

Methode ter bepaling van de hoeveelheid gekristalliseerd vet in room

DOOR

DR. W. ADRIANI EN DR. A. F. TAMSMA

Laboratorium der Coöp. fabriek van melkproducten te Bedum

Indertijd heeft de heer MULDER een tweetal artikelen geschreven over de kristallisatie van roomvet (1) (2).

De daarin verkondigde foutieve opvattingen van den heer MULDER werden door ons destijds reeds rechtgezet in een artikel in het Ned. Weekblad voor Zuivelbereiding en handel (3), zoodat wij daarop niet weer behoeven terug te komen, doch den belangstellenden lezer naar dit artikel kunnen verwijzen. Op dezelfde plaats hadden wij echter ook toegezegd een door ons uitgewerkte methode ter bepaling van de hoeveelheid gekristalliseerd vet in room te zullen publiceeren. Door de oorlogsomstandigheden en de daarmee samengaande verscherping van den binnenlandischen toestand is hier tot dusverre niet van gekomen. Nu ons land weder bevrijd is, willen wij echter de gegeven belofte inlossen en deze methode publiceeren.

Over de voorgeschiedenis het volgende. In ons bovengenoemd artikel wezen wij er op, dat de resultaten der vroeger door ons genomen bedrijfsproeven (4) zich zeer bevredigend lieten verklaren aan de hand van de uitkomsten van dilatometrische onderzoekingen die wij verricht hadden aan *uitgesmolten botervet* (4), terwijl anderzijds de resultaten van de bedrijfsproeven meer dan eens in tegenspraak waren met de uitkomsten die het dilatometrisch onderzoek van *room* had opgeleverd en wel in dien zin, dat in het bedrijf veel méér vet uitgekristalliseerd was dan men uit het dilatometrisch onderzoek van *room* had afgeleid. Hieruit viel reeds te vermoeden dat het dilatometrisch onderzoek van *room* meer dan eens onbetrouwbare resultaten levert, in tegenstelling met het dilatometrisch onderzoek van *uitgesmolten botervet* dat goed dupliceerbare en betrouwbare uitkomsten geeft. Op de oorzaken hiervan komen we straks terug, maar in ieder geval bracht dit de wenschelijkheid naar voren om een methode te bezitten, met behulp waarvan de hoeveelheid gekristalliseerd vet in room op *betrouwbare* wijze kan worden bepaald.

Alvorens wij op de foutenbronnen bij het dilatometrisch onderzoek van room nader ingaan, willen wij nog even aandacht wijden aan de door MULDER (1) gepubliceerde cijfers.

MULDER heeft n.l. niet alleen de fout begaan, dat hij de dilatometrische methode bij room als betrouwbaar heeft beschouwd, doch bovendien heeft hij zijn eigen cijfers foutief geïnterpreteerd. Op blz. 503 van de laatstgenoemde publicatie (1) beschrijft hij zijn proeven waarbij hij onderling vergelijkt;

- a. gewone room, bevattende 25 % vet;
- b. gehomogeniseerde room, bevattende 25 % vet;
- c. een mengsel van 25 % uitgesmolten botervet en 75 % water.

Om te beginnen is de uitzetting van het 3de mengsel niet direct vergelijkbaar met de beide andere, omdat 75 % water en 75 % melkplasma niet

hetzelfde is en dit een verschil in uitzetting geeft. Dit verschil is echter gering.

Nu geeft echter de heer MULDER in tabel 1 een aantal cijfers, weer-
gevende de inkrimping (berekend op 10 000 volumeneenheden) bij ver-
schillende temperaturen en na verschillende tijden, waaruit hij de conclusie
trekt, dat in gehomogeniseerden room bij 19°, 16°, 14° en 12° na een $\frac{1}{2}$ uur
nog geen vet was gestold. Deze conclusie is geheel foutief, aangezien uit
zijn eigen cijfers blijkt, dat bij 14° en 12° na $\frac{1}{2}$ uur in den gehomogeni-
seerden room wel degelijk vet was gestold. De redeneering die hij op blz. 504
volgt is aldus: „de inkrimping die behoorde bij een temperatuurverlaging
van 1° C. bedroeg 4,1 volumeneenheden bij 24° C. en dit cijfers is ten
naastebij gelijk aan dat voor den gehomogeniseerden room bij 19°, 16°, 14°
en 12° ($\frac{1}{2}$ uur), dat resp. 4,0, 3,9, 4,1 en 4,2 bedroeg. Dit is er een sterke
aanwijzing voor, dat in al deze gevallen geen vet was gestold”. Het wekt
verwondering dat hier nagelaten wordt, wat toch zeer voor de hand lag, om
de inkrimping, die zou moeten plaats hebben voor het geval *geen* stolling
optrad, eenvoudig te berekenen uit de bekende uitzettingscoëfficiënten van
gesmolten botervet en water resp. ondermelk bij de onderzochte tempera-
turen en deze uitkomsten te vergelijken met de waargenomen inkrimping.
Had de heer MULDER deze eenvoudige berekening uitgevoerd, dan zou hij
direct gezien hebben, dat bij 14° en 12° na $\frac{1}{2}$ uur in den gehomogeni-
seerden room wel *degelijk* vet was gestold.

