

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE HOORN.

## Over „korte“ kaas.

DOOR

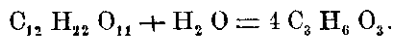
F. W. J. BOEKHOUT en J. J. OTT DE VRIES.

Wanneer een vloeistof, welke de stoffen bevat, noodig voor de voeding van bacteriën, geënt wordt met dergelijke *micro-organismen*, dan zal, zooals van zelf spreekt, daarin, bij een gunstige temperatuur, vermenigvuldiging plaats vinden. Die vermenigvuldiging is echter niet onbegrensd, doch wordt tot staan gebracht indien te weinig voedingsstoffen aanwezig zijn door uitputting van het medium, maar meerendeels door de stofwisselingproducten van de bacteriën zelf.

Evenals bij elk wezen zijn ook in dit geval deze stofwisselingproducten te beschouwen als een gif voor het levend organisme en ontstaat daardoor na eenigen tijd van ontwikkeling een autoïntoxicatie, welke als een soort rem voor het leven te beschouwen is. Deze autoïntoxicatie neemt uit den aard der zaak toe met den groei der *micro-organismen* en bereikt ten laatste zoo'n hoogtepunt, dat verdere ontwikkeling uitgesloten is.

Kunnen nu door een of ander middel de schadelijke stofwisselingproducten zoodanig gebonden worden, dat ze in een onschadelijken vorm worden overgevoerd, dan zal voor het *micro-organisme*, ontheven van de belemmering, mits voedingsstoffen voldoende aanwezig zijn, weer een nieuw tijdperk van groei kunnen aanbreken.

Een voorbeeld voor bovenstaande levert steriele melk, wanneer deze geënt wordt met melkzuurfermenten. Er treedt in dit geval een melkzuurgisting op, waardoor de melksuiker omgezet wordt volgens de vergelijking:

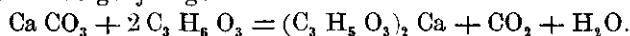


Het gevormde melkzuur levert in dit geval de stof op, welke ongunstig is voor den verderen groei en dezen tot stilstand brengt; in vele gevallen als bijv. 0,5 pCt. er van ontstaan is.

Wordt nu het melkzuur geneutraliseerd door middel van een door zuren gemakkelijk ontleedbare verbinding van een of ander voor de *micro-organismen* onschadelijk metaal, dan wordt een melkzuurzout gevormd en kan wederom ontwikkeling optreden. Wordt bijv. daartoe

209513

krijt gebruikt, dan ontstaat een chemische werking, uitgedrukt door de volgende vergelijking:



De melkzuurgisting kan nu wederom voortgaan totdat de maximale zuurgraad nogmaals bereikt is. Door op dat tijdstip ten tweede male krijt toe te voegen, kunnen de bacteriën in staat worden gesteld hunne werking voort te zetten zoolang tot alle melksuiker verdwenen is. Wanneer het zoover gekomen is, is verdere groei onmogelijk geworden, omdat dan de als voedsel noodige koolstofbron, de melksuiker, ontbreekt. Het spreekt wel van zelf, dat men hetzelfde resultaat, de totale vergisting der melksuiker dus, ook kan bereiken niet alleen door het herhaaldelijk bij kleine hoeveelheden toevoegen van het krijt, doch ook door dit reeds bij den aanvang der gisting aanwezig te doen zijn in eene quantiteit, voldoende om al het melkzuur dat gevormd kan worden, te binden.

Behalve het krijt zijn er ook verschillende andere stoffen, welke een zelfde werking uitoefenen en van deze komen er eenige in melk voor, te weten het calciumcaseïnaat, calciumphosphaten en de caseïne.

Het gedrag van deze zouten ten opzichte van het melkzuur is echter verschillend.

Het calciumcaseïnaat wordt door melkzuur ontleed onder vorming van melkzure kalk en vrije caseïne; dit laatste heeft wel de eigenschappen van een zuur, doch is niet in water oplosbaar. Wordt dus aan eene oplossing van calciumcaseïnaat melkzuur toegevoegd, dan zal eene aequivalente hoeveelheid caseïne geprecipiteerd worden, terwijl het melkzuur geneutraliseerd wordt. De totaal-zuurgraad van de massa verandert dus wel niet, doch de vloeistof, bevrijd van de caseïne, is neutraal. Ten opzichte van de opgeloste zuurgraad is het calciumcaseïnaat daarom te beschouwen als een neutralisatiemiddel.

Dit is niet het geval wat de calciumphosphaten en meer speciaal het tri- en bicalciumphosphaat betreft. Deze toch worden door het melkzuur ontleed volgens de vergelijkingen  $\text{Ca}_2 \text{H}_2 \text{P}_2 \text{O}_8 + 2 \text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3 = \text{Ca H}_4 \text{P}_2 \text{O}_8 + (\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3)_2 \text{Ca}$ ;  $\text{Ca}_3 \text{P}_2 \text{O}_8 + 4 \text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3 = \text{Ca H}_4 \text{P}_2 \text{O}_8 + 2 (\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3)_2 \text{Ca}$ .

In beide gevallen ontstaat dus monocalciumphosphaat en melkzure kalk. Het monocalciumphosphaat, dat een zuurzout vertegenwoordigt, is echter in water oplosbaar en deelt dit daardoor een zekeren zuurgraad mede. Door de inwerking van beide zouten op melkzuur ontstaat dus wel altijd een neutralisatie van het zuur, doch een zuurgraad blijft bestaan.

Voor het tricalciumphosphaat is deze zuurbinding grooter dan voor het bicalciumphosphaat, hetgeen blijkt uit de vergelijkingen. Volgens deze is toch te berekenen dat, terwijl 272 gr. bicalciumphosphaat in staat zijn 180 gr. melkzuur om te zetten, van tricalciumphosphaat slechts 155 gr. aanwezig behoeven te zijn om een

zelfde hoeveelheid te binden. Dit groot verschil in de hoeveelheden van beide zouten, noodig om een zelfde hoeveelheid zuur te kunnen binden, maakt het, met het oog op de rol die ze spelen bij de melkzuurgisting, van belang te weten, in welke onderlinge verhouding ze in de melk voorkomen.

Om dit na te gaan is door ons gebruik gemaakt van de verschillende oplosbaarheid der twee phosphaten in eene oplossing van ammoniakalische citroenzure ammoniak, welke op de volgende wijze bereid wordt.

500 gr. citroenzuur worden opgelost in 700 cM<sup>3</sup>. geconcentreerde ammonia met een soortelijk gewicht van 0,92; om te sterke verwarming te vermijden, is het aan te bevelen de kristallen van citroenzuur vooraf met wat water te overgieten.

Men voegt zooveel water bij de neutrale oplossing, tot de vloeistof het soortelijk gewicht van 1,09 bij 15° C. heeft bereikt en daarna op elken liter 50 cM<sup>3</sup>. geconcentreerde ammonia van 0,92 s.g.

In een dergelijke vloeistof is het bicalciumphosphaat zeer goed oplosbaar, het tricalciumphosphaat daarentegen weinig (0,024 gr. per 100 c.c.), zoodat er door bepaald kan worden, welke van die beide stoffen in de grootste hoeveelheid aanwezig is. Dit geschiedt zeer goed bijv. op de volgende wijze:

Zeer versche melk wordt door middel van leb gestremd; de gestolde massa eenigszins bewerkt om de wei zich af te laten zetten en de wrongel bijeengegaard. Door uitwasschen met lauw water zoolang tot de reactie met de Fehlingsche vloeistof niet meer optreedt, wordt de melksuiker benevens de oplosbare zouten er uit verwijderd. Van de goed uitgeperste massa wordt een zekere hoeveelheid in een mortier gebracht en met bovengenoemde citroenzure ammoniak-oplossing aangewreven tot een zeer fijne massa. Deze wordt in een literkolf gebracht en zooveel oplossing toegevoegd, tot het geheel 1000 c.c. aan volume bedraagt. Men laat nu dit mengsel gedurende 18 uren bij kamertemperatuur staan onder zoo nu en dan omschudden en verhit daarna gedurende één uur in een waterbad bij 38—40° C. Na afkoeling wordt vervolgens door een Chamberlandkaars gefiltreerd onder drukvermindering. Hierbij zij op te merken, dat het gebruik daarbij van metalen hulzen om het filter in te plaatsen, met het oog op de inwerking van de oplossing daarop, vermeden moet worden. In het filtraat kan de kalk en het phosphorzuur bepaald worden, terwijl door analyse van de oorspronkelijke vloeistof het totaal gehalte aan kalk gevonden kan worden.

