T. J. Geurts

Laboratorium voor Zuiveltechnologie en Melkkunde,
Landbouwhogeschool, Wageningen

Diffusie van zout en water bij het zouten van kaas

with a summary
Diffusion of salt and water during brining of cheese

Centrum voor landbouwpublikaties en landbouwdocumentatie

Wageningen - 1972

2062280

De auteur promoveerde 27 oktober 1972 aan de Landbouwhogeschool te Wageningen op een gelijkluidend proefschrift tot doctor in de landbouwwetenschappen.

ISBN 90 220 0399 X

© Centrum voor Landbouwpublikaties en Landbouwdocumentatie, Wageningen, 1972.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, fotocopie, microfilm of op welke andere wijze ook, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

No part of this book may be reproduced or published in any form, by print, photoprint, microfilm or any other means without written permission from the publishers.

Abstract

Geurts, T. J. (1972) Diffusie van zout en water bij het zouten van kaas. (Diffusion of salt and water during brining of cheese.) Versl. landbouwk. Onderz. (Agric. Res. Rep.) 777, ISBN 90 220 0399 X. (vii) + 127 p., 16 tbs., 38 figs, 95 refs, Eng. and Dutch summaries.
Also: Doctoral thesis, Wageningen.

In experiments on the brining of cheese, displacement of salt in cheese could be adequately described by a diffusion process. A simple model on the structure of the cheese matrix (fat globules and protein), allowing for friction and labyrinth effects, explained the lower value for the pseudo diffusion coefficient (D^*) of sodium chloride in the moisture, than the true diffusion coefficient in pure water.

The transport ratio of water to salt was usually constant within one cheese. It was always more than one, presumably because of the difference in friction of the components. With the values obtained for D^* and moisture loss, total salt uptake by cheese could be calculated.

With calcium-free brine, moisture in cheese locally increased and a soft rind developed; with brine containing calcium chloride, the rind was firm and its moisture content low. Preliminary experiments on swelling are described.

Not all the water in cheese is active in salting. For salt, there was less non-solvent water than for lactose. A possible explanation is discussed.

Inhoud

1 Inleiding 1

2 Literatuur 3

3 Uitvoering van de experimenten 6
3.1 De voor de proeven gebruikte kaas 6
3.1.1 De bereiding 6
3.1.2 De kaas tijdens en na het omlopen 7
3.1.3 Invloed van de duur van het omlopen op het pekelproces 8
3.1.4 Invloed van gaatjes in het zuivel 9
3.2 De uitvoering van de pekelproeven 9
3.3 Proeven over 'gebonden water' in kaas 12
3.4 Het meten van de zwellingstoestand van kaas 14
3.5 Bepaling van de 'stevigheid' van gepekelde kaas 14
3.6 Bepaling van de gehalten 15

4 Het 'gebonden water' in kaas 21
4.1 Inleiding 21
4.2 Definities voor gebonden water 21
4.3 Zout-niet-oplossend water 22
4.4 Suiker-niet-oplossend water 22
4.5 Resultaten van proeven met modelkaas 24
4.6 Discussie 30
4.6.1 Zout- en suiker-niet-oplossend water 30
4.6.2 De zoutconcentratie van het kaasvocht 32
4.6.3 De betekenis van het indicator-niet-oplossend water voor de diffusie 33

5 De verandering van de toestand van het buitenste laagje van de kaas tijdens het pekelen 34
5.1 Inleiding 34
5.2 Het opzetten van een modelpekelproef 34
5.3 Literatuur over zwelling van kaas 37
5.4 Proeven over de veranderingen van de zwellingstoestand van kaas 38
5.4.1 Verandering van de zwellingstoestand bij behandeling in een keukenzoutoplossing zonder calcium 39
5.4.2 Verandering van de zwellingstoestand bij aanwezigheid van calcium in de zoutoplossing 41

5.4.3 Het gehalte aan calcium en anorganisch fosfaat van gepekelde kaas 43
5.4.4 Opmerkingen 45
5.5 Conclusie en toepassing 47

6 Het binnendringen van het zout in kaas tijdens het pekelen. De pseudodiffusiecoëfficiënt (D*) 48
6.1 Het binnendringen van zout in kaas als een diffusieproces 48
6.2 Voorlopige constatering 52
6.3 De orde van grootte van de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (D^*) 52
6.4 De invloed van verschillende factoren op de waarde van D^* 58
6.4.1 Het vetgehalte 58
6.4.2 Het beginvochtgehalte van de kaas 63
6.4.3 De pH van de kaas 68
6.4.4 De temperatuur 68
6.4.5 De pekelsterkte 70

7 De invloed van het binnendringen van het zout op het vochtgehalte van de kaas 72
7.1 Inleiding 72
7.2 Het uittreden van het vocht 72
7.3 Het beeld van de pas gepekelde, doorgesneden kaas 81
7.4 De stevigheidsverschillen binnen een kaas, direct na het pekelen 85
7.5 Discussie 88
7.5.1 Verband tussen transport van zout en water 88
7.5.2 Veranderingen van de structuur ten gevolge van het zouten 91
7.5.3 Enige praktische aspecten 92

8 De door de kaas opgenomen hoeveelheid zout 96
8.1 Algemeen 96
8.2 De hoeveelheid zout, die tijdens het pekelen per cm^2 kaasoppervlak passeert 98
8.2.1 De grootte en de vorm van de kaas 102
8.2.2 Het beginvochtgehalte van de kaas 103
8.2.3 Het vetgehalte 104
8.2.4 De pH 104
8.2.5 De temperatuur 106
8.2.6 De pekelsterkte 107
8.3 Enkele berekeningen naar aanleiding van gegevens in de literatuur 107
8.4 Conclusie en toepassing 111

Samenvatting 112
Summary 119
Geraadpleegde literatuur 124

1 Inleiding

Het zouten is een essentiële handeling bij de bereiding van nagenoeg alle kaassoorten. Het zout draagt in directe zin bij tot de smaak van de kaas; het heeft invloed op de consistentie, op de rijping, etc.; het bepaalt voor een belangrijk deel het type van de kaas.

De werkwijzen die algemeen bij het zouten worden toegepast kunnen worden gerangschikt in de volgende drie groepen.

1. Het zout wordt door de 'droge', gemalen wrongel gemengd, zoals bijvoorbeeld bij de bereiding van Cheddarkaas.
2. De kaas wordt na het persen met zout ingewreven, zoals vroeger bij de Edammerkaas gebeurde.
3. De kaas wordt in een geconcentreerde oplossing van keukenzout ondergedompeld tot hij de gewenste hoeveelheid zout heeft opgenomen (pekelen). Dit wordt bijvoorbeeld toegepast bij de Nederlandse kaassoorten.

Ook worden wel combinaties van verschillende werkwijzen gebruikt. Grote Edammerkazen bijvoorbeeld worden bij het vormen bedeeld met een beetje zout en na het persen nog gepekeld; Goudse en ook Edammerkazen worden wel gepekeld door ze in pekel te laten drijven en er een beetje zout op te strooien. Emmentalerkaas wordt gepekeld en daarna met zout ingewreven.

In ons land is het zouten van kaas door middel van pekelen al eeuwen lang bekend.

Het zoutgehalte van kaas kan sterk variëren. Tussen kazen, afkomstig van verschillende bedrijven, komen grote verschillen in het zoutgehalte voor en ook tussen kazen van één bedrijf, tussen kazen uit één bak, ja zelfs binnen één kaas. Voor het zoutgehalte van Goudse consumptiekaas werd in 1948 door Mulder opgegeven 1,9 à 2,7 %; dit is berekend op het vocht 4,8 à 6,0 %, en voor het zoutgehalte van Edammerkaas 2,0 à 3,4 %, of berekend op het vocht 4,0 à 8,6 %. Ook in andere landen vertonen kazen van een soort grote verschillen in zoutgehalte. Mair-Waldburg (1963) bijvoorbeeld vermeldt hierover enige gegevens voor volvette Camembert. Bij de dagproduktie van een fabriek was het laagste en het hoogste zoutgehalte van de kaas resp. 1,3 en 3,3 %.

Deze verschillen zijn soms ongewild ontstaan, maar ze zijn ook wel opzettelijk veroorzaakt. Een Edammerkaas kan men bijvoorbeeld betere 'standing up' eigenschappen geven door hem een beetje extra te zouten. De ene mens houdt van zoute kaas, de andere niet. Sommigen prefereren variatie.

Het zouten van kaas berust nog geheel op ervaring; een fundamentele kennis

is er eigenlijk nog niet. Bij dit zoutingsproces zijn vele variaties mogelijk en deze komen in de praktijk ook voor. Nu is het zo dat er in de literatuur ettelijke empirische proeven beschreven zijn, maar deze hebben veelal betrekking op tamelijk willekeurige waarnemingen. Men lette bijvoorbeeld wel op de invloed van het vochtgehalte van de kaas, maar niet op de temperatuur; of men bestudeerde de invloed van het vetgehalte, maar verwaarloosde het vochtgehalte, de zuurheidsgraad, etc. Zo komt het dat gegevens die als materiaal kunnen dienen voor een meer fundamenteel onderzoek nagenoeg geheel ontbreken. Daarom werden bij dit onderzoek modelpekelproeven uitgevoerd onder voor het doel zo geschikt mogelijke omstandigheden.

In de eerste plaats werd nagegaan of het zoutingsproces als een diffusieproces kan worden beschreven. Ook werd de invloed van diverse procesvariabelen nader bekeken. Al spoedig bleek het noodzakelijk te zijn om ook aandacht te besteden aan het gedrag van het oppervlak van de kaas dat met de pekel in aanraking is. Tenslotte werd nog nagegaan in hoeverre het mogelijk zou zijn om voor alle mogelijke omstandigheden met behulp van het verworven theoretische inzicht te berekenen hoeveel zout door de kaas wordt opgenomen.

Dit onderzoek is dus bedoeld als een eerste bijdrage tot een beter theoretisch inzicht in het pekelproces. Bedenkende dat in ons land alle kaas door middel van pekelen wordt gezouten, is zo'n inzicht onmisbaar bij het oplossen van de vele vragen die zich voordoen bij het ontwerpen van kaasfabrieken, voor het berekenen van afmetingen en vorm van pekelbakken, en voor hun toerusting. Ook bij het opstellen van een arbeidsrooster kan inzicht in het pekelproces niet worden gemist. De 5-daagse werkweek bijvoorbeeld geeft dikwijls aanleiding tot de wens om het zouten 7 dagen te kunnen laten duren in plaats van 3 à 4 dagen. Anderzijds wordt weer gezocht naar de meest snelle manier van pekelen.

2 Literatuur

Het aantal publikaties dat direct over het zouten van kaas handelt, loopt in de honderden. Men is bij de onderzoekingen echter veelal niet verder gekomen dan tot het doen van een aantal vrij willekeurige waarnemingen.

De aanleiding tot het doen van deze empirische waarnemingen was zeer verscheiden. Soms wilde men de werkwijze beter leren kennen om elke kaas uit een charge de gewenste hoeveelheid zout te laten opnemen. In andere gevallen ving men de studie aan in verband met de opbrengst, met het oog op het voorkomen van gebreken, b.v. kleffe korst of witte rand, met het oog op de remmende werking van zout op de bacteriegroei, enz.

Dikwijls werd slechts één van de factoren, die bij het opnemen van zout een rol spelen, bekeken en bleven andere factoren geheel ongenoemd. Zo werd veelal geen of nauwelijks enige aandacht geschonken aan het opzetten van betrouwbare parallelproeven. In de overgrote meerderheid der gevallen werden bovendien de omstandigheden waaronder de proeven werden genomen zeer onvolledig vermeld. Bijvoorbeeld werd veelal niet opgegeven of de kaas geheel in de pekel was ondergedompeld, of de kazen hierin goed vrij van elkaar lagen, of de pekel voldoende in beweging gehouden werd, enz. Ook werd in het algemeen niet vermeld of de gehele kaas bij de proef geanalyseerd werd of slechts een gedeelte, en ook niet hoe het monster genomen werd.

Algemeen wordt het transport van het zout in de kaas diffusie genoemd. Er werd echter nooit duidelijk aangetoond of de verplaatsing van het zout werkelijk met diffusiewetten beschreven kan worden. En er werd in feite ook nooit een berekening over het opnemen van zout opgezet, uitgaande van bekende diffusievergelijkingen. Wat voor het zout geldt, geldt in nog sterkere mate voor het vocht. Inzicht in het mechanisme van de vochtuittreding ontbreekt te enen male, al wordt allerwegen gesproken over osmose. Toch is dit aspect van het grootste belang: tijdens het pekelen neemt het gewicht van de kaas doorgaans belangrijk af, soms wel 8 % of nog meer.

Er is wel fundamenteel onderzoek uitgevoerd over transport van zout in gelen (zie b.v. Geddes & Pontius, 1960, p. 987). Dit heeft echter uitsluitend betrekking op weinig geconcentreerde gelen en oplossingen. Een onderzoek dat op kaas zou kunnen worden geprojecteerd, waarbij zout uit een zeer geconcentreerde pekel in een hoog geconcentreerd eiwitgel diffundeert en waarbij tegelijkertijd transport van water uit het gel naar de zoutoplossing plaats vindt, is klaarblijkelijk nooit verricht.

Er zijn wel pogingen gedaan om op grond van empirische gegevens formules op te stellen die in de praktijk gebruikt zouden kunnen worden om de voor de kaas vereiste pekelduur te berekenen. Bij het opstellen van deze formules werd in het algemeen geen aandacht besteed aan het feit dat het opnemen van zout gepaard gaat met het uittreden van kaasvocht.

Jakubowski & Reps (1964) stelden voor Tilsiterkaas een verband vast tussen het zoutgehalte van de kaas na 3 maanden rijpen en een z.g. 'Salz-Durchlässigkeits-Koeffizient', een functie van het relatieve oppervlak van de kaas, van het vochtgehalte van het randgedeelte direct na het omlopen en van het verschil in vochtgehalte van dit deel en dat van het midden. Zij vonden eveneens een verband tussen dit zoutgehalte en de pekelduur. Naar aanleiding hiervan leidden zij een vergelijking af met behulp waarvan de pekelduur van deze kaassoort tot op 3 uur nauwkeurig kon worden berekend. Andere, eveneens empirische formules werden gegeven door Jakubowski (1968). Weer geheel anders opgezette berekeningen werden uitgevoerd voor Kachkavalkaas door Vujucic (1963), naar aanleiding van bepalingen van de pekelsterkte, van het relatieve oppervlak van de kaas, van het beginvochtgehalte, en van het zoutgehalte van de gehele kaas na diverse pekeltijden. Hij vermeldde dat de pekelduur met behulp van de opgestelde formule betrekkelijk nauwkeurig kon worden berekend. Naar aanleiding van zijn proefresultaten werden eveneens berekeningen uitgevoerd door Zonji (1969).

In enkele gevallen werd de kaas in de loop van het zoutingsproces in stukken, evenwijdig aan het kaasoppervlak, verdeeld, welke vervolgens geanalyseerd werden. Door Keestra (1931) werd het zoutgehalte van het vocht bepaald van ongezouten en van 3 dagen gepekelde Edammerkaas. In het randgedeelte van de kaas was de zoutconcentratie na het pekelen sterk toegenomen, in het middengedeelte was ze niet of nauwelijks veranderd. Dat was ook al waargenomen door Boekhout (1904) en door Ott de Vries (1919). Zij verdeelden Edammerkaas in drie even zware stukken, concentrisch met de korst. Van elke portie kaas werd het vochtgehalte en het gehalte aan chloride bepaald. Op deze wijze werd de verdeling van het zout en van het vocht bestudeerd direct na het pekelen en ook tijdens de rijping. Er verliepen enige weken voordat het zout enigszins regelmatig verspreid was. Voor Goudse kaas van 4 kg met een zoutgehalte van 2 à 3 % duurt dit tenminste 8 weken (Morris, 1961; Julskjær, 1966), evenals voor Brickkaas (Byers & Price, 1937), en voor Limburger 7 tot 10 dagen (Kelly & Marquardt, 1939; Mrozek, 1927).

Koestler (1932; 1934) sneed repen uit Emmentalerkaas vanaf de ene platte zijde tot de andere en verdeelde deze in stukjes van 5 à 10 mm. In de jonge kaas waren zout en vocht zeer onregelmatig verdeeld.

De verdeling van zout en vocht in Cheddarkaas werd onder meer bestudeerd door Hoecker & Hammer (1944). In de 3 dagen oude kaas waren de verschillen in zoutgehalte gewoonlijk vrij gering. McDowall & Whelan (1933) pekelden een ongezouten Cheddarkaas 5 dagen lang in een oplossing met 5 % NaCl. De buitenkant van de kaas werd hierbij week. In een andere proef werden een

ongezouten en een gezouten kaashelft tegen elkaar aan gelegd en langdurig geperst. Na een bewaarduur van een half jaar was het zout nog geenszins regelmatig door de gehele kaas verspreid. McDowall & Dolby (1936) bestrooiden een plak wrongel met zout en sneden hiervan na enige tijd sneetjes af met een dikte van 0,5 mm evenwijdig aan het gezouten oppervlak. Zij constateerden dat het zout na een uur wachten 3 à 4 mm diep in de kaas was doorgedrongen.

Futschik (1953) werkte met kubusvormige Tilsiterkaas, met een ribbe van 13 cm. Hij verdeelde deze in 7 delen zó, dat elke portie een hoeveelheid kaas bevatte die gemiddeld even ver van het oppervlak van de oorspronkelijke kubus verwijderd was. Een serie kazen werd gepekeld, terwijl een andere serie, uit dezelfde portie melk afkomstig, met droog zout behandeld werd. Het zouten werd in beide gevallen op een zodanige wijze uitgevoerd dat het zout- en het vochtgehalte van het eindprodukt ongeveer gelijk waren. Uit de analyseresultaten bleek dat er bij de twee behandelingswijzen nauwelijks enig verschil optrad ten aanzien van de verplaatsingssnelheden van water en zout.

In geen van de bovengenoemde onderzoekingen werden aan de hand van de verkregen analyseresultaten berekeningen uitgevoerd.

Koestler (1934) haalde uit meerdere dagen omgelopen, nog ongezouten Emmentalerkaas, blokjes van $3 \times 3 \times 8$ cm, bedekte de lange zijden met een zout-niet-doorlatende kunststof en hing ze vervolgens met het niet bedekte vlak naar beneden in keukenzoutoplossingen van bepaalde sterkte. Na het pekelen werd elke reep in segmenten verdeeld van ½ of 1 cm dik en hiervan werden het zout- en vochtgehalte bepaald. Ook in dit geval werden de gegevens niet wiskundig verwerkt.

Een soortgelijke werkwijze als door Koestler werd toegepast, werd ook gevolgd door Jakubowski (1968). Hij nam boorsels met een doorsnede van 2 cm^2 en een lengte van 10 cm uit Edammer- en Tilsiterkaas en bedekte deze, met uitzondering van de korst, met een laagje paraffine. Na 1 à 2 uur pekelen werden de boorsels nog enkele uren bewaard alvorens ze, loodrecht op de cilinderas, in plakken van 4 mm dikte verdeeld werden. Uit de analyseresultaten werd een z.g. 'Materiaalkonstante' ($cm^5/sec^{1/2}$) berekend, nl. uit het oppervlak van het grensvlak van kaas en pekel, het gewicht van het boorsel, het aantal grammen opgenomen zout, de door het zout afgelegde weg, de pekelduur en de daaropvolgende bewaarduur. Deze grootheid zou een goede maat zijn voor het vermogen van de kaas om zout uit de pekel op te nemen.

De gegevens, die de literatuur over het zouten van kaas verschaft, geven dus weinig inzicht. De praktische resultaten van de beschreven proeven moeten, algemeen gesproken, van beperkt belang worden geacht omdat ze alleen waarde hebben voor die omstandigheden waaronder de proeven werden uitgevoerd.

Voor zover dat van belang is, zal bij de diverse onderwerpen steeds de betreffende literatuur vermeld worden.

3 Uitvoering van de experimenten

3.1 De voor de proeven gebruikte kaas

3.1.1 De bereiding

De voor de pekelproeven te gebruiken kaas moest een volkomen gesloten, 'blind' zuivel hebben. Wanneer de kaas niet homogeen van samenstelling en structuur is, zullen gemakkelijk storingen in de processen kunnen optreden. Daarom werd aan de bereiding, die plaats vond in de kaasmakerij van het laboratorium, steeds de uiterste zorg besteed en werd getracht om de vorming van weiplekken, maakgaatjes, gistingsgaatjes, enz. te voorkomen.

In alle proeven werd gebruik gemaakt van een mengsel van 100 l avondmelk en 100 l verse morgenmelk. De avondmelk werd gedurende de nacht bewaard bij ca. 5° C. De volgende morgen werd de roomlaag afgeschept. Na het instellen van het gewenste vetgehalte voor de bereiding van volvette kaas werd de melk in de kaasbak gepasteuriseerd, waartoe ze ½ uur op een temperatuur van 63° C werd verhit. Na koelen tot de stremtemperatuur (ca. 31° C) werden per 100 l melk toegevoegd: 20 g KNO_3, 0,8 l zuursel (een niet-gasvormende Streptococcus cremoris stam) en 25 ml stremsel (1 : 12000). Er werd geen $CaCl_2$ gebruikt. De wrongel werd na 20 min stremmen gesneden gedurende 18 min. Daarna werd 25 % wei (50 l) afgeschept en weer evenveel water toegevoegd. De wrongel werd vervolgens 15 à 20 min geroerd bij een temperatuur van 33 à 34° C.

Bij elke handeling werd er op toegezien dat luchtinslag in de wei-wrongelmassa zoveel mogelijk werd voorkomen. Daarom ook kreeg de wrongel na de bewerking de gelegenheid om rustig te bezinken. Terwijl de wei voorlopig op de wrongel bleef staan, werd met behulp van een metalen band uit de wrongelmassa een stuk uitgesneden ter grootte van het kaasvat (Leids model; diameter inwendig 30 cm; hoogte 25 cm). Het vat, dat vooraf gesteriliseerd was, werd voorzichtig over het stuk wrongel geschoven. Na keren werd het geheel onder de wei vandaan gehaald en 1 à 2 uur met rust gelaten. Daarna werd de kaas gedoekt en vervolgens nog 6 uur lang geperst, waarbij de persdruk zeer geleidelijk werd opgevoerd. Na het doeken werd de kaas niet meer in het vat gekeerd. Doorgaans werd per portie melk één proefkaas van 6 à 7 kg gemaakt.

De volgende dag werd de kaas vanuit de kaasmakerij overgebracht in een ruimte met dezelfde temperatuur als die waarbij gepekeld zou worden. Pas 2 dagen later werd de kaas in de pekel gebracht (zie 3.1.3).

Kazen met verschillend vetgehalte Bij de bereiding van roomkaas, met 62 % vet in de droge stof, werd meer wei afgetapt (30 %) en meer water toegevoegd. De nawarmtemperatuur was 35° C en de bewerkingsduur 25 à 30 min.

De melk voor de bereiding van 10^+- en 20^+kaas werd voor een deel ontroomd door centrifugeren. Ze werd 30 min gestremd bij een temperatuur van 28° C en vervolgens 15 min gesneden. Er werd 5 % wei afgetapt, resp. 5 % water toegevoegd. De wrongel werd 25 à 30 min bewerkt bij een temperatuur van 27° C.

De pH van de verschillende typen kaas was na het omlopen ongeveer 5,0.

Volvette kaas met pH anders dan 5,0 Bij de bereiding van kaas met hoge pH werd 3 maal wei afgetapt en telkens weer water toegevoegd tot aan het oorspronkelijke volume. Het percentage afgetapte wei bedroeg steeds 50 à 60 %. Tijdens het verwijderen van de wei werd de wrongelmassa voorzichtig in beweging gehouden om kluitvorming te voorkomen. Na toevoeging van het waswater werd steeds 10 min geroerd bij een temperatuur van 28° C. De pH van de kaas na het omlopen was 5,6 à 5,7.

Aan de kaasmelk die bestemd was voor de bereiding van echt zure kaas werd vóór de pasteurisatie meestal lactose toegevoegd, b.v. 0,5 kg per 100 l melk. Voor het in strem zetten van de melk werd deze 1 à 2 uur voorgezuurd bij 30° C na toevoeging van 2 % zuursel. De stremduur bedroeg 15 min. Na 15 min snijden werd de wrongel nog 15 min bewerkt bij 32° C. Er werd geen wei afgetapt en geen water toegevoegd. De pH van de kaas was na het omlopen ca. 4,7.

Volvette kazen met verschillend vochtgehalte en pH ca. 5,0 Ook bij de bereiding van kaas met een laag vochtgehalte werd aan de melk 2 % zuursel toegevoegd, waarna iets voorgezuurd werd. De stremming vond plaats in 20 min bij een temperatuur van 28° C. De wrongel werd betrekkelijk fijn gesneden. Er werd 10 % wei afgetapt; er werd geen water toegevoegd. De wrongel werd vervolgens zo droog mogelijk afgewerkt door 70 min zeer intensief te roeren bij een temperatuur van 41,5° C. De kaas werd ca. 20 uur geperst.

Om kaas met een hoog vochtgehalte te maken werd na het snijden van de wrongel wei afgeschept tot een percentage van 30 % van de oorspronkelijke hoeveelheid melk en vervolgens werd een zelfde hoeveelheid water toegevoegd. Er werd 20 à 25 min geroerd bij een temperatuur van 29° C.

3.1.2 De kaas tijdens en na het omlopen

In een pas gevormde kaas kan het vocht zich vrij gemakkelijk bewegen. Het is duidelijk dat het kaasvocht zich zal verplaatsen in die richting waar de minste druk heerst. Dit kon op de volgende wijze worden gedemonstreerd. Een korte tijd geperste kaas werd opnieuw in een cilindervormig vat geplaatst, waarin in de opstaande kant een opening was aangebracht. Er werd hierbij enige druk op de kaas uitgeoefend. Tengevolge van de vloeiing van de kaasmassa vormt zich ter

plaatse een uitstulping. Bij kaas die juist uit de pers was gekomen, was het vochtgehalte van deze uitgestulpte massa duidelijk hoger (4 à 5 % vocht) dan dat van de kaas in het vat. Na een dag omlopen van de kaas kon een dergelijke verplaatsing van het vocht niet meer teweeggebracht worden.

Ook bij het bemonsteren van een pasgeperste kaas ging steeds vocht verloren. Deze waarnemingen maakten het ons vooralsnog onmogelijk om vast te stellen hoe de vochtverdeling in pas gemaakte kaas werkelijk is. Als de ongezouten kaas enige dagen oud is, wordt het vocht wèl goed vastgehouden. Van zulke kaas werd in vele gevallen de vochtverdeling bepaald op de in 3.2 beschreven wijze. Deze verdeling was in het algemeen gelijkmatig. Dit was ook het geval als de kaas, vanaf het moment dat deze gestopt werd, steeds op dezelfde zijde was blijven liggen, zonder te worden gekeerd. Er konden dus geen aanwijzingen verkregen worden die er op duiden dat het vocht van kaas, die onaangeroerd blijft liggen 'uitzakt'. In hoofdstuk 7 zal worden besproken dat het vochtgehalte van alle onderzochte kazen onveranderd blijft zolang er nog geen zout in dringt.

Na het omlopen zag het zuivel van kaas die bij kamertemperatuur (20° C) had gestaan in alle parallelproeven er op doorsnede grover uit dan het zuivel van de kaas die bij lagere temperatuur (12,5° C) was bewaard. Bij de eerstgenoemde kaas werd dikwijls waargenomen dat de wrongeldeeltjes plaatselijk slecht vergroeid waren; op het vers afgesneden snijvlak waren dan natte plekken te zien en na het pekelen was de witte zoutrand niet recht maar zeer onregelmatig van vorm en plaatselijk vooral wat dikker dan elders. Dit wijst erop dat het zout daar verder in de kaas was doorgedrongen. Het zuivel was er erg kort, bros en onsamenhangend.

3.1.3 Invloed van de duur van het omlopen op het pekelproces

Onregelmatigheden in de pas gepekelde kaas werden ook geconstateerd wanneer de kaas na een korte omlooptijd in de pekel met een temperatuur van 12,5° C was gebracht. Het is niet onmogelijk dat bij toepassing van korte omlooptijden (b.v. minder dan een dag) het pekelproces anders verloopt dan in hoofdstuk 6 t/m 8 zal worden beschreven. Misschien treden er in dat geval tegelijk met de diffusie ook andere transportverschijnselen, b.v. stroming, op. Er worden in de vakliteratuur enkele praktijkproeven vermeld, o.a. door Byers & Price (1937) en door Strand et al. (1966). Zij vergeleken een omlooptijd van 0 tot enkele uren met die van een dag. Omdat hierbij de omstandigheden in meer dan een opzicht van elkaar verschilden (temperatuur, pH, vochtgehalte van de kaas, etc.) moge worden volstaan met de opmerking dat het zoutgehalte en het vochtgehalte van de gepekelde kaas hoger waren naarmate de omlooptijd korter genomen werd. Langhus & Price (1941) lieten Brickkaas 1, 5 of 9 dagen omlopen. De kazen vertoonden een te verwaarlozen verschil in opgenomen hoeveelheid zout en uitgetreden hoeveelheid vocht.

Het is in de praktijk tegenwoordig algemeen de gewoonte de kaas slechts korte tijd te persen en hem spoedig daarna in de pekel te brengen. Hierbij zouden

allerlei, onbekende verschijnselen kunnen optreden. Een uitgebreider onderzoek over de invloed van de duur van het omlopen van de kaas op de zoutopneming lijkt wel gewenst.

3.1.4 Invloed van gaatjes in het zuivel

Aanwezigheid van gaatjes in de kaas zal storend kunnen werken op het pekelproces. Enkele keren werd uit één portie melk een dichte kaas bereid en een kaas met kleine maakgaatjes. Hiertoe werd de wrongel doorgewerkt, nadat de eerste kaas gestopt was en een groot deel van de wei was afgetapt. De pH na het omlopen was voor de kaas met gaatjes steeds iets hoger en het vochtgehalte was lager dan dat van de dichte kaas. Dit is een gevolg van vochtverlies, dat bij het doorwerken onvermijdelijk optreedt. Het beeld van de gepekelde, doorgesneden kaas met gaatjes vertoonde op het oog geen bepaalde afwijkingen. De uit de zoutgehalten berekende pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (D^*, zie hoofdstuk 6) was soms gemiddeld kleiner voor de kaas met gaatjes dan die voor de 'blinde' kaas, maar ook wel eens groter. Bijvoorbeeld werd bij volvette kaas, met een vochtgehalte van 36 % voor beide kazen, voor deze coëfficiënt een waarde berekend van 0,100 cm^2/dag voor de dichte kaas, en voor de kaas met kleine maakgaatjes 0,111 cm^2/dag.

3.2 De uitvoering der pekelproeven

Bereiding van de pekel Voor iedere proef werd ongeveer 70 liter pekel gemaakt. Hiertoe werd uitgegaan van keukenzout (z.g. kaaszout). Aan de oplossing werd zoveel $CaCl_2$ toegevoegd dat het Ca-gehalte van de zoutoplossing 0,55 % bedroeg. De pekels werden gebufferd met Na-acetaat-azijnzuur (0,05 *M*). In alle proeven werd de pH van de pekel ingesteld op die van de kaas met behulp van NaOH of azijnzuur. De temperatuur van de pekel werd voor de aanvang van de proef op de gewenste waarde gebracht (doorgaans 12 à 13° C). Tijdens de proef werd de pekel voortdurend gemengd door inleiden van lucht.

Het pekelen van de kaas Na het omlopen werd van een van de platte zijden van de kaas een gedeelte verwijderd met behulp van een dunne, gespannen draad. De kaas, die nu 5 à 6 kg woog, werd vervolgens, met deze van de korst bevrijde zijde naar beneden gekeerd, zeer voorzichtig plat in de pekel gelegd. Zodoende bleef de bovenzijde droog en kwam niet met pekel in aanraking.

Bemonstering Voor het bemonsteren van de kaas werd gebruik gemaakt van een cilindervormige boor van messing met een binnendiameter van 20 mm en een wanddikte van ca. 0,3 mm. Er werd voor gezorgd dat de boor steeds goed gescherpt was en dat het oppervlak glad was.

In het algemeen werd iedere kaas 8 dagen lang gepekeld. Verspreid over deze

Fig. 1. Het zoutgehalte van het kaasvocht als functie van de afstand tot de rand. Parameter is de pekelduur (2, 3, 4 en 8 dagen). Beginvochtgehalte van de kaas (volvet) 36 %; pH 5,10; pekelsterkte 20 g NaCl per 100 g H_2O; temperatuur 12,5° C; de zoutconcentratie werd berekend uit bepalingen van het Na-gehalte en van het vochtgehalte.

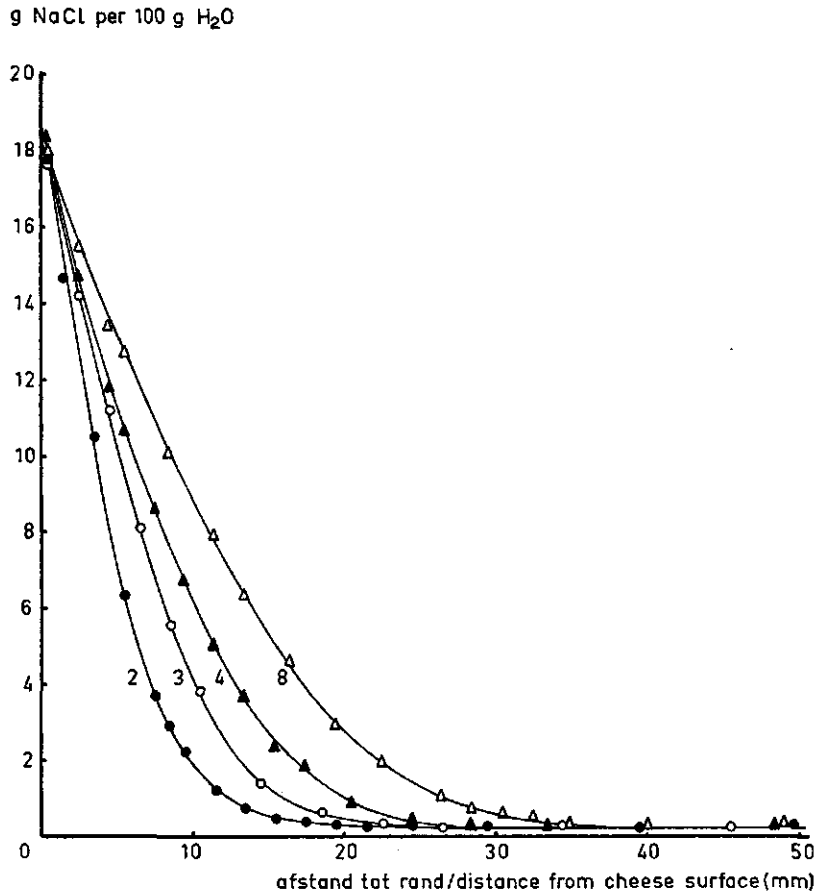


Fig. 1. Salt content of cheese moisture as a function of the distance to cheese surface. Parameter is the length of brining (2, 3, 4 and 8 days). Initial moisture content of cheese (full-cream, 48+) 36 %; pH 5.10; brine concentration 20 g NaCl per 100 g H_2O; temperature 12.5° C; the salt concentration was calculated from the sodium concentration and the moisture content.

periode werden doorgaans 3 à 4 monsters genomen. Hiertoe werd de kaas korte tijd uit de pekel genomen, goed drooggemaakt en geboord. Alvorens hij weer in de pekel werd gelegd, werd het boorgat opgevuld met kurken, die vooraf in water werden uitgekookt. De boormonsters werden genomen loodrecht op de platte zijde, tussen het middelpunt en de opstaande zijde, op afstanden van elkaar van 1/4 van de cirkelomtrek. Het boren, dat met zeer geringe snelheid geschiedde, vond

plaats vanaf de bovenzijde van de kaas in de richting van de zoutrand. Tijdens deze handeling werd er op toegezien dat elastische deformatie van de kaas zoveel mogelijk werd voorkomen. Het was altijd veel gemakkelijker om aan deze voorwaarde te voldoen bij een kaas die enige tijd gepekeld was dan bij de nog geheel ongezouten kaas.

Het boorsel werd nu, terwijl het telkens een stukje uit de boor geschoven werd, met een strak gespannen draadje verdeeld in schijfjes van 1 mm dikte. Het snijden van 80 schijfjes duurde ongeveer 10 min. Ieder schijfje werd opgevangen in een opengevouwen envelopje van ongelakt aluminiumfolie, dat onmiddellijk hierna werd dichtgevouwen en gewogen. Het gewicht van de schijfjes bedroeg 250 à 300 mg. De schijfjes werden hierna gedroogd voor de bepaling van het vochtgehalte. De droogrest kon worden gebruikt voor de bepaling van het gehalte aan Na, etc. Naar aanleiding van deze uitkomsten werd de zoutconcentratie van het vocht berekend. In figuur 1 wordt een voorbeeld gegeven van de verdeling van de zoutconcentraties van het kaasvocht bij een variërende pekelduur (zie ook fig. 37). Uit deze verdelingen kan worden afgelezen hoe hoog het zoutgehalte van het vocht op een zekere afstand van de kant op ieder moment is (fig. 2A), resp.

Fig. 2. (A) Het zoutgehalte van het vocht als functie van de pekelduur. Parameter is de afstand tot de pekelzijde in mm. (B) De afstand waarover het zout tot een bepaalde concentratie (1, 5 en 12 % in het vocht) is doorgedrongen, als functie van de pekelduur. Alle curven werden afgeleid uit fig. 1.

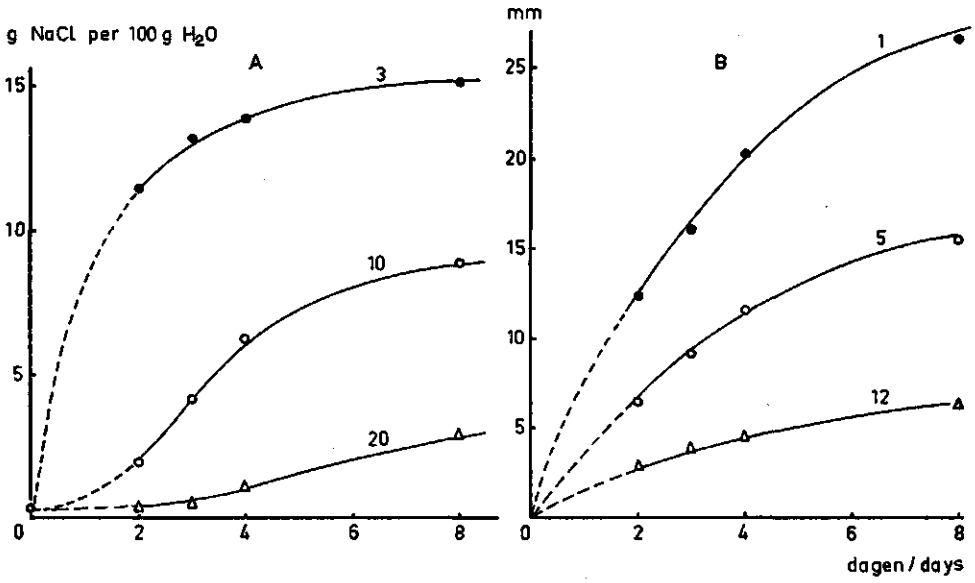


Fig. 2. (A) Salt content of cheese moisture as a function of length of brining. Parameter is the distance to cheese surface in mm. (B) The depths from the cheese surface at which salt concentration is 1, 5 and 12 % as a function of length of treatment. All the curves were derived from Fig. 1.

hoe groot de afstand is waarover het zout tot een bepaalde concentratie op ieder moment tijdens het pekelen in de kaas is doorgedrongen (fig. 2B).

Het is niet ondenkbaar dat er tijdens het boren van de kaas verplaatsing van componenten (vocht, vet, etc.) ten opzichte van elkaar optreedt, omdat er altijd enige druk wordt uitgeoefend en er dientengevolge een geringe deformatie optreedt. De grote plaatselijke verschillen in consistentie die in de enige tijd gepekelde kaas voorkomen (zie 7.4), vergroten de kans hierop. Het kwam gewenst voor om na te gaan of de manier van bemonstering invloed heeft op het resultaat. Enkele keren werd de kaas, direct nadat hij voor de laatste maal geboord was, doorgesneden. Met een gespannen draadje werd vervolgens op het snijvlak een reep kaas in de vorm van een boorsel uitgesneden. De druk wordt dan in een andere richting aangebracht en is bovendien heel veel kleiner. Het 'boorsel' werd, op dezelfde wijze als boven is vermeld, in schijfjes verdeeld. De resultaten van de vocht- en zoutbepalingen van de 2 monsters kwamen heel redelijk met elkaar overeen. Ze vertoonden in ieder geval geen systematische verschillen (zie ook tab. 8).

3.3 Proeven over 'gebonden water' in kaas

Voor de proeven over het gebonden water in kaas werd gebruik gemaakt van vers bereide, gewassen 'kaasstof'. Hieraan werden verschillende stoffen toegevoegd, afhankelijk van de gewenste samenstelling van de 'modelkaas'. Deze werkwijze heeft het voordeel dat de 'kaas' naar believen kan worden samengesteld. Bovendien behoeft er geen rekening te worden gehouden met wei-eiwitten, omdat deze bij de bereiding van het complex worden weggewassen.

De hoeveelheid gebonden water werd berekend naar aanleiding van bepalingen van het gehalte van de kaas en van het gehalte van het kaasperssap aan indicator. Van de kaas en van het perssap werden bepaald de pH, het vochtgehalte, lactose-, N-, chloride- en Na-gehalte.

Bereiding van de gewassen kaasstof (calciumparacaseïnaat–calciumfosfaat) Voor de bereiding van de kaasstof werd telkens uitgegaan van 30 l rauwe, verse centrifugemelk, waaraan 0,05 % chloroform (als conserveermiddel) was toegevoegd. De melk werd gestremd bij 30° C (40 ml stremsel 1 : 12000 per 100 l melk). Na het toevoegen van het stremsel werd 2 min geroerd. De melk werd nu met rust gelaten tot de caseïne begon uit te vlokken (10 à 15 min). Dan werd krachtig geroerd gedurende 10 min om fijne wrongeldeeltjes te verkrijgen en om de weiuittreding te bevorderen. Na toevoegen van 30 l water van 30° C werd nog eens 10 min krachtig geroerd. Na het bezinken van de kaasstof (5 min) werd de bovenstaande vloeistof afgeheveld. Vervolgens werd 30 l water van 27° C toegevoegd en op gelijke wijze gehandeld als boven. Het wassen werd herhaald met water van resp. 24 en 21° C, tot het laatste waswater helder was. De kaasstof werd in een doek gebracht, korte tijd geperst en vervolgens fijngemalen.

Het samenstellen van de modelkaas Onmiddellijk na de bereiding van de kaasstof werden de modelkaasjes samengesteld. Aan 250 g van het preparaat werden opklimmende hoeveelheden keukenzout toegevoegd, zodat een serie ontstond met zoutconcentraties van het vocht van 0 tot 20 %. Aan de kaas werd lactose toegevoegd tot een concentratie van het kaasvocht van ca. 3,5 %. De gewenste pH van de kaas werd verkregen door aan het mengsel lacton (1,5-glucono-lacton) toe te voegen, dat door hydrolyse tot vrij gluconzuur de pH verlaagt. De monsters werden enkele dagen bewaard in gesloten, gesteriliseerde glazen potten bij 12 à 13° C. Tijdens deze periode werden ze dikwijls gemengd. (Na 2 dagen bewaren werden dezelfde resultaten verkregen als na één dag).

Het winnen van het perssap Het sap werd uit de kaas verkregen door een mengsel van gelijke gewichtsdelen kaas en gewassen en gegloeid zand uit te persen in een metalen cilinder met een geperforeerde bodem (Barthel et al., 1928; Stadhouders & Mulder, 1957). Het sap werd vervolgens gecentrifugeerd en gefiltreerd.

Berekening van de hoeveelheid 'gebonden water' De hoeveelheid 'gebonden water' werd berekend uit de vergelijkingen (1) en (2) (De Kadt & Van Minnen, 1943).

$$g_1 = \frac{L_w \times V_s - L_s \times V_w}{L_w \times E_s - L_s \times E_w} \times 100 \qquad (1)$$

$$g_2 = \frac{L_w \times V_s - L_s \times V_w}{L_w \times K_s} \times 100 \qquad (2)$$

L_w = g indicator in 100 g perssap
V_w = g vocht in 100 g perssap
E_w = g eiwit in 100 g perssap
L_s = g indicator in 100 g kaas
V_s = g vocht in 100 g kaas
E_s = g eiwit in 100 g kaas
K_s = g kaasstof in 100 g kaas

Hierin geven g_1 en g_2 het aantal g indicator-niet-oplossend water op 100 g eiwit, resp. op 100 g kaasstof. Bij de berekening wordt verondersteld dat in een deel van het water in het geheel geen indicator is opgelost, terwijl deze in de rest van het water gelijkmatig verdeeld is. Verder wordt aangenomen dat de indicator niet wordt geadsorbeerd. Bij toepassing van verg. (2) wordt verwaarloosd dat ook N-verbindingen in het perssap indicator-niet-oplossend water bevatten. De uitkomst van de berekening wordt hierdoor lager.

Hoe groter het verschil in concentratie aan indicator tussen perssap en kaasvocht is, des te groter is de waarde die voor het indicator-niet-oplossend water in het onderzochte produkt berekend wordt. Als er geen concentratieverschil is, wordt ook geen gebonden water berekend.

3.4 Het meten van de zwellingstoestand van kaas

Met behulp van een gespannen draadje werden uit het inwendige van de kaas, die enkele dagen had omgelopen, repen kaas (6,5 × 6,5 × 60 mm) gesneden. Nadat deze gewogen waren werden ze overgebracht in een zoutoplossing met de gewenste samenstelling en pH. Telkens werden 4 repen kaas (gewicht per reep 2,8 – 3,0 g) behandeld in 2 l zoutoplossing. Er werden maatregelen genomen om er voor te zorgen dat de repen zich steeds onder het vloeistofoppervlak bevonden en in de oplossing werd van tijd tot tijd geroerd. Alle proeven werden uitgevoerd bij 12 à 13° C.

Voor de vaststelling van de verandering van de zwellingstoestand van de kaas werden de repen uit de oplossing genomen, met filtreerpapier gedroogd en vervolgens gewogen. De lengte en het volume werden gemeten en het vochtgehalte werd bepaald.

Over het algemeen werd de pekel gebufferd met Na-acetaat-azijnzuur (0,05 *M*). Bij enkele proeven werd ook pekel gebruikt die gebufferd was met een mengsel van Na-fosfaat en melkzuur. Het resultaat van de proef veranderde hierdoor niet.

3.5 Bepaling van de 'stevigheid' van gepekelde kaas

De consistentieverschillen binnen een pas gepekelde kaas zijn heel groot. Er werd een eenvoudige penetrometer gebruikt om de consistentie als functie van de afstand tot de pekelzijde te meten. Deze metingen werden uitgevoerd op het snijvlak van monsters die uit de kaas gesneden waren evenwijdig aan de richting waarin de verplaatsing van zout en vocht had plaats gehad. De penetrometer bestond uit een cilindervormige naald met plat einde, met een diameter van 2 mm en een lengte van 10 mm. Dit aluminium stempeltje was gemonteerd op een staaf welke via een overbrengingsmechanisme met een willekeurig te kiezen constante snelheid naar beneden kon worden bewogen door een electromotor.

Het stempeltje werd boven het kaasoppervlak gebracht, zó dat de stempelvoet dit oppervlak raakte. Het stuk kaas met een vers snijvlak lag hierbij op de schaal van een balans. Het stempeltje werd met een snelheid van 2 cm per min naar beneden bewogen. De wijzer van de balans liep dan aanvankelijk snel op, later langzamer. Op het moment dat het gehele stempeltje in de kaas was verdwenen, werd de kracht ('penetrometerwaarde') snel afgelezen.

De metingen werden steeds uitgevoerd direct nadat de kaas voor de laatste maal geboord, of op andere wijze bemonsterd was. In de regel werden van één gepekelde kaas 3 à 4 uitgesneden gedeelten doorgemeten. De figuren 32 en 33 geven een indruk van de reproduceerbaarheid van de bepaling. Er werd op toegezien dat de meettemperatuur gelijk was aan de pekeltemperatuur. Het spreekt vanzelf dat de meting alleen dan op betrouwbare wijze uitgevoerd kan worden wanneer het zuivel geen gaatjes en scheurtjes vertoont, en wanneer het ook tijdens de meting niet scheurt.

3.6 Bepaling van de gehalten

De pH van de kaas werd steeds bepaald na het omlopen. Hiertoe werd een representatief gedeelte van de kaas gemalen, gemengd en weer samengeperst en hiervan werd door middel van een gecombineerde glas/calomel-elektrode rechtstreeks de pH gemeten. In het geval van de proeven over het 'gebonden water' in kaas werd de pH van het kaasperssap gemeten.

Het vetgehalte van de kaas werd na het omlopen bepaald volgens de butyrometrische methode (Normblad NEN 3059).