Wij hebben deze berekening uitgevoerd en geven in onderstaande tabel
het bedrag dat de inkrimping (per 10 000 volumeneenheden) *groter*
was dan zij had moeten zijn indien geen vet was gestold.

Temp.		$\frac{1}{2}$ uur	1 uur	2 uur	5 uur	18 uur	40 uur
0° C	gewone room	86	103	106	—	117	—
	gehomog. room	68	80	86	—	112	—
	uitgesmolten vet	60	87	101	—	103	—
9° C	gewone room	35	54	70	74	79	79
	gehomog. room	—	—	—	46	63	75
	uitgesmolten vet	28	55	68	67	71	71
12° C	gewone room	30	51	62	—	71	—
	gehomog. room	11	13	26	—	35	—
	uitgesmolten vet	13	46	55	—	62	—
14° C	gewone room	16	24	39	58	61	65
	gehomog. room	7	7	3	7	8	8
	uitgesmolten vet	16	30	41	58	62	63
16° C	gewone room	6	15	21	—	34	—
	gehomog. room	0	0	0	—	1	—
	uitgesmolten vet	10	27	32	—	52	—
19° C	gewone room	1	1	3	6	6	7
	gehomog. room	0	2	1	1	1	1
	uitgesmolten vet	19	27	29	31	33	37
24° C	gewone room	0	0	0	1	0	1
	gehomog. room	-1	-1	-1	-1	0	0
	uitgesmolten vet	4	13	15	16	18	19

Het afwijkende cijfer voor gehomogeniseerden room bij 14° C. na 2 uur is kennelijk aan een waarnemingsfout of een drukfout in de oorspronkelijke tabel 1 toe te schrijven; in de daar door MULDER gegeven reeks cijfers 68—68—64—68—69—69 past het getal 64 namelijk niet.

Duidelijk blijkt dat in den gehomogeniseerden room bij 14° en 12° na $\frac{1}{2}$ uur wel degelijk vet is gestold.

We nemen nu echter verder van tabel 1 afscheid, omdat zooals boven reeds opgemerkt de geheele dilatometrische methode bij room te verwerpen is, omdat zij dikwijls te lage waarden oplevert en daarom onbetrouwbaar is.

Wat hiervan de oorzaak is, kunnen we niet met zekerheid zeggen. Vermoedelijk spelen hier echter 2 factoren een rol:

1°. de room kan moeilijk lucht vrij worden gemaakt. Het is in het algemeen noodzakelijk bij dilatometrische metingen de vloeistof vooraf behoorlijk onder vacuum te ontluchten. Dit is ook bij uitgesmolten botervet noodig, want zou men dit nalaten dan zou men afscheiding van luchtbellens kunnen krijgen die de aanwijzingen foutief maken. Immers, wanneer een gedeelte van het vet uitkristalliseert, wordt de luchtconcentratie in het overige vloeibare deel grooter zoodat zich daar luchtbellens kunnen afscheiden. Nu gaat het ontluchten van uitgesmolten botervet echter zeer gemakkelijk. Bij room is dit niet het geval, omdat de in het roomvet opgeloste lucht (wanneer men den room onder vacuum zet) slechts door *diffusie* kan ontsnappen. Hoe snel die diffusie gaat is theoretisch niet te berekenen, omdat de vetbolletjes door een lipoid-achtige laag omhuld zijn en het van de permeabiliteit van dit omhulsel afhangt of de diffusie voldoende snel kan plaats vinden. Blijft er te veel lucht in het roomvet opgelost, dan kan dit tot storingen aanleiding geven. Het schijnt niet geheel onmogelijk dat deze oorzaak kan bijdragen tot de onbetrouwbaarheid der methode.

2°. Men kan experimenteel aantoonen dat botervet het gemakkelijkst kristalliseert aan een grensvlak. Ook in de vetbolletjes van den room zal dus de kristallisatie vermoedelijk beginnen aan het grensvlak. Dit is ook zeer plausibel, want de moleculen zullen in het grensvlak ongetwijfeld georiënteerd zijn en deze oriëntatie werkt de kristallisatie in de hand. Aanvankelijk vormt zich dus aan de oppervlakte van het vetbolletje een huidje van kristallen. Dit vaste huidje heeft een zekere rigiditeit en verzet zich tegen vervorming. Wanneer nu de kristallisatie verder voortgaat, ook in het inwendige van het vetbolletje, zou het bolletje moeten inkrimpen, maar het vaste oppervlaktehuidje verzet zich hiertegen: „het geeft niet mee”. Daardoor moet er dus binnenin het vetbolletje een holte ontstaan. M.a.w. er is wel *inwendige* inkrimping maar deze kan *uitwendig* niet meer aan den meniscus van den dilatometer worden waargenomen.

