

RIJKS LANDBOUWPROEFSTATION TE HOORN.

ONDERZOEKINGEN OVER HET KARNPROCES,

DOOR

W. VAN DAM en B. J. HOLWERDA.

(Ingezonden: 28 April 1934.)

In een vorige verhandeling werd door een onzer een verslag ¹⁾ gegeven van in hoofdzaak technische precisie-proeven over het karnen en kneden. Als voorloopige mededeeling werden daaraan toegevoegd de uitkomsten van enkele experimenten, waartoe de microscopische waarnemingen van KING ²⁾ hadden geleid. Deze vond nl. bij beschouwing van melk, met *opvallend* licht, dat zich slechts enkele vetbolletjes in de oppervlakte vertoonen, en dat deze bij zelfs geringe verwarming een vloeibaar vet doen uittreden, dat zich over de oppervlakte verbreidt en in het beeld paarlmoerachtige vlekjes doet zien. Deze kwalitatieve waarnemingen van KING leidden ons direct tot de gedachte, dat het karnproces beschouwd zou kunnen worden als een zuiver flotatieproces ³⁾, indien gedurende het karnen dit uittreden van vet in den vorm van „boterolie” in zoodanige mate plaats heeft, dat aan de voorwaarden voldaan wordt, welke in het algemeen bij het floteeren te stellen zijn, d.w.z. voor room: het op ruime schaal optreden van het driephasencontact lucht-vet-plasma. Daar verder verschillende bezwaren, die tegen RAHN's theorie van het karnen bestaan, vervallen zouden, indien inderdaad dóór het karnen ontmenging van het melkvet plaats vindt, onderzochten wij destijds de samenstelling van het botervet in vergelijking met die van het karnemelkvet, waarbij deze ontmenging duidelijk tot uiting kwam, en wel dermate, dat met grond het optreden van een grensvlak lucht-vet kon worden aangenomen. Zoo werd bij een drietal proeven voor roombooter gemiddeld een joodadditiegetal 40,4 gevonden, terwijl het karnemelkvet gemiddeld 43,9 leverde. Indien we dus met GUTZEIT ⁴⁾ aannemen, dat de melkvetbolletjes van diverse grootte voor melk van een groot aantal koeien gemiddeld niet in samenstelling ver-

¹⁾ Karn- en kneedproeven, door W. VAN DAM, *Off. Org. van den Alg. Ned. Zuivelbond*, 1932, nos. 42 tot 50.

²⁾ *Milchw. Forsch.*, 12, 500 (1932). Er zij hier gewezen op het feit, dat het uittreden van vloeibaar vet uit de vetbolletjes bij afkoeling van de melk op 10° C. reeds werd aangenomen door QUAGLIARIELLO (*Atti Accad. naz. Lincei*, Serie VI, 7, 75 (1928)). Uit zijn onderzoek, dat bedoeld is, om dit uittreden te bewezen, blijkt o. i. niet voldoende de juistheid dezer veronderstelling.

³⁾ Wij doelen hier natuurlijk op den physischen ondergrond van het floteeren; de vetbolletjes drijven als zoodanig reeds.

⁴⁾ *Landw. Jahrb.*, 24, 539, 1895.

schillen, dan wijzen bovenstaande cijfers op ontmenging van het vet door of gedurende het karnen, tenzij de karnemelkboter „verontreinigd” zou zijn door phospholipoiden, wat echter gebleken is niet het geval te zijn.

We hebben deze proeven in een paar richtingen voortgezet en geven hieronder de tot nu toe verkregen resultaten. Een korte uiteenzetting van KING's onderzoekingen moge voorafgaan.

In de hierboven geciteerde verhandeling van dezen onderzoeker wordt, in verband met de genoemde microscopische waarneming van het uittreden van „boterolie” uit sommige vetbolletjes, ook gewezen op den invloed, dien dit uitgetreden vet moet uitoefenen op de oppervlaktespanning der melk. En KING vermeldt reeds, dat de uitkomsten van MOHR en BROCKMANN ¹⁾, die de oppervlaktespanning van een en dezelfde melk lager vonden naarmate ze méér vet bevatte, wel verklaard kunnen worden door het uittreden van méér „boterolie” bij hooger vetgehalte. MOHR en BROCKMANN, en ook RAHN ²⁾ sloten een zoodanige verklaring begrijpelijkerwijze uit. Ook spreekt KING reeds van de toepassing van zulk microscopisch onderzoek voor de bestudeering van het karnproces, maar blijkbaar heeft hij toen nog niet ingezien, dat het door hem waargenomene het karnproces misschien geheel vergelijkbaar maakt met het floteeren in de ertsindustrie. Eenigen tijd later ³⁾ vermeldt hij echter, dat reeds in 1902 door A. POCKELS ⁴⁾, van wier werk Wo. OSTWALD ⁵⁾ een overzicht gaf, op grond van haar studies over oppervlaktespanningen van solen en oplossingen, een theorie van het karnen gaf, die den zuivel-deskundigen onbekend is gebleven, en als voorlooper van de schuimtheorie is te beschouwen. Als men dan in de verhandeling van mej. POCKELS leest: „Das in der anormalen Oberflächenschicht gelöste Fett und Eiweisz spielt hierbei noch die Rolle eines verbindenden Kittes”, dan blijkt daaruit wel, dat de schrijfster het uittreden van vet, d.w.z. een *regelrecht* contact van vet der bolletjes met de ingekarnde lucht aanneemt, wat juist de voorwaarde voor flotatie is. Haar inzicht herinnert dus levendig aan dit proces, ofschoon het nog bijna niet als zoodanig werd toegepast ⁶⁾. En ofschoon KING bij het weergeven van POCKELS' ideeën nog niet rept van het flotatieproces, blijkt toch duidelijk, dat hij in dezelfde richting de verklaring zocht.