Het vochtgehalte van de omgelopen kaas en van kaasstof werd bepaald met behulp van de droogstoof volgens het voorschrift van de Internationale Zuivelbond (FIL-IDF 4:1958), het vochtgehalte van het kaasperssap volgens het Normblad FIL-IDF 21 (1962).

Voor de bepaling van het vochtgehalte van de schijfjes kaas, afkomstig van één boorsel, werden de geopende envelopjes in een droogstoof gelegd en hierin 4 uur gedroogd bij 105° C. Hierna werden ze in de stoof dichtgevouwen, in een exsiccator gekoeld tot kamertemperatuur en gewogen. Het gewicht veranderde door nadrogen niet.

Direct nadat de kaas voor de laatste maal geboord was, werd af en toe een gedeelte uit de kaas gesneden in het gebied waarin nog geen zout- en vochttransport had plaats gehad. Het vochtgehalte van het gemalen en gemengde monster kwam in het algemeen goed overeen met dat wat ter plaatse gevonden werd met behulp van de schijfjes.

Aan de hand van een 12-tal boorsels, afkomstig uit de diverse typen kaas, werd de reproduceerbaarheid van deze vochtgehaltebepaling berekend. Hiertoe werden boorsels uitgezocht die over een tamelijk groot gebied binnen de kaas een betrekkelijk constant vochtgehalte vertoonden. Voor de gemiddelde standaardafwijking van de individuele bepaling werd berekend 0,19 % vocht (n = 230); de hoogste en de laagste waarde voor de standaardafwijking, berekend voor een boorsel was 0,27 resp. 0,08 %.

Het keukenzoutgehalte

1. Het natriumgehalte van kaas en kaasperssap werd bepaald met behulp van een vlamfotometer. Hierbij werd gebruik gemaakt van de methode, beschreven door Van der Have & Mulder (1957).

In het geval van de bepaling van het natriumgehalte van de schijfjes kaas werd de droogrest uitgekookt in gedestilleerd water; het extract werd overgebracht in een maatkolf van 250 ml. Indien verwacht werd dat hierin minder dan 4 mg Na/1 aanwezig zou zijn, werd een bekende hoeveelheid natrium in de vorm van NaCl toegevoegd; als meer dan 10 mg Na/1 aanwezig was werd verder verdund. De reproduceerbaarheid van deze bepalingen werd als volgt berekend uit de grafische

voorstelling van de resultaten (zie b.v. fig. 1). De afstand van de individuele punten tot de vloeiend getrokken lijn, die het verband tussen de zoutconcentratie van het kaasvocht en de afstand tot de pekelzijde weergeeft, werd zo goed mogelijk opgemeten. Voor de gemiddelde standaardafwijking van de enkelvoudige waarneming van het zoutgehalte van het kaasvocht, berekend uit 305 bepalingen, verdeeld over een 20-tal boorsels, werd gevonden 0,14 % NaCl (g keukenzout per 100 g water); de hoogste waarde was 0,34 en de laagste 0,05 %. De afwijking was voor lage zoutconcentraties kleiner dan voor hogere. Bij zoutgehaltes van het vocht lager dan 3 % werd voor de gemiddelde standaardafwijking van de afzonderlijke bepaling gevonden 0,06 % (n = 165), boven deze grens bedroeg de waarde 0,20 % (n = 140).

2. Het chloridegehalte van kaas en kaasperssap werd langs titrimetrische weg bepaald volgens het Normblad FIL-IDF 17 (1961). Deze methode werd voor een beperkt aantal gevallen ook toegepast op kaasschijfjes. Voor de gemiddelde standaardafwijking van de enkelvoudige bepaling van het zoutgehalte van het vocht werd naar aanleiding van de uitslagen van 4 boorsels een waarde berekend van 0,26 % NaCl (n = 54).

3. Er werden tevens enige oriënterende proeven uitgevoerd, waarbij de chlorideconcentratie van het kaasvocht langs potentiometrische weg werd bepaald. Hiertoe werden een 25-tal elektrodes (zilverdraadjes, die aan de punt voorzien waren van AgCl) in de kaas gebracht juist voordat deze in de pekel kwam. De referentieelektrode (calomel) bevond zich in de pekel, die was geaard. Door inschakeling van een pH-meter en een recorder kon de elektrodepotentiaal, met een nauwkeurigheid van 1 à 2 mV, continu worden geregistreerd.

Voor het opstellen van een ijklijn, die het verband weergeeft tussen het gemeten potentiaalverschil en de logaritme van de chloorionenconcentratie, werd gebruik gemaakt van smeltkaasjes met bekende zoutgehalten. Als grondstof voor de bereiding van deze smeltkaas diende een juist gemaakte kaas. Figuur 3 toont enkele resultaten van metingen in zuivere keukenzoutoplossingen, resp. in smeltkazen.

Het blijkt dus mogelijk te zijn om op deze wijze de zoutconcentratie rechtstreeks in de kaas te meten. In het algemeen trad er nauwelijks 'potential drift' op. De methode is echter minder bruikbaar voor hogere zoutconcentraties, omdat hier de nauwkeurigheid van de bepaling erg gering wordt (zie fig. 3). Bovendien geeft ze alleen informatie over de activiteit van de chloorionen in het vocht; eventueel geadsorbeerd chloride blijft buiten beschouwing. Wel kon met behulp van deze directe potentiometrische methode een indruk worden verkregen van de verplaatsing van het zout in de kaas tijdens het pekelen. Zo kon bijvoorbeeld de afstand bepaald worden die het punt met een zoutconcentratie van het vocht van 1 % na verschillende pekeltijden had afgelegd. Voor een volvette kaas, die gezouten werd in pekel met ca. 20 % NaCl, werd voor deze afstand gevonden na 24 uur: potentiometrisch 17 mm, titrimetrisch met behulp van schijfjes 15 à 16 mm; na 49½ uur: resp. 22 en 22,5 mm; na 4 dagen: resp. 30 en 31 mm.

4. Vergelijking van enige uitkomsten van de Na-bepaling met behulp van de vlam-

Fig. 3. Elektrodepotentiaal (mV) als functie van de zoutconcentratie (g NaCl/100 ml), gemeten in keukenzoutoplossingen (●) en in smeltkazen (○); temperatuur 13° C.

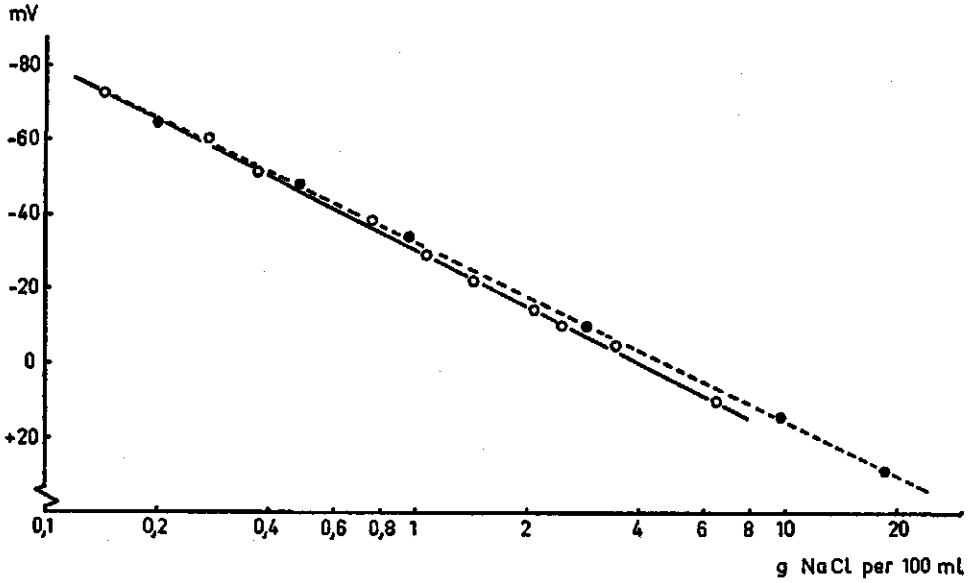


Fig. 3. Electrode potential (mV) as a function of the salt concentration (g NaCl/100 ml), as measured in salt solutions (●) and in processed cheeses (○); temperature 13° C.

fotometer met die van de titrimetrische chloridebepaling, beide omgerekend op NaCl.

Een portie goed gemalen, ongezouten, volvette kaas (pH na het omlopen 5,07; vochtgehalte ca. 43 %) werd gemengd met NaCl (p.a.). Na de toevoeging van het zout werd het zoutgehalte van het mengsel berekend op 5,77 %. De 'kaas' werd vervolgens een week in een gesloten pot bewaard bij 13° C en ondertussen dikwijls gemengd. Een monster van deze kaas werd met gedestilleerd water uitgekookt en in het extract werd zowel de concentratie aan natrium als aan chloride bepaald. Naar aanleiding hiervan werd voor het zoutgehalte van de kaas berekend 5,87 %, resp. 5,84 %. Het verschil met het uit de gedoseerde hoeveelheid berekende gehalte (5,77 %) moet wellicht worden toegeschreven aan de aanwezigheid van natrium en chloride in de niet-gezouten kaas. Ongezouten kaas bevat doorgaans 0,1 à 0,2 % NaCl; hierbij is het aantal equivalenten chloride wat groter dan het aantal equivalenten natrium.

Voor de modelkaas, waarover in 3.3 gesproken werd, was het verschil tussen het analytisch bepaalde zoutgehalte en het uit de gedoseerde hoeveelheid berekende gehalte kleiner dan hierboven werd aangegeven of nihil.

In de proeven waarop tabel 1 betrekking heeft, werden telkens enkele opeenvolgende schijfjes kaas van 1 mm dikte, afkomstig van een boorsel van een kaas die een zekere tijd gepekeld was, samengevoegd en vervolgens eveneens in gedes-

Tabel 1. Het zoutgehalte van het vocht van volvette kaas op verschillende afstanden vanaf de pekelzijde, tijdens het zouten in pekel met ca. 20 % NaCl en 0,2 % calcium; temperatuur 13° C. Het zoutgehalte werd zowel uit natrium- als uit chloridebepalingen berekend.

pH kaas	Pekelduur (dagen)	Afstand tot pekelzijde (mm)	Vocht-gehalte kaas (%)	Zoutconc. kaasvocht (%) berekend uit	
				chloride	natrium
A					
5,04	5	4 – 6	35,2	14,26	13,03
		7 – 10	36,9	11,21	10,02
		11 – 15	40,2	8,33	8,35
		74 – 80	41,5	0,17	0,23
B					
5,02	7	1 – 3	35,8	17,74	16,00
		4 – 6	36,4	16,01	13,99
		11 – 15	39,2	9,43	9,49
		16 – 24	39,1	5,35	5,43
		54 – 70	42,8	0,16	0,19
				chloride	sodium
pH of cheese	Length of brining	Distance to the surface	Moisture content of cheese	Salt conc. cheese moisture calculated from	

Table 1. Salt content of the moisture of full-cream (48+) cheese at different penetration depths, during salting in a solution of 20 % NaCl and 0.2 % Ca; temperature 13° C. Salt content was calculated from sodium as well as chloride concentrations.

tilleerd water uitgekookt. In het extract werd weer de concentratie aan natrium en choride bepaald. De kaas die ongeveer een week gepekeld was, vertoonde over de eerste cm, gerekend vanaf de pekelzijde, een verschil tussen het aantal equivalenten chloride en natrium en wel was het eerstgenoemde aantal steeds groter.

Ook bij de bepaling van natrium of chloride in afzonderlijke schijfjes van een boorsel komt dit verschil in equivalenten tot uiting. De punten die de zoutconcentratie van het vocht als functie van de afstand tot de pekelzijde weergeven, kunnen uitgezet worden op Gauss-papier; hierdoor kan de waarde voor de integrale pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (D^*) direct afgelezen worden (zie hoofdstuk 6). De punten liggen op een rechte lijn (zie fig. 23), behalve die punten waarvoor de waarde $x/\sqrt{t}$ klein is; dit betreft dus de eerste millimeters kaas, gerekend vanaf de pekelzijde. Deze liggen er veelal duidelijk iets boven. Dat is hier een gevolg van het feit dat de zoutconcentratie (c) ter plaatse lager is berekend dan kon worden verwacht op grond van de waarde van de overige punten. Het verschil met de zoutconcentratie van de pekel, d.i. de term $C' - c$ uit verg. (3) (zie 6.1), welke op het Gauss-papier op de ordinaat wordt uitgezet, is

hier relatief te groot. In overeenstemming met het bovenstaande is dat de afwijking minder groot is wanneer het zoutgehalte niet uit de Na- maar uit de chloride-concentratie berekend wordt (zie fig. 14). In geen der onderzochte gevallen werd overigens een verschil van enigerlei betekenis tussen de waarden voor de integrale pseudodiffusiecoëfficiënt, berekend uit natrium dan wel uit chloride, geconstateerd.

Uit de punten die het zoutgehalte van de kaas als functie van de afstand tot de pekelzijde weergeven, kan de door de gehele kaas opgenomen hoeveelheid zout ten naaste bij berekend worden (zie hoofdstuk 8). Ook hier komt het verschil tussen chloride en natrium tot uiting. Voor kaas B uit tabel 1, met een middellijn van 30 cm en een hoogte van 10 cm, werd hiervoor na 4 dagen pekelen berekend naar aanleiding van de chloride- en de Na-bepaling 2,50 %, resp. 2,30 % zout. Voor kaas met een beginvochtgehalte van 41,5 %, pH 4,79 en met dezelfde afmetingen werd na 8 dagen pekelen berekend 3,13 resp. 2,83 %; voor kaas met een beginvochtgehalte van 43,5 %, pH 5,64, eveneens na 8 dagen pekelen 3,10 resp. 2,83 % zout. Wanneer het 'zoutgehalte' van gepekelde kaas berekend wordt naar aanleiding van de Na-bepaling zou het dus ± 10 % lager zijn dan wanneer het berekend wordt uit de chloridebepaling. Uit de literatuur zijn ons hierover geen uitkomsten bekend.

De bovengenoemde verschillen in equivalenten bij de bepaling van natrium en chloride werden in de loop van het onderzoek geconstateerd. Er was echter geen gelegenheid om zoveel materiaal te verzamelen dat een verklaring zou kunnen worden gegeven. Zoals in hoofdstuk 4 zal worden besproken, kunnen we voor kaas een zekere hoeveelheid 'zout-niet-oplossend water' berekenen, variërend van minder dan 0 tot 15 g op 100 g eiwit. Hierbij is het gehalte aan chloride-niet-oplossend water in het algemeen duidelijk lager dan het gehalte aan Na-niet-oplossend water. Soortgelijke verschijnselen als die welke aanleiding geven tot de laatstgenoemde uitkomsten, zouden ook verantwoordelijk kunnen zijn voor de eerder genoemde verschillen in equivalenten.

De bepaling van calcium en anorganisch fosfaat-fosfor Aan 1 à 1,5 g kaas (volvet) werd 10 ml van een 3 *N* ammoniak-oplossing toegevoegd. Het mengsel werd onder voortdurend schudden verhit tot de kaas volledig was gedispergeerd en, na afkoelen, overgebracht in een maatkolf van 50 ml. Vervolgens werd het eiwit neergeslagen door toevoeging van een oplossing van trichloorazijnzuur (15 %). In het heldere filtraat werden zowel calcium als fosfor bepaald.

Calcium werd bepaald met behulp van complexon III volgens de methode die is beschreven door Van der Have (1954). Het gehalte aan fosfor van het trichloorazijnzuurextract werd bepaald volgens het Normblad FIL-IDF 33 (1966), waarbij door behandeling met Na-molybdaat en hydrazinesulfaat molybdeenblauw wordt gevormd dat fotometrisch wordt gemeten.

Het lactosegehalte van modelkaas en van het perssap werd bepaald volgens de colorimetrische methode die is beschreven door Barnett & Abdel Tawab (1957),

en die nader is uitgewerkt door Marier & Boulet (1959). De hoeveelheid lactose die aan de kaas was toegevoegd werd volledig teruggevonden, ook wanneer er lacton en/of keukenzout in wisselende hoeveelheden aan waren toegevoegd.

Het stikstofgehalte van kaas en perssap werd bepaald volgens de methode van Kjeldahl (Normblad NEN 3198). Hierbij vindt de destructie van kaas (ca. 1 gram), resp. perssap (15 à 20 gram) plaats in geconcentreerd zwavelzuur, met mercurioxyde als katalysator.

4 Het 'gebonden water' in kaas

4.1 Inleiding

Voor het verkrijgen van een goed inzicht in de processen die bij het zouten van kaas kunnen optreden, is kennis van de wijze waarop het water in kaas voorkomt onmisbaar. Deze kennis is nog zeer onvoldoende. Wel staat vast dat het water in kaas niet een homogene massa vormt, maar onderscheiden kan worden in hydratatiewater, imbibitiewater, vrij water (in heel jonge kaas), etc. Tussen de verschillende vormen bestaan vanzelfsprekend allerlei overgangen. Deze toestand van het water zou onder invloed van samenstelling, pH, rijpingsstadium, etc. kunnen variëren. Dit alles wordt natuurlijk van veel belang als er tijdens het zouten veranderingen optreden.

In verband met de studie over het zouten van kaas is het van veel belang om te weten of al het aanwezige water bij dit proces kan meedoen. Men zou zich kunnen voorstellen dat een deel van het water, b.v. hydratatiewater van het eiwit, er niet aan deelneemt. Het zou dus van belang zijn om te weten of er in kaas water voorkomt waarin zout niet oplost, en of de hoeveelheid hiervan tijdens het zoutingsproces kan veranderen. Aanwezigheid van dit 'zout-niet-oplossend water' zou het totale zouttransport verminderen. Overigens zijn er ook andere verschijnselen denkbaar die kunnen bewerkstelligen dat het zout in het vocht in kaas een geringere verplaatsingssnelheid vertoont dan in water, b.v. de aanwezigheid van een relatief geringe poriëngrootte van de eiwitmatrix, het optreden van labyrinteffecten, etc. In hoofdstuk 6 wordt op deze aspecten uitvoerig ingegaan.

4.2 Definities voor gebonden water

In de zuivelliteratuur wordt gesproken van gebonden water en van vrij water. Maar men vergeet veelal een goede definitie te geven, terwijl tevens vaak over het hoofd wordt gezien dat een scherpe scheiding niet mogelijk is en dat geen enkele definitie algemeen geldend is. Dit alles geeft aanleiding tot veel verwarring.

Onder gebonden water wordt wel verstaan dat deel van het water dat niet bevriest bij een temperatuur van –25° C, of dat deel van het water dat niet beschikbaar is als oplosmiddel, of dat deel dat niet meer door een watervrij zout als kristalwater kan worden opgenomen. Alle zijn het arbitraire definities. De keuze van –25° C is willekeurig; het niet beschikbaar zijn van het water als oplosmiddel hangt af van de stof die men wil oplossen, etc.

4.3 Zout-niet-oplossend water

Omdat het in deze studie gaat om het opnemen van zout door kaas geven wij er de voorkeur aan om te spreken van keukenzout-niet-oplossend water. Concrete gegevens hierover zijn er eigenlijk niet. Barthel et al. (1928; 1930) bepaalden het gehalte aan chloride in gerijpte kaas (magere en Edammer) en in het perssap van deze kaas. Zij vonden praktisch geen verschil tussen de chlorideconcentratie, berekend op het in totaal in de kaas aanwezige water, en die berekend op het water in het heldere perssap van de kaas. Het gehalte aan zout-niet-oplossend water was volgens deze onderzoekers dus nul (zie ook Lind, 1929). Tot een dergelijk resultaat kwamen later ook De Vleeschauwer & Heyndrickx (1948).

De Kadt (1939) en De Kadt & Van Minnen (1943) verzamelden gegevens over de chlorideconcentratie, enerzijds van het vocht van het gel dat door krachtig centrifugeren van ondermelk wordt verkregen, en anderzijds van het vocht van het heldere centrifugaat. Naar aanleiding hiervan berekenden zij dat in het gel op 100 g eiwit ongeveer 55 g chloride-niet-oplossend water aanwezig was. In hetzelfde gel vonden zij per 100 g eiwit 55 g lactose-niet-oplossend water, een overeenkomst die frappant is. Nu is het bovengenoemde gel weliswaar geen kaas, maar het kan toch min of meer met verse kaaswrongel worden vergeleken, ook al zijn er grote verschillen, onder meer ten gevolge van afsplitsing van weiproteose bij de stremming.

Mulder & Raadsveld (pers. inf.) konden de resultaten van De Kadt & Van Minnen bevestigen. Maar zij wezen er wel op hoe gevaarlijk het is om naar aanleiding van bepalingen van het gehalte aan chloride van kaasvocht en van het kaaspersvocht conclusies te trekken over het al of niet aanwezig zijn van chloride-niet-oplossend water. Zij kregen bij hun berekeningen namelijk soms een negatief cijfer voor het gehalte aan chloride-niet-oplossend water voor kaas. Dit zou volgens hen kunnen wijzen op een adsorptie van chloorionen door de zure kaasmassa.

4.4 Suiker-niet-oplossend water

Ook over het voorkomen van suiker-niet-oplossend water in kaas is in de literatuur nauwelijks iets te vinden. Wel is er geschreven over suiker-niet-oplossend water in de caseïnemicellen van melk, maar met kaas is er klaarblijkelijk weinig onderzoek verricht. Eilers (1945) verrichtte bepalingen van de lactoseconcentratie van melk en van de daaruit bereide wrongel. Hij berekende dat wrongel bij 40° C ca. 50 g lactose-niet-oplossend water per 100 g eiwit bevat. De uitkomst was hoger naarmate de temperatuur lager genomen werd. Het effect van de temperatuur was echter maar klein: tussen 2 en 40° C was het relatieve verschil 20 %.

Ook McDowall & Dolby (1936) kwamen naar aanleiding van lactosebepalingen in wrongel en wrongelperssap tijdens de bereiding van Cheddarkaas tot de overtuiging dat er 'gebonden water', i.c. lactose-niet-oplossend water in de wrongel aanwezig moet zijn. Hun resultaten vertoonden echter een zeer grote spreiding, b.v.

50 – 70 g lactose-niet-oplossend water op 100 g eiwit. Vandaar dat zij zochten naar een betere indicator dan lactose voor de bepaling van gebonden water, maar zij hebben die niet gevonden (o.a. probeerden zij Na-sulfaat en ureum). Over z.g. gebonden water in wrongel worden ook talrijke uitkomsten vermeld door Mocquot (1947). Maar aangezien in zijn proeven wijzigingen in de toestand van het kaasvocht tijdens de uitvoering van de analyse niet uitgesloten mogen worden geacht (fijngemaakte wrongel werd geroerd in water waarin een suiker was opgelost) moge worden volstaan met de opmerking dat ook hij per 100 g eiwit ongeveer 50 g lactose-niet-oplossend water berekende.

Voor het onderzoek naar het voorkomen van suiker-niet-oplossend water in kaas kan geen gebruik worden gemaakt van lactose, omdat deze suiker bij de kaasrijping wordt omgezet. Mulder, Raadsveld & Van Es (pers. inf.) maakten daarom bij de bereiding van hun proefkazen gebruik van een saccharose-niet-vergistend zuursel. Zij voegden verder voor de bepaling van suiker-niet-oplossend water saccharose aan de te verkazen melk toe. Als voorlopig resultaat van dit nog niet voltooide onderzoek kan worden vermeld dat het gehalte aan saccharose-niet-oplossend water, berekend op eiwit, niet veranderde bij het stremmen van de melk, en ook niet of nauwelijks ten gevolge van het zuur worden van de kaasmassa. Het vertoonde echter de neiging om geringer te worden ten gevolge van het zouten en rijpen van de kaas. Bij een proef bijvoorbeeld was in de wrongel per 100 g eiwit aanwezig 38 g saccharose-niet-oplossend water, na het verzuren van de kaas 40 g en na het zouten en 2 weken rijpen 24 g. Het zouten geschiedde door de kaas 4 dagen lang in pekel te leggen. Omdat het zout na het pekelen zeer onregelmatig in de kaasmassa is verdeeld, kon dus de invloed van het zouten alleen niet uit het resultaat van deze proeven worden afgeleid en moest de invloed van zouten en rijpen te zamen worden genomen. Er werden door hen ook experimenten uitgevoerd met dispersies van caseïne in kalkwater, die door toevoeging van fosforzuur op de gewenste pH werden gebracht en waaraan bekende hoeveelheden keukenzout werden toegevoegd. Deze bevestigden de resultaten van de proefnemingen met kaas. Pasteuriseren, stremmen en zuren van de caseïnedispersies hadden geen of weinig, het toevoegen van keukenzout daarentegen had een duidelijke invloed op de hoeveelheid suiker-niet-oplossend water. Deze werd ten gevolge van de zouttoevoeging lager.

Dit resultaat is voor het onderzoek over de diffusie van zout in kaas van belang. Immers, het laat zien dat in de kaas ten gevolge van het zouten wijzigingen in de toestand van de eiwitmatrix optreden en het is zeker niet onmogelijk dat deze veranderingen tevens invloed op de diffusie kunnen hebben (zie later).

Terloops zij hier opgemerkt dat de uitdrukking suiker-niet-oplossend water weinig exact is. De hoeveelheid suiker-niet-oplossend water welke wordt gevonden hangt af van de bij het onderzoek gebruikte suiker. De invloed van de moleculegrootte van de suiker op de gevonden hoeveelheid gebonden water is door vele onderzoekers aangetoond. De stof met het grootste molecule leverde steeds de hoogste waarde op. De resultaten, die verkregen werden met verschillende suikers

die een gelijk aantal C-atomen hebben, waren ten naaste bij gelijk. Voor dispersies van caseïne in kalkwater, op pH gebracht door middel van fosforzuur, vonden Mulder & Van Es bij gebruik van fructose als indicator 22 g suiker-niet-oplossend water per 100 g eiwit, bij gebruik van saccharose 32 g, van lactose 40 g en van raffinose 60 g.

4.5 Resultaten van proeven met modelkaas

Het vorenstaande maakte het wenselijk om, in afwachting van de verdere ontwikkeling van het onderzoek van Mulder et al., alvast enige oriënterende proeven te nemen over de invloed van het zouten als zodanig op de toestand van het water in kaas. Hiervoor werd gebruik gemaakt van een modelkaas, samengesteld uit vers bereid paracaseïnecomplex en water (verhouding 1 : 2), waaraan keukenzout, lactose en gluconolacton werden toegevoegd (zie 3.3). De modelkaasjes bleven enige dagen liggen om tot een zeker evenwicht te komen, waarna kaas en perssap werden geanalyseerd. De resultaten zijn weergegeven in de tabellen 2 en 3 en in de figuren 4 en 5.

Ook bij deze modelproeven, die zeker herhaling behoeven, bijvoorbeeld ten aanzien van het bereiken van evenwicht, had de zuurheidsgraad van de kaas bij pH-waarden tussen 6,7 en 4,4 weinig of geen invloed op het gehalte aan lactose-niet-oplossend water. Dit geldt zowel voor ongezouten als voor gezouten kaas. Keukenzout daarentegen verlaagde het gehalte aan lactose-niet-oplossend water

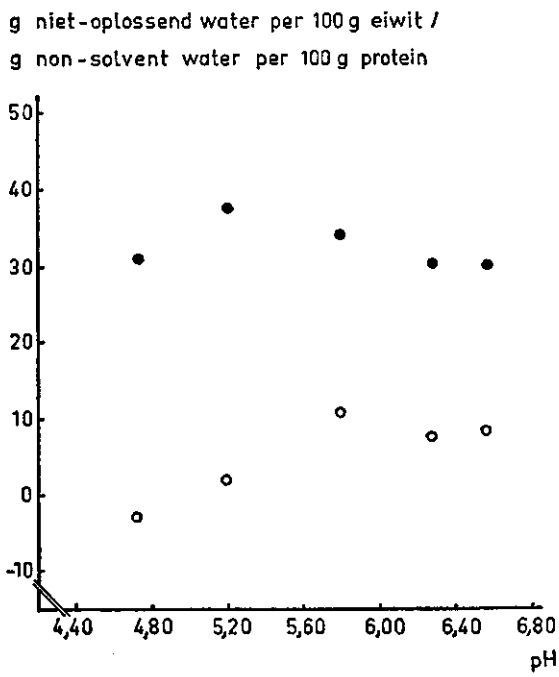


Fig. 4. Het gehalte aan indicator-niet-oplossend water van kaas met 9,2 % NaCl in het vocht, bij verschillende pH's. Verhouding complex : vocht = 1 : 1,89; indicator ● = lactose, ○ = chloride.

Fig. 4. Amount of water not dissolving indicator of cheese at different pH values; cheese moisture contains 9.2 % NaCl. Ratio complex : moisture = 1 : 1.89; indicator ● = lactose, ○ = chloride.

Tabel 2. Het gehalte aan lactose-niet-oplossend water bij verschillende zoutgehaltes van kunstkaas.

g NaCl per 100 g kaasvocht	Samenstelling van de kaas					Samenstelling van het perssap					Opgel. N (% van totaal-N)	g lactose-niet-oplossend water op 100 g	
	vocht V_s (%)	lactose L_s (%)	$\frac{L_s}{V_s} \times 100$	eiwit E_s (%)	complex K_s (%)	pH	vocht V_w (%)	lactose L_w (%)	$\frac{L_w}{V_w} \times 100$	eiwit E_w (%)		eiwit	complex
A	*Verhouding complex : vocht / ratio complex : moisture = 1 : 2,03*												
5,9	63,01	2,27	3,60	28,99	31,04	6,78	89,24	3,93	4,40	1,06	2,6	40,4	36,9
5,9	63,01	2,27	3,60	28,98	31,04	6,78	89,20	4,00	4,48	1,06	2,6	43,7	39,9
11,8	60,74	2,19	3,61	28,27	29,93	6,71	84,70	3,69	4,36	0,69	1,7	37,6	35,0
11,8	60,75	2,19	3,61	28,42	29,93	6,71	84,75	3,71	4,38	0,68	1,7	38,3	35,8
B	*Verhouding complex : vocht / ratio complex : moisture = 1 : 2,17*												
0	66,86	2,35	3,50	28,72	30,82	6,80	95,06	4,28	4,50	0,63	1,5	51,7	47,6
5,7	64,38	2,26	3,49	27,37	29,67	6,63	89,56	3,92	4,38	0,94	2,5	47,5	43,0
11,5	62,07	2,18	3,51	27,20	28,61	6,63	85,14	3,61	4,24	0,64	1,7	39,7	37,3
17,3	59,92	2,11	3,52	25,74	27,62	6,68	81,21	3,40	4,19	0,44	1,3	37,4	34,5
g NaCl per 100 g cheese moisture	moisture V_s	lactose L_s	$\frac{L_s}{V_s} \times 100$	protein E_s	complex K_s	pH	moisture V_w	lactose L_w	$\frac{L_w}{V_w} \times 100$	protein E_w	Dissolved N	g water not dissolving lactose per 100 g: protein	complex
	Composition of the cheese					Composition of the juice							

Table 2. Amount of water not dissolving lactose at various salt concentrations of reconstituted cheese.

Tabel 3. Het effect van zuur en zout op de hoeveelheid lactose-niet-oplossend water van kaas.

g NaCl per 100 g kaasvocht	Samenstelling van de kaas					Samenstelling van het perssap					Opgel. N (% van totaal-N)	g lactose-niet-oplossend water op 100 g	
	vocht V_s (%)	lactose L_s (%)	$\frac{L_s}{V_s} \times 100$	eiwit E_s (%)	complex K_s (%)	pH	vocht V_w (%)	lactose L_w (%)	$\frac{L_w}{V_w} \times 100$	eiwit E_w (%)		eiwit	complex
A	*Verhouding complex : vocht / ratio complex : moisture = 1 : 2,24*												
0	67,60	2,38	3,52	27,44	30,08	6,81	95,25	4,15	4,36	0,52	1,3	47,8	43,1
0	65.54	2,32	3,54	28,63	29,28	5,15	90,15	4,10	4,55	1,16	2,9	51,9	49,6
0	63,31	2,25	3,55	28,70	28,42	4,60	85,94	3,82	4,44	1,19	3,1	45,3	44,7
0	61,98	2,21	3,57	25,45	27,90	4,35	83,55	3,62	4,34	0,88	2,6	44,0	39,3
B	*Verhouding complex : vocht / ratio complex : moisture = 1 : 1,89*												
9,2	60,36	2,24	3,71	28,89	31,92	6,56	86,75	3,75	4,32	0,73	1,8	30,0	26,8
9,2	60,11	2,23	3,71	28,86	31,80	6,27	86,08	3,73	4,33	0,65	1,6	30,4	27,2
9,2	59,59	2,21	3,71	28,57	31,57	5,79	84,96	3,76	4,42	0,69	1,7	34,3	30,6
9,2	58,59	2,18	3,72	28,32	31,11	5,19	82,13	3,72	4,53	0,86	2,2	37,6	33,6
9,3	56,67	2,12	3,74	27,42	30,24	4,72	77,75	3,41	4,38	0,74	2,0	30,9	27,6
C	*Verhouding complex : vocht / ratio complex : moisture = 1 : 1,81*												
19,2	56,11	2,11	3,76	28,07	31,03	6,53	79,68	3,48	4,36	0,30	0,8	28,0	25,1
19,2	55,88	2,10	3,76	27,97	30,92	6,15	79,22	3,51	4,43	0,33	0,8	30,6	27,4
19,3	55,43	2,09	3,77	27,78	30,71	5,56	78,42	3,39	4,32	0,31	0,8	25,7	23,1
19,3	54,76	2,07	3,78	27,49	30,39	5,31	77,05	3,38	4,39	0,36	0,9	28,2	25,3
19,4	53,89	2,04	3,79	27,12	29,98	4,60	75,05	3,31	4,41	0,31	0,8	28,4	25,5
19,4	52,83	2,00	3,80	26,68	29,49	4,58	72,52	3,18	4,39	0,31	0,9	27,3	24,5
g NaCl per 100 g cheese moisture	Composition of the cheese					Composition of the juice					Dissolved N	g water not dissolving lactose per 100 g	
	moisture V_s	lactose L_s	$\frac{L_s}{V_s} \times 100$	protein E_s	complex K_s	pH	moisture V_w	lactose L_w	$\frac{L_w}{V_w} \times 100$	protein E_w		protein	complex

Table 3. Effect of acid and salt on the amount of water not dissolving lactose of cheese.

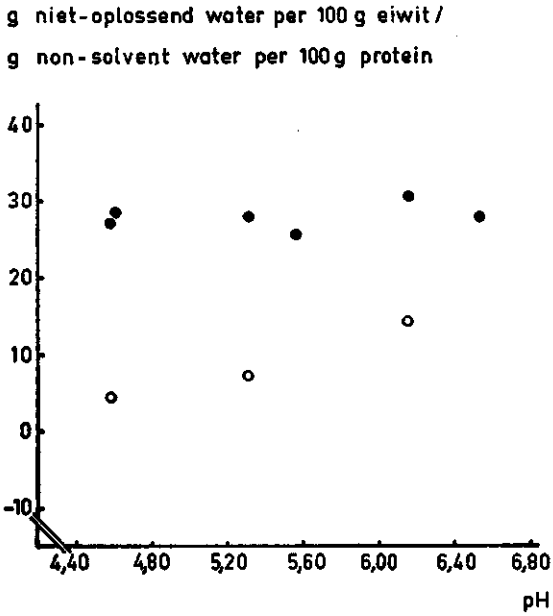


Fig. 5. Het gehalte aan indicator-niet-oplossend water van kaas met 19,3 % NaCl in het vocht, bij verschillende pH's. Verhouding complex : vocht = 1 : 1.81; indicator ● = lactose, ○ = chloride.

Fig. 5. Amount of water not dissolving indicator of cheese as a function of pH; cheese moisture contains 19.3 % NaCl. Ratio complex : moisture = 1 : 1.81; indicator ● = lactose, ○ = chloride.

steeds duidelijk en wel meer naarmate er meer zout aan de kaas was toegevoegd. In serie B uit tabel 2, die betrekking heeft op kaas met een pH ca. 6,7 werd voor de ongezouten kaas een waarde gevonden van 51,7 g lactose-niet-oplossend water op 100 g eiwit. Door toevoeging van zout aan de kaas tot een concentratie van 17 % in het vocht werd het gehalte aan lactose-niet-oplossend water met ongeveer ⅓ verminderd.

Bij de berekening van het aantal grammen lactose-niet-oplossend water op 100 g eiwit werd gebruik gemaakt van verg. (1) (zie 3.3). Het aantal grammen lactose-niet-oplossend water per 100 g complex werd berekend volgens verg. (2), waarin voor K_s het gehalte van de kaas aan ingewogen kaasstof werd ingevuld. Het verschil tussen de beide uitkomsten is steeds gering. Dit komt mede doordat slechts een betrekkelijk klein deel van het complex was opgelost (tab. 2 en 3). De hoogste waarde die in deze proeven gevonden werd voor opgeloste N in procenten van totaal-N was ca. 3 %. De tabellen bevatten geen uitkomsten die betrekking hebben op kaas met een laag zoutgehalte. Maar Mulder & Monib (1962) en Monib (1962) hebben aangetoond dat ook bij zoutgehaltes van 3 à 5 % in het kaasvocht op z'n hoogst nog maar ca. 5 % van het complex in opgeloste vorm in de kaas voorkomt. Bij hogere zoutconcentraties wordt het gehalte aan opgeloste N-verbindingen nog geringer en bedraagt bij 20 % NaCl nauwelijks 1 % van totaal-N (tab. 2 en 3).

Ofschoon eigenlijk niet toelaatbaar, is het wel interessant om een berekening op te zetten over keukenzout-niet-oplossend water in kaas, onder verwaarlozing van alle mogelijke complicaties als gevolg van ionenuitwisseling, adsorptie van ionen, etc. Resultaten van zulke berekeningen werden opgenomen in de figuren 4, 5 en 6. De uitkomsten voor lactose-niet-oplossend water waren weinig of niet,

Fig. 6. De invloed van de pH op het gehalte aan indicator-niet-oplossend water van kaas met 16,1 % NaCl in het vocht. Verhouding complex : vocht = 1 : 2,07; indicator ○ = chloride, ▲ = natrium.

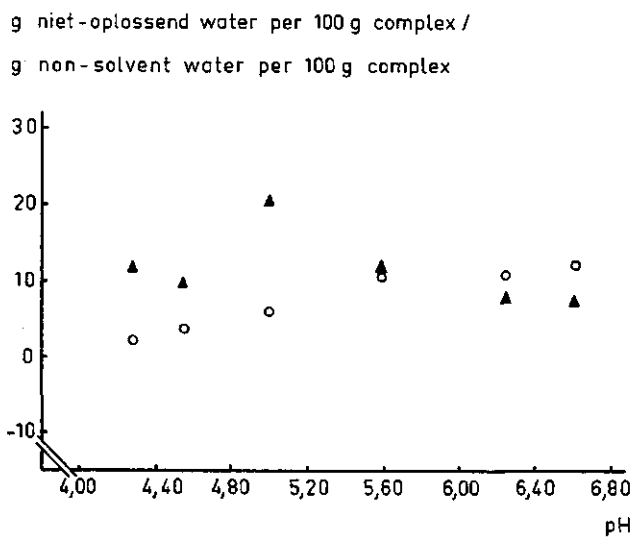


Fig. 6. Influence of the pH on the amount of water not dissolving indicator of cheese containing 16.1 % NaCl in the moisture. Ratio complex : moisture = 1 : 2.07; indicator ○ = chloride, ▲ = sodium.

die voor chloride-niet-oplossend water waren duidelijk afhankelijk van de zuurheidsgraad. Bij alle onderzochte zoutconcentraties was het gehalte aan chloride-niet-oplossend water lager naarmate de pH lager genomen werd. Ook hier werd soms, bij lage pH en/of laag zoutgehalte een negatieve waarde voor chloride-niet-oplossend water gevonden. De figuren 6 en 7 laten de resultaten zien van berekeningen aangaande het voorkomen van zout-niet-oplossend water naar aanleiding van zoutgehaltes die werden berekend enerzijds uit bepalingen van de Na-concentratie, en anderzijds uit bepalingen van de chlorideconcentratie van de modelkaas en van het perssap. Terwijl het chloride-niet-oplossend water duidelijk afhankelijk was van de pH, was dat minder duidelijk het geval voor de uitkomsten, die berekend werden uit de Na-bepalingen. Het is niet uitgesloten te achten dat de afhankelijkheid van de pH hier even groot maar tegengesteld is (zie 4.6.1).

Bij een pH omstreeks 5 is het gehalte aan Na-niet-oplossend water groter dan dat aan chloride-niet-oplossend water. In de proef waarop figuur 7 betrekking heeft, blijkt dat het geval te zijn voor alle onderzochte zoutconcentraties. Terwijl het gehalte aan lactose-niet-oplossend water een vermindering vertoont bij iedere verhoging van het zoutgehalte blijft het gehalte aan zout-niet-oplossend water onder vergelijkbare omstandigheden betrekkelijk constant. Deze waarnemingen behoeven niet met elkaar in strijd te zijn, want het gaat hier om totaal verschil-

Fig. 7. De invloed van het zoutgehalte van het vocht op het gehalte aan indicator-niet-oplossend water van kaas. Verhouding complex : vocht = 1 : 2,25; pH van het perssap 5,07-5,29; indicator ○ = chloride, ▲ = natrium.

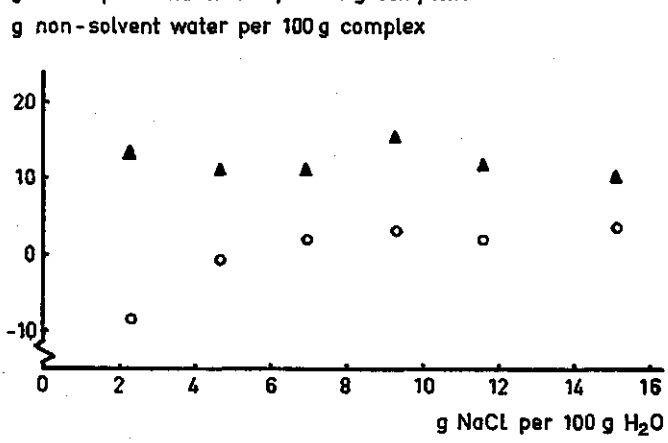


Fig. 7. Influence of the salt content of the moisture on the amount of water not dissolving indicator of cheese. Ratio complex : moisture = 1 : 2.25; pH of the cheese juice 5.07-5.29; indicator ○ = chloride, ▲ = sodium.

lende indicatorstoffen (zie later).

In het volgende hoofdstuk (5) zullen proeven beschreven worden waarbij repen kaas dagen lang in pekels van een bepaalde samenstelling bewaard werden. Bepaling van de zoutconcentratie van de pekel enerzijds en van die van de hierin gepekelde kaas anderzijds maakt het in principe mogelijk om ook hier een berekening op te zetten over keukenzout-niet-oplossend water. Een reep kaas (pH na omlopen 5,06 en vochtgehalte 45,37 %) werd gedurende 14 dagen behandeld in een zoutoplossing met ca. 19 % NaCl. Deze oplossing was gebufferd met een mengsel van fosfaat en melkzuur, en er was 0,55 % Ca aan toegevoegd ($CaCO_3$ + melkzuur). Het zout-niet-oplossend water van de kaas, die na de behandeling een vochtgehalte had van 30,5 %, werd berekend zowel via uitkomsten van bepalingen van het Na- als van het chloridegehalte. Er werd gevonden 15,6 g Na- resp. 4,4 g chloride-niet-oplossend water op 100 g eiwit. Deze uitkomsten die betrekking hebben op volvette kaas, stemmen redelijk goed overeen met die welke gevonden werden voor de modelkaas. Opgemerkt zij dat ook bij deze, op een geheel andere wijze uitgevoerde proef, voor het gehalte aan chloride-niet-oplossend water een kleinere waarde werd berekend dan voor het gehalte aan Na-niet-oplossend water. Dat is hier een gevolg van het feit dat voor het zoutgehalte van de gepekelde reep kaas naar aanleiding van de chloridebepaling een hogere waarde werd gevonden dan aan de hand van de Na-bepaling, terwijl de pekel equivalente hoeveelheden chloride en natrium bevatte (zie ook 3.6).

4.6 Discussie

4.6.1 Zout- en suiker-niet-oplossend water

Een deel van het water van kaas komt voor in een vorm waarin het niet beschikbaar is voor het oplossen van bepaalde stoffen. Het is echter moeilijk te zeggen welke waarde aan de uitkomsten voor zout- en suiker-niet-oplossend water mag worden toegekend. Men zou zich als volgt een voorstelling kunnen maken.

1. De hoeveelheid water die echt gebonden wordt (hydratatie-water) is gering. Deze hoeveelheid bedraagt b.v. 15 g op 100 g eiwit. Wanneer men rekent dat per polaire groep een molecule water wordt gebonden, dan zou men voor caseïne de waarde kunnen schatten op 20 à 25 %. De waarde zal echter iets lager zijn omdat niet iedere polaire groep een molecule water bindt.

In een uitvoerig onderzoek over het gebonden water van collageen pasten Eilers & Labout (1946) diverse suikers en ook verschillende alcoholen als indicator toe. Binnen elke groep van deze verbindingen leverde de stof met het grootste molecuulgewicht het hoogste gehalte aan gebonden water op. Er bleek zelfs steeds een rechtlijnig verband te bestaan tussen deze 2 waarden. Naar aanleiding van talrijke waarnemingen kwamen zij tot de overtuiging dat het gehalte aan werkelijk gebonden water niet gelijk is aan 40 à 50 g per 100 g eiwit – een waarde die zij zelf via bijvoorbeeld saccharose ook wel vonden – maar dat het slechts ca. 20 g per 100 g eiwit moet bedragen. Zij stelden vast dat ook voor gelatine en ei-albumine deze orde van grootte geldt. Het is in dit verband interessant om op te merken dat Mol & Tendeloo (1952) het gehalte aan gebonden water van ongezouten kaas, op grond van proeven waarbij van $CoCl_2$ gebruik werd gemaakt, eveneens taxeerden op niet meer dan 20 g per 100 g eiwit.

2. Suikers en andere moleculen lossen in dit hydratatiewater niet op. Nu heeft de eiwitmatrix een heel groot oppervlak. Bovendien is de straal van suikermoleculen groter dan die van de watermoleculen. Onder deze voorwaarden treedt het effect van 'sterische uitsluiting' aan het licht: voor de relatief grote suikermoleculen is er aan het oppervlak van de eiwitdeeltjes minder ruimte voor oplossing in het water beschikbaar dan elders in de oplossing (voor een toelichting zie fig. 8). Het verschijnsel van de sterische uitsluiting is in de literatuur bekend, en wel vooral in verband met de viscositeit van dispersies: zie bijvoorbeeld Sherman (1968, p. 223). In werkelijkheid kan de toestand veel ingewikkelder zijn, bijvoorbeeld doordat de eiwitmatrix niet een glad oppervlak heeft.

Uitgaande van deze voorstelling is gemakkelijk in te zien dat de hoeveelheid water die niet voor de indicator beschikbaar is, groter moet zijn naarmate het molecule van de gebruikte indicator groter is. De straal van natrium- en chloorionen ligt in dezelfde orde van grootte als die van de watermoleculen. We zullen dus hier van dit uitsluitingseffect niets bemerken en in principe steeds alleen het hydratatiewater meten. Hierbij dient opgemerkt te worden dat De Kadt & Van Minnen (1943) voor het gehalte aan chloride-niet-oplossend water in melk een

Fig. 8. Demonstratie van het 'uitsluitingseffect'. De fig. toont dat er een gebied is rond de eiwitmatrix waar de suiker niet kan komen. Dit gebied is groter dan dat waar water niet kan komen. De moleculen denken we hierbij gelocaliseerd in hun zwaartepunt.

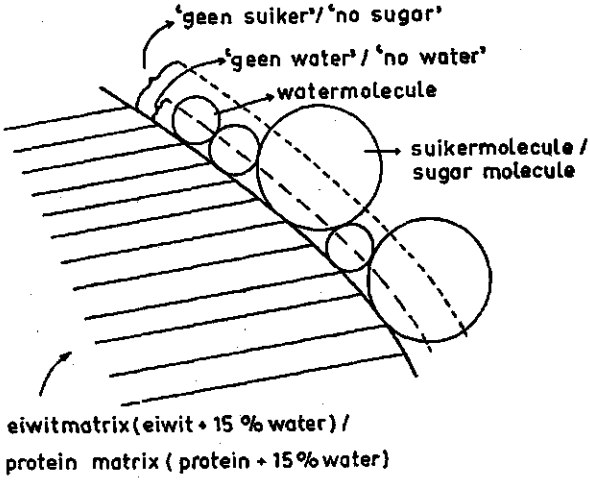


Fig. 8. Demonstration of the 'exclusion effect'. The diagram shows an area round the protein matrix that is inaccessible to the sugar. This area is larger than that inaccessible to the water. The molecules here are thought localized at their centre of gravity.

waarde opgaven die gelijk is aan die voor lactose-niet-oplossend water, nl. ca. 55 g per 100 g eiwit. Zij vermeldden wel dat de uitvoering van hun analyses aan nauwkeurigheid te wensen overliet.