Hier wreekt zich nu dat het roomvet niet voldoende is ontlucht, want ware dit wel het geval dan zou in die inwendige holte *vacuum* heerschen en misschien zou het drukverschil binnen en buiten het vetbolletje dan groot genoeg zijn om de rigiditeit van het kristalhuidje te overwinnen en dit te doen *barsten*. Maar door de gebrekkige ontluchting zal er geen vacuum zijn in de holte, misschien slechts een weinig verminderde druk en zodoende biedt het kristalhuidje weerstand. Er is dus wel degelijk kristallisatie, maar dilatometrisch neemt men die niet waar. Gaat de kristallisatie

nu *nog* verder voort, dan zal op een gegeven oogenblik de oppervlaktehuid gaan scheuren, waardoor de huid „meegeeft” en de inkrimping ook *uitwendig* aan den meniscus van den dilatometer valt waar te nemen. Dit scheuren van de oppervlaktehuid wordt waarschijnlijk daardoor veroorzaakt dat bij het verder aangroeien van de in de oppervlakte gelegen kristallen deze elkaar gaan hinderen en een druk op elkaar gaan uitoefenen, waardoor spanningen ontstaan, die op een gegeven oogenblik tot een breuk van de schil voeren.

Op deze wijze is het duidelijk, waarom aanvankelijk de kristallisatie niet uitwendig aan den meniscus van den dilatometer zichtbaar is en later wel. Een en ander zou ook de oude waarneming verklaren waarom tot lage temperatuur afgekoelde room onder het microscoop vetdeeltjes te zien geeft die in plaats van den bolvorm willekeurige andere soms grillige vormen vertoonen.

Wij herhalen dat wij niet met zekerheid kunnen zeggen of deze verklaring de juiste is. Maar het feit dat er wel kristallisatie optreedt (zooals wij met onze nieuwe methode hebben aangetoond, waarover straks) terwijl dit dilatometrisch niet of niet in die mate wordt waargenomen, zal toch op deze of een dergelijke manier moeten worden verklaard.

Wij gaan thans over tot de beschrijving van de door ons uitgewerkte methode. De zoo juist beschreven verschijnselen deden het gewenscht schijnen het geheele dilatometrische principe te verlaten en in plaats daarvan gebruik te maken van een thermische methode. Onze methode komt eenvoudig daarop neer dat we bij gedeeltelijk gekristalliseerd roomvet meten hoeveel latente warmte noodig is om het gekristalliseerde roomvet in vloeibaar roomvet over te voeren. Daar bij mengen van 2 vloeibare vetten geen mengwarmte optreedt, is bij een mengsel van vast en vloeibaar vet de oploswarmte gelijk aan de smeltwarmte. De latente warmte, noodig om het gedeeltelijk gekristalliseerde vet in vloeibaar vet over te voeren, is dus een maat voor het percentage gekristalliseerd vet.

Het komt er dus maar op aan hiervoor een geschikten uitvoeringsvorm te vinden die behoorlijk nauwkeurige uitkomsten levert. Wij slaagden hierin door als calorimeter een thermosflesch te nemen en de bepaling als volgt uit te voeren:

In de thermosflesch werd een gewogen hoeveelheid warm water gebracht, waarna de flesch werd afgesloten met een gummistop waarin zich een thermometer bevond, die nauwkeurig kon worden afgelezen (men kon tot op minuut afgelezen. Is de temperatuurdaling behoorlijk constant geworden, dan brengt men snel een hoeveelheid van den te onderzoeken room (waarvan de temperatuur nauwkeurig bekend is) in de thermosflesch, schudt goed door en neemt wederom iedere minuut de temperatuur waar, terwijl regelmatig wordt geschud. Is de temperatuurdaling behoorlijk constant geworden, dan bepaalt men door terugwegen hoeveel room men heeft toegevoegd.

De hoeveelheden en temperaturen moeten zóó gekozen worden, dat de eindtemperatuur van het mengsel boven 40° C. ligt, om zeker te zijn dat al het vet is gesmolten.

Men kan nu beide temperatuur-reeksen extrapoleeren tot het tijdstip waarop de menging heeft plaats gehad en aldus de grootte van het temperatuurverschil vinden dat als gevolg van de menging is opgetreden.

Natuurlijk werd een correctie voor den uitstekenden kwikdraad toegepast. Uit al deze gegevens laat zich op eenvoudige wijze berekenen hoeveel % gekristalliseerd vet de onderzochte room bevatte vóór hij in de thermosflesch werd gebracht, wanneer we ook nog kennen:

- de waterwaarde van den calorimeter,
- de soortelijke warmte van vloeibaar botervet,
- de soortelijke warmte van de ondermelk (behoorende bij den onderzochten room),
- de smeltwarmte van botervet dat geheel vrij is van vloeibare bestanddeelen,
- het vetgehalte van den room.