¹⁾ *Milchw. Forschungen*, 10, 72, 1930.

²⁾ RAHN und SHARP, *Physik d. Milchwirtschaft*, 142, 1928.

³⁾ *Milchw. Forschungen*, 14, 114, 1932.

⁴⁾ *Ann. d. Physik.*, 4 F., 8, 854, 1902.

⁵⁾ *Kolloid-Zeitschr.*, 58, 1, 1932.

⁶⁾ Nadat reeds op verschillende soortgelijke bewerkingen van ertsen octrooi verleend was in voorafgaande jaren, werd eerst in 1905 aan de „Minerals Separation Ltd” patent gegeven op de werkwijze, die den grondslag heeft gevormd van de enorme technische ontwikkeling van het flotatieproces.

Behalve de onderzoeken van KING zijn sedert de publicatie van RAHN's schuimtheorie nog een aantal verhandelingen verschenen over het karnen, waarvan we er een paar willen noemen.

MOHR en BROCKMANN¹⁾ onderzochten bij hun metingen van de oppervlaktespanningen der melk ook den invloed van het karnen daarop en een tweede artikel²⁾ was geheel aan het karnproces gewijd. Ze vonden o.a., dat gedurende het karnen de oppervlaktespanning van den room gestadig afneemt, om voor de karnemelk tot een minimum te voeren, en zij verklaren dit door overgang naar deze van de aanvankelijk aan de vetbolletjes geadsorbeerde capillair-actieve stof, die de oppervlaktespanning verlaagt en dus niet gedensatureerd wordt, terwijl in RAHN's theorie juist het omgekeerde essentieel is. Waarom het schuimen van de karnemelk bij de verhoogde concentratie der schuimstof zoo gering is, verklaren de schrijvers echter niet. Het ligt voor de hand ook de vermindering van het schuimend vermogen aan het vet toe te schrijven. Dezelfde onderzoekers publiceerden³⁾ voorts een onderzoek over het schuimprobleem, dat voor het karnen zeker van belang is en waarbij verschillende invloeden werden nagegaan, zooals te voren reeds door SAMMANN en RUCHE⁴⁾ was geschied. De uitkomsten, voor zoover die misschien van betekenis zijn voor ons onderzoek, waren deze, dat het vast zijn der vetbolletjes het schuimen vermindert, zooals vroeger door een onzer werd aangetoond⁵⁾; dat de bevinding van SIEDEL over het niet schuimen van centrifugemelk, indien vóór het centrifugeeren eenigen tijd gekarnd wordt, werd bevestigd; dat met toenemend vetgehalte voor een en dezelfde melk (centrifugemelk + room) de oppervlaktespanning daalt — zooals hierboven reeds vermeld werd — terwijl blijkens de vroeger door een onzer verrichte onderzoeken⁶⁾, het schuimend vermogen dan ook daalt. Voor de verklaring van het waargenomen werd begrijpelijkerwijze in de eerste plaats aan veranderingen van eiwit(ten), eventueel de schuimstof, gedacht, maar men zal na KING's werk ook rekening moeten houden met den invloed van aanwezig vet, dat nog sterker capillair-actief is dan eiwit. Met de rol, die het vet speelt, hangt waarschijnlijk ook samen, dat HEKMA en BROUWER⁷⁾ het Ramsdensche fenomeen⁸⁾ in volle melk veel minder sterk zagen optreden dan in centrifugemelk.

Van belang voor de verklaring van het karnproces zijn ook de proeven

¹⁾ I. c.

²⁾ *Milchw. Forschungen*, 10, 172, 1930.

³⁾ *Milchw. Forschungen*, 11, 48, 1930.

⁴⁾ *Journ. of Dairy Science*, 13, 48, 1930.

⁵⁾ Opstellen over moderne Zuivelchemie, 1922, blz. 206.

⁶⁾ *ibid.* blz. 200.

⁷⁾ *Versl. v. Landb. Ond. der R. L. Proefst.*, 28, 46, 1923.

