Zeitschrift: Mitteilungen aus Lebensmitteluntersuchungen und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 90 (1999)

Heft: 6

Artikel: Analyse des triglycérides. Partie IV, Essai collaboratif sur le dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait par GC capillaire des triglycérides

Autor: Collomb, Marius / Bütikofer, Ulrich / Spahni, Monika

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-981802

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 02.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Analyse des triglycérides

IV. Essai collaboratif sur le dosage des graisses étrangères dans la graisse de lait par GC capillaire des triglycérides

Marius Collomb, Ulrich Bütikofer, Monika Spahni et Tina Bühler, Station fédérale de recherches laitières de Liebefeld, Berne

Reçu le 31 août 1999, accepté le 25 octobre 1999

Introduction

Le dosage des teneurs en graisses végétales et animales dans la graisse de lait, basé sur l'analyse des triglycérides (TG) par chromatographie en phase gazeuse, a fait l'objet de nombreuses publications (1–19). Les travaux de *Precht* et al. (1–6) ont abouti à l'élaboration de normes DIN (18) et européenne (19). Ces auteurs ont mis au point une équation générale ainsi que des équations spécifiques aux sortes de graisses étrangères constitutives des mélanges pour calculer les teneurs en matière grasse étrangère (MGE). L'utilisation des équations spécifiques permet d'obtenir des limites de détection plus basses (2,0–5,4 g / 100 g) (18) qu'avec l'équation générale (4,0–6,4 g / 100 g) mais présuppose la connaissance de la sorte de graisse végétale ou animale dans les mélanges. Dans le but de simplifier ce dosage et d'améliorer la limite de détection, *Collomb* et al. (15–17) ont proposé une méthode de dosage des TG sur colonne capillaire (15, 16) ainsi que des équations générales avec des termes quadratiques (17) qui corrigent la non linéarité des résidus constatée lors des régressions linéaires multiples.

Le but du présent travail consiste à évaluer dans le cadre d'un essai collaboratif, d'une part notre méthode de dosage des glycérides par GC capillaire et, d'autre part nos équations quadratiques pour le calcul des teneurs en MGE dans un domaine de concentration se situant essentiellement près des limites de détection.

Partie expérimentale

Echantillons

On a préparé quatre séries de mélanges correspondant à quatre graisses étrangères à cinq concentrations différentes dans une graisse de lait de vache pure. Tous les participants à cet essai collaboratif ont analysé la graisse de lait pure et 20 échantillons contenant pour chaque série environ 1, 2, 3, 4 et 50 g d'huile de soja, de graisse de coprah, de suif de bœuf et de saindoux par 100 g de graisse totale. Les sortes de graisse ont été choisies de façon à avoir une représentation dans chacune des quatre équations spécifiques selon DIN (18).

Laboratoires participants

Douze laboratoires ont participé à cette étude. Un laboratoire a envoyé deux séries de résultats analysés par deux personnes différentes. Un laboratoire a été éliminé en raison de résultats significativement trop élevés pour les TG24–TG42[1] et trop bas pour les TG44–TG54. Pour trois autres laboratoires, le test de Grubb a nécessité l'élimination de résultats individuels (valeurs aberrantes).

Méthodes utilisées

Huit laboratoires ont utilisé la méthode de dosage des TG par GC capillaire selon *Collomb* et al. (15), un laboratoire la norme officielle DIN 10336 avec colonne à remplissage (18), un laboratoire la méthode de *Precht* et *Caobisco* (référence non mentionnée), un laboratoire celle de *Ulberth* et *Gabernig* (7) et un laboratoire celle de *Lozada* et al. (12). Les méthodes selon Precht et Caobisco ainsi que celle selon Ulberth et Cabernig sont tellement proches de la norme DIN qu'on peut estimer que trois laboratoires ont en fait utilisé cette norme.

Statistiques

Le programme d'évaluation des résultats selon le standard ISO 5725 (20) a été développé à l'aide des modules du programme SYSTAT. Les méthodes robustes utilisées se réfèrent au chapitre 60 du manuel suisse des denrées alimentaires (21).

Des données plus détaillées sur cet essai peuvent être consultées dans le rapport final de la FAM (14) qui a été envoyé aux participants.

Résultats et discussion

Le tableau 1 résume les paramètres de précision du dosage des TG pour tous les échantillons analysés.

Pour les TG32–TG54, le coefficient de variation moyen de la répétabilité *(cv)* est inférieur à 1 % et celui de la reproductibilité inférieur à 2 % sauf pour le TG54. Les

[1] Le chiffre indiqué correspond au nombre d'atomes de carbone acylés.

