Centrifugálási idő meghatározása oldószer-extrakciós tejpor zsírvizsgálatnál

MOLNÁR ISTVÁN
Szabolcs megyei Tejipari Vállalat, Nyíregyháza

Érkezett: 1983. március 14.

A tejpor zsírvizsgálatához olyan módszert alkalmaznak, melyben a tejpor ammóniás oldatából zsíroldó vegyszerekkel (etilalkohol-dietiléter-petroléter) és extrahálással különválasztják az oldószeres és a vizes fázist. Az oldószeres fázist – mely az extraháló edény felső részében helyezkedik el – alkalmas módon leszívatják, vagy dekantálják és az oldószer elpárologtatása után visszamaradt zsírmennyiséget 100 gramm kiindulási anyagra számolják át. Az oldószeres és a vizes fázis szétválasztása az eddigi hazai gyakorlat szerint a gravitációs mező segítségével történt. Az MSZ KGST 734–77 szabvány, valamint az ADMI (3) vizsgálati előírás centrifuga használatát megengedi, illetve előírja a két fázis szétválasztására. A Tejtermékek Ellenőrző Állomása 1978-ban beszerzett olyan centrifugát, mely többek között alkalmas e fenti vizsgálat elvégzésére, ill. a fázisok szétválasztására (1). Ezen a FUNKE–GERBER centrifugán be van jelölve a javasolt fordulatszám, de a gyári prospektusban és az előbb említett dokumentumokban nincs megadva a centrifugálási idő. Ennek a centrifugálási időnek a meghatározása volt a célja annak a kísérletsorozatnak, melynek eredményét ez a közlemény tartalmazza.

Vizsgálat

Egy centrifugát, illetve a vele történő szétválasztási műveletet több tényező határoz meg, pl. a relatív centrifugális gyorsulás, az ehhez tartozó centrifugálási idő, az alkalmazott hőmérséklet.

$$a_{c_{\text{rel}}} = \frac{a_{c_{\text{aktuális}}}}{g}$$

$a_{c_{\text{rel}}}$: a centrifuga relatív gyorsulása, mint a gravitációs mező többszöröse, dimenzió nélküli szám

g : gravitációs mező $\frac{m}{\sec^2}$

$a_{c_{\text{aktuális}}}$: az adott centrifugán az adott fordulatszám mellett fellépő centripetális gyorsulás $\frac{m}{\sec^2}$

$$a_{c_{\text{akt}}} = r\omega^2 \qquad \omega = \frac{2\pi}{T} \qquad \frac{1}{T} = n$$

$$a_{c_{\text{akt}}} = r(2\pi n)^2 = 39{,}48rn^2$$

A FUNKE – GERBER centrifugán a sugár 0,22 m és a fordulatszám a gyárilag megadott érték mellett 10 perc^{-1}.

$$r = 0{,}22\,m$$

$$n = 10\ \text{perc}^{-1}$$

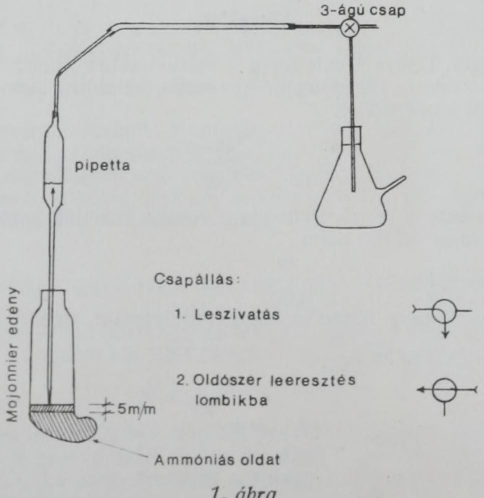
$$a_{c_{\text{rel}}} = \frac{39{,}48}{9{,}81} 0{,}22 \cdot 10^2$$

$$a_{c_{\text{rel}}} = \mathbf{88{,}44}$$

Extrakcióhoz *Mojonnier* lombikot használtunk, melyet megfelelő lombiktartó segítségével lehet a centrifugába helyezni. A vizsgálatokat 88,44 relatív gyorsulással végeztük. Az alkalmazott hőmérséklet 22 – 24 °C volt.

