

RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION HOORN

EENIGE PROEVEN OVER DEN INVLOED VAN  
DEN DISPERSIEGRAAD VAN ROOMVET OP DE  
KRISTALLISATIE VAN DAT VET *dl. /*

DOOR

H. MULDER

(Ingezonden 12 Augustus 1942)

Bij het afkoelen van gesmolten botervet tot temperaturen beneden het stolpunt wordt niet dadelijk een kristallisatieevenwicht bereikt. Er komen bij het stollen groote vertragingen voor. Men mag dergelijke vertragingen dus ook verwachten bij het stollen van het vet in melk of room. Het vet is in deze producten in den vorm van kleine druppeltjes aanwezig en meestal wordt verondersteld, dat de kristallisatie tengevolge van die verdeeling nog een extra belemmering zal ondervinden, zoodat het ook bij temperaturen, die tamelijk ver beneden het stolpunt liggen, geheel vloeibaar kan blijven. Voor deze opvatting zijn geen bewijzen geleverd. Het feit, dat de inhoud van de melkvetbolletjes in een onderkoelden toestand kan worden gebracht, is er geen bewijs voor, omdat ook uitgesmolten botervet kan worden onderkoeld.

VAN DAM (1) heeft aangetoond, dat de dispersiegraad van het vet invloed kan hebben op de kristallisatie. Hij vond, dat de uitzetting bij verwarming van 13—28° C van gewonen room, die 18 uren bij 12° C had gestaan, grooter was dan de volumenvermeerdering van een gelijk behandeld monster van denzelfden room, dat was gehomogeniseerd vóór dat het bij 12° C werd geplaatst. Dit wijst er op, dat er in den eerstgenoemden room meer vet was gestold dan in den laatstgenoemde. Later schreef VAN DAM (2), dat hij tot zijn spijt niet had nagegaan of de homogenisatie goed was geslaagd, zoodat het niet zeker is, dat zijn cijfers een goed beeld geven van den invloed van een grondige homogenisatie. Dit neemt echter niet weg, dat hij een invloed van het homogeniseeren op het kristalliseeren van roomvet heeft aangetoond. Verder vond dezelfde onderzoeker, dat in sommige gevallen in zomerroom bij 16° C nagenoeg geen vet kristalliseerde. Voor uitgesmolten vet worden nooit dergelijke lage stolpunten opgegeven, zoodat de veronderstelling zich opdringt, dat het gedispergeerde vet van room moeilijker kristalliseert dan uitgesmolten vet. Ofschoon deze proeven van VAN DAM er een aanwijzing voor zijn, dat de dispersiegraad invloed op de kristallisatie van het vet kan hebben, is er niet mede bewezen, dat deze invloed zich reeds doet gelden bij het grof disperse vet van gewone melk of gewonen room.

VAN DAM trok uit zijn proeven de conclusie, dat men bij het bestudeeren van de kristallisatie van het vet van melk of van andere zuivelproducten geen uitgesmolten vet mag gebruiken, maar de producten zelf moet nemen, omdat de verdeelingsgraad in beide gevallen niet gelijk is. Hij bestudeerde de stolling van het roomvet, die bij de boterbereiding tijdens het koelen en het zuren plaats vindt, dan ook met room.

(1) C 57

4154244

In een vorige publicatie (3) deelden we reeds iets mede over eigen proeven betreffende de kristallisatie van roomvet, waarbij van hetzelfde standpunt werd uitgegaan. Tevens werden toen proeven genoemd, waarbij de kristallisatie van het vet in boter werd bestudeerd (4). Bij boter moeten we n.l. ook rekening houden met een mogelijken invloed van de verdeling van het vet op de kristallisatie, want in boter komt het vet niet geheel in een continuen vorm voor (5).

Men krijgt den indruk, dat de bovengenoemde opvatting, volgens welke de kristallisatie van het vet in de zuivelproducten met behulp van de producten zelf en niet met uitgesmolten botervet moet worden bestudeerd, in het algemeen wel werd aanvaard. Toch heeft men zich er veelal weinig aan gehouden. De meeste onderzoekers, in den laatsten tijd o.a. WODE (6) en ADRIANI en TAMSMA (7), hebben bij hun proeven gebruik gemaakt van uitgesmolten vet en de daarmede verkregen resultaten zonder meer overgebracht op room en boter. Daar een invloed van den verdeelingsgraad van het vet, zool niet bewezen, dan toch zeer wel mogelijk scheen, hadden de genoemde onderzoekers eerst moeten bewijzen, dat een dergelijke overdracht toelaatbaar is.

De kristallisatie van een onderkoelde vloeistof voltrekt zich niet in eens door de geheele massa, maar begint op bepaalde punten, die men kristallisatiecentra heeft genoemd. Deze centra groeien uit tot de geheele vloeistof vast is geworden. Het aantal centra is klein ten opzichte van het aantal moleculen, dat kan kristalliseeren. In het algemeen ontwikkelen zich meer centra, naarmate de vloeistof meer wordt onderkoeld. Er komt echter een maximum en als we de vloeistof tot temperaturen beneden dat maximum afkoelen, zullen zich voortdurend minder kiemen vormen. Bij zeer lage temperaturen zullen zelfs heelemaal geen centra meer tot ontwikkeling kunnen komen. De vloeistof kristalliseert dan niet dadelijk, maar vormt een glasachtige massa, die na een korter of langer tijd kan gaan kristalliseeren. Dat ook botervet in een glasachtigen toestand kan voorkomen, deelden we reeds vroeger (3) mede.