Tableau 1
Paramètres de précision du dosage des triglycérides pour tous les échantillons

Triglycéride	*Répétabilité cv (%)*		*Reproductibilité cv (%)*	
	moyenne	*Valeur aberrante*	*moyenne*	*Valeur aberrante*
TG32–TG54	< 1	–	< 2	3,8 pour le TG54
TG24	8,3	–	17,3	–
TG26	3,4	–	5,0	–
TG28	2,0	–	5,3	–
TG30	1,4	–	3,6	–

cv = coefficient de variation

autres TG donnent des valeurs plus élevées dues à des concentrations relativement faibles (< 1,2 g / 100 g).

Le tableau 2 présente les paramètres statistiques pour la graisse de lait pure.

On constate en particulier que les coefficients de variation de la répétabilité se situent en dessous de 1,0 % pour les triglycérides TG30 à TG54 et varient 1,2 à 6,3 % pour les triglycérides TG24–TG28 en raison des faibles concentrations mesurées (< 1,2 %). Les valeurs de répétabilité correspondent à celles données dans la norme DIN (18). Pour la reproductibilité, les valeurs sont en moyenne 2 à 4 fois plus élevées que celles pour la répétabilité. Quant aux paramètres S (valeurs normées à 100 en dehors desquelles une graisse de lait est considéré comme adultérée par des graisses étrangères) et MGE, ils sont semblables pour les équations générales selon DIN et *Collomb* et al.

Les tableaux 3 à 6 présentent les paramètres de précision pour les 4 graisses étrangères aux 5 concentrations choisies.

Mélanges de graisse de lait de vache avec de l'huile de soja (tableau 3)

On constate que l'équation spécifique selon DIN (18) pour l'huile de soja fournit pratiquement les résultats théoriques avec des valeurs de 0,93, 2,01, 3,10 et 4,04 g / 100 g pour des ajouts de 0,96, 2,00, 3,00 et 4,00 g d'huile par 100 g de graisse totale. Les limites de détection indiquées dans la norme DIN sont de 2,1 g / 100 g pour l'équation spécifique et de 4,4 g / 100 g pour l'équation générale. Les équations générales selon la norme DIN et *Collomb* et al. (17) indiquent des valeurs d'environ 1–1,5 g / 100 g trop basses. L'équation spécifique selon DIN et celle proposée par *Collomb* et al. donnent de meilleures valeurs de s_r (0,1–0,3 g / 100 g) et de s_R (0,7–0,9 g / 100 g) que l'équation générale selon DIN (0,4–0,5 g / 100 g, 1,1–1,2 g / 100 g). Pour le mélange à 50,00 g /100 g, toutes les équations permettent de calculer des teneurs proches de la valeur théorique avec des écart-types de 0,1–0,4 g / 100 g pour la répétabilité et de 2,6–2,9 g / 100 g pour la reproductibilité.

Tableau 2
Paramètres statistiques pour la graisse de lait pure (g TG / 100 g TG totaux)

Paramètres	*n*	$\bar{x}$	*Répétabilité*			*Reproductibilité*		
			r	s_r	cv_r (%)	R	s_R	cv_R (%)
TG24	9	0,05	0,01	0,00	6,34	0,01	0,00	9,09
TG26	11	0,26	0,03	0,01	3,38	0,04	0,02	5,51
TG28	10	0,67	0,02	0,01	1,19	0,11	0,04	5,81
TG30	10	1,22	0,03	0,01	0,96	0,11	0,04	3,28
TG32	11	2,40	0,03	0,01	0,37	0,10	0,04	1,53
TG34	11	5,53	0,05	0,02	0,33	0,20	0,07	1,30
TG36	11	10,25	0,12	0,04	0,43	0,44	0,16	1,53
TG38	10	12,41	0,18	0,06	0,51	0,27	0,09	0,75
TG40	11	10,17	0,09	0,03	0,32	0,33	0,12	1,15
TG42	11	6,74	0,06	0,02	0,31	0,18	0,06	0,94
TG44	11	6,14	0,07	0,03	0,42	0,17	0,06	0,97
TG46	11	6,97	0,05	0,02	0,24	0,16	0,06	0,80
TG48	11	8,82	0,15	0,05	0,58	0,20	0,07	0,78
TG50	11	11,45	0,10	0,04	0,30	0,29	0,10	0,89
TG52	11	10,84	0,08	0,03	0,27	0,54	0,19	1,78
TG54	11	6,03	0,15	0,05	0,86	0,68	0,24	4,00
S DIN gén.	11	101,60	0,66	0,23	0,23	3,41	1,20	1,18
S Collomb et al.	11	101,04	0,52	0,18	0,18	2,31	0,82	0,81
MGE DIN gén.	11	–1,73	0,71	0,25	14,46	3,68	1,30	75,04
MGE Collomb et al.	11	–1,04	0,52	0,18	17,67	2,31	0,82	78,84

Légende
n = nombre de laboratoires
$\bar{x}$ = valeur moyenne robuste
r = répétabilité
s_r = écart-type de la répétabilité
cv_r = coefficient de variation de la répétabilité
R = reproductibilité
s_R = écart-type de la reproductibilité
cv_R = coefficient de variation de la reproductibilité
S = somme normée à 100 (calculée avec les équations selon DIN ou Collomb et al.)
MGE = matière grasse étrangère (calculée avec les équations selon DIN ou Collomb et al.)