3. Chloorionen lossen weliswaar niet in het hydratatiewater op, maar er treden complicaties op, bijvoorbeeld ten gevolge van elektrostatische aantrekking, resp. afstoting. De lading van het eiwit is in het iso-elektrische punt (pH ± 4,7) nul. Bij een hogere pH treedt afstoting op, bij een lagere aantrekking. Dit is in overeenstemming met de waarnemingen in figuur 4 t/m 6. De negatieve waarden voor chloride-niet-oplossend water bij een betrekkelijk laag zoutgehalte en bij een lage pH (fig. 4 en 7) zouden er op kunnen wijzen dat chloorionen specifiek geadsorbeerd of gebonden worden. De positieve en bovendien betrekkelijk constante waarden bij hoge zoutconcentraties en de negatieve bij lagere, zullen wellicht daardoor kunnen worden verklaard dat de geadsorbeerde hoeveelheid chloorionen bij verhoging van het zoutgehalte relatief minder belangrijk wordt.

4. Voor wat betreft Na-ionen is de situatie heel ingewikkeld. Deze ionen zullen juist elektrostatisch kunnen worden aangetrokken als de pH hoger dan 4,7 wordt. Dit is niet in strijd met de resultaten in figuur 6 en 7. Maar er bevinden zich in het kaasvocht veel calciumionen, die klein en dubbel geladen zijn, en die invloed zouden kunnen hebben op de attractie of afstoting van de natriumionen.

Bij de verdeling van natrium over kaas en kaaspersvocht zouden zich, afgezien van elektrostatische krachten, complicaties van allerlei aard kunnen voordoen. Door Schipper (1961) werd aangetoond dat het caseïnecomplex, zoals het in melk voorkomt, ca. 1,4 mg Na per g bevat (gemiddelde uit 16 waarnemingen). Wanneer wij deze hoeveelheid in rekening brengen voor de kaas met een pH 6,61 van figuur 6, dan vinden we voor Na-niet-oplossend water een waarde van 9,4 in plaats van 7,1 g/100 g kaasstof. De kaas bevatte in deze proef 9,75 % NaCl. Het is duidelijk dat de invloed van dit effect groter zal zijn naarmate het zoutgehalte van de kaas lager is. Schipper toonde eveneens aan dat, ten gevolge van uitwisseling van calcium van zowel de caseïne als van het anorganische fosfaat van het complex tegen natrium, de hoeveelheid natrium die door het complex gebonden wordt, groter wordt als keukenzout wordt toegevoegd. Dit zou betekenen dat, althans bij hoge pH (6,7), het gehalte aan Na-niet-oplossend water in werkelijkheid nog groter is dan boven werd berekend. Dat uitwisseling van complex gebonden calcium tegen natrium in kaas kan plaats hebben, werd ook waargenomen door Monib (1962). Het Ca-gehalte van het perssap van gezouten kaas was in zijn proeven hoger dan dat van ongezouten kaas. Bij een pH lager dan 5,7 was de opgeloste hoeveelheid calcium in ongezouten monsters kaas echter steeds hoger dan in degene met 3 à 7 % NaCl in het vocht. Het is de vraag hoeveel van het natrium onder deze omstandigheden door het complex gebonden wordt.

4.6.2 De zoutconcentratie van het kaasvocht

Men kan zich afvragen hoe hoog de zoutconcentratie van het 'vocht' bij een bepaald zoutgehalte van de kaas nu eigenlijk is. De uitkomsten van de berekeningen van het zout-niet-oplossend water zijn erg laag, nl. niet hoger dan 15 g op 100 g eiwit. Dit komt doordat de verhouding van het aantal grammen zout per 100 g water voor het perssap steeds slechts weinig afweek van die welke op het in totaal in de kaas aanwezige water kon worden berekend. Wanneer we nu voor zout-niet-oplossend water een waarde van 15 g op 100 g eiwit aannemen, dan is de zoutconcentratie van het uitpersbare vocht van een volvette kaas met 2,25 % zout, 45 % water en 25 % eiwit gelijk aan 5,5 %. Veronderstellen we daarentegen dat er helemaal geen zout-niet-oplossend water is, dan is de zoutconcentratie van het kaasvocht 5 %. Het verschil tussen deze twee uitkomsten is dus maar klein. Het doel van deze berekening is om te laten zien dat men uit de resultaten die voor de hoeveelheid suiker-niet-oplossend water gevonden werden, niet klakkeloos mag afleiden hoeveel water van de kaas nu beschikbaar is voor het oplossen van keukenzout of voor de diffusie ervan. Toch wordt dit dikwijls zo gesteld. Berekeningen zoals die van Kelly & Marquardt (1939) over de zoutconcentratie van het vocht in kaas, waarbij voor het zout-oplossend water gebruik werd gemaakt van de waarde voor lactose-oplossend water, die werd opgegeven door McDowall & Dolby (1936), moeten dan ook ontoelaatbaar worden geacht.

4.6.3 De betekenis van het indicator-niet-oplossend water voor de diffusie

Hydratatiewater kan niet beschikbaar zijn voor de verplaatsing van het zout. Nu is deze hoeveelheid water vermoedelijk gering, zoals in 4.6.1 werd besproken. Men zal zich dit water niet als een scherp begrensde laag moeten denken. Er zal een geleidelijke overgang zijn doordat de bindingsenergie afhankelijk is van de afstand tot de matrix.

Door gebruik te maken van de opvatting, dat het voorkomen van suiker-niet-oplossend water mede berust op het tot uiting komen van een sterisch uitsluitingseffect, is het mogelijk om een soort poriëngrootte van de eiwitmatrix te berekenen. In hoofdstuk 6 zal deze gedachtengang nader worden uitgewerkt.

In de hier bedoelde opvatting wijst een verandering van de hoeveelheid suiker-niet-oplossend water op een verandering van het relatieve oppervlak van de eiwitmatrix. Een vermindering van de hoeveelheid suiker-niet-oplossend water treedt bijvoorbeeld op als de NaCl-concentratie verhoogd wordt. Dit moet inhouden dat het oppervlak hierbij verkleind wordt, m.a.w. dat de poriënwijdte groter wordt. Het is niet ondenkbaar dat deze wijziging in de toestand van de eiwitmatrix moeilijkheden zou veroorzaken bij het bestuderen van de diffusie van zout in kaas. In hoofdstuk 6 wordt ook hierop nader ingegaan. Daar zal worden aangetoond dat er, tijdens het naar binnendringen van zout, water uit de kaas naar buiten treedt. Dit zal een invloed op de poriënwijdte en dus op de diffusiesnelheid hebben, die tegengesteld is aan de invloed die het zout als zodanig hierop heeft.

5 Het gedrag van het buitenste laagje van de kaas tijdens het pekelen

5.1 Inleiding

In de praktijk neemt men dikwijls waar dat de kaaskorst zacht en week wordt tengevolge van het pekelen. Het aantal meldingen in de vakbladen over dit gebrek is legio. De kaas heeft dan een wit uiterlijk, droogt na het pekelen langzaam op en behoudt een kleffe korst. In de ergste gevallen is de korst glibberig, slijmerig. Het verschijnsel treedt op wanneer de concentratie van de pekel te laag is of wanneer b.v. Goudse kazen op hun kant in de pekel worden gelegd, met de platte vlakken tegen elkaar aan, waardoor de pekel plaatselijk sterk verdund raakt. Het euvel is dikwijls geconstateerd bij het zouten van kaas in nieuw bereide pekel. Ter voorkoming van moeilijkheden mengt men, door ervaring wijs geworden, de vers bereide keukenzoutoplossing met zure wei of ook wel met oude pekel. Maar heel dikwijls zoekt men in de praktijk zijn toevlucht bij een verhoging van de zuurheidsgraad van de pekel door een toevoeging van zoutzuur of melkzuur tot een pH-waarde van 4,5 à 4,6.

Kyurkchyan (1963) vermeldt dat bij gebruik van slappe pekel (12 – 13 % zout) alleen maar goede resultaten konden worden verkregen als wei werd toegevoegd.

Men kan zich voorstellen dat, wanneer in de korst dergelijke bijkomstige verschijnselen tijdens het pekelen van kaas optreden, deze het proces veel ingewikkelder zouden kunnen maken; het zout moet immers door die buitenlaag heen diffunderen. Het was dus van belang om na te gaan hoe het buitenste laagje van de kaas zich onder verschillende omstandigheden bij het pekelen gedraagt.

5.2 Het opzetten van een modelproef

Wanneer men een proef over het pekelen van kaas wil uitvoeren ziet men zich onherroepelijk voor de vraag gesteld, hoe de samenstelling van de pekel moet zijn. Men komt dan al gauw op de gedachte om bij het bereiden van de pekel uit te gaan van het kaasvocht, waaraan nu de gewenste hoeveelheid keukenzout zou kunnen worden toegevoegd. Op deze wijze zou in eerste instantie het uitlogen van bestanddelen uit de kaas (melkzuur, calcium, fosfaat, eiwit, enz.) tijdens het pekelen zoveel mogelijk kunnen worden voorkomen, en tegelijk daarmee het optreden van allerlei secundaire verschijnselen. Het verkrijgen van veel kaasvocht stuit op technische bezwaren. Om deze moeilijkheden te overwinnen werd het probleem van een andere kant benaderd.

Een van de bestanddelen die uit de kaas verloren zouden kunnen gaan, wordt gevormd door het calcium. Wanneer een vers bereide pekel geen of bijna geen calcium bevat, neemt het calciumgehalte ervan tijdens het gebruik inderdaad geleidelijk toe. In de literatuur worden hierover enkele cijfers vermeld. Van nog zeer recente datum zijn de onderzoekingen van Lacrampe et al. (1971). Van pekel, waarin Camembert gezouten werd, bepaalden zij onder meer het calciumgehalte. Zij beperkten zich tot oplossingen die slechts 10 dagen lang gebruikt werden. Het calciumgehalte van de pekel nam in deze periode toe van ca. 0 tot 0,06 %, terwijl in totaal 300 kg kaas per 100 kg pekel gezouten was. Dibbern (1925) vond in gefiltreerde pekel, die een half jaar gebruikt was voor het zouten van Tilsiter 0,21 % Ca, een 2 jaar oude pekel bevatte 0,20 % Ca. Posthumus (1951) geeft voor het calciumgehalte van pekels van 29 kaasfabrieken een gemiddelde waarde op van 0,18 % (uiterste waarden 0,04 – 0,24 %) en voor het fosforgehalte 0,05 % (0,01 – 0,08 %). Enkele cijfers, van dezelfde orde van grootte, worden ook gegeven door Schulz (1950). Jakubowski & Reps (1966) toonden aan dat tijdens het pekelen van Tilsiter het calciumgehalte van de kaas lager werd. De verlaging trad vooral op in de buitenste laag van de kaas.

Dat de aanwezigheid van calcium in de pekel van groot belang is, kon worden aangetoond door de volgende proef. Een volvette kaas (vochtgehalte na omlopen 45 %, pH 5,08) werd gepekeld in een gebufferde keukenzoutoplossing (20 g NaCl per 100 g water) met dezelfde pH. De pekel bevatte geen calcium. Daarnaast werd ook kaas, bereid uit dezelfde portie melk, gelegd in een oplossing waarvan de samenstelling in zoverre van de vorige afweek dat hieraan calcium was toegevoegd, tot een concentratie welke vergelijkbaar is met die van het kaasvocht (ca. 0,6 %; Monib, 1962). De kaas neemt nu zout op en staat tegelijkertijd vocht af. In de hoofdstukken 6 t/m 8 worden deze waarnemingen uitvoerig beschreven. Hier zij er op gewezen, dat het buitenste laagje van de eerstgenoemde kaas aanvankelijk ook vocht verloor (zie fig. 9). Zo was bijvoorbeeld na 2 uur pekelen het vochtgehalte van de buitenste millimeter kaas, grenzend aan de pekel, reeds verlaagd tot ca. 38 %, terwijl voor de zoutconcentratie van het vocht een waarde werd gevonden van ca. 14 %. Maar het vochtgehalte werd hier al direct weer hoger en het nam op den duur zelfs toe tot boven het niveau van het beginvochtgehalte van de kaas. Na 8 dagen pekelen was het gestegen tot ca. 47 %. Ook het vochtgehalte van de eerstvolgende millimeters nam heel geleidelijk weer toe, nadat het aanvankelijk eveneens lager was geworden. Het randgedeelte van deze kaas was na enkele dagen pekelen week geworden. Wanneer er een geringe druk op werd uitgeoefend ging de samenhang ervan volledig verloren.

Bij de kaas in de pekel waaraan calcium was toegevoegd, nam het vochtgehalte van het buitenste laagje snel af tot een bepaalde waarde die tijdens de verdere duur van de proef betrekkelijk constant bleef, nl. na 8 dagen in de pekel met 0,5 % Ca tot 33 % vocht, na 8 dagen in de pekel met 0,9 % Ca tot 30,5 % vocht. De buitenkant van deze kazen was hard en stevig en hij maakte een droge indruk.

Fig. 9. Het vochtgehalte van volvette kaas tussen 0 en 10 mm vanaf de rand, tijdens het zouten in calcium-vrije pekel, met ca. 18,5 g NaCl / 100 ml (pH kaas 5,08; temperatuur 13° C).

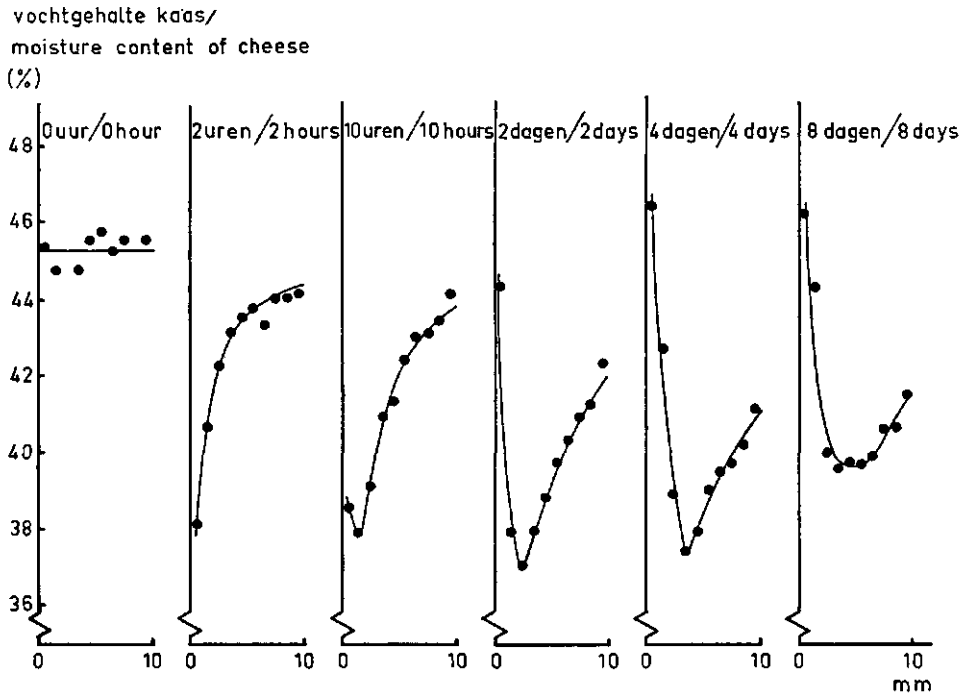


Fig. 9. Moisture content of full-cream cheese between 0 and 10 mm from the cheese surface, during salting in a solution containing about 18.5 g NaCl / 100 ml, but no calcium (pH of cheese 5.08; temperature 13° C).

De kaas die gezouten werd in de calcium-vrije pekel, verloor voortdurend calcium. Na 10 uur pekelen was reeds over een afstand van 0,5 à 1 cm, gerekend vanaf de pekelzijde, calcium uit de kaas verdwenen; na 8 dagen was in de buitenste mm nog slechts een spoortje calcium aanwezig. Van daaraf nam het calciumgehalte van de kaas geleidelijk toe en bereikte na 1,5 à 2 cm het oorspronkelijke niveau (0,7 %). Terwijl het calciumgehalte van de kaas, gezouten in de pekel met 0,5 % Ca ook in de buitenste millimeters vrijwel constant bleef, bleek bij de proef met 0,9 % Ca in de pekel dat na 8 dagen pekelen het calciumgehalte in de rand van de kaas was toegenomen van 3,4 tot 3,9 g Ca/100 g eiwit.

Terloops zij hier opgemerkt dat, ter vereenvoudiging van de situatie, in de proeven over de verplaatsing van zout en vocht, zoals die beschreven zijn in hoofdstuk 6 t/m 8, aan de pekel 0,55 % Ca werd toegevoegd (zie 3.2). Het vochtgehalte van het buitenste laagje van de kaas nam in alle gevallen af tot een bepaalde waarde en het werd tijdens de verdere duur van de proef niet weer hoger (zie b.v. fig. 13). De buitenkant van de gepekelde kaas maakte steeds een stevige en droge indruk. Dit gold zowel voor de kaas met een zeer lage als voor

die met een hoge pH, en ook voor die gezouten in een minder geconcentreerde pekel (ca. 13 % NaCl).

Het vorenstaande maakte het wenselijk om deze waargenomen veranderingen van de zwellingstoestand van de kaas uitvoeriger te bestuderen, bijvoorbeeld voor wat betreft de mogelijke herkomst van het vocht als het vochtgehalte van de kaas toeneemt. Hierbij ging de interesse vooral uit naar de invloed die het calcium en het zout bij de verandering van de zwellingstoestand kunnen hebben.

5.3 Literatuur over zwelling van kaas

Over veranderingen van de zwellingstoestand van kaas onder invloed van zout, enz. is nog weinig onderzoek beschreven. Brintzinger & Wolff (1950) bestudeerden de invloed van de pH en van verschillende zouten op de zwelling van caseïne-deeltjes. Er was verband tussen de grootteverandering, die met behulp van de microscoop werd vastgesteld en de gewichtsverandering van de deeltjes.

Door Monib (1962) werden enkele oriënterende proeven over de zwelling van kaas uitgevoerd. Hij centrifugeerde daartoe modelkaas (een mengsel van kaasstof met water, melkzuur en keukenzout in verhoudingen overeenkomend met die van harde en halfharde kaassoorten) en bepaalde na afgieten van de bovenstaande vloeistof de gewichtsvermeerdering in procenten van het oorspronkelijke, droge uitgangsmateriaal. In het onderzoek werden slechts enkele zoutgehalten toegepast. Het bleek dat de pH en het zoutgehalte van de kaas heel weinig invloed hadden op de op deze wijze bepaalde mate van zwelling. In het algemeen was de zwelling van kaas met 5 of 7 % NaCl groter dan die van ongezouten kaas met dezelfde pH. Het verschil was echter meestal minder dan 10 %. Een groot aantal zout-concentraties, van 0 procent tot verzadigd toe, werd toegepast door Kiermeier & Schattenfroh (1958), in een onderzoek over de zwelling van kaasstof in verband met het gebrek weke korst bij Camembert. Zij maakten hierbij gebruik van suspensies met 4 % caseïne- en paracaseïnecomplex. Tot aan een zoutgehalte van 2 à 4 % namen het volume en het gewicht van de kaasstof toe; bij hogere zoutgehaltes namen ze af.

Pejic (1955) bepaalde het zwellend vermogen van Kachkavalkaas door monsters van de kaas te wegen voor en na 24 uur ondergedompeld te zijn geweest in oplossingen met 10 tot 20 % NaCl. De zwelling was bij de laagste zoutconcentraties het grootst. Ze nam met het voortschrijden van de rijping van de kaas toe. Hij beval de methode aan als een middel om het zuivel van kaas te karakteriseren. Met hetzelfde doel had enkele jaren daarvoor reeds Koestler (1934; 1936; 1940; 1949) een dergelijke empirische methode herhaalde malen gepropageerd. Hij bracht telkens één reep kaas met afmetingen van 6,5 × 6,5 × 50 mm (2 à 2,5 g) in een reageerbuis met 15 ml gedestilleerd water of keukenzoutoplossing. Wanneer de reep hierin enkele dagen bij kamertemperatuur bewaard was, was het volume ervan veranderd. Gemeten werden de lengte- en de gewichtsverandering. Tussen deze beide bestond een goed verband. De omvang van de veranderingen (+ of –)

werd in zeer sterke mate bepaald door de zoutconcentratie van de oplossing. Bij kaas die in oplossingen met een betrekkelijk lage zoutconcentratie (vanaf 3 %) behandeld werd, trad een belangrijke volumevergroting op, bij behandeling in de verzadigde zoutoplossing was de volumeverkleining het sterkst. Meestal werd gewerkt met een oplossing met een geheel willekeurig gekozen concentratie van 9 % NaCl en een proefduur van 48 uur. De uitvoering der proeven, die alle betrekking hadden op gezouten, gerijpte kaas, werd dikwijls bemoeilijkt doordat de reep niet homogeen van structuur en samenstelling was (zie b.v. Koestler, 1936). Evenals Pejic nam ook Koestler met behulp van deze methode waar dat de omvang van de zwelling gedurende de rijping van de kaas toenam. Ook werd de keukenzoutconcentratie waarbij uiteindelijk nog juist geen lengte- of gewichtsverandering van de kaas optrad tijdens deze periode groter. Wanneer bij één Emmentalerkaas duidelijk zichtbare verschillen konden worden waargenomen tussen het zuivel van de rand en dat van het midden van de kaas, werd dit in de cijfers voor de zwelling teruggevonden.

De methode werd door Koestler jarenlang toegepast bij Emmentalerkaas maar ook wel bij andere kaassoorten. Hij gebruikte ze als een van de middelen, waaronder de bepaling van het waterbindend vermogen en van diverse reologische eigenschappen, om karaktereigenschappen van het zuivel van kaas op een objectieve wijze te kunnen vaststellen, bijvoorbeeld in verband met de bestudering van de rijping. Zoals hierna zal worden aangetoond wordt de volumeverandering van kaas die in een zoutoplossing wordt bewaard sterk beïnvloed door calcium. Merkwaardig genoeg werd door Koestler niet onderzocht of de door hem gebruikte verhouding van de hoeveelheid kaas tot de hoeveelheid zoutoplossing ook invloed op de waargenomen volumeveranderingen uitoefent. Het moet niet uitgesloten worden geacht dat bij toepassing van deze verhouding de uiteindelijke, en steeds wisselende calciumconcentratie van de oplossing het resultaat zal beïnvloeden. Daar komt nog bij dat de pH van de kaas en die van de oplossing door Koestler niet gecontroleerd werden. Deze werkwijze kan daarom gemakkelijk aanleiding hebben gegeven tot onjuiste interpretaties van de verkregen resultaten.

Stoll & Morris (1968) brachten ca. 20 mg gevriesdroogde kaasstof in 50 ml oplossing met zoutgehalten van 0 tot 10 %. Na een uur bewaren was het gewicht van de wrongeldeeltjes, behandeld in de sterkste zoutoplossing, het meest toegenomen. Bij nog langer bewaren ging alleen in de oplossingen met meer dan 5 % NaCl de samenhang van de deeltjes volledig verloren. Door vervolgens een oplossing van $CaCl_2$ aan de dispersie toe te voegen, trad uitvlokking op.

5.4 Proeven over de veranderingen van de zwellingstoestand van kaas

Er werden enkele oriënterende proeven uitgevoerd met nog ongezouten, volvette kaas waarvan de pH na het omlopen ca. 5,0 was. In deze proeven, die zeker uitbreiding behoeven (bijvoorbeeld ten aanzien van de invloed van de pH) werden van repen kaas, die behandeld waren in zoutoplossingen met verschillende samen-

stellingen, de lengteveranderingen bepaald en eventueel de veranderingen van het volume, het gewicht en het vochtgehalte. Soms werden de lengteveranderingen van de repen vanaf het begin van het pekelen gevolgd.

Uit de waarnemingen is gebleken, dat onder alle omstandigheden de uit de verandering van de lengte (+ of –) berekende verandering van het volume goed overeenkomt met de gemeten volumeverandering, wanneer aangenomen wordt dat de afmeting van de kleine ribben procentueel even veel verandert als de lengte van de reep. Het volume van de kaas verandert dus in alle richtingen in dezelfde mate. De lengteveranderingen vormen dus een goede maat voor de veranderingen van de zwellingstoestand.

Het verschil tussen de lengte van verschillende repen kaas die enige tijd in dezelfde oplossing gepekeld waren, was meestal gering. In een proef was de gemiddelde lengte van 56 repen die allemaal 14 dagen gepekeld waren in een oplossing met 15,4 % NaCl 67,8 mm (oorspronkelijke lengte 60 mm). De grootste en de kleinste waarde bedroegen hier resp. 69,0 en 66,5 mm.

5.4.1 Verandering van de zwellingstoestand bij behandeling in een keukenzoutoplossing zonder calcium

In figuur 10 zijn de zwellingstoestanden weergegeven van repen kaas die 4 dagen behandeld werden in oplossingen met keukenzoutconcentraties oplopend van 0 % tot verzadiging toe. De oplossingen bevatten geen calcium. Blijkbaar kunnen er door de inwerking van het keukenzout enorme volumeveranderingen van de kaas optreden. De resultaten tonen aan dat de peptiserende werking van het zout sterker tot uiting komt naarmate de concentratie van de oplossing geringer is. In de oplossing zonder zout werd het volume kleiner dan het oorspronkelijk was, bij zoutconcentraties boven 20 à 22 % eveneens. In de oplossingen met 2 en 4 % NaCl was de lengteverandering niet meetbaar. De repen kaas begonnen in deze verdunde zoutoplossingen direct hun samenhang te verliezen. De zwelling is in dit gebied onbegrensd. (Dit wil niet zeggen dat de kaas hier volkomen oplost. Monib (1962) suspendeerde 2 g kaasstof in 100 ml oplossing met melkzuur en zout. Bij een pH 5,0 en 5 % NaCl was nog maar ca. 20 % van totaal-N werkelijk in oplossing gegaan. Dit cijfer is in overeenstemming met waarnemingen van Van Dam (1911)). In de oplossing met 6 % NaCl nam de lengte van de reep kaas snel toe: ze was na 1 dag reeds 85 mm en na 4 dagen 87 mm. Dit betekent dat het volume op dat moment ongeveer 3 maal zo groot was geworden. Het vochtgehalte van de kaas is dan ca. 80 %. Bij nog langer verblijf van de kaas in deze oplossing ging ook hier de samenhang ervan verloren. Bij de hoogste zoutconcentraties werd het volume van de kaas met maximaal ca. 30 % verkleind.

In enkele gevallen werd het calciumgehalte van de gepekelde kaas bepaald. In de kaas, behandeld in de oplossing zonder zout en in die met 15,4 % NaCl, werd na een behandeling gedurende 7 dagen geen calcium meer gevonden; de kaas uit de verzadigde oplossing bevatte toen nog 0,17 % Ca. In een andere proef was

Fig. 10. Zwellingstoestand van repen kaas (volvet), na een behandeling van 4 dagen in keukenzoutoplossingen zonder calcium. Kaas na omlopen: pH 5,00, vochtgehalte 46,39 %.

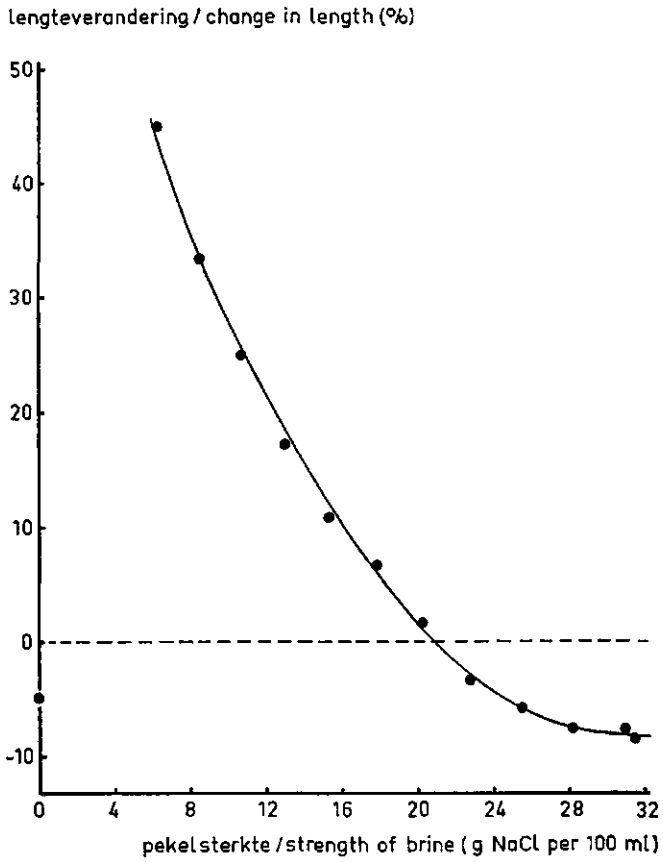


Fig. 10. Swelling and shrinkage of cheese strips (full-cream), kept for 4 days in sodium chloride solutions without calcium. Cheese just before brining: pH 5.00, moisture content 46.39 %.

na 37 dagen pekelen in een verzadigde keukenzoutoplossing het calciumgehalte van de kaas nog 0,06 %, terwijl in minder geconcentreerde oplossingen geen calcium meer werd teruggevonden (zie ook tab. 4). Ondanks verlies van al het aanwezige calcium kan de samenhang van de kaas toch behouden blijven. Er zijn dus bindingen aanwezig die in stand blijven, ook nadat het calcium uit de kaas verdwenen is en die beletten dat een onbeperkte zwelling optreedt. In 5.4.4 komen we hier nog op terug. Daar zal worden besproken dat bindingen 'hersteld' kunnen worden als calciumionen aan de pekel worden toegevoegd, nadat eerst al het in de kaas aanwezige calcium was uitgeloogd.

5.4.2 *Veranderingen van de zwellingstoestand bij aanwezigheid van calcium in de zoutoplossing*

De resultaten van proeven waarbij repen kaas werden behandeld in keukenzoutoplossingen waaraan wel of geen calcium was toegevoegd, zijn opgenomen in de figuren 11 en 12. Het calcium werd in verschillende hoeveelheden aan de

Fig. 11. Zwellingstoestand van repen kaas (volvet), na bewaren in keukenzoutoplossingen waaraan calcium was toegevoegd. ● = na 1 dag in oplossing met 0,5 % Ca; □ = na 8 dagen in oplossing met 0,1 % Ca, ○ = idem in oplossing met 0,5 % Ca, △ = idem in oplossing met 1,0 % Ca. pH van de kaas en pekel 5,08.

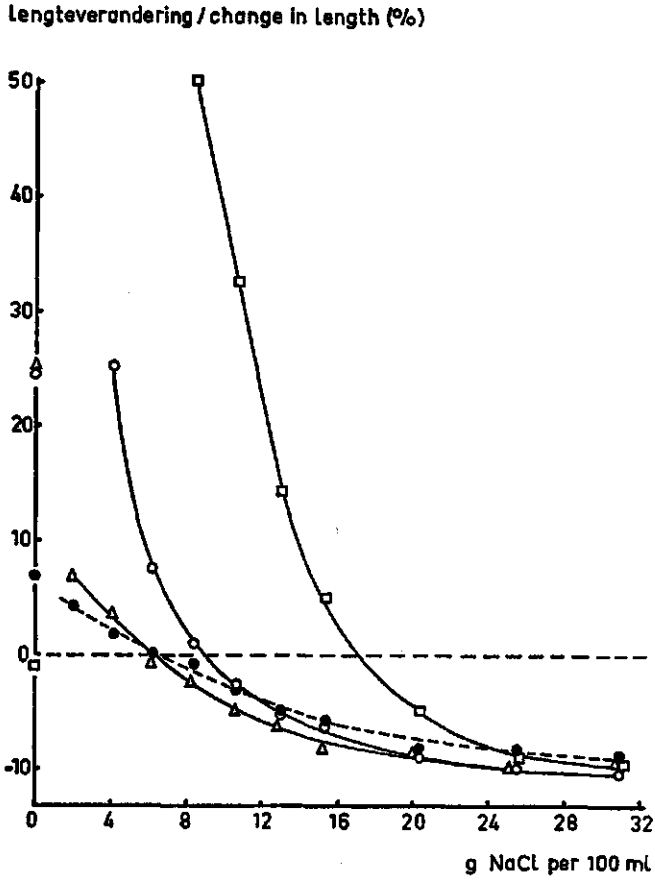


Fig. 11. Swelling and shrinkage of cheese strips (full-cream), kept in sodium chloride solutions containing calcium. ● = after 1 day in solution with 0.5 % Ca; □ = after 8 days in solution with 0.1 % Ca, ○ = idem in solution with 0.5 % Ca, △ = idem in solution with 1.0 % Ca. pH of cheese and brine 5.08.

Fig. 12. Zwellingstoestand van repen kaas (volvet), na 7 dagen bewaren in keukenzoutoplossingen: ● = zonder calcium, ○ = met 0,6 % Ca, ⊙ = eerst 7 dagen zonder calcium, daarna 7 dagen met 0,6 % Ca. pH van kaas en pekel 5,11.

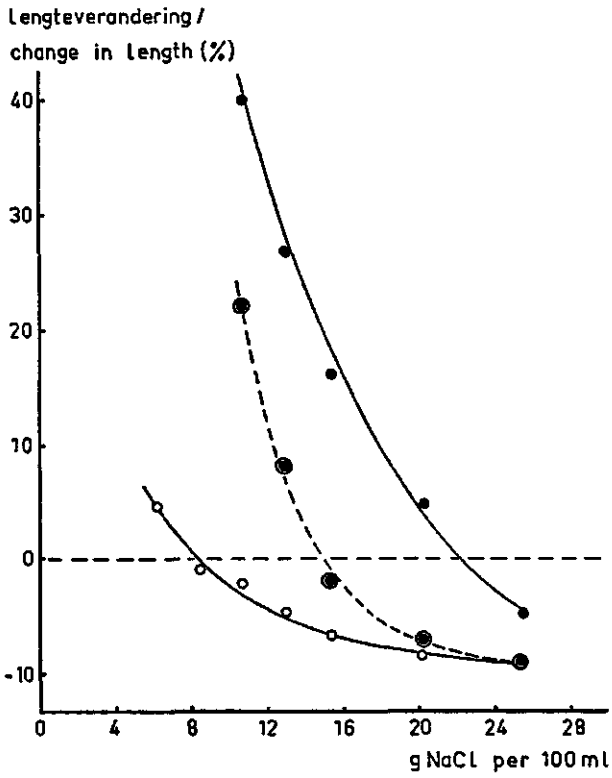


Fig. 12. Swelling and shrinkage of cheese strips (full-cream), kept for 7 days in sodium chloride solutions: ● = without calcium, ○ = with 0.6 % Ca, ⊙ = first 7 days without calcium, then 7 days with 0.6 % Ca. pH of cheese and brine 5.11.

oplossing toegevoegd. Niet alleen werd de concentratie gebruikt die vergelijkbaar is met de calciumconcentratie van kaasvocht met pH 5,0 (0,5 – 0,6 % Ca), maar ook lagere en hogere concentraties werden toegepast.

Uit de resultaten blijkt dat bij aanwezigheid van calcium in de zoutoplossing de mate van zwelling steeds geringer is dan wanneer calcium geheel afwezig is. De zwelling in de oplossing zonder keukenzout vormt hierop een uitzondering. De grootte van het effect van het calcium hangt af van de zoutconcentratie waarbij gewerkt wordt en van de toegevoegde hoeveelheid calcium. Bij het hoogste keukenzoutgehalte is er nauwelijks enig verschil tussen de lengteveranderingen met en zonder calcium. Het calcium blijkt overigens al in geringe concentraties

een duidelijk merkbare invloed op de zwellingstoestand uit te oefenen (verg. fig. 11 en 12). Het zoutgehalte waarbij uiteindelijk de lengte van de reep onveranderd is gebleven, wordt lager naarmate meer calcium in de oplossing aanwezig is.

Wanneer calcium in de zoutoplossing aanwezig is in een concentratie die vergelijkbaar is met de calciumconcentratie van kaasvocht, dan wordt de peptiserende werking van het keukenzout sterk onderdrukt. Dit toont duidelijk aan van hoeveel belang het is om bij de bestudering van zwellingsverschijnselen van kaas de calciumconcentratie van de oplossing onder controle te houden. Hiermee werd echter door de onderzoekers die experimenten over de zwelling van kaas uitvoerden veelal geen rekening gehouden.

Al de bovengenoemde waarnemingen zijn in goede overeenstemming met de resultaten die verkregen werden met betrekking tot het gedrag van de buitenkant van de kaas in de pekel met en zonder calcium (zie modelproef in 5.2). Ze vormen een ondersteuning van de waarneming dat de korst van de kaas, gezouten in een minder geconcentreerde zoutoplossing, niet week zal worden mits maar voldoende calcium in de zoutoplossing aanwezig is.

De peptiserende werking van keukenzout kan bij aanwezigheid van calcium sterk onderdrukt worden. Maar ook bij aanwezigheid van calcium in de pekel in een concentratie die gelijk is aan of hoger is dan het gehalte aan opgelost calcium van het kaasvocht, treedt zwelling op als het zoutgehalte niet te hoog is. Reeds na een dag pekelen zijn de volumina van alle repen kaas in de oplossingen met minder dan 6 % NaCl en met 0,5 % Ca toegenomen, zoals uit figuur 11 blijkt. Deze waarneming laat zien dat kaas bij een laag keukenzoutgehalte de neiging zal vertonen om vocht vast te houden, resp. op te nemen. Dat is een belangrijk punt, want in hoofdstuk 7 zal worden aangetoond dat de kaasmassa tijdens het pekelen toch vocht verliest, zodra en zolang er zout in binnendringt.

5.4.3 Het gehalte aan calcium en anorganisch fosfaat van gepekelde kaas

Zoals hierboven al werd opgemerkt, kan kaas al het calcium verliezen bij behandeling in een niet-verzadigde keukenzoutoplossing (zie 5.4.1). In een proef werd behalve het calciumgehalte ook het anorganisch fosforgehalte van de kaas bepaald. Na 2 weken behandelen in een keukenzoutoplossing zonder calcium werd geen anorganisch fosfaat meer teruggevonden (zie tab. 4A). Blijkbaar verliest de kaas door deze behandelingen niet alleen het in het kaasvocht opgeloste calcium en fosfaat, maar ook het niet opgeloste calcium en anorganisch fosfaat gaan verloren. De kaas blijft dan echter toch zijn samenhang behouden.

Wanneer de zoutoplossing daarentegen wel calcium bevat, is de zwelling geringer en het vochtgehalte van de kaas is lager naarmate er meer calcium in de oplossing aanwezig is. De verhouding totaal calcium / kaasvocht blijkt steeds groter te zijn dan deze verhouding is in de zoutoplossing waarin de kaas zich bevindt. Dit toont aan dat calcium in een of andere vorm in de kaas opgehoopt kan blijven, of dat het zich er verder in kan ophopen. Wanneer de zoutoplossing veel calcium

Tabel 4. Samenstelling van kaas die 13 dagen behandeld werd in een oplossing met 15,4 g NaCl/100 ml en met resp. 0, 0,1, 0,5 en 1 % Ca (behandeling A). De repen kaas uit de calcium-vrije pekel uit groep A werden daarna nog 13 dagen behandeld in een oplossing met eveneens 15,4 % NaCl, waaraan resp. 0,1, 0,5 en 1 % Ca was toegevoegd (behandeling B). Kaas na het omlopen: pH 5,08; vetgehalte van de droge stof 52,3 %.

Behandeling	Pekel	Samenstelling van de kaas							Lengte van de reep (mm)
	g Ca per 100 g H_2O van de opl.	vocht (%)	eiwit (%)	Ca (%)	g Ca per 100 g H_2O	mg Ca per g eiwit [1]	anorg. P (%)	anorg. P (% oorspronkelijke hoeveelheid)	
geen / none		46,54	22,69	0,66	1,42		0,283		60,0
A	0	.	.	0,00	0,00		0,002	0,0	69,6
	0,10	53,30	16,96	0,10	0,20		0,010	4,7	64,7
	0,50	32,86	26,82	0,72	2,20		0,163	48,8	56,1
	1,02	32,41	26,69	1,04	3,21		0,188	56,5	55,3
B	0,10	58,47	13,83	0,09	0,15	2,3	–	–	68,0
	0,50	45,73	20,35	0,43	0,94	10,0	–	–	60,2
	1,01	37,18	24,14	0,77	2,06	16,2	–	–	56,4
	g Ca per 100 g H_2O of the sol.	moisture	protein	Ca	g Ca per 100 g H_2O	mg Ca per g protein [1]	inorg. P	inorganic P (% of original quantity)	
Treatment	Brine	Composition of the cheese							Length of the strip

1. Niet opgelost calcium / not dissolved calcium.

Table 4. Composition of cheese kept for 13 days in a solution containing 15.4 g NaCl/100 ml and 0, 0.1, 0.5 and 1 % Ca, respectively (treatment A). The strips of cheese from the calcium-free brine in treatment A were thereafter for 13 days kept in a solution containing again 15.4 % NaCl, to which was added 0.1, 0.5 and 1 % Ca, respectively (treatment B). Cheese just before brining: pH 5.08; fat content of the dry matter 52.3 %.

bevat, kan de in de kaas aanwezige hoeveelheid calcium zelfs gemakkelijk groter worden dan deze voor het pekelen van de kaas was, zoals tabel 4 duidelijk toont.

Bij aanwezigheid van calcium in de zoutoplossing blijft er steeds een extra hoeveelheid calcium in de kaas aanwezig. Een der bindingsmogelijkheden wordt ongetwijfeld geleverd door het anorganisch fosfaat, want er werd waargenomen dat dit in de kaas achterblijft als de zoutoplossing calcium bevat. Bij een geringe calciumconcentratie van de zoutoplossing (ca. 0,1 %) ging nog 95 % van het oorspronkelijk in totaal aanwezige anorganische fosfaat verloren, terwijl dit verlies bij calciumconcentraties vergelijkbaar met die van het kaasvocht nog maar ongeveer de helft bedroeg. Ook Monib (1962) nam steeds waar dat modelkaas meer onopgelost anorganisch fosfaat bevatte naarmate er meer calcium aan was toegevoegd. Hij werkte echter met veel lagere zoutconcentraties en bij andere pH's. Intussen onderstreept deze waarneming eveneens in zekere zin van hoeveel belang het is dat bij de bereiding van pekel in de praktijk calcium wordt toegevoegd, om verlies van droge stof uit de kaas te voorkomen.

5.4.4 Opmerkingen

Wanneer kaasrepen eerst tot zwelling werden gebracht in een zoutoplossing zonder calcium, en wanneer vervolgens aan deze oplossing calcium werd toegevoegd, werd ten gevolge hiervan de zwelling altijd weer geringer. Dit komt tot uiting in figuur 12 en tabel 4 en 5. De uiteindelijke zwellingstoestand was echter geheel verschillend van die welke bereikt werd wanneer van de aanvang af calcium aanwezig was. Dit is wel te begrijpen als we bedenken dat ten gevolge van de behandeling in de calcium-vrije pekel een groot aantal bindingen verbroken is, waaronder die met calcium en fosfaat. Als naderhand calcium wordt toegevoegd, kunnen waarschijnlijk niet al deze bindingen weer 'hersteld' worden. Er treedt dus een hysteresiseffect op. In de proef waarop tabel 4B betrekking heeft, werd de kaas eerst 13 dagen behandeld in de oplossing zonder calcium (tab. 4A) en daarna, nadat geconstateerd was dat calcium en fosfaat uit de kaas waren verdwenen, werden de repen overgebracht in de zoutoplossingen met calcium uit tabel 4A. De zwelling werd hierdoor verminderd en wel meer naarmate de calciumconcentratie hoger genomen werd. Blijkbaar kan ook nu calcium in de kaas opgehoopt worden, want de hoeveelheid calcium, berekend per gewichtseenheid water, was voor de kaas steeds groter dan voor de respectieve zoutoplossingen. Wanneer we eenvoudigheidshalve aannemen dat de calciumconcentratie van al het aanwezige kaasvocht niet te veel verschilt van die van de buitenvloeistof, kan berekend worden hoeveel calcium onder de verschillende omstandigheden door het eiwit, dat ontdaan is van het anorganisch fosfaat, gebonden werd. De gegevens in tabel 4B duiden er op dat deze hoeveelheid in belangrijke mate toeneemt als de calciumconcentratie van de pekel verhoogd wordt. Bij een calciumgehalte van de zoutoplossing van ca. 1 % werd door het eiwit ruim 16 mg Ca per gram gebonden.

Bij eenzelfde calciumgehalte van de zoutoplossing heeft ook het zoutgehalte

Tabel 5. Samenstelling van kaas (volvet), die eerst 14 dagen behandeld was in oplossingen met verschillende keukenzoutconcentraties zonder calcium (behandeling a), en die daarna nog 13 dagen behandeld werd in oplossingen met een overeenkomstig zoutgehalte, waaraan nu 1,38 % $CaCl_2$ was toegevoegd (0,50 g Ca/100 g H_2O) (behandeling b). Kaas na het omlopen: pH 5,07; lengte van de repen 60,0 mm.

Pekelsterkte (g NaCl/ 100 ml)	Lengte v. d. reep		Samenstelling van de kaas na behandeling b				
	a (mm)	b (mm)	vocht (%)	eiwit (%)	Ca (%)	g Ca per 100 g H_2O	mg Ca per g eiwit [1]
10,7	85,7	76,4	69,81	8,53	0,41	0,58	7,4
13,0	76,4	67,6	59,80	14,06	0,41	0,68	8,1
15,4	67,8	59,1	45,98	20,88	0,43	0,93	9,6
20,4	62,4	55,7	33,14	27,25	0,56	1,69	14,5
25,5	58,9	55,2	30,64	28,31	0,60	1,96	15,9
Strength of brine	a	b	moisture	protein	Ca	g Ca per 100 g H_2O	mg Ca per g protein [1]
	Length of strip		Composition of the cheese after treatment b				

1. Niet opgelost calcium / not dissolved calcium.

Table 5. Composition of cheese (full-cream), first kept for 14 days in solutions containing various sodium chloride concentrations without calcium (treatment a), and thereafter for 13 days in solutions containing a corresponding salt concentration, to which 1.38 % $CaCl_2$ had been added (0.50 g Ca/100 g H_2O) (treatment b). Cheese just before salting: pH 5.07; strips of cheese 60.0 mm long.

van de pekel invloed op de hoeveelheid calcium, die weer door de kaas gebonden wordt, nadat dit er eerst in een calcium-vrije keukenzoutoplossing was uitgespoeld. Deze hoeveelheid wordt duidelijk groter naarmate het zoutgehalte van de pekel groter genomen wordt (zie tab. 5). Nu is de zwellingstoestand, dus het vochtgehalte van de kaas na de behandeling in de zoutoplossing zonder calcium geringer naarmate het zoutgehalte hiervan hoger was; de kaasmassa is compacter. Men zou zich kunnen voorstellen dat er in een dergelijk geval meer kans bestaat op een 'herstel' van bindingen, dan wanneer ten gevolge van opgetreden zwelling de plaatsen, waartussen een binding tot stand kan komen, verder uit elkaar geweken zijn.

Het is interessant om hier nog op te merken dat de consistentie van de kaas die behandeld was in de zoutoplossingen waarin van de aanvang af calcium aanwezig was geweest, duidelijk verschilde van die, behandeld in de respectieve keukenzoutoplossingen, waaraan pas op een later tijdstip calcium werd toegevoegd. De laatstgenoemde repen kaas waren steeds minder stevig en het zuivel ervan was korter, minder samenhangend.

5.5 Conclusie en toepassing

De zwelling van kaas die in een keukenzoutoplossing gebracht wordt hangt in sterke mate af van de zoutconcentratie. Bij concentraties lager dan 5 à 10 % NaCl treedt een 'onbeperkte' zwelling op, in oplossingen met ca. 20 % blijft de zwelling onveranderd, terwijl kaas in oplossingen met een hoger zoutgehalte een negatieve zwelling vertoont. Calcium vermindert in het algemeen het zwellingspercentage. Wanneer de calciumconcentratie van de zoutoplossing gelijk is aan die van het kaasvocht treedt nog een toeneming van de zwelling op bij NaCl-concentraties lager dan ca. 8 %.

Deze waarnemingen zijn van direct belang zowel voor ons onderzoek als voor de kaasindustrie.

De aanwezigheid van voldoende calcium in de pekel maakt het zoutingsproces van kaas minder gecompliceerd. Niet alleen wordt hierdoor de uitloging van kaasbestanddelen tijdens het pekelen verminderd, maar ook wordt het optreden van secundaire processen tegengegaan, zoals een verhoging van het vochtgehalte van de kaaskorst.

De praktijk heeft er natuurlijk veel belang bij dat zwelling van de kaaskorst tijdens het pekelen wordt voorkomen. Het zal het opdrogen van de korst na het pekelen bevorderen. Op ons advies heeft de kaasindustrie het gebruik van $CaCl_2$ bij het bereiden van verse pekel geprobeerd. Men schijnt er al met succes gebruik van te maken (zie De Vries, 1971).