De waterwaarde van den calorimeter werd bepaald in een proef die geheel analoog geschiedde aan de boven beschrevene met het eenige verschil, dat in plaats van room water werd toegevoegd. De soortelijke warmte van de ondermelk werd op dezelfde wijze bepaald.

Om botervet geheel van vloeibare bestanddeelen te bevrijden werd het ettelijke malen omgekristalliseerd. Na iedere kristallisatie werd het smelt-punt bepaald zoowel van het kristallisaat als van de stof verkregen door indampen van de moederloog. Bij de smeltpuntsbepaling werd zoowel het allereerste begin van sinteren genoteerd als het eindsmeltpunt. Het omkristalliseeren werd voortgezet totdat zelfs bij het residu verkregen door indampen van de moederloog het allereerste begin van sinteren een heel eind boven kamertemperatuur lag. Bij het aldus verkregen gezuiverde botervet begon het sinteren bij 46° C. terwijl het eindsmeltpunt bij 51° C. lag.

Wij gebruikten 2 verschillende thermosflesschen. Voor de eene vonden wij een waterwaarde van 43, voor de andere van 18.

Voor de soortelijke warmte van vloeibaar botervet vonden wij 0.469. De soortelijke warmte van ondermelk kan varieeren omdat ook het gehalte aan droge stof aan schommelingen onderhevig is. Wij vonden soortelijke warmten van 0,958—0,947.

Voor de smeltwarmte van het gezuiverde botervet vonden wij 36,5 bij 17,5° C. (deze waarde is in geringe mate van de temperatuur afhankelijk wegens het verschil in soortelijke warmte tusschen vast en vloeibaar vet).

De absolute middelbare fout van de bepaling van het percentage van het roomvet dat gekristalliseerd was bedroeg ca. 1 %. Men zal deze nauwkeurigheid nog kunnen verhoogen door gebruik te maken van grootere modellen thermosflesch. Voor ons doel was deze nauwkeurigheid voorloopig ruimschoots voldoende.

Een contrôle op de juistheid dezer bepalingsmethode werd uitgevoerd door een room te onderzoeken, waarvan mocht worden aangenomen dat hij *geen* gestold vet bevatte.

De bepaling geschiedde op 2 manieren. Bij de eene werkwijze werd warme room in de thermosflesch gedaan en vervolgens koud water toegevoegd, bij de andere werkwijze werd warm water in de thermosflesch

gedaan en room toegevoegd die van hooge temperatuur snel tot 30° was gekoeld (bij welke temperatuur althans in *korten* tijd nog geen kristallisatie plaats heeft). Bij beide werkwijzen was de eindtemperatuur natuurlijk weer boven 40° C. Onverschillig welke werkwijze werd toegepast, steeds werd het percentage van het roomvet dat gekristalliseerd was, practisch nul bevonden. (In 3 proeven werd resp. gevonden + 0,4 % — 1,1 % en + 0,2 %; het gemiddelde percentage bedroeg dus $- 0,13 \pm 0,58$, derhalve binnen de waarnemingsfout nihil). Hiermede is de betrouwbaarheid der methode dus afdoende bewezen.

We hebben nu van een aantal monsters room met deze methode de hoeveelheid gekristalliseerd vet bepaald. Onze bedoeling met deze bepalingen was tweeledig; wij wilden niet alleen nagaan hoeveel vet in den room bij verschillende temperaturen uitkristalliseerde, maar deze waarde ook vergelijken met de uitkomsten door ons langs dilatometrischen weg verkregen bij het uit dezen room afgescheiden botervet, om op deze wijze na te gaan of de hoeveelheid vet, die bij room en bij uitgesmolten botervet bij verschillende temperaturen uitkristalliseerde, verschillend was. Daartoe was het noodzakelijk dat de uitkomsten der dilatometrische bepalingen aan uitgesmolten botervet op een of andere wijze konden worden herleid tot percentage uitgekristalliseerd vet.

In een vroegere publicatie (4) hebben wij reeds medegedeeld, dat de grootheid daar door ons „Dil” genoemd (een afkorting van „dilatatatie”), ruwweg het percentage vast vet in botervet aangeeft. Deze grootheid Dil. geeft aan hoeveel het volume van het botervet kleiner is dan het zou zijn indien het geheel gesmolten was en wordt uitgedrukt in mm³ per cc (bij 20° C. geheel gesmolten botervet). Wil men nauwkeurig het percentage vast vet vinden, dan moet men de waarde van de grootheid Dil. nog deelen door den factor 1,087 (deze factor is eenigszins van de temperatuur afhankelijk wegens het verschil in uitzettingscoëfficiënt tusschen vast en vloeibaar vet; de hier gegeven waarde geldt voor 20° C.).