Mélanges de graisse de lait de vache avec de la graisse de coprah (tableau 4)

On constate que toutes les équations donnent des teneurs en MGE trop basses d'environ 2 g / 100 g dans le domaine de concentration de 1–4 g de graisse de coprah par 100 g de graisse totale. Les limites de détection indiquées dans la norme DIN sont de 3,5 g / 100 g pour l'équation spécifique et de 4,3 g / 100 g pour l'équation générale. L'équation proposée par *Collomb* et al. indique de meilleures valeurs d'écart-types (s_r: 0,1–0,2 g / 100 g et s_R: 0,5–0,9 g / 100 g) par rapport à celles selon DIN (0,2–0,5 g / 100 g, 1,1–1,6 g / 100 g). Pour le mélange à 50 g / 100 g, les teneurs en MGE sont équivalentes pour les 2 équations générales (49,3–51,3 g / 100 g) avec des écart-types de 0,3–0,7 g / 100 g pour la répétabilité et de 3,9–5,8 g / 100 g pour la re-

Tableau 3

Paramètres statistiques pour les mélanges d'huile de soja dans la graisse de lait de vache (g/100 g)

MGE théor.	*Equation*	*n*	*MGE calc.*	*Répétabilité*			*Reproductibilité*		
			$\bar{x}$	r	s_r	cv_r (%)	R	s_R	cv_R (%)
0,96	1	11	–0,58	1,53	0,54	92,72	3,04	1,07	184,14
	2	11	0,93	0,56	0,20	21,38	1,96	0,69	74,35
	3	11	–0,26	0,53	0,19	71,56	2,19	0,77	296,02
2,00	1	11	0,72	0,98	0,35	47,98	3,00	1,06	147,74
	2	10	2,01	0,31	0,11	5,37	2,42	0,86	42,48
	3	11	0,54	0,91	0,32	59,30	2,49	0,88	162,50
3,00	1	11	1,77	1,50	0,53	30,03	3,35	1,19	67,05
	2	11	3,10	0,50	0,18	5,75	2,28	0,81	26,02
	3	10	1,46	0,71	0,25	17,14	2,25	0,79	54,28
4,00	1	10	2,76	0,99	0,35	12,72	3,40	1,20	43,61
	2	10	4,04	0,38	0,13	3,29	2,46	0,87	21,55
	3	10	2,61	0,62	0,22	8,39	1,97	0,70	26,65
50,00	1	10	53,65	0,77	0,27	0,51	8,27	2,92	5,44
	2	10	50,40	0,36	0,13	0,25	7,81	2,76	5,48
	3	10	48,05	1,19	0,42	0,88	7,33	2,59	5,39

MGE théor. = matière grasse étrangère théorique
MGE calc. = matière grasse étrangère calculée
Equation 1 = DIN général
Equation 2 = DIN spécifique
Equation 3 = selon Collomb et al.
Autres légendes: voir tableau 2

Tableau 4

Paramètres statistiques pour les mélanges de graisse de coprah dans la graisse de lait de vache (g/100 g)

MGE théor.	*Equation*	*n*	*MGE calc.*	*Répétabilité*			*Reproductibilité*		
			$\bar{x}$	r	s_r	cv_r (%)	R	s_R	cv_R (%)
1,01	1	11	–0,84	1,32	0,47	55,55	3,86	1,36	162,95
	2	10	–0,32	1,30	0,46	143,44	4,42	1,56	487,41
	3	11	–0,20	0,61	0,22	108,05	2,55	0,90	452,40
2,01	1	11	0,60	0,77	0,27	44,89	3,16	1,12	185,52
	2	10	0,42	0,59	0,21	49,06	4,23	1,50	354,10
	3	11	0,36	0,60	0,21	58,69	1,92	0,68	186,88
3,00	1	11	1,39	0,89	0,32	22,70	3,23	1,14	82,09
	2	10	1,04	0,72	0,26	24,57	3,82	1,35	129,78
	3	9	0,94	0,34	0,12	12,68	1,49	0,53	56,37

MGE théor.	Equation	n	MGE calc.	Répétabilité			Reproductibilité		
			$\bar{x}$	r	s_r	cv_r (%)	R	s_R	cv_R (%)
4,01	1	11	2,62	1,10	0,39	14,86	2,99	1,06	40,34
	2	10	2,01	0,84	0,30	14,78	3,70	1,31	65,02
	3	11	1,80	0,67	0,24	13,22	2,12	0,75	41,71
50,01	1	10	51,34	0,88	0,31	0,61	11,10	3,92	7,64
	2	11	40,99	3,36	1,19	2,90	13,59	4,80	11,72
	3	10	49,25	2,03	0,72	1,46	16,43	5,81	11,79

Légendes: voir tableaux 2 et 3

productibilité. Le résultat calculé avec l'équation spécifique selon DIN est trop bas ($\bar{x}$: 41 g / 100 g, s_r: 1,2 g / 100 g, s_R 4,8 g / 100 g).