6 Het binnendringen van het zout in kaas tijdens het pekelen. De pseudodiffusiecoëfficiënt (D*)

6.1 Het binnendringen van zout in kaas als een diffusieproces

Een kaas die in de pekel wordt gelegd neemt zout op en staat vocht af. Onze pekelproeven werden onder zodanige omstandigheden uitgevoerd dat de zoutconcentratie van de pekel tijdens de proef constant bleef. De afmetingen van de kaas (Goudse kaas van een Leids model, dat wil dus zeggen in de vorm van een platte cilinder) waren zodanig gekozen dat, op de plaats waar het monster genomen werd, de verplaatsing van het zout in verticale richting niet beïnvloed werd door zijwaartse verplaatsingen. In deze verticale richting bleef bovendien steeds een deel van de kaas over waarin nog geen zout was binnengedrongen. Onder deze voorwaarden kan uit de diffusie-wet van Fick, zo deze hier van toepassing is, worden afgeleid dat de volgende betrekking moet gelden (Crank, 1967, pag. 30)

$$\frac{C' - c}{C' - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D^* t}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D^* t}} e^{-\alpha^2}\, d\alpha \qquad (3)$$

C' = zoutconcentratie van de pekel
c = zoutconcentratie van het kaasvocht
C_0 = zoutconcentratie van het kaasvocht wanneer hierin van buitenaf nog geen zout is binnengedrongen
x = afstand vanaf de pekelzijde in cm in de richting waarin de diffusie in de kaas plaats heeft
t = pekelduur in dagen
D^* = diffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas in cm^2/dag
α = willekeurige integratievariabele

Indien de verdeling van de zoutconcentraties inderdaad op ieder moment door vergelijking (3) beschreven kan worden, dan kan de (constante) waarde voor D^* berekend worden.

Voor deze berekening kan met voordeel gebruik worden gemaakt van waarschijnlijkheids- (Gauss-) papier. Wanneer hierop $x/\sqrt{t}$ op de abcis wordt uitgezet tegen de term $50\ (C' - c)\ /\ (C' - C_0) + 50$ liggen alle punten uit vergelijking (3) op een rechte, die door de oorsprong gaat (i.c. punt 0; 50). Naarmate deze lijn een grotere hoek met de ordinaat maakt, d.w.z. naarmate op een zeker ogenblik tijdens het pekelen een bepaald percentage van de beginconcentratie van het zout

op een grotere afstand van de rand van de kaas wordt gevonden, is D^* groter, met andere woorden verplaatst het zout zich sneller in de kaas.

Van talrijke kazen, onder de meest uiteenlopende omstandigheden gepekeld, werden het vochtgehalte en het zoutgehalte van het vocht bepaald als functie van de afstand tot de pekelzijde en van de pekelduur. In figuur 13 wordt een voorbeeld gegeven van de resultaten die op deze wijze verkregen werden voor volvette kaas, die 8 dagen gepekeld was in een oplossing met ca. 20 % NaCl. De punten die de verdeling van de zoutconcentraties weergeven zijn in figuur 14 op waarschijnlijkheidspapier uitgezet. Deze liggen hierop inderdaad in het algemeen ongeveer op een rechte lijn.

Fig. 13. Vochtgehalte (●) en zoutconcentratie van het vocht (○) van volvette kaas op verschillende afstanden vanaf de rand, na 8,1 dagen pekelen. Het zoutgehalte werd berekend uit chloridebepalingen. pH van de kaas en pekel 5,64.

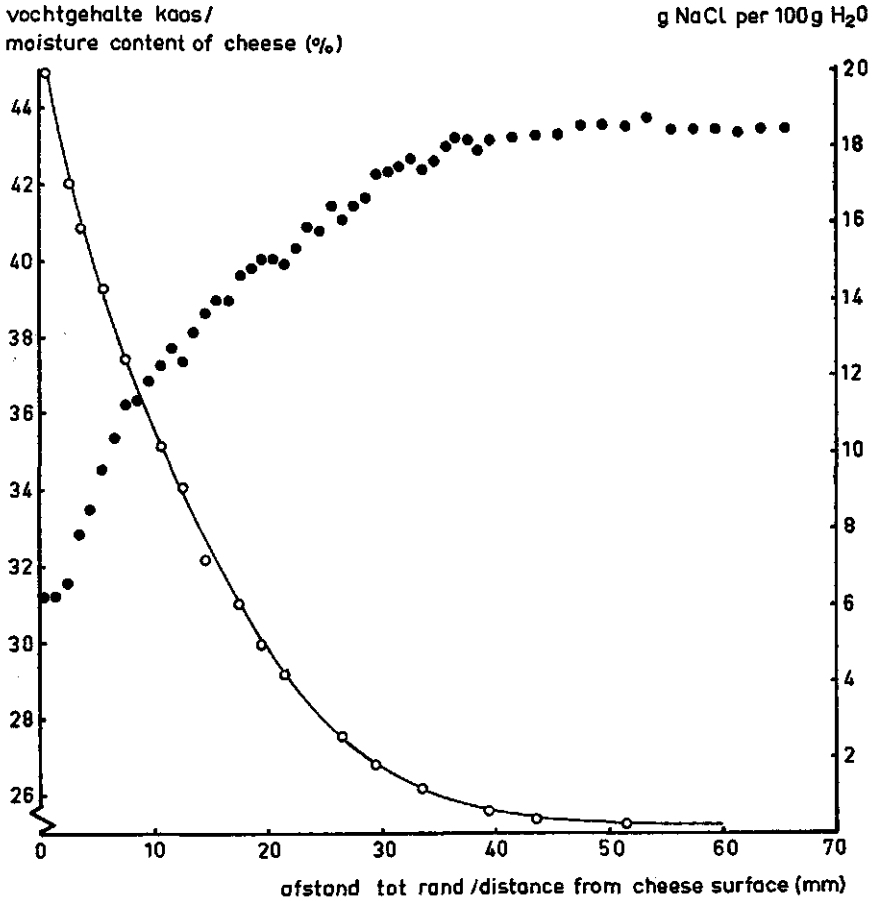


Fig. 13. Moisture content (●) and salt concentration of the moisture (○) of full-cream cheese at various penetration depths after 8.1 days of brining. Salt content was calculated from chloride estimations. pH of cheese and brine 5.64.

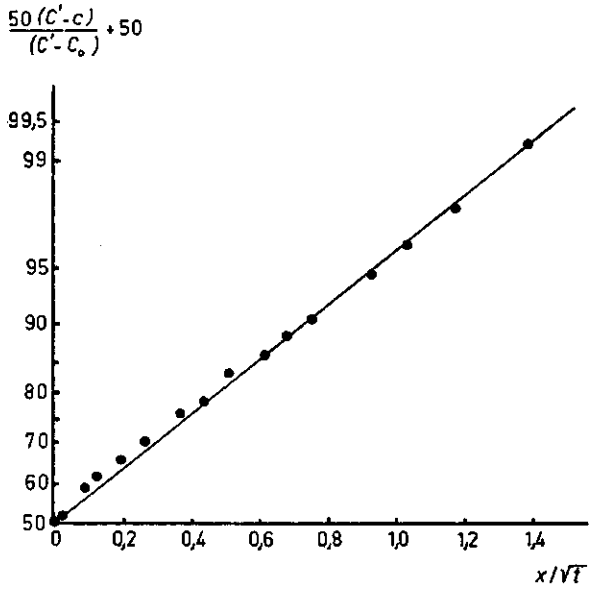


Fig. 14. De verdeling van de zoutconcentraties uit fig. 13, uitgezet op waarschijnlijkheidspapier. Zie verg. (3) voor de verklaring.

Fig. 14. Distribution of salt concentrations from Fig. 13, plotted on probability paper. See Equation (3) for explanation.

Het blijkt dus mogelijk te zijn om met behulp van de waarnemingen op een eenvoudige wijze een diffusiecoëfficiënt van het zout, dat zich in het vocht in de kaas verplaatst, te berekenen. In het geval waarop de figuren 13 en 14 betrekking hebben werd hiervoor gevonden 0,164 cm^2/dag.

Terloops zij hier opgemerkt dat de waarden van deze coëfficiënten, die berekend werden naar aanleiding van monsters die op verschillende tijdstippen tijdens de proef genomen werden, nauwelijks van elkaar verschilden (zie b.v. tab. 12). De invloed van de concentratiegradiënt lijkt dus gering.

Er zijn talrijke overwegingen mogelijk die tot de conclusie leiden dat de op deze wijze berekende grootheid een pseudodiffusiecoëfficiënt is, al was het alleen al doordat de gevonden waarde veel kleiner blijkt te zijn dan die voor de diffusiecoëfficiënt van zout in water (zie 6.3). Men zou hierbij onderscheid kunnen maken tussen verschijnselen die er voor zorgen dat de experimenteel bepaalde punten niet precies de curve van de waarschijnlijkheidsintegraal (verg. 3) weergeven, terwijl het zout zich wel degelijk ten gevolge van diffusie verplaatst, en anderzijds verschijnselen die er de oorzaak van zijn dat de verplaatsing van het zout, of een deel hiervan, inderdaad niet het gevolg is van een werkelijke diffusie, maar bijvoorbeeld van stroming.

Alvorens hier nader op in te gaan is het goed om zich te realiseren dat we hier te maken hebben met een mutuele diffusiecoëfficiënt. Hoewel we primair naar de verplaatsing van het zout kijken, verplaatst het water zich natuurlijk ook. In een gesloten, star systeem zijn de verplaatsingen van beide componenten gelijk en tegengesteld. Er is dus sprake van verwisselen van water en zout. De eigenschappen van beide stoffen dragen tot de waarde voor de diffusiecoëfficiënt bij.

Dit is even zeer het geval bij de diffusie van zout in zuiver water als in onze proeven met kaas. Wel is een verschil dat kaas in belangrijke mate uit ten dele niet opgeloste droge stof bestaat. De diffusie kan uiteraard niet door deze droge stof heen plaats vinden. Maar op zichzelf speelt deze factor, de z.g. porositeitsfactor, bij de berekening geen rol omdat alle zoutconcentraties op het kaasvocht werden berekend. Verschillen met de diffusie van zout in water, en andere storende factoren kunnen echter zijn:

1. Hoewel we alleen het transport van zout in het vocht van de kaas beschouwen, moet het diffunderende materiaal wel een omweg maken ten gevolge van de aanwezigheid van niet in oplossing zijnde droge stofbestanddelen. Dat houdt in dat de werkelijk afgelegde weg, op een afstand x van de pekelzijde, λ maal x bedraagt, waarin λ de z.g. labyrintfactor is, die $\geqslant 1$ is (zie later).
2. Een andere storende factor is deze dat de verplaatsing van zoutionen en watermoleculen gehinderd kan worden doordat de afmetingen van de poriën in de kaasmassa niet oneindig groot behoeven te zijn ten opzichte van die van de diffunderende deeltjes zelf.
3. Voorts kan de kaas inhomogeen van samenstelling en structuur zijn. Dit is zeker het geval als er gaatjes en/of scheurtjes in het zuivel aanwezig zijn. Onze proeven werden echter steeds uitgevoerd met z.g. blinde kaas.
4. Misschien treden er drukverschillen op in de kaasrand, waar het zoutgehalte hoog is. Een stroming die hierbij eventueel zou kunnen optreden, zou het diffusieproces storen. Het effect hiervan zal groter kunnen zijn als er gaatjes en scheurtjes aanwezig zijn, of als deze tijdens het zouten ontstaan.
5. De hoeveelheid water die uittreedt is lang niet gelijk aan de hoeveelheid zout die binnenkomt, maar ze is groter (fig. 13, zie ook hoofdstuk 7). Deze relatief omvangrijke verplaatsing van het water in de tegenovergestelde richting zal invloed hebben op de verplaatsing van het zout.
6. Het volume van de kaas verandert tijdens het pekelen. Dit hangt samen met het vorige punt. In de zone waarin transport van water en zout heeft plaats gehad (fig. 13) is het volume van de massa namelijk verminderd. Het gezamenlijke effect van punt 5 en 6 zal zijn dat de waarde, berekend voor de diffusiecoëfficiënt van het zout, lager wordt gevonden dan deze in werkelijkheid is.
7. Het veranderen van het volume van de kaas zal de oorzaak zijn van een steeds veranderende poriënwijdte, labyrintfactor, etc.
8. Het is mogelijk dat niet al het vocht van de kaas beschikbaar is voor diffusie van zout. Het percentage niet beschikbare water zou bij het binnendringen van zout kunnen veranderen (zie hoofdstuk 4).
9. De diffusiecoëfficiënt van het zout is omgekeerd evenredig met de viscositeit van het medium waarin de diffusie plaats heeft. De viscositeit van het vocht in de kaas is niet alleen niet gelijk aan die van water, maar ze zou bovendien tijdens het zouten steeds kunnen veranderen. Deze veranderende viscositeit heeft invloed op de diffusiesnelheid van het zout ter plaatse.
10. Het diffusieproces zal gestoord worden doordat tijdens de verplaatsing van

het zout allerlei complicaties kunnen optreden, zoals uitwisseling van ionen, bijvoorbeeld van calcium tegen natrium. Naar aanleiding van de proeven, beschreven in hoofdstuk 4, kan worden verondersteld dat er adsorptie van o.a. chloorionen aan het eiwit kan plaats hebben.
11. Ten gevolge van de lading van de eiwitmatrix zouden eventueel ook elektroosmotische effecten kunnen gaan optreden. Aangezien de lading sterk afhankelijk is van de pH, en de diffusiesnelheid dat niet is (zie 6.4.3), zal dit echter geen grote rol spelen.
12. De diffusiecoëfficiënt van een stof is in het algemeen afhankelijk van de concentratie van deze stof en van de concentratiegradiënt. De invloed hiervan is bij keukenzout echter gering. Het zout heeft wel invloed op de eiwitmassa. Evenals het verschijnsel genoemd onder punt 7 kan ook dit ten gevolge hebben dat de afmetingen van de poriën etc. voortdurend aan verandering onderhevig zijn.

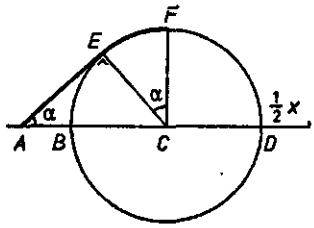
6.2 Voorlopige constatering

De verplaatsing van het zout in het vocht in de kaas verloopt volkomen regelmatig, en kan worden beschreven met de diffusiewetten. Voor deze beschrijving voldoet een eenvoudig model. De resultante van allerlei verschijnselen, die de diffusie zouden kunnen storen, is dat deze van ondergeschikt belang lijken. Intussen is de berekende waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt wel veel lager dan die voor de diffusiecoëfficiënt van keukenzout in water (zie 6.3).

6.3 Orde van grootte van de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in kaas (D^*)

De diffusiecoëfficiënt van keukenzout in water bedraagt ca. 1 cm^2/etmaal. Voor de pseudodiffusiecoëfficiënt van NaCl in het vocht in Goudse volvette kaas met een beginvochtgehalte van 45 % vinden wij globaal 0,20 cm^2/dag (zie b.v. fig. 20), een belangrijk lagere waarde. Er zijn verscheidene oorzaken aan te wijzen die er verantwoordelijk voor zijn dat deze pseudodiffusiecoëfficiënt zo klein is.
1. De viscositeit van het kaasvocht is hoger dan die van water. Het is echter onbekend hoe hoog de relatieve viscositeit van het vocht in de kaas ten opzichte van water is. We weten ook niet hoe hoog deze viscositeit is van het vocht, waarin de diffusie van het zout plaats heeft. Wij hebben met behulp van de Ostwaldviscometer enkele metingen van deze relatieve viscositeit verricht aan kaaspersvocht, nadat dit door ultrafiltratie geklaard was. We vonden hiervoor bij 12,5° C 1,27 en bij 20° C 1,25. Wanneer we er vanuit gaan dat de viscositeit van 'kaasvocht' bij 12,5° C een factor 1,3 groter is dan die van water, dan zal dat betekenen dat de diffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht ten opzichte van die in water al een duidelijke verlaging vertoont, nl. van 0,92 (Anson & Northrop, 1937) tot ca. 0,71 cm^2/dag.
2. Niet al het water is beschikbaar als transportmiddel voor het keukenzout. Ten

Fig. 15. Afleiding van de grootte van de labyrintfactor (λ). x is de gemiddelde vrije afstand tussen de deeltjes; d is de diameter.



$$\overline{AB} = \frac{1}{2}x \qquad \overline{BD} = d$$

$$\lambda = \frac{\widehat{AE} + \widehat{EF}}{\overline{AC}}$$

$$\sin\alpha = \frac{1}{\left(\frac{x}{d}+1\right)}$$

dus/so

$$\lambda = \cos\alpha + \alpha\sin\alpha;\ 0 \leq \alpha \leq \frac{1}{2}\pi$$

Fig. 15. Derivation of the magnitude of the labyrinth factor (λ). x is the mean free distance between the particles; d is the diameter.

Fig. 16. De labyrintfactor (λ) als functie van de volumefractie van bolletjes (φ).

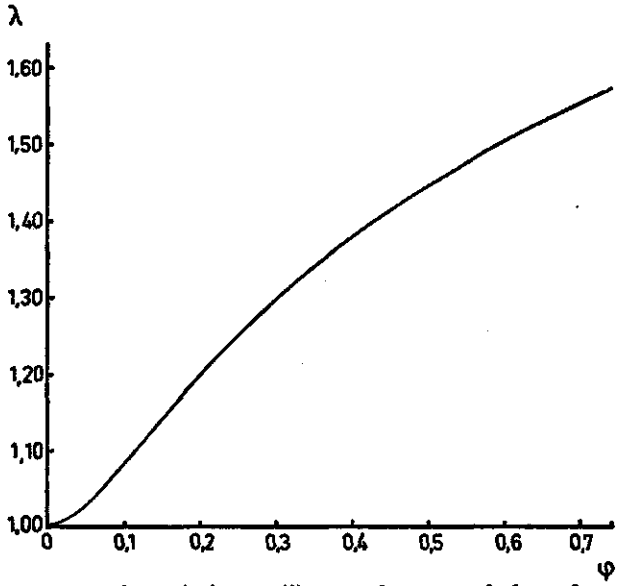


Fig. 16. Labyrinth factor (λ) as a function of the volume fraction of globules (φ).

gevolge hiervan zijn de werkelijke concentraties hoger dan de berekende. Volgens verg. (3) is D^* hierdoor kleiner.

3. Zoals in 6.1 al werd opgemerkt, wordt op de door ons berekende waarde invloed uitgeoefend door de labyrintfactor. Deze speelt een rol vanwege het vet, doordat het zout zich bij de verplaatsing om de vetbolletjes in de kaas heen zal moeten

bewegen, en ook nog vanwege de eiwitdeeltjes in de vetvrije kaas. Vaak wordt voor de waarde van deze labyrintfactor $\frac{1}{2}\pi$ aangenomen, d.i. om het bolletje te passeren wordt de af te leggen weg een factor $\frac{1}{4}$ cirkelomtrek, gedeeld door de straal van de cirkel, groter. In kaas hebben we echter een veel gecompliceerdere situatie. Als de vetbolletjes (en andere niet opgeloste deeltjes) inderdaad een labyrinteffect veroorzaken, dan dient men zich bij berekeningen wel te realiseren dat de vetbolletjes in kaas elkaar niet allemaal zullen raken, maar dat zij op een zekere afstand van elkaar liggen. Dit betekent dat voor de door de diffunderende deeltjes af te leggen weg niet gewoon $\frac{1}{4}$ deel van de cirkelomtrek der bolletjes moet worden genomen, maar er moet rekening mee worden gehouden dat de deeltjes gemiddeld een kortere weg kunnen volgen. Dit wordt gedemonstreerd in figuur 15. Bij een gemiddelde vrije afstand $\varkappa$ van de bolletjes kan de waarde van de labyrintfactor dus berekend worden uit $\lambda = \cos \varkappa + \varkappa/(\varkappa/d + 1)$. Hierin is $\varkappa/d = 0{,}225\ (\varphi_m/\varphi - 1)$, zoals door Walstra (1969) werd afgeleid. In figuur 16 wordt de waarde van λ als functie van de volumefractie van de bolletjes (φ) in het model weergegeven. Deze varieert dus van $\lambda = 1$ bij $\varphi = 0$ tot $\lambda = \frac{1}{2}\pi$ bij $\varphi = \varphi_m = 0{,}74$.

4. Als de poriën in de massa, waarin de diffusie plaats heeft, niet erg wijd zijn ten opzichte van de diameter van de diffunderende deeltjes, dan kunnen deze deeltjes in hun beweging gehinderd worden. Men kan zich voorstellen dat hun verplaatsingssnelheid hierdoor verkleind wordt. Het effect kan uitgedrukt worden met de formule

$$D^* = D\,\frac{1}{K(a/R)} \tag{4}$$

Het verband tussen a/R en $1/K(a/R)$ wordt weergegeven in figuur 17 en geldt voor cilindervormige poriën (uit: Happel & Brenner, 1965, p. 320). Als de straal a van de diffunderende deeltjes oneindig klein is ten opzichte van de straal R van de buis, dan is $K = 1$ (zie verg. 3); als $a/R = 1$ dan is $1/K = 0$.

De vraag is nu dus welke de afmetingen van a en R zijn. Voor a moet een soort gemiddelde van de stralen van H_2O, Na^+- en Cl^--ionen genomen worden. Het ligt voor de hand om a te berekenen uit de formule van Einstein: $D = KT/6\pi\eta a$. Dit geeft voor mutuele diffusie van zout in water bij 12,5° C een effectieve straal a van 0,16 nm. Deze afmeting kan in ieder geval worden verwaarloosd in vergelijking met die van vetbolletjes, zodat voor wat deze laatste betreft alleen met een labyrinteffect gerekend hoeft te worden.

De afmetingen van de poriën in de eiwitmatrix van de kaas zijn geheel onbekend. Om althans enig idee te verkrijgen van hun orde van grootte kunnen we er in eerste benadering van uitgaan dat de eiwitmatrix van de kaas als bolletjes voorkomt. Dit model is te simpel, maar het kan wellicht er toe bijdragen om meer inzicht te verschaffen. Met behulp van de uitkomsten voor suiker-niet-oplossend water uit hoofdstuk 4, zou een berekening kunnen worden opgezet over de afmetingen van deze bolletjes. Hiertoe gaan we weer uit van de gedachte dat er voor

Fig. 17. Relatieve diffusiesnelheid ($1/K$ (a/R)) van een bolletje met straal a door een cilindrische porie met straal R (volgens Happel & Brenner, 1965).

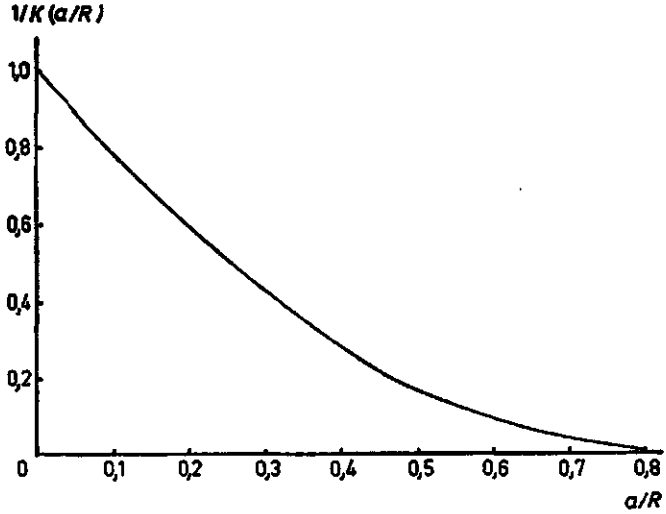


Fig. 17. Relative diffusion rate ($1/K$ (a/R)) of a globule with radius a through a cylindrical pore with radius R (according to Happel & Brenner, 1965).

de relatief grote suikermoleculen aan het oppervlak van de eiwitdeeltjes minder ruimte voor oplossing in het water beschikbaar is dan elders in de oplossing ('sterische uitsluiting'). De grootte van deze ruimte hangt af van het verschil tussen de afmetingen van de beide moleculesoorten (zie fig. 8). Hier volgen enkele voorbeelden.

	Straal molecule (nm)	Verschil met H_2O (nm)
H_2O	0,19	–
lactose	0,45	0,26
raffinose	0,54	0,35

Nu werd in hoofdstuk 4 berekend dat per 100 g eiwit ca. 60 g raffinose-niet-oplossend water voorkomt. Als we deze waarde verminderen met 15 gram 'werkelijk gebonden water', dan vinden we nog 45 g water, dat niet beschikbaar is voor raffinose, op 115 g van de eiwitmatrix (eiwit + 15 % hydratatiewater, dichtheid 1,25), d.i. 49 ml op 100 ml 'eiwit'. Deze 100 ml bestaat uit $\pi d^3N/6$ ml 'eiwit'-deeltjes met diameter d. Bovendien geldt in dit geval dat $\pi\ (d + 0{,}7)^3N/6 = (100 + 49)$ ml (zie bovenstaande staatje en fig. 8). Hieruit kan berekend worden dat $d = 4{,}9$ nm. Op een analoge wijze kan uit 45 g lactose-niet-oplossend water per 100 g eiwit berekend worden dat $d \approx 5{,}3$ nm.

De volumefractie van de eiwitmatrix ligt voor de vetvrije kaas in de orde van grootte van 0,35 (zie tab. 7). Hierbij behoort een waarde van ca. 0,25 voor de

relatieve gemiddelde vrije afstand x/d (Walstra, 1969). In eerste benadering is x een maat voor de poriëndiameter van de eiwitmatrix. Bij een bolletjesdiameter van ± 5 nm vinden we in dit geval dus voor de poriënwijdte x ca. 1,2 nm. Dit is zeker niet oneindig groot in verhouding tot de afmeting van de diffunderende zoutionen. Deze zullen dus inderdaad ten gevolge hiervan in belangrijke mate gehinderd kunnen worden. In werkelijkheid zullen sommige poriën misschien zo nauw zijn dat een passage hierdoor helemaal niet mogelijk is, in andere wordt de verplaatsing sterk vertraagd. Als we de diameter van de diffunderende zoutionen stellen op 0,32 nm, dan is de bovengenoemde verhouding $a/R = 0{,}27$. Volgens figuur 17 zou de waarde voor de diffusiecoëfficiënt dan al tot de helft zijn teruggebracht.

Uitgaande van een diameter d voor de veronderstelde bolvormige eiwitdeeltjes van 5,0 nm werd een theoretische berekening uitgevoerd voor de pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht van de vetvrije kaas. De resultaten worden weergegeven in tabel 6 en figuur 18. Hierbij werd zowel de labyrintfactor (λ_E) als het wandeffect, veroorzaakt door de poriënwijdte van de eiwitmatrix in de vetvrije kaas, in rekening gebracht. Met nadruk zij er hier op gewezen dat deze berekening er van uitgaat dat we te maken hebben met cilindervormige poriën. In kaas is de situatie natuurlijk veel gecompliceerder. Nochtans lijkt het niet onmogelijk om de orde van

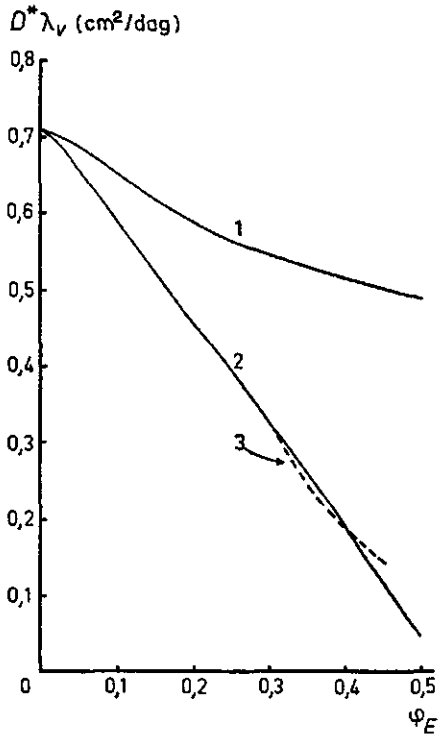


Fig. 18. De diffusiecoëfficiënt van keukenzout in het vocht van de vetvrije kaas ($D^*\lambda_v$), als functie van de volumefractie van het eiwit (φ_E) in de vetvrije kaas. Aangenomen is dat (a) de viscositeit van kaasvocht/de viscositeit van water = 1,3. (b) de effectieve straal van de diffunderende moleculen = 0,16 nm. (c) de gemiddelde deeltjesgrootte van de eiwitmatrix = 5 nm. Curve 1 werd berekend uit $D^*\lambda_v = D/\lambda_E\eta$; curve 2 uit $D^*\lambda_v = D/\lambda_E\eta K(a/_R)$; curve 3 is experimenteel en werd afgeleid uit fig. 19.

Fig. 18. Diffusion coefficient of sodium chloride in the moisture of fat-free cheese ($D^*\lambda_v$), as a function of the protein volume fraction (φ_E) in fat-free cheese. It is supposed that (a) the viscosity of cheese moisture / the viscosity of water = 1.3. (b) the effective radius of the diffusing molecules = 0.16 nm. (c) the mean particle size of the protein matrix = 5 nm. Curve 1 was calculated from $D^*\lambda_v = D/\lambda_E\eta$. Curve 2 from $D^*\lambda_v = D/\lambda_E\eta K(a/_R)$. Curve 3 is experimental and was derived from Fig. 19.

Tabel 6. Theoretische berekening van de diffusiecoëfficiënt van keukenzout in het vocht van de vetvrije kaas ($D^*\lambda_v$) als functie van de volumefractie van het eiwit (φ_E) in de vetvrije kaas.

φ_E	$(x/d)_E$	x (nm)	a/R	$1/K$	λ_E	$D/\lambda_E\eta$ (cm²/dag)	$D^*\lambda_v$(cm²/dag) berekend/ calculated	gevonden/ found
0	∞	∞	0	1	1,00	0,708	0,708	
0,025	6,44	32,2	0,01	0,98	1,01	0,702	0,690	
0,05	3,11	15,5	0,02	0,96	1,03	0,687	0,659	
0,075	2,00	10,0	0,03	0,93	1,06	0,670	0,624	
0,10	1,44	7,2	0,04	0,90	1,09	0,652	0,588	
0,15	0,89	4,4	0,07	0,85	1,14	0,619	0,524	
0,20	0,61	3,04	0,11	0,78	1,20	0,590	0,458	
0,25	0,44	2,21	0,15	0,70	1,25	0,565	0,394	
0,30	0,33	1,65	0,19	0,60	1,30	0,545	0,328	0,327
0,35	0,25	1,26	0,25	0,50	1,34	0,528	0,264	0,248
0,40	0,19	0,96	0,33	0,38	1,38	0,513	0,194	0,189
0,45	0,15	0,73	0,44	0,23	1,41	0,500	0,116	0,144
0,50	0,11	0,54	0,59	0,10	1,45	0,489	0,047	

φ_E = volumefractie van de eiwitmatrix in de vetvrije kaas / volume fraction of the protein matrix in the fat-free cheese.
$(x/d)_E$ = relatieve poriëndiameter van deze eiwitmatrix / relative pore diameter of this protein matrix.
x = poriëngrootte / pore width.
d = diameter van de 'bolletjes' / diameter of the 'globules' (ca. 5 nm).
a/R = gesteld wordt dat deze term overeenkomt met $2\,a/x$, waarin a = effectieve straal van de diffunderende moleculen (0,16 nm) / it is supposed that this term corresponds with $2\,a/x$; a = effective radius of the diffusing molecules (0.16 nm).
K = factor, waarmee de diffusiesnelheid verkleind wordt ten gevolge van wandeffecten (zie fig. 17) / factor, by which the diffusion rate is reduced due to wall effects (see Fig. 17).
λ_E = labyrintfactor voor de eiwitmatrix, een functie van φ_E (zie fig. 16) / labyrinth factor for the protein matrix, a function of φ_E (see Fig. 16).
λ_v = labyrintfactor voor het vet / labyrinth factor for the fat.
D = diffusiecoëfficiënt van NaCl in water (0,92 cm²/dag bij 12,5° C) / diffusion coefficient of NaCl in water (0.92 cm²/day at 12.5° C).
η = relatieve viscositeit van kaasvocht t.o.v. water (ca. 1,3) / viscosity of cheese moisture relative to water (about 1.3).

Table 6. Theoretical calculation of the diffusion coefficient of sodium chloride in the moisture of fat-free cheese ($D^*\lambda_v$) as a function of the protein volume fraction (φ_E) in fat-free cheese.

grootte van de pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht in de kaas (D^*) op een dergelijke wijze te benaderen.

De vergelijking, die naar aanleiding van de voorgaande beschouwingen kan worden opgesteld voor de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*), luidt nu dus

$$D^* = D/\lambda_v\lambda_E K(a/R)\eta \qquad (5)$$

Hierin is in eerste benadering: D de mutuele diffusiecoëfficiënt van zout in water, λ_v een functie van het vetgehalte van de kaas, λ_E een functie van de volumefractie van het eiwit in de vetvrije kaas, en $K\ (a/R) = K\ (2a/x)$ eveneens; η is de relatieve viscositeit van het kaasvocht ten opzichte van water.

Hoewel bij deze berekeningen verschillende veronderstellingen moesten worden gedaan, onder meer met betrekking tot het model waarin de diffusie plaats heeft, blijkt dus toch dat de theoretisch berekende waarden voor de pseudodiffusiecoëfficiënt onder diverse omstandigheden goed met de gevonden resultaten overeenkomen (vergelijk de curven 2 en 3 in fig. 18). In de nu volgende paragrafen komen we hier nog op terug.

6.4 De invloed van verschillende factoren op de waarde van D*

Er werd een serie proeven uitgevoerd waarbij kaas werd gepekeld onder sterk uiteenlopende omstandigheden. De pseudodiffusiecoëfficiënt werd bepaald voor kazen van een zeer uiteenlopend karakter, onder meer ten gevolge van extreme variaties in vochtgehalte en pH. Tevens werden de invloed van de temperatuur en van de sterkte van de pekel bestudeerd.

De relatieve invloed van deze factoren, die dus zowel op de kaas als op de pekel betrekking hebben, is in tabel 16 op kwalitatieve wijze samengevat.

6.4.1 De invloed van het vetgehalte

Over de invloed van het vetgehalte van de kaas op het pekelproces is weinig bekend. Men komt in de literatuur wel de opmerking tegen dat het vet de doorgang van het zout zal tegengaan (Boekhout, 1919; Mrozek, 1927) en dat vette kazen het zout minder gemakkelijk zullen opnemen dan magere (Meyer, 1930; Koestler, 1943; Andersson et al., 1949). Magere kaas zou dan ook minder intensief moeten worden gezouten dan vette. Anderen daarentegen zijn van mening dat juist het tegenovergestelde moet plaats hebben (b.v. Mair-Waldburg, 1968, p. 541). Vujicic (1963) deelde mee dat het vetgehalte van de kaas weinig invloed heeft op de tijd, gedurende welke de kaas gepekeld moet worden.

Er werden proeven uitgevoerd met 60^+– (roomkaas), 48^+– (volvette kaas), 20^+– en 10^+kaas, alle met een pH ca. 5,0. Elke kaas werd gezouten in een oplossing met 18 à 19 % NaCl, bij een temperatuur van ca. 12,5° C. Resultaten van deze proeven werden opgenomen in tabel 7 en figuur 19.

Soms wordt voor kazen met een totaal verschillend beginvochtgehalte een gelijke waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) berekend. Dit kan voorkomen wanneer kazen uit verschillende vetgehalteklassen met elkaar vergeleken worden (zie tab. 7 en fig. 20). Zoals in de volgende paragraaf besproken zal worden blijkt voor kazen met een gelijk vetgehalte van de droge stof de gevonden waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt groter te zijn naarmate het beginvochtgehalte hoger is (fig. 20). Wanneer daarentegen kazen uit verschillende vetgehalte-

Fig. 19. De pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de vetvrije kaas ($D^*\lambda_v$) als functie van de relatieve poriënwijdte van de eiwitmatrix $(x/d)_E$. Pekelsterkte 18-19 g NaCl/100 ml; temperatuur 12,5° C; pH 5; tenzij anders is vermeld.
g vet/100 g droge stof: ● = 12; ▼ = 22; ■ = 62; ○ = 50; ∇ = id., pH 4,79; Δ = id., pH 5,50; □ = id., pekelsterkte 13 g NaCl/100 ml.

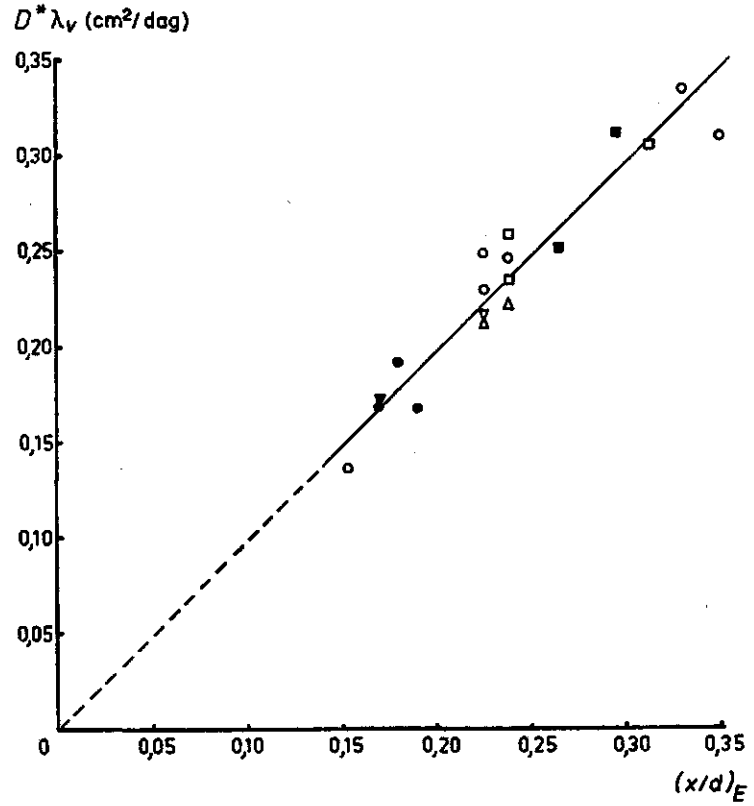


Fig. 19. Pseudo diffusion coefficient of the salt in the moisture in fat-free cheese ($D^*\lambda_v$) as a function of the relative pore width of the protein matrix $(x/d)_E$. Brine concentration 18-19 g NaCl/100 ml; temperature 12.5° C; pH 5; unless otherwise stated.
g fat/100 g dry matter: ● = 12; ▼ = 22; ■ = 62; ○ = 50; ∇ = idem, pH 4.79; Δ = idem, pH 5.50; □ = idem, brine concentration 13 g NaCl/100 ml.

klassen een gelijk beginvochtgehalte hebben dan is de pseudodiffusiecoëfficiënt groter naarmate het vetgehalte hoger is (zie curve *a* in fig. 21).

De wijze waarop de droge stof van de nog ongezouten kaas is samengesteld is blijkbaar van groot belang voor de waarde van D^*. Er kan nu echter een correctie worden aangebracht voor het labyrinteffect, op een wijze zoals reeds in 6.3 werd aangegeven. Uit de volumefractie van het vet in de kaas, die berekend wordt uit

Tabel 7. De pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in kaas (D^*), gevonden voor verschillende kazen, die onder diverse omstandigheden gepekeld werden. Tevens berekening van de relatieve poriënwijdte $(x/d)_E$ van de eiwitmatrix in de vetvrije kaas en van de pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht van de vetvrije kaas ($D^*\lambda_v$).

Pekel (g NaCl per 100 ml)	Eigenschappen van de kaas				Berekening van factoren				Pseudodiffusiecoëfficiënt	
	type	pH	vetgeh. (%)	begin-vocht-geh. (%)	φ_v	λ_v	φ_E	$(x/d)_E$	D^* (cm²/dag)	$D^*\lambda_v$ (cm²/dag)
18,4	10+	5,00	5,3	53,0	0,06	1,04	0,42	0,17	0,164	0,170
17,8	id.	5,01	4,9	54,0	0,06	1,04	0,41	0,18	0,185	0,192
18,2	id.	4,99	5,0	55,0	0,06	1,04	0,40	0,19	0,162	0,168
18,8	20+	5,00	10,9	50,2	0,13	1,12	0,42	0,17	0,152	0,171
18,6	48+	5,10	33,0	36,2	0,37	1,36	0,44	0,15	0,100	0,136
19,2	id.	4,79	31,2	41,1	0,35	1,34	0,37	0,22[5]	0,160	0,215
18,7	id.	5,42	30,9	41,5	0,34	1,33	0,37	0,22[5]	0,160	0,213
18,3	id.	5,09	30,1	42,2	0,34	1,33	0,37	0,22[5]	0,172	0,229
19,0	id.	5,02	29,9	42,5	0,33	1,32	0,36	0,24	0,185	0,245
30,8	id.	5,09	29,9	42,5	0,33	1,32	0,36	0,24	0,148	0,196
13,3	id.	5,10	30,2	42,5	0,34	1,33	0,36	0,24	0,194	0,258
18,4	id.	5,07	29,2	42,9	0,33	1,32	0,37	0,22[5]	0,187	0,248
13,1	id.	5,18	29,5	43,0	0,33	1,32	0,36	0,24	0,177	0,234
18,9	id.	5,64	28,9	43,4	0,32	1,32	0,36	0,24	0,168	0,221
13,1	id.	4,98	26,9	48,0	0,30	1,30	0,31	0,31	0,235	0,305
18,7	id.	4,92	26,6	49,0	0,29	1,29	0,30	0,33	0,258	0,333
18,2	id.	5,09	25,8	50,1	0,29	1,29	0,29	0,35	0,239	0,309
18,7	60+	5,00	39,1	38,5	0,43	1,40	0,34	0,26[5]	0,179	0,251
18,8	id.	4,98	37,1	40,8	0,41	1,39	0,32	0,29[5]	0,224	0,311
	type	pH	fat content	initial moisture content	φ_v	λ_v	φ_E	$(x/d)_E$	D^*	$D^*\lambda_v$
Brine	Properties of the cheese				Calculation of factors				Pseudo diffusion coefficient	

φ_v = volumefractie van het vet in de kaas / volume fraction for the fat in the cheese
λ_v = labyrintfactor voor dit vet / labyrinth factor of this fat
φ_E = volumefractie van de eiwitmatrix in de vetvrije kaas / volume fraction of the protein matrix in the fat-free cheese
$(x/d)_E$ = relatieve poriënwijdte van deze eiwitmatrix / relative pore width of this protein matrix
D^* = gemeten pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht in de kaas / pseudo diffusion coefficient in the moisture in the cheese.

Table 7. Pseudo diffusion coefficient of the salt in the moisture in cheese (D^*), as found for various cheeses, brined under different conditions. At the same time the relative pore width $(x/d)_E$ of the protein matrix in the fat-free cheese and the pseudo diffusion coefficient in the moisture of the fat-free cheese ($D^*\lambda_v$) were calculated.

zijn vetgehalte, kan direct de waarde voor de labyrintfactor, veroorzaakt door dit vet (λ_v), bepaald worden (zie fig. 16). Door vermenigvuldiging van de gemeten diffusiecoëfficiënt met deze labyrintfactor krijgen we de pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht van de vetvrij gedachte kaas ($D^*\lambda_v$; zie verg. 5). Deze correctie voor het vet werd voor alle onderzochte typen kaas met 12 – 62 % vet in de droge stof uitgevoerd. De verkregen uitkomsten werden uitgezet tegen de relatieve poriënwijdte in de eiwitmatrix in de vetvrije kaas (zie fig. 19). De figuur toont aan dat er inderdaad verband gelegd kan worden tussen deze waarnemingen. De correctie voor de aanwezigheid van vet kan dus heel eenvoudig plaats vinden.

Er dient nog opgemerkt te worden dat zowel de afleiding voor de labyrintfactor voor het vet (λ_v) als die voor de relatieve poriënwijdte van de eiwitmatrix $(x/d)_E$ uit tabel 7 en figuur 19 betrekking hebben op de nog ongezouten kaas. De pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) daarentegen werd berekend voor gezouten kaas. Zoals reeds werd vermeld is D^* echter binnen redelijke grenzen constant gedurende het pekelproces.

In het gebied waarin waarnemingen werden gedaan liggen de punten ongeveer op een rechte lijn (fig. 19). Voor grotere waarden van $(x/d)_E$ zal de lijn moeten afbuigen. Voor $(x/d)_E \rightarrow \infty$ is $D^*\lambda_v = 0{,}71$ cm²/dag, d.i. de geschatte waarde voor de diffusiecoëfficiënt in helder, uitgeperst kaasvocht. Het punt $(x/d)_E = 0$, waar schijnbaar eveneens de waarde voor $D^*\lambda_v = 0$ is, komt overeen met een vochtgehalte van 18 à 19 % voor een volvette kaas. Er zij er hier echter op gewezen dat het verband tussen $D^*\lambda_v$ en $(x/d)_E$ bij lage waarden voor $(x/d)_E$ niet bekend is. Voor volvette kaas was het beginvochtgehalte waarbij nog redelijkerwijze proeven uitgevoerd konden worden niet lager dan ca. 36 %, overeenkomend met $(x/d)_E = 0{,}15$ (zie 6.4.2). Wij hebben wel herhaalde malen geprobeerd kaas te bereiden met een nog lager vochtgehalte. De wrongeldeeltjes lieten zich daarbij echter niet tot een samenhangende massa verenigen.

De lijn uit figuur 19 kan als basis voor berekeningen gebruikt worden. In principe kan men, gebruik makend van deze lijn, voor ieder type kaas de pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht (D^*) berekenen als het vet- en het beginvochtgehalte gegeven zijn. Voor kazen uit enkele vetgehalteklassen werden dergelijke berekeningen opgezet, onder dezelfde voorwaarden als die welke in tabel 7 genoemd zijn. Hierbij was de getrokken lijn uit figuur 19 bepalend voor het hoogste

Voetnoot tabel 7/footnote table 7.

Bij de berekeningen van φ_v en φ_E is verondersteld dat het kaasvocht 5 % opgeloste droge stof bevat en dat de eiwitmatrix bestaat uit eiwit + 15 % water, met een dichtheid van 1,25. De dichtheid van het vet is gesteld op 0,93 en de dichtheid van het vocht op 1. Alle proeven werden uitgevoerd bij ± 12,5° C.

In calculating φ_v and φ_E it has been assumed that the cheese moisture contains 5 % dissolved dry matter and that the protein matrix consists of protein + 15 % water (density 1.25). For the density of the fat 0.93 has been taken, for the density of the moisture 1. All experiments were carried out at about 12.5° C.

Fig. 20. De pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in kaas (D^*) als functie van het beginvochtgehalte van de kaas. Parameter is het vetgehalte van de droge stof (g vet/100 g ds).

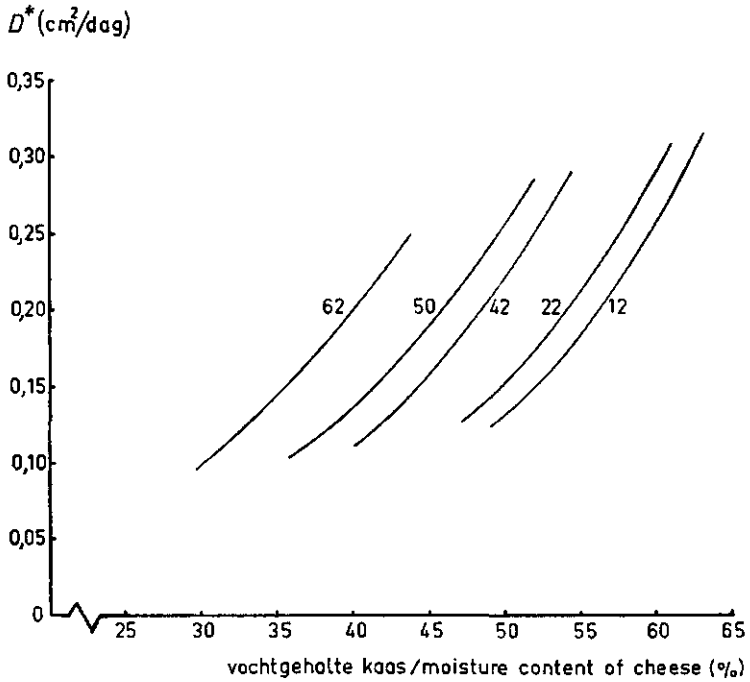


Fig. 20. Pseudo diffusion coefficient of the salt in the moisture in cheese (D^*) as a function of the initial moisture content of cheese. Parameter is the fat content of dry matter (g fat/ 100 g DM).

en het laagste beginvochtgehalte binnen iedere vetgehalteklasse. Resultaten van deze berekeningen zijn weergegeven in figuur 20.