Uit beide gegevens is dan op te maken welk gedeelte van de totaal aanwezige hoeveelheid kalk in oplossing is gegaan.

Aangezien wordt uitgegaan van eene stof, welke geen in water oplosbare zouten meer bevat, zoo spreekt het van zelf dat de cijfers, verkregen door onderzoek van het filtraat, direct aangeven de in

oplossing gebrachte quantiteiten calciumoxyde en phosphorzuur. De analyse geschiedde op de bekende wijze; daarbij werd echter altijd eerst verascht, ten einde de groote hoeveelheden citroenzure ammoniak te verwijderen.

Hieronder volgen de op deze wijze verkregen gegevens in een paar gevallen:

50 gr. uitgewasschen wrongel, aangewreven met ammoniumcitraat en daarmede aangevuld tot 1 L.

150 c.c. ongefiltreerd bevatte . . . . .	0,126 gr. Ca O.
150 c.c. gefiltreerd bevatte . . . . .	0,131 gr. Ca O.
100 c.c. gefiltreerd bevatte . . . . .	0,069 gr. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .

50 gr. uitgewasschen wrongel, aangewreven met ammoniumcitraat en daarmede aangevuld tot 1 L.

100 c.c. ongefiltreerd bevatte . . . . .	0,076 gr. Ca O.
100 c.c. gefiltreerd bevatte . . . . .	0,075 gr. Ca O.
100 c.c. gefiltreerd bevatte . . . . .	0,056 gr. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .

Uit deze cijfers zijn reeds verschillende feiten af te leiden. Ten eerste blijkt al dadelijk, dat alle aanwezige kalk in oplossing is gegaan.

Daarvan kan in verband met de oplosbaarheid van het tricalciumphosphaat in citroenzure ammoniak slechts een klein gedeelte van deze verbinding afkomstig zijn, terwijl de rest ontnomen moet zijn aan andere stoffen. Zoo zou bijv. in het eerste geval  $\frac{0,024}{310} \times 168 \times 1,5 = 0,0195$  gr., in het tweede  $\frac{0,024}{310} \times 168 \times 1 = 0,013$  gr. Ca O van de gevonden hoeveelheden worden afgetrokken, zoodat resteeren 0,1065 en 0,062 gr. Ca O. Hieruit blijkt dat, hoewel de mogelijkheid bestaat dat Ca<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in melk aanwezig is, iets waarvan de juistheid niet te constateeren is door deze methode, verreweg de grootste hoeveelheid kalk toch daarin op eene andere wijze gebonden voorkomt. Hoe, kan worden verklaard door de quantiteit phosphorzuur welke in oplossing is gegaan. Daarvoor wordt gevonden per 100 c.c. filtraat respectievelijk 0,069 gr. en 0,056 gr. Wordt daarvan afgetrokken de hoeveelheid P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, welke eventueel op rekening zoude gesteld moeten worden van het tricalciumphosphaat, te weten  $\frac{0,024}{310} \times 142 = 0,011$  gr., dan blijven over 0,058 gr. en 0,045 gr., welke verkregen moeten zijn door in oplossing komen van bicalciumphosphaat. Rekent men dit phosphorzuur om op Ca<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, dan blijkt dat er respectievelijk  $\frac{0,058}{142} \times 112 = 0,0457$  gr. Ca O en  $\frac{0,045}{142} \times 112 = 0,0355$  gr. Ca O door gebonden kunnen worden, waaruit volgt dat van de nog beschikbare kalk, namelijk 0,0709 gr. (0,1065 gr. omgerekend op 100 c.c.) en 0,062 gr. overblijven 0,025 gr. en 0,0265 gr. Deze laatste moeten afkomstig zijn van het calciumcaseïnaat.

Volgens deze berekeningen, welke gegrond zijn op de veronderstelling dat tricalciumphosphaat aanwezig is, zouden dus per 100 c.c. filtraat de volgende hoeveelheden der verschillende kalkverbindingen voorkomen :

0,025 resp. 0,0265 gr. Ca O in den vorm van calciumcaseïnaat;

0,024 gr.  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ ;

0,111 resp. 0,086 gr.  $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ,

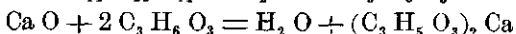
waaruit blijkt dat, mocht  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  ook al voorkomen, het in elk geval toch slechts een klein gedeelte vormt van de kalkzouten.

Het spreekt wel van zelf dat andere cijfers verkregen zouden zijn geworden, indien aangenomen was dat het  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  niet voorkwam, aangezien dit laatste echter niet met zekerheid te bewijzen is, zooals reeds gezegd, is hier niet de andere manier toegepast.

De redenen waarom dit onderzoek eigenlijk op uitgewasschen wrongel is toegepast en niet op de melk, zijn daarin gelegen, dat door de oplosbare zouten de analyses omslachtiger zouden zijn geworden (zoo zoude ook de oplosbare phosphaten en calciumzouten bepaald moeten worden.) Bovendien zouden dan aanwezige magnesiumzouten, bij toevoeging van de ammoniakalische citroenzure ammoniak het in oplossing gaande phosphorzuur gedeeltelijk praecipiteeren, waardoor, zooals van zelf spreekt, foutieve analyses waren ontstaan.

Om na te gaan, hoeveel melkzuur in een willekeurige hoeveelheid melk bij benadering gebonden kan worden door de daarin voorkomende kalkzouten, zoude dus op de hierboven genoemde wijze de verhouding van calciumseïnaat,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  en  $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8$  bepaald moeten. Uit de gevonden cijfers kan dan, in verband met het onoplosbaar kalkgehalte der melk de totale hoeveelheden berekend worden, waaruit dan uit de vergelijkingen welke de bindingswijze dezer zouten en melkzuur aantoonen, het vastgelegde melkzuur te becijferen is.

De invloed, welchen zij echter op het doorvoeren van de melkzuurgisting of met andere woorden op de hoeveelheid melksuiker die omgezet wordt, uitoefenen, kan echter nooit groot zijn, omdat in melk het lactose-gehalte ongeveer 40 à 48 × zoo groot is als dat van de in onoplosbaren vorm aanwezige Ca O. In die van Hollandsche koeien toch werd aan onoplosbare Ca O gevonden per 100 c.c. 0,1266, 0,1156, 0,108 gr., terwijl de lactose bedroeg 5 gr. Eenvoudigheids halve aannemend, dat alle Ca O melkzuur bindt (wat, zooals uit vorengaande blijkt, geheel niet het geval is), kunnen deze hoeveelheden volgens de vergelijkingen :



respectievelijk slechts het uit  $\frac{0,1266}{0,056} \times 0,171 = 0,3886; 0,353$  en 0,330 gr.

melksuiker gevormde melkzuur neutraliseeren, hoeveelheden die  $\frac{1}{13}$  à  $\frac{1}{15}$  bedragen van de totaal aanwezige quantiteit lactose.

Is de invloed der onoplosbare calciumzouten in melk dus luttel, een geheel andere is die, welke zij uitoefenen bij het rijpen der kaas.

Door het stremmen van de melk door middel van leb worden uit den aard der zaak alle onoplosbare verbindingen neergeslagen, zoodat we in den wrongel daarom al die kalkzouten aantreffen, waarvan hier sprake is.

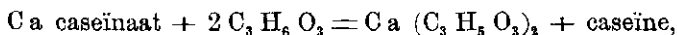
Daar versche kaas globaal genomen voor de helft bestaat uit wrongel en voor de helft uit wei, zoo heerscht daarin een andere toestand als in melk. Terwijl in deze laatste de melksuiker overheerschend is, is het in de eerste juist andersom; daar toch zijn het de onoplosbare kalkzouten welke domineeren en wel in zeer sterke mate, daar per kilo kaas toch aanwezig is 500 gr. wrongel tegenover 500 gr. wei of 25 gr. melksuiker.