Mélanges de graisse de lait de vache avec du suif de bœuf (tableau 5)

On obtient des teneurs trop basses d'environ 0,5–1,8 g / 100 g dans le domaine de concentration de 1–4 g de suif de bœuf par 100 g de graisse totale. Les limites de détection indiquées dans la norme DIN sont de 5,2 g / 100 g pour l'équation spécifique

Tableau 5

Paramètres statistiques pour les mélanges de suif de bœuf dans la graisse de lait de vache (g/100 g)

MGE théor.	Equation	n	MGE calc.	Répétabilité			Reproductibilité		
			$\bar{x}$	r	s_r	cv_r (%)	R	s_R	cv_R (%)
1,01	1	11	–0,89	1,05	0,37	41,82	2,55	0,90	101,29
	2	11	–0,70	0,94	0,33	47,14	2,65	0,94	133,32
	3	11	–0,54	0,50	0,18	32,77	1,45	0,51	94,82
2,01	1	11	0,24	1,26	0,44	181,89	2,75	0,97	398,58
	2	11	0,53	1,47	0,52	97,78	2,94	1,04	195,09
	3	11	0,31	1,66	0,59	191,29	2,58	0,91	297,26
3,00	1	11	1,23	1,28	0,45	36,53	2,98	1,05	85,25
	2	11	1,62	1,26	0,45	27,51	3,20	1,13	69,85
	3	11	1,28	0,59	0,21	16,22	2,00	0,71	55,33
4,00	1	9	2,81	0,63	0,22	7,89	4,09	1,45	51,36
	2	9	3,41	0,63	0,22	6,56	4,38	1,55	45,46
	3	9	2,58	0,61	0,21	8,30	3,39	1,20	46,34
50,01	1	11	44,97	1,57	0,55	1,23	5,73	2,02	4,50
	2	11	49,88	1,25	0,44	0,88	6,21	2,20	4,40
	3	11	49,53	2,59	0,92	1,85	5,38	1,90	3,84

Légendes: voir tableaux 2 et 3

et de 5,4 g / 100 g pour l'équation générale. L'équation proposée par *Collomb* et al. donne en général de meilleures valeurs de s_r et s_R (resp. 0,2–0,6 g / 100 g ($\bar{x}$: 0,3 g / 100 g), 0,5–1,2 g / 100 g) par rapport aux équations spécifique et générale selon DIN (resp. 0,2–0,5 g / 100 g ($\bar{x}$: 0,4 g / 100 g), 0,9–1,5 g / 100 g). Pour le mélange à 50,01 g / 100 g, les résultats sont semblables pour l'équation spécifique selon DIN (49,9 g / 100 g) et celle selon *Collomb* et al. (49,5 g / 100 g) avec des écart-types respectifs de 0,4 et 0,9 g / 100 g pour la répétabilité et de 2,2 et 1,9 g / 100 g pour la reproductibilité. L'équation générale selon DIN indique un résultat trop bas ($\bar{x}$: 45,0 g / 100 g).

Mélanges de graisse de lait de vache avec du saindoux (tableau 6)

Dans le domaine de 1–4 g de saindoux par 100 g de graisse totale, les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'équation spécifique selon DIN. Pour des concentrations théoriques de 1,00, 2,01, 3,00 et 4,00 g / 100 g, on a obtenu 1,2, 2,2, 2,9 et 4,3 g de saindoux / 100 g de graisse totale avec de faibles écart-types pour la répétabilité se situant entre 0,1 et 0,2 g / 100 g. Quant aux 2 équations générales, elles donnent des teneurs en saindoux d'environ 1,5 g /100 g trop basses. Les limites de détection indiquées dans la norme DIN sont de 2,7 g / 100 g pour l'équation spécifique et de 4,7 g / 100 g pour l'équation générale. Les équations spécifique selon DIN et générale selon *Collomb* et al. permettent d'obtenir de meilleures valeurs de s_R (0,5 – 0,9 g / 100 g)

Tableau 6
Paramètres statistiques pour les mélanges de saindoux dans la graisse de lait de vache (g/100 g)

