

# **Essai collaboratif : mesure du point de congélation du lait = Collaborative study : determination of the freezing point of milk**

Autor(en): **Luisier, J.-L. / Rüegg, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **79 (1988)**

Heft 4

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982589>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Essai collaboratif: Mesure du point de congélation du lait

Collaborative Study: Determination of the Freezing Point of Milk

*J.-L. Luisier*

Laboratoire cantonal, Sion

*M. Rüegg*

Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld

### Introduction

La mesure du point de congélation du lait permet la mise en évidence de mouillages faibles. Le but de cet essai collaboratif, réalisé en 1986, était de déterminer les valeurs des paramètres de précision  $r$  et  $R$  pour la méthode telle que décrite dans le Manuel suisse des denrées alimentaires (MSDA).

### Matériel et méthodes

#### *Appareillages*

Onze laboratoires ont participé à cet essai. De ces onze laboratoires, dix sont équipés d'appareils de marque Fiske ou Advanced et l'un d'un Cryostar.

Les appareils Fiske et Advanced ont un cycle de mesure très voisin, le Cryostar est basé sur d'autres principes de travail (1).

#### *Echantillons*

Les standards ont été fournis par le laboratoire organisateur. Il s'agissait de solutions de NaCl préparées selon Rüegg et al. (2, 3), correspondant aux abaissements cryoscopiques (en valeur absolue\*) suivants: 600 m °C, 10 m °C, 520 m °C. Etait en outre demandée, la mesure du standard 600 m °C, propre à chaque laboratoire.

\* Les points de congélation mesurés sont indiqués en valeurs absolues, par commodité d'écriture. Il s'agit, en outre, de valeurs entières, ce qui fait que dans certains cas, la variance des cinq mesures est nulle (cf. tableaux 1, 2 et 3). Ce fait peut perturber l'interprétation mathématique, mais nous n'avons pas trouvé de palliatif à ce problème.

Intermilch Berne a mis gracieusement à disposition trois séries de berlingots de 1 litre de lait UHT provenant de différents jours de production. Chaque participant a donc reçu, outre les standards mentionnés plus haut, trois berlingots numérotés 1, 2, 3.

### Méthodes

La méthode de mesure du point de congélation est celle définie dans le MSDA (4).

L'interprétation statistique a été effectuée selon la référence (5). A titre de vérification, on a ensuite recalculé toutes les valeurs statistiques à l'aide d'une méthode robuste (6).

### Résultats

La méthode statistique utilisée (4) exige cinq ou huit mesures d'un même échantillon. Les moyennes et écarts types de ces tableaux ci-après sont donc prises sur ces cinq ou huit mesures (tableaux 1-3).

Tableau 1. Mesures des standards (solutions de NaCl) fournis lors du test collaboratif (Moyenne et écart type de chaque laboratoire — valeurs absolues)

Labo No	600 m° C			20 m° C			520 m° C		
	$\bar{x}$	<i>s</i>	écart max.	$\bar{x}$	<i>s</i>	écart max.	$\bar{x}$	<i>s</i>	écart max.
1	- <sup>1</sup>	-	-	20,0	0,000	0	518,6	0,548	1
2	601,0	1,069	3	21,6	0,548	1	519,6	0,894	2
3	599,0	0,707	2	19,2	0,837	2	517,6	0,548	1
4	600,0	0,707	2	19,8	0,837	2	520,8	0,837	2
5	599,0	0,707	2	20,3	1,035	3	518,0	0,000	0
6	598,8	0,447	1	19,8	0,837	2	518,6	0,548	1
7	600,0	1,000	2	21,8	0,447	1	521,0	0,707	2
8	601,0	0,707	2	17,0	0,707	2	519,6	0,894	2
9	602,4	1,517	3	20,0	0,707	2	521,6	1,342	3
10	600,4	0,548	1	19,2	0,447	1	521,8	1,188	3
11	599,6	0,894	1	20,0	0,000	0	520,0	1,000	3

<sup>1</sup> non mesuré

Tableau 2. Mesures du standard propre à chaque laboratoire (600 m °C nominal)

Labo No	$\bar{x}$	$s$	écart max.
1	603,0	0,000	0
2	603,2	0,837	2
3	601,4	0,894	2
4	601,2	0,447	1
5	599,6	0,548	1
6	600,4	0,894	2
7	600,4	0,548	1
8	601,6	0,548	1
10	601,0	0,707	2
11	601,4	0,548	1