Wanneer men deze cijfers beschouwt, blijkt het ten duidelijkste, dat de onoplosbare kalkzouten in zoo'n groote hoeveelheid aanwezig zijn, dat al het melkzuur, wat ontstaan kan uit die 25 gr. lactose, gemakkelijk gebonden zou kunnen worden.

Zooals bekend ontstaat in de versche kaasmassa door de aanwezige melkzuurfermenten eene intensieve melkzuurgisting, welke, omdat het melkzuur, zooals uit het voorgaande blijkt, successievelijk overgevoerd kan worden in eene voor de bacteriën onschadelijke verbinding, eerst dan eindigt wanneer alle melksuiker verdwenen is.

Het aanwezig zijn van neutralisatiestoffen in kaas is dus de oorzaak waarom die gisting, welke bij het rijpen een zoo belangrijke rol speelt, zoo ver doorgevoerd wordt en dus zoo intensief optreedt. Dat de onoplosbare kalkzouten of met andere woorden de samenstelling van de melk daarbij een groote rol spelen, blijkt dus ten duidelijkste. Eerst moet dus bepaald worden of alle melkzuur in de kaas aan kalk gebonden wordt.

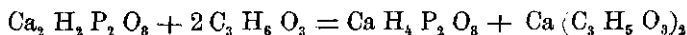
Daar melkzure kalk in water oplosbaar is, kan de toename van de oplosbare kalk een middel zijn, de hoeveelheid van het zuur in dien vorm aan te geven. Wanneer men bijv. de inwerking van melkzuur op calciumcaseïnaat nagaat, uitgedrukt door de volgende formule :



dan blijkt dat het onoplosbare Ca gebonden aan caseïne overgevoerd wordt in het oplosbare  $\text{Ca} (\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3)_2$ .

Was dus geen ander kalkzout aanwezig als het caseïnaat, dan zoude door de in oplossing gekomen kalk om te rekenen op melkzure kalk het gebonden melkzuur gevonden zijn. Dit is echter niet mogelijk, omdat ook voorkomen het tri- en bicalciumphosphaat.

De inwerking van melkzuur op laatstgenoemde zouten is volgens de formules:



deze, dat uit die onoplosbare verbindingen twee oplosbare ontstaan, namelijk het  $\text{Ca} (\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3)_2$  en het  $\text{Ca H}_4 \text{P}_2 \text{O}_8$ . Van de totaal in oplossing komende kalk moet dus een gedeelte gebracht worden op rekening van het mono-calciumphosphaat. In welke mate dit moet geschieden, is af te leiden uit de toename van het oplosbaar phosphorzuur; deze toch, omgerekend op mono-calciumphosphaat, levert het als zoodanig gebonden  $\text{Ca O}$ .

Om dus het aan kalk gebonden melkzuur te kunnen nagaan, moet bepaald worden de toename van het in water oplosbaar kalkgehalte en het phosphorzuur. Uit dit laatste wordt berekend, hoeveel calciumoxyd voorkomt als mono-calciumphosphaat; het totale gehalte aan oplosbare kalk hiermede verminderd, levert het  $\text{Ca O}$  gebonden aan melkzuur.

De uitvoering dezer methode is eenvoudig. 50 gr. kaas worden met water aangewreven, in een 1 L. kolf gebracht en aangevuld tot 1000 c.c. Na 1 dag staan bij kamertemperatuur, onder schudden, wordt door een Chamberlandkaars gefiltreerd en in 200 cM<sup>3</sup>. filtraat op de gebruikelijke wijze  $\text{Ca O}$  en  $\text{P}_2 \text{O}_5$  bepaald.

Hieronder volgt het verslag van analyses op een tweetal kazen verricht volgens de omschreven methode.

Vochtgehalte van de 5-daagsche kaas 41,3 pCt.

Gewicht 2080 gr., dus vocht 859 gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

De kaas wordt droog gezouten en de aflopende pekkel opgevangen, 260 c.c. pekkel = 304 gr. met 75 pCt. vocht, 228 gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

Oorspronkelijk dus in de kaas aanwezig 1087 gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

De wei bevatte per 100 c.c. 4,96 pCt. melksuiker; wordt dit omgerekend op het vochtgehalte van wei (s.g. 1,026, droge stof 6 pCt.) dan is dit 5,15 pCt. per 100 gr.  $\text{H}_2 \text{O}$ .

In de kaas was dus aanwezig 56,0 gr. lactose.

In den pekkel bevond zich per 100 c.c. 0,95 pCt. melksuiker of 2,5 gr. in den pekkel, benevens 0,6 gr. melkzuur, zoodat in de kaas achterbleven 52,9 gr. Deze hoeveelheid moest leveren 55,9 gr. melkzuur.

In de wei was verder per 100 c.c. aanwezig 0,052 gr.  $\text{Ca O}$  en 0,097 gr.  $\text{P}_2 \text{O}_5$ . Worden deze beide hoeveelheden eveneens omgerekend op het vochtgehalte dan bedragen ze 0,054 gr. en 0,100 gr.

50 gr. kaas bevatten . . . 0,400 gr. oplosbaar  $\text{Ca O}$ .

Oorspronkelijk aanwezig . . . 0,013 gr. oplosbaar  $\text{Ca O}$ .

Oplosbaar geworden . . . 0,387 gr.  $\text{Ca O}$ .

50 gr. kaas bevatten . . . . . 0,262 gr. oplosbare  $P_2 O_5$ .  
 Oorspronkelijk aanwezig . . . . . 0,029 gr.  $P_2 O_5$ .

Oplosbaar geworden . . . . . 0,233 gr  $P_2 O_5$ ,  
 overeenkomende met 0,092 gr. Ca O als mono-calciumphosphaat.

Door melkzuur is dus in oplossing gebracht  $0,387 - 0,092 = 0,295$  gr. Ca O per 50 gr. kaas, dat is per kaas  $41,6 \times 0,295 = 12,27$  gr. Ca O, overeenkomende met 40,4 gr. melkzuur. Niet gebonden aan kalk was in die kaas dus  $55,9 - 40,4 = 15,5$  gr. melkzuur.

Een tweede kaas op dezelfde wijze onderzocht leverde het volgende:  
 Vochtgehalte van de 5-daagsche kaas 45,4 pCt.

Gewicht 2062 gr. dus vocht . . . . . 936 gr.  
 150 c.c. pekel = 163 gr. met 77 pCt. vocht . . . . . 125 gr.

Oorspronkelijk in de kaas aanwezig . . . . . 1061 gr.

De wei bevat 5,33 pCt. melksuiker in het vocht, dus was in de kaas oorspronkelijk aanwezig 56,6 gr. melksuiker.

De pekel bevat in 150 c.c. 1,8 gr.

In de kaas is dus gebleven 54,8 gr.

Melksuiker welke omgezet in melkzuur kan opleveren 57,3 gr.

50 gr. kaas bevatten aan oplosbare Ca O . . . . . 0,346 gr.  
 Oorspronkelijk daarin is aanwezig . . . . . 0,014 gr.

Dus in oplossing gegaan . . . . . 0,332 gr.

50 gr. kaas bevatten aan oplosbaar  $P_2 O_5$  . . . . . 0,209 gr.  
 Oorspronkelijk daarin aanwezig . . . . . 0,024 gr.

Dus in oplossing gegaan  $P_2 O_5$  . . . . . 0,185 gr.  
 overeenkomende met 0,073 gr. Ca O als mono-calciumphosphaat.

Per 50 gr. kaas is dus uitsluitend door melkzuur in oplossing gegaan  $0,332 - 0,073 = 0,259$  gr. Ca O, dat is voor de geheele kaas  $41,2 \times 0,259 = 10,67$  gr., overeenkomende met 34,3 gr. melkzuur. Niet gebonden aan kalk in deze kaas was dus  $57,3 - 34,3 = 23,0$  gr. melkzuur.