Room en het daaruit afgescheiden botervet werden nu op precies dezelfde wijze behandeld, nl. eerst op hooge temperatuur gebracht en daarna snel tot een bepaalde temperatuur afgekoeld en op deze temperatuur bewaard tot den volgende dag. Het uitgesmolten botervet bevond zich hierbij in een dilatometer, zoodat het percentage gekristalliseerd vet dilatometrisch werd bepaald. Wij gebruikten hierbij hetzelfde kleine model dilatometers dat door ons ook bij onze vroegere proefnemingen (4) was gebezigd en dat het groote voordeel heeft dat het botervet zeer snel de temperatuur van het bad aanneemt. De room bevond zich in een kolf, terwijl ter conserveering een geringe hoeveelheid formaline was toegevoegd. In den room werd de hoeveelheid gekristalliseerd vet met behulp van onze boven beschreven methode bepaald. Men moet er op letten dat men den room, alvorens hem in de thermosfles te schenken, goed dooreenmengt, omdat indien of de roomlaag of de onderlaag in overmaat in de thermosfles terecht komt, foutieve waarden uit de proef worden berekend. Enkele malen hebben wij ter controle na afloop van de proef den inhoud van de thermosfles op vetgehalte geanalyseerd. Hierbij bleek dat de kolfinhoud van te voren goed doorgemengd was geweest, bijzondere moeilijkheden doen zich bij

goede uitvoering dus niet voor. Natuurlijk moet men er goed op letten dat alle room werkelijk in de thermosflesch terecht komt; want wanneer door morsen een hoeveelheid tusschen eigenlijke thermosflesch en omhulsel geraakt, rekent men met een grootere hoeveelheid room dan in werkelijkheid meedoet en vindt dus foutieve (te lage) waarden.

Daar volgens MULDER (1) het roomvet minder goed zou kristalliseeren dan het uitgesmolten botervet en het verschil het grootste zou zijn bij temperaturen die slechts even beneden het stolpunt liggen, deden wij onze proeven bij relatief hoge temperaturen.

De eerste reeks proeven werd in de maand Januari genomen en had dus betrekking op winterboter.

Als eerste temperatuur kozen wij $18,3^{\circ}\text{C.}$, daar volgens MULDER (1) bij 19°C. bij hard wintervet reeds een zeer duidelijk verschil zou zijn tusschen de kristallisatie van het roomvet en van het botervet.

Wij vonden nu voor het percentage gekristalliseerd vet in het roomvet als gemiddelde van 3 bepalingen 21,1 % en in het botervet 20,8 %. Beide waarden komen derhalve uitstekend overeen; er is geen sprake van dat onder deze omstandigheden in het roomvet een geringere hoeveelheid uitkristalliseert dan in het botervet. En daar wij er geen oogenblik aan twifelen of de heer MULDER zijn dilatometrische bepalingen correct heeft uitgevoerd, wijst dit dus wederom er op dat de dilatometrische methode bij room dikwijls onbetrouwbare uitkomsten geeft.

Dit werd ook door verdere proeven bevestigd. We zullen hier niet alle resultaten opsommen, maar ons beperken tot 2 temperaturen die nog aanzienlijk hooger waren gelegen, om te zien of de verschillen hier wellicht grooter zijn.

Bij $21,3^{\circ}\text{C.}$ werd na een dag staan voor het roomvet gevonden als gemiddelde van 3 bepalingen 9,0 % uitgekristalliseerd vet, terwijl dilatometrisch bij het uitgesmolten botervet (afkomstig van denzelfden room) onder dezelfde omstandigheden gevonden werd 9,1 % uitgekristalliseerd vet. Ook hier weer een zeer fraaie overeenstemming. Deze room was een andere dan bij de eerstgenoemde proef.

Ten slotte hebben we met weer een anderen room een proef genomen bij $24,8^{\circ}\text{C.}$ We vonden na een dag staan bij het roomvet volgens onze methode als gemiddelde van 3 bepalingen 7,9 % uitgekristalliseerd vet, terwijl dilatometrisch bij het uitgesmolten botervet onder dezelfde omstandigheden gevonden werd 7,8 %. Ook hier weer een zeer fraaie overeenstemming.

Daar dus in al deze gevallen een fraaie overeenstemming wordt verkregen kunnen we wel concludeeren dat onder de omstandigheden dezer proeven in room en in uitgesmolten botervet ongeveer hetzelfde percentage van het vet in den vasten toestand overgaat.

En het is nu ook volkomen duidelijk waarom de uitkomsten onzer vroegere dilatometrische bepalingen aan gesmolten botervet zoo goed overeenstemden met onze bedrijfsproeven (4) en voor de uit deze bedrijfsproeven getrokken conclusies een plausible verklaring konden geven, terwijl de dilatometrische proeven met room daarentegen meer dan eens in strijd schenen met de bedrijfsproeven, in dien zin dat bij de bedrijfsproeven

méer vet was uitgekristalliseerd dan uit de dilatometrische proeven met *room* was af te leiden.