MGE théor.	*Equation*	*n*	*MGE calc.*	*Répétabilité*			*Reproductibilité*		
			$\bar{x}$	r	s_r	cv_r (%)	R	s_R	cv_R (%)
1,00	1	10	–0,49	0,66	0,23	47,84	2,48	0,88	179,46
	2	9	1,20	0,31	0,11	9,05	1,40	0,49	41,23
	3	10	–0,51	0,76	0,27	52,94	1,86	0,66	129,40
2,01	1	11	0,59	0,98	0,35	58,85	2,71	0,96	162,32
	2	10	2,22	0,51	0,18	8,14	1,70	0,60	27,03
	3	10	0,44	0,51	0,18	40,83	1,44	0,51	114,46
3,00	1	9	1,53	0,78	0,27	17,90	2,72	0,96	62,67
	2	9	2,93	0,26	0,09	3,11	1,35	0,48	16,29
	3	10	1,50	1,50	0,53	35,38	2,30	0,81	54,12
4,00	1	10	2,65	0,83	0,29	11,02	2,70	0,96	36,00
	2	10	4,33	0,47	0,17	3,84	2,48	0,88	20,19
	3	11	2,74	1,27	0,45	16,42	1,58	0,56	20,32
50,00	1	12	49,83	3,62	1,28	2,57	6,61	2,34	4,69
	2	12	46,22	2,42	0,85	1,85	13,83	4,89	10,57
	3	12	47,12	5,56	1,96	4,17	6,03	2,13	4,52

Légendes: voir tableaux 2 et 3

par rapport à celles données par l'équation générale selon DIN (0,9–1,0 g / 100 g). Pour le mélange à 50,00 g / 100 g, l'équation générale selon DIN indique le résultat le plus juste (49,8 g / 100 g) suivie par celle selon *Collomb* et al. (47,1 g / 100 g) puis par l'équation spécifique selon DIN (46,2 g / 100 g). Les écart-types se situent entre 0,9–2,0 g / 100 g pour la répétabilité et 2,1–4,9 g / 100 g pour la reproductibilité.

Paramètres statistiques globaux pour les mélanges à des concentrations en MGE ≤ 4 g / 100 g

Les tableaux 7 et 8 résument les coefficients de variation de la répétabilité et de la reproductibilité des TG pour ces mélanges.

On constate que les moyennes des coefficients de variation de la répétabilité (tableau 7) sont inférieures à 0,9 % à partir du TG32. Elles sont plus élevées pour les TG24–TG30 en raison de leurs faibles teneurs (< 1,2 g / 100 g). L'échantillon de graisse de lait avec 2,00 g de saindoux par 100 g de graisse totale a donné le coefficient de variation le plus élevé pour le TG54 (1,6 %) et celui avec 3,00 g / 100 g la plus haute valeur pour le TG32 (2,6 %). Pour la reproductibilité (tableau 8), les moyennes des coefficients de variation sont inférieures à 2 % pour les TG32–TG52, d'environ 5 % pour les TG26 et TG28 et de 3,8 % pour le TG54. La moyenne élevée pour le TG24 (17,3 %) est certainement due à sa faible concentration (0,05 g / 100 g).

Le tableau 9 résume les écart-types de la répétabilité des valeurs de S et de MGE à des concentrations ≤ 4 g / 100 g.

On constate que la moyenne des écart-types s_r des valeurs de S pour la répétabilité est la meilleure pour les équations spécifiques selon DIN (0,15) puis pour celle se-

Tableau 7
Coefficients de variation globaux (%) de la répétabilité des triglycérides pour des concentrations en graisses étrangères ≤ 4 g / 100 g

Paramètres	*n*	*Minimum*	*Maximum*	*Médiane*	*Moyenne*	*Ecart-type*
TG24	17	1,98	15,15	7,65	8,30	3,96
TG26	17	1,56	8,00	3,10	3,37	1,56
TG28	17	0,81	3,33	1,81	2,02	0,84
TG30	17	0,76	3,37	1,31	1,43	0,68
TG32	17	0,37	2,64	0,69	0,84	0,52
TG34	17	0,22	1,09	0,44	0,52	0,23
TG36	17	0,29	0,78	0,47	0,48	0,13
TG38	17	0,16	0,72	0,39	0,39	0,14
TG40	17	0,16	0,50	0,30	0,31	0,09
TG42	17	0,12	0,54	0,31	0,32	0,12
TG44	17	0,18	0,75	0,34	0,37	0,14
TG46	17	0,18	0,78	0,36	0,38	0,17
TG48	17	0,20	0,92	0,39	0,43	0,19
TG50	17	0,19	0,82	0,35	0,40	0,16
TG52	17	0,27	0,68	0,42	0,42	0,12
TG54	17	0,40	1,57	0,86	0,89	0,41

Tableau 8

Coefficients de variation globaux (%) de la reproductibilité des triglycérides pour des concentrations en graisses étrangères ≤ 4 g / 100 g