De kalkzouten blijken dus niet al het gevormde melkzuur te binden.

Nu moest dus onderzocht worden of het niet aan kalk gebonden melkzuur als zoodanig dus vrij in de kaas voorkomt, dan wel of het aan andere stoffen, zooals de kaasstof, gebonden is. Het bestaan van verbindingen tusschen kaasstof en melkzuur was reeds voor Cheddar kaas aangetoond door L. L. VAN SLIJKE en E. B. HART.<sup>1)</sup>

Teneinde na te gaan, in hoeverre deze binding van melkzuur aan kaasstof ook in Edammer kaas plaats grijpt, is in eene kaas eene bepaling gemaakt van de aan kalk gebonden en het in vrijen toestand voor-

<sup>1)</sup> New-York agricultural experiment station Geneva Bulletin 214.



komende melkzuur, met aether als extractiemiddel; leveren deze beide vormen niet het totaal geproduceerde melkzuur, dan moet de rest aan kaasstof gebonden zijn.

De verkregen cijfers waren de volgende:

Vocht in de ongezoeten kaas 1061 gr.

Totale hoeveelheid oplosbaar CaO . . . . . 16,605 gr.

Reeds in de wei aanwezig geweest . . . . . 0,700 gr.

Dus in oplossing gebracht door het zuur . . 15,905 gr.

Totale hoeveelheid in water oplosbaar phosphor-

zuur als  $P_2O_5$  berekend . . . . . 12,464 gr.

Reeds in de wei aanwezig geweest . . . . . 1,140 gr.

Dus in oplossing gebracht door het zuur . . 11,324 gr.

overeenkomende met 4,47 gr. CaO berekend als mono-calcium-phosphaat.

Als melkzure kalk is dus aanwezig  $15,905 - 4,47 = 11,435$  gr. CaO, welke dus 36,74 gr. melkzuur kunnen binden.

Het vrije melkzuur bedraagt 1,91 gr., zoodat aan vrij en aan kalk gebonden melkzuur gevonden wordt 38,65 gr. De kaas bevatte oorspronkelijk 55,33 gr. melksuiker, waaruit 58,24 gr. melkzuur gevormd kan worden, zoodat aan de paracaseïne gebonden is  $58,24 - 38,65 = 19,59$  gr. of ongeveer  $\frac{1}{3}$  van het gevormde zuur.

W. VAN DAM komt tot overeenkomstige resultaten. (Onderzoekingen over het Edammer kaasrijpingsproces Verslagen van Landbouwkundige onderzoekingen der Rijkslandbouwproefstations No. VII 1910). De concentratie der waterstofionen in Edammer kaas electromotorisch bepaald wordt daar gemiddeld opgegeven ongeveer  $1 \times 10^{-5}$ , zoodat het niet gebonden melkzuur bij totale dissociatie een honderduizendste normaal zoude bedragen. Het verschil in melkzuurgehalte, volgens beide methoden bepaald, is dus  $\pm 1,91$  gr. voor de geheele kaas, eene hoeveelheid welke in dit geval, waar het eene reactie-vergelijking betreft, op den achtergrond treedt. Alleen zoude er uit volgen dat de eiwitten in de kaas 1,91 gr. melkzuur meer hadden vastgelegd, dan door ons is opgegeven.

Hieruit blijkt dus, dat de eiwitstoffen een niet onbelangrijke hoeveelheid zuur kunnen vastleggen, hetgeen ook aan te toonen is door caseïne of paracaseïne te schudden met eene melkzuuroplossing, waarvan de titergraad nauwkeurig bepaald is. Hierbij gaan deze eiwitten in een dusdanigen toestand over, dat de vloeistof er uit ziet als verdunde melk en is de zuurtiter van deze, na door een Chamberland kaars gefiltreerd te zijn, belangrijk minder dan de oorspronkelijke.

Zoo wordt gevonden, dat 1 gr. van caseïne of paracaseïne ongeveer

0,081 gr. melkzuur kan binden. Volgens SLIJKE en HART <sup>1)</sup> kan het melkzuur en de paracaseïne twee verbindingen vormen: het paracaseïnemonolactaat en het paracaseïnebilactaat, dat tweemaal zooveel gebonden zuur bevat als het eerste, waarvan het monolactaat oplosbaar is in eene 5 pCt. keukenzoutoplossing, het tweede niet.

In een kaas zijn dus drie stoffen aanwezig, welke als neutralisatiemiddelen van het melkzuur kunnen dienen: de calciumphosphaten, de calciumparacaseïnaten en de paracaseïne.

Zooals medegedeeld is, wordt uit de calciumphosphaten door het melkzuur gevormd melkzure kalk en mono-calciumphosphaat, uit het calciumparacaseïnaat melkzure kalk en vrije paracaseïne, terwijl de binding van de paracaseïne met melkzuur meer als eene additie beschouwd zou kunnen worden.

Hoe de verdeeling van het gevormde melkzuur over deze verschillende stoffen geschiedt, hangt af van de onderlinge verhouding waarin ze voorkomen. Is er bijv. veel melkzuur aanwezig, dan zal meer melkzure kalk gevormd worden en zal ook de paracaseïne meer melkzuur aan zich binden; is daarentegen een normaal gehalte aan melkzuur voorhanden, doch weinig kalk, dan zal ook in dit geval de paracaseïne meer afdeeren.

In deze beide gevallen, welke slechts een tweetal zijn, gekozen uit de verschillende die voor kunnen komen, wordt dan de oorzaak geschapen, waardoor de paracaseïne meer zuur kan opnemen, dan in normale gevallen.

Daar nu van de paracaseïne, zooals gezegd, twee verbindingen met melkzuur bestaan, welke verschillen in de hoeveelheid gebonden zuur, zoo zal het slechts van de hoeveelheid zuur afhangen, welke

<sup>1)</sup> Omtrent de chemische inwerking van het zuur op de eiwitstoffen bestaan behalve de opvatting van L. L. VAN SLIJKE en HART nog andere. De eerstgenoemde onderzoeker. L. L. VAN SLIJKE is teruggekomen op zijne meening en heeft in samenwerking met D. D. VAN SLIJKE (New-York Agricultural Experimentstation Geneva N. Y. Technical Bulletin No. 3 December 1906) meenen aan te toonen dat een absorptieverschijnsel voorligt.

HARDY (Journal Pysiolog: 33. 1905 bldz. 333) vond dat zuren, indien ze in mindere of meerdere mate aanwezig zijn, het oplossen van eiwitstoffen in zoutoplossingen verminderen of verhinderen.

LASCA (Milchwirtschaftliches Centralblatt 1905 bldz. 538) daarentegen houdt aan de directe chemische binding vast. Hoe het ook zij, al is op 't oogenblik nog niet met voldoende zekerheid uitgemaakt of men met werkelijke chemische verbindingen te maken heeft of met wat men noemt absorptie-verschijnselen, in elk geval blijkt toch, dat het melkzuurgehalte der kaas van groeten invloed is op de eigenschappen, welke het deeg zal verkrijgen ten opzichte van de zoutoplossing welke daarin voorkomt.

Bij de verklaring van het verschijnsel zullen we ons echter voorloopig bepalen tot de oorspronkelijke opvatting van L. L. VAN SLIJKE en HART.

W. VAN DAM (Chemisch Weekblad 1910 n<sup>o</sup>. 49) constateert langs physico-chemischen weg, dat caseïne 4,25 pCt. melkzuur kan binden, dat er dus slechts één lactaat bestaat, en toont in zijne verhandeling „Over de zwelling van de kaasstof onder den invloed van keukenzout en melkzuur” (Gedenkboek VAN BEMMELEN 1910) aan, dat er een nauw verband bestaat tusschen oplosbaarheid der caseïne in keukenzout en H-ionen concentratie. Bij een zekere verhouding wordt eene maximum oplosbaarheid verkregen, welke daalt naarmate vermeerdering van H-ionen plaats grijpt, dus meer vrij melkzuur optreedt. Vol-

van die twee gevormd zal worden. Is die hoeveelheid zoodanig, dat deze voldoende is voor de vorming van het monolactaat, dan is de kans voor het ontstaan van het bilactaat gering; is er echter meer zuur, dan daarvoor noodig is, aanwezig, dan neemt de paracaseïne dit meerdere eveneens tot zich en de vorming van het bilactaat heeft plaats, zoodat de kaasmasa dan een mengsel van beide verbindingen bevat.