Tableau 3. Mesures des laits UHT

Labo No	Lait 1			Lait 2			Lait 3		
	$\bar{x}$	$s$	écart max.	$\bar{x}$	$s$	écart max.	$\bar{x}$	$s$	écart max.
1	518,9	2,031	6	517,4	1,847	6	517,6	1,768	5
2	521,8	1,282	4	519,8	0,837	2	520,6	0,894	2
3	516,8	0,447	1	516,1	1,458	4	518,4	0,548	1
4	519,0	0,707	2	518,4	0,894	2	519,3	1,581	5
5	521,4	0,548	1	520,8	0,837	2	520,4	0,894	2
6	516,8	0,837	2	515,4	0,894	2	516,0	0,000	0
7	519,8	0,447	1	518,8	0,447	1	519,8	0,447	1
8	520,4	0,894	2	521,4	1,685	5	521,6	1,598	5
9	524,4	2,608	6	526,2	3,768	8	523,6	1,225	3
10	521,0	0,707	2	520,0	1,069	3	520,5	0,926	2
11	522,0	1,000	2	522,6	1,548	5	524,0	0,756	2

$m^*$  519,78

519,07

519,82

$e^*$  5,2

7,2

8

$m^*$  = Moyenne des mesures sans No 9.

$e^*$  = Ecart maximal des moyennes sans No 9.

### Interprétation des résultats

Pour l'interprétation statistique des résultats, on n'a pas tenu compte des analyses du laboratoire No 9, dont l'appareil de mesure est très différent de celui des autres laboratoires. On obtient ainsi les résultats indiqués dans le tableau 4.

Tableau 4. Répétabilité ( $r$ ) et reproductibilité ( $R$ ) des mesures du point de congélation des solutions standards et des laits UHT

Méthode de calcul	Standard envoyé			Standard propre	Lait UHT			
	600	20	520		600	1	2	3
AMTL. S (5)	$r$	2,36	1,72	2,31	1,74	2,41	3,50	2,63
	$R$	3,12	4,12	4,33	3,69	6,02	7,62	6,59
MSDA Ch. 60 (6)	$r$ rob					3,05	4,41	2,96
	$R$ rob					7,51	9,43	7,69

N. B.: Toutes les valeurs sont exprimées en m °C.

Les valeurs  $r$  et  $R$ , calculées dans le présent travail, sont comparables à celles données dans la littérature (3, 7–10).

L'application de tests statistiques aux résultats des mesures de lait aboutissent aux conclusions suivantes: les tests de Bartlett et de Kruskal/Wallis, ainsi que l'analyse de variance donnent des valeurs significativement trop élevées. Sur la base de ces tests, on doit donc conclure, d'une part que les variances ne sont pas statistiquement égales et d'autre part que les moyennes des laboratoires présentent des différences non aléatoires.

D'un autre côté, l'interprétation des mêmes analyses par une méthode statistique robuste (6) aboutit à des résultats très semblables quant aux valeurs  $r$  et  $R$ .

Pour vérifier l'influence des réglages des appareils sur le résultat, il avait été demandé aux participants de contrôler ces réglages. Les variations étaient comprises dans les écarts suivants:

- La température des bains de refroidissement (–6,8 à –11 °C)
- La température d'initiation de la mesure (–2,8 à –3 °C)
- Le délai entre l'agitation qui initialise la cristallisation et le moment de la mesure (de 22 à 60 secondes)
- Le temps d'agitation (0,9 à 3 secondes).

On n'a pas trouvé de corrélation entre ces réglages instrumentaux et la moyenne des valeurs mesurées. Cependant, il est possible que le nombre de laboratoires participants n'ait pas été suffisant pour permettre de telles corrélations.

Les corrections apportées par la mesure du standard 520 m °C n'apportent pas une amélioration significative des valeurs.

En revanche, la représentation graphique des mesures des laits met bien en évidence le fait que les écarts d'un laboratoire à l'autre ne sont pas aléatoires (cf. figure 1).

Si l'on corrige les valeurs obtenues pour les laits No 2 et 3 à partir de la valeur obtenue par chaque laboratoire pour le lait No 1, les écarts finaux sont sensiblement réduits. Une telle correction tient compte, non seulement d'une éventuelle

«non-linéarité» de la réponse de l'analyseur, mais encore d'un «effet de matrice» inexistant pour les solutions vraies de NaCl, utilisées pour le calibrage.