Paramètres	*n*	*Minimum*	*Maximum*	*Médiane*	*Moyenne*	*Ecart-type*
TG24	17	5,12	57,95	13,02	17,30	15,68
TG26	17	2,01	8,00	4,47	4,99	1,75
TG28	17	4,06	6,92	4,99	5,30	0,91
TG30	17	2,68	7,10	3,31	3,60	1,01
TG32	17	1,06	2,79	1,73	1,86	0,43
TG34	17	0,41	1,73	1,30	1,31	0,30
TG36	17	0,58	2,26	1,52	1,46	0,44
TG38	17	0,51	2,03	1,18	1,18	0,41
TG40	17	0,39	1,77	0,92	0,91	0,36
TG42	17	0,40	1,57	0,82	0,82	0,29
TG44	17	0,43	1,03	0,79	0,77	0,20
TG46	17	0,61	1,30	0,82	0,85	0,19
TG48	17	0,33	1,15	0,67	0,67	0,23
TG50	17	0,28	1,25	0,78	0,71	0,24
TG52	17	0,97	2,19	1,48	1,48	0,32
TG54	17	1,27	5,01	3,85	3,84	0,85

Tableau 9

Ecart-types globaux de la répétabilité des valeurs de S et de MGE pour les concentrations en graisses étrangères ≤ 4 g / 100 g

Paramètres	*n*	*Minimum*	*Maximum*	*Médiane*	*Moyenne*	*Ecart-type*
S DIN gén.	17	0,21	0,50	0,32	0,33	0,09
S DIN spéc.	16	0,04	0,43	0,13	0,15	0,11
S Collomb et al.	17	0,12	0,59	0,21	0,27	0,13
*MGE DIN gén.	17	0,22	0,54	0,35	0,36	0,10
*MGE DIN spéc.	16	0,09	0,52	0,20	0,24	0,13
*MGE Collomb et al.	17	0,12	0,59	0,21	0,27	0,13

* Unités: g / 100 g
Légendes: voir tableau 2

lon *Collomb* et al. (0,27) et finalement pour l'équation générale selon DIN (0,33). On retrouve naturellement la même suite pour les teneurs en MGE avec une moyenne de s_r de 0,24 g / 100 g pour les équations spécifiques, de 0,27 g / 100 g pour celle selon *Collomb* et al. et de 0,36 g / 100 g pour l'équation générale selon DIN.

Le tableau 10 résume les écart-types de la reproductibilité des valeurs de S et de MGE à des concentrations ≤ 4 g / 100 g.

La moyenne des écart-types s_R de la reproductibilité des valeurs de S est de 0,61 pour les équations spécifiques selon DIN, de 0,75 pour celle proposée par *Collomb* et al. et de 1,01 pour l'équation générale selon DIN. Les teneurs en MGE donnent

Tableau 10

Ecart-types globaux de la reproductibilité des valeurs de S et de MGE pour les concentrations en graisses étrangères ≤ 4 g / 100 g

Paramètres	*n*	*Minimum*	*Maximum*	*Médiane*	*Moyenne*	*Ecart-type*
S DIN gén.	17	0,81	1,34	0,98	1,01	0,15
S DIN spéc.	16	0,24	1,28	0,66	0,61	0,30
S Collomb et al.	17	0,51	1,20	0,75	0,75	0,18
*MGE DIN gén.	17	0,88	1,44	1,06	1,10	0,16
*MGE DIN spéc.	16	0,48	1,56	0,90	1,00	0,36
*MGE Collomb et al.	17	0,51	1,20	0,75	0,75	0,18

* Unités: g / 100 g
Légendes: voir tableau 2

une moyenne de s_R de 1,00 g / 100 g pour les équations spécifiques selon DIN et de 0,75 g / 100 g pour celle selon *Collomb* et al. et de 1,10 g / 100 g pour l'équation générale selon DIN.

Conclusions

Cet essai collaboratif confirme la difficulté de doser de faibles concentrations (≤ 3 g / 100 g) en graisses étrangères dans la graisse de lait. Un facteur important est que la limite de détection est fortement dépendante des valeurs de S de la graisse de lait pure constitutive des mélanges.

Les laboratoires qui ont utilisé la méthode d'analyse des TG selon norme DIN (colonne remplie ou colonne capillaire métallique (5)) ont obtenu des résultats comparables à ceux qui ont utilisé la méthode selon *Collomb* et al. par GC capillaire.

Les équations spécifiques selon DIN sont les meilleures pour calculer de faibles concentrations en graisses étrangères. Cependant, le désavantage principal de ces équations spécifiques réside dans le fait que la sorte des graisses étrangères constitutives des mélanges doit être connue, ce qui n'est pas nécessairement le cas dans les laboratoires de contrôle. Par conséquent, la limite de détection fournie par l'équation générale selon DIN (4,0–6,4 g de graisse étrangère par 100 g de graisse totale) doit être améliorée pour l'analyse d'échantillons de composition inconnue.