A zsírtartalom meghatározását az alábbi módon végeztük:

A tejpor bemérése és oldása az érvényben levő szabvány szerint történt (4). Az elv: desztillált vizes diszpergálás után ammóniumhidroxidban történő oldás. Az oldott mintát Mojonnier lombikba vittük és a hivatkozott szabványban előírt módon etilalkoholt, dietilétert és petrolétert adtunk hozzá. A parafadugóval lezárt lombikot többszöri átbuktatás, majd összerázás után centrifugába helyeztük és az *1. ábrán* látható készüléken leszívattuk az oldószeres fázist minimális biztonsági réteg – kb. 5 – 6 mm – kivételével. Ezután a szabványban adott módon még egy extrakciót végeztünk. Az összegyűjtött oldószeres fázist infralámpa alatt forrásmentesen csaknem teljesen elpárologtattuk, majd szárítószekrényben a szabványban adott módon súlyállandóságig szárítottuk. A zsírtartalmat $\frac{g}{100g}$ mértékegységre számítottuk át.



1. ábra

1. táblázat

Tejpor mintákból mért zsírtartalom adatok

g/100 g

Minta	I.			II.			III.		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Sorszám	centrifugális idő percben								
	5	10	15	5	10	15	5	10	15
1	25,47	25,21	25,94	25,84	25,61	25,68	26,36	26,16	26,17
2	25,98	25,83	25,38	25,81	25,52	26,15	26,38	26,39	26,58
3	25,59	25,98	26,29	25,36	25,95	26,10	26,17	26,32	26,53
4	25,88	25,97	26,18	25,95	25,76	26,17	26,35	26,32	26,26
5	25,97	25,66	26,15	25,98	25,94	25,98	26,45	26,30	26,41
6	25,92	25,77	26,20	26,08	25,71	25,78	26,33	26,25	26,25
7	25,90	26,05	25,60	25,92	26,13	26,05	26,24	26,52	26,35
8	26,12	26,18	25,79	25,99	26,26	26,16	26,12	26,60	26,34
9	25,72	26,37	26,02	26,12	26,01	26,00	26,33	26,51	26,33
10	26,00	26,02	26,00	26,08	26,16	25,89	26,19	26,41	26,10
n	10	10	10	10	10	10	10	10	10
$\bar{x}$	25,855	25,904	25,955	25,913	25,905	25,996	26,292	26,378	26,332
S	0,2010	0,3167	0,2889	0,2191	0,2473	0,1675	0,1060	0,1353	0,1488
S^2	0,0404	0,1003	0,0835	0,0480	0,0611	0,0281	0,0112	0,0183	0,0221
$\ln S^2$	–3,2089	–2,2996	–2,4829	–3,0366	–2,7952	–3,5720	–4,4918	–4,0009	–3,8122

Három különböző gyártásból származó zsíros tejpor mintát vizsgáltunk (I., II., III.). Minden mintát három különböző – 5, 10, és 15 perc – nettó centrifugálási időtartammal (I/1, I/2, stb.) vizsgáltunk. A nettó időtartam azt jelzi, hogy a fordulatszám elérésétől számítottuk az időt. Minden mintát minden időérték mellett 10 párhuzamos vizsgálattal vizsgáltunk. A cél annak megállapítása, hogy az egyes mintákon belül a különböző nettó centrifugálási időkhöz azonos zsír átlagérték tartozik-e. A nullhipotézis az, hogy az átlagértékek szignifikánsan nem különböznek. Ezt a vizsgálatsorozatot így, három különböző mintán elvégezve kapjuk a kísérlet eredményét. Az *1. táblázatban* a mért alapadatok, a számított átlagértékek, a korrigált tapasztalati szórások és négyzeteik, valamint ezek logaritmus naturálisai találhatók.

Értékelés

A nullhipotézis vizsgálata egyszempontos varianciaanalízissel történt. Ennek előfeltétele az egyes minták normalitása, valamint az összehasonlítandó minták szórásának azonossága.

