blauw en rood

Toestellen en hulpmiddelen

elektrisch verwarmde kookplaatjes met temperatuurregeling

balans met een gevoeligheid van 0,1 mg

droogstoof, goed geventileerd met automatische temperatuur-
regeling

moffeloven, goed geventileerd met automatische temperatuur-
regeling

exsiccator, met kraan in het deksel, gevuld met blauw silicagel

bolkoelers volgens Alihn met slijpstuk NS 29/32 onderaan

erlenmeyers, 500 ml, met NS 29/32

büchnertrechters, Ø 9 cm, porselein

glasvezelfilters, Ø 9 cm, Whatman GF/C

kwartsschaaltjes, vitreosil, Ø 7 cm, hoogte 2,5 à 3 cm,
vlakke bodem

Werkwijze

Weeg nauwkeurig ongeveer 3 g van het luchtdroge en gemalen
materiaal (Ø deeltjes < 1 mm) in een erlenmeyer van 500 ml met
NS 29/32 af. Voeg wat kooksteentjes en een weinig anti-schuim
toe. Vervolgens wordt 50 ml H₂SO₄, 5% en 150 ml ged. water,
tot koken verhit, in de erlenmeyer gegoten en het geheel pre-
cies een half uur gekookt op een elektrisch verwarmd kook-
plaatje onder terugvloeiakoeling. Filtreer vervolgens voor-
zichtig door een büchnertrechter, voorzien van een glasvezel-