Door Mrozek (1927) werd een onderzoek uitgevoerd over het binnendringen van keukenzout in Limburgerkaas. Hij verdeelde de kaas, nadat deze 24 uur in een oplossing met 15 % NaCl gepekeld was, in 8 even zware plakken, evenwijdig aan een der ribben, en hij bepaalde hiervan telkens het vocht- en zoutgehalte. Uit zijn waarnemingen blijkt dat de verdeling der zoutconcentraties na deze pekelduur bij volvette kaas, met 51,2 % vet in de droge stof en ca. 55 % vocht, niet anders verloopt dan die bij halfvette Limburgerkaas, met 20,3 % vet in de droge stof en ca. 63 % vocht. Ook tijdens de 7 dagen durende rijping bleef de verdeling der zoutconcentraties voor beide typen kaas gelijk. Mrozek en ook anderen (Rahn & Sharp, 1928; McDowall & Whelan, 1933) konden voor deze waarnemingen echter geen bevredigende verklaring vinden. Zij hadden verwacht dat het vet een duidelijk merkbare, remmende invloed op de verplaatsingssnelheid van het zout (labyrinteffect?) zou uitoefenen. Toch lijken deze waarnemingen niet in strijd met onze resultaten, weergegeven in figuur 20: de pseudodiffusiecoëfficiënt voor

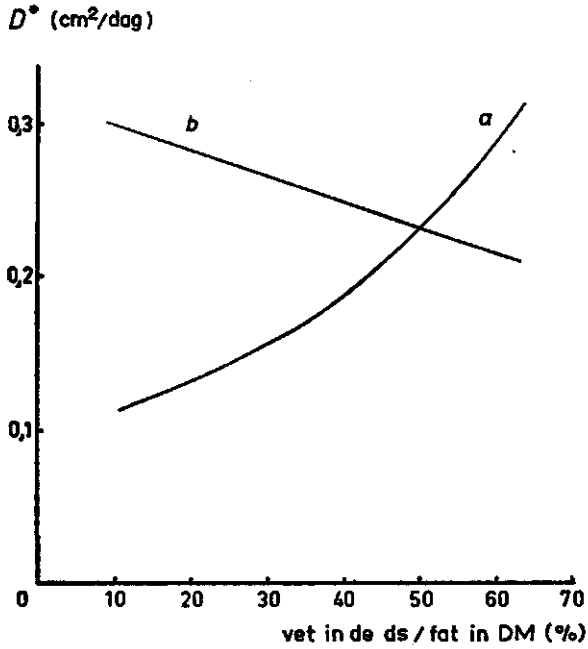


Fig. 21. De invloed van het vetgehalte van de droge stof op D^*. Curve *a* werd berekend voor een constant beginvochtgehalte, nl. 48 %, curve *b* voor het meer met de praktijk overeenkomende geval van een constante gewichtsverhouding vocht : vetvrije kaas, nl. 0,65.

Fig. 21. Influence of the fat content of the dry matter on D^*. Curve *a* was calculated, assuming initial moisture was constant, namely 48 %; for the calculation of Curve *b* a constant ratio of the weights of moisture and fat-free cheese, namely 0.65 was taken, which more resembles the situation in industry.

een volvette kaas met 55 % vocht kan wel ongeveer gelijk zijn aan die voor een 20^+ kaas met 63 % vocht. Hiermee vormen deze waarnemingen van Mrozek dus een bevestiging van onze eigen gegevens.

De labyrintfactor van het vet speelt natuurlijk wel een rol en het effect ervan kan ook goed aangetoond worden, zoals hierboven al werd uiteengezet. Dit wordt ook nog weer gedemonstreerd in figuur 21, die werd afgeleid uit figuur 20. De curve *b* geeft de berekende pseudodiffusiecoëfficiënt in het vocht in de kaas (D^*) weer voor modelkazen die weliswaar een verschillend vetgehalte van de droge stof hebben, maar die alle 65 % vocht in de vetvrije kaas bevatten. Deze curve laat dus zien in welke mate de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout beïnvloed zal worden door een verandering van uitsluitend en alleen het vetgehalte. Met andere woorden, hier wordt de invloed getoond die het labyrinteffect, veroorzaakt door het vet, zal hebben.

6.4.2 De invloed van het beginvochtgehalte van de kaas

Het is bekend dat een kaas met een voor het type hoog vochtgehalte sneller 'pekelt' dan een kaas met een laag vochtgehalte, uit dezelfde vetgehalteklasse. Toch zijn er in de literatuur maar heel weinig proeven beschreven die aangeven hoeveel zout een kaas met een hoog vochtgehalte meer opneemt dan een kaas met een lager vochtgehalte. Voor Edammerkaas gaven Van Beynum et al. (1933) de volgende cijfers (de kaas werd gezouten in pekel met ± 19 % NaCl).

vochtgehalte kaas bij pekelen (%)		zoutconcentratie van het vocht (%)
voor	na	
58,8	53,0	6,3
55,0	50,9	5,0

Futschik (1960) berekende dat door een verhoging van het vochtgehalte van Oostenrijkse 'Stangenkäse' van 46 tot 47 % het zoutgehalte van de gepekelde kaas gemiddeld 0,1 % hoger werd. McDowall & Whelan (1933) namen waar dat de gelijkmatige verdeling van het zout bij Cheddarkaas veel trager tot stand komt dan die bij Limburgerkaas. Zij schreven dit toe aan een geringere diffusiesnelheid van het zout vanwege het lagere vochtgehalte van Cheddarkaas.

Onze proeven over de invloed van het beginvochtgehalte werden hoofdzakelijk uitgevoerd met volvette kaas. De kaas met het laagste vochtgehalte bevatte ca. 36 % vocht, die met het hoogste vochtgehalte ca. 50 %. Elke kaas werd gezouten in een oplossing met 18 à 19 % NaCl, bij een temperatuur van ca. 12,5° C. De resultaten van deze proeven zijn weergegeven in tabel 7 en figuur 19.

Het beginvochtgehalte van de kaas heeft een grote invloed op de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (D^*). Tussen 36 en 50 % wordt de waarde hiervan meer dan verdubbeld (zie ook fig. 20). Voor een gering deel kan dit effect worden toegeschreven aan de labyrintfactor van het vet. Deze is immers voor een kaas met een laag vochtgehalte groter dan voor een kaas met een hoog vochtgehalte (tab. 7).

Als een van de factoren die er de oorzaak van zijn dat de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht van de vetvrij gedachte kaas ($D^*\lambda_v$) afhangt van het vochtgehalte van de kaas, kan de labyrintfactor van het eiwit (λ_E) worden gezien die een functie is van de volumefractie van de eiwitmatrix (φ_E) van de vetvrije kaas. Theoretische berekeningen hieromtrent, uitgevoerd met behulp van verg. (5), worden weergegeven in tabel 6, terwijl de resultaten zijn uitgezet in figuur 18. Hierbij werden de experimenteel gevonden waarden voor $D^*\lambda_v$ afgeleid uit de getrokken lijn in figuur 19. Uit de resultaten blijkt dat een correctie van D/η, de diffusiecoëfficiënt van keukenzout berekend voor kaaspersvocht, voor alleen de steeds veranderende labyrintfactor van het eiwit ($D/\lambda_E\eta$), het verschijnsel slechts zeer ten dele zou kunnen verklaren. Geheel anders wordt de situatie echter wanneer bovendien nog telkens het wandeffect, veroorzaakt door de poriënwijdte van de eiwitmatrix in de vetvrije kaas, in de berekening wordt betrokken, d.i. de factor $K(a/R)$. De theoretisch berekende en de experimenteel bepaalde punten vallen dan ongeveer samen.

De gegeven berekening kan uiteraard niet meer zijn dan een eerste benadering, omdat verondersteld werd dat de gehele matrix uit bolletjes bestaat. Als dit al zo zou zijn dan behoeven deze natuurlijk nog niet rond te zijn en ze zijn ook niet allemaal even groot. De werkelijke toestand is dus veel ingewikkelder. Ook de

grootte van de poriën is niet gelijk aan x; de spreiding zal groot zijn. Doordat het verband tussen de relatieve diffusiesnelheid en de poriëndiameter niet rechtlijnig is (zie fig. 17), zal bij een spreiding in de poriëndiameter de effectieve diameter vermoedelijk groter zijn dan de gemiddelde. Dit zou kunnen verklaren waardoor de helling van de experimentele curve in figuur 18 iets kleiner is dan de theoretisch berekende.

De pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout (D^*) is dus voor kaas met een hoog vochtgehalte veel groter dan voor die met een laag vochtgehalte. Verschillen in het vochtgehalte, in de orde van grootte zoals die welke hierboven genoemd werd voor volvette kaas, komen ook voor binnen één kaas terwijl deze gezouten wordt (zie b.v. de vochtverdeling in fig. 13). Terwijl het vochtgehalte in het centrum van de kaas vanaf het begin van de proef onveranderd is gebleven, is het in het gebied waarin reeds zout is binnengedrongen meer of minder belangrijk verlaagd. Dit zou een voortdurende verandering van de poriëngrootte en van de labyrintfactor vanaf het centrum in de richting van de rand van de kaas doen verwachten. Men zou dus logischerwijze kunnen veronderstellen dat de diffusie coëfficiënt van het zout over dit traject eveneens een duidelijke variatie zal vertonen. Niettemin liggen de punten, die de zoutconcentratie van het vocht als functie van pekelduur en van afstand van de pekelzijde weergeven, ongeveer op een rechte lijn wanneer ze op Gauss-papier worden uitgezet (zie b.v. fig. 14). Dit zou, tegen de bovengenoemde veronderstelling in, betekenen dat de diffusiecoëfficiënt over de gehele zone waarover het zout zich verplaatst heeft toch betrekkelijk goed constant blijft. Er moet dus wel iets bijzonders aan de hand zijn.

Men kan zich nu afvragen hoe groot het effect van deze verlaging van het vochtgehalte in de richting van de rand van de kaas op de ligging van de punten op het waarschijnlijkheidspapier dan wel zou kunnen zijn, als er zich geen andere complicaties voordoen. Om hiervan een indruk te verkrijgen, werd bij een aantal waarden van $x/\sqrt{t}$ uit figuur 14 het bijbehorende vochtgehalte in figuur 13 opgezocht. De waarde van de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) die daar weer bijhoort, werd afgelezen uit figuur 20. Hoe lager het vochtgehalte is, des te kleiner is D^*, en des te kleiner wordt de hoek die de lijn op het waarschijnlijkheidspapier met de ordinaat maakt. Dit geeft dus een waaier van lijnen die alle door punt (0;50) gaan. In figuur 22 geeft de onderbroken curve de snijpunten van deze lijnen met de bijpassende waarde voor $x/\sqrt{t}$ weer. De getrokken lijn is dezelfde als die in figuur 14. De punten, die betrekking hebben op het gebied waar het vochtgehalte van de kaas nog maar nauwelijks veranderd is, liggen op deze lijn, die immers de waarde van D^* bij dit vochtgehalte aangeeft. In het gebied waar het vochtgehalte verlaagd is, vallen de punten buiten de lijn.

Deze schatting van de invloed van de verlaging van het vochtgehalte geeft aan hoe groot de afwijking van de punten van de lijn in het meest ongunstige geval zou kunnen zijn. Er wordt namelijk verondersteld dat de diffusiecoëfficiënt voor de gehele duur van de proef de aangegeven lagere waarden zou hebben gehad. Dit laatste is echter zeker niet het geval. Hier dient nog opgemerkt te worden dat

Fig. 22. Schatting van de maximale afwijking (- - -) die de waarnemingen, uitgezet op waarschijnlijkheidspapier, ten opzichte van de rechte lijn zouden kunnen vertonen, wanneer rekening wordt gehouden met de verandering van het vochtgehalte. De rechte lijn geeft de verdeling der zoutconcentraties uit fig. 13 weer; zie fig. 14 voor vergelijking.

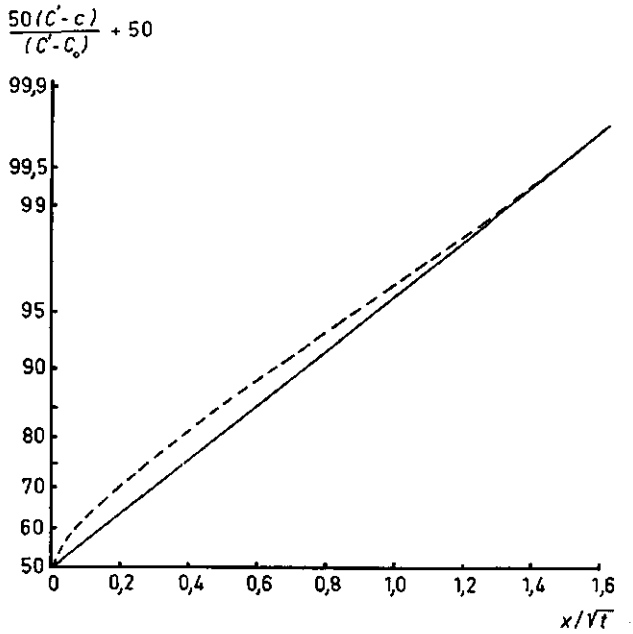


Fig. 22. Estimate of the maximum divergence (- - -) from the straight line which the data, plotted on probability paper, would show, if the change in moisture content is taken into consideration. The straight line represents the distribution of the salt concentrations from Fig. 13. Compare with Fig. 14.

aangenomen is dat het verband tussen de pseudodiffusiecoëfficiënt en het beginvochtgehalte van de kaas, die vóór het pekelen al meer of minder zout bevat, niet principieel afwijkend is van het verband tussen de pseudodiffusiecoëfficiënt en het vochtgehalte van de nog ongezouten kaas uit figuur 20 (zie ook de opmerking op pag. 61).

De afwijking van de geschatte punten van de rechte lijn lijkt niet onrustbarend groot. Ze is echter toch nog belangrijk groter dan die van de werkelijk gemeten punten. Dit geldt voor het zout, bepaald naar aanleiding van de Na-concentratie (zie figuur 23), maar nog in veel sterkere mate wanneer het zout berekend wordt uit de concentratie van de chloriden (fig. 14; zie ook 3.6). Er moet dus een verschijnsel zijn dat er verantwoordelijk voor is dat de diffusiecoëfficiënt over de gehele linie deze vrijwel constante waarde behoudt, en dat inderdaad een eenvoudig

Fig. 23. Verdeling van de zoutconcentraties na 8,1 dagen pekelen, uitgezet op waarschijnlijkheidspapier. De zoutconcentraties werden berekend uit Na-bepalingen. Vergelijk met fig. 14, waarin de zoutconcentraties werden berekend uit chloridebepalingen.

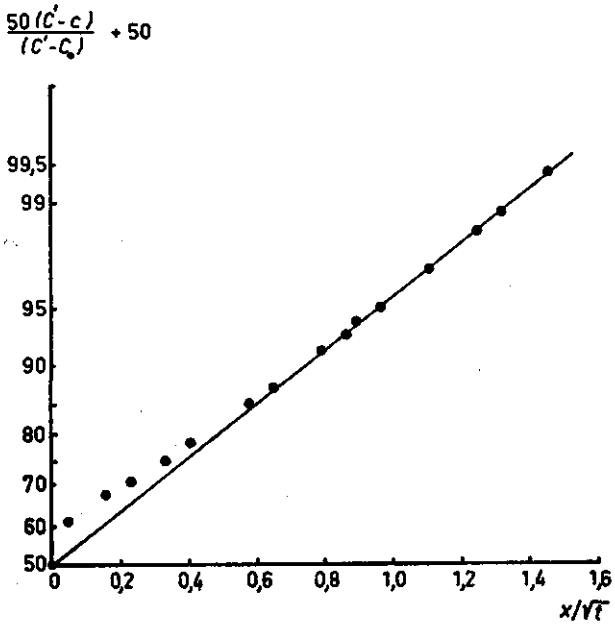


Fig. 23. Distribution of the salt concentrations after 8.1 days of brining, plotted on probability paper. Salt concentrations were calculated from sodium determinations. Compare with Fig. 14, where the salt concentrations were calculated from chloride determinations.

model voor de beschrijving van het pekelproces kan voldoen.

In hoofdstuk 4 werd aangetoond dat er in kaas een flinke hoeveelheid suiker-niet-oplossend water voorkomt. Deze hoeveelheid wordt geringer als keukenzout wordt toegevoegd en wel in een mate die direct met de concentratie van het zout in verband staat. Dit zou kunnen betekenen dat er zich vocht in kaas bevindt dat zich bij de diffusieverschijnselen afwijkend zal gedragen. De vermindering van de hoeveelheid suiker-niet-oplossend water bij zouttoevoeging zou een invloed op de diffusiecoëfficiënt van het zout kunnen hebben die tegengesteld is aan de invloed die een lager geworden vochtgehalte op deze coëfficiënt heeft. Deze redenering lijkt niet in strijd te zijn met de curve die het verband weergeeft tussen de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) en het beginvochtgehalte van de kaas (fig. 20).

In het vereenvoudigde model voor de kaasmatrix, dat opgebouwd gedacht werd uit bolletjes, werd ervan uitgegaan dat er voor de relatief grote suikermoleculen aan het oppervlak van deze bolletjes minder ruimte voor oplossing in het water beschikbaar is dan elders. In deze conceptie zou een vermindering van de hoeveel-

heid suiker-niet-oplossend water bij een verhoging van het zoutgehalte betekenen dat de gemiddelde deeltjesgrootte (d) toeneemt en daarmee gepaard gaande ook de gemiddelde poriënwijdte. In deze gedachtengang zou het effect van het verlaagde vochtgehalte op de poriëngrootte ongeveer even groot, maar tegengesteld zijn aan dat van de veranderde deeltjesgrootte. Op zichzelf is de gedachte dat hier de deeltjesgrootte toeneemt wel aanvaardbaar. Ten gevolge van de verhoging van de zoutconcentratie zou de vorm van de deeltjes kunnen veranderen, zouden deeltjes kunnen aggregeren tot grotere, etc.

Al deze overwegingen kunnen niet meer dan een kwalitatief karakter dragen. Ze laten echter zien dat het constant blijven van de diffusiecoëfficiënt van het zout over het gebied waarover het zout en het vocht zich verplaatst hebben, niet in strijd behoeft te zijn met de waarneming dat de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) sterk afhankelijk is van het beginvochtgehalte van de kaas.

6.4.3 De invloed van de pH van de kaas

Er werden proeven uitgevoerd met erg zure kaas, met een pH in de buurt van het iso-elektrische punt van het eiwit. Ook werden kazen bereid met een heel hoge pH (de hoogste waarde was 5,67) en tenslotte kazen met een zuurheidsgraad tussen deze uiterste waarden in. De verschillende kazen hadden een vergelijkbaar vocht- en vetgehalte (volvet). Elke kaas werd weer gezouten bij een temperatuur van ca. 12,5° C. De resultaten van deze proeven zijn eveneens opgenomen in tabel 7 en figuur 19.

De in deze serie proeven bereide kazen vertonen hele grote verschillen in pH. Die met de laagste en die met de hoogste pH vertegenwoordigen uitersten voor wat de toestand van het eiwit betreft. In het eerste geval is de kaasmassa al helemaal kort en wit op het moment dat de kaas in de pekel komt, in het laatste geval nog helemaal niet. De waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) is voor deze kazen, ondanks de grote verschillen in het karakter van het zuivel, steeds ongeveer gelijk. Dit past bij de waarneming dat de pH van de kaas geen invloed heeft op het gehalte aan suiker-niet-oplossend water (zie 4.5).

Terwijl de pseudodiffusiecoëfficiënt voor de verschillende kazen gelijk is, verliest de zure kaas tijdens het pekelen ten opzichte van de kaas met een hogere pH minder vocht. Dit betekent dat door de zure kaas als geheel, onder overigens gelijke omstandigheden, iets meer zout wordt opgenomen. We komen hierop later nog terug (zie 8.2.4 en fig. 38c).

6.4.4 De invloed van de temperatuur

De temperatuur is een van de weinige factoren waaraan men in de praktijk denkt als men invloed op het pekelen wil uitoefenen. Van een verschil in temperatuur van enkele graden verwacht men soms veel effect op de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout.

Bij de praktische kaasbereiding wordt de kaas in de pekel gebracht wanneer deze uit de pers komt en dus nog warm is. Wanneer de temperatuur van de pekel hierbij te hoog dreigt op te lopen wordt deze gekoeld om bederf door groei van micro-organismen te voorkomen. Ook dit geeft aanleiding om een onderzoek over de invloed van de temperatuur uit te voeren.

Er werden enkele oriënterende proeven genomen. Hiervoor werd volvette kaas gebruikt met een pH ca. 5. Voor één proef werden telkens twee kazen bereid uit één portie melk. Elke kaas liep om bij de toe te passen pekeltemperatuur. De sterkte van de pekels bedroeg 18 à 19 % NaCl. De resultaten zijn weergegeven in tabel 8.

De gevonden waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt is bij 20° C duidelijk hoger dan bij 12,5° C; het verschil bedraagt ongeveer 40 à 50 %. Deze procentuele verhoging is groter dan die welke men vindt voor de diffusiecoëfficiënt van zout in water (D), zoals in de tabel tot uitdrukking komt, en waarvoor deze verhoging ca. 20 % bedraagt.

Men kan voor het bovengenoemde effect wel enige mogelijke verklaringen

Tabel 8. De verhouding van de pseudodiffusiecoëfficiënt van zout in het vocht (D^*) in volvette kaas en de diffusiecoëfficiënt van zout in water (D)[a] bij verschillende temperaturen.

	Temperatuur (° C)	Beginvocht-gehalte kaas (%)	pH kaas	Dagen gepekeld	D^* (cm²/dag)	D (cm²/dag)	D^*/D
1	20,1	43,4	5,08	3	0,230	1,117	0,206
	20,1	43,0		8	0,270	1,117	0,242
	12,6	42,6	5,09	4	0,168	0,919	0,183
	12,6	42,1		8	0,176	0,919	0,192
2	18,0	43,4	5,13	7	0,221	1,061	0,208
	18,0	44,4		8[b]	0,212	1,061	0,200
3	20,1	43,8	5,06	4	0,270	1,117	0,242
	20,1	43,5		7	0,240	1,117	0,215
	20,1	43,3		8[b]	0,281	1,117	0,252
	12,6	42,6	5,07	7	0,185	0,919	0,201
	12,6	43,1		8[b]	0,189	0,919	0,206
	Temperature	Initial moisture content of cheese	pH of cheese	Days brined	D^*	D	D^*/D

a. Volgens / according to: Anson & Northrop (1937).
b. Het 'boorsel' werd met een draad uit de kaas gesneden (zie 3.2) / the sample was cut from the cheese with a thin wire.

Table 8. Ratio of the pseudo diffusion coefficient of salt in the moisture (D^*) in full-cream cheese to the diffusion coefficient of salt in water (D)[a] at different temperatures.

bedenken. Hierbij dient in het oog te worden gehouden dat de maat voor de verplaatsingssnelheid van het zout in kaas een pseudodiffusiecoëfficiënt is, d.w.z. het is de resultante van verscheidene, tegelijkertijd optredende processen. Het lijkt bijvoorbeeld mogelijk dat de relatieve viscositeit van het vocht in de kaas ten opzichte van water bij 20° C lager is dan bij 12,5° C. Voorts is, zoals in hoofdstuk 4 werd besproken, het gehalte aan suiker-niet-oplossend water bij hogere temperatuur geringer dan bij lage. Dit zou kunnen betekenen dat de eiwitmatrix bij de hogere temperatuur is opgebouwd uit grotere, grovere deeltjes, hetgeen gepaard zou gaan met een grotere poriënwijdte. Bij een zelfde vochtgehalte van de kaas is dan de verhouding D^*/D groter bij de hogere temperatuur. Heel globaal gesproken zou men kunnen stellen dat de invloed die de temperatuur hier uitoefent voor de helft kan worden toegeschreven aan een verandering van D, en voor de andere helft aan een effect op de verschijnselen die de diffusiecoëfficiënt tot een pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) maken.

De kaas die bij de hoge temperatuur gepekeld wordt verliest meer vocht dan die gepekeld bij 12,5° C (zie ook tab. 12). Vooral in de zoutrand is het vochtgehalte van de eerstgenoemde kaas duidelijk lager. We komen hier later nog op terug (in hoofdstuk 7). In verschillende literatuuropgaven komt de opmerking voor dat de sterke wateronttrekking, die bij het zouten bij hoge temperaturen in de korst van kaas optreedt, het opnemen van zout bij de voortzetting van het pekelen zou stopzetten (Lange, 1953; Futschik, 1960; Antipowa, 1967). De cijfers in tabel 8 bevestigen deze bewering niet. In geen der proeven werd de pseudodiffusiecoëfficiënt gedurende het pekelen kleiner.

6.4.5 De invloed van de pekelsterkte

Bij de praktische kaasbereiding kunnen hoge en lage pekelsterkten naast elkaar optreden. Wanneer men kazen die in de pekel drijven met droog keukenzout bestrooit, kan de zoutconcentratie plaatselijk hoog worden. Door niet effectief in de pekel te roeren en door bovendien de kazen (b.v. Goudse) hierin zo goed als rechtop maar met de platte kanten tegen elkaar aan in de pekel te plaatsen, kan de oplossing tussen de kazen sterk verdund raken. Men kan in kaasfabrieken ervaren dat in één pekelbak verschillen in concentratie voorkomen van verscheidene °Bé; soms wel 7 à 8 (Mulder, pers. informatie).

Er heeft in de praktijk altijd belangstelling bestaan voor de invloed van de pekelsterkte op het pekelen van kaas, onder meer in verband met korstgebreken.

Tegenwoordig wil men graag de invloed van de pekelsterkte op de pekelduur kennen met het oog op de arbeidsplanning.

Er werden enkele proeven uitgevoerd met volvette kaas, pH ca. 5,0. De kazen werden gezouten in pekels met een sterkte variërend van ca. 13 % NaCl tot verzadiging toe. De temperatuur was ± 12,5° C (zie tabel 7 en fig. 19).

De gemeten pseudodiffusiecoëfficiënten voor de kaas in de verschillende pekels zijn nauwelijks van elkaar afwijkend. De waarneming dat de waarde van de

pseudodiffusiecoëfficiënt voor de kaas, gezouten in de verzadigde zoutoplossing betrekkelijk klein is, zou eventueel kunnen worden toegeschreven aan de zeer sterke verlaging van het vochtgehalte, die tijdens het pekelen in de buitenste laag van de kaas optreedt (zie ook tabel 12). Deze zal plaatselijk gepaard kunnen gaan met een belangrijke volumeverkleining.

Het zoutgehalte van de pekel heeft dus geen duidelijk aanwijsbare invloed op de pseudodiffusiecoëfficiënt, voorzover dit de onderzochte zoutconcentraties betreft. Dit is een argument te meer voor de opvatting dat de diffusiecoëfficiënt van het zout weinig door de zoutconcentratie beïnvloed wordt. Het vormt een ondersteuning voor de waarneming dat de experimenteel gevonden verdelingen van de zoutconcentraties steeds betrekkelijk goed aan de waarschijnlijkheidsintegraal (vergelijking 3) beantwoorden. Het zoutgehalte van de pekel heeft natuurlijk wel invloed op de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout, zoals in hoofdstuk 8 besproken zal worden.

7 De invloed van het binnendringen van zout op het vochtgehalte van de kaas

7.1 Inleiding

Tijdens het pekelen diffundeert er zout in de kaas. De kaas wordt hierdoor zwaarder. Tegelijkertijd treedt er echter water uit. Er gaat zelfs zoveel vocht verloren dat er een belangrijk gewichtsverlies, z.g. 'pekelverlies', optreedt. Dit verlies bedraagt bij de kaasbereiding in de praktijk doorgaans 3 à 4 % van het kaasgewicht vóór het pekelen, maar het kan soms wel meer dan 8 % bedragen (Van der Burg & Hartmans, 1952, p. 133).

Byers & Price (1937) stelden vast, dat er bij Brickkaas een bepaald verband bestaat tussen de hoeveelheid zout die de kaas na een zekere pekelduur heeft opgenomen en zijn eindvochtgehalte. Verhoging van het zoutgehalte van de kaas had een duidelijke verlaging van het vochtgehalte tot gevolg. Een dergelijk verband kan eveneens uit gepubliceerde verslagen van proeven met andere kaassoorten afgeleid worden, wanneer zowel het vochtgehalte als het zoutgehalte onmiddellijk vóór en op verschillende tijdstippen tijdens het zouten bepaald werden. Hiervan konden slechts enkele bruikbare voorbeelden worden gevonden, nl. voor Tilsiterkaas (Futschik, 1953) en voor Edammer (Boekhout, 1904). Hoe het verband precies is en welke factoren hierop eventueel invloed kunnen uitoefenen is niet bekend.

Er treedt niet alleen water uit, maar ook andere diffundeerbare stoffen. Behalve water zal de kaas daardoor ook een relatief kleine hoeveelheid droge-stofbestanddelen verliezen. De hoeveelheid hiervan zal echter zeer afhankelijk zijn van de omstandigheden (samenstelling van de pekel, pH, vochtgehalte van de kaas, enz.).

Het verlies aan water tijdens het pekelen gaat gepaard met een plaatselijke volumevermindering van de kaas. Tevens treden er grote veranderingen op in de consistentie. Terwijl de rand van een pas gepekelde kaas hard en stug is, is de consistentie van het ongezouten deel niet veranderd. Tijdens de rijping worden de verschillen in consistentie geleidelijk weer geringer.

Er zal getracht worden verband tussen de genoemde verschijnselen te vinden.

7.2 Het uittreden van het vocht

Kaas met hoge pH In figuur 13, waarin de zoutconcentraties als functie van de afstand tot de rand zijn uitgezet nadat de kaas 8 dagen gepekeld was, worden tevens de bijbehorende vochtgehaltes weergegeven. De figuur toont één voorbeeld uit talrijke soortgelijke waarnemingen bij volvette kaas met hoge pH (ca. 5,6).

De verdeling van het vocht van de kaas is ten gevolge van het zouten sterk gewijzigd. Terwijl het vochtgehalte van de kaas onveranderd is gebleven in het gebied waarin nog geen zouttransport heeft plaats gehad, is het in het reeds gezouten deel meer of minder sterk verlaagd. Zoals uit figuur 13 duidelijk blijkt vallen de gebieden, waarin het zout- en het vochtgehalte veranderd zijn, samen.

Het vochtgehalte is het laagst in dat deel van de kaas dat aan de pekel grenst. Het neemt van daaraf heel geleidelijk toe totdat het tenslotte een constante waarde bereikt in het nog ongezouten deel. Wanneer zout aan kaas zou kunnen worden toegevoegd op een zodanige wijze dat er geen verlies van enige der bestanddelen zou optreden, dan zou het vochtgehalte ten gevolge van de vermeerdering van droge stof ook lager worden. Dit wordt getoond in figuur 24. Hierin geeft

Fig. 24. Vochtverdeling van kaas (volvet) na 8 dagen pekelen. pH van de kaas en de pekel 5,64; NaCl werd berekend uit chloridebepalingen; pekelsterkte 18,9 g NaCl/100 ml; temperatuur 12,6° C; 1 = gevonden verdeling; 2 = verdeling berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5; 3 = idem, transportverhouding = 1; 4 = idem, transportverhouding = 0.

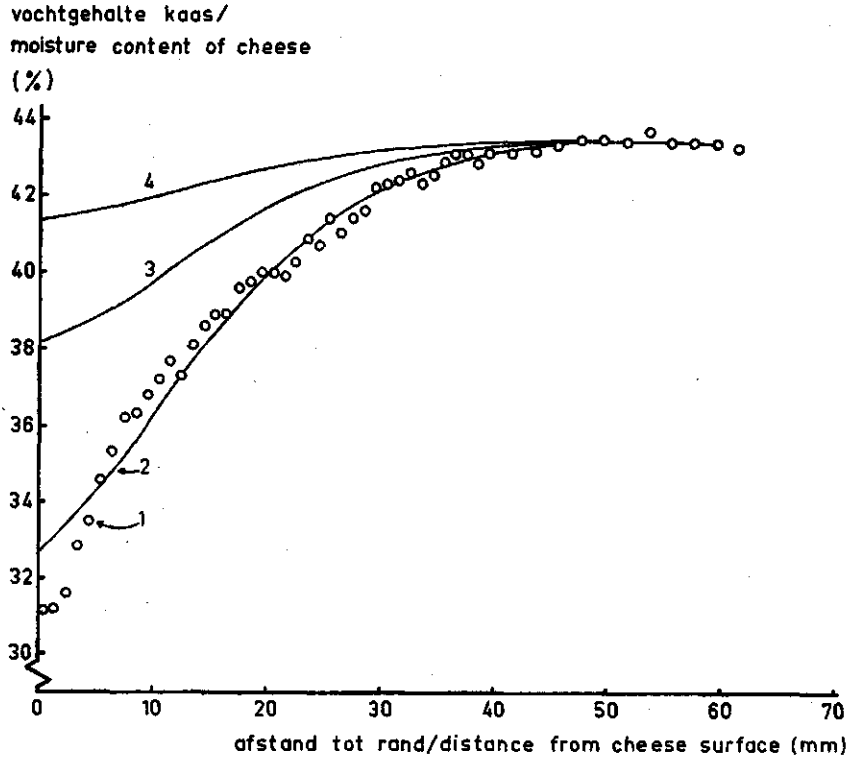


Fig. 24. Moisture distribution of cheese (full-cream), brined for 8 days. pH of cheese and brine 5.64; NaCl was calculated from chloride concentrations; brine concentration 18.9 g NaCl/100 ml; temperature 12.6° C; 1 = moisture distribution determined; 2 = distribution calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5; 3 = idem, flux-ratio = 1; 4 = idem, flux-ratio = 0.

grafiek 1 wederom de werkelijk gevonden vochtverdeling weer, curve 4 die welke gevonden zou worden wanneer aan de kaas de op iedere plek analytisch bepaalde hoeveelheid zout zou kunnen worden toegevoegd, zonder dat andere wijzigingen optreden. De laatstgenoemde verdeling kan gemakkelijk berekend worden door gebruik te maken van de waarneming dat in het nog ongezouten deel van de kaas de verhouding tussen de hoeveelheid water en droge stof op iedere plaats onveranderd is gebleven. Er bestaat een groot verschil tussen de beide verdelingen. Dit wijst er op dat er inderdaad een belangrijk transport van water heeft plaats gehad. Dit transport was het grootst in de korst. Het wordt naar binnen toe geleidelijk geringer om nul te worden op de plaats waar nog juist geen zout is doorgedrongen.

Deze waarnemingen geven direct aanleiding tot de veronderstelling dat er een verband zal bestaan tussen de verplaatsingen van zout en die van water. Trouwens, ook theoretische overwegingen doen zo'n verband veronderstellen, doordat we hier te maken hebben met mutuele diffusie zoals al in 6.1 werd besproken. Het is daarom interessant om te onderzoeken hoe de verhouding tussen de getransporteerde hoeveelheden water en zout van plek tot plek is. Wanneer we voor deze verhouding de waarde nul nemen, dat wil dus zeggen dat we veronderstellen dat er helemaal geen vochttransport heeft plaatsgevonden, dan vinden we zoals gezegd curve 4 in figuur 24. Bij een constante gewichtsverhouding = 1 (curve 3) zou de kaas net zoveel grammen water verliezen als er grammen zout worden opgenomen. Uit figuur 24 blijkt dat de werkelijke verhouding nog aanmerkelijk groter is, d.w.z. over het gehele gebied verplaatst zich veel meer water dan zout. Het verschil tussen de curven 1 en 3 is bij benadering een maat voor het bovengenoemde gewichtsverlies.

De experimenteel bepaalde vochtverdeling blijkt vrijwel geheel met de uit het zouttransport berekende verdeling samen te vallen wanneer we voor de bovenbedoelde gewichtsverhouding een waarde van omstreeks 2,5 nemen (curve 2 in figuur 24). In de kaas was de verplaatsingssnelheid van het water op iedere plaats en op ieder moment dus blijkbaar groter dan die van het zout.

Uit waarnemingen van Byers & Price (1937) kan eveneens afgeleid worden dat bij Brickkaas, met een pH na het omlopen van 5,3 à 5,4 de verhouding tussen de getransporteerde hoeveelheden water en zout tijdens het pekelen betrekkelijk constant is. Uit hun gegevens kan voor het verhoudingsgetal een waarde van ± 2,3 worden berekend.

(Uit de cijfers in het staatje op p. 64, die betrekking hebben op Edammerkaas, volgt voor dit verhoudingsgetal een waarde van 2,5 à 3. Er zij hier opgemerkt dat men het 'vochtgehalte vóór het pekelen' direct na het persen bepaalde; de kaas liet men daarna nog 18 uren omlopen).

Kaas met lage pH Bij een zuurdere kaas worden de verhoudingen enigszins anders dan bij kaas met een hoge pH. In figuur 25 is de vochtverdeling uitgezet van een kaas, die eveneens 8 dagen gepekeld was, maar waarvan de pH na het omlopen 4,79 bedroeg (grafiek 1). Evenals bij de kaas met de hoge pH neemt het

Fig. 25. Vochtverdeling van kaas (volvet) na 8 dagen pekelen. pH van de kaas 4,79; NaCl werd berekend uit chloridebepalingen; pekelsterkte 19,2 g NaCl/100 ml; temperatuur 12,8° C; 1 = gevonden verdeling; 2 = verdeling berekend uit transportverhouding g water : g zout = 1,5; 3 = idem, transportverhouding = 2,5.

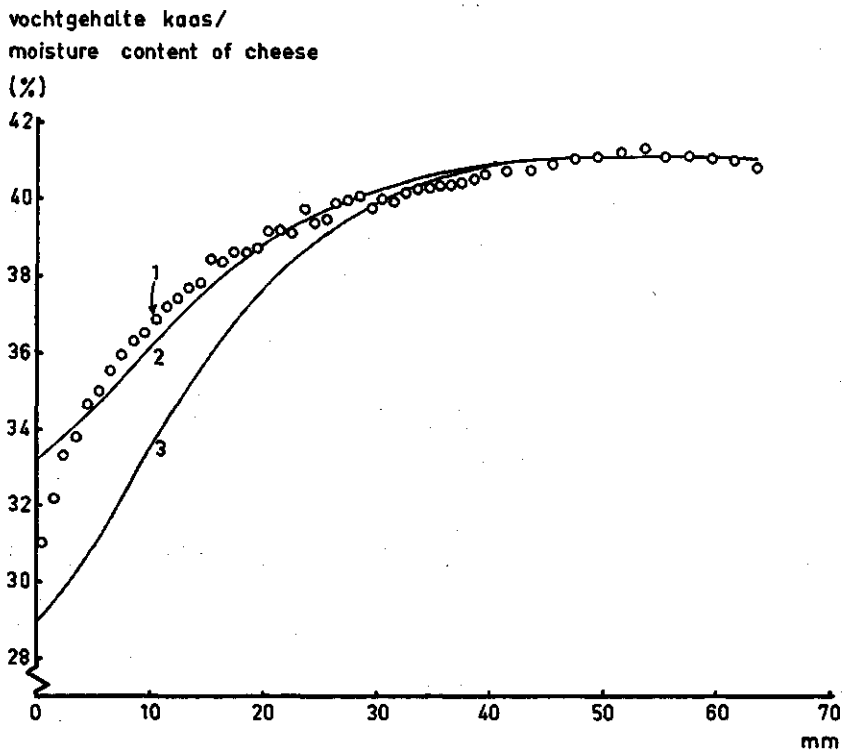


Fig. 25. Moisture distribution of cheese (full-cream), brined for 8 days. pH of cheese 4.79; NaCl was calculated from chloride concentrations; strength of brine 19.2 g NaCl/100 ml; temperature 12.8° C; 1 = distribution determined; 2 = distribution calculated from the flux-ratio g water : g salt = 1.5; 3 = idem, flux-ratio = 2.5.

vochtgehalte bij deze zure kaas over het gehele gebied betrekkelijk regelmatig toe vanaf de pekelzijde naar het ongezouten gebied. Maar ten opzichte van het niveau in dit laatstgenoemde gebied zijn alle gehaltes hoger. Zoals ook in tabel 12 tot uiting komt, is dan ook het gewogen gemiddelde vochtgehalte in dit gezouten gebied hoger (zie ook tab. 10). De zure kaas verliest dus bij het zouten duidelijk minder water dan de kaas met een hogere pH. Van der Burg & Hartmans (1952, p. 133) vermeldden dat ook. Zij gaven hiervoor echter geen cijfers en ook geen verklaring.

Bij een gelijk beginvochtgehalte van de kaas is de verdeling van de zoutconcentraties, die de waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht (D^*) bepaalt, bij hoge pH gelijk aan die bij lage pH (zie 6.4.3). Dit brengt met zich

mee dat de gewichtsverhouding tussen de getransporteerde hoeveelheden water en zout bij de zure kaas op iedere plaats kleiner is dan die bij de kaas met hoge pH. Wanneer hier bij de berekening van de vochtverdeling uit de verplaatste hoeveelheden zout voor dit verhoudingsgetal 1,5 wordt genomen, dan vallen de berekende en de experimenteel bepaalde verdeling goed met elkaar samen, zoals figuur 25 toont (verg. de verdelingen 1 en 2). De berekende verdeling ligt duidelijk lager dan de experimentele wanneer hier voor het verhoudingsgetal bijvoorbeeld weer 2,5 zou worden genomen (curve 3).

De vochtuittreding in het buitenste laagje van de kaas In de rand van de kaas is het uit het zouttransport berekende vochtgehalte meestal iets hoger dan het experimenteel bepaalde (fig. 24, 25). We kunnen niet verwachten dat de beide, op verschillende wijze vastgestelde vochtverdelingen tot in de rand van de kaas toe met elkaar zullen samenvallen. Wanneer bijvoorbeeld tijdens het zouten in de korst drukverschillen ontstaan waardoor wat vocht wordt uitgeperst (dit zou ook tijdens het boren van de kaas kunnen gebeuren), dan gaat mét het water ook zout verloren. Dit zal dan tot gevolg hebben dat het uit het zout berekende vochtgehalte daar ter plaatse hoger zal zijn dan het werkelijk bepaalde. Ook de waarneming dat het vochtgehalte van de kaaskorst beïnvloed wordt bijvoorbeeld door de calciumionenconcentratie van de pekel (zie 5.2) speelt hierbij ongetwijfeld een rol.

Het vochtgehalte van de buitenste 1 à 2 millimeter van de gepekelde kaas is in vele gevallen hoger dan uit de rest van de verdeling afgeleid zou mogen worden. Dit werd bijvoorbeeld steeds geconstateerd bij de analyse van roomkaas (fig. 30, grafiek 1). Ten dele zal dit kunnen worden toegeschreven aan uitloging van droge stof, b.v. melkzuur. Volgens Koestler (1936) kan tijdens het zouten vet uit de korst verdwijnen. Hij meende te kunnen waarnemen dat kaas in de pekel meer vet kwijtraakte naarmate meer zout opgenomen werd. Cijfers hierover werden door hem echter niet gegeven.

Kaas met pH omstreeks 5,0 Bij kaas met een pH die tussen de beide bovengenoemde extreme waarden van 4,8 – 5,6 in ligt (ca. 5,0) is de vochtverdeling die tijdens het zouten ontstaan is, altijd enigszins anders. Dit toont bijvoorbeeld figuur 26, grafiek 1. Te beginnen vanaf de pekelzijde stijgt het vochtgehalte aanvankelijk nog vrij regelmatig, maar daarna is er over een zeker traject geen of slechts een geringe toeneming; tenslotte stijgt het gehalte weer tot het vochtgehalte in het ongezouten gebied. Hoewel de vochtverdeling niet altijd zo uitgesproken onregelmatig is als in figuur 26 getoond wordt (zie b.v. fig. 27, grafiek 1), is er altijd sprake van een duidelijke verandering van de helling van de lijn. De afstand van deze 'knik' tot de rand kan meestal redelijk nauwkeurig worden bepaald. Tijdens het pekelen verplaatst die knik zich enigszins naar binnen.

Dit onregelmatige beeld is na een betrekkelijk korte pekelduur van 1 à 2 dagen nog nauwelijks waar te nemen. Het komt duidelijker naar voren naarmate langer

Fig. 26. Vochtverdeling van volvette kaas na 8 dagen pekelen. Tevens is de grens tussen de zoutrand en het smijdige deel aangegeven. Kaas na het omlopen: pH 5,02; NaCl werd berekend uit Na-bepalingen; pekelsterkte 19,0 g NaCl/100 ml; temperatuur 12,1° C; 1 = gevonden verdeling; 2 = verdeling berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5; 3 = idem, transportverhouding = 1,5.

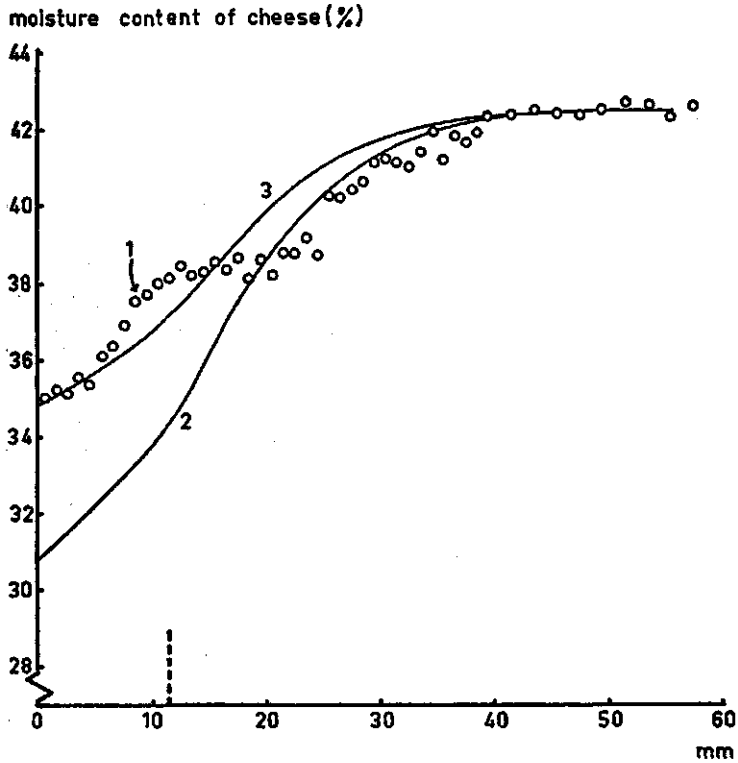


Fig. 26. Moisture distribution of full-cream cheese, brined for 8 days. The boundary between the salt ring and the soft, mellow part of the salted cheese is indicated. Cheese just before treatment: pH 5.02; NaCl was calculated from sodium determinations; strength of brine 19.0 g NaCl/100 ml; temperature 12.1° C; 1 = distribution determined; 2 = distribution calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5; 3 = idem, flux-ratio = 1.5.

gepekeld wordt. Het treedt op zowel bij kaas met een laag als met een hoog vochtgehalte, zowel bij een magere als bij een vette, bij een kaas gezouten in slappe pekel misschien wat duidelijker dan bij die in zeer sterke pekel. Het meest uitgesproken duidelijk werd het steeds waargenomen bij een hogere pekeltemperatuur (18 à 20° C).

Zoals vroeger al besproken is (in 3.2) vinden we precies ditzelfde beeld wanneer de kaas niet geboord, maar op een totaal andere wijze bemonsterd wordt. Het is

dus niet zo dat het vocht onregelmatig verdeeld raakt doordat er tijdens het bemonsteren van de kaas een verschuiving van componenten ten opzichte van elkaar zou optreden (verplaatsing van vocht, vet, enz. bij het boren).

Er bestaat dus bij deze kaas niet één constante gewichtsverhouding tussen de getransporteerde hoeveelheden water en zout. Een verhouding van ca. 2,5 (dus zoals in kaas met een hoge pH) vinden we in dat deel van de kaas waar de zoutconcentratie van het vocht nog betrekkelijk laag is, d.i. tot een zoutconcentratie van 4 à 6 %, gemiddeld ca. 5 % (fig. 26, curve 2). Buiten dit gebied is het verhoudingsgetal niet (steeds) constant en kleiner. Er is hier dus ten opzichte van de binnengekomen hoeveelheid zout minder water verdwenen dan in het eerstgenoemde gebied. De vochtverdeling kan hier ten naaste bij beschreven worden met een verhoudingsgetal dat overeenkomt met dat voor kaas met een pH 4,6 à 4,7 (fig. 26, curve 3), nl. 1,5.

De invloed van de temperatuur Zoals al in de vorige paragraaf werd vermeld, is de vochtverdeling van een kaas die bij een hoge temperatuur gepekeld is (ca. 20° C), uitgesproken onregelmatig. In principe lijkt ze echter niet afwijkend van die bij lagere temperatuur. In figuur 27 zijn deze verdelingen weergegeven, enerzijds die van een kaas na 8 dagen pekelen bij 12,5° C (grafiek 1) en anderzijds die van een kaas, uit dezelfde portie melk bereid, bij 20° C (grafiek 3). De kaas, gepekeld bij de hoge temperatuur, neemt meer zout op en verliest ook meer water (zie ook tab. 12). Zout zowel als vocht hebben zich hier reeds over een grotere afstand verplaatst. Het vochtgehalte is hier vooral ook lager in de zoutrand (vergelijk de verdelingen 1 en 3).

Bij de lage zoutconcentraties is de verhouding tussen de getransporteerde hoeveelheden water en zout bij de hoge temperatuur gelijk aan die bij de lage temperatuur, nl. ca. 2,5 (vergelijk de verdelingen 3 en 4 in fig. 27). Als de zoutconcentratie hoger wordt, wordt deze verhouding duidelijk kleiner, tot aan het punt waar het eiwit zichtbaar wordt uitgezouten (zie 7.3). In de zoutrand is het verband tussen water- en zouttransport onduidelijk. De hoeveelheid zout per eenheid van zoutvrije droge stof verandert in dit gebied maar weinig, en daarmee ook de vochtverdeling, berekend uit de transportverhouding water/zout = 2,5 (curve 4). De kaas heeft hier ten opzichte van de binnengekomen hoeveelheid zout zeer veel vocht verloren.