⁸⁾ *Z. f. Physik. Ch.*, 47, 336, 1904.

van WIESE en PALMER¹⁾ over het karnen van emulsies van botervet in de verschillende emulgeerende stoffen, die in de melk voorkomen, en over de samenstelling van de stoffen, die aan de melkvetbolletjes zijn geadsorbeerd. Emulsies van botervet in karnemelk, in solen van calciumcaseïnaat, van lactalbumine, van globuline, van phospholipoiden en van een gemengd sol van beide laatste stoffen, konden alle door karnen meer of minder goed ge-coaguleerd worden; in quantitatief opzicht waren de resultaten weliswaar lang niet zoo goed als bij het karnen van normalen room, maar er blijkt toch uit, dat *principieel* niet een *bepaalde* schuimstof noodig is voor de vetcoagulatie. Alle proeven met de emulsies hadden dit gemeen met het normale karnproces, dat eerst rijkelijk schuimen optrad, dat dan weer minder werd, evenals bij het bekende proces het geval is, maar toch leidde het verschil in gedrag bij het karnen de schrijvers tot de conclusie, dat niet een der genoemde emulgeerende stoffen het normale verloop van het karnproces veroorzaakt, in welke meening men versterkt wordt door hun bevinding, dat room, die door wasschen practisch geheel van alle plasmabestanddeelen werd bevrijd, toch geheel normaal karnde. Dit feit leidde ook deze onderzoekers tot isoleering en bestudeering van de geadsorbeerde stoffen, die niet weggewasschen konden worden, en die een mengsel bleken te zijn van phospho-lipoiden en eiwit(ten), dat in de melk de rol van stabilisator der emulsie, resp. suspensie zou spelen. Bij het karnen van hun gewasschen room vinden de schrijvers voor een groot gedeelte overgang van deze membraamstof in de karnemelk zonder coagulatie ervan.

Ze sluiten zich in dit opzicht bij MOHR en BROCKMANN aan; RAHN's opvatting, ook van de structuur der boter, kan volgens hen niet juist zijn.

De bij het hier volgende onderzoek toegepaste techniek vermelden we met een enkel woord in de verschillende hoofdstukjes. Hier moge alleen worden aangegeven, hoe door middel van een semi-micromethode het joodadditiegetal van botervet werd bepaald.

Op micro-balans afwegen 35 à 40 mg vet, in kolfjes van ± 30 cc inhoud. Oplossen in 1,5 cc CCl_4 en uit pipetje met wijde uitvloeioopening $\pm 2,5$ cc vloeistof WIJS toevoegen. Gewicht hiervan op niet-gevoelige balans (0,5 à 1 mg) bepalen. Bij $\frac{1}{2}$ à $\frac{3}{4}$ uur laten staan vindt men dezelfde uitkomsten als met de macro-methode WIJS. Voor terugtitreeren toevoegen 1 à 1,5 cc norm K I opl. en ± 3 cc water. De hoofdmassa van het jodium titreeren met 0,1 norm thiosulfaat (micro-buret $\frac{1}{100}$ cc) en aftitreeren met 0,01 norm. thiosulfaat volgens WINKLER²⁾ (d. w. z. met 1 % amylalcohol geconserveerd). Deze verdunde oplossing is behoorlijk houdbaar (in een maand daling van 0,01124 tot 0,01122 norm.). Het stellen der sterke oplossing (0,1 n.) geschiedde door rechtstreeks afwegen op de micro-

¹⁾ *Journ. of Dairy Science*, XV, 371, 1932; XVI, 41, 1933.

²⁾ L. W. WINKLER, *Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das Laboratorium*, 1931, blz. 59.

balans; voor de verdunde oplossing (0,01 n.) werd 1,2 g van een 0,06 n. KIO_3 opl. afgewogen¹⁾. Op deze wijze uitgevoerd gaven dublobepalingen hoogstens 0,2 eenheid verschil en ze klopten goed met de uitkomsten der macro-bepalingen.

I. INVLOED VAN LAAG AFKOELEN VAN DEN ROOM OP DE MATE VAN ONTMENGING VAN HET VET.

De hierop betrekking hebbende proeven werden op de volgende wijze uitgevoerd. Van een hoeveelheid room werd de eene helft zeer laag afgekoeld, tot gemiddeld $2,5^\circ \text{C.}$, en gedurende ± 21 uren bij die lage temperatuur gehouden, de andere helft tot gemiddeld $11,2^\circ \text{C.}$ en dadelijk gezuurd en den volgenden dag gekarnd. De eerste room, die eerst na 21 uren werd gezuurd, was dus een dag later karnrijp. Het karnen geschiedde bij de meeste proeven in de boterfabriek, bij een deel ervan gelijktijdig in het laboratorium. Het vet der beide boters werd op de gewone wijze verkregen door smelten en filtreeren tot volkomen heldere vloeistoffen; ter verkrijging van het karnemelkvet werden twee methoden gevolgd.

Soms werd de verse karnemelk met natronloog geneutraliseerd, snel tot $\pm 40^\circ$ verwarmd en door een Laval-centrifuge gevoerd, waarbij de room werd opgevangen en gedurende enkele uren in smeltend ijs geplaatst²⁾. Daarna werd de temperatuur voorzichtig verhoogd en, als de room karnrijp was, gekarnd.