Dit zou waarschijnlijk van minder invloed zijn, indien de beide stoffen niet in eene belangrijke eigenschap verschilden en wel wat hunne oplosbaarheid betreft ten opzichte van keukenzout.

Zooals medegedeeld, is het monolactaat wel, het bilactaat niet oplosbaar in een 5 pCt. keukenzoutoplossing, en daar nu uit vroegere onderzoekingen <sup>1)</sup> gebleken is, dat het keukenzoutgehalte van kaas op het vocht omgerekend ongeveer 5 pCt. bedraagt, zoo zal, als de kaasmasa uit het monolactaat bestaat, deze in een opgezwollen toestand verkeerren, waardoor de spekkige indruk van het deeg ontstaat, terwijl, indien het bilactaat alleen of overheerschend aanwezig is, de massa als een korrelige, harde wittige stof te zien is, of met andere woorden „kort” is.

In het eerste geval vormt dus het aanwezige vocht met de melkzure paraseïne een als het ware geleiachtige massa, terwijl in het tweede geval het vocht gescheiden van de melkzure paracaseïne voorkomt. Dit verklaart waarom in korte kaas bij aanboren of doorsnijden zoo dikwijls vocht te voorschijn treedt.

Dat er belangrijke verschillen bestaan wat de oplosbaarheid in 5 pCt. NaCl-oplossing der eiwitstoffen betreft, tusschen een normale en een „korte” kaas, wordt aangetoond door de volgende cijfers.

Deze zijn verkregen door 1 gr. der massa aan te wrijven in een mortier met 100 c.c. 5 pCt. keukenzoutoplossing, vervolgens in een kolfje te brengen en daarna het mengsel gedurende een drietal uren te laten staan bij kamertemperatuur. Na dien tijd wordt gefiltreerd, een paar maal met eenige c.c. van de keukenzoutoplossing nagespoeld en vervolgens in het filter met residu door middel van de methode KJELDAHL het stikstofgehalte bepaald.

Normale kaas, 2 maanden oud,

totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . . 26,2 c.c.  $\frac{1}{10}$  n.

stikstof in het residu . . . . . 1,4 c.c.  $\frac{1}{10}$  n.

zoodat opgelost zijn . . . . . 24,8 c.c.  $\frac{1}{10}$  n.

Normale kaas, 3 maanden oud,

totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . . 26,1 c.c.  $\frac{1}{10}$  n.

stikstof in het residu . . . . . 1,2 c.c.  $\frac{1}{10}$  n.

zoodat opgelost zijn . . . . . 24,9 c.c.  $\frac{1}{10}$  n.

gens deze onderzoekingen, welke met die van HARDY overeenstemmen, heeft men dus als 't ware met een uitvlokingsverschijnsel te doen.

<sup>1)</sup> Verslag boerderij 1904 over kaasrijping. Revue Generale du Lait Nos. 1, 2 en 3, 1905, de la maturation de fromages d'Edam, Centralblatt für Bact., Parasitenkunde und Infectiouskrankheiten 1906, bldz. 330.

Normale kaas, 1 maand oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	25,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	2,1 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	22,9 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Normale kaas, 14 dagen oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	29,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	2,4 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	26,6 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Normale kaas, 14 dagen oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	30,6 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	1,3 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	29,3 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

In al deze gevallen zien we, dat bijna alle eiwitstof in oplossing is gegaan.

Korte kaas, 25 dagen oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	23,7 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	17,4 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	6,3 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Korte kaas, 4 weken oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	23,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	17,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	6,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Korte kaas, 4 weken oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	23,2 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	15,8 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	7,4 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Korte kaas, 14 dagen oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	23,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	18,4 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	4,6 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Korte kaas, 14 dagen oud,		
totaal stikstofgehalte in 1 gr. . . . .	23,4 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
stikstof in het residu . . . . .	18,0 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.
	<hr/>	
zoodat opgelost zijn . . . . .	5,4 c.c.	$\frac{1}{10}$ n.

Uit deze getallen blijkt, dat waar normale kaas aan bilactaat per 1 gr. respectievelijk 1,4, 1,2, 2,1, 2,4 en 1,3 c.c.  $\frac{1}{10}$  n N bevat, dit voor korte kaas 17,4, 17,0, 15,8 18,4 en 18,0 c.c.  $\frac{1}{10}$  n N bedraagt, of wanneer het gemiddelde wordt genomen ongeveer tienmaal meer.

Wanneer we dus zien, dat in een korte kaas veel paracaseïne-

bilactaat gevormd is, dus de binding van het zuur door de calciumzouten niet voldoende is geweest, ligt het voor de hand na te gaan of in dergelijke kazen het kalkgehalte minder is dan in de normale.

Bij onderzoek blijkt, dat dit werkelijk het geval is, waarvan als bewijs de onderstaande cijfers kunnen dienen :

10 gr. korte kaas bevatten. . . . .	0,104 gr. Ca O.
10 „ goede „ „ . . . . .	0,113 „ „
10 „ korte „ „ . . . . .	0,106 „ „
10 „ goede „ „ . . . . .	0,118 „ „
10 „ korte „ „ . . . . .	0,105 „ „
10 „ goede „ „ . . . . .	0,117 „ „

Deze getallen geven niet aan de gehalten, zooals die oorspronkelijk aanwezig waren, omdat door het droogzouten en het pekelen osmoseverschijnselen optreden, waardoor zout naar binnen diffundeert, daarentegen de door het melkzuur in oplossing gebrachte onopgeloste kalkzouten uittreden en dus vermindering ontstaat; hetzelfde geschiedt door het wasschen of wateren der kaas.

Wanneer echter het zouten is afgelopen en het wateren niet meer plaats grijpt, de kaas dus aan zich zelf wordt overgelaten, verspreiden zich de dan nog aanwezige opgeloste kalkzouten langzamerhand door de geheele massa heen en ontstaat na een zekeren tijd een toestand van evenwicht, waarbij op elk gedeelte een zoo goed als even groote hoeveelheid opgeloste kalk voorkomt.

Zoo werd bijvoorbeeld gevonden, dat het gehalte aan opgeloste kalk bedroeg voor de volgende kazen (waarover later meer gezegd zal worden) :

kaas 4 middengedeelte (smijdig) per 10 gr. .	0,084 gr. Ca O.
„ 4 randgedeelte (kort) „ 10 „ .	0,082 „ „
„ 5 middengedeelte (smijdig) „ 10 „ .	0,076 „ „
„ 5 randgedeelte (kort) „ 10 „ .	0,074 „ „
„ 6 middengedeelte (smijdig) „ 10 „ .	0,080 „ „
„ 6 randgedeelte (kort) „ 10 „ .	0,078 „ „

De bepaling der opgeloste kalkzouten geschiedde door 25 gr. kaas met water aan te wrijven, tot 500 c. c. aan te vullen en gedurende 24 uur onder herhaald schudden bij kamertemperatuur te laten staan.

Na dien tijd werd door een Chamberlandkaars gefiltreerd en in het filtraat de kalk op de bekende wijze bepaald.

Uit het bovenstaande is dus duidelijk, dat genoemde cijfers voor het totaal-gehalte aan kalk in korte en normale kaas geen absolute doch slechts een relatieve waarde bezitten en alleen dan vergelijkend te beschouwen zijn wanneer, zooals hier geschied is, beide kazen — de korte en de goede dus — genomen zijn van dezelfde boerderij, waardoor, wat bewerking, zouten en wateren betreft, ze op gelijke wijze behandeld zijn geworden.

Een verschijnsel, dat veel overeenkomst heeft met kort, is het optreden van witte plekken. Bij het doorsnijden der kaas blijkt dan, dat de massa niet gelijkmatig dezelfde plasticiteit bezit, doch dat naast meer of minder smijddige, korte gedeelten verspreid voorkomen.