De invloed van de pekelsterkte Veel vochtverlies treedt ook op bij kaas, die gezouten wordt bij 12,5° C in een met keukenzout verzadigde pekel. De vochtverdeling is hier echter vrij regelmatig; over het gehele gezouten gebied blijft er een redelijk verband met het zouttransport bestaan (vergelijk de verdelingen 1 en 2 in fig. 28).

Bij gebruik van een minder geconcentreerde zoutoplossing treedt er minder water uit de kaas. Het vochtgehalte in de rand blijft hoger naarmate de pekel slapper is. In een zoutoplossing met 13 % NaCl was het vochtgehalte van de kaas

Fig. 27. Vochtverdelingen van volvette kaas na 8 dagen pekelen. pH van de kaas 5,08; NaCl werd berekend uit Na-bepalingen; pekelsterkte 18,3 g NaCl/100 ml; 1 = vochtverdeling bij 12,5° C; 2 = idem, berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5; 3 = vochtverdeling bij 20,1° C; 4 = idem, berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5.

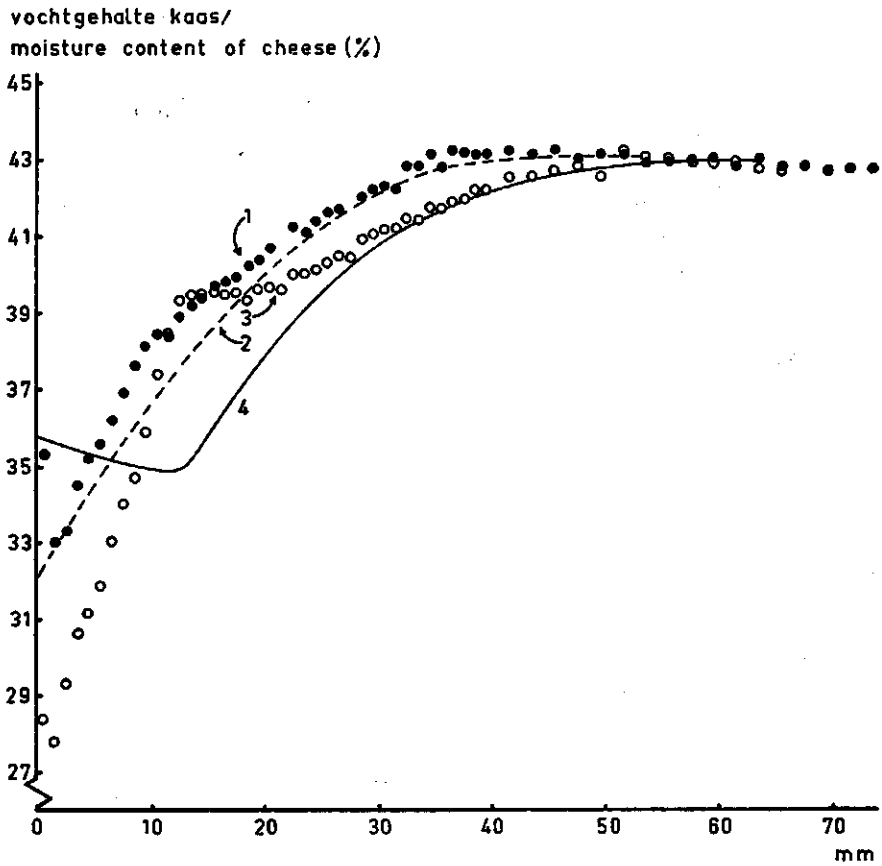


Fig. 27. Moisture distributions of full-cream cheese, brined for 8 days. pH of the cheese 5.08; NaCl was calculated from sodium determinations; brine concentration 18.3 g NaCl/100 ml; 1 = distribution found at 12.5° C; 2 = idem, calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5; 3 = distribution found at 20.1° C; 4 = idem, calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5.

aan de pekelzijde steeds slechts 5 à 6 % lager dan het beginvochtgehalte. Wanneer de kaas eerst enige dagen in de laatstgenoemde oplossing verbleef en direct hierna in de verzadigde zoutoplossing werd overgebracht, werd het vochtgehalte in de rand toch weer even laag als bij de kaas die vanaf het begin in de verzadigde zoutoplossing werd gezouten. Dit wordt getoond in figuur 29, waarin tevens tot uiting komt dat na een gelijke pekelduur het water zich, bij beide wijzen van pekelen, over een gelijke afstand in de kaas verplaatst heeft, zoals ook verwacht kan worden. Voor deze proef werden 2 kazen bereid uit één portie melk.

Fig. 28. Vochtverdeling van volvette kaas na 8 dagen pekelen. pH van de kaas 5,09; NaCl werd berekend uit Na-bepalingen; pekelsterkte 30,8 g NaCl/100 ml (verzadigd); temperatuur 12,5° C; 1 = gevonden verdeling; 2 = verdeling berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5.

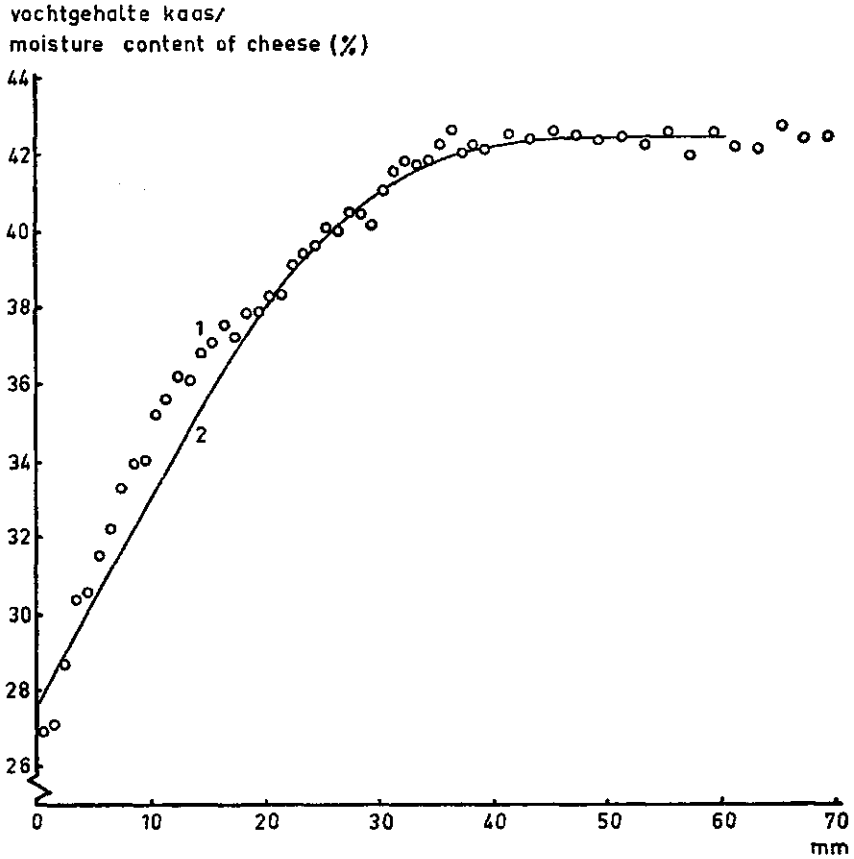


Fig. 28. Moisture distribution of full-cream cheese, brined for 8 days. pH of the cheese 5.09; NaCl was calculated from sodium concentrations; strength of brine 30.8 g NaCl/100 ml (saturated); temperature 12.5° C; 1 = distribution found; 2 = distribution calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5.

De invloed van het vetgehalte Zoals hiervoor al werd opgemerkt, wordt de onregelmatige vochtverdeling ook gevonden wanneer kaas met een vetgehalte dat hoger of lager is dan dat van volvette kaas gepekeld wordt. Het vetgehalte heeft overigens een duidelijk waarneembare invloed op de tot stand gekomen verdeling. Dit komt tot uiting in de figuren 30 en 31, die betrekking hebben op resp. 60^+- en 10^+kaas, met een pH ca. 5,0. De 10^+kaas verliest ten opzichte van de binnengekomen hoeveelheid zout meer vocht dan de roomkaas. Het verhoudingsgetal voor de getransporteerde hoeveelheden water en zout is in het algemeen bij de roomkaas duidelijk kleiner dan bij de 10^+kaas.

Fig. 29. Vochtverdelingen van volvette kaas. △ = na 4 dagen pekelen in een oplossing met 13,1 g NaCl/100 ml, pH kaas en pekel 5,08; ○ = idem + 4 dagen in verzadigde oplossing (30,8 g NaCl/100 ml); ● = na 8 dagen pekelen in verzadigde oplossing, pH kaas 5,07. Temperatuur 13,0° C.

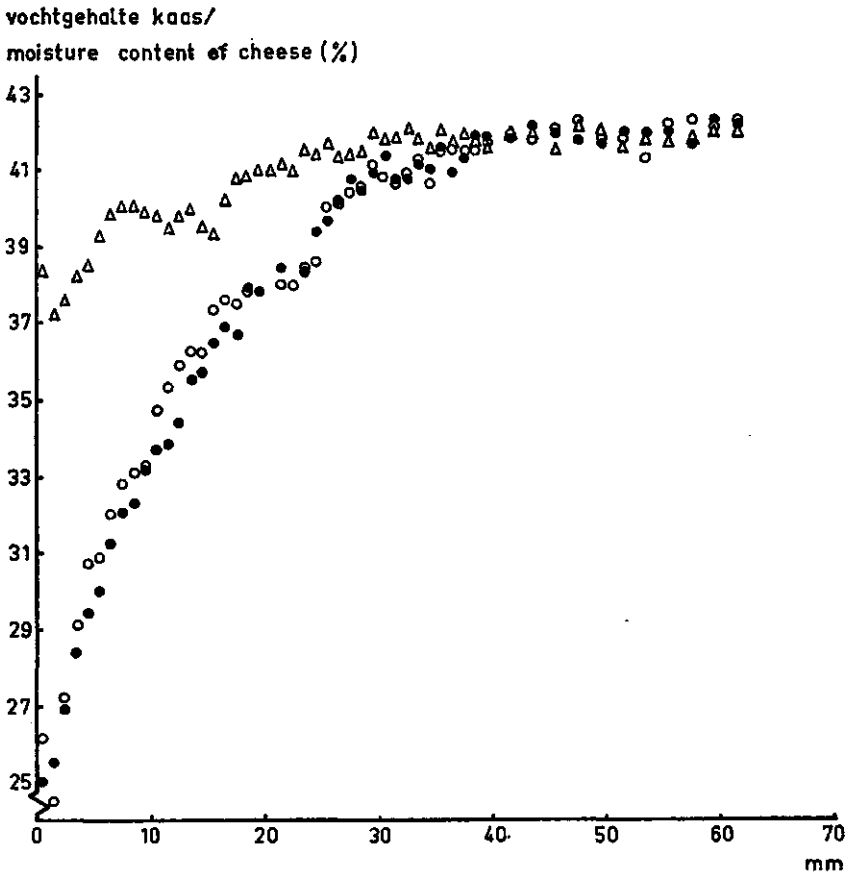


Fig. 29. Moisture distributions of full-cream cheese. △ = after treatment for 4 days in a solution containing 13.1 g NaCl/100 ml, pH of cheese and brine 5.08; ○ = idem + 4 days in a saturated solution. (30.8 g NaCl/100 ml); ● = after treatment for 8 days in a saturated solution, pH of cheese 5.07. Temperature 13.0° C.

7.3 Het beeld van de pas gepekelde, doorgesneden kaas

Beschrijving Wanneer kaas enige tijd gepekeld is, is de kaaskorst hard en stug geworden. Op de doorsnede kan dan gewoonlijk een rand ter dikte van bijvoorbeeld 1 cm waargenomen worden, die hard en wit is. Op het tijdstip dat de kaas in de pekel wordt gebracht is op de doorsnede niets van een dergelijke rand te zien. De kleur is dan over het gehele snijvlak volkomen egaal. Keestra (1931) kon bij Edammerkaas, die 2 dagen gepekeld was, op de doorsnede al duidelijk een witte rand onderscheiden.

Fig. 30. Vochtverdeling van roomkaas na 8 dagen pekelen. pH van de kaas 4,98; NaCl werd berekend uit Na-bepalingen; pekelsterkte 18,8 g NaCl/100 ml; temperatuur 12,7° C; 1 = gevonden verdeling; 2 = verdeling berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5; 3 = idem, transportverhouding = 1,5.

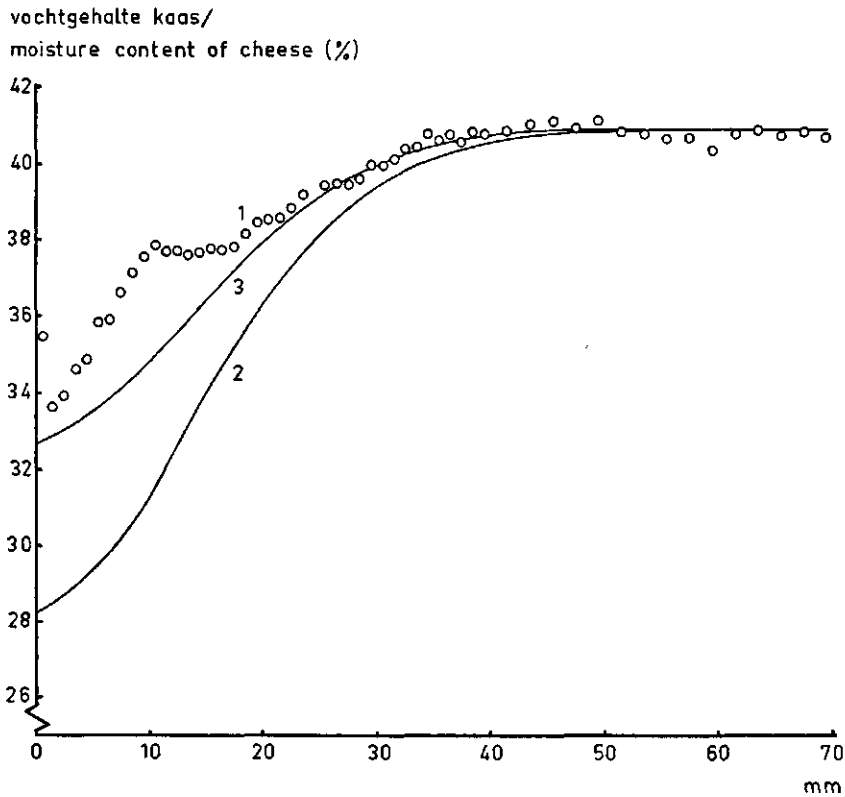


Fig. 30. Moisture distribution of cheese (60+), brined for 8 days. pH of the cheese 4.98; NaCl was calculated from sodium determinations; brine concentration 18.8 g NaCl/100 ml; temperature 12.7° C; 1 = distribution determined; 2 = distribution calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5; 3 = idem, flux-ratio = 1.5.

Bij onze waarnemingen bleek dat de zoutrand bij een 'droge' kaas (volvet) met een beginvochtgehalte van 36 % na 8 dagen pekelen ongeveer 7 mm dik was. Bij een kaas met 50 % vocht was deze na dezelfde pekelduur twee maal zo dik. De dikte van de rand van een kaas, gepekeld bij 20° C was eveneens ongeveer 2 maal die van de kaas gepekeld bij 12,5° C. Een uiterst dunne zoutrand van 4 à 5 mm dik werd na het pekelen steeds waargenomen bij 10+kaas met ca. 55 % vocht. Waarschijnlijk zal de dikte van de zoutrand samenhangen met de verplaatsingssnelheden van zout en vocht.

Op deze witte zoutrand volgt een zone, die tenminste even dik is en die er spekkig, glazig uitziet. Deze is als een donkergekleurde laag op de doorsnede

Fig. 31. Vochtverdeling van 10+ kaas na 8 dagen pekelen. pH 5,01; NaCl werd berekend uit Na-bepalingen; pekelsterkte 17,8 g NaCl/ 100 ml; temperatuur 12,3° C; 1 = gevonden verdeling; 2 = verdeling berekend uit transportverhouding g water : g zout = 2,5; 3 = idem, transportverhouding = 1,5.

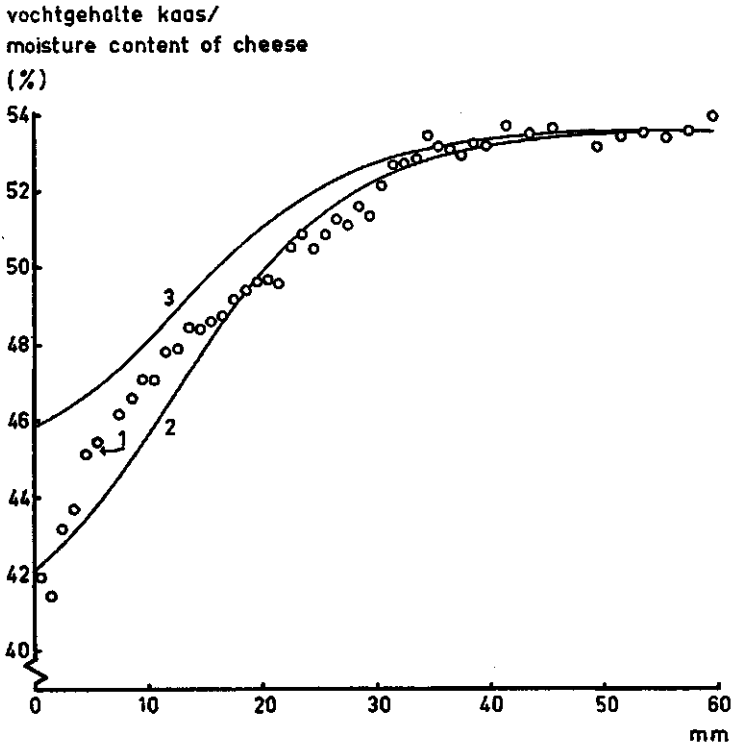


Fig. 31. Moisture distribution of cheese (10+), brined for 8 days. pH 5.01; NaCl was calculated from sodium determinations; strength of brine 17.8 g NaCl/100 ml; temperature 12.3° C; 1 = distribution found; 2 = distribution calculated from the flux-ratio g water : g salt = 2.5; 3 = idem, flux-ratio = 1.5.

zichtbaar. Ze is direct achter de zoutrand het meest donker van kleur. Bij doorvallend licht is ze duidelijk doorschijnend, terwijl ze zich meestal betrekkelijk scherp aftekent tegen de zoutrand die vrijwel lichtondoorlatend is.

De kern van de kaas, die direct na het pekelen nog geen zout bevat, heeft een lichtgekleurd uiterlijk. Deze is meestal weinig doorschijnend.

De genoemde lagen in de pas gepekelde kaas zijn lang niet altijd even duidelijk te onderscheiden. Bij volvette kaas met een hoge pH (5,6 – 5,7) lopen ze meestal heel geleidelijk in elkaar over en zijn ze slechts met moeite te zien. Bij de serie proeven met heel zure kaas (pH 4,6 – 4,8) kon in geen der gevallen na het pekelen een zoutrand nòch een spekkige laag worden onderscheiden. Een gepekelde kaas

met een laag vetgehalte (10^+, pH 5) laat bij doorvallend licht heel goed de lichtondoorlatende zoutrand onderkennen. Het overige deel van de kaas, gezouten zowel als ongezouten, is betrekkelijk doorschijnend, glazig. Bij opvallend licht is de spekkige, donkergekleurde laag hier wel te zien.

Scheurtjes in de rand In de zoutrand is de zoutconcentratie zo hoog dat het eerst gezwollen eiwit helemaal is uitgezouten. Het oppervlak van de kaas, dat tijdens de gehele pekelperiode in contact is geweest met de pekel, is niet meer mooi egaal gesloten zoals het dat was op de doorsnede op het moment dat de kaas in de pekel werd gebracht. Het ziet er grof uit en vertoont op vele plaatsen scheurtjes. Vermoedelijk moet dit worden toegeschreven aan de sterke krimp die ten gevolge van de vochtuittreding optreedt. Bovendien is de kaas erg stug geworden. In een geval, waarin kaas werd bereid met een extreem laag vochtgehalte en waarvan de massa na het omlopen niet goed samengegroeid was, konden in de korst na 1 of 2 dagen pekelen al opvallend duidelijk scheuren worden waargenomen.

Wanneer op de gepekelde, doorgesneden kaas enige druk wordt uitgeoefend, komen er vochtdruppeltjes (pekel) op het verse snijvlak te voorschijn, vrijwel uitsluitend voorzover dit de zoutrand betreft. Dit wijst er op dat een deel van het vocht hier betrekkelijk 'los' voorkomt. Er kunnen meestal kleine scheurtjes in deze zoutrand worden waargenomen. Bij kaas met een heel lage pH is het deel dat gezouten is opvallend kort, bros. Bij uitoefening van druk verschijnen er hier vochtdruppeltjes op het gehele, ook het nog ongezouten snijvlak. Een deel van het vocht is hier dus, althans onder druk, meer beweeglijk dan bij een kaas met hogere pH.

De 'zoutrand' De dikte van de zoutrand werd aan het einde van iedere pekelproef zo nauwkeurig mogelijk opgemeten. Uit de bijbehorende verdeling van de zoutconcentraties kon dan worden afgeleid hoe hoog deze concentratie op de grens van de zoutrand met het smijdige deel is. Hiervoor werd een gemiddelde waarde gevonden van 10 % zout (berekend op het vocht), maar deze bewoog zich tussen ruime grenzen, nl. ca. 7 tot 12 %. Er bleek daarbij weinig correlatie te bestaan met andere omstandigheden, zoals vochtgehalte van de kaas, pekelsterkte, etc. Bij de 10^+- en ook bij de 60^+kaas was de waarde gemiddeld wat hoger dan bij volvette kaas (resp. ca. 12 en 9,5 %). Bij de volvette kaas, gepekeld bij 18 à 20° C was ze gemiddeld iets lager (8,5 %) dan bij de kaas, gezouten bij 12,5° C (9,5 %).

Al deze uitkomsten hebben betrekking op een toestand waarin het eiwit verkeert wanneer het echt zichtbaar is uitgezouten. Ze zijn niet in strijd met gegevens die in de literatuur bekend zijn, hoewel hierbij bedacht moet worden dat uitsluitend proeven beschreven zijn die betrekking hebben op wel en niet oplosbaar, resp. opgelost eiwit. Op zichzelf is de gedachte dat zwelling en oplossen van eiwit parallel lopen niet onaanvaardbaar. Van Dam (1911) nam waar dat bij pH 5,07 al een duidelijke vermindering van de hoeveelheid oplosbare stikstof optrad als de

NaCl-concentratie verhoogd werd van 5 tot 7,5 %. Bij 15 % NaCl was de oplosbaarheid nog slechts enkele procenten van totaal-N. Hij voerde zijn proeven echter uit met sterk verdunde kaasstofsuspensies, dus onder volkomen andere omstandigheden dan die welke in kaas heersen. Meer overeenkomst met de toestand in kaas vertonen de proeven van Monib (1962). Door een verhoging van de NaCl-concentratie van het vocht van modelkaas (een mengsel van kaasstof en water, melkzuur en keukenzout in verhoudingen zoals deze in Nederlandse kaas voorkomen) van 5 tot 7 % vond hij een duidelijke verlaging van het percentage opgeloste stikstof. Hij schreef deze verlaging toe aan een uitzouteffect. Bij een pH van de kaas lager dan 5 had het zout slechts een zeer geringe invloed op de hoeveelheid opgeloste N; zie ook Mulder & Monib (1962).

Relatie tussen zoutrand en vochtverdeling De grens tussen de zoutrand en het smijdige deel van de gezouten kaas valt ongeveer samen met het punt waarop de grafiek die het verband tussen het vochtgehalte en de afstand tot de pekelzijde weergeeft, een duidelijke 'knik' vertoont (zie b.v. fig. 26). Bij een 30-tal gepekelde kazen kon de afstand van beide punten tot de pekelzijde op bevredigende wijze worden gemeten. De correlatiecoëfficiënt tussen deze twee afstanden bedroeg $r = 0{,}914$. Voor de lijn die het verband tussen de beide afstanden weergeeft, werd de vergelijking berekend $a = 0{,}964b + 0{,}18$ waarin a = dikte van de zoutrand en b = afstand van de knik tot de rand. Deze vergelijking bleek niet significant te verschillen van de vergelijking $a = b$.

De bovengenoemde waarnemingen hebben alle betrekking op kaas voorzover deze een pH ca. 5,0 heeft. Zoals hierboven al uiteengezet werd, is bij een zuurdere kaas een zoutrand na het pekelen niet te onderscheiden. Ook de vochtverdeling is dan geheel regelmatig. Dit laatste is ook het geval bij kaas met een pH die veel hoger is dan 5,0.

7.4 De stevigheidsverschillen binnen één kaas, direct na het pekelen

Op de verse doorsnede vertoont de gepekelde kaas op diverse afstanden vanaf de pekelzijde doorgaans duidelijke verschillen in doorschijnendheid, zoals al werd vermeld in 7.3. De verschillen in consistentie van plek tot plek zijn heel groot. Dat kan heel gemakkelijk worden geconstateerd door hierop bijvoorbeeld met de duim te drukken. Het verschil in stevigheid tussen de zoutrand en de rest van de kaas is dan opvallend groot.

Voorzover kon worden nagegaan werden hieromtrent nooit objectieve metingen verricht. De penetrometer (zie 3.5) is een van de hulpmiddelen waarmee althans enige informatie zou kunnen worden verkregen. Dit komt tot uiting in de resultaten die hiermee verkregen werden (zie fig. 32 en 33). In de nog ongezouten kern van de kaas vinden we een constante 'penetrometerwaarde' ('stevigheid'). De eenheden worden heel geleidelijk groter in de richting van de pekelzijde. In de zoutrand stijgen ze heel snel en ze kunnen hier soms bijna onvoorstelbaar hoge

Fig. 32. 'Stevigheid' (●) en vochtgehalte (○) als functie van de afstand tot de rand bij volvette kaas na 8 dagen pekelen. pH 5,07; pekelsterkte 18,4 g NaCl/100 ml; temperatuur 12,6° C.

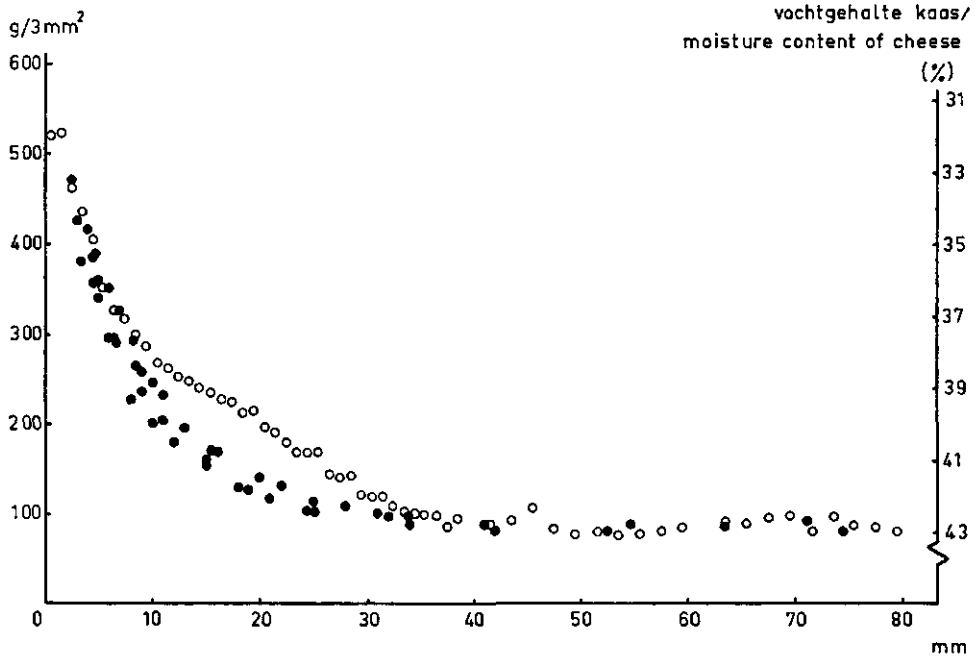


Fig. 32. 'Firmness' (●) and moisture content (○) as a function of the distance to the surface of full-cream cheese, brined for 8 days. pH 5.07; strength of brine 18.4 g NaCl/100 ml; temperature 12.6° C.

waarden bereiken: in het randgedeelte soms tot meer dan 3 kg/3 mm², terwijl in het constante niveau een waarde wordt gevonden van ca. 300 g/3 mm².

In het centrum is de 'stevigheid' van de kaas die bij de hoge temperatuur gepekeld was, duidelijk lager dan bij de lage temperatuur. (De waarnemingen in figuur 32 en 33 werden verkregen met kazen die uit één portie melk bereid waren.) In de zoutrand nemen de waarden bij hoge temperatuur echter sneller toe. Het gevolg hiervan is dat de verhouding tussen de stevigheid op een afstand van bijvoorbeeld 3 mm vanaf de pekelzijde en de constante waarde in het ongezouten gebied, in het laatste geval zelfs duidelijk groter is. Dit komt tot uiting in tabel 9. Hierin zijn ook gegevens vermeld van proeven met 10^+- en roomkaas. Deze kazen werden alle onder dezelfde omstandigheden gepekeld (pekel met 18 à 19 % NaCl). De bovengenoemde verhouding is bij de 10^+kaas groter dan bij de 60^+. De 10^+kaas neemt onder deze omstandigheden ook meer zout op en verliest ten opzichte van de binnengekomen hoeveelheid zout meer vocht dan een vettere kaas (zie ook tab. 10 en 12). De penetrometerwaarden zijn bij de roomkaas betrekkelijk laag; bij de 10^+kaas zijn ze veel hoger.

Fig. 33. 'Stevigheid' (●) en vochtgehalte (○) als functie van de afstand tot de rand bij volvette kaas na 8 dagen pekelen. pH 5,06; pekelsterkte 18,4 g NaCl/100 ml; temperatuur 20,1° C.

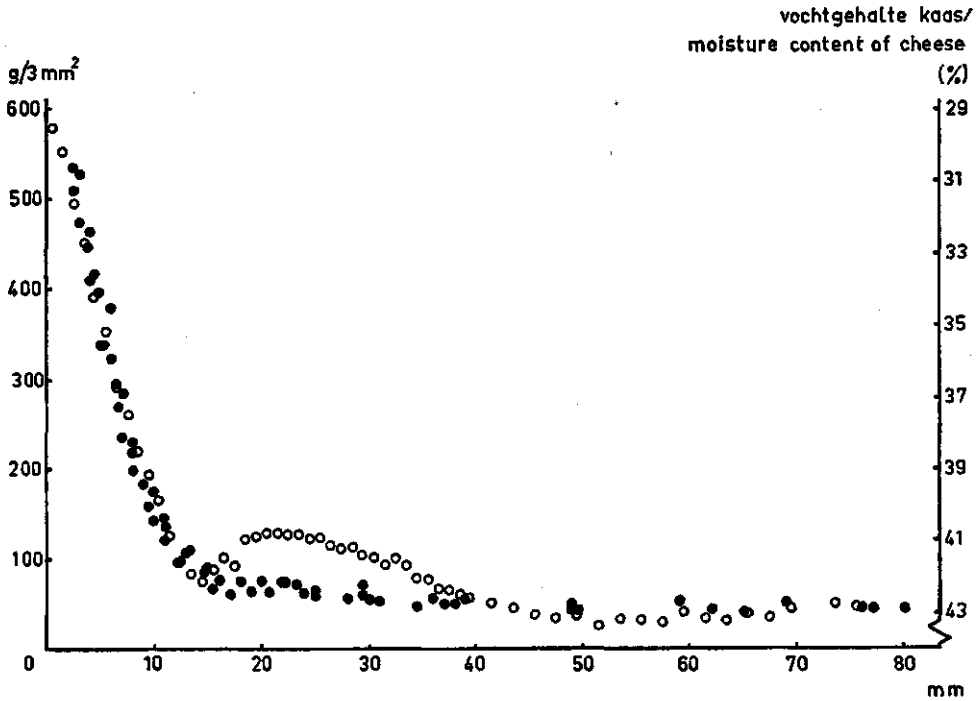


Fig. 33. 'Firmness' (●) and moisture content (○) as a function of the distance to the surface of full-cream cheese, brined for 8 days. pH 5.06; strength of brine 18.4 g NaCl/100 ml; temperature 20.1° C.

Het gebied waarin de stevigheid veranderd is, correspondeert met dat waarin het vocht- en het zoutgehalte veranderd zijn. Er moet hiertussen dus een verband zijn. In figuur 32 en 33 zijn de penetrometereenheden en de bijbehorende vochtverdelingen in één figuur uitgezet. Bij de gekozen schaalverdelingen vallen deze behalve in het ongezouten gebied ook samen voorzover het de zoutrand betreft. In het gebied daartussen in houdt de verhoging van de stevigheid van de kaas geen gelijke tred met de verlaging van het vochtgehalte. De stevigheid neemt ook hier op een betrekkelijk regelmatige wijze toe. Er kon merkwaardigerwijze uit de talrijke waarnemingen die met behulp van de penetrometer gedaan werden geen duidelijke aanwijzing verkregen worden dat er op de grens van de zoutrand met het spekkige deel een plotselinge verandering van de stevigheid zou optreden, zoals dat wel in de bijbehorende vochtverdeling tot uiting komt en wel het meest duidelijk bij kaas die bij hoge temperatuur gepekeld wordt.

Bij kaas met heel lage, resp. heel hoge pH werden de verschillen in stevigheid na het pekelen niet bepaald.

Tabel 9. 'Stevigheid' van kaas, die een week gepekeld werd.

Temp. (° C)	Vet in ds (%)	pH	Begin-vochtgeh. (%)	Stevigheid van de kaas (g/3 mm²) (a) 3 mm vanaf rand	(b) in centrum	Verhouding (a) : (b)
12,8	52,4	5,10	42	515	100	5,2
20,1	52,2	5,09	42	595	45	13,2
12,6	52,2	5,09	42,2	530	100	5,3
12,6	51,1	5,07	43,1	445	85	5,2
20,1	51,1	5,06	43,3	505	45	11,2
18,0	50,3	5,13	44,4	540	60	9,0
12,7	63,5	5,00	38,8	275	75	3,7
12,9	62,6	5,00	39,5	305	73	4,2
12,8	62,7	4,98	40,9	295	75	3,9
12,1	63,4	4,97	39,2	290	85	3,4
12,7	11,2	5,02	51,2	2100	380	5,5
12,6	11,9	5,00	52,0	1980	330	6,0
12,8	11,7	5,00	52,1	2380	350	6,8
12,1	11,4	5,00	53,1	1800	330	5,5
12,6	11,1	4,99	55,0	1740	260	6,7
12,8	10,6	5,01	53,5	1680	280	6,0
Temp.	Fat in DM	pH	Initial moisture content	Firmness of the cheese (g/3 mm²) 3 mm from surface (a)	in centre (b)	Ratio (a) : (b)

Table 9. 'Firmness' of cheese brined for one week.

7.5 Discussie

7.5.1 Verband tussen transport van zout en water

Wanneer kaas in de pekel wordt gebracht neemt hij zout op en staat hij vocht af. Verplaatsing van water treedt niet op voordat er een concentratiegradiënt ten gevolge van het binnendringen van zout ontstaat, en omgekeerd. Er is dus een verband tussen de beide transporten. De grensvoorwaarden en de concentratiegradiënt (vol./vol.) zijn voor water en zout steeds gelijk (maar tegengesteld). Bij diffusie in een star systeem is de getransporteerde hoeveelheid, de flux, van de ene component gelijk aan die van de andere. De op een bepaalde plaats per tijdseenheid getransporteerde hoeveelheden water en zout veranderen met de tijd, maar de verhouding der fluxen blijft steeds constant en gelijk aan 1.

In onze proeven met verschillende typen kaas werd voor deze fluxverhouding gevonden in g/g 1,5 à 2,5 of in ml/ml ca. 3,3 à 5,5. De kleinere verhouding voldoet

voor de beschrijving van het vocht- en zouttransport bij kaas met een heel lage pH, de grotere verhouding voor die bij kaas met een hoge pH. Bij kaas met een pH in de buurt van 5,0 is de fluxverhouding niet steeds constant (fig. 26). De vochtverdeling lijkt hier voor een deel op het ene uiterste geval, en voor een deel op het andere; ze vertegenwoordigt als het ware een overgangsfase.

Doordat de verplaatsingssnelheid van het water in kaas groter blijkt te zijn dan die van het zout en er dientengevolge betrekkelijk veel water uit de kaas verdwijnt, moet het volume van de kaas kleiner worden. Er moet dus krimp van de matrix optreden. De vraag is nu of deze matrix inderdaad een optredende volumeverkleining volledig kan volgen, m.a.w. of de weerstand tegen krimp te verwaarlozen is. Ongezouten kaas heeft inderdaad een betrekkelijk geringe viscositeit en geen vloeigrens (Mulder, 1945), zodat mag worden verwacht dat de kaas een optredende volumeverkleining vlot zal volgen. Maar hoe het gedrag van de kaas in de zoutrand precies is, waar het eiwit is uitgezouten en waar de viscositeit heel hoog is, valt zonder nader onderzoek niet te voorspellen.

Zoals in hoofdstuk 5 werd aangetoond treedt er zwelling van kaas op bij behandeling in keukenzoutoplossingen, als de zoutconcentratie niet te hoog is. Bij afwezigheid van calcium is dit het geval bij zoutconcentraties lager dan ± 20 %; bij aanwezigheid van calcium, in een concentratie die vergelijkbaar is met die van kaasvocht, tot ca. 8 % NaCl (zie fig. 10 t/m 12). Er dient hier vermeld te worden dat deze waarnemingen berusten op proeven met kleine stukjes kaas, die in evenwicht verkeren met de omgevingsvloeistof. Dus er zijn geen drukverschillen meer. Deze resultaten laten echter wel zien dat over een groot deel van het gebied waarin zout in de kaas is binnengedrongen geen neiging zal bestaan tot een zelfstandige krimp van de matrix. Dit blijkt overigens ook uit het beeld dat de pas gepekelde, doorgesneden kaas vertoont (zie 7.3): het deel van de kaas dat nog minder dan 10 % NaCl (berekend op het vocht) bevat, is smijdig, spekkig, doorschijnend, hetgeen juist wijst op een gezwollen toestand. Desondanks treedt hier toch een volumeverkleining van de matrix op. Blijkbaar zijn de hiervoor verantwoordelijke krachten groter dan die welke tot zwelling leiden. Ook het nauwkeurig samenvallen van de gebieden waarover water en zout zich verplaatst hebben, wijst er op dat het watertransport een direct gevolg is van het zouttransport en dat het niet een gevolg is van een zelfstandige krimp. Het vocht wordt dus niet verplaatst doordat de matrix krimpt, maar de krimp van de kaas is een gevolg van de verplaatsing van vocht.

Het ligt nu voor de hand om er van uit te gaan dat de kaasmatrix zich in eerste aanleg tamelijk volledig kan aanpassen aan een volumeverkleining die door vochtuittreding tot stand komt. De constante fluxverhouding (ml/ml) 5,5 die onder uiteenlopende omstandigheden gevonden werd, wijst hierop. Deze verhouding is veel groter dan de waarde 1 die voor een star systeem geldt. De verklaring hiervoor moet gezocht worden in 'pseudo-osmose': bij de verplaatsing in de matrix ondervindt het zout meer weerstand dan het water, de 'wrijvingscoëfficiënt' (frictiecoëfficiënt) is in het laatste geval kleiner. Het verschil tussen de effectieve verplaat-

singssnelheden van water en zout is hier dus bepalend voor de fluxverhouding. Dit verschil is ogenschijnlijk betrekkelijk groot. Toch hoeft dat niet zó verbazingwekkend te zijn, als we bedenken dat de poriëngrootte van de eiwitmatrix betrekkelijk gering is, nl. 0,5 à 1,5 nm (zie 6.3). Maar het is natuurlijk onmogelijk om hier een kwantitatieve verklaring te geven. Wel is het uit de literatuur bekend dat de zelfdiffusiecoëfficiënten (D') van water en zout verschillend zijn. Wang (1954) heeft zelfdiffusiecoëfficiënten van water en natrium- en chloorionen in keukenzoutoplossingen van 25° C gemeten. Uit zijn resultaten kan worden afgeleid dat de verhouding van D'_{H_2O}/D'_{Na^+} en D'_{H_2O}/D'_{Cl^-} groter is dan 1, nl. 1,4 à 2. Dit wijst er op dat er een verschil is in effectieve (diffusie-)straal van water en zout. Daarom mag worden verwacht dat bijvoorbeeld het wandeffect (de factor $K(a/R)$ uit 6.3) voor water veel kleiner kan zijn dan voor zout. Ook het labyrinteffect (λ_E) zou voor water kleiner kunnen zijn. Soortgelijke pseudo-osmotische verschijnselen zijn bijvoorbeeld ook bekend in grond. Ook daar kan de transportverhouding water/zout groot zijn (b.v. Groenevelt & Bolt, 1969).

Onder bepaalde omstandigheden was de transportverhouding (g/g) kleiner dan 2,5 b.v. 1,5 bij heel lage pH. Men zou zich kunnen voorstellen dat hierbij een andere verhouding der wrijvingscoëfficiënten voor water en zout een rol speelt. De pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht (D^*) is echter vermoedelijk niet of nauwelijks afhankelijk van de pH (zie 6.4.3) en het is dus niet te verwachten dat de fluxverhouding door een variatie in pH sterk zal veranderen. Enige waarnemingen echter kunnen aanleiding geven tot een andere kwalitatieve interpretatie, bijvoorbeeld:

De stevigheid van de kaas In die gevallen waarin de kaas erg hard en stug is, is de transportverhouding kleiner dan 2,5. Dit is het geval als het zoutgehalte hoog is of als de pH van de kaas heel laag is; bij heel zure kaas is het eiwit al uitgevlokt voordat de kaas gezouten wordt. De kaas is in al deze gevallen zo stevig dat hij zich tegen een vormverandering zal verzetten. In deze richting wijst ook de uitstekende correlatie tussen de grens van de zoutrand met het smijdige gedeelte en de 'knik' in de vochtverdeling.

Het vetgehalte van de kaas Bij een hoger vetgehalte treedt iets minder krimp op dan bij een laag vetgehalte. Nu vertoonden de onderzochte typen kaas een flinke variatie wat betreft de volumefractie van het vet (0,06 – 0,43; zie tab. 7). Als we het vet als een inerte vulstof beschouwen is hiervan een structuureffect te verwachten, maar hoe dit effect dan precies is, is de vraag.

Vele andere factoren spelen ongetwijfeld daarnaast nog een rol. Er zou echter een uitgebreid onderzoek over reologische eigenschappen en over zwellings- en krimpverschijnselen nodig zijn om tot definitieve uitspraken te kunnen komen. Heel ingewikkeld is de situatie bijvoorbeeld bij de hogere zoutgehaltes. Dit blijkt alleen al uit de aanwezigheid van zichtbare scheurtjes in de zoutrand. Men zou

zich kunnen voorstellen dat hierin onder bepaalde omstandigheden vocht wordt vastgehouden. Ook is het mogelijk dat bij heel hoge zoutconcentraties plaatselijk echte krimp van de matrix optreedt. Bij optredende drukverschillen kunnen plaatselijk scheurtjes ontstaan.

7.5.2 Veranderingen van de structuur ten gevolge van het zouten

Zowel het beeld dat de pas gepekelde, doorgesneden kaas vertoont (7.3), als de stevigheidsverschillen die met behulp van de penetrometer bepaald werden (7.4), wijzen op grote veranderingen van de structuur. Deze veranderingen zijn een gevolg van veranderingen van zout- zowel als vochtgehalte. Bij dit alles heeft de pH een grote invloed.

De resultaten van de metingen met de penetrometer corresponderen voor een deel met het relatieve vochttransport (fig. 32, 33). Dat is niet onlogisch want de kaas zal steviger worden als het vochtgehalte lager wordt. Een volledige overeenstemming tussen 'stevigheid' en vochtgehalte kan moeilijk verwacht worden. Er zijn verscheidene factoren die invloed hebben op het uittreden van het water. Ook de stevigheid wordt door vele, wellicht andere, factoren mede bepaald. Gegevens die zouden kunnen aangeven wat er precies gebeurt ontbreken. In ieder geval zullen bij verhoging van het zoutgehalte twee processen kunnen optreden.

1. Bij hoge pH kan calcium uitgewisseld worden tegen natrium, waarbij Ca- en calciumfosfaatbruggen zullen kunnen worden verbroken (Mulder & Monib, 1962; Monib, 1962). Er treedt peptisatie van het eiwit op waardoor dit de neiging zal vertonen om te zwellen. Dit zou vooral tot uiting komen bij zoutgehaltes lager dan 8 % (berekend op het vocht), zie hoofdstuk 5. Dit is ook wat het uiterlijk van de gepekelde doorgesneden kaas toont, want de smijdige laag begint ongeveer vanaf dit zoutgehalte zichtbaar te worden.
2. Bij hogere zoutgehaltes wordt het eiwit uitgevlokt en bij hele hoge gehaltes echt uitgezouten. Dit wordt eveneens getoond door het beeld van de doorgesneden kaas en het is in overeenstemming met de gegevens in hoofdstuk 5 en ook met de waarnemingen bij de stevigheidsmetingen.

Bij kaas met een heel lage pH, dicht bij het iso-elektrische punt, is het eiwit al in sterke mate uitgevlokt nog voordat er zout aan wordt toegevoegd. In overeenstemming hiermee is dat er na het pekelen op de doorsnede noch een zoutrand, noch een spekkig gebied te onderscheiden zijn. Deze kaas is onder alle omstandigheden kort en stug. De waarneming dat de fluxverhouding water/zout bij deze kaas over het gehele gezouten gebied constant is en lager is dan bij kaas met een hogere pH is hiermee in overeenstemming.

Het gedrag van kaas met een pH in de buurt van 5,0 is ingewikkelder. Het eiwit verkeert hier na het omlopen van de kaas in een half-uitgevlokte toestand. Bij lage zoutconcentraties zal het eiwit gepeptiseerd kunnen worden, bij hoge zoutgehaltes treedt uitzouting op. Het gevolg is dat de vochtverdeling van de gepekelde kaas onregelmatig is.

7.5.3 Enige praktische aspecten

1. Het gewichtsverlies dat door het pekelen van kaas optreedt wordt in hoofdzaak bepaald door het verschil tussen de hoeveelheid water die is uitgetreden en de hoeveelheid zout die werd opgenomen. Nu wordt de hoeveelheid water die is uitgetreden in eerste instantie bepaald door de hoeveelheid zout die werd opgenomen. Zo wordt, naarmate langer gepekeld wordt, meer zout opgenomen, maar er gaat naar verhouding ook meer vocht verloren. Ook het beginvochtgehalte van de kaas is van invloed. Bij een hoger vochtgehalte wordt in dezelfde tijd meer zout opgenomen en er gaat meer vocht verloren (zie ook tab. 10 en 12). Voor Kachkavalkaas, die gepekeld werd in een oplossing met 20 % NaCl, vond Vujicic (1964) een gemiddelde toeneming van het vochtverlies van 0,25 % bij een verhoging van het vochtgehalte met 1 %: het eindvochtgehalte bedroeg b.v. 38,63 % bij een beginvochtgehalte van 42,94 %, resp. 44,50 bij 50,75 %.

Er bestaat dus een kwantitatief verband tussen de opgenomen hoeveelheid zout en de uitgetreden hoeveelheid water. De uittreding van het water (het gewichtsverlies) zal dus, evenals de zoutopneming, in eerste benadering evenredig met de wortel uit de pekelduur verlopen (zie hoofdstuk 8).

Bij deze vochtuittreding spelen tevens nog allerlei nevenverschijnselen, veroorzaakt door pH, temperatuur, etc. een rol (zie 7.2).

Het vetgehalte van de kaas behoeft ook in dit verband een nadere bespreking. De 60^+- en de 10^+kaas uit figuur 30 en 31 werden onder dezelfde omstandigheden gepekeld (sterkte 18–19 % NaCl, temp. ca. 12,5° C). Voor beide typen kaas werd een ongeveer gelijke waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (D^*) berekend, ondanks een totaal verschillend beginvochtgehalte. De verdeling der zoutconcentraties van het vocht is hier dus na een zelfde pekelperiode in beide gevallen gelijk, en daarmede ook de afstand waarover het water is uitgetreden. Ten opzichte van het beginvochtgehalte is echter op ieder overeenkomstig punt van dit gebied het vochtgehalte bij de 60^+kaas merkbaar hoger gebleven dan bij de 10^+kaas. Dit is niet in strijd met de verwachting, want de roomkaas neemt onder deze omstandigheden in dezelfde tijd ook iets minder zout op (zie ook hoofdstuk 8, tab. 12). Maar zelfs ten opzichte van de opgenomen hoeveelheid zout raakt deze kaas minder water kwijt, zoals al besproken werd in 7.2. De transportverhouding water/zout is in dit geval ongeveer 1,5 terwijl deze bij de 10^+ kaas voor bijna het gehele gebied 2,5 bedraagt.