Voor het doen kristalliseeren van een continue massa uitgesmolten botervet zijn slechts weinig kristallisatiecentra noodig. Het is zelfs voldoende, dat zich een centrum ontwikkelt, want van daaruit kunnen de kristallen groeien tot de geheele vloeistof vast is geworden. In melk en in zuivelproducten komt het vet niet als een continue massa voor, maar in den vorm van zeer veel kleine druppeltjes. Als het vet volledig zal gaan kristalliseeren moet zich in elk druppeltje minstens een kristallisatiecentrum ontwikkelen. Room met 25 % vet bevat per 100 cm<sup>3</sup> ongeveer 2 biljoen vetbolletjes, zoodat zich voor een volledige kristallisatie van het vet in dien room minstens 2 biljoen centra moeten ontwikkelen (hierbij wordt aangenomen, dat het vet van alle vetbolletjes bij de temperatuur van de proef onderkoeld is). Als we den room afkoelen tot een temperatuur, die niet gunstig is voor het ontwikkelen van kristallisatiecentra, b.v. een temperatuur, die even beneden het stolpunt van roomvet ligt, zullen zich tijdens de proef misschien minder centra ontwikkelen dan er vetbolletjes aanwezig zijn. Dientengevolge zal het vet van sommige bolletjes niet gaan kristalliseeren en in den onderkoelden toestand

blijven bestaan. In dit geval zou het roomvet dus minder goed kristalliseeren dan het uitgesmolten botervet. In gehomogeniseerde melkproducten is de toestand nog ongunstiger. De vetbolletjes, die daarin voorkomen, zijn volgens literatuuropgaven ruim 1000 maal zoo klein als die van gewone melk of gewonen room. Er moeten zich dan dus nog meer kiemen vormen en wel in 100 cm<sup>3</sup> room met 25 % vet minstens 2000 biljoen.

Aangezien de vorming van kristallisatiecentra in het algemeen gemakkelijker plaats vindt naarmate de temperatuur van de onderkoelde vloeistof verder van het stolpunt ligt, mogen we verwachten, dat, als er een verschil in kristallisatie tusschen botervet, roomvet en vet van gehomogeniseerden room voor kan komen, dit verschil het grootst zal zijn bij temperaturen, die even beneden het stolpunt liggen en dat het bij lagere temperaturen kleiner zal worden. Het is zelfs denkbaar, dat er bij een bepaalde temperatuur in korten tijd zooveel centra tot ontwikkeling kunnen komen, dat het vet van gehomogeniseerden room even gemakkelijk kristalliseert als uitgesmolten botervet.

Bij het hier beschreven onderzoek werd getracht de bovengenoemde toestanden te verwezenlijken. De kristallisatie van het vet werd langs dilatometrischen weg bestudeerd. Een hoeveelheid room met 25 % vet werd in drieën verdeeld. Het eerste deel werd als zoodanig in de dilatometers gebruikt en zal gewone room worden genoemd. Het tweede deel passeerde, voor dat het in de dilatometers werd gebracht, verscheidene malen achtereen een homogenisator bij een temperatuur van ca. 70° C en een druk van omstreeks 250 atm. Met behulp van een microscoop konden dan alleen nog maar uiterst kleine vetbolletjes worden waargenomen. Het derde deel van den room werd gekarnd, de verkregen boter werd gesmolten en het botervet gefiltreerd. Van het heldere vet werd zoóveel in een dilatometer gebracht, dat deze, na met water te zijn bijgevoeld, een inhoud had, die 25 % vet bevatte. De dilatometer met inhoud was dan vergelijkbaar met een dilatometer, welke was gevuld met den gewonen of den gehomogeniseerden room.

Bij de proeven, die in vorige mededeelingen werden beschreven, hebben we de uitzetting van den dilatometerinhoud, die een gevolg was van een temperatuurverhooging, bepaald. Bij de hier beschreven proeven werd in plaats van de uitzetting bij verwarming, de inkrimping bij afkoeling bepaald. De dilatometers met inhoud werden tot ca. 50° C verwarmd om alle vet te doen smelten. Vóór dat de eigenlijke proef begon werd eerst gecontroleerd of er bij het vullen van de dilatometers fouten waren gemaakt. Dit werd gedaan door de inkrimping te bepalen, die een gevolg was van een koeling van b.v. 38° C tot 30° C. Bij 30° C stolde er in een half uur nog geen vet, zoodat de genoemde inkrimping per 10 000 volumendeelen voor den gewonen room, den gehomogeniseerden room en het uitgesmolten vet met water volkomen gelijk moest zijn. Meestal was dit dan ook het geval. Een enkele maal echter lekte er een kraan van een dilatometer, zoodat dan een verschil in inkrimping werd gevonden. De dilatometer werd in dat geval door een andere vervangen.

Als gebleken was, dat de inkrimping, die in de vorige alinea werd genoemd, voor alle dilatometers gelijk was, werden de dilatometers uit het waterbad van 30° C gehaald en in een bad van lagere temperatuur geplaatst. Op gezette tijden werd de stand afgelezen en werd de inkrimping, die een gevolg was van de afkoeling van 30° C tot de betreffende temperatuur, bepaald en om-

gerekend op 10 000 volumeneenheden. Tabel I geeft een overzicht van een proef. Het refractometercijfer van het betreffende botervet was 43,0; de temperatuur van het eerste waterbad bedroeg 30,5° C.