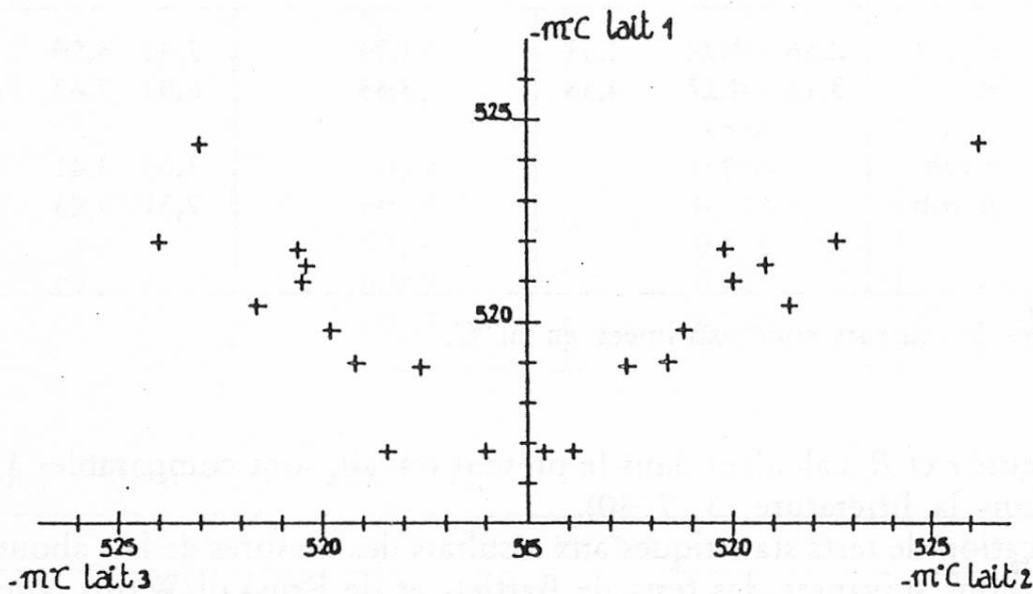


Fig. No 1. Relations entre les moyennes des laboratoires pour les mesures de lait

Tableau 5. Correction des valeurs obtenues pour les laits No 2 et 3 à partir de la valeur obtenue pour chaque laboratoire pour le lait No 1 (m °C)

Labo	Correction <sup>1</sup>	Lait 2	Lait 3
1	0,91	518,3	518,5
2	-1,97	517,8	518,6
3	2,98	519,1	521,4
4	0,78	519,2	520,0
5	-1,62	519,2	518,8
6	2,98	518,4	519,0
7	-0,017	518,8	519,8
8	-0,62	520,8	521,0
10	-1,22	518,8	519,3
11	-2,22	520,4	521,8
Ecart maximum:		3,0 m °C	3,2 m °C

<sup>1</sup> Différence entre la moyenne lait 1 et la moyenne de chaque laboratoire obtenue pour le lait 1. Exemple pour le laboratoire No 1:

- Moyenne générale lait 1: 519,78
- Moyenne laboratoire 1: 518,87
- Correction: + 0,91



Le tableau 5 montre la différence entre la moyenne générale du point de congélation pour le lait 1 et la moyenne de chaque laboratoire (colonne «correction»), ainsi que les valeurs corrigées pour les laits No 2 et 3.

Après ces corrections, on obtient les valeurs suivantes pour les paramètres de précision:

Lait 2:  $R = 4,2 \text{ m } ^\circ\text{C}$

Lait 3:  $R = 4,0 \text{ m } ^\circ\text{C}$

ceci, sans tenir compte du laboratoire No 9, selon ce qui a été dit plus haut.

## Conclusions

Les deux interprétations statistiques des résultats mentionnées (robustes ou classiques) donnant des valeurs semblables, on admettra les valeurs statistiques suivantes pour les paramètres  $r$  et  $R$ :

Laits UHT  $r = 2,4$  à  $3,5$

$R = 6,0$  à  $7,6$

En outre, les mesures effectuées avec les laits sur la base d'un calibrage avec des solutions standards de NaCl montrent l'intérêt d'une correction de ces derniers sur la base d'un calibrage à l'aide d'un lait (considéré alors comme lait de calibrage), pour tenir compte d'une éventuelle «non-linéarité» et d'un «effet de matrice».

Cette correction peut très bien être effectuée en mesurant le même lait UHT témoin dans deux ou plusieurs laboratoires différents et en apportant les corrections nécessaires. Cette façon de procéder devrait être adoptée lorsque l'on veut comparer des séries de mesures dans différents laboratoires.

## Remerciements

Nous remercions Monsieur Dr P. Lischer, Eidg. Forschungsanstalt für Agriculturnchemie und Umwelthygiene, Liebefeld-Bern, pour l'interprétation mathématique des résultats et Dr J. O. Bosset (FAM) pour ses commentaires lors de la rédaction du manuscrit.