Het is in de praktijk wel bekend dat een vette kaas onder alle omstandigheden het vocht minder gemakkelijk afstaat dan een magere (Van Dam, 1911; Keestra, 1918; Van Slyke & Price, 1949, p. 172; Lück, 1970). In de empirische formules die voor de berekening van de kaasopbrengst opgesteld zijn, wordt om deze reden het gewicht van het vet vermenigvuldigd met een factor die groter is dan 1 (Whitehead, 1944, 1948; McDowall, 1939; Fleischmann & Weigmann, 1932, p. 712).

Ott de Vries (1917) vermeldt over de invloed van het vet mooie proeven. Bij de kaasbereiding werden vette (volvet) en magere wrongel (ca. 1 % vet) 'op het oog

en voor het gevoel' even droog afgewerkt. Het vochtgehalte van de magere wrongel en kaas was dan veel hoger dan dat van de vette, maar de verhouding vocht/kaasstof was voor de vette kaas steeds 3 à 4 % groter dan voor de magere. Bij het zouten was het pekelverlies voor de vette kaas het kleinst. Het zoutgehalte van de kaas werd helaas niet bepaald. Andersson et al. (1949) bepaalden van een Zweedse kaassoort het zoutgehalte wel en ook het pekelverlies. Wanneer door de 'volvette' kaas (45^+) een gelijke hoeveelheid zout werd opgenomen als door de halfvette (30^+), was toch het pekelverlies bij de eerstgenoemde kaas steeds duidelijk iets kleiner. Bij ca. 1 % zout waren de verliezen bijvoorbeeld resp. 3,4 en 3,8 %. Whitehead (1948) beval, op grond van jarenlange onderzoekingen, verschillende werkwijzen aan om bij de bereiding van Cheddarkaas met een lager vetgehalte, berekend op de droge stof, toch eenzelfde vochtgehalte van de vetvrije kaas te behouden. Een van deze werkwijzen was het gebruik van minder zout.

Een verklaring voor het bovengenoemde verschijnsel is niet bekend. De veronderstellingen, voorzover men die gemaakt heeft, komen eigenlijk alle hier op neer dat de vetbolletjes in de kaas, bijvoorbeeld op mechanische wijze, vocht ingesloten houden (Ott de Vries, 1917; Davis, 1965; Whitehead, 1948). In verband met het zouten zou dat moeten inhouden dat dit vocht, geheel of ten dele, onbereikbaar is voor het zout en dat lijkt uiterst onwaarschijnlijk. De curven die de concentratie van het zout in het vocht als functie van de afstand tot de rand weergeven, wijzen niet op een dergelijk effect. Zoals hierboven al werd vermeld zou rekening kunnen worden gehouden met een structuureffect, veroorzaakt door het vet (verzetten tegen krimp).

Een 10^+kaas verliest dus ten opzichte van de binnengedrongen hoeveelheid zout meer water dan een roomkaas. De vetarme kaas verliest vooral in de rand, over ongeveer 1 cm, meer water, dat is dus in het gebied waar de uitzouting al heeft plaats gehad. Dergelijke verschillen zijn niet onbelangrijk, omdat een rand van ca. 1 cm dik een belangrijk deel van het volume van de kaas kan uitmaken. Een soortgelijke overweging geldt natuurlijk ook waar het het vochtverlies van een zure ten opzichte van dat van een kaas met een hoge pH betreft. Deze waarnemingen kunnen voor de praktijk van belang zijn. Te denken is bijvoorbeeld aan het verschil tussen het resultaat van de analyses van het vochtgehalte, vetgehalte, etc. van een boor- en dat van een sectormonster.

2. Bij de berekening van de in een zekere pekelduur per cm^2 kaasoppervlak gepasseerde hoeveelheid zout en bij de berekening van de door de gehele kaas opgenomen hoeveelheid zout speelt het gewogen gemiddelde vochtgehalte een belangrijke rol (zie hoofdstuk 8). Het is dus van veel belang de waarde van dit vochtgehalte onder verschillende omstandigheden te kennen. De tijdens het zouten uitgetreden hoeveelheid water is er bepalend voor. In tabel 10 wordt, op grond van gegevens zoals in tabel 12 vermeld, de beste schatting gegeven voor het verschil tussen beginvochtgehalte en gewogen gemiddelde vochtgehalte als functie van vetgehalte, vochtgehalte, pH van de kaas, temperatuur en pekelsterkte.

Tabel 10. Voorlopige, beste schatting van het verschil (Δ) tussen het beginvochtgehalte en het gewogen gemiddelde vochtgehalte onder verschillende omstandigheden.

Vet in ds (%)	Beginvocht-gehalte (%)	pH	Temp. (° C)	Pekelsterkte (g NaCl/ 100 ml)	Δ (%)
12	59	5,0	12,5	19	10
22	56	5,0	12,5	19	9,5
42	49	5,0	12,5	19	8
50	45	5,0	12,5	19	7,5
62	38	5,0	12,5	19	5,5
50	36	5,0	12,5	19	5
50	45	5,0	12,5	19	7,5
50	50	5,0	12,5	19	8,5
50	45	4,7	12,5	19	6
50	45	5,0	12,5	19	7,5
50	45	5,6	12,5	19	8
50	45	5,0	12,5	19	7,5
50	45	5,0	20	19	10
50	45	5,0	12,5	13	4
50	45	5,0	12,5	19	7,5
50	45	5,0	12,5	31	11
Fat in DM	Initial moisture content	pH	Temp.	Strength of brine	Δ

Table 10. Tentative best estimate of the difference (Δ) between the initial moisture content and the weighted average moisture content under different conditions.

3. Zoals in 7.2 al werd vermeld blijft het vochtgehalte in de rand van de kaas, die gezouten wordt in een slappe pekel, aanmerkelijk hoger dan in een verzadigde zoutoplossing. Wanneer de kaas, na behandeling in de eerste pekel, in de sterke wordt overgebracht, dan wordt het vochtgehalte in de korst even laag als bij de kaas die direct in de verzadigde oplossing werd gebracht. Bij de bereiding van boerenkaas past men het overbrengen van de kaas uit een minder (b.v. 18° Bé) naar een meer geconcentreerde pekel (b.v. 23° Bé) tegenwoordig nog wel toe. Door middel van dit 'voorpekelen' wil men het ontstaan van scheurtjes in de korst voorkomen.

Vroeger bestond er in ons land ook een werkwijze waarbij de kaas na het pekelen enige uren in schoon water werd gelegd. Men deed dit om overtollig zout uit de korst te verwijderen (tegengaan van het gebrek 'witte rand'). De korst droogde beter op. Volgens Hanson et al. (1938) werd ook Brickkaas na het pekelen wel met vers water behandeld. Bij dit 'terugpekelen' of 'wateren' verliest de kaas niet alleen zout, maar hij neemt ook weer water op, zoveel zelfs dat het gewicht weer

toeneemt. Proeven hierover met Edammerkaas, beschreven door Ott de Vries (1919) en Van der Burg & Koppejan (1927), tonen dat duidelijk aan. Ongetwijfeld treden in de korst tevens zwellingsverschijnselen op wanneer gezouten kaas in gewoon water wordt gelegd (zie hoofdstuk 5).

8 De door de kaas opgenomen hoeveelheid zout

8.1 Algemeen

De vergelijkingen die de diffusie van zout in water beschrijven kunnen gebruikt worden om de verplaatsing van het zout in het vocht in kaas te beschrijven. Met dit gegeven uit hoofdstuk 6 kunnen we talrijke verschijnselen begrijpelijk maken. We kunnen bijvoorbeeld inzien dat het pekelen van kaas betrekkelijk lang moet duren, want diffusiesnelheden zijn altijd klein. Ook een gelijkmatige verdeling van het zout binnen de kaas na het zouten laat natuurlijk lang op zich wachten.

Men vraagt zich in de praktijk wel eens af hoe het komt dat de kaas die reeds enkele dagen in de pekel heeft gelegen, bij een langer verblijf in deze pekel nog maar zo weinig zout opneemt. Er wordt dan soms de mening naar voren gebracht dat zich tijdens het zouten in de korst zout zou ophopen, dat het naar binnendringen van nóg meer zout zou tegengaan of zelfs geheel onmogelijk zou maken (b.v. Byers & Price, 1937). Men spreekt in dit verband soms wel van een 'zoutbarrière', zonder dat men duidelijk maakt wat onder zulke barrière zou moeten worden verstaan. Men realiseert zich waarschijnlijk onvoldoende dat de door de kaas tijdens het pekelen opgenomen hoeveelheid zout niet rechtevenredig met de pekelduur kan zijn. Volgens de diffusievergelijkingen (zie b.v. verg. 6) is er namelijk, onder bepaalde voorwaarden, evenredigheid tussen deze hoeveelheid en de wortel uit de pekelduur. Dit blijkt onder meer uit de resultaten, die opgenomen zijn in tabel 12, laatste kolom. Bovendien wordt dit gedemonstreerd in figuur 34 (*a* en *b*). Hierin zijn de resultaten opgenomen uit een mededeling van Vujicic (1963) over een pekelproef met Kachkavalkaas, een cilindervormige kaas met een middellijn van ca. 30 cm en een hoogte van 10 cm. De kaas lag tijdens de proef geheel ondergedompeld in de pekel die 20 % NaCl bevatte. De temperatuur was 12° C.

In willekeurige kazen afkomstig uit kaasfabrieken zal het rechtlijnige verband tussen opgenomen hoeveelheid zout en wortel uit de pekelduur niet altijd worden gevonden. Er kunnen zich talrijke afwijkingen van onze modelomstandigheden voordoen. De kaas moet homogeen van samenstelling en structuur zijn. Bij Cheddarkaas werd waargenomen dat de verdeling van de zoutconcentraties in de ene richting anders verliep dan in de andere (McDowall & Dolby, 1936). Deze kaas kan echter niet worden vergeleken met onze proefkaas.

Ook de kaaskorst zou aanleiding kunnen geven tot onregelmatigheden. Dat is echter onwaarschijnlijk omdat het eiwit hier direct wordt uitgezouten, waarbij

Fig. 34. Verband tussen het zoutgehalte van kaas en de pekelduur (Vujicic, 1963). Vochtgehalte van de kaas ● = 51,76 %; ○ = 42,94 %.

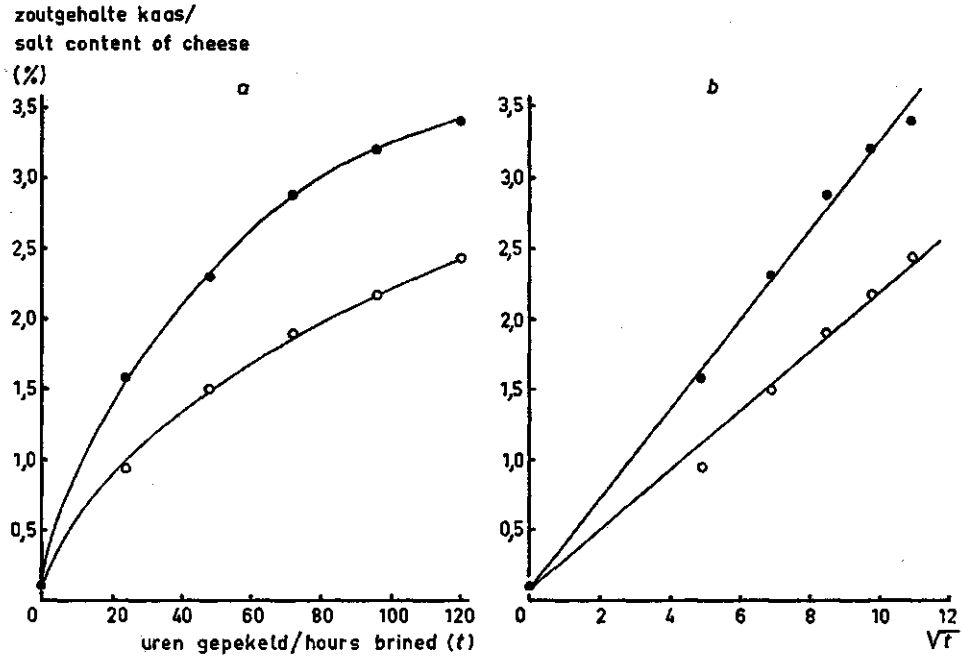


Fig. 34. Relationship between salt content of cheese and length of brining (Vujicic, 1963). Moisture content of cheese ● = 51.76 %; ○ = 42.94 %.

scheurtjes ontstaan (zie 7.3). Een oriënterende proef, uitgevoerd door Van Beynum et al. (1933), toonde aan dat de korst van de kaas niet veel invloed op het zouten heeft. Hierbij werd van één kant van een broodkaas de korst weggesneden, juist voordat de kaas in de pekel werd gelegd. Na het pekelen werden van het middelste gedeelte van afgesneden plakken van 1 cm dikte het zout- en vochtgehalte bepaald. De resultaten zijn opgenomen in tabel 11.

In onze proefnemingen werd de korst steeds verwijderd (zie 3.2), teneinde complicaties te vermijden.

Natuurlijk moeten de afmetingen van de kaas zodanig zijn dat er steeds een gebied overblijft dat nog ongezouten is gebleven zolang de proef voortduurt. Het rechtlijnige verband tussen opgenomen hoeveelheid zout en wortel uit de pekelduur geldt wanneer de diffusie plaats heeft door een plat vlak (Crank, 1967). Bij de hoeken en de ribben van de kaas treden meer ingewikkelde verschijnselen op, die in het algemeen het totale transport zullen verminderen (zie ook 8.2.1).

In de pekel moet natuurlijk steeds effectief geroerd worden en de concentratie van het zout (C') moet gedurende de proef constant blijven. Zoals vroeger al werd opgemerkt, kunnen in kaasfabrieken bij het zouten in stilstaande pekel grote verschillen in de zoutconcentratie optreden (zie 6.4.5). Dat op al deze zaken moet

Tabel 11. Invloed van de kaaskorst op het pekelproces (volgens Van Beynum et al., 1933).

Afstand tot pekelzijde (cm)	Kaas met korst		Kaas zonder korst	
	vocht-gehalte (%)	zoutconcen-tratie (%)	vocht-gehalte (%)	zoutconcen-tratie (%)
0,5	45,7	10,62	43,9	11,50
1,5	51,5	2,47	50,3	2,41
2,5	52,8	0,64	52,2	0,53
Distance to cheese surface	moisture content	salt concentration	moisture content	salt concentration
	Cheese with rind		Cheese without rind	

Table 11. Influence of cheese rind on the brining process (according to Van Beynum et al., 1933).

worden gelet, moge geïllustreerd worden met een waarneming van Schulz (1950). Hij vond bij een proef op laboratoriumschaal met 'Butterkäse' een gemiddeld zoutgehalte van de kaas van 3,4 % als in de pekel geroerd werd en een gehalte van 2,6 % als het roeren minder intensief gebeurde. (Dit houdt dus in dat in het laatste geval de pekelduur met 71 % moet worden verlengd om op een zoutgehalte van eveneens 3,4 % te komen).

Andere voorwaarden waaraan voor het geldig zijn van de bovengenoemde betrekking moet worden voldaan, zijn elders besproken: de constante waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt (zie 6.1) en voor het gewogen gemiddelde vochtgehalte (zie 8.3).

8.2 De hoeveelheid zout, die tijdens het pekelen per cm² kaasoppervlak passeert

Het moet mogelijk zijn om met behulp van de gevonden waarden voor de integrale pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht (zie b.v. fig. 20) de door de gehele kaas opgenomen hoeveelheid zout op een vrij eenvoudige wijze te berekenen.

De hoeveelheid zout die door een plat kaasoppervlak passeerde kan in principe worden berekend met behulp van de formule

$$M_t = 2\,(C' - C_0)\left(\frac{D^* t}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} A \qquad (6)$$

M_t = opgenomen hoeveelheid zout (g/cm²)
C' = constante zoutconcentratie van de pekel (g/ml)
C_0 = zoutconcentratie van het nog ongezouten kaasvocht
D^* = integrale pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (cm²/dag)

t = pekelduur (dagen)
A = vochtgehalte, uitgedrukt als fractie van de kaas

Dus de zoutopname door de kaas als geheel verloopt o.a. evenredig met het vochtgehalte. In tabel 12 is deze berekening uitgevoerd voor een aantal gevallen, waarbij kaas onder verschillende omstandigheden werd gezouten. Tegelijkertijd werd de bovenbedoelde hoeveelheid (M_t) bepaald naar aanleiding van de resultaten die het percentage zout van de kaas weergeven als een functie van de afstand vanaf de pekelzijde.

De berekende gepasseerde hoeveelheden zout waren in het algemeen veel groter dan die welke in werkelijkheid gevonden werden, wanneer bij de berekeningen gebruik werd gemaakt van het vochtgehalte van de nog ongezouten kaas (het beginvochtgehalte). Dat is wel logisch als we bedenken dat er tijdens het zouten een relatief grote hoeveelheid water uit de kaas uittreedt. Daarentegen leverden de berekeningen steeds een te lage waarde op wanneer het vochtgehalte werd genomen dat de kaas heeft ter plaatse van het grensvlak met de pekel. Zo waren na 8 dagen pekelen de uitkomsten voor M_t gevonden, resp. berekend naar aanleiding van het beginvochtgehalte en het vochtgehalte in het grensvlak: voor proef 1 (tab. 12) 0,088 resp. 0,097 en 0,075; voor proef 6 (12,5° C) 0,085 resp. 0,101 en 0,073; voor proef 13 0,121 resp. 0,161 en 0,096 g NaCl per cm^2 kaasoppervlak.

Het lijkt logisch te veronderstellen dat er wel overeenstemming zal zijn wanneer het gewogen gemiddelde vochtgehalte in de berekening wordt betrokken. Bij de vaststelling van dit vochtgehalte is de weegfactor de bij het zouten uitgetreden hoeveelheid water (of de opgenomen hoeveelheid zout). Inderdaad komen in dit geval de berekende en de gevonden waarden, zoals tabel 12 toont, heel goed overeen. Dit is er tevens een aanwijzing voor dat de berekeningen van D^*, die in hoofdstuk 6 werden beschreven, niet ver bezijden de waarheid zullen zijn.

Nu zijn er echter wel verschillende complicaties, die de berekening minder nauwkeurig kunnen maken. Zo werd zowel bij de vaststelling van de gevonden als bij die van de berekende hoeveelheid zout steeds gerekend met een dichtheid van de kaas = 1. In feite is de dichtheid van het kaasvocht en die van de droge stof niet gelijk aan 1. Bovendien zal deze dichtheid steeds veranderen als het vocht- en het zoutgehalte van de kaas veranderen. Een ander probleem wordt gevormd door de pseudodiffusiecoëfficiënt zelf. De waarde die wij voor deze integrale coëfficiënt berekenden zal in het algemeen iets te groot zijn. Dat komt doordat de diffusiecoëfficiënt in feite dicht bij de rand van de kaas lager is. Zoals we vroeger zagen (zie 6.4.2) treedt deze afwijking vooral duidelijk aan het licht, wanneer de concentratie van het zout berekend wordt naar aanleiding van bepalingen van het Na-gehalte. Ze is daarentegen klein en kan zelfs verwaarloosd worden wanneer het zoutgehalte berekend wordt uit de concentratie van de chloriden. Het is mogelijk dat de, naar aanleiding van de waarden voor D^* berekende hoeveelheid zout iets kleiner is dan de hoeveelheid die naar aanleiding van chloridebepalingen werkelijk gevonden zou worden.

Tabel 12. De per cm² kaasoppervlak gepasseerde hoeveelheid zout.

	Pekelen		Samenstelling van de kaas					D^*	g NaCl/cm² kaasoppervlak		Verhouding
	sterkte (g NaCl/ 100 ml)	duur (dagen)	pH	vet in de ds (%)	vochtgehalte gezouten kaas (%) begin (1)	gewogen gemidd. (2)	gemiddeld verschil (1)-(2)	(cm²/dag)	berekend	gevonden (3)	$1000 \times (3)/\sqrt{\text{dagen}}$
1	18,7	4	5,00	63,5	39,0	33,5	5,5	.	.	.	.
		7			38,2	32,6		0,172	0,074	0,076	29,0
		8			38,8	33,6		0,185	0,084	0,088	31,3
2	18,8	4	4,98	62,7	40,6	35,2	5,0	0,226	0,069	0,073	36,9
		8			40,9	36,3		0,221	0,100	0,110	39,1
3	18,4	5	5,00	11,4	53,2	44,9	7,9	0,160	0,080	0,080	36,5
		7			53,1	45,6		0,168	0,100	0,099	38,0
4	18,2	5	4,99	11,1	55,0	45,8	9,1	0,164	0,084	0,085	38,1
		8			54,9	46,0		0,160	0,105	0,101	35,9
5	17,8	7	5,01	10,6	55,0	46,4	8,2	.	.	.	.
		8			53,5	45,8		0,185	0,109	0,112	.
6	18,3	4	5,09	52,2	42,6	35,3	7,2	0,168	0,058	0,060	30,3
		7			42,0	34,9		0,168	0,076	.	.
		8			42,2	35,2		0,176	0,084	0,085	30,2
	18,4[a]	3	5,08	52,2	43,3	33,5	9,7	0,230	0,056	0,058	33,9
		4			43,0	33,4		.	.	.	.
		8			43,0	33,4		0,270	0,101	0,108	37,9
7	18,7	5	5,42	52,9	41,6	33,4	8,2	.	.	.	.
		7			41,6	33,4		0,160	0,074	0,069	.
8	18,9	4	5,64	51,1	43,9	35,7	8,1	.	.	.	.
		7			43,3	35,4		.	.	.	.
		8			43,5	35,5		0,168	0,087	0,085	.
		8[b]			43,5	35,5		0,168	0,087	0,093	.
9	19,2	3	4,79	53,1	41,4	34,8	6,2	.	.	.	.
		7			41,3	35,3		0,160	0,080	.	.

Strength of brine	Length of brining	pH	fat in DM	initial (1)	weighted average (2)	average difference (1)-(2)	(cm²/day) D*	calculated	found (3)	Ratio 1000×(3)/ √days
		Composition of the cheese		moisture content of salted cheese				g NaCl/cm² cheese surface		
	8			56,0	51,5		0,102	0,059	0,062	22,0
11 18,7	7	4,92	52,1	49,6	41,4	8,2	0,250	0,113	0,119	45,2
	8			49,6	41,4		0,250	0,121	.	.
12 18,7	6	4,99	52,1	47,5	40,4	7,1	.	.	.	.
	7			47,0	39,9		0,203	0,099	0,102	38,4
	8			47,0	39,9		0,203	0,105	.	.
13 30,8	3	5,09	52,0	42,5	31,2	10,7	0,144	0,070	0,071	41,6
(verz./	4			42,8	31,9		.	.	.	.
sat.)	7			42,0	31,6		.	.	.	.
	8			42,5	32,5		0,152	0,123	0,121	42,9
14 13,1	4	5,18	51,7	43,0	38,3	4,0	0,181	0,047	0,048	24,3
	5			43,2	39,4		.	.	.	.
	6			43,2	39,6		0,172	0,059	0,060	24,5

a. Temperatuur 20° C; in alle overige gevallen was de temperatuur ± 12,5° C / Temperature 20° C; in all other cases the temperature was about 12.5° C.

b. Zoutgehalte berekend uit de chlorideconcentratie; in alle overige gevallen werd het zoutgehalte berekend naar aanleiding van natriumbepalingen / Salt content calculated from the chloride concentration; in all other cases the salt content was calculated from the concentration of sodium.

Table 12. Amount of salt, passed per cm² cheese surface.

8.2.1 De invloed van de grootte en van de vorm van de kaas

De afmetingen van de kaas hebben natuurlijk een hele grote invloed op de hoeveelheid zout die in een bepaalde pekelduur wordt opgenomen. In eerste benadering is de opgenomen hoeveelheid zout evenredig aan het oppervlak van de kaas dat met de pekel in aanraking komt. De kaas met het grotere gewicht, dus met de grootste afmetingen, maar met een zelfde vorm, zal langer gepekeld moeten worden om een gelijk zoutgehalte te verkrijgen (b.v. de bolvormige kazen in fig. 38d). Voor de kazen geldt dan ongeveer dat de verhouding van de wortel uit de respectieve pekeltijden (t) gelijk zal zijn aan de verhouding van hun diameters (d). Dus $\sqrt{t}$ is evenredig met d of met een andere karakteristieke dimensie. Hieruit volgt dat t evenredig is met d^2, d.i. evenredig met het gewicht tot de macht 2/3. Resultaten van goed uitgevoerde proeven hieromtrent zijn niet bekend.

Hanson et al. (1938) vermeldden dat de verscheidenheid in afmetingen van Brickkaas een van de meest belangrijke oorzaken was van de spreiding in zoutgehalte voor deze kaassoort.

De invloed van de vorm van de kaas op de zoutopneming kan in principe uit de theorie (Crank, 1967, p. 90) berekend worden. Dit wordt geïllustreerd in figuur 35. Hierin geeft curve *a* de per cm² kaasoppervlak gepasseerde hoeveelheid zout weer als functie van de pekelduur, als dit oppervlak een plat vlak is. Dit geval heeft dus betrekking op een oneindig grote kaas. Het verband is hier rechtlijnig als de hoeveelheid zout wordt gegeven als functie van $\sqrt{t}$. Curven *b* en *c* hebben betrekking op kaas die onder dezelfde voorwaarden wordt gepekeld als *a*, met dien verstande echter dat nu het model niet plat maar kogelrond gedacht wordt. Hierbij zijn de afmetingen van *c* (ca. 0,5 kg) kleiner dan die van een baby-Edammer en *b* (ca. 14 kg) is groter dan een middelbare Edammer. Verondersteld is hierbij dat bij een bolronde kaas de vochtuittreding op dezelfde wijze plaats vindt als bij een plat vlak. Na 2 dagen pekelen is het zoutgehalte van kaas *c* ongeveer 3 %. Per cm² kaasoppervlak is hier dan echter al ruim 10 % minder zout gepasseerd dan bij kaas *a* en ca. 7 % minder dan bij kaas *b*, die op dat moment ca. 1 % zout bevat. Dit relatieve verschil wordt met het voortschrijden van de pekelduur natuurlijk steeds groter (fig. 35). Wanneer dus bij de berekening van de door een Edammer (straal 8 cm) opgenomen hoeveelheid zout niet een kogelrond model genomen zou worden maar een plat vlak, dan zou de uitkomst van de berekening te hoog uitvallen (7 à 8 % te hoog op het moment dat de kaas 2 % zout heeft opgenomen). In figuur 38d wordt de zoutopneming getoond van onder meer een gemiddelde Edammer (volvet), met een beginvochtgehalte van 45 %, een pH na het omlopen 5,0 welke gepekeld wordt in een oplossing met 20 % NaCl bij een temperatuur van 12,5° C (berekende curven).

Volgens waarnemingen van Van Dam & Holwerda (aangehaald door Boekhout & Van Beynum, 1929) zou een bolvormige kaas meer zout opnemen dan een kubusvormige van hetzelfde volume. Er werd hierbij echter niet vermeld hoe lang gepekeld werd en op welke wijze de kaas geanalyseerd werd. De waarneming is in ieder

Fig. 35. De tijdens het pekelen per cm² kaasoppervlak gepasseerde hoeveelheid zout (*a*) bij een oneindig vlak, (*b*) bij een bol met een straal van 15 cm en (*c*) bij een bol met een straal van 5 cm. Verondersteld is dat $D^* = 0{,}20$ cm²/dag, het vochtgehalte 40 % (gewogen gemiddelde), en $C' - C_0 = 0{,}2$ g NaCl/ml is.

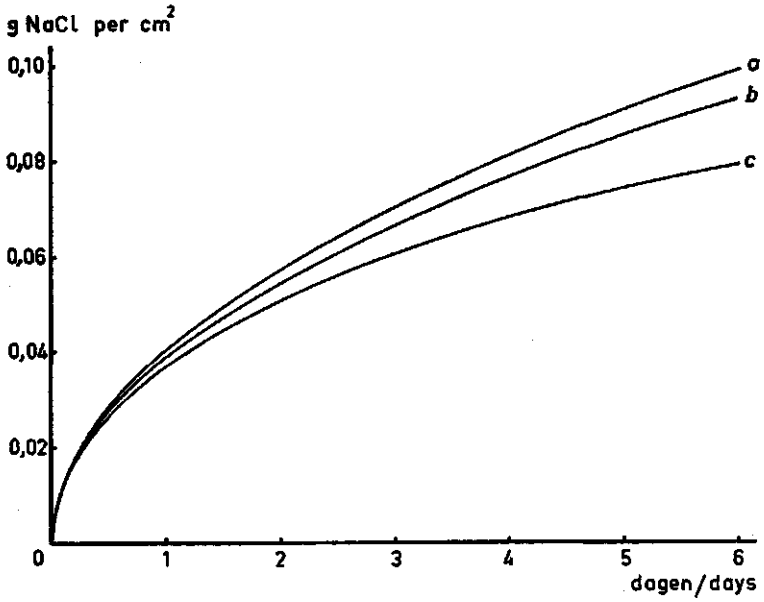


Fig. 35. Amount of salt, passed during brining per cm² cheese surface area, being (*a*) an infinite plane, (*b*) a sphere of 15 cm radius or (*c*) a sphere of 5 cm radius. D^* is 0.20 cm²/day, the moisture content is 40 % (weighted average), and $C' - C_0 = 0.2$ g NaCl/ml.

geval in strijd met de theorie, welke namelijk bij een groter wordend oppervlak een toenemende zoutopneming voorspelt. Dit werd trouwens door sommigen in de praktijk gevonden (zie b.v. Vujicic, 1962, 1963).

8.2.2 Het beginvochtgehalte van de kaas

De invloed van het beginvochtgehalte van de kaas komt goed tot uitdrukking in figuur 34 en ook in tabel 12 en figuur 38b. Hieruit blijkt dat de kaas meer zout opneemt naarmate het vochtgehalte hoger is. Dat is ook wat verwacht kan worden want het aantal grammen zout dat tijdens het pekelen per oppervlakteeenheid passeert (M_t) *is* evenredig met het vochtgehalte (verg. 6). Daar komt nog bij dat bij een hoger beginvochtgehalte ook de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht (D^*) groter is (zie b.v. fig. 20).

Volgens Kyurkchyan (1963) is het door de kaas opgenomen percentage zout evenredig met het vochtgehalte. Vujicic (1964) kwam echter naar aanleiding van

de resultaten van talrijke proeven met Kachkavalkaas (volvet) tot de conclusie dat de toeneming van het opgenomen percentage zout, bij een verhoging van het beginvochtgehalte met 1 %, groter is, naarmate dit beginvochtgehalte ook hoger is. Bij een verhoging van 45 naar 46 % vocht bedroeg deze toeneming bijvoorbeeld 0,096 % en van 50 naar 51 % was ze 0,123 %. Een dergelijke waarneming ligt in de lijn der verwachtingen. Naar aanleiding van figuur 20 kan voor volvette kaas worden berekend dat de pseudodiffusiecoëfficiënt in dit gebied ongeveer evenredig is met het vochtgehalte tot de macht 2,8. Dit houdt in dat de in een bepaalde tijd per oppervlakte-eenheid gepasseerde hoeveelheid zout toeneemt met het vochtgehalte tot de macht 2,4; zie verg. (6). Deze stijging is nu van 45 naar 46 % kleiner dan in het gebied van 50 naar 51 % vocht (zie ook figuur 38b).

Er bestaat dus een rechtlijnig verband tussen de opgenomen hoeveelheid zout en de wortel uit de pekelduur. Hieruit volgt dat bij toepassing van een langere pekelduur het absolute verschil in opgenomen hoeveelheid zout tussen 2 kazen, die alleen een verschil in beginvochtgehalte vertonen, steeds groter zal worden; zie fig. 34 en 38b.

8.2.3 Het vetgehalte

Wanneer 2 kazen onder dezelfde condities gepekeld worden, dat wil zeggen dat de pekelsterkte en de temperatuur, de vorm en de afmetingen van de kaas gelijk zijn, dan betekent dat nog niet dat deze kazen bij een gelijke pekelduur een gelijke hoeveelheid zout opnemen. Dat hoeft zelfs niet het geval te zijn wanneer bovendien ook nog de concentratiegradiënt van het zout op ieder moment hetzelfde is, dat wil dus zeggen dat de pseudodiffusiecoëfficiënt voor beide kazen dezelfde waarde heeft. Dit geval kan zich bijvoorbeeld voordoen bij 2 kazen met een verschillend vet- en vochtgehalte. In tabel 12 komen hiervan enkele voorbeelden voor. Een 10^+kaas bijvoorbeeld neemt onder deze voorwaarden belangrijk meer zout op dan een roomkaas. Dit is het gevolg van een hoger vochtgehalte (gewogen gemiddelde) bij de eerstgenoemde kaas. Intussen verliest deze kaas onder deze omstandigheden ook meer vocht. Dit komt in tabel 12 tot uiting: bij de 10^+kaas is het verschil tussen het beginvochtgehalte en het gewogen gemiddelde vochtgehalte groter dan bij de vettere kazen. Hieruit volgt dat, als de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht voor een kaas opgegeven wordt, behalve het vochtgehalte bij voorkeur ook nog het vetgehalte bekend moet zijn om de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout te kunnen berekenen.

8.2.4 De invloed van de pH

De invloed van de pH van de kaas op de opgenomen hoeveelheid zout wordt getoond in tabel 12 (zie ook fig. 38c). Bij een gelijk beginvochtgehalte neemt de zuurdere kaas vermoedelijk iets meer zout op dan de kaas met een hogere pH, hoewel ook de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht een gelijke

waarde heeft (zie 6.4.3). Dit komt doordat de zure kaas tijdens het zouten iets minder vocht verliest, zoals ook in tabel 12 tot uitdrukking komt: het gewogen gemiddelde vochtgehalte blijft hier bij een gelijk beginvochtgehalte hoger.

Vujicic (1963) deelde mee dat het zuivel van Kachkavalkaas heel weinig invloed heeft op de pekelduur. Mulder (1948) vermeldde dat de kaas in zijn proeven meestal meer zout opnam naarmate de pH ervan lager was. Raadsveld & Mulder (1949) en Ali (1960) vonden ook dat het gehalte aan chloride voor Edammerkaas met een lage pH onder overigens gelijke omstandigheden duidelijk iets hoger was dan voor kaas met een hogere pH. In tabel 13 zijn enkele cijfers vermeld. In hun proeven werd de kaas pas geanalyseerd in een gevorderd stadium van de rijping. Ook het zoutgehalte van het vocht was hoger. De verschillen in pH van de kaas tussen de laagste en de hoogste waarde waren kleiner dan die welke in tabel 12 vermeld staan.

In al onze proeven werd de pH van de gebufferde pekel steeds ingesteld op een waarde die gelijk was aan die van de kaas na het omlopen. Bij de praktische kaasbereiding heeft men er altijd veel belangstelling voor gehad om te weten hoe hoog de zuurheidsgraad en/of de pH van de pekel behoren te zijn, bijvoorbeeld in verband met korstgebreken. Tegenwoordig houdt men de pH van de pekel zuurheidsgraad heel weinig bekend. Er zijn wel proeven uitgevoerd waarbij een van de 2 kazen werd gezouten in een 'oude' en de andere in een 'verse' pekel, met door toevoeging van zuur doorgaans op 4,5 à 4,6. Toch is er van de invloed van de een andere zuurheidsgraad en pH (b.v. Futschik, 1960). Het is echter welhaast onmogelijk om aan dit soort waarnemingen conclusies te verbinden ten aanzien van de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout. De twee pekels zullen behalve wat de zuurtegraad betreft nog in meer opzichten van elkaar verschillend zijn geweest, bijvoorbeeld ten gevolge van een verschillend gehalte aan calciumionen.

Schwarz & Beinert (1940) hebben Tilsiterkaas met een vetgehalte van de droge stof van 45 % gedurende 3 dagen gepekeld in keukenzoutoplossingen (zoutconcentratie 17,5 %, temperatuur 14 à 15° C) die al of niet waren aangezuurd met

Tabel 13. Het zoutgehalte van gerijpte Edammerkazen met verschillende zuurtegraad (volgens Ali, 1960).

pH kaas na omlopen	Vochtgehalte (%)	Vetgehalte (%)	Zoutgehalte (%) berekend op kaas	kaasvocht
4,83	38,03	32,2	2,31	6,07
4,96	38,07	32,5	2,04	5,36
5,13	37,61	32,7	1,97	5,24
pH of cheese	Moisture content	Fat content	cheese	cheese moisture
			Salt content calculated on	

Table 13. Salt content of ripened Edam cheeses of different acidity (according to Ali, 1960).

melkzuur. De kaas in de meest zure pekel vertoonde hierbij het grootste gewichtsverlies, die in de iets alkalisch reagerende pekel het kleinste. Het zoutgehalte van de kaas werd helaas niet opgegeven.

Volgens Keilling (1968) wordt de snelheid, waarmee kaas zout uit de pekel opneemt, sterk vertraagd door verzuring van deze pekel. Keestra (1931) schreef dat de zoutconcentratie van het vocht van de kaas geringer werd naarmate de zuurheidsgraad van de pekel hoger werd ingesteld. De verschillen waren echter niet groot. Deze waarnemingen konden worden bevestigd door Mulder (1948).

Men kan zich voorstellen dat het eiwit in het buitenste laagje van de kaas, dat in contact is met de pekel, helemaal uitgevlokt, geprecipiteerd wordt door een flinke verlaging van de pH van de pekel tot het iso-elektrische punt, en dat als gevolg hiervan de korst een lager vochtgehalte heeft. Dit zal gepaard gaan met een lager gewogen gemiddelde vochtgehalte en dus met een geringere zoutopname.

8.2.5 De temperatuur

Het zoutgehalte van de kaas die enige tijd bij 20° C gepekeld is, is hoger dan dat van de kaas die bij 12,5° C gezouten werd (zie tab. 12 en fig. 38e). De eerstgenoemde kaas neemt in 3 dagen bijna dezelfde hoeveelheid zout op als de laatstgenoemde in 4 dagen. Zoals we gezien hebben (in 6.4.4) is de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) bij de hoge temperatuur inderdaad hoger dan bij de lage. Het verschil bedraagt ongeveer 40 % voor een volvette kaas met 43 % vocht. Daar staat echter tegenover dat, terwijl het beginvochtgehalte van de kaas ongeveer gelijk is, het gewogen gemiddelde vochtgehalte bij de hoge temperatuur het laagste is (zie tab. 12). De kaas, die bij de hoge temperatuur gepekeld wordt, verliest inderdaad meer vocht. Het verschil met het vochtverlies bij de lagere temperatuur komt vooral duidelijk tot uiting ter plaatse van de witte zoutrand (zie hoofdstuk 7).

Men overweegt wel eens om het pekelproces te vertragen door de pekeltemperatuur te verlagen. Een proef hieromtrent is nog niet in de literatuur beschreven. Het effect van een verlaging van de temperatuur zou men al gauw kunnen overschatten. De diffusiesnelheid wordt natuurlijk wel kleiner, maar er gaat ook minder vocht verloren in verhouding tot de opgenomen hoeveelheid zout (zie b.v. Van Beynum et al., 1933; Mayer-Dietfurt, 1951), zodat het gewogen gemiddelde vochtgehalte hoger zal blijven.

Het is denkbaar dat bij toepassing van hele lage temperaturen (b.v. 5° C) complicaties voorkomen.

De pseudodiffusiecoëfficiënt en het gewogen gemiddelde vochtgehalte veranderen tijdens het zoutingsproces niet. Dat brengt met zich mee dat het absolute verschil tussen de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout bij de hoge ten opzichte van die bij de lage temperatuur met de pekelduur zal toenemen. De cijfers in het volgende staatje illustreren dit.

pekelduur (dagen)	zoutgehalte van de kaas (%) 12,5° C	20° C	verschil (%)
2	1,91	2,08	0,17
4	2,69	2,93	0,24
6	3,30	3,59	0,29
8	3,81	4,15	0,34

Voor dit rekenvoorbeeld werd uitgegaan van een volvette kaas met 43 % vocht en met een gewicht van 2 kg. Voor D^* werd bij 12,5° C een waarde genomen van 0,17 cm^2/dag en bij 20° C 0,24 cm^2/dag, voor het gewogen gemiddelde vochtgehalte resp. 36 en 33 %, voor $C' - C_0$ 0,2 g NaCl/ml. Bij de berekening werd verder gedaan alsof de diffusie door een plat vlak plaats heeft.

8.2.6 De pekelsterkte

De kaas neemt meer zout op naarmate de zoutconcentratie van de pekel groter is. Dit komt tot uiting in tabel 12 (zie ook fig. 38f). Terwijl in de pekel met 13 % zout pas in 6 dagen evenveel zout wordt opgenomen als in die met 18,3 % zout in 4 dagen, is het zoutgehalte van de kaas in de oplossing met 30,8 % zout al na 3 dagen bijna even hoog als dat in de oplossing met 18,3 % zout na 7 dagen pekelen.

De in een bepaalde tijd opgenomen hoeveelheid zout is niet recht evenredig met de pekelsterkte, zelfs niet al zouden de overige omstandigheden, zoals de pseudodiffusiecoëfficiënt, het beginvochtgehalte, het vetgehalte van de kaas, etc. precies overeenkomen. Dit moet worden toegeschreven aan het gewogen gemiddelde vochtgehalte van de kaas, dat van de toegepaste concentratie van de zoutoplossing afhankelijk is. Zoals tabel 12 duidelijk toont is dit vochtgehalte bij een gelijk beginvochtgehalte van de kaas in een verzadigde zoutoplossing aanmerkelijk lager dan dat in de meest verdunde oplossing (zie ook tabel 10). Bij een verdubbeling van de pekelsterkte wordt dan ook niet de dubbele hoeveelheid zout door de kaas opgenomen, maar minder. Dit komt duidelijk tot uidrukking in figuur 36, waarin de theoretische lijn zou gelden wanneer bij alle pekelsterkten niet alleen een gelijke waarde voor D^* gevonden zou worden, maar eveneens steeds een gelijke hoeveelheid vocht zou uittreden als bij een sterkte van 18,3 % NaCl het geval is.

Bij toepassing van zoutoplossingen die minder geconcentreerd zijn dan die welke men in de praktijk gewoonlijk gebruikt voor het pekelen van kaas, zal de vereiste pekelduur relatief sterk verlengd worden.

8.3 Enkele berekeningen naar aanleiding van literatuurgegevens

Het gewogen gemiddelde vochtgehalte van het gezouten deel van de kaas verandert niet zolang het pekelen voortduurt. Dit komt namelijk doordat het vocht-

Fig. 36. De per eenheid van kaasoppervlak gepasseerde hoeveelheid zout bij verschillende pekelsterkten (volvette kaas met ca. 43 % vocht). ● = gevonden; ○ = berekend uit D^* (0,17 cm²/dag) en gewogen gemiddelde vochtgehalte; --- = theoretische lijn, berekend voor constante waarde van D^* en van het gewogen gemiddelde vochtgehalte.

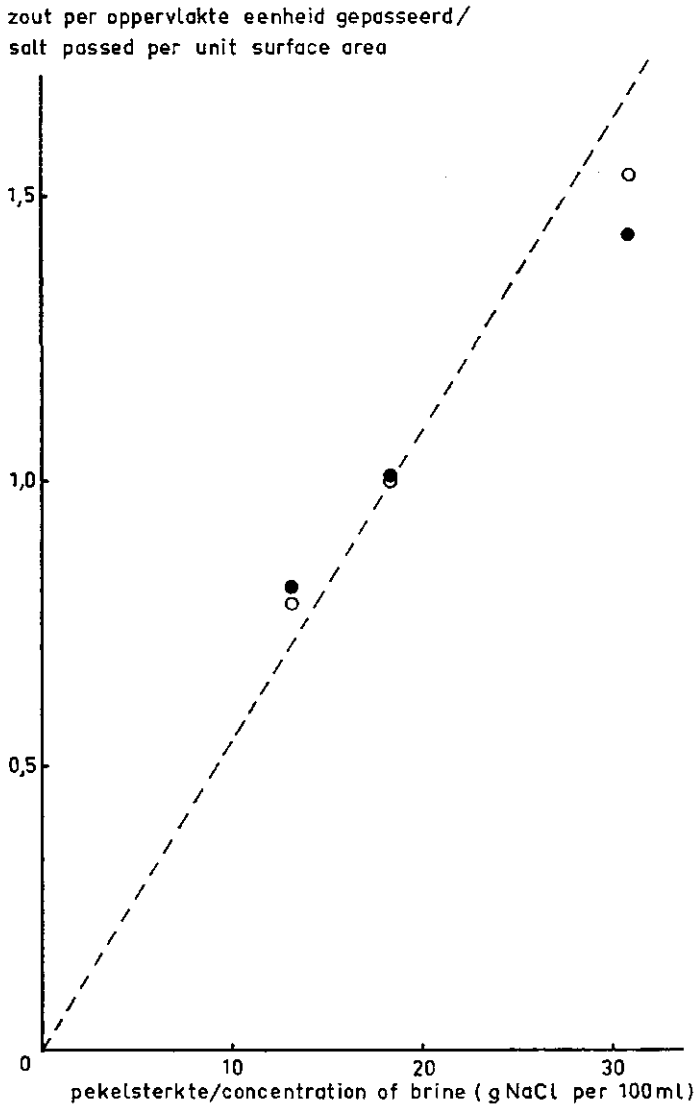


Fig. 36. Amount of salt, passed per unit of cheese surface, at different strengths of brine (full-cream cheese, moisture content 43 %). ● = found; ○ = calculated from D^* (0.17 cm²/day) and weighted average moisture content; --- = theoretical line, calculated for a constant value of D^* and of the weighted average moisture content.

gehalte van de kaas op de plaats waar deze de pekel raakt al vrijwel onmiddellijk constant is en doordat ook het vochtgehalte in het gebied waar nog geen zout is binnengedrongen een constante waarde blijft behouden (zie b.v. tab. 12). Dit zijn belangrijke gegevens wanneer het gaat om berekeningen van de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout, etc.

Er werden enige van deze berekeningen uitgevoerd voor de Kachkavalkaas, waarvan de zoutopneming is weergegeven in figuur 34. Hiervoor werd gebruik gemaakt van de formule:

$$\text{zoutgehalte van de kaas } (\%) = M_t \times \frac{\text{oppervlak v. d. kaas (cm}^2)}{\text{gram kaas}} \times 100 \quad (7)$$

waarin M_t wordt gegeven door verg. (6). De resultaten zijn opgenomen in tabel 14. De waarde voor de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht (D^*) werd geschat met behulp van figuur 20. Voor het gewogen gemiddelde vochtgehalte is een waarde aangenomen, die 8 à 9 % lager is dan het opgegeven vochtgehalte (zie tab. 10 en 12). De schatting van deze beide waarden is betrekkelijk onzeker omdat de pH van de kaas noch het vetgehalte (volvet?) werden opgegeven. Verondersteld is verder dat het zoutgehalte van de nog niet gezouten kaas 0,1 % bedraagt, zodat C_0 = 0,002 g NaCl/ml, en $C' - C_0$ = 0,198 g NaCl/ml is.

Uit tabel 14 blijkt dat het zeer wel mogelijk is om met behulp van de beschikbare gegevens het zoutgehalte van de kaas ten naaste bij te berekenen. (Wanneer bij de berekening wordt uitgegaan van het beginvochtgehalte van de kaas komen we ook hier zonder uitzondering tot te hoge uitkomsten.) Hierbij werd van de veronderstelling uitgegaan dat de opneming van het zout geschiedt zoals door een plat vlak. Doordat het oppervlak van de kaas uit het voorbeeld voor een deel niet plat is, zal de uitkomst van de berekening iets te hoog uitvallen (zie 8.2.1). De

Tabel 14. Berekening van het zoutgehalte (%) van Kachkavalkaas; middellijn van de kaas 30 cm, hoogte 10 cm.

Vochtgehalte gezouten kaas (%)		D^* (cm²/dag)	Pekelduur (dagen)	Zoutgehalte van de kaas	
begin	gewogen gemiddelde			berekend	gevonden (Vujicic, 1963)
42,9	34,9	0,17	3	2,0	1,90
42,9	34,9	0,17	5	2,5	2,43
51,8	42,8	0,28	3	3,0	2,87
51,8	42,8	0,28	5	3,9	3,39
initial	weighted average		Length	calculated	found (Vujicic, 1963)
Moisture in salted cheese		D^*	of brining	Salt content of cheese	

Table 14. Calculation of the salt content (%) of Kachkaval cheese; diameter 30 cm, height 10 cm.

hieruit volgende onnauwkeurigheid van de berekening kan worden getaxeerd op 5 à 10 %. Ze zal met de pekelduur toenemen. Wanneer we voor deze onnauwkeurigheid in de berekening een correctie zouden aanbrengen, dan wordt de overeenstemming tussen het berekende en het gevonden zoutgehalte van de kaas in tabel 14 nog beter. Daar staat echter tegenover dat de op deze wijze uitgevoerde berekening waarschijnlijk iets lagere uitkomsten geeft dan naar aanleiding van chloridebepalingen voor het zoutgehalte van kaas gevonden zal worden (vergelijk de berekeningen uit natrium en chloride in tabel 12; zie ook 3.6).