TABEL I

Kristal- lisatie- temperatuur		Volumenvermindering per 10 000 deelen na					
		½ uur	1 uur	2 uren	5 uren	18 uren	40 uren
0° C	Gewone room . . . . .	180	197	200	—	211	—
	Gehomogeniseerde room . .	162	174	180	—	206	—
	Uitgesmolten vet . . . . .	153	180	194	—	196	—
9° C	Gewone room . . . . .	110	129	145	149	154	154
	Gehomogeniseerde room . .	—	—	—	121	138	150
	Uitgesmolten vet . . . . .	103	130	143	142	146	146
12° C	Gewone room . . . . .	97	118	129	—	138	—
	Gehomogeniseerde room . .	78	80	93	—	102	—
	Uitgesmolten vet . . . . .	80	113	122	—	129	—
14° C	Gewone room . . . . .	77	85	100	119	122	126
	Gehomogeniseerde room . .	68	68	64	68	69	69
	Uitgesmolten vet . . . . .	77	91	102	119	123	124
16° C	Gewone room . . . . .	61	70	76	—	89	—
	Gehomogeniseerde room . .	55	55	55	—	56	—
	Uitgesmolten vet . . . . .	64	81	86	—	106	—
19° C	Gewone room . . . . .	46	46	48	51	51	52
	Gehomogeniseerde room . .	45	47	46	46	46	46
	Uitgesmolten vet . . . . .	64	72	74	76	78	82
24° C	Gewone room . . . . .	27	27	27	28	27	28
	Gehomogeniseerde room . .	26	26	26	26	27	27
	Uitgesmolten vet . . . . .	30	39	41	42	44	45

Bij 24° C was de inkrimping voor den gewonen en den gehomogeniseerden room nagenoeg gelijk; na 40 uren was ze niet grooter dan na ½ uur. Waarschijnlijk zal er bij deze temperatuur in de roomsoorten geen vet zijn gestold. De inkrimping, die behoorde bij een temperatuurverlaging van 1° C, bedroeg

$$\frac{27}{30,5-24} = 4,1 \text{ volumeneenheden en dit cijfer is tennaastebij gelijk aan dat}$$

voor den gehomogeniseerden room bij 19°, 16°, 14° en 12° (½ uur), dat resp. 4,0, 3,9, 4,1, 4,2, bedroeg. Dit is er een sterke aanwijzing voor, dat in al deze gevallen geen vet was gestold. In het uitgesmolten botervet daarentegen had bij 24° C reeds duidelijk een kristallisatie plaats gevonden, wat natuurlijk in den dilatometer reeds zonder meer was te zien aan het vet.

Bij 19° C was er, zooals reeds werd gezegd, in den gehomogeniseerden room nog geen vet vast geworden. Het vet van den gewonen room begon bij deze

temperatuur juist te kristalliseeren. Als we aannemen, dat de inkrimping tengevolge van het stollen recht evenredig is met de hoeveelheid gestold vet, is er in den gewonen room na 18 uren een hoeveelheid vet gekristalliseerd, die overeenkomt met een volumenvermindering van  $51 - 46 = 5$  dilatometer-eenheden. In het uitgesmolten botervet was na 18 uren bij deze temperatuur een hoeveelheid vet gestold, die correspondeert met  $78 - 46 = 32$  dilatometer-eenheden; d.i. meer dan 6 maal zooveel als in gewonen room.

Ook bij  $16^{\circ}\text{C}$  bleef het vet van den gehomogeniseerden room vloeibaar. In den gewonen room vond bij deze lage temperatuur een duidelijke kristallisatie plaats. Na 18 uren verhielden de hoeveelheden vast vet in den room en in het uitgesmolten vet zich als 33 : 50.

Bij  $14^{\circ}\text{C}$  kristalliseerde er in den gewonen room evenveel vet als in het uitgesmolten vet. Het vet van den gehomogeniseerden room bleef nog vloeibaar.

Pas bij  $12^{\circ}\text{C}$  begon het vet van den gehomogeniseerden room duidelijk vast te worden en bij  $9^{\circ}\text{C}$  was het na 40 uren reeds ongeveer even ver gekristalliseerd als het uitgesmolten vet en het vet van den gewonen room. Bij deze temperatuur was er van het vet van den gewonen room een grooter deel gestold dan van het uitgesmolten vet. Misschien kan dat als volgt worden verklaard. Bij het afkoelen van de dilatometers tot deze lage temperatuur begint het uitgesmolten vet reeds te kristalliseren vóór dat de eindtemperatuur is bereikt. Dit heeft tot gevolg, dat er in het geheel een kleiner deel van het vet vast wordt dan het geval zou zijn, als alle vet vloeibaar zou blijven tot de eindtemperatuur is bereikt en pas dan zou gaan stollen. We hebben hier n.l. te doen met een geval, dat vergelijkbaar is, met een afkoeling in trappen, die we reeds in een vorige mededeeling (3) beschreven en waarvan toen tevens een verklaring werd gegeven. Ook werd daar reeds aangetoond, dat er bij een snelle afkoeling van room meer vet stolt dan bij een langzame koeling. Room neemt veel sneller de temperatuur van de omgeving aan dan uitgesmolten botervet. Daar het vet van den room, tengevolge van den gedispergeerden toestand waarin het voorkomt, bovendien minder gemakkelijk tot kristallisatie kan worden gebracht dan uitgesmolten vet, zal de room reeds bijna de temperatuur van het waterbad hebben aangenomen, vóór dat er een belangrijke hoeveelheid vet in de vetbolletjes is gestold. Hier hebben we dus geen kristallisatie in trappen. Dientengevolge kan er in den room een grooter deel van het vet stollen dan in het uitgesmolten vet.

Bij  $0^{\circ}\text{C}$  was er in den gehomogeniseerden room reeds na 18 uren bijna evenveel vet vast geworden als in den gewonen room, terwijl de roomsoorten naar verhouding meer vast vet bevatten dan het uitgesmolten botervet. Het valt op, dat het vet van den gehomogeniseerden room veel langzamer kristalliseerde dan dat van den gewonen room. Waarschijnlijk zal het langer duren voor dat in den eerstgenoemden room in elk vetbolletje een kristallisatiecentrum tot ontwikkeling is gekomen.