Hier vinden we dus in dezelfde massa korte en smijddige plekken naast elkaar, en nu is het eigenaardig, dat het kalkgehalte van die korte plekken belangrijk lager is dan dat van de smijddige.

Als bewijs daarvoor dienen de volgende analyses van dergelijke kazen; hierbij zij echter opgemerkt dat, wat de vermindering van het kalkgehalte door osmose betreft, deze voor beide gedeelten geheel dezelfde is, zoodat het verschil in kalk aanwijst, dat door een of andere oorzaak dit reeds moet hebben bestaan vòòr het pekelen en wateren hun invloed deden gelden.

Kaas	1 kort	gedeelte	bevat	per 10 gr.	. . .	0,093 gr. Ca O.
"	1 smijddig	"	"	"	10	" . . . 0,110 " "
"	2 kort	"	"	"	10	" . . . 0,096 " "
"	2 smijddig	"	"	"	10	" . . . 0,109 " "
"	3 kort	"	"	"	10	" . . . 0,089 " "
"	3 smijddig	"	"	"	10	" . . . 0,111 " "
"	4 kort	"	"	"	10	" . . . 0,092 " "
"	4 smijddig	"	"	"	10	" . . . 0,113 " "
"	5 kort	"	"	"	10	" . . . 0,087 " "
"	6 smijddig	"	"	"	10	" . . . 0,113 " "

Uit de gevonden cijfers blijkt, dat de verschillen beloopt respectievelijk 0,017, 0,013, 0,022, 0,021 en 0,026 gr. Ca O per 10 gr. kaas en dat het onopgeloste kalkgehalte op de korte plekken veel lager is dan op dat der smijddige. In kaas 4 toch, waarvan het in opgelosten toestand aanwezige Ca O, zooals vroeger is aangegeven, bedraagt 0,082 en 0,084 gr., zoude op de korte plek aanwezig zijn 0,010 en op de smijddige 0,029 gr. Ca O, terwijl voor kaas 5 dit zoude bedragen 0,087 — 0,074 = 0,013 gr. en 0,113 — 0,076 = 0,037 gr., of in beide gevallen bijna driemaal zooveel.

Door het bovenstaande is dus aangetoond, dat het gebrek „kort” bestaat in de vorming van paracaseïnebilactaat in de kaasmassa en dat het veroorzaakt wordt, doordat te weinig kalkzouten aanwezig zijn om de vereischte hoeveelheid zuur te binden.

Bij dit verschijnsel speelt dus de verhouding tusschen de kalkzouten en het gevormde zuur de hoofdrol en is het daarom van belang na te gaan, welke factoren van invloed zijn op de hoeveelheden, welke van beide stoffen in de pas bereide kaas zullen voorkomen.

Wat het melkzuur betreft, waar dit gevormd wordt uit de melksuiker en het gehalte daaraan van de mengmelk tamelijk constant is, zal de quantiteit ervan in nauw verband staan met de hoeveel-

heid wei, welke na bewerking in de kaasmassa achterblijft. Is die bewerking niet voldoende geschied, dan blijft meer wei achter en ontstaat meer zuur dan indien dit wel het geval is geweest.

Heeft deze een grooten invloed, daarmede is echter het vermogen der kaasstof, om meer of minder wei te kunnen absorbeeren, ook van belang. Dit vermogen schijnt niet altijd hetzelfde te zijn; vooral bij jonge melk komen er gevallen voor welke afwijkend zijn, zoodat, ondanks een gewone bewerking, de wrongel te nat blijft.

De hoeveelheid kalk, welke in de kaasmassa zal voorkomen, is geheel afhankelijk van de in de melk aanwezige onoplosbare kalkzouten; elke invloed dus, welke zijn werking doet gevoelen op de afscheiding van die zouten in den uier, zal influenceeren op het kalkgehalte der kaas. Die invloeden kunnen van zeer verschillende aard zijn, bijv. de door psychische en physiologische werkingen teweeggebrachte en de door de individueele eigenschappen van de koe veroorzaakte.

Dat het kalkgehalte der melk van verschillende koeien tamelijk veel uiteenloopt, bewijzen de volgende cijfers, verkregen van eenige koeien der Proefzuivelboerderij,

Nummer der koe.	Ca O gehalte per 50 c.c. melk.	Stikstofgehalte per 10 c.c. melk in cc. $\frac{1}{10}$ normaal.	Berekende hoeveelheid Ca O per 100 c.c. $\frac{1}{10}$ n. stikstof.
1	0,078 gr.	31,6	0,0494 gr.
2	0,077 "	34,9	0,0440 "
3	0,073 "	29,4	0,0497 "
5	0,091 "	36,7	0,0406 "
6	0,083 "	36,8	0,0451 "
7	0,070 "	33,7	0,0415 "
8	0,078 "	32,8	0,0476 "
9	0,075 "	33,7	0,0445 "
11	0,079 "	38,4	0,0411 "
12	0,073 "	36,0	0,0433 "
13	0,069 "	32,9	0,0419 "
16	0,080 "	36,2	0,0442 "
18	0,091 "	37,2	0,0489 "
20	0,072 "	28,0	0,0514 "
24	0,068 "	32,1	0,0424 "
25	0,089 "	39,0	0,0456 "
26	0,075 "	32,5	0,0462 "
30	0,069 "	31,1	0,0444 "
32	0,070 "	33,1	0,0423 "

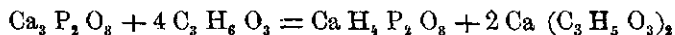
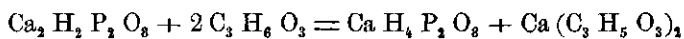
waaruit blijkt dat het kalkgehalte, voor zoover het deze koeien betreft, zich beweegt tusschen 51,4 en 41,1 mgr. Ca O per 100 cc.  $\frac{1}{10}$  n. stikstof. Wordt het stikstofgehalte buiten beschouwing gelaten en alleen het kalkgehalte als zoodanig in aanmerking genomen, dan schommelt dit tusschen 0,136 en 0,182 gr. per 100 cc. melk.

Al deze cijfers hebben betrekking op het totaal-gehalte; met het

oog op het neutraliseeren van het zuur komen echter alleen in aanmerking de onoplosbare kalkzouten en dat daarvan de percentages anders zijn ligt voor de hand, als men slechts wil bedenken, dat een niet onbelangrijk gedeelte (ongeveer  $\frac{1}{4}$ , tot  $\frac{2}{7}$ ) in opgelosten toestand voorkomt.

Is hierboven alleen sprake van de hoeveelheid onopgeloste kalkzouten, dan moet echter niet uit het oog verloren worden dat ook de vorm, waarin deze voorkomen, van beteekenis is.

Zooals reeds medegedeeld werd, is het vermogen zuur te binden voor de verschillende kalkzouten niet hetzelfde; zoo levert



Ca caseïnaat of paracaseïnaat +  $2 \text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_3 =$  caseïne of paraseïne +  $\text{Ca} (\text{C}_3 \text{H}_5 \text{O}_3)_2$ , waaruit blijkt, dat het calcium in den vorm van biphosphaat slechts voor  $\frac{1}{2}$  beschikbaar is als neutralisatiemiddel voor melkzuur, terwijl dit voor calcium-triphosphaat  $\frac{2}{3}$  bedraagt en als calcium-paracaseïnaat alle kalk daartoe gebruikt kan worden.

Hieruit volgt dat verschillende melken, met geheel hetzelfde Ca-O-gehalte, nog niet eenzelfde neutralisatie-vermogen behoeven te hebben; dit hangt daarvan af of de hoeveelheden calciumcaseïnaat of triphosphaat en biphosphaat welke voorkomen, gelijk of verschillend zijn. Alleen wanneer voor die melken ook die factoren overeenkomen, is het neutralisatie-vermogen even groot.

Om den invloed van de kalk op het „kort” worden aan te toonen, kunnen de onderstaande proeven dienen.

30 September 1908 Gemaakt de volgende kazen:

1 kaas gemerkt P uit 23 K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk weinig Ca O bevat.

1 kaas gemerkt C uit 23 K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk meer Ca O bevat.