Bij zomerroom waren de resultaten analoog. Wij deden onze proeven in den herfst gedurende de periode van zachte boter. Ook hier weer bleek de dilatometrische bepaling aan *room* onbetrouwbare uitkomsten te geven; immers volgens de dilatometrische bepalingen die MULDER (1) aan zomerroom uitvoerde, zou het roomvet bij 19° C. nog geheel vloeibaar blijven. In tegenstelling daarmee vonden wij met behulp van onze methode, dat het roomvet reeds bij 29,1° C. duidelijk kristalliseert: na een dag werd als gemiddelde van 2 bepalingen gevonden dat 2,7 % van het roomvet gekristalliseerd was. (De parallel-proef met uitgesmolten botervet was in dit geval niet goed vergelijkbaar, omdat het botervet een graad hoger had gestaan, nl. bij 30,2° C.; bij deze temperatuur bleek dilatometrisch na een dag 0,6 % van het vet gekristalliseerd te zijn; in ieder geval is dit van dezelfde orde van grootte en blijkt ook hier weer niets van een belangrijk verschil in kristallisatie tusschen roomvet en het daarbij behorende uitgesmolten botervet onder deze omstandigheden).

Met een anderen room werd een proef uitgevoerd bij 26,1° C. Het percentage van het roomvet dat bij deze temperatuur na een dag uitgekristalliseerd was bedroeg volgens onze methode 6,3 %. (Ook hier was de parallel-proef met uitgesmolten botervet niet goed vergelijkbaar, omdat het botervet bij een hogere temperatuur, nl. 27,2° C., had gestaan; bij deze temperatuur bleek dilatometrisch na een dag 2,4 % van het vet gekristalliseerd te zijn. Ook hier weer zien we dat de kristallisatie in beide gevallen van dezelfde orde van grootte is).

Wij willen hier nog aan toevoegen, dat wij getracht hebben de dilatometrische methode bij room te verbeteren, door bijzondere aandacht te geven aan het ontluchten onder vacuum. Ofschoon wij den indruk kregen dat hierdoor wel een verbetering bereikt wordt, is het resultaat nog steeds zeer onbevredigend. Zoo vonden wij op deze wijze bij een room na een dag staan bij 23,9° C. dilatometrisch dat 3,4 % van het vet gekristalliseerd zou zijn, terwijl een bepaling volgens onze methode uitwees dat in werkelijkheid 6,5 % van het vet was uitgekristalliseerd.

Ten slotte zouden wij nog er op willen wijzen, dat de door ons hierboven beschreven methode in uitvoering zeer eenvoudig is en door een accuraat werkend laborant kan worden uitgevoerd. Bovendien heeft de methode het zeer groote voordeel, dat zij ons in staat stelt in het bedrijf op ieder oogenblik het percentage roomvet te bepalen dat in de zuringstanks uitgekristalliseerd is. Weliswaar behoort men daartoe de soortelijke warmte van de gezuurde ondermelk te kennen; deze verschilt niet veel van de soortelijke warmte van de ongezuurde ondermelk doch dient te worden bepaald.

Interessant is ook om in het bedrijf te bepalen hoeveel procent van het roomvet uitgekristalliseerd is vlak vóór het karnen. In al deze gevallen, dat men op een willekeurig tijdstip in een bedrijfsapparaat wil bepalen hoeveel vet in den room uitgekristalliseerd is, kan men de dilatometrische methode in het geheel niet toepassen en is men op onze methode aangewezen.

Tot dusverre ontbrak juist een goede methode om de hoeveelheid uit-

gekristalliseerd vet in het bedrijf te bepalen. En waar van nu af een exacte en betrouwbare methode voor dit doel tot onze beschikking staat, opent zich een wijd perspectief voor verder onderzoek.

Onze eindconclusie is dus, dat *het dilatometrisch onderzoek van room geheel dient te vervallen.*

De dilatometrische bepalingswijze blijve uitdrukkelijk *beperkt tot het onderzoek van uitgesmolten botervet.*

Voor het onderzoek van room worde uitsluitend de hierboven door ons beschreven methode toegepast.

Ten slotte herhalen wij nog eens, hetgeen wij reeds vroeger (3) (4) schreven, dat wij het theoretisch zeer goed denkbaar achten dat de kristallisatie in roomvet anders verloopt dan in uitgesmolten botervet (al was dit onder de omstandigheden onzer proeven — gedurende een dag bewaren bij relatief hooge temperaturen — niet het geval).