In figuur 1 zijn de cijfers voor de volumenverminderingen, die werden gevonden nadat de dilatometers gedurende 18 uren bij verschillende temperaturen hadden gestaan, grafisch weergegeven. Op de horizontale as werden de temperaturen van de waterbaden, waarin de dilatometers werden geplaatst, nadat ze uit het bad van  $30,5^{\circ}\text{C}$  waren gehaald, afgezet. De bij deze temperaturen behorende volumenverminderingen (per 10 000 volumeneenheden),

die na 18 uren werden gevonden, werden op de verticale as uitgezet. Tevens werd in die figuur een lijn geteekend, die bij benadering de volumever-

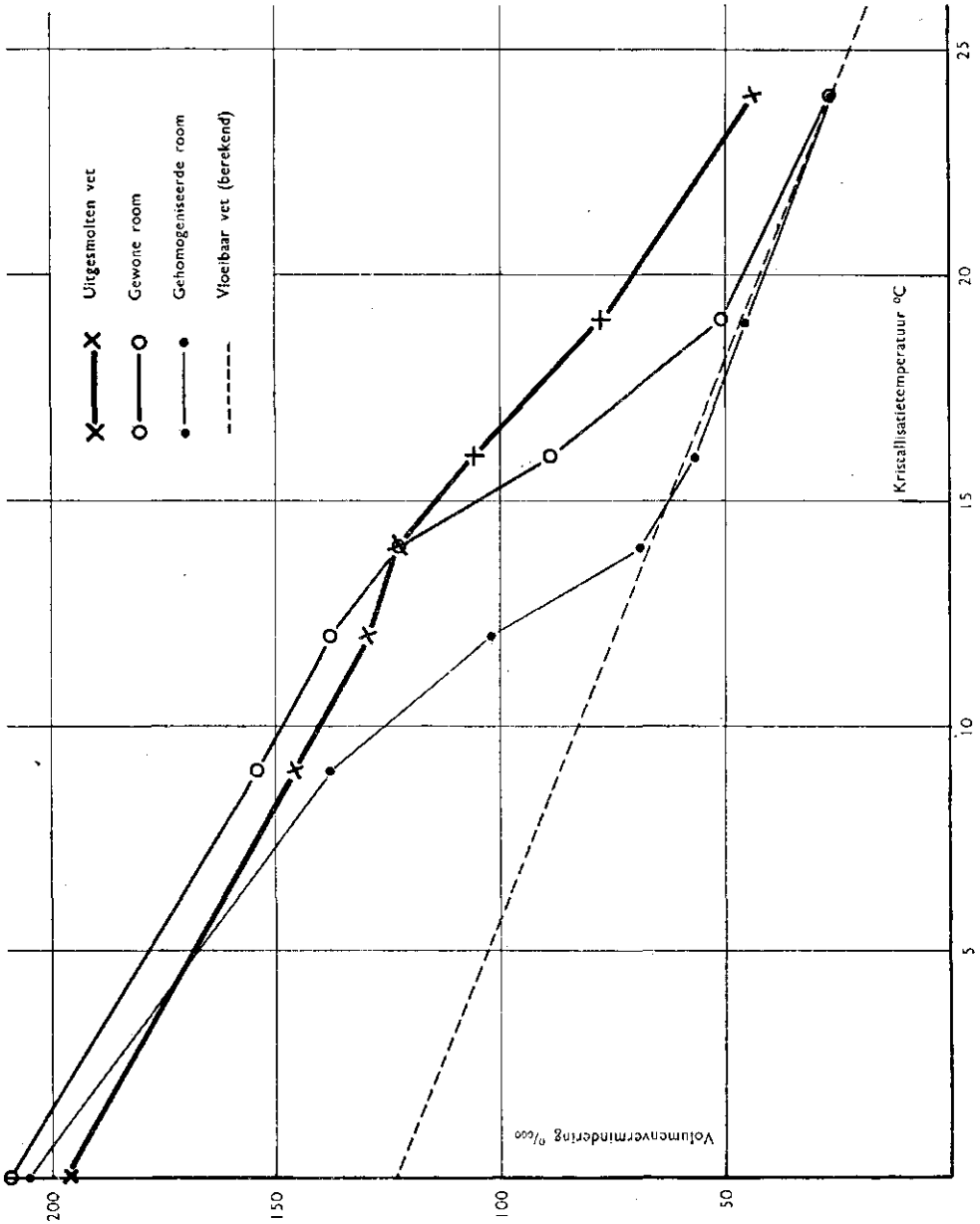


Fig. 1

minderingen aangeeft, welke zouden worden gevonden als er heelemaal geen vet stold. Bij  $30,5^{\circ}\text{C}$ , de temperatuur van het eerste bad, is deze vermindering

0; aangenomen werd, dat de bedoelde volumenvermindering per 1° C temperatuurverlaging 4,1 eenheden op 10 000 zou bedragen (blz. 504 bij 24° C). In deze figuur blijkt duidelijk, dat er bij de hooge temperaturen een grooter deel van het uitgesmolten vet stelde dan van het roomvet. Naarmate de temperatuur lager werd genomen, naderde de hoeveelheid vast vet in den gewonen room die in het uitgesmolten vet meer en meer en bij 14° C was er in beide gevallen evenveel vet gekristalliseerd. In den gehomogeniseerden room was dan bijna alle vet nog vloeibaar. Voor nog lagere temperaturen loopt de lijn van het uitgesmolten vet beneden die van gewonen room, wat er op wijst, dat er in het laatstgenoemde geval het meeste vet stelde. De lijn van den gehomogeniseerden room nadert die van den anderen room meer en meer; bij ongeveer 5° C snijdt ze de lijn voor het uitgesmolten vet. Bij 0° C raken de lijnen voor de roomsoorten elkaar bijna, zoodat er bij die temperatuur in beide gevallen ongeveer evenveel vet was gestold. Bij deze temperatuur ontwikkelen zich dus in korten tijd minstens evenveel kristallisatiecentra als er vetbolletjes voorkomen in den gehomogeniseerden room. Het verloop van de lijnen is in groote trekken in overeenstemming met de verwachting, dat zich bij deze lage temperaturen sneller veel kristallisatiecentra kunnen ontwikkelen dan bij hooge, zoodat we vooral bij de laatstgenoemde temperaturen rekening met onderkoelingsverschijnselen moeten houden.