Az egyes minták normalitásvizsgálatát Shapiro – Wilk próbával végeztük (2). A konstruált statisztika

$$W = \frac{\left(\sum_{j=1}^{k} a_{nj} d_j\right)^2}{\sum_{j=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$

$j \quad = 1, 2, \ldots\ldots, \frac{n}{2}$

$n \quad =$ mintaszám

$a_{nj} \quad :$ n-től és j-től függő szorzótényező

$x \quad :$ vizsgálati érték

$d_j \quad = x_{n-(j-1)} - x_j$

$x_i \quad :$ a minta i-edik eleme

$\bar{x} \quad :$ a minta számtani közepe

$W_0 \quad :$ a statisztika $p = 0{,}05$ szignifikancia határhoz tartozó kritikus értéke.

A nullhipotézis – hogy a minták eloszlása normális – az esetben áll fenn, ha teljesül a

$$W > W_0 \text{ reláció}$$

A számított értékek a *2. táblázatban* találhatók. Megállapítható, hogy a II/1 jelű mintától eltekintve valamennyi vizsgálatsorozat kielégíti a normalitásra tett nullhipotézist.

A szórások azonosságát az egyes római számmal jelölt mintákon belül Bartlett-próbával vizsgáltuk (2).
A konstruált statisztika:

$$K^2 = \frac{kf_0}{c}\left[\ln S^2 - \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} \ln S_i^2\right]$$

$k \quad :$ az összehasonlítandó minták száma; $k = 3$

$n \quad = 10$ az egyes minták elemszáma

$f_0 \quad = n - 1 = 9$

$c \quad = 1 + \frac{k+1}{3kf_0} = 1{,}0494$

Normalitásvizsgálat Shapiro – Wilk próbával

j	a_{nj}	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$
I/1 1	0,5739	26,12	25,47	0,3730	II/1 26,12	25,36	0,4362	III/1 26,45	26,12	0,1894
2	0,3291	26,00	25,59	0,1613	26,08	25,81	0,0889	26,38	26,17	0,0691
3	0,2141	25,98	25,72	0,0557	26,08	25,84	0,0514	26,36	26,19	0,0364
4	0,1224	25,97	25,88	0,0110	25,99	25,92	0,0086	26,35	26,24	0,0135
5	0,0399	25,92	25,90	0,0008	25,98	25,95	0,0012	26,33	26,33	0,0000
				0,6018			0,5863			0,3081

$d_j = x_{n-(j-1)} - x_j$ $\qquad p = 0{,}05$ (szignifikancia-szint)

$W = \dfrac{0{,}3622}{0{,}3636} = 0{,}996 > W_0 = 0{,}842$ $\qquad W = \dfrac{0{,}3437}{0{,}4322} = 0{,}795 < W_0 = 0{,}842$ $\qquad W = \dfrac{0{,}0951}{0{,}1012} = 0{,}940 > W_0 = 0{,}842$

j	a_{nj}	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$
I/2 1	0,5739	26,37	25,21	0,6657	II/2 26,26	25,52	0,4247	III/2 26,60	26,16	0,2525
2	0,3291	26,18	25,66	0,1711	26,16	25,61	0,1810	26,52	26,25	0,0889
3	0,2141	26,05	25,77	0,0599	26,13	25,71	0,0899	26,51	26,30	0,0450
4	0,1224	26,02	25,83	0,0233	26,01	25,76	0,0306	26,41	26,32	0,0110
5	0,0399	25,98	25,97	0,0004	25,95	25,94	0,0004	26,39	26,32	0,0028
				0,9204			0,7266			0,4002