Nu hebben wij in een vroegere publicatie (4) aan de hand van een uitvoerig experimenteel bewijsmateriaal gestaafd, dat de kristallisatie van botervet, reeds in zijn meest eenvoudigen vorm, dus als uitgesmolten botervet, een zeer gecompliceerd verschijnsel is, dat nog bij lange na niet volledig door ons is beschreven, laat staan opgehelderd. We hebben hieruit reeds vroeger de onafwijsbare conclusie getrokken, dat het bij dezen ingewikkelden stand van zaken volkomen hopeloos zou zijn een helder beeld van het fysisch-chemische gedrag van botervet te verkrijgen, indien men niet begon met dit gedrag systematisch in zijn meest eenvoudigen vorm, dus aan uitgesmolten botervet, met uitschakeling van alle mogelijke complicaties die met de disperseering kunnen samenhangen, te onderzoeken.

Daar de door ons aangevangen fysisch-chemische beschrijving van uitgesmolten botervet (4) nog lang niet voltooid is, is het dus ten hoogste gewenscht dat dit onderzoek wordt voorgezet en afgemaakt. De dilatometrische methode is daarvoor aangewezen, omdat zij 1°. veel nauwkeuriger is dan onze nieuwe methode en omdat zij 2°. het groote voordeel heeft dat men met haar van minuut tot minuut ook de geringste veranderingen kan volgen.

Een tweede onderzoek dat in hooge mate gewenscht is, is het onderzoek van de kristallisatie van het roomvet in het bedrijf. Daarvoor is men op onze nieuwe methode aangewezen, die alleen in staat stelt dit op een eenvoudige en toch betrouwbare wijze te onderzoeken.

Beide onderzoekingen, zoowel die welke ten doel heeft om ons theoretisch inzicht te vergrooten, als die welke ons kan leeren wat precies in het bedrijf plaatsgrijpt, kunnen tezamen een exacte basis vormen voor onze kennis op dit gebied en verder nut afwerpen voor onze boterindustrie.

Samenvatting

De dilatometrische methode ter bepaling van de hoeveelheid uitgekristalliseerd vet leidt bij room dikwijls tot foutieve uitkomsten (3.). Wij hebben daarom een nieuwe methode uitgewerkt, volgens welke in room op betrouwbare wijze de hoeveelheid uitgekristalliseerd vet kan worden bepaald.

Met behulp van onze nieuwe methode hebben wij bepaald hoeveel % van het roomvet kristalliseerde, wanneer de room gedurende een dag op

een bepaalde temperatuur werd gehouden. Tevens werd aan het uit denzelfden room afgescheiden botervet bepaald hoeveel % hiervan kristalliseerde wanneer het even lang bij dezelfde temperatuur werd gehouden. In beide gevallen bleek ongeveer evenveel uitgekristalliseerd te zijn. Dit onderzoek had plaats met winterbotervet bij temperaturen van ca. 18 tot 25° C. en met zomerbotervet bij temperaturen van ca. 26 tot 30° C., dus tamelijk dicht onder het stolpunt van het vet.

Onze nieuwe methode heeft het groote voordeel dat zij ook in het bedrijf kan worden toegepast, bv. ter bepaling van het percentage uitgekristalliseerd vet in den room gedurende het verblijf in de zurings-tanks, enz.

Onze eindconclusie luidt:

Het dilatometrisch onderzoek van room dient geheel te vervallen; de dilatometrische bepalingswijze blijve uitdrukkelijk beperkt tot het onderzoek van uitgesmolten botervet; voor het onderzoek van room worde uitsluitend onze nieuwe methode gebruikt.

Summary

The dilatometric method is an excellent one, to determine the quantity of fat crystallizing in molten-out butterfat at different temperatures (4). It is of no use however in the examination of cream, because in this case the method yields unreliable results. (3). Sources of error are discussed.

The authors therefore elaborated a new method, on the thermic principle. By this method the quantity of crystallized fat in cream can be determined; the results are reliable. The authors determined in this way the percentage of crystallized fat in cream which was held at a constant temperature during a day. By way of comparison the butterfat separated from this cream was held at the same temperature during the same period; in this sample the percentage of crystallized fat was determined dilatometrically. It was found that under these conditions nearly the same amount of fat crystallized in the cream and in the separated butterfat. These experiments were made with wintercream, at temperatures from 18°—25° C., and summercream, at temperatures from 26°—30° C., so not far below the solidifying point of butterfat.

These results proved the opposite opinion, held by MULDER (1), to be erroneous. MULDER at the time founded his opinion on his dilatometric measurements with cream, which method as was mentioned above yields faulty results.

The new method of the authors opens a wide perspective, because now for the first time it is possible to determine in the factory the amount of crystallized fat in the cream at any moment during the manufacturing process.

The authors arrive at the following conclusions:

The dilatometric method for cream should be wholly abandoned as giving erroneous results; the dilatometric method should only be used in examining molten-out butterfat; in order to ascertain the quantity of crystallized fat in cream only the new method of the authors should be used.