Bij room met „zacht” vet, dat een laag stolpunt bezit, mag men bij lagere temperaturen onderkoelingsverschijnselen verwachten dan bij room met „hard” vet, dat reeds bij betrekkelijk hooge temperaturen vast kan worden. Dit wordt door de figuren 2 en 3 geïllustreerd. De proeven, waarop deze figuren betrekking hebben, werden op dezelfde wijze uitgevoerd als die van figuur 1. De resultaten, die door figuur 2 worden weergegeven, werden gevonden bij een onderzoek met room, waarvan het vet een refractometercijfer 40,9 had en dat dus hard wintervet was, terwijl figuur 3 betrekking heeft op room met zacht vet (refractometercijfer 44,8). Deze room was afkomstig van weidemelk. Voor zomervet was dit vet niet bijzonder zacht; in de voorgaande jaren bedroeg het refractometercijfer van het melkvet aan de Proefzuivelboerderij meermalen 46—47. Bij een dergelijk vet zullen de onderkoelingsverschijnselen natuurlijk bij nog lagere temperatuur kunnen voorkomen.

In de figuren is te lezen, dat het uitgesmolten vet in de drie besproken gevallen reeds bij 24° C duidelijk begon te stollen, want de volumenvermindering was voor dat vet + water aanzienlijk grooter dan die van den gewonen of den gehomogeniseerden room. Volledigheidshalve zij vermeld, dat de uitgesmolten vetten reeds na 5 uren bij 29° C te hebben gestaan zichtbaar kristalliseerden. Zelfs voor het zomervet was de zichtbare stolling bij die temperatuur nog duidelijk langs dilatometrischen weg aan te toonen (figuur 3). De neiging tot onderkoelen, die een gevolg is van de verdeeling van het vet, treedt, zooals we verwachtten, bij deze hooge temperaturen heel duidelijk naar voren.

Het harde wintervet begon in den gedispergeerden vorm, waarin het in den room voorkwam, bij 24° C te kristalliseeren. Na 18 uren stond de hoeveelheid vast vet in dezen room tot de hoeveelheid vast vet in het uitgesmolten vet ongeveer als 7 : 18. Bij de bespreking van de proef van figuur 1 werd er

reeds op gewezen, dat het roomvet bij die proef pas bij 19° C begon te stollen (verhouding tot het uitgesmolten vet als 1 : 6). Het zomervet bleef in den

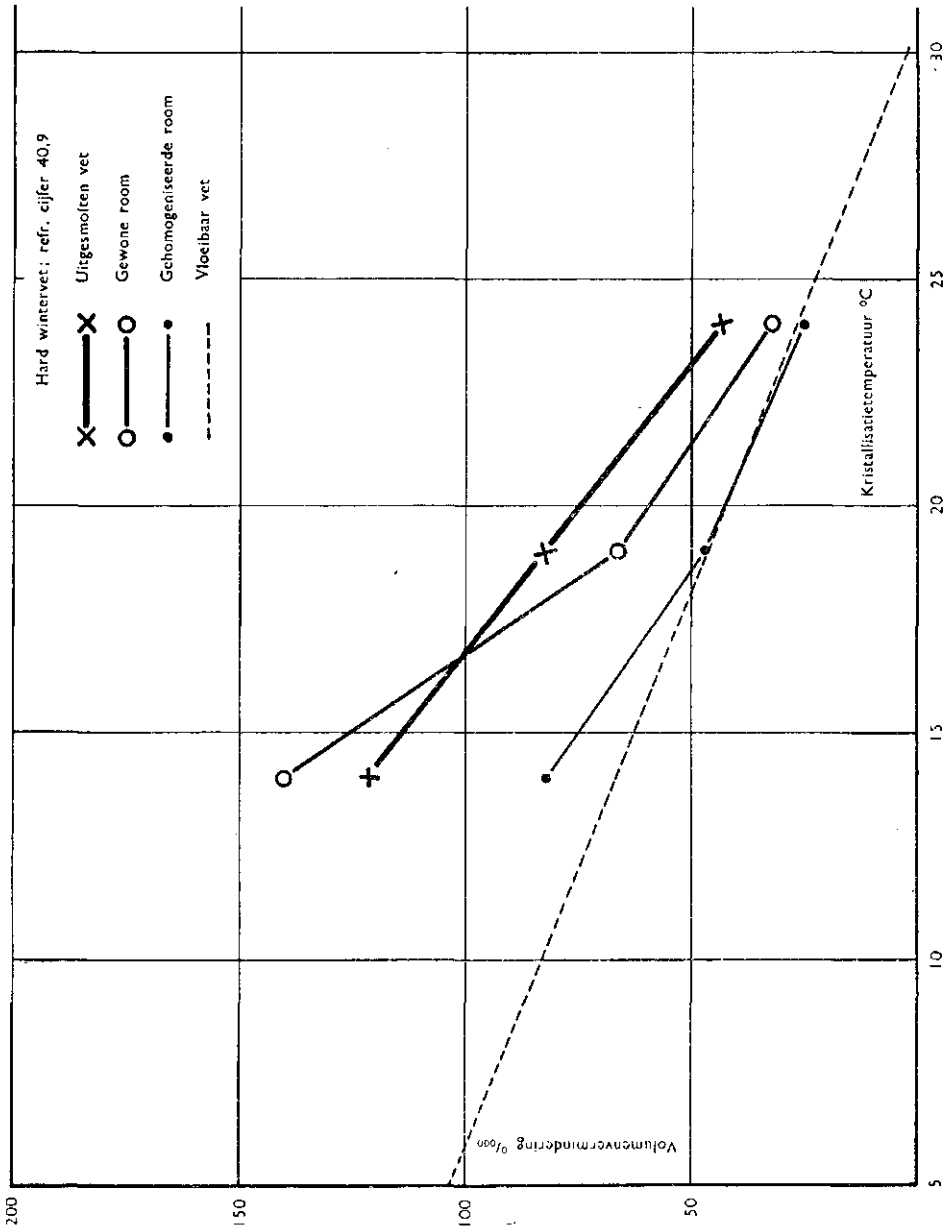


Fig. 2

room bij 19° C nog geheel vloeibaar; bij 14° C stonde ook dat vet ten deele (verhouding tot het uitgesmolten vet als 2 : 3.)