Toen we in staat waren het joodadditiegetal met de boven aangegeven kleine hoeveelheden vet te bepalen, werd het karnemelkvet meestal volgens Gottlieb-Röse geëxtraheerd,³⁾ de alcohol-aether-oplossing gedurende een etmaal op silica-gel gedroogd en na filtratie bij luchtverduunning ingedampt en gedurende een uur, bij de eerste proeven door lucht, later door een drogen koolzuurstroom in vacuo (± 4 mm) gedroogd. De vraag of door deze bewerkingen het vet ook veranderd wordt, vindt hare beantwoording in de cijfers van tabel I, die de refractie (in schaaldeelen van den boterrefractometer) en het joodadditiegetal geven van het door karnen en uitsmelten verkregen botervet, naast dezelfde grootheden voor het volgens GOTTIEB-RÖSE uit den room geëxtraheerde vet. De onder de streep aangebrachte

¹⁾ Voor bijzonderheden omtrent het stellen van thio-oplossingen met jodaat, zie KOLTHOFF, *Chem. Weekbl.* XVII. 82. (1920).

²⁾ Aanvankelijk hebben we, ter verkrijging van een vlotter verloop van het karnen, dezen room nog „gewassen” met de centrifugemelk, die bij de oorspronkelijke roomberoeiding was verkregen. Later bleek dit een overbodige voorzorg te zijn. Na goede afkoeling van den karnemelkroom werd meestal binnen niet te langen tijd boter verkregen.

³⁾ De karnemelk werd niet als zoodanig geëxtraheerd. Om voor het weinige vet niet te veel extractievloeistoffen te moeten gebruiken, werd de karnemelk eerst met alealische natriumcitraatoplossing geneutraliseerd, gecentrifugeerd in een laboratoriumcentrifuge en de room afgeschept en volgens GOTTIEB-RÖSE behandeld. Zooals later blijken zal was deze room bijna vrij van lipoiden.

cijfers hebben betrekking op een aantal boters uit verschillende streken van Friesland, waarvan het vet zoowel direct als na een behandeling, overeenkomende met bovengenoemde extratiemethode, op breking, en in een paar gevallen ook op joodadditievermogen, werd onderzocht.

TABEL I.

Botervet.	Roomvet.	Botervet.	Roomvet.
Refractie.		Joodadditiegetal.	
45,2	45,5	44,3	43,7
45,3	45,4	45,5	44,8
45,0	45,1	43,5	43,1
43,1	43,2	36,5	36,4
45,0	45,1	43,0	42,9
45,1	45,2	43,8	44,0
45,0	45,0	43,5	43,6
45,2	45,4 ¹⁾	44,5	44,3 ¹⁾
43,0	43,2	38,0	37,8
43,3	43,5	38,5	38,4
43,0	42,9	—	—
42,7	42,7	—	—
41,6	41,7	—	—
42,2	42,2	—	—
42,2	42,3	—	—
42,2	42,3	—	—
43,1	43,2	—	—
43,0	43,0	—	—
42,8	42,9	—	—
42,7	42,8	—	—
43,8	43,9	—	—
42,9	42,9	—	—
42,6	42,7	—	—
42,9	42,8	—	—
42,2	42,3	—	—

De tabel leert, dat, voor zoover de joodadditiegetallen betreft, een weliswaar niet algeheele overeenstemming binnen de onvermijdelijke analysefouten bestaat, maar zooals hieronder nog nader blijken zal, zijn de bij de proeven over het karnen gevonden verschillen zóóveel grooter, dat ondanks

¹⁾ Rook nog iets naar petroleumaether.

de mindere nauwkeurigheid der methode van vetafscheiding, de uitkomsten positieve conclusies toelaten. Opgemerkt zij nog, dat de eerste waarde voor het joodgetal van het botervet in tabel I ontstaan is uit duplobepalingen, die een halve eenheid verschilden; door gebrek aan materiaal kon geen herhaling uitgevoerd worden. Voor de andere cijfers klopten de duplo's veel beter, zoodat het eerste cijfer wel als het minst nauwkeurige te beschouwen is.

De cijfers voor de refractie toonen een duidelijke neiging om tengevolge van de behandeling 0,1 hooger te worden. Voor de cijfers boven de streep, die betrekking hebben op roomvet en daaruit bereide boter, zou te verwachten zijn, dat de eerste iets hooger uitvallen, omdat bij het karnen vet van hoogere refractie uit de vetbolletjes in de karnemelk overgaat, zoodat het vet van de boter een lagere refractie moet vertoonen dan het roomvet. Het hierdoor optredend verschil is echter te klein om dat met den boterrefractometer te kunnen aantonen.

Uit de cijfers voor de wel en niet met ammoniak, alcohol, aether en petroleumaether behandelde boters blijkt echter duidelijk, dat de iets hoogere refractie door de bewerking ontstaat; groot is het verschil echter niet. Wij komen nog terug op het soms optreden van groote refractie-verschillen, die door ons aanvankelijk niet verklaard konden worden.

In tabel II geven we de uitkomst van één der proeven over den invloed van het langdurig laag afkoelen op de mate van ontmenging van het melkvet gedurende het karnen, in vergelijking met die voor niet laag afgekoeld vet. Het experiment werd in de proefboterfabriek uitgevoerd ¹⁾.

TABEL II.