$W = \dfrac{0{,}8471}{0{,}9027} = 0{,}938 > W_0 = 0{,}842$ $\qquad W = \dfrac{0{,}5279}{0{,}5503} = 0{,}959 > W_0 = 0{,}842$ $\qquad W = \dfrac{0{,}1602}{0{,}1648} = 0{,}972 > W_0 = 0{,}842$

j	a_{nj}	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$	$x_{n-(j-1)}$	x_j	$a_{nj}\,d_j$
I/3 1	0,5739	26,29	25,38	0,5222	II/3 26,17	25,68	0,2812	III/3 26,58	26,10	0,2755
2	0,3291	26,20	25,60	0,1975	26,16	25,78	0,1251	26,53	26,17	0,1185
3	0,2141	26,18	25,79	0,0835	26,15	25,89	0,0557	26,41	26,25	0,0343
4	0,1224	26,15	25,94	0,0257	26,10	25,98	0,0147	26,35	26,26	0,0110
5	0,0399	26,02	26,00	0,0008	26,05	26,00	0,0020	26,34	26,33	0,0004
				0,8297			0,4787			0,4397

$W = \dfrac{0{,}6884}{0{,}7513} = 0{,}916 > W_0 = 0{,}842$ $\qquad W = \dfrac{0{,}2292}{0{,}2526} = 0{,}907 > W_0 = 0{,}842$ $\qquad W = \dfrac{0{,}1933}{0{,}1992} = 0{,}970 > W_0 = 0{,}842$

3. táblázat

Szórások azonosságának vizsgálata Bartlett-próbával

	I. 1	2	3	II. 1	2	3	III. 1	2	3
S^2_i	0,0404	0,1003	0,0835	0,0480	0,0611	0,0281	0,0112	0,0183	0,0221
$\ln S^2_i$	−3,2089	−2,2996	−2,4829	−3,0366	−2,7952	−3,5720	−4,4918	−4,0009	−3,8122

$k = 3$

$n = 10$

$f_0 = n-1 = 9$

$p = 0{,}05$ (szignifikanciaszint)

szabadsági fok $= k-1 = 2$

$$c = 1 + \frac{k+1}{3 \cdot k \cdot f_0} = 1 + \frac{4}{3 \cdot 3 \cdot 9} = 1{,}0494$$

I.

$S^2 = \frac{1}{3}(0{,}0404 + 0{,}1003 + 1003 + 0{,}0835)$

$S^2 = 0{,}0747 \quad \ln S^2 = -2{,}5938$

$\frac{1}{k}\Sigma \ln S^2_i = \frac{1}{3}(-3{,}2089 - 2{,}2996 - 2{,}4829)$

$\frac{1}{k}\Sigma \ln S^2_i = -2{,}6638$

$K^2 = 1{,}801 < x^2 = 5{,}991$

II.

$S^2 = \frac{1}{3}(0{,}0480 + 0{,}0611 + 0{,}0281)$

$S^2 = 0{,}0457 \quad \ln S^2 = -3{,}0850$

$\frac{1}{k}\Sigma \text{in } S^2_i = \frac{1}{3}(-3{,}0366 - 2{,}7952 - 3{,}5720)$

$\frac{1}{k}\Sigma \ln S^2_i = -3{,}1346$

$K^2 = 1{,}276 < x^2 = 5{,}991$

III.

$S^2 = \frac{1}{3}(0{,}0112 + 0{,}0183 + 0{,}0221)$

$S^2 = 0{,}0172 \quad \ln S^2 = -4{,}0628$

$\frac{1}{k}\Sigma \ln S^2_i = \frac{1}{3}(-4{,}4918 - 4{,}0009 - 3{,}8122)$

$\frac{1}{k}\Sigma \ln S^2_i = -4{,}1016$

$K^2 = 0{,}998 < x^2 = 5{,}991$

$$S^2 = \frac{1}{k}\sum_{i=1}^{k} S_i^2$$

S^2_i : a mintán belül az egyes időértékekhez tartozó sorozatok korrigált tapasztalati szórásnégyzetei

szabadsági fok: $k-1 = 2$
szignifikanciaszint: $p = 0{,}05$
nullhipotézis: a szórások megegyeznek

A nullhipotézis akkor teljesül, ha fennáll a

$$K^2 < \chi^2 \text{ reláció}$$

A *3. táblázatban* találhatók a számítások. Megállapítható, hogy mindhárom tejpornál a különböző időértékekhez tartozó minták korrigált tapasztalati szórásaiból számított statisztikák az adott szignifikanciaszinten nem mondanak ellent a nullhipotézisnek.