Interessant zijn ook de temperaturen, waarbij er in de verschillende roomsoorten een even groot deel van het vet stolde als in het uitgesmolten vet.

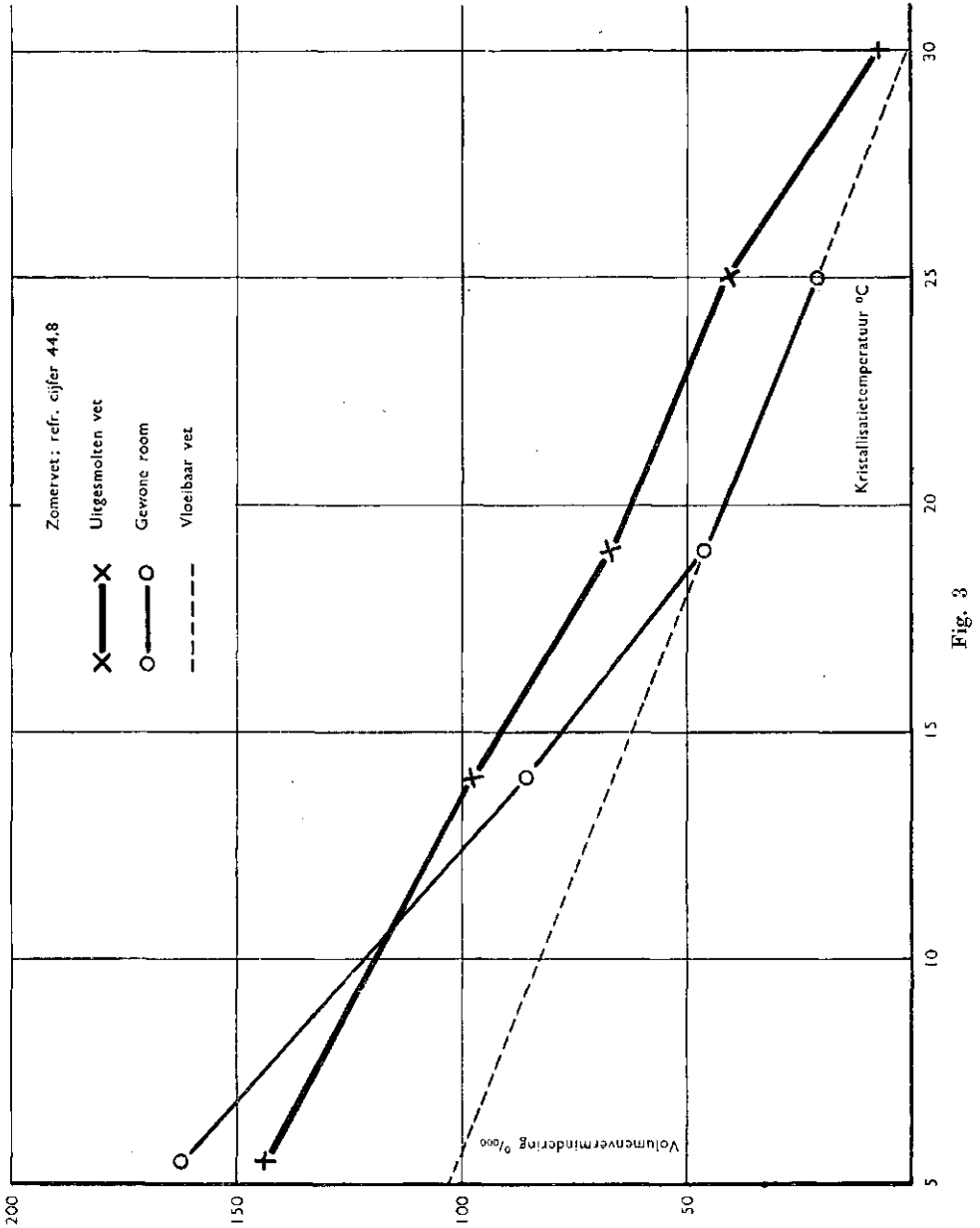


Fig. 3

Voor winterroom lag deze temperatuur bij ongeveer 17° C, voor den room van figuur 1 bij 14° C en voor den zomerroom bij ca. 11° C. Bij temperaturen, die

lager waren dan deze punten, kristalliseerde er in den room een grooter deel van het vet dan in het uitgesmolten vet, waarschijnlijk tengevolge van de trapsgewijze kristallisatie van het laatstgenoemde.

Bij de voorafgaande proeven werd stilzwijgend aangenomen, dat alle vetbolletjes van een roomsoort een gelijke samenstelling hebben. Dit is echter in het algemeen niet het geval. In een volgende mededeeling zal worden aangetoond, dat het verschil in samenstelling, dat tusschen het vet van de afzonderlijke vetbolletjes voorkomt, van belang kan zijn bij de kristallisatie. Het vet van een dispersie met vetbolletjes van gelijke samenstelling zal n.l. in het algemeen bij een lagere temperatuur beginnen te kristalliseeren dan het vet met een gelijke gemiddelde samenstelling van een andere dispersie, waarin de afzonderlijke vetbolletjes niet gelijk zijn, doch in samenstelling verschillen. Het verschil in kristallisatie bij hoogere temperaturen tusschen uitgesmolten vet en roomvet, dat bij de reeds beschreven proeven werd geconstateerd, mag dus niet worden toegeschreven aan de verschillen tusschen de afzonderlijke vetbolletjes. Indien dat wel mogelijk zou zijn, zou het uitgesmolten vet niet bij veel hoogere, maar tegengesteld hieraan, bij lagere temperaturen moeten gaan stollen dan het roomvet.