Op 26 November 1908 is P kort op de doorsnede, C daarentegen goed.

7 October 1908. Gemaakt de volgende kazen:

1 kaas gemerkt C uit 23 K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk weinig Ca O bevat;

1 kaas gemerkt P uit 23 K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk meer Ca O bevat.

Op 26 November 1908 is C kort op de doorsnede, P daarentegen goed.

21 October 1908. Gemaakt de volgende kazen:

1 kaas gemerkt L uit  $21\frac{1}{2}$  K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk weinig Ca O bevat.

1 kaas gemerkt K uit  $20\frac{1}{2}$  K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk meer Ca O bevat.

Op 26 November 1908 is L kort op de doorsnede, K daarentegen goed.

28 October 1908. Gemaakt de volgende kazen:



1 kaas gemerkt K uit 20%, K.G. melk, afkomstig van 4 koeien. waarvan de melk weinig Ca O bevat;

1 kaas gemerkt L uit 22 K.G. melk, afkomstig van 4 koeien, waarvan de melk meer Ca O bevat.

Op 26 November 1908 is K kort op de doorsnede, L daarentegen goed.

De gebruikte melk was altijd morgenmelk, terwijl ze geleverd werd door dezelfde twee groepen koeien, van 4 stuks ieder.

Bij het verkazen werd zoogenaamde reïncultuur gebruikt in eene hoeveelheid van 30 c. voor elke kaas en geschiedde de bewerking geheel op de gewone wijze. Door zeer droge bewerking zoude het melksuikergehalte, zooals van zelf spreekt, tot een minimum kunnen beperkt zijn geworden, daardoor minder zuur dus zijn geproduceerd en het „kort” zooveel mogelijk voorkomen, doch dan ontstaat een zeer taaie kaas zooals gebleken is.

Dat de invloed der bewerking alleen gelegen is in de meer of mindere hoeveelheid wei of met andere woorden de melksuiker, welke in de kaasmassa achterblijft en niet in de behandeling als zoodanig, kan blijken uit de volgende proef.

Aan gewone melk wordt zooveel melksuiker toegevoegd, dat het gehalte daaraan niet ongeveer 5 pCt. doch 1 pCt. meer bedraagt. Wanneer uit dergelijke melk kaas wordt gemaakt op de gewone wijze, dan zal, ook al is de bewerking goed, er toch meer zuur ontstaan dan onder normale omstandigheden, omdat de aanwezige melksuiker kunstmatig is vermeerderd. Daardoor moet meer zuur gebonden worden door de kalkzouten en paracaseïne; de eerste, daartoe niet voldoende in staat zijnde, neemt het paracaseïne zooveel op, dat het bilactaat ontstaat, met andere woorden het „kort” optreedt. Een tweetal keeren dat deze proef werd uitgevoerd was het dan ook een „korte” kaas.

Wat de zuurvorming gedurende het persen betreft, ook deze kan van invloed zijn. Het is een bekend feit, dat van het uitdruijpende persvocht de zuurgraad achtereenvolgens snel toeneemt. Zoo werden bijv. bij een daaromtrent genomen proef de volgende cijfers verkregen :

Tijdstip der monstername.	Duur van het persen.	Hoeveelheid.	Aantal gebruikte c.c. loog.
9,40	0 uur 10 min.	10 c.c.	1,5 c.c.
10,30	1 „	10 „	2,0 „
11,—	1 „ 30 „	10 „	2,4 „
12,—	2 „ 30 „	10 „	3,2 „
1,15	3 „ 45 „	10 „	4,3 „

Met deze zuurvorming gaat, zooals van zelf spreekt, eene oplossing van kalkzouten gepaard en waar snel melkzuurvormende bacteriën in een zekeren tijd meer van de melksuiker der uitdruipende wei omzetten, dus meer zuur doen ontstaan dan de langzamere, zoo zal de hoeveelheid kalk, welke gedurende het persen in oplossing komt, voor de eerste meer bedragen dan voor de laatste.

Ook kan voor de ongelijkmatige verdeling van het vocht in de kaas een aanleiding zijn tot plaatselijk optreden van „kort” en het is waarschijnlijk deze factor, welke mede de oorzaak is van het verschijnsel dat hiervoren besproken is, te weten: het optreden van witte of korte plekken in de kaasmassa.

Dat het vochtgehalte in de kaas dadelijk na het persen niet op alle plaatsen hetzelfde is leeren de volgende cijfers:

	Bovenrand	Inwendig	Benedenrand
1e kaas	48,6 pCt.	45,6 pCt.	50,0 pCt.
2e kaas	50,1 „	45,1 „	47,0 „
3e kaas	49,0 „	44,3 „	46,6 „

De bovenrand is het gedeelte waarop de volger rust, de benedenrand dat, wat den bodem van den kaaskop raakt.

Uit de getallen blijkt, dat de percentages uiteenloopen voor elke kaas, en zelfs tot ongeveer 5 pCt. toe.

Op de plekken met een hoog vochtgehalte bevindt zich dus meer wei of met andere woorden meer melksuiker, maar bovendien minder kalkzouten. Er ontstaat dus daar meer zuur tegenover minder kalk, dan in de andere gedeelten, waardoor bij een onvoldoend kalkgehalte der melk plaatselijk vorming van paracaseïnebilactaat kan plaats hebben en dus het „kort” optreden.

De conclusiën welke te trekken zijn kunnen in de volgende woorden worden saamgevat:

- 1°. Het „kort” in de kaas wordt veroorzaakt door de vorming van paracaseïnebilactaat.
- 2°. Het ontstaan van dit paracaseïnebilactaat wordt in de hand gewerkt, doordat een onvoldoende hoeveelheid kalk als neutralisatiemiddel voor het melkzuur aanwezig is.
- 3°. Melk met een laag kalkgehalte heeft een praedispositie om bij het verkazen „korte” kaas te leveren.

### **Ueber den Käsefehler „kort” (kurz).**

#### *Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen.*

In Hartkäsen verschwindet der Milchzucker meistens nach wenigen Tagen vollständig durch die Tätigkeit der Milchsäurebakterien welche in der Milch gewöhnlich nur ein Zehntel des Milchzuckers umsetzen. Dieser Unterschied erklärt sich durch die Anwesenheit grösserer Mengen neutralisirender Körper im Käse, den Vorrat Milchzucker

gegenüber, indem sie die Stoffe, welche eine Autointoxication bei der Milchsäuregährung hervorrufen konnten, an erster Stelle die Milchsäure, durch Bindung unschädlich machen. Diese Aufhebung der Hemmungsursache für die Milchsäuregährung findet im Käse hauptsächlich statt durch das Calciumcaseinat, die Calciumphosphate und das freie Casein.

Das Calciumcaseinat liefert erstens neutrales milchsäures Calcium und zwar sauer aber in Wasser unlösliches Casein. Die Phosphate dagegen bilden mit Milchsäure ausser milchsäurem Calcium, das sauer reagirende Monocalciumphosphat. Weil das Trikaliumphosphat eine bedeutend grössere Menge Milchsäure neutralisiren kann als das Bicalciumphosphat (Verhältniss 272: 155) so war es von Interesse den Gehalt dieser beiden Salze in der Milch zu bestimmen. Dazu wurde die verschiedene Löslichkeit in Citronensäurem Ammoniak verwendet. In der für die Bestimmung der Citratlöslichkeit der Phosphate benutzten Flüssigkeit sind pro 100 c. c. nur 0,024 gr. Triphosphat löslich. Es zeigte sich weiter, dass in präparirtem Käsestoff nach dieser Untersuchungsmethode vorkommen auf je 111 mgr. Ca O als Biphosphat, 25 mgr. Ca O als Calciumcaseinat und höchstens 24 mgr. Triphosphat; in einem anderen Falle fanden sich auf 86 mgr. Biphosphat., 26,5 mgr. Ca O als Calciumcaseinat und 24 mgr. Triphosphat. Während die Milch etwa die fünfzehnfache Menge Milchzucker enthält, welche durch die Kalksalze gebunden werden kann, liegen diese Verhältnisse im Käse ganz anders. Da steht gegenüber dem  $2\frac{1}{3}$  % Milchzucker ein sehr grosses Quantum Kalksalze und deshalb wurde bestimmt inwiefern das Calcium im Edamer Käse den Milchzucker bindet. Dazu wurde in zwei Käsen die Zunahme des löslichen Kalkgehaltes bestimmt und dabei Rechnung getragen mit der Vermehrung des löslichen Phosphorsäuregehaltes. Im Käse I waren von 55,9 gr. Milchsäure 40,4 gr. gebunden an Calcium und in einem zweiten Käse fanden wir 34,3 gr. an Calcium gebundene Milchsäure auf 57,3 gr. totale Milchsäure.