L'équation proposée par *Collomb* et al., comparée à l'équation DIN générale, donne de meilleures valeurs des écart-types de la répétabilité (s_r) et de la reproductibilité (s_R). Ces meilleurs résultats sont probablement dus au fait que la non linéarité des résidus a été corrigée en ajoutant des termes quadratiques lors des régressions multilinéaires multiples.

Comme l'équation générale selon DIN est plus robuste que celle que nous proposons en raison du nombre beaucoup plus important et de compositions plus extrêmes de graisses de lait considérées lors des régressions multilinéaires, nous recommandons de contrôler la linéarité des résidus et si nécessaire, d'additionner des

termes quadratiques dans l'équation dans le but d'améliorer la limite de détection des graisses étrangères dans la graisse de lait.

Remerciements

Les auteurs remercient tous les participants à cet essai collaboratif, Messieurs *K. Grob* et *K. Grosch,* Kant. Laboratorium, Zürich, *Th. Kaufmann,* Kant. Laboratorium, Luzern, *P. Brodmann,* Kant. Laboratorium, Basel-Stadt, *C. Corvi* et *M. Kohler,* Service du chimiste cantonal, Genève, *T. Bühler* et *M. Spahni,* Station fédérale de recherches laitières (FAM), Liebefeld-Berne, *R. Biedermann* et *H. Pfefferli,* Kant. Laboratorium, Schaffhausen, *D. Precht,* Bundesanstalt für Milchforschung, Kiel, *M. Carl* et *I. Piccon,* MUVA, Kempten, *F. Ulberth,* Agricultural University, Vienna, *M. Lipp* et *Th. Rudolph,* Joint Research Centre, Food Products Unit, Ispra, et Mesdames *M. Juarez* et *Ja. Fontecha,* CSIC FRIO, Ciudad Universitaria Instituto del Frio, Madrid, ainsi que Monsieur *R. Daniel* pour sa lecture critique du manuscrit.

Résumé

Un essai collaboratif a été entrepris dans le but de comparer les équations selon la norme DIN et *Collomb* et al. servant au calcul des teneurs en graisses étrangères dans la graisse de lait. Les 12 laboratoires participants ont dosé quatre séries de cinq échantillons contenant 1, 2, 3, 4 et 50 g /100 g d'huile de soja, de graisse de coprah, de suif de bœuf et de saindoux dans la graisse de lait de vache ainsi que la graisse de lait pure utilisée pour la préparation des mélanges. Les meilleurs résultats des teneurs en graisses étrangères ont été obtenus avec les équations spécifiques selon la norme DIN. Par rapport à l'équation générale selon DIN, les écart-types de la répétabilité et de la reproductibilité sont meilleurs pour les équations générales proposées par *Collomb* et al., ce qui présuppose qu'une amélioration de la limite de détection des graisses étrangères dans la graisse de lait est possible avec des équations quadratiques. Cette remarque devrait être prise en considération pour les équations plus robustes selon DIN.

Zusammenfassung

In einem Ringversuch wurden die Gleichungen nach DIN und *Collomb* et al. verglichen, um Fremdfette in Milchfett zu berechnen. Die 12 beteiligten Laboratorien analysierten je fünf Mischungen von 1, 2, 3, 4 und 50 g /100 g Sojaöl, Kokosfett, Rindertalg und Schweinefett in Milchfett sowie das reine Milchfett, welches für die Herstellung der Mischungen gebraucht wurde. Die besten Fremdfettresultate wurden mit den spezifischen Gleichungen nach DIN berechnet. Mit der allgemeinen Gleichung nach *Collomb* et al. wurden signifikant kleinere Standardabweichungen der Repetierbarkeit und der Reproduzierbarkeit gegenüber der allgemeinen Gleichung nach DIN erhalten. Dies ist die Voraussetzung für eine Verbesserung der Nachweisgrenze für die Bestimmung des Fremdfettes in Milchfett durch quadrati-

sche Gleichungen. Diese Bemerkung sollte für die robusteren Gleichungen nach DIN berücksichtigt werden.

Summary «Collaborative Study for the Determination of Foreign Fats in Milk Fat Using Capillary GC of Triglycerides»

A collaborative trial was undertaken with the aim of comparing the equations of the DIN standard and that of *Collomb* et al. used to calculate the content of foreign fat in milk fat. The participating laboratories measured four series of five samples containing 1, 2, 3, 4, and 50 g / 100 g soja oil, coconut fat, beef tallow and lard in cow milk fat as well as pure milk fat used for the preparation of mixtures. The best results for the contents of foreign fat were obtained with the specific equations according to the DIN standard. The standard deviations of repeatability and reproducibility were better for the general equation proposed by *Collomb* et al., which presupposes that an improvement in the detection limit of foreign fats in milk fat is possible with quadratic equations. This remark should be taken into account for the more robust equations of the DIN standard.