Teneinde nog een proef te nemen, waarbij de factor van de ongelijke verdeling van het vet over de verschillende vetbolletjes geheel is uitgeschakeld, werd de kristallisatie van een continue massa uitgesmolten botervet vergeleken met de stolling van datzelfde vet in een grof- en in een fijndispersen vorm. De grove dispersie werd verkregen door vet en ondermelk te zamen te homogeniseren bij ca. 65° C en 10—15 atm. De verkregen kunstmelk was microscopisch moeilijk van natuurlijke melk te onderscheiden. De door centrifugeeren uit deze melk verkregen room werd op een vetgehalte van 25 % gebracht, waarna een deel ervan bij ca. 65° C en 250 atm. druk werd gehomogeniseerd. In de aldus verkregen fijne dispersie waren alleen nog maar uiterst kleine vetbolletjes zichtbaar. De kristallisatie van het vet in de twee verkregen roomsoorten en in het uitgesmolten vet werd op dezelfde wijze bestudeerd als waarop dat bij de reeds beschreven proeven geschiedde (tabel 2, linksche helft).

TABEL 2

Kristal- lisatie- temperatuur	% <sub>000</sub> Volumenvmindering bij afkoeling van 30,2° C tot kristallisatietemperatuur			% <sub>000</sub> Volumenvmeerdering bij verwarming van - - - tot 30° C; stolling bij 0° C		
	Vet	Grove dispersie	Fijne dispersie	Vet	Grove dispersie	Fijne dispersie
0,3° C	170	187	192	—	—	—
7,9° C	144	150	120	—	—	—
14,7° C	89	70	62	95	97	94
19,0° C	—	—	—	61	61	60
24,4° C	38	25,5	26,5	35	36	33

De cijfers van deze tabel zijn goed vergelijkbaar met die van de reeds besproken proeven. Het vet van de grove dispersie bleef nog iets langer vloeibaar dan de vroeger onderzochte roomvetten.

Als de bij de hogere temperaturen geconstateerde verschillen in kristallisatie inderdaad een gevolg zijn van een verschil in dispersiegraad, moet deze invloed kunnen worden uitgeschakeld door de roomsoorten gedurende een geruimen tijd bij  $0^{\circ}\text{C}$  te bewaren, vóór dat ze op de betreffende temperaturen worden gebracht. Met het doel dit aan te toonen werden dilatometerson met vet + water en met room gevuld en gedurende een nacht in smeltend ijs geplaatst. Naar aanleiding van de vorige proeven mag worden aangenomen, dat dan het vet van alle bolletjes is gaan kristalliseeren. De koude dilatometerson werden in waterbaden van verschillende temperatuur geplaatst, waarin ze ongeveer een uur bleven staan. Tenslotte werd de uitzetting, veroorzaakt door een verwarming van die temperatuur tot  $30^{\circ}\text{C}$ , bepaald (tabel 2, rechtsche helft). Voor elke temperatuur was deze uitzetting voor de drie vormen van het vet tennaastebij gelijk. Men mag dus aannemen, dat er van het continue vet en van het gedispergeerde vet een even groot deel was gekristalliseerd. De onderkoeling van het roomvet, die uit de cijfers van de linksche helft blijkt, was door de afkoeling tot  $0^{\circ}\text{C}$  dus geheel voorkomen.

Uit de bovenstaande proeven volgt, dat de disperse toestand, waarin het vet in room voorkomt, een duidelijken invloed kan hebben op de kristallisatie van dat vet bij temperaturen, die van belang zijn voor de roomzuring bij de boterbereiding. Tevens volgt er uit, dat de onderkoelingsverschijnselen in hooge mate afhangen van de samenstelling van het vet. Dit is voor de boterbereiding van veel belang. Als men room, zonder hem voor te koelen, dadelijk na het pasteuriseeren bij  $19^{\circ}\text{C}$  te zuren zet, zal er in veel gevallen (o.a. des zomers) weinig of geen vet in den room stollen. Dit zal, zooals we in een vorige mededeeling aantoonde, bij een consequente voortzetting van de warme bereidingsmethode aanleiding geven tot stevige boter met een min of meer „korte” structuur (3). Heeft men echter te doen met zeer hard vet, dan kan er bij  $19^{\circ}\text{C}$  reeds een belangrijk deel van dat vet stollen. Men krijgt daardoor een toestand, die te vergelijken is met de situatie, die men zou krijgen als men den room eerst tot een lage temperatuur zou koelen en dan bij  $19^{\circ}\text{C}$  te zuren zette. De boter, die men uit dergelijken room verkrijgt, zal in het algemeen goed smearbaar zijn, zooals we in de bovengenoemde mededeeling (3) reeds beschreven. Het lijkt niet onwaarschijnlijk, dat de geringe stevigheid, die ADRIANI en TAMMSMA (8) bij hun boter vonden na toepassing van de warme zuringsmethode in den winter, aan een dergelijke stolling van het roomvet bij  $18^{\circ}\text{C}$  moet worden toegeschreven. Deze proeven behoeven dus niet in strijd te zijn met onze proeven met zomerroom (vet met een lager stolpunt), waarbij volgens bijna dezelfde methode juist stevige boter werd verkregen maar ze moeten worden vergeleken met onze proeven over de warme zuring, waarbij een voorkoeling werd toegepast. Deze schijnbare tegenstrijdigheid is moeilijk te verklaren met de theorie van ADRIANI en TAMMSMA, die gebaseerd is op proeven met uitgesmolten vet, want volgens die theorie moet zoowel in zomerroom als in winterroom bij  $19^{\circ}\text{C}$  vet kristalliseeren, zoodat in beide gevallen een minder stevige boter zou moeten worden verkregen. Voor het resultaat van onze proeven en de proeven van vele anderen (b.v. de door KEESTRA en DE BOER beschreven proef (9), waarbij door toepassing van de

warme methode stevige boter werd verkregen, geven de genoemde onderzoekers dan ook geen verklaring.