Vanzelfsprekend kan ook globaal, naar aanleiding van verg. (7), de waarde van de pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in een kaas (D^*) berekend worden als het opgenomen aantal grammen zout, het oppervlak van de kaas en het vochtgehalte bekend zijn. Deze werkwijze is natuurlijk erg empirisch. We zijn bijvoorbeeld niet goed geïnformeerd aangaande de grensvoorwaarden. Vujicic (1962) vermeldt hiervoor enige bruikbare gegevens (tab. 15). Hij berekende zelf de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*_1) van het zout in de kaas uit: aantal grammen zout dat door de kaas opgenomen is, is gelijk aan

$$C' \left(\frac{D^*_1 t}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \text{ oppervlak kaas} \qquad (8)$$

Tabel 15. Berekening van de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) voor Kachkavalkaas, gepekeld in een oplossing met 20 % NaCl; middellijn van de kaas 30 cm, hoogte 6 cm; vochtgehalte 42,94 %.

Pekelduur (dagen)	Opgenomen zout (g)	D^*_1 (cm²/dag)	D^*_2 (cm²/dag)	D^*_3 (cm²/dag)
1	61,9	0,058	0,107	0,161
2	91,5	0,064	0,116	0,176
3	112,1	0,064	0,117	0,176
4	137,4	0,072	0,131	0,198
5	142,9	0,062	0,114	0,172
Length of brining	Absorbed salt	D^*_1	D^*_2	D^*_3

D^*_1 = diffusiecoëfficiënt, berekend door Vujicic (1962) / diffusion coefficient, calculated by Vujicic (1962).
D^*_2 = diffusiecoëfficiënt, berekend naar aanleiding van het beginvochtgehalte / diffusion coefficient, calculated from the initial moisture content.
D^*_3 = diffusiecoëfficiënt, berekend naar aanleiding van het geschatte gewogen gemiddelde vochtgehalte (34,9 %) / diffusion coefficient, calculated from the estimated weighted average moisture content (34.9 %).

Table 15. Calculation of the pseudo diffusion coefficient (D^*) for Kachkaval cheese, brined in a solution containing 20 % NaCl; diameter of the cheese 30 cm, height 6 cm; initial moisture content 42.94 %.

Deze vergelijking is echter in deze vorm op z'n minst onvolledig. Wanneer we de berekening uitvoeren met behulp van vergelijking (7), komen we dan ook tot geheel andere waarden; zie de uitkomsten onder D^*_3 in tabel 15. Deze zijn in dit geval bijna driemaal zo groot dan de waarden voor D^*_1. Ze komen bovendien betrekkelijk goed overeen met onze waarnemingen in figuur 20. Voor een volvette kaas met 43 % vocht vinden wij namelijk voor de pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*) een waarde van ca. 0,17 cm^2/dag.

In tabel 15 zijn ter vergelijking ook nog de uitkomsten van berekeningen naar aanleiding van het beginvochtgehalte opgenomen (D^*_2).

8.4 Conclusie en toepassing

De door de kaas opgenomen hoeveelheid zout is in eerste benadering evenredig met de wortel uit de pekelduur. Dit houdt bijvoorbeeld in dat voor een relatieve verhoging van het zoutgehalte van kaas met 10 %, een verlenging van de pekelduur met 21 % vereist zal zijn. Ten gevolge van de eindige afmetigen van de kaas blijft de zoutopneming zelfs nog iets achter bij de evenredigheid met $\sqrt{t}$.

De pseudodiffusiecoëfficiënt (D^*), het beginvochtgehalte en het gewogen gemiddelde vochtgehalte van het gezouten deel van de kaas blijven tijdens het pekelen constant.

Gebruik makende van de berekende waarden voor de pseudodiffusiecoëfficiënt in figuur 20 en voor het gewogen gemiddelde vochtgehalte (zie tab. 10), kan de na een bepaalde pekelduur per cm^2 kaasoppervlak gepasseerde hoeveelheid zout, resp. het zoutgehalte van de gehele kaas, betrekkelijk nauwkeurig worden berekend. Er kan nu dus vrij goed voorspeld worden aan welke voorwaarden bij het pekelen moet worden voldaan om een gewenste hoeveelheid zout in de kaas te verkrijgen.

De ervaring dat met behulp van de gemeten waarden voor D^* de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout onder de meest uiteenlopende omstandigheden kan worden berekend, vormt een ondersteuning voor de wijze van berekening van deze D^*.

Bij de theoretische berekeningen van het zoutgehalte van kaas is het van belang ook de pH en vooral het vetgehalte te kennen. De in de literatuur beschreven proeven zijn ook in dit opzicht dikwijls erg onvolledig.

Samenvatting

Bij het zouten van kaas gaat men nog altijd ervaringsgewijze te werk; fundamentele kennis over de optredende processen ontbreekt vrijwel. Er bestaan wel empirische formules voor de zoutopneming, maar deze beschrijven het proces zelf niet.

Dit onderzoek had primair tot doel na te gaan, of het pekelen van kaas zich werkelijk met diffusiewetten laat beschrijven.

Daartoe werd eerst onderzocht of al het water in kaas bij het zouten wel kan meedoen, want bij aanwezigheid van 'zout-niet-oplossend water' zal het zouttransport geringer zijn. Bij de proeven werd gebruik gemaakt van 'modelkaas', samengesteld uit vers bereide kaasstof, water en keukenzout, waaraan tevens een 'indicator' was toegevoegd, bijvoorbeeld een suiker. Voor het gehalte aan lactose-niet-oplossend water van kaas werd ca. 50 g op 100 g eiwit gevonden, een waarde die ook in de literatuur meermalen is genoemd. De pH had hierop weinig of geen invloed, maar keukenzout had een verlagend effect. Het berekende gehalte aan zout-niet-oplossend water was steeds veel geringer dan dat aan lactose-niet-oplossend water: het lag onder allerlei omstandigheden en al naar gelang de bepalingsmethode tussen minder dan 0 en 15 g op 100 g eiwit. Dit alles wijst er op dat het water dat niet beschikbaar is voor suiker niet uitsluitend uit 'gebonden' water bestaat. Het waargenomene werd daarom mede toegeschreven aan het effect van 'sterische uitsluiting': aan het oppervlak van de 'eiwitdeeltjes' is voor relatief grote suikermoleculen in het water minder ruimte beschikbaar dan elders in de oplossing. Wanneer natrium- en chloorionen, die ongeveer even groot zijn als watermoleculen, als indicator worden toegepast zal dus in principe alleen hydratatiewater worden gemeten.

Voorts was het van belang het gedrag van het buitenste laagje van de kaas te beschouwen, omdat al het zout en vocht dit passeert. Wanneer de pekel geen calcium bevatte vertoonde het vochtgehalte van dit laagje, na een aanvankelijke daling, spoedig weer een stijging, tot boven het beginvochtgehalte (zie fig. 9). De korst werd hierbij week. De korst van kaas die in een zoutoplossing met $CaCl_2$ gepekeld werd, was echter hard en stevig en voelde droog aan, terwijl het vochtgehalte belangrijk lager was geworden.

De in de literatuur beschreven experimenten over het zwellend vermogen van kaas geven weinig inzicht; in het algemeen werd de belangrijke invloed van calciumionen hierbij niet in beschouwing genomen. Er werden daarom enkele

proeven uitgevoerd over de veranderingen in het buitenste laagje van de kaas door bewaring van reepjes kaas in zoutoplossingen. Hierbij konden grote veranderingen van het volume optreden: bij een laag zoutgehalte nam het volume in het algemeen toe, bij een hoog zoutgehalte af. Ook hier was de zwelling geringer wanneer de zoutoplossing calcium bevatte.

Deze waarnemingen zijn van direct belang voor de praktijk. Daar wordt immers bij voorkeur van oude pekel gebruik gemaakt, omdat nieuwe dikwijls moeilijkheden met de korst geeft (fluwelig worden, slecht opdrogen). Het is dus belangrijker om bij het bereiden van nieuwe pekel hieraan calcium ($CaCl_2$) toe te voegen dan de zuurtegraad op te voeren.

Voor het hoofdonderzoek werd een aantal modelproeven uitgevoerd waarbij kazen met een volkomen gesloten, z.g. blind zuivel onder verschillende omstandigheden gezouten werden. De pekel bestond uit een gebufferde keukenzoutoplossing, met een pH die gelijk was aan die van de kaas en waaraan voldoende $CaCl_2$ was toegevoegd. Op gezette tijden werd een boorsel uit de kaas genomen dat werd verdeeld in schijfjes van 1 mm dikte.

Uit de resultaten van deze proeven is gebleken dat de verplaatsing van het zout in kaas volkomen regelmatig verloopt en dat deze heel goed als een diffusieproces kan worden beschreven. Bij de berekening van de diffusiecoëfficiënt werden de zoutconcentraties voor de kaas en die voor de pekel berekend op het water (fig. 14).

Deze pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht in de kaas (D^*) heeft een veel lagere waarde (b.v. 0,2 cm^2/dag) dan de diffusiecoëfficiënt van zout in zuiver water, die ca. 1 cm^2/dag bedraagt. Er kunnen talrijke oorzaken zijn voor dit grote verschil.

1. Niet al het kaasvocht neemt aan de diffusie deel.
2. De viscositeit van kaasvocht is groter dan die van water.
3. Door het vet en het onopgeloste eiwit wordt de door het zout af te leggen weg met een factor λ (labyrintfactor) verlengd. Uitgaande van een model van bolletjes (voor vet en eiwit) kon λ als functie van de volumefractie van deze bolletjes worden berekend.
4. De afmetingen van de poriën in de vetvrije kaasmassa werden berekend uitgaande van de onderstelling dat de eiwitmatrix uit bolletjes bestaat en waarbij verder gebruik werd gemaakt van de uitkomsten voor suiker-niet-oplossend water. Voor de gemiddelde diameter van deze bolletjes werd een waarde berekend van 5 nm. Voor volvette kaas zal dan de gemiddelde poriënwijdte ruim 1 nm zijn. Een zoution met een diameter van enkele 10^{-1} nm zal bij zijn verplaatsing door deze poriën dus geremd worden.

Een theoretische berekening van de pseudiffusiecoëfficiënt liet zien, dat de orde van grootte van de gemeten waarde van deze coëfficiënt met die van het model overeenkomt.

De invloed van verschillende factoren op D^* werd onderzocht (tab. 16).

Tabel 16. Invloed van een aantal factoren die bij het pekelen van kaas van belang zijn op enkele grootheden. D^* = pseudodiffusiecoëfficiënt van het zout in het vocht. Gewogen gemiddelde vochtgehalte betreft het gebied waarin zout is doorgedrongen. De tabel heeft betrekking op gewichtseenheden kaas.

Factor	Invloed op			
	gewogen gemidd. vochtgehalte	hoeveelh. vocht die uittreedt	D^*	hoeveelh. zout opgenomen
vetgehalte / fat content	+	—	—	—
vochtgehalte / moisture content	+	+	++	++
pH kaas / pH of cheese	—	+	0	±/—
verhouding $\frac{\text{oppervl.}}{\text{gewicht}}$ / ratio $\frac{\text{surface}}{\text{weight}}$	0	++	0	++
temperatuur / temperature	—	+	+	+
pekelduur / length of brining	0	++	0	++
pekelsterkte / strength of brine	—	++	±	++
pH pekel / pH of brine	+	—	?	+
	weighted average moisture content	amount of moisture lost	D^*	amount of salt taken up
Factor	Influence on			

+ positieve correlatie / positive correlation
++ sterke positieve correlatie / strong positive correlation
± correlatie twijfelachtig, maar in ieder geval gering / correlation questionable, but always slight
0 geen correlatie / no correlation
— negatieve correlatie / negative correlation
? niet onderzocht / not investigated

Table 16. Influence of some factors important for salting of cheese, on some parameters. D^* = pseudo diffusion coefficient of the salt in the moisture. Weighted average moisture content refers to the region in which salt has penetrated. The table relates to unities of cheese weight.

Aanwezigheid van vet bleek de coëfficiënt te verkleinen. De verklaring werd gezocht bij een labyrinteffect.

Bij een lager beginvochtgehalte werd een kleinere waarde voor D^* gevonden. Dit werd voornamelijk toegeschreven aan een groter labyrinteffect en een geringere poriënwijdte van de eiwitmatrix. Toch bleek dat de diffusiecoëfficiënt, binnen het gehele gebied waarover het zout zich in één kaas verplaatst had, vrijwel constant was, hoewel er grote verschillen in het vochtgehalte waren opgetreden. Hiervoor kon echter een aanvaardbare verklaring worden gegeven via het model voor het 'uitsluitingseffect'.

De pH van de kaas had geen invloed op D^*, evenmin als de sterkte van de pekel

Fig. 37. Het zoutgehalte van het vocht als functie van de afstand tot de rand. Parameter is de pekelduur (1, 2, 4 en 8 dagen). De curven werden berekend uit verg. (3) voor het geval waarin $D^* = 0{,}2$ cm²/dag, de pekelsterkte (C') = 20 % NaCl, en het zoutgehalte van het vocht van de ongezouten kaas (C_0) = 0,2 % NaCl is. Tevens is aangegeven (*a*) wat de zoutconcentratie op een zekere afstand (3, 10 en 20 mm) vanaf de rand op ieder moment is en (*b*) hoe groot de afstand is waarover het zout tot een bepaalde concentratie (1, 5 en 12 %) in de kaas is doorgedrongen.

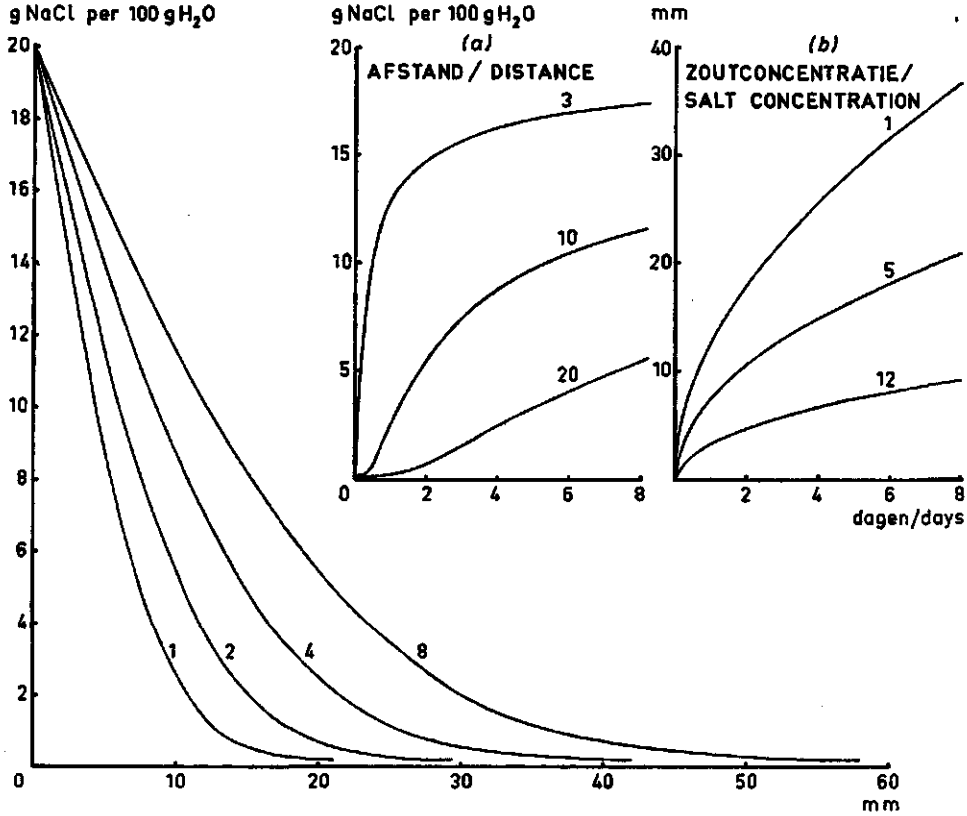


Fig. 37. Concentration of salt in the cheese moisture as a function of distance to cheese surface. Parameter is the length of brining (1, 2, 4 and 8 days). Curves were calculated from Equation (3). For D^* 0.2 cm²/day was taken, for the strength of the brine (C') 20 % NaCl, and for the salt content of the unsalted cheese moisture (C_0) 0.2 % NaCl. Also shown are (*a*) the salt concentrations at certain penetration depths (3, 10 and 20 mm) and (*b*) the depths from the cheese surface at which salt concentration is 1, 5 and 12 %.

en de pekelduur. De temperatuur had echter een relatief sterk positieve invloed.

Met behulp van het verzamelde materiaal kon D^* als functie van meerdere variabelen gegeven worden. De waarden, gevonden voor deze coëfficiënt, konden met succes worden toegepast op uitkomsten van pekelproeven die in de literatuur voldoende uitvoerig beschreven zijn.

In figuur 37 worden enkele theoretisch berekende zoutverdelingen weergege-

Fig. 38. Het zoutgehalte van kaas als functie van de pekelduur in dagen. Voor de berekening werd een volvette kaas gekozen van een plat cilindrisch model, met een diameter van 40 cm en een hoogte van 13 cm (gewicht ca. 16,5 kg); het binnenvochtgehalte is 45 %; pH van kaas en pekel 5,0; temperatuur 12,5 °C; pekelsterkte 20 g NaCl/100 ml. Het zoutgehalte van de kaas werd berekend met behulp van verg. (7). De waarde voor D^* werd afgelezen uit fig. 20 (zie ook tab. 7), die voor het gewogen gemiddelde vochtgehalte uit tab. 10. (a) vetgehalte van de droge stof (vds); het vochtgehalte van de kaas is zodanig gekozen dat de verhouding van water en vetvrije kaas constant is (0,62); zodat bij vds 12 %, het vochtgehalte 59 % is, bij vds 50 %, het vochtgehalte 45 % en bij vds 62 %, het vochtgehalte 38 % is. (b) vochtgehalte van de kaas, resp. 50, 45 en 36 %. (c) pH kaas, resp. 4,7 en 5,6. (d) diameter bol, resp. 10, 16 en 31,5 cm; de onderbroken curve geldt weer bij benadering voor een plat cilindrische kaas, die even zwaar is als de bol met de grootste diameter, nl. 16,5 kg. (e) temperatuur, resp. 20 en 12,5° C. (f) pekelsterkte, resp. 31, 20 en 13 g NaCl/100 ml.

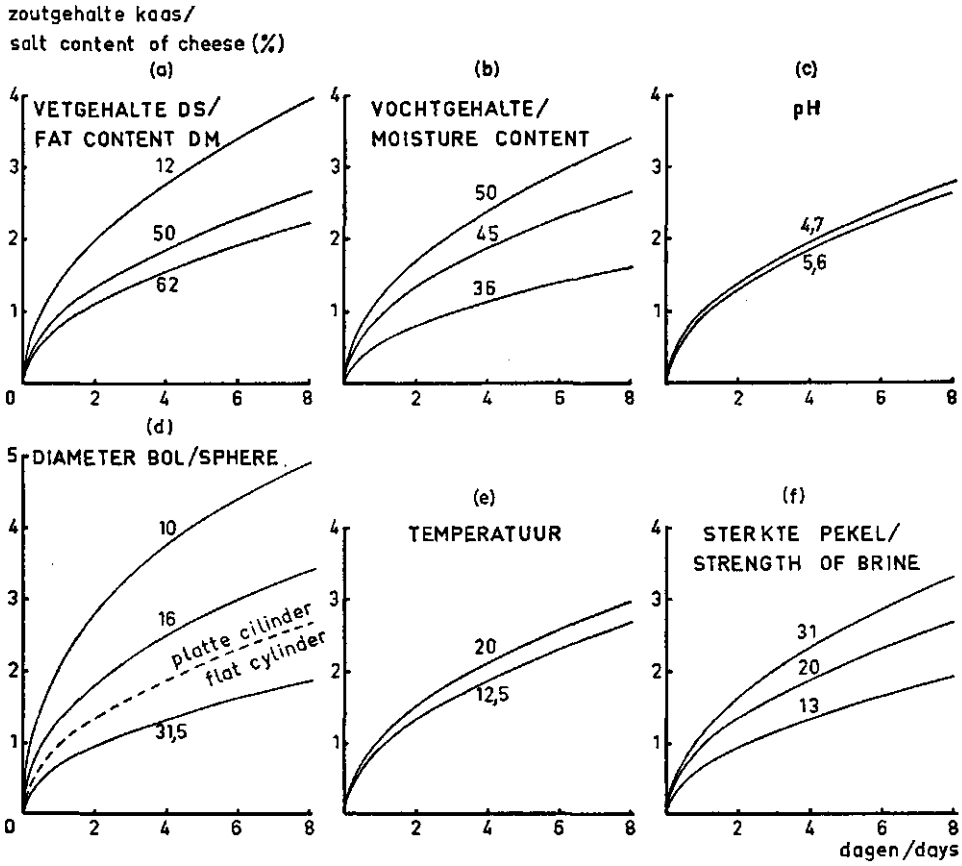


Fig. 38. Salt content of cheese as a function of the length of brining in days. For the calculation a flat cylindrical, full-cream cheese was chosen, 40 cm in diameter and 13 cm high (weight about 16.5 kg); the initial moisture content was 45 %; pH of cheese and brine 5.0; temperature 12.5° C; strength of brine 20 g NaCl/100 ml. Salt content of the cheese was calculated according to Equation (7). The D^* value was read off Fig. 20 (see also Table 7), that for the weighted average moisture content off Table 10. (a) fat content of the dry matter (fdm); the moisture content of the cheese was chosen so that the ratio water : fat-free cheese was a con-

ven. Deze hebben b.v. betrekking op volvette kaas met een beginvochtgehalte van 45 %. Tevens wordt aangegeven, hoe hoog de zoutconcentratie op een zekere afstand van de kant op ieder moment is (fig. 37*a*), en over welke afstand het zout tot een bepaalde concentratie in de kaas is doorgedrongen (fig. 37*b*).

Zoals naar aanleiding van theoretische overwegingen verwacht mag worden bleek voorts dat gedurende de gehele pekelduur de verhouding tussen de getransporteerde hoeveelheden water en zout binnen één kaas veelal constant was. Ze was steeds groter dan 1. Er deden zich wel betrekkelijk belangrijke variaties voor onder invloed van pH, zoutgehalte, vetgehalte, etc.

De waarneming dat de getransporteerde hoeveelheid water groter is dan de getransporteerde hoeveelheid zout werd opgevat als 'pseudo-osmose'. In kaas is de verplaatsingssnelheid van water blijkbaar groter dan die van zout. Bovendien is de kaasmassa niet star en in staat de optredende volumeveranderingen binnen bepaalde grenzen vlot te volgen. Het watertransport zal dus niet het gevolg zijn van een zelfstandig optredende krimp van de matrix, maar de volumeverkleining is een gevolg van het watertransport. Het nauwkeurig samenvallen van de gebieden waarover water en zout zich verplaatst hebben wijst hierop, evenals de constante fluxverhouding. Ook de neiging van kaas om in volume toe te nemen bij bewaring in calciumhoudende oplossingen met slechts weinig keukenzout moet in dit verband genoemd worden, omdat hierdoor in de kaas bij een laag zoutgehalte een zwelling verwacht zou kunnen worden.

Een verklaring voor de invloed van verschillende factoren op de fluxverhouding was moeilijk te geven. Verschillende waarnemingen wezen er wel op, dat de kaasmassa zich soms meer of minder sterk tegen krimp kan verzetten. Dit treedt b.v. op als de massa door uitzouting veel steviger is geworden of als ze hard en kort is door een zeer lage pH.

Tabel 16 demonstreert de relatieve invloed van verschillende factoren op het uittreden van water en op het hierdoor bepaalde gewogen gemiddelde vochtgehalte.

Met behulp van de resultaten voor D^* en de vochtuittreding kon voor diverse omstandigheden berekend worden hoeveel zout door de kaas wordt opgenomen. Volgens de hiervoor geldende diffusievergelijking is deze hoeveelheid evenredig met de wortel uit de pekelduur en met het vochtgehalte van de kaas. Doordat het

Fig. 38. Continued.

stant (0.62); thus for 12 % fdm the moisture content is 59 %, for 50 % fdm the moisture content is 45 % and for 62 % fdm the moisture content is 38 %. (b) moisture content of cheese, 50, 45 and 36 %. (c) pH of cheese, 4.7 and 5.6. (d) diameter of sphere, 10, 16 and 31.5 cm; the interrupted curve again approximately refers to a flat cylindrical cheese, which is as heavy as the sphere with the largest diameter, namely 16.5 kg. (e) temperature, 20 and 12.5° C. (f) strength of brine, 31, 20 and 13 g NaCl/100 ml.

vochtgehalte tijdens het zouten verandert dient het gewogen gemiddelde vochtgehalte genomen te worden bij de berekening. De uitvoering van de berekening kon betrekkelijk eenvoudig blijven omdat gebleken was dat D^* en het gewogen gemiddelde vochtgehalte met de tijd binnen een kaas constant blijven.

In figuur 38 is de invloed van verschillende factoren op de door de kaas opgenomen hoeveelheid zout aangegeven (zie ook tab. 16). De curven werden berekend naar aanleiding van de beste schattingen voor D^* en het gewogen gemiddelde vochtgehalte. Voor de vorm van de kaas werd een plat cilindrisch model gekozen. De invloed van de hoeken en die van de kromming werd verwaarloosd zodat de rekenvoorbeelden alleen dienen ter illustratie.

Doordat de zoutopneming de vochtuittreding bepaalt zal het verlies aan vocht eveneens in eerste aanleg evenredig met de wortel uit de pekelduur verlopen.

Summary

The salting of cheese is still an empirical process. Fundamental knowledge on the underlying principles is lacking. The numerous publications generally deal with rather arbitrary experiments. Based upon results empirical formulas for salt uptake have been postulated, but these do not describe or explain the process itself.

Cheese salting is usually considered to be a diffusion process, and the primary aim of this work was to find out whether this is true.

First I investigated whether all the water in cheese can take part in the salting process, for if cheese were to contain 'non-solvent water' the transport of the solute (i.e. salt) would be less. My experiments were carried out in a 'model cheese', composed of freshly prepared paracasein complex, water and common salt; an 'indicator' such as a sugar was also added. The amount of non-solvent water was calculated from analyses of the cheese and its juice. The non-solvent water for lactose amounted to about 50 g per 100 g of protein, and this corresponds to values given in the literature on cheese. The pH had little or no effect on the result. It was, however, reduced by salt. The content of non-solvent water for salt was always much less than that of non-solvent water for lactose: it varied from less than 0 to 15 g per 100 g of protein, depending upon conditions and the method of estimation. These data suggest that the non-solvent water for sugar does not exclusively consist of 'bound' water, i.e. water immobilized by binding onto polar groups of the protein molecules. For an explanation the effect of 'steric exclusion' was taken into consideration. This effect may play a part when the surface area of the protein is sufficiently large. Relatively big sugar molecules cannot approach the protein surface as closely as can the smaller water molecules. Hence, a thin layer of water that is devoid of sugar can be envisaged. Sodium and chloride ions, however, have dimensions similar to water molecules, so if these ions are taken as an indicator the non-solvent water would approximately be bound water only.

In studying the salting process, one has to consider the behaviour of the outermost layer of the cheese, as this layer is traversed by all the salt and moisture. When the brine did not contain calcium the moisture content of this layer, after a short initial decrease, increased to over the initial moisture content (see Fig. 9). The rind softened in this case. But the rind of cheese kept in a salt solution containing calcium was hard and firm and it felt dry; the moisture

content had decreased considerably.

Experiments on the swelling capacity of cheese described in the literature give only a little insight, as the important influence of calcium ions was generally ignored. Consequently some tentative experiments on changes in the outermost cheese layer were carried out with special attention paid to swelling and shrinkage. Strips of cheese (pH about 5) were kept for some time in salt solutions and it was found that large volume changes may occur. In brine of low salt content the volume of the cheese generally increased, at a high salt content it decreased. When the brine did not contain calcium, all the calcium present dissolved out of the cheese (cheese rind), together with other substances like inorganic phosphate, lactic acid, etc. In these experiments, again, the degree of swelling was less if the salt solution contained calcium ions.

The above observations are of direct importance to industrial practice. Cheese manufacturers prefer to use old brine, since difficulties are often encountered with the rind (softening) when fresh brine is used. To overcome these problems one often tries to raise the acidity, but it is more important to add calcium ($CaCl_2$) to freshly made brine.

The main investigations were carried out on cheeses of various composition. The cheese was carefully made and had a completely closed texture. After keeping for 3 days, it was salted under different circumstances. The brine was a sodium chloride solution, buffered with acetate, so that its pH was equal to that of the cheese; sufficient $CaCl_2$ was added. The cheese was sampled at fixed times with a cylindrical borer. The sample plugs obtained were divided into slices of 1 mm thickness, and these were analysed for moisture, salt, etc.

The results of these experiments showed that the movement of the salt in cheese is completely regular, and that it can be adequately described as a diffusion process. A simple method was devised to determine the diffusion coefficient with probability paper (see Fig. 14). In the calculation, the salt contents of the cheese and those of the brine were taken per unit amount of water.

This pseudo diffusion coefficient of the salt in the moisture in the cheese (D^*) has a much lower value than the diffusion coefficient of sodium chloride in pure water, about 0.2 compared to about 1 cm^2/day. Possible causes for the magnitude of this difference may be:

1. Not all the moisture takes part in the diffusion.
2. The relative viscosity of cheese moisture with respect to water is greater than unity.
3. Because of the fat and undissolved protein, the distance that has to be covered by the diffusing particles is lengthened by a factor λ (labyrinth factor). Starting from a model of globules (for fat and protein) the value of λ as a function of the volume fraction of these globules could be calculated.

4. It must be considered that the dimensions of the pores within the fat-free cheese mass will not be very large compared to the diameter of the diffusing particles. These dimensions were calculated, assuming that the protein matrix consists of globules. By interpreting the data obtained for non-solvent water for sugars as the result of an exclusion effect, the mean diameter of these 'globules' could be calculated to be some 5 nm. The mean pore width in the protein matrix of a full-cream cheese will then be somewhat over 1 nm. In such pores the movement of particles with a diameter of a few 0.1 nm will be greatly hindered.

A theoretical calculation of the pseudo diffusion coefficient, based upon the above model, showed that the order of magnitude of the measured values of this coefficient corresponded to those of the model.

The influence of different factors on D^* was investigated. In Table 16 the results are summarized in a qualitative form.

The coefficient was lowered by the presence of fat. This was interpreted as a result of the labyrinth effect.

The initial moisture content of the cheese considerably influenced diffusion, D^* being lower for a lower moisture content. This influence was mainly ascribed to a greater labyrinth factor and a smaller pore width of the protein matrix. The diffusion coefficient proved to be fairly constant over the entire penetration depth of salt in cheese, despite the large differences in moisture content that originate from this salt uptake. It was possible, however, to give an acceptable qualitative explanation for this phenomenon with the aid of the steric exclusion model.

The pH of the cheese had no effect on D^*, and neither had the concentration of the brine or the duration of salting. The temperature on the other hand had a relatively strong positive influence.

From the data obtained it is possible to estimate D^* as a function of several variables. The D^* values found could successfully be applied to salting experiments, sufficiently described in the literature.

The curves in Fig. 37 represent the salt concentration as a function of the penetration depth, and they pertain to a hypothetical full-cream cheese having an initial moisture content of about 45 %. Fig. 37*a* shows the salt concentrations at certain penetration depths during salting, and Fig. 37*b* the distances across which certain concentration levels have advanced (compare also the figs 1, 2 and 13).

As could be expected a quantitative relationship existed between the amount of salt taken up in each point and the amount of water displaced. The ratio between the quantities of transported water and salt within one cheese was always greater than unity. However, relatively important variations arose. The weight ratio was generally highest (about 2.5) for low salt content and high pH, and lowest (about 1.5) for very low pH and high salt content. For cheese with a pH of about 5 the ratio was not always constant: in the region of low salt content (less than 5 % in the moisture) it was highest, in the region where the mass

was 'salted out', it generally decreased. Usually, it also decreased with increasing fat content.

The preponderance of the water transport over the salt transport was considered to be caused by 'pseudo-osmosis'. Though the driving forces for diffusion of salt and water are exactly equal and opposite, the hindrance exerted by the cheese matrix is apparently greater for the relatively large salt ions than for the smaller water molecules. Moreover, the cheese mass is not rigid and it is able to comply, within certain limits, with the volume change. The water transport is therefore not the result of an independent shrinking of the cheese matrix, but the reduction of volume follows from the net transport of water and salt. The precise coincidence of the regions of changed water and salt contents points to this, as does the constant flux ratio. In this connection the tendency of cheese to increase its volume when it is kept in a solution containing calcium and only a little salt has cheese where the salt content is still low (see Fig. 11).
to be mentioned, since some swelling could be expected to occur in regions of the

It is difficult to explain quantitatively the effects of different factors on the transport ratio. Some observations pointed to the possibility that the cheese mass may under certain circumstances resist shrinkage to some degree. This may happen when the mass has become rigid (hard and brittle) by salting out or in the case of a very low pH.

Table 16 demonstrates the relative influence of different factors on the water transport and on the weighted average moisture content in the region of moisture loss.

From the results obtained from the experiments on D^* and on the loss of moisture, the total salt uptake by a cheese under various conditions could be calculated. According to the diffusion equation, applied for cheese, the amount of salt taken up is proportional to the square root of the duration of salting and to the moisture content of the cheese. Since this moisture content changes during salting, the weighted average moisture content has to be included in the calculation. This calculation could be kept rather simple because it was found that D^* and the weighted average moisture content remain nearly constant with time in any one cheese (the initial moisture content also remains constant).

Table 16 gives the influence of several factors on the amount of salt taken up; it is also illustrated in Fig. 38. The curves were calculated with the best estimates for the values of D^* and of the weighted average moisture content. A cheese of a flat cylindrical shape was chosen as the model. The calculations are merely meant to illustrate trends. Hence, the influence of the edges and of the curvature of the surface was neglected. For example (d) a spherical shape was assumed for the cheese.

As the salt uptake determines the moisture loss it follows that to a first approximation this loss will also be proportional to the square root of the duration of salting.

The results of this work were in satisfactory agreement with several reports in the literature and also with observations in industrial practice. Further investigations on fundamental and practical aspects of the salting of cheese are undoubtedly worthwhile.

The main results of this investigation will be published in more detail in the near future.

Geraadpleegde literatuur

Ali, L. A. M., 1960. The amino acid content of Edam cheese and its relation to flavour. Meded. LandbouwHogesch. Wageningen 60(4): 1-64.

Andersson, O. A., H. Danielsson & K. Joost, 1949. Saltningsförsök med halv- och helfet herrgårdsost. Mejeritek. Meddn 10(3): 35-43.

Anson, M. L. & J. H. Northrop, 1937. The calibration of diffusion membranes and the calculation of molecular volumes from diffusion coefficients. J. gen. Physiol. 20: 575-588.

Antipowa, G., 1967. Der Einflusz des Salzungsprozesses auf die Qualität des Käses. Milchwissenschaft 22: 185.

Barnett, A. J. G. & G. Abdel Tawab, 1957. A rapid method for the determination of lactose in milk and cheese. J. Sci. Fd Agric. 8: 437-441.

Barthel, C., E. Sandberg & E. Haglund, 1928. Une nouvelle méthode pour l'étude du procédé de la maturation des fromages. Communication préliminaire. Lait 8: 285-288.

Barthel, C., E. Sandberg & E. Haglund, 1928. Recherches sur la présure dans les fromages. Lait 8: 762-768, 891-897.

Beynum, J. van, W. van Dam & B. J. Holwerda, 1933. Over het gebrek 'witte rand' bij Edammerkazen. Versl. landbouwk. Onderz. 39: 25-38.

Boekhout, F. W. J., 1904. Over de Edammerkaasrijping. Versl. Proefzuivelboerderij Hoorn. Verslag Jaar 1904, p. 62-82.

Boekhout, F. W. J., 1919. Onderzoek over den witten rand bij Goudsche- en Edammerkazen. Versl. Proefzuivelboerderij Hoorn. Verslag Jaar 1919, p. 34-40.

Boekhout, F. W. J. & J. van Beynum, 1929. Over het 'laat optredend los' bij Goudsche kaas. Versl. landbouwk. Onderz. 34: 25-42.

Brintzinger, H. & H. Wolff, 1950. Quellen und Lösen von Kasein. Kolloid Z. 118(1): 26-27.

Burg, B. van der & S. Hartmans, 1952. Zuivelbereiding IV. De kaasbereiding in de fabriek Kon. Nederl. Zuivelbond F.N.Z. 's-Gravenhage.

Burg, B. van der & C. A. Koppejan, 1927. Verlies aan zout in kaas bij het zoogenaamde 'terugpekelen'. Off. Org. Kon. Ned. Zuivelbond 22: 699-700.

Byers, E. L. & W. V. Price, 1937. Observations on the salting of Brick cheese. J. Dairy Sci. 20: 307-318.

Crank, J., 1967. The mathematics of diffusion. Oxford University Press.

Dam, W. van, 1911. Over den bouw van het zuivel bij Edammerkaas. Versl. landbouwk. Onderz. 10: 5-49

Davis, J. G., 1965. Cheese. Volume 1. Basic Technology. J. and A. Churchill Ltd. London, pp. 55, 107, 277.

Dibbern, H., 1925. Untersuchungen über die chemische Veränderung von Käsesalzbädern. Molkereizeitung, Hildesh. 39: 167-168.

Eilers, H., 1945. Colloïdchemische studiën aan ondermelk. Versl. landbouwk. Onderz. 50: 1001-1080.

Eilers, H. & J. W. A. Labout, 1946. The 'non-solvent' water in hides. Proc. Symposium fibrous Proteins, Leeds, p. 30-38.

Fleischmann, W. & H. Weigmann, 1932. Lehrbuch der Milchwirtschaft. Paul Parey. Berlin, p. 654-851.

Futschik, J., 1953. Vergleichende Untersuchungen über die Diffusion von Kochsalz bei nass- und trockengesalzenen Tilsiterkäsen. XIII Int. Dairy Congr. II: 642-647.
Futschik, J., 1960. Über die Beeinflussungsmöglichkeiten des Salzgehaltes von Schnittkäse. Milchwiss. Ber., Wolfpassing 10(1): 11-22.
Geddes, A. L. & R. B. Pontius, 1960. Determination of diffusivity. In: Weissberger, A., Physical methods of organic chemistry. Interscience. New York, London, Vol. I, Part II, p. 987.
Groenevelt, P. H. & G. H. Bolt, 1969. Non-equilibrium thermodynamics of the soil-water system. J. Hydrol. 7: 358-388.
Hanson, F. E., D. W. Spicer & W. V. Price, 1938. Observations on the splitting of Brick-cheese. J. Dairy Sci. 21: 433-444.
Happel, J. & H. Brenner, 1965. Low Reynolds number hydrodynamics. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Yersey, p. 320.
Have, A. J. van der, 1954. The determination of calcium and magnesium in milk with 'complexone 3'. Neth. Milk Dairy J. 8: 157-162.
Have, A. J. van der & H. Mulder, 1957. Flame-photometric estimation of the sodium, potassium and calcium content of milk and cheese. Neth. Milk Dairy J. 11: 128-143.
Hoecker, W. H. & B. W. Hammer, 1944. Salt migration in Cheddar cheese curd and its effect on moisture content, pH, and bacterial content. Fd Res. 9: 278-288.
Jakubowski, J., 1968. Untersuchungen über die Kinetik der Diffusion von Salz in Käse. Milchwissenschaft 23: 282-288.
Jakubowski, J. & A. Reps, 1964. Beitrag zur Kenntnis des Salzabsorptions-Vermögen von Käse. Milchwissenschaft 19: 413-417.
Jakubowski, J. & A. Reps, 1966. Die durch das Salzen hervorgerufene Migration von Wasser und Mineralstoffen im Käse. XVII Int. Dairy Congr. D: 365-372.
Julskjær, O., 1966. Chemical composition of three Danish cheese types at different ages. XVII Int. Dairy Congr. D: 355-360.
Kadt, G. S. de, 1939. Proteins in dairy industry. Chem. Weekbl. 36: 427-438.
Kadt, G. S. de & G. van Minnen, 1943. Condition of casein and salts, in particular $Ca_3(PO_4)_2$, in milk. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 62: 257-271.
Keestra, F., 1931. Over het kaasgebrek 'witte rand'. Off. Org. Kon. Ned. Zuivelbond 26: 42-44.
Keestra, W., 1918. Het watergehalte van kaas. Off. Org. Kon. Ned. Zuivelbond 12: 404-407.
Keilling, J., 1968. La qualité des fromages à pâte cuite. Le vieillissement des saumures dans les fromageries de Gruyère et d'Emmenthal. Techq. lait. No. 580: 12-14.
Kelly, C. D. & J. C. Marquardt, 1939. The influence of hydrogen ion concentration and salt on the surface flora of Limburger cheese. J. Dairy Sci. 22: 309-320.
Kiermeier, F. & G. Schattenfroh, 1958. Modellversuche zum Randweichwerden von Käsen. Z. Lebensmittelunters. u. -Forsch. 108: 143-151.
Koestler, G., 1932. Über physiko-chemische Veränderungen im reifenden Emmentalerkäse. Landwirtsch. Jahrb. Schweiz 46: 51-58.
Koestler, G., 1934. Verhalten des Hartkäseteiges gegenüber Einflüssen von aussen, insbesondere gegenüber Kochsalz. Landwirtsch. Jahrb. Schweiz 48: 965-982.
Koestler, G., 1936. Zur Kenntnis der Beschaffenheit des Emmentalerkäseteiges mit besonderer Berücksichtigung seines Verhaltens zu Kochsalzlösungen. Landwirtsch. Jahrb. Schweiz 50: 979-1028.
Koestler, G., 1940. Das Quellungsvermögen des Emmentalerkäseteiges, seine Grundlagen und seine Bedeutung für die qualitative Beurteilung verschiedener Teige. Landwirtsch. Jahrb. Schweiz 54: 605-623.
Koestler, G., 1943. Zur Kenntnis der Magerkäsefabrikation mit besonderer Berücksichtigung verschiedener Methoden des Salzens. Schweiz. Milchztg 69(13): 65-68.
Koestler, G., 1949. Physikalisch-chemische Betrachtungen über Käse. XII Int. Dairy Congr. 5: 9-18.

Kyurkchyan, V. N., 1963. The effect of substances, other than salt, in the brine on the composition and properties of cheese. Dairy Sci. Abstr. 25: 145.

Lacrampe, J. L., J. Hardy, J. P. Ramet & F. Weber, 1971. Contribution à l'étude de l'évolution chimique et du traitement des saumures de fromagerie. Lait 51: 158-175.

Lange, W., 1953. Technik des Käsesalzens. Monatsschr. Milch-, Fleisch- u. Fischverarb., Fett-, Öl- u. Margarineind. 5: 121-123, 145-146.

Langhus, W. L. & W. V. Price, 1941. Observations on delayed salting of Brick cheese. J. Dairy Sci. 24: 873-881.

Lind, C., 1929. Onderzoekingen over het voorkomen van stremsel in kaas. Alg. zuivel- en melkhyg. Weekbl. 25: 306-308.

Lück, H., 1970. Cheese with high fat content. S. Afr. J. Dairy Technol. 2: 185-191.

Mair-Waldburg, H., 1963. Sind unsere abgepackten Käse marktgerecht? Dt. Molk.-Ztg. 84: 1443-1446.

Mair-Waldburg, H., 1968. In: Handbuch der Lebensmittelchemie. III/1. Tierische Lebensmittel, Milch, Butter, Käse. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, p. 541.

Marier, J. R. & M. Boulet, 1959. Direct analysis of lactose in milk and serum. J. Dairy Sci. 42: 1390.

Mayer-Dietfurt, H., 1951. Das Salzen der Käse. Dt. Molk.-Ztg. 72 (42): 1. Umschlagseite innen.

McDowall, F. H., 1939. Payment for milk for cheesemaking. N.Z. J. Sci. Technol. 21 (No. 1A): 1A-13A.

McDowall, F. H. & R. M. Dolby, 1936. Studies on the chemistry of Cheddar cheese making. IV. Lactose and lactic acid in whey and curd; the presence of bound water in curd; the existence of a Donnan equilibrium between curd and whey; and the rate of penetration of salt into curd. J. Dairy Res. 7: 156-175.

McDowall, F. H. & L. A. Whelan, 1933. The distribution of salt in Cheddar cheese. J. Dairy Res. 4: 147-153.

Meyer, A., 1930. Untersuchungen über den Kochsalzgehalt und die Weissschmierigkeit der Käse. Milchwirtsch. Forsch. 10: 231-244.

Mocquot, G., 1947. Étude sur l'eau liée des fromages. Lait 27: 576-595.

Mol, J. J. & H. J. C. Tendeloo, 1952. Enkele onderzoekingen over de kaaskorstvorming tijdens persen. Neth. Milk Dairy J. 6: 214-217.

Monib, A. M. M. F., 1962. The calcium-paracaseinate-phosphate-complex under conditions similar to those in cheese. Meded. LandbouwHogesch. Wageningen 62 (10): 1-76.

Morris, T. A., 1961. Observations on the salting of Cheddar and Gouda cheese. Aust. J. Dairy Technol. 16: 31-32.

Mrozek, O., 1927. Diffusion von Kochsalz in Käse. Milchwirtsch. Forsch. 4: 391-402.

Mulder, H., 1945. Het bepalen van rheologische eigenschappen van kaas. Versl. landbouwk. Onderz. 51: 467-487.

Mulder, H., 1948. Het zout in kaas. Off. Org. Kon. Ned. Zuivelbond 40: 96-98, 107-108.

Mulder, H. & A. M. M. F. Monib, 1962. The condition of the calcium-p.caseinate-phosphate in cheese. XVI Int. Dairy Congr. B: 539-544.

Ott de Vries, J. J., 1917. Heeft het vet invloed op het watergehalte in kaas? Versl. Proefzuivelboerderij Hoorn. Verslag Jaar 1917, p. 30-33.

Ott de Vries, J. J., 1919. Over de verdeeling van het zout in Edammer kaas. Versl. Proefzuivelboerderij Hoorn. Verslag Jaar 1919, p. 26-29.

Pejic, O., 1955. Studies of physical properties of Kachkaval cheese. Swelling capacity of cheese during ripening. Dairy Sci. Abstr. 17: 429.

Posthumus, G., 1951. Beschouwingen over kaaspekel. Off. Org. Kon. Ned. Zuivelbond 43: 612-614.

Raadsveld, C. W. & H. Mulder, 1949. The influence of pH on the ripening of Edam cheese. Neth. Milk Dairy J. 3: 222-230.

Rahn, O. & P. F. Sharp, 1928. Physik der Milchwirtschaft. Paul Parey, Berlin, p. 233-235.

Sandberg, E., E. Haglund & C. Barthel, 1930. L'analyse du jus de fromage comme moyen de déterminer le degré de la maturation. Lait 10: 1-21.
Schipper, C. J., 1961. Het caseinaatphosphaatcomplex van melk. Dissertatie, Wageningen, p. 1-142.
Schulz, M. E., 1950. Salzbäder. Süddt. Molk.-Ztg. 71(23): 819-821.
Schwarz, G. & B. Beinert, 1940. Kurzer Beitrag zur Frage des Salzbades in der Käserei. Molkereizeitung, Hildesh. 54: 77-78.
Sherman, P., 1968. Emulsion Science. Academic Press, London, New York, p. 223.
Slyke, L. L. van & W. V. Price, 1949. Cheese. Orange Judd Publ. Co., Inc., New York, p. 172.
Stadhouders, J. & H. Mulder, 1957. Fat hydrolysis and cheese flavour. I. The enzymes responsible for the hydrolysis of fat in cheese. Neth. Milk Dairy J. 11: 164-183.
Stoll, W. F. & H. A. Morris, 1968. Reversible gelation of paracasein gels. J. Dairy Sci. 51: 794-795.
Strand, A. H., O. Byre & O. M. IJstgaard, 1966. Brine salting of Jarlsberg cheese immediately after pressing. XVII Int. Dairy Congr. D: 155-160.
Vleeschauwer, A. de & G. V. M. Heyndrickx, 1948. Onderzoekingen over het eiwitcomplex in kaas. Meded. LandbouwHogesch. Opzoekingsstn Gent 13: 25-77.
Vries, E. de, 1971. Het bereiden van nieuwe kaaspekel. Off. Org. Kon. Ned. Zuivelbond 63: 1166.
Vujicic, I., 1962. Intensity of salt diffusion in Kachkaval cheese. Anns. sci. Work Fac. Agric., Novi Sad 6: 15-25.
Vujicic, I. F., 1963. A study on the relationship between the factors influencing the time of cheese salting. Milchwissenschaft 18: 282-284.
Vujicic, I., 1964. Effect of some factors on Kachkaval cheese salting. Anns. sci. Work Fac. Agric., Novi Sad 8: 68-80.
Walstra, P., 1969. Studies on milk fat dispersion. V. The mean distance between fat globules. Neth. Milk Dairy J. 23: 245-249.
Wang, J. H., 1954. Effect of ions on the self-diffusion and structure of water in aqueous electrolytic solutions. J. phys. Chem. 58: 686-692.
Whitehead, H. R., 1944. The addition of whey cream to milk used for cheese-manufacture. N.Z.J. Sci. Technol. 26 (Sect. A): 201-204.
Whitehead, H. R., 1948. Control of the moisture content and 'body-firmness' of Cheddar cheese. J. Dairy Res. 15: 387-397.
Zonji, D., 1969. Untersuchungen zur Gesetzmässigkeit der Salzdiffusion im Käse während des Salzens. Milchwissenschaft 24: 80-83.