Datum.	Room afge- koeld tot:	Boter.		Karnemelk- boter.		Δ Re- fractie	Δ Jood- getal	Karnemelk- room.		% vet in de karne- melk.
		Re- fractie	Jood- getal	Re- fractie	Jood- getal			Re- fractie	Jood- getal	
15/16 Mrt. '33	0-3°	43,0	36,5	43,7	42,0	0,7	5,5	43,9	42,0	0,42
	12,2	43,0	36,1	43,8	41,9	0,8	5,8	43,6	41,5	0,45

Uit dit tabelletje blijkt dus weer in de eerste plaats, dat bij beide bewerkingen refractie en joodgetal resp. $\pm 0,7$ en $\pm 5,5$ hooger uitvielen voor de karnemelkboter. Een verschil in de mate der ontmenging bleek hier niet te bestaan.

¹⁾ Hierbij zijn, behalve de afkoeling, de technische details weggelaten. Meestal werd room verwerkt met niet minder dan 15 % en niet meer dan 20 % vet.

Op deze wijze werd nu een zestal proeven in de fabriek uitgevoerd, waarvan 2 in October, één in December en Maart en 2 in de maand Mei, zoodat met hard en week vet werd gewerkt. De proef in Maart en de beide Mei-proeven werden gelijktijdig ook in de laboratoriumkarntjes uitgevoerd. In tabel 3 zijn de gemiddelde uitkomsten opgegeven. De tusschen haakjes geplaatste cijfers achter de gemiddelden der verschillen (Δ) geven de grootste en kleinste verschillen aan, die bij de proeven gevonden werden.

TABEL III.

Koel- temperatuur.	Fabriek (6 proeven).		Laboratorium (3 proeven).	
	2,5°	11,2°	2,1°	10,5°
<i>Refractie :</i>	Δ	Δ	Δ	Δ
boter	44,3 (0,8)	44,3 (0,8)	44,4 (0,4)	44,4 (0,6)
	0,4	0,4	0,3	0,25
karnemelkboter	44,7 (0,2)	44,7 (0,2)	44,7 (0,1)	44,65 (0,1)
<i>Joodgetal :</i>				
boter	41,5 (2,0)	41,3 (1,7)	42,0 (1,5)	41,9 (2,1)
	3,7	3,7	1,2	1,3
karnemelkboter	45,2 (5,5)	45,0 (5,8)	43,2 (0,8)	43,2 (0,9)
% vet in de karnemelk	0,48	0,60	0,33 (0,50) ¹⁾	0,40 (0,57) ¹⁾

Hieruit blijkt dus, dat bij alle proeven het vroeger gevonden verschil voor refractie en joodgetal der beide boters weer in dezelfde richting optrad en dat het meer of minder diep afkoelen van den room op de mate van ontmenging geen of weinig invloed uitoefent. En hoewel het aantal laboratoriumproeven niet voldoende is, schijnt toch uit de cijfers te volgen, dat de mate van ontmenging van het vet wel afhangt van de manier, waarop de room gekarnd wordt.

Voor boter, met een karnkneder bereid aan de coöperatieve zuivelfabriek te Opmeer, en de daarbij behorende karnemelkboter vonden we (Aug. '33) voor de refractie een verschil van 0,4 schaaldeel, voor de joodadditie van 2,3. Verder kan nog opgemerkt worden, dat ook voor zoeten room zulke verschillen gevonden werden. Met zoeten room uit de omgeving van Wageningen vond VAN DER BURG ²⁾ een verschil in joodgetal van ± 6 .

¹⁾ De tusschen haakjes geplaatste cijfers werden voor dezelfde drie proeven in de fabriek gevonden.

²⁾ Persoonlijke mededeeling.

II. INVLOED VAN DE KARNTEMPERATUUR OP DE ONTMENGING VAN HET ROOMVET.

Op dezelfde wijze als onder I beschreven werd nagegaan, of verhooging der karntemperatuur het verschil in samenstelling van het botervet en het karnemelkvet doet veranderen. De room werd steeds tot een paar graden boven 0° afgekoeld, echter niet gedurende 24 uren bij lage temperatuur bewaard; in een paar uren liep de temperatuur enkele graden op en de zuring werd zóó geregeld, dat den volgenden morgen de room karnrijp was. De helft, die bij de hoogere temperatuur werd gekarnd, werd in sommige gevallen voorzichtig opgewarmd, dus ervoor zorg dragende, dat het verwarmingsbad niet van beteekenis warmer was dan de karntemperatuur, in andere gevallen ging ze direct, bij de zuringstemperatuur, in de karn, die echter omstroomd werd door water van den juiste warmtegraad. In deze gevallen begon dus het karnen bij de lagere temperatuur, die echter in eenige minuten opliep tot de hoogere. We geven weer alleen de gevonden gemiddelden. De proeven werden genomen in September, October, Januari, Februari (2 maal) en Mei. Ook weder drie maal werd in de proefkarntjes in het laboratorium gewerkt.

TABEL IV.