Es fragt sich jetzt welcher Teil der nicht an Calcium gebundenen Milchsäure an Käsestoff gebunden ist, wie nach der Auffassung L. L. v. SLYKE und E. B. HART möglich wäre, oder ob vielleicht ein bedeutender Teil im freien Zustande auftritt. Zur Bestimmung der freien Milchsäure diente eine Extraction der Käsemassa mit Ether. So enthielt ein Käse 36,74 gram an Calcium gebundene Milchsäure, 1,91 gr. freie Milchsäure und 58,24 gr. totale Milchsäure; folglich waren an Käsestoff gebunden 19,59 gr. d. i. etwa  $\frac{1}{3}$  der totalen Säure.

Nach der Meinung von v. SLYKE und HART giebt es zwei Formen der Bindung zwischen Paracasein und Milchsäure n. l. Paracaseinmonolactat und -bilactat; das erste ist löslich in 5 % NaCl, das zweite dagegen nicht. Die Entstehung dieser beiden Formen im Käse wird bedingt durch die Verhältnisse zwischen der Paracasein-

masse und die Menge nicht an Calcium gebundene Milchsäure, denn wie auch die Untersuchungen von v. DAM lehren, ist der Gehalt freier Milchsäure im Käse immer sehr gering. Da jetzt der Kochsalzgehalt der Flüssigkeit im Käse etwa 5 % beträgt, wird ein Käse mit Paracaseinmonolactat geschmeidig sein während bei Anwesenheit grösserer Mengen Bilactat eine kreibige „korte“ Structur entsteht, der Unlöslichkeit im Käsemolken wegen.

Gezeigt wird dann dass die Löslichkeit der Eiweisskörper in 5 % Na Cl bei verschiedenen Käsen thatsächlich grosse Differenzen aufweist und dass diese in enger Beziehung stehen zu dem Fehler „Kurz“. Durchschnittlich enthielten die „korte“ Käsen die zehnfache Menge Bilactat der normalen Käsen. Die starke Bilactatbildung beruht in vielen Fällen auf einem niedrigen Calciumgehalte des Käses. Bestimmt man den löslichen Kalkgehalt in kurzen und geschmeidigen Käsen desselben Ursprungs oder im geschmeidigen Inneren und übereinstimmenden kurzen Rinde, eine andere Form des Kurzes, so zeigt sich dieser Gehalt ziemlich constant und liegt der Unterschied in Kalkgehalte der normalen und kurzen Käsemasse also an erster Stelle an einem Manco an unlösliche Kalkverbindungen. Eine Erscheinung, welche viel Aehnlichkeit mit dem Fehler Kurz zeigt, ist das Auftreten weisser Flecken in Edamer Käse. In dem übrigens geschmeidigen Käse trifft man mehr oder weniger bröckliche kreibige Partien an, welche gleichfalls einem niedrigen Kalkgehalt aufweisen.

Diese Tatsachen deuten auf die Wichtigkeit der Frage, welche Factoren beeinflussen die Menge der Milchsäure und des Kalkes im Käse. Was der Milchsäure anbelangt, diese wird aus Milchzucker gebildet und weil der Milchzuckergehalt in Mischmilch ziemlich constant ist so bedingt die Menge der Molken welche im Käse zurückbleibt fast ausschliesslich die Quantität der producirten Milchsäure. Durch die Bearbeitung des Bruches regulirt man den Molkengehalt, aber auch die offenbar verschiedene Fähigkeit des Käsestoffes, das Wasser absorbiren zu können, spielt hier eine Rolle.

Der Kalkgehalt des Käses wird vollständig bedingt durch den Gehalt der Milch an unlöslichen Kalkverbindungen; jede Aenderung in der Secretion dieser Substanz durch irgend welche Ursache, spiegelt sich im Käse ab. Gezeigt wird, dass der Calciumgehalt in der Milch verschiedener Kühen grosse Differenzen aufweist, auch wenn man den Kalk auf den Stickstoffgehalte also auf den Milcheiweiss bezieht. Nicht nur der Kalkgehalt ist verschieden sondern auch das Verhältniss zwischen den löslichen und unlöslichen Calciumverbindungen zeigt Unterschiede welche sehr bedeutend sein können, weil  $\frac{1}{4}$  —  $\frac{2}{7}$  des Calciums in gelöstem Zustande vorkommt. Uebrigens übt auch das Verhältniss der drei wichtigsten nicht löslichen Kalkverbindungen Einfluss auf die Fähigkeit des Bruches Milchsäure an

Kalk zu binden, weil ja sämtliches Calcium der Caseinverbindungen zur Verfügung steht, bei Triphosphat aber  $\frac{2}{3}$  und bei Biphosphat sogar nur die Hälfte, sodass zwei Milchproben mit demselben Kalkgehalte deswegen nicht dieselbe Säure-bindungsfähigkeit zu besitzen brauchen.

Die Bedeutung der Kalksalze für den Fehler „Kurz“ wurde in verschiedenen Versuchen nachgewiesen indem dazu Käse bereitet wurde aus Milch stammend von 4 Kühen deren Milch wenig Ca O enthielt; als Kontrolle diente ein Käse aus Milch mit normalem Calciumgehalte. Bei der gebräuchlichen Bereitungsweise lieferte die kalkarme Milch kurze Käse. Versuchte man den Fehler hervorzurufen durch sehr trockne Bearbeitung des Bruches, sodass nur wenig Milchzucker zurückblieb, so erhielt man zwar kein kurzer Käse, aber der Teig wurde zähe. Erhöht man den Milchzuckergehalt der Milch künstlich durch Milchzuckerzusatz z. B. auf 6  $\frac{0}{10}$  so erhält man gleichfalls kurzen Käse, was darauf hinweist, dass bei schlechter Bearbeitung die Ursache des „Kurzes“ ausschliesslich in der hohen Milchzuckergehalt des frischen Käses liegt.

Schliesslich werden noch zwei Factors besprochen, welche Einfluss üben können auf der Bilactatbildung im Käse; erstens die Zunahme der Säureproduction unter der Presse. Je schneller dieses Process stattfindet umso höher ist der Säuregrad des austretenden Presssaftes und um so mehr Kalk kann noch durch diese Milchsäure dem Käse entzogen werden. Der Zuwachs der Säuregrad im Presssaft ist nämlich unter Umstände sehr bedeutend z. B. von 1,3—4,3 c.c.  $\frac{1}{10}$  n. pro 10 c.M<sup>3</sup>. Molken. Eine andere Factor für die Bilactatbilanz im Käse bildet die ungleichmässige Verteilung der Molken in dem jungen Käse.

Der Wassergehalt im Inneren des frischen Käses ist immer niedriger als unter der Rinde und folglich ist auch der Milchzuckergehalt in ähnlicher Weise verschieden. Bei ungleichmässiger Bearbeitung des Bruches trifft man an einzelnen Stellen einen höheren Molkengehalt wie übrigens im Käse. An diesen Stellen giebt es eine Ueberproduction von Milchsäure und also viel Bilactat.

Die Schlussfolgerungen sind also:

- 1°. Das „kort“ (Kurz) im Käse entsteht durch Paracasein-bilactatbildung.
  - 2°. Die Bildung des Paracasein-bilactats wird gefördert durch eine ungenügende Menge Calcium als Neutralisationsmittel für Milchsäure.
  - 3°. Milch mit einem niedrigen Kalkgehalte hat eine Praedisposition zur Lieferung „kurzer“ Käsen.
-