A várható értékek azonosságának meghatározása a *4. táblázatban* található egyszempontos variancia-analízissel történt (2). Mivel az előzetes feltételek fennállnak, feltesszük kiindulási nullhipotézisünket: az egyes tejpormintákon belül a különböző centrifugálási időkhöz tartozó várható értékek azonosak.

Konstruáljuk az alábbi statisztikát:

$$F = \frac{S_K^2}{S_B^2}$$

$$S_K^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m} n_j(\bar{x} - \bar{\bar{x}})^2}{m-1}$$

m = 3 az idővariációk száma
n_j = 10 az egyes kísérletekhez tartozó mintaszám
$\bar{x}_j$: az egyes kísérleti időkhöz tartozó mintaátlag
$\bar{\bar{x}}$: az egy tejpormintán belül mindhárom időértékhez tartozó vizsgálati értékek átlaga, ún. főátlag.
S_j^2 : az egyes időértékekhez tartozó minták korrigált tapasztalati szórásnégyzete

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{m} n_j\bar{x}_j \qquad N = \sum_{j=1}^{m} n_j$$

$$S_B^2 = \frac{\sum_{j=1}^{m} f_j S_j^2}{N-m}$$

$$f_j = n_j - 1$$

Szignifikanciaszint: $p = 0{,}05$ egyoldali

Nullhipotézisünk az esetben igaz, ha teljesül az

$$F < F_0 \text{ reláció}$$

4. táblázat

A várható értékek azonosságának vizsgálata egyszempontos variancia-analízissel

n_j	$\bar{x}_j$	S^2_j	f_j	n_j	$\bar{x}_j$	S^2_j	f_j	n_j	$\bar{x}_j$	S^2_j	f_j
I/1 10	25,855	0,0404	9	I/2 10	25,904	0,1003	9	I/3 10	25,955	0,0835	9
II/1 10	25,913	0,0480	9	II/2 10	25,905	0,0611	9	II/3 10	25,996	0,0281	9
III/1 10	26,292	0,0112	9	III/2 10	26,378	0,0183	9	III/3 10	26,332	0,0221	9

m	n_j	$(\bar{x}_j-\bar{\bar{x}})^2\cdot n_j$	$f_jS^2_j$	m	n_j	$(\bar{x}_j-\bar{\bar{x}})^2\cdot n_j$	$f_jS^2_j$	m	n_j	$(\bar{x}_j-\bar{\bar{x}})^2\cdot n_j$	$f_jS^2_j$
I.				II.				III.			
1	10	0,0250	0,3636	1	10	0,0062	0,4320	1	10	0,0176	0,1008
2	10	0,0000	0,9027	2	10	0,0109	0,5499	2	10	0,0941	0,1647
3	10	0,0250	0,7515	3	10	0,0336	0,2529	3	10	0,0000	0,1981
		0,0500	2,0178			0,0508	1,2348			0,0370	0,4644

$S^2_K = 0{,}0250$ $\quad S^2_B = 0{,}0747$ $\qquad$ $S^2_K = 0{,}0254$ $\quad S^2_B = 0{,}0457$ $\qquad$ $S^2_K = 0{,}0185$ $\quad S^2_B = 0{,}0172$

$S^2_K < S^2_B$ $\qquad$ $S^2_K < S_B^2$ $\qquad$ $S^2_K > S^2_B$

$m = 3$ $p = 0{,}05$ (egyoldali) szignifikanciaszint $\qquad$ $F = 1{,}076 < F_0 = 3{,}35$

$\bar{\bar{x}} = 25{,}905$ $\qquad$ $\bar{\bar{x}} = 25{,}938$ $\qquad$ $\bar{\bar{x}} = 26{,}334$

A *4. táblázat* adataiból láthatjuk, hogy az I. és II. minták esetében S_K^2 kisebb mint S_B^2, ezért a statisztikát nem kell számítani. A III. mintánál teljesül a nullhipotézis fennállásához szükséges reláció.