Karn- temperatuur.	Fabriek (6 proeven).		Laboratorium (3 proeven).	
	13,3°	17,6°	13,2°	17,4°
<i>Refractie :</i>	Δ	Δ	Δ	Δ
boter	44,1	44,1	43,7	43,6
	0,5	0,25	0,3	0,3
karnemelkboter	44,6	44,35	44,0	43,9
<i>Joodgetal :</i>				
boter	40,0	40,2	38,9	39,2
	4,9	2,0	1,6	0,2
karnemelkboter	44,9	42,2	40,5	39,4
% vet in de karne- melk	0,53	0,62	0,32 (0,49) ¹⁾	0,51 (0,58) ¹⁾

De karntemperatuur bleek dus een duidelijken invloed uit te oefenen; bij de fabrieksproeven daalde door de verhooging der karntemperatuur het brekingsverschil van 0,5 tot 0,25 en het joodgetal-verschil van de hooge

¹⁾ De tusschen haakjes geplaatste cijfers werden voor dezelfde drie proeven in de fabriek gevonden.

gemiddelde waarde 4,9 tot 2,0. Bij de laboratoriumproeven vielen de verschillen weer kleiner uit, maar de daling door temperatuurstijging is, althans van het joodgetal, nog duidelijk. Bij de hooge karntemperatuur van $17,4^{\circ}$ is het zelfs twijfelachtig of er nog verschil bestond voor de boter en de karnemelkboter.

III. WELK DEEL VAN HET KARNEMELKBOTERVET BESTAAT UIT VET, DAT BIJ HET KARNEN VAN DEN ROOM UIT DE VETBOLLETJES IS GETREDEN EN IN DE KARNEMELK IS OVERGEGAAN?

Wanneer we aannemen, dat het karnemelkbotervet, resp. karnemelkroomvet, zooals het blijkens I en II geanalyseerd werd, alleen bestaat uit oorspronkelijk in den room aanwezige vetbolletjes (die aan vereeniging met de botermassa zijn ontsnapt en dus in de karnemelk bleven) en uit „boterolie”, die gedurende het karnen uit de vetbolletjes trad, dan zouden we uit het gevonden joodadditiegetal van de karnemelkboter of het karnemelkroomvet kunnen berekenen, hoeveel van beide bestanddeelen in deze boter aanwezig is, indien het joodgetal van de „boterolie” ons bekend was; het joodadditievermogen van de bedoelde, aan de botervorming in den oorspronkelijken melkroom ontsnapte, vetbolletjes kan namelijk gelijk gesteld worden aan dat van het roombotervet, althans als de samenstelling van groote en kleine bolletjes niet verschilt, zooals GUTZEIT vond. Om nu het joodadditievermogen van de uitgetreden „boterolie” te leeren kennen, redeneerden we als volgt.

Voeren we onze karnproeven uit met room, die gedurende minstens 24 uren meer dan 10° C. lager is afgekoeld dan de karntemperatuur, dan is bij dezen laatsten warmtegraad het vet wel in evenwicht. Om nu ditzelfde evenwicht tusschen vaste en vloeibare phase in een grootere vetmassa te verkrijgen bij de karntemperatuur, regelden we de kristallisatie van het gesmolten en gefiltreerde botervet zóó, door bij hoogere temperatuur te beginnen en die na affiltreeren van het vaste deel te verlagen tot de karntemperatuur, dat bij deze laatste zóóveel vloeibare phase overbleef, dat filtratie door papier bij dezelfde temperatuur nog mogelijk was. Een groot bezwaar bleek hierbij te zijn, dat bij temperaturen van $\pm 13^{\circ}$ C., de instelling van het evenwicht zéér lang kan duren. In een paar gevallen zijn we ongetwijfeld zeer na tot den evenwichtstoestand genaderd, zoodat we de toen verkregen cijfers konden gebruiken. Het spreekt echter vanzelf, dat een nauwkeurige beantwoording der gestelde vraag langs dezen weg niet mogelijk is. De bepaling der vetkenmerken is te weinig scherp; het evenwicht is niet of uiterst moeilijk te bereiken en we hebben ten slotte niet de volle zekerheid, dat de onderbroken kristallisatie der vetmassa tot hetzelfde evenwicht voert als in de vetbolletjes, die diep worden afgekoeld en daarna weer verwarmd, waar het evenwicht

dus van den anderen kant wordt bereikt. Volgens Prof. SCHREINEMAKERS, dien ik hierover raadpleegde, is het wel waarschijnlijk, maar niet zeker, dat men tot denzelfden toestand komt.

Ondanks deze onzekerheid hebben wij getracht een paar boterolies in evenwicht te krijgen met de vaste phase bij de karntemperatuur om bij *grove benadering* de gestelde vraag te kunnen beantwoorden.

Eén proef werd uitgevoerd in Mei, waarbij gekarnd werd bij 13° C. en bij 16,5° C.; ze behoort bij de proeven van tabel IV (bladz. 183).

Het bij 16,5° C. uitgekarnde, gesmolten en gefiltreerde botervet werd gedurende 24 uren bij $\pm 21,5^\circ$ C. geplaatst. Na filtratie werd een vloeibaar gedeelte bij 16,5°, de andere vloeibare portie bij 13° geplaatst. Na verschillende tijden werd een weinig olie bij dezelfde temperaturen van het kristallisaat afgefiltreerd en onderzocht op lichtbrekend vermogen en joodadditie.