## Résumé

La mesure du point de congélation des laits, telle que décrite par le Manuel suisse de denrées alimentaires, a été testée en essai collaboratif avec onze participants. L'évaluation statistique des résultats, par des méthodes statistiques différentes, donne une valeur de  $r = 2,4$  à  $3,5 \text{ m } ^\circ\text{C}$  pour la répétabilité et de  $R = 6,0$  à  $7,6 \text{ m } ^\circ\text{C}$  pour la reproductibilité. On a pu mettre en évidence un effet de «matrice» lors de la mesure du lait qui affecte chaque appareil de façon différente et dont la prise en considération (calibrage à l'aide d'un lait) permet d'obtenir une reproductibilité d'environ  $4,0 \text{ m } ^\circ\text{C}$ .

## Zusammenfassung

Die Bestimmung des Gefrierpunktes der Milch nach dem Schweizerischen Lebensmittelbuch wurde in einem Ringversuch mit elf Teilnehmern getestet. Die Auswertung nach zwei verschiedenen statistischen Methoden ergab eine Wiederholbarkeit  $r$  von 2,4 bis 3,5 m °C und eine Vergleichbarkeit  $R$  von 6,0 bis 7,6 m °C. Ein Matrixeffekt bei der Kryoskopie der Milch, welcher die Messgeräte unterschiedlich beeinflusst, wurde nachgewiesen. Beim Inbetrachten dieses Effektes durch Verwendung einer Referenzmilch liegt die Vergleichbarkeit um 4,0 m °C.

## Summary

The determination of the freezing point of milk according to the Swiss Manual of foods was tested in eleven laboratories. The evaluation of the collaborative test with two different statistical methods gave the following values: repeatability  $r = 2.4$  to  $3.5$  m °C, reproducibility  $R = 6.0$  to  $7.6$  m °C. It could be shown that the milk produced a matrix effect which was different for each apparatus. Taking into account this effect by using a reference milk, the reproducibility was reduced to  $4.0$  m °C.

## Bibliographie

1. Rüegg, M., Bosset, J. O. und Wittwer, M.: Eignung verschiedener Kryoskope und Osmometer für die Messung des Gefrierpunktes von Milch und Rahm. Mitt. Geb. Lebensm. Hyg. **72**, 345–358 (1981).
2. Rüegg, M., Moor, U. und Bosset, J. O.: Vergleich von Eichlösungen für die Kryoskopie. Eidg. Forschungsanstalt für Milchwirtschaft, Liebefeld-Bern, Interner Bericht Nr. 10, 1984.
3. Rüegg, M., Bosset, J. O. und Blanc, B.: Grundlagen der Kryoskopie-Relative und absolute Messungen. Alimenta **23**, 102–108 (1984).
4. Manuel suisse des denrées alimentaires: chapitre 1/5. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1987.
5. Amtl. Sammlung: Planung und statistische Auswertung von Ringversuchen. Bundesgesundheitsamt, Beuth Verlag GMBH, Berlin 1983.
6. Manuel suisse des denrées alimentaires: chapitre 60. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1987.
7. Zee, B. and van Luin, F. J. B.: Precision of the determination of the freezingpoint of milk by the thermistor cryoscope method. Neth. Milk Dairy J. **37**, 51–57 (1983).
8. Harding, F.: Determination of the freezingpoint of milk by means of the thermistor cryoscope. (Revision of IDF Standard 108: 1982) FIL-Bulletin No 207, 1986.
9. Buchberger, J.: Untersuchungen zum Gefrierpunkt der Milch III. Teil: Anmerkungen zur Methodik. Deut. Molkerei-Z. **107**, 550–551 (1986).
10. Buchberger, J.: Anmerkungen zum zukünftigen EG-Grenzwert von  $-0,520$  °C beim Gefrierpunkt der Milch. Deut. Molkerei-Z. **108**, 1103–1105 (1987).

Dr M. Rüegg  
Station fédérale de recherches  
laitières  
CH-3097 Liebefeld

Dr J.-L. Luisier  
Laboratoire cantonal  
Avenue Ritz  
CH-1951 Sion



- Collaborateurs:*
- Laboratoire cantonal, Aarau
  - Laboratoire cantonal, Berne
  - Laboratoire cantonal, Fribourg
  - Laboratoire cantonal, Neuchâtel
  - Laboratoire cantonal, Valais
  - Laboratoire cantonal, Vaud
  - Laboratoire cantonal, Thurgovie
  - Laboratoire cantonal, Suisse centrale
  - Laboratoire cantonal, Zoug
  - Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld
  - Intermilch, Berne