A nullhipotézis tehát mindhárom kísérletnél fennáll, ezért ajánlható, hogy a fentiekben vázolt Röse – Gottlieb elvű zsírvizsgálat módszernél az oldószeres és a vizes fázis elválasztása 5 perc nettó centrifugálási idővel történjék, ami a centrifuga felgyorsulását figyelembe véve 7 perc bruttó centrifugálás időnek felel meg.

IRODALOM

(1) Bedienungsanleitung Funke – Dr. N. Gerber GMBH Lebensmitteluntersuchungstechnik Berlin – München. Gyári ismertető
(2) *Balogh – Dukáti – Sallay:* Minőségellenőrzés és megbízhatóság Műszaki Kiadó 1980.
(3) Standards For Grades of dry milks including methods of analysis BULLETIN 916 Copyright 1971. American Dry Milk Institute Inc. Chicago
(4) MSZ KGST 734 – 77

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЖИРА В СУХОМ МОЛОКЕ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ РАСТВОРИТЕЛЕМ

И. Мольнар

Автор вариантным анализом исследовал время центрифугирования при определении жира в молочном порошке с помощью центрифуги супер-вариа фирмы функе-Георбер при заданном числе оборотов. Предварительные условия расчета были определены пробами Шапиро-Вилк и Барлетт.

Автор установил, что при применении колбы типа Мойонниер, для разделения фаз было достаточным 5-ти минутное нетто время центрифугирования, т. е. 7-ми минутное брутто время центрифугирования при относительной величине ускорения – 88,44.

DETERMINATION OF CENTRIFUGING TIME IN THE EXAMINATION OF FAT CONTENT IN MILK POWDER BY SOLVENT EXTRACTION

I. Molnár

The centrifuging time belonging to given r. p. m. values of the Funke – Gerber firms's super-vario centrifuge was examined by one way analysis of variance in the determination of fat content in milk powder. The preconditions of the calculation (normality and identity of variance) were examined by Saphiro-Wilk and Bartlett tests. It was established, that using Mojonnier flask at 88,44 relative acceleration value 5 min net (that is 7 min gross) centrifuging time was sufficient to separate the phases.

BESTIMMUNG DER ZENTRIFUGIERUNGSZEIT BEI DER MIT LÖSUNGSMITTELEXTRATION DURCHGEFÜHRTEN FETTANALYSE VON MILCHPULVER

I. Molnár

Die zu einer gegebenen Drehzahl gehörende Zentrifugierungszeit der Supervario-zentrifuge der Firma Funke-Gerber bei der Bestimmung des Fettgehaltes von Milchpulvern wurde vom Autor mittels eindeutiger Varianzanalyse untersucht.

Die Vorbedingungen der Berechnung wurden durch die Shapiro-Wilk Probe und die Bartlett Probe (Normalität und Streuungsidentität) studiert. Es wurde dabei festgestellt, dass bei der Verwendung eines Mojonnierkolbens bei einem relativen Beschleinigungswert von 88,4 eine fünfminutige netto Zentrifugierungszeit bzw. eine siebenminutige brutto Zentrifugierungszeit zur Trennung der Phasen genügend ist.

LA DÉTERMINATION DE LA DURÉE DE CENTRIFUGATION DANS L'ANALYSED'EXTRACTION À SOLVANT DE LA MATIÈRE GRASSE DU LAIT EN POUDRE

I. Molnár

L'auteur a mis à l'étude avec l'analyse aux variations la durée de centrifugation appartenant à un régime donné d'un super-vario centrifuge FUNKE–GERBER pendant le dosage de la matière grasse du lait en poudre.

Il a examiné les conditions essentielles du calcul par les tests BARTLETT et SHAPIRO–WILK (normalité et homogéneité des déviations standards.

Il a constaté que 5 minutes comme la durée brut de centrifugation ou plutôt 7 minutes comme la durée nette de centrifugation sont suffisantes pour séparer les couches dans le ballon MAJONNIER, si l'acceleration relative est 88,44.