	Refractie.	Joodgetal.
<i>Bij 16,5° C.:</i>		
na 3 weken	—	48,9
„ 5 „	45,2	49,2
„ 7 „	45,2	49,1
<i>Bij 13° C.:</i>		
na 3 weken	—	50,7
„ 5 „	45,7	51,6
„ 7½ week	45,7	51,4

Nemen we aan, dat de olie, die bij de karntemperaturen 16,5° C. en 13° C. in evenwicht was met de vaste phase, een joodgetal had van resp. 49,1 en 51,4, terwijl we voor het botervet vonden: 43,8 en 43,7 ¹⁾ en voor het karnemelkroomvet 45,8 en 47,8 bij dezelfde temperaturen 16,5 en 13,0° C., dan zou volgens berekening het karnemelkroomvet, bij 16,5° gewonnen, voor 38 % uit boterolie en voor 62 % uit oorspronkelijk roomvet bestaan. Voor het bij 13° verkregen karnemelkroomvet zouden de cijfers respectievelijk 53 % en 47 % bedragen.

Een andere proef, in Maart uitgevoerd, gaf het volgende resultaat.

Het uitgesmolten botervet stond eerst tweemaal 24 uren bij 18 à 20° C. Het filtraat werd bij $\pm 15^\circ$ geplaatst en weer gefiltreerd, om daarna de vloe-

¹⁾ Eigenlijk had het roomvet geanalyseerd moeten zijn, waarvan het joodgetal iets hooger moet zijn dan dat van het botervet. Het verschil is echter zóó gering, dat we slechts een onbeduidende fout maken door het cijfer van het botervet te gebruiken.

stof 4 dagen bij $\pm 11^{\circ}$ C. te houden, dus lager dan de karntemperatuur, die 14° was. Zonder voorafgaand filteren werd nu de massa in een thermostaat van 14° C. overgebracht, tot ze zoo ver mogelijk den evenwichtstoestand genaderd was. Nu en dan werd een weinig olie voor onderzoek bij 14° C. afgefiltreerd.

	Refractie.	Joodgetal.
Na 4 dagen	44,0	44,5
„ 18 „	44,1	44,2
„ 32 „	44,1	45,2 ¹⁾
„ 40 „	44,1	45,6

Nemen we weer aan, dat evenwicht bereikt was toen het joodgetal 45,6 was geworden, dan vinden we bij de waargenomen waarde 36,5 voor het botervet en 42,0 voor het karnemelkroomvet, dat 60 % van dit laatste zou moeten bestaan uit de uitgetreden boterolie en 40 % uit oorspronkelijk, onveranderd vet.

Bij nog een derde proef (Februari) vonden we, dat 48 % van het karnemelkroomvet uit boterolie zou moeten bestaan, die bij het karnen uit de bolletjes in het grensvlak plasma-lucht is getreden.

In de hier medegedeelde cijfers kunnen wel fouten zitten, die, absoluut, meer dan 10 % bedragen, maar indien werkelijk dezelfde evenwichtstoestand was bereikt in de vetmassa als in de vetbolletjes van den afgekoelden room, dan is het eenigszins waarschijnlijk, dat toch minstens een derde deel van het karnemelkbotervet niet van dezelfde samenstelling was als het oorspronkelijke roomvet. We hebben nl. nog aangenomen, dat het karnemelkbotervet zou zijn samengesteld alléén uit boterolie en oorspronkelijk roomvet, maar het is mogelijk, en zelfs waarschijnlijk, dat er ook een weinig vet in voorkomt met een laag joodgetal: vetbolletjes, die boterolie verloren hebben.

Konden we daarmede quantitatief rekening houden, dan zouden bovenstaande cijfers voor het percentage boterolie in het karnemelkroomvet nog iets hooger zijn uitgevallen.

In elk geval blijkt uit het voorgaande wel, dat men door telling van de vetbolletjes in room en in daaruit ontstane karnemelk geen conclusies kan trekken omtrent den overgang van deeltjes van de verschillende grootteklassen uit den room in de boter. De vetdeeltjes in de karnemelk komen voor een groot deel als zoodanig niet in den room voor.

¹⁾ Het vet had een eenigszins „weë” lucht gekregen, die aanvankelijk niet was waargenomen.

We komen op de karnemelk en het karnemelkvet nog terug onder V en dan zal nader blijken, waarom men het vet van karnemelk*boter* en van karnemelk*room*, waarvan hierboven steeds sprake was, niet mag vereenzelvigen met karnemelkvet. Dat het vet der eerste beide nagenoeg gelijk van samenstelling is blijkt hieruit, dat voor 18 bereidingen gemiddeld gevonden werd:

	Karnemelk- botervet.	Karnemelk- roomvet.
Refractie	44,8	45,0
Joodgetal.	44,9	44,8

Het verschil in refractie van 0,2 schaaldeel wordt onder V nog nader verklaard.

IV. IS ER VERSCHIL IN SAMENSTELLING VAN HET VET VAN KLEINE- EN VAN GROOTE VETBOLLETJES IN DE MELK VAN EEN GROOT AANTAL KOEIEN OF IN DIE VAN EEN INDIVIDU?