Key words

Triglyceride, Milk fat, Foreign fat, Capillary gas chromatography, Collaborative trial

Bibliographie

1 *Precht, D.:* Schnelle gaschromatographische Triglyceridanalyse von Milchfett. Kieler Milchwirt. Forschungsber. **42,** 139–154 (1990).

2 *Precht, D.:* Detection of foreign fat in milk fat. I. Qualitative detection by triacylglycerol formulae. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. **194,** 1–8 (1992).

3 *Precht, D.:* Detection of foreign fat in milk fat. II. Quantitative evaluation of foreign fat in mixtures. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. **194,** 107–114 (1992).

4 *Precht, D.:* Gas chromatography of triacylglycerols and other lipids on packed columns. CRC Handbook of Chromatography. Analysis of Lipids, p. 123–138, 1993.

5 *Molkentin, J.* und *Precht, D.:* Entwicklung einer präzisen Kapillar-GC-Methode zur schnellen Triglyceridanalytik von Milchfetten. Fat Sci. Technol. **7,** 43–49 (1995).

6 *Precht, D., Molkentin, J.* and *de Froidmont-Görtz, I.:* Anhydrous butterfat reference material CRM 519: certification of triglyceride composition and cholesterol content including homogeneity and stability tests. Fett/Lipid **100** (12), 546–554 (1998).

7 *Ulberth, F.* and *Gabernig, R.:* Quantitative aspects of triglycerides analysis by gas-liquid chromatography using a short metal capillary column. J. Chromatogr. A **773,** 233–237 (1997).

8 *Ulberth, F., Gabernig, R.* and *Roubicek, D.:* Gaschromatographic triglyceride profiling of milk fat; comparison of packed and short metal capillary columns. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A **206,** 21–24 (1998).

9 *Lipp, M.:* Review of methods for the analysis of triglycerides in milk fat: application for studies of milk quality and adulteration. Food Chemistry **54,** 213–221 (1995).

10 *Lipp, M.:* Comparison of PLS, PCR and MLR for the quantitative determination of foreign oils and fats in butter fats of several European countries by their triglyceride composition. Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. **202,** 193–198 (1996).

11 *Lipp, M.:* Determination of the adulteration of butter fat by its triglyceride composition obtained by GC. A comparison of the suitability of PLS and neural networks. Food Chemistry **55,** 389–395 (1996).
12 *Lozada, L., de la Fuente, M.A., Fontecha, J.* and *Juárez, M.:* Considerations of the quantitative aspect of the determination of milk fat triglycerides with split PTV and on-column injection. J. High Resol. Chromatogr. **18,** 771–775 (1995).
13 *Banfi, S., Bergna, M., Pavolo, M.* and *Contarini, G.:* Programmable temperature vaporizer (PTV) applied to the triglyceride analysis of milk fat. J. High Resol. Chromatogr. **22,** 93–96 (1999).
14 *Bùetikofer, U.* and *Collomb, M.:* Collaborative Study on the determination of triglycerides and foreign fat. Int. Bericht FAM, sous presse (1999).
15 *Collomb, M., Spahni, M.* et *Bühler, T.:* Analyse des triglycérides. I. Optimisation et validation d'une méthode GC rapide et application à diverses graisses végétales et animales. Trav. chim. aliment. hyg. **89,** 59–74 (1998).
16 *Collomb, M., Spahni, M.* et *Bühler, T.:* Analyse des triglycérides. II. Validation d'une méthode de régression multilinéaire pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait. Trav. chim. alim. hyg. **89,** 75–83 (1998).
17 *Collomb, M., Buetikofer, U., Spahni, M.* and *Bühler, T.:* Analyse des triglycérides. III. Comparaison de méthodes de régression MLR, PLS et PCA pour le dosage de graisses étrangères dans la graisse de lait par GC capillaire. Trav. chim. aliment. hyg. **89,** 617–624 (1998).
18 *Deutsches Institut für Normen:* Nachweis und Bestimmung von Fremdfetten in Milchfett anhand einer gaschromatographischen Triglyceridanalyse, DIN 10336 (1994).
19 *Commission of the European Communities:* Reference method for the detection of foreign fats in milk fat by gas chromatographic analysis of triglycerides. Doc. VI / 2648 (1994).
20 *International Standard ISO 5725:* Precision of test methods. Determination of repeatibility and reproducibility by inter-laboratory tests (1981).
21 *Schweiz. Lebensmittelbuch,* 2. Band, 5. Auflage, Kapitel 60: Statistik und Ringversuche. Eidg. Drucksachen- und Materialzentrale, Bern 1989.

Adresse du correspondant: Dr Marius Collomb, Station fédérale de recherches laitières, Liebefeld, CH-3003 Berne