In een volgende mededeeling zal zooals reeds werd gezegd, worden aangetoond, dat ook het verschil in samenstelling, dat voorkomt tusschen het vet van de afzonderlijke vetbolletjes, van belang kan zijn bij de kristallisatie. De beschouwingen over de kristallisatie van botervet, die berusten op proeven met uitgesmolten vet, mogen dus alleen worden toegepast op een continue vetmassa en niet op het op natuurlijke wijze gedispergeerde botervet, zooals, dat voorkomt in b.v. melk, room, boter. Hiermede verliezen o.a. de theorieën over den invloed van het koelen van room op allerlei processen bij de boterbereiding, die berusten op proeven met uitgesmolten vet, hun basis geheel.

### SAMENVATTING

Uit dilatometerproeven met room, gehomogeniseerden room en uitgesmolten botervet bleek, dat de dispersiegraad een grooten invloed op de kristallisatie van het vet kan hebben. Naarmate het vet fijner was verdeeld, was de kans op onderkoelingsverschijnselen grooter. De onderkoeling was volgens de verwachting het grootst bij temperaturen even beneden het stoptpunt van het uitgesmolten botervet; bij lagere temperaturen daarentegen kristalliseerde het vet van gehomogeniseerden room, alhoewel iets langzamer, in vrij korten tijd bijna even volledig als dat van gewonen room en uitgesmolten vet. Bij zacht vet (zomer) komen de onderkoelingen bij lagere temperaturen voor dan bij hard vet (winter).

Daar het temperatuurgebied, waarin de genoemde onderkoelingen in gewonen room kunnen voorkomen, van veel belang is voor de zuivelindustrie, moet daar met deze onderkoelingen rekening worden gehouden en mag men niet afgaan op proeven met uitgesmolten botervet.

De kristallisatie van het vet in melk en zuivelproducten, waarin het vet in een gedispergeerden vorm voorkomt, moet worden bestudeerd met die producten zelf en niet met uitgesmolten vet.

### ZUSAMMENFASSUNG

Dilatometerexperimente mit Rahm, homogenisiertem Rahm und Butterfett zeigten, dass die Kristallisation des Fettes stark von dem Dispersionsgrade beeinflusst wird. Je kleiner die Fettkügelchen waren, umso grösser war die Möglichkeit für Unterkühlungen. Die Unterkühlung war am grössten bei Temperaturen, die nur wenig unter dem Erstarrungspunkte des Butterfettes liegen. Das Fett von homogenisiertem Rahm kristallisierte bei niedrigen Temperaturen innerhalb kurzer Zeit fast ebenso weit als das Fett von gewöhnlichem Rahm oder ausgeschmolzenem Butterfett. Weiches Fett (Sommer) lässt sich bei niedrigen Temperaturen leichter unterkühlen als hartes Fett (Winter).

Das Temperaturgebiet, worin die genannten Unterkühlungen vorkommen, ist besonders wichtig für die Milchwirtschaft. Man soll da also mit diesen Unterkühlungen Rechnung halten. Die Kristallisation des Fettes in Molkerei-

produkten soll studiert werden an den Produkten selbst und nicht an ausgeschmolzenem Butterfette.

### SUMMARY

Dilatometerexperiments with cream, homogenized cream and butterfat showed that the dispersion has a great influence on the crystallization of butterfat. In proportion to a division of the fat into smaller particles the possibility for supercooling was greater. The supercooling was greatest at temperatures just below the solidifying point of butterfat. At low temperatures the fat of the homogenized cream crystallized in a short time almost as completely as that of ordinary cream and butterfat which was obtained by melting out the butter made from ordinary cream.

Soft fat (summer) can occur in a supercooled state at lower temperatures as hard fat (winter).

The crystallization of the fat in dairyproducts must be studied from these products themselves and not from molten-out butterfat.

The temperatures at which supercooling occurs in ordinary cream are very important in the dairyindustry. Therefore the supercooling phenomena mentioned have to be reckoned with in that industry. It is not allowed to support theories, for instance on the consistency of butter, with experiments with molten-out butterfat.

### LITERATUUR

- (1) W. VAN DAM, *Versl. v. landbk. onderz.*, **16** (1915) 1.
- (2) W. VAN DAM, *Opstellen over moderne zuivelchemie*, 2e druk, 1922, blz. 132.
- (3) H. MULDER, *Versl. v. landbk. onderz.*, **46** (1940) 21.
- (4) H. MULDER, *Versl. v. landbk. onderz.*, **45** (1939) 649.
- (5) H. MULDER, *Versl. v. landbk. onderz.*, **47** (1941) 919.
- (6) G. WODE, *Centr. Anst. för försöksväsendet på jordbruksområdet, Mejeriavd. Nr. 46, Meddelande Nr. 438*.
- (7) W. ADRIANI en A. F. TAMSMA, *Versl. v. landbk. onderz.* **47** (1941) 941.
- (8) W. ADRIANI en A. F. TAMSMA, *Ned. Weekbl. v. Zuivelber. en Handel* (1942) 563.
- (9) F. KEESTRA en W. DE BOER, *Ned. Weekbl. v. Zuivelber. en Handel* (1942) 613.