In a former article (4) the authors studied systematically the crystallization phenomena with molten-out butterfat, which even in this most simple case proved to be extremely complicated. In the same article the authors established some important laws, which enabled them to explain the results of various technical experiments in the factory.

It is desirable that these investigations, for which the dilatometric method is extremely well adapted, are continued in order that the crystallization phenomena in this most simple case become completely known. Only after finishing these investigations one may hope to get a theoretical insight also in the most complicated case of butterfat in dispersed condition such as in cream.

Apart of these purely scientific investigations, it is recommended to study the crystallization of the creamfat in the factory during the manufacturing process, which can now easily be done with the method elaborated by the authors.

Zusammenfassung

Die dilatometrische Untersuchungsmethode, welche sich vorzüglich eignet um in ausgeschmolzenem Butterfett, das auf bestimmten Temperaturen gehalten wurde, die Menge des auskristallisierten Fettes zu bestimmen (4), ist für die gleiche Bestimmung in Rahm nicht geeignet, weil sie in diesem Falle oft falsche Resultate gibt. (3). Mögliche Fehlerquellen werden besprochen.

Die Verfasser haben jetzt eine neue Methode ausgearbeitet, mittels welcher man in vollkommen zuverlässiger Weise und zwar auf thermischem Wege die Bestimmung der Menge des auskristallisierten Fettes in Rahm vornehmen kann. Mit der neuen Methode bestimmten die Verfasser wieviel Prozent Fett auskristallisierte, wenn der Rahm während eines Tages bei einer bestimmten Temperatur aufbewahrt wurde. Zum Vergleich wurde das aus diesem Rahm abgeschiedene Butterfett während derselben Zeit bei derselben Temperatur aufbewahrt und dilatometrisch die Menge des auskristallisierten Fettes bestimmt. Es stellte sich heraus dass unter diesen Umständen in Rahm und in ausgeschmolzenem Butterfett ungefähr die gleiche Menge Fett auskristallisiert war.

Die entgegengesetzte Meinung MULDER'S (1), welche sich stützte auf dilatometrische Bestimmungen an Rahm, eine Methode welche oben als unzuverlässig gekennzeichnet wurde, ist durch diese Versuche der Verfasser gründlich widerlegt. Das Gesagte gilt sowohl für Winterrahm, bei Temperaturen von 18° bis 25° C., wie für Sommerahm, bei Temperaturen von 26° bis 30° C., also nur wenig unter dem Erstarrungspunkte des Fettes.

Die neue Methode der Verfasser öffnet weite Perspektive, weil jetzt zum ersten Male die Möglichkeit gegeben ist auch im Betriebe zu jeder Zeit die Menge des auskristallisierten Fettes in Rahm zu bestimmen, z. B. in den Säuerungs-tanks, un mittelbar vor dem Kirnen, während des Kirnprozesses, u.s.w.

Die Verfasser kommen zu folgenden Schlussfolgerungen:

Man soll auf die dilatometrische Methode zur Untersuchung von Rahm ganz verzichten; die dilatometrischen Bestimmungen soll man beschränken

auf die Untersuchung von ausgeschmolzenem Butterfett; für die Bestimmung der Menge des ausgekristallisierten Fettes in Rahm soll man die neue Methode der Verfasser benutzen.

In einer früheren Abhandlung (4) haben die Verfasser durch ausgedehnte dilatometrische Bestimmungen an ausgeschmolzenem Butterfett die Kristallisationserscheinungen, die sogar in diesem einfachsten Falle durchaus kompliziert sind, ausführlich studiert und einige wichtige Gesetze gefunden, die im Stande waren die Ergebnisse der verschiedensten Betriebsversuche befriedigend zu erklären. Es ist sehr wünschenswert dass diese Untersuchungen, wofür die dilatometrische Methode sich vor allen anderen vorzüglich eignet, fortgesetzt werden damit des physikalisch-chemische Bild in diesem einfachsten Falle vollständig beschrieben wird. Erst nach Beendigung dieser Versuche darf man hoffen auch den kompliziertesten Fall, die Kristallisation des Fettes in dispergiertem Zustande wie im Rahm, theoretisch aufklären zu können.

Neben diesen rein wissenschaftlichen Untersuchungen ist es für die Praxis sehr erwünscht die Kristallisation des Rahmfettes im Betrieb zu studieren, wozu die neue Methode der Verfasser die Möglichkeit öffnet.

Litteratuur

- (1) H. MULDER, Versl. Landbk. Onderz. der R. Landb.Proefst. **48**, 501 (1942).
- (2) H. MULDER, Ned. Weekbl. v. Zuivelber. en handel **48**, 307 (1942).
- (3) W. ADRIANI en A. F. TAMSMA, Ned. Weekbl. v. Zuivelber. en handel **48**, 411 (1943).
- (4) W. ADRIANI en A. F. TAMSMA, Versl. Landb. Ond. R.L.P. **47**, 941 (1941).