Voor de beoordeeling van de onder I en II gevonden verschillen in samenstelling van het roomvet en het karnemelkvet moet vaststaan, dat er in dit opzicht geen verschil van beteekenis bestaat voor de kleine en groote bolletjes, want de karnemelk bevat overwegend kleine vetbolletjes. Bleken deze een belangrijk hogere breking en joodgetal te vertoonen, dan zouden onze cijfers niet behoeven te wijzen op een ontmenging in de afzonderlijke vetbolletjes; ze zouden door een mechanische scheiding (door het karnen) der kleine bolletjes van de groote verklaard kunnen worden. Door een zeer zorgvuldige studie toonde GUTZEIT ¹⁾ aan, dat er geen verschil in dit opzicht schijnt te bestaan. En hoewel zijn onderzoek hierover naar onze meening het eenige juist uitgevoerde is, in dien zin, dat voor de verzameling van het vet der groote, zoowel als dat der kleine bolletjes, geen extractiemiddelen werden gebruikt — GUTZEIT karnde het uit — hebben we toch eenige extracties uitgevoerd, om te zien, of we sterk afwijkende uitkomsten kregen, zooals sommige schrijvers aangeven. Zoo vindt men in het geciteerde artikel van GUTZEIT reeds cijfers aangehaald van SCHRÖDER (Milchzeitung n°. 28 van 1872), die voor het vet van room, na lang en kort oproomen verkregen, en voor dat van „blauwe melk” vond resp. 0,90, 0,92 en 0,94 voor het soortelijk gewicht en 33°, 33° en 42° voor het smeltpunt, cijfers, die we bijna precies gelijk vinden bij proeven van MOHR en MOOS ²⁾. De laatsten extraheerden het vet echter met

¹⁾ l. c.

²⁾ *Hild. Molk.-Zeitung*, 46, 1891 (1932).

een alcohol-aethermengsel, waarin ook de phosphatiden oplossen, zoodat ze waarschijnlijk geen zuiver vet hebben afgescheiden, wat ook bij ons het geval was, echter in veel mindere mate.

Proef 1. (Maart 1933).

De gemengde melk van de proefzuivelboerderij werd zoo scherp mogelijk gecentrifugeerd: vetgehalte 0,05 %.

200 cc der verkregen centrifugemelk werden gecentrifugeerd in een laboratoriumcentrifuge ($\varnothing$ 19 cm, $\pm$ 16000 omwentelingen p/m.). De vloeistof onder het vetlaagje vertoont dan noch microscopisch, noch volgens GERBER eenig vet. De vetlaagjes werden met een lepeltje afgeschept en volgens GOTTLEB-RÖSE, en verder als boven aangegeven, behandeld, waarbij dus silicagel als droogmiddel werd gebruikt. Gevonden werd:

	Refractie.	Δ	Joodgetal.	Δ
Roomvet (grootte bolletjes) . .	43,2	0,7	37,2	1,0
Centrifugemelkvet (kleine bolletjes)	43,9		38,2	

Het roomvet bleek duidelijk minder geel te zijn dan het centrifugemelkvet.

Proef 2. (Maart 1933). Methode GUTZEIT, eenigszins gewijzigd.

Gemengde melk van de proefzuivelboerderij zóó gecentrifugeerd in een hand-Lavalinstrument, dat 0,1 % vet overbleef. De magere melk bij $\pm$ 40° gestremd en voorzichtig bewerkt en op 50° C. nagewarmd. De wei in Laval gecentrifugeerd; de room bevat de kleine bolletjes, maar blijkens het microscopische beeld ook wel samengevloede. De ontvette wei gaf volgens GERBER geen waarneembare afscheiding meer; ook microscopisch practisch geen vet meer te zien. De room met 7 % natriumcitraat behandeld en in centrifuge gecentrifugeerd ($\varnothing$ 40 cm, aantal omw. $\pm$ 2700). De vetlaagjes, na vastworden in ijskast, afgeschept en als boven volgens GOTTLEB-RÖSE behandeld en het vet geïsoleerd.

	Refractie.	Δ	Joodgetal.	Δ
Roomvet	43,1	0,6	36,1	0,9
Weiroomvet	43,7		37,0	

Proef 3. (Maart 1933).

Als proef 2, echter melk van slechts zeven koeien. De centrifugemelk bevatte 0,16 % vet. De wei bevatte na de bewerking 0,04 % vet, na centrifugeeren als bij proef 2 werd ze practisch vetvrij. De citraat-weiroom weer gecentrifugeerd als boven.

	Refractie.	Δ	Joodgetal.	Δ
Roomvet	43,1	0,2	36,7	0,8
Weiroomvet	43,3		37,5	

Proef 4. (Juni 1933).

Melk van één koe. Het vetgehalte der centrifugemelk was laag, nl. 0,05 %. Bij microscopische beschouwing zag ze er zeer goed uit voor het doel. Gedurende 20 minuten gecentrifugeerd als bij proef 1 ($\varnothing$ 19 cm, $\pm$ 16000 omw. p/m.), waarbij weer practisch al het vet wordt afgescheiden, dat na de gewone behandeling met het oorspronkelijke roomvet werd vergeleken.

	Refractie.	Δ	Joodgetal.	Δ
Roomvet	43,5	0,7	39,3	1,4
Centrifugemelkvet	44,2		40,7	

Proef 5. (Juni 1933).

Morgenmelk van één koe. Omdat bij proef 1 en 4 de melk door een Laval-centrifuge werd gevoerd, waarbij de vetbolletjes uit den aard der zaak sterk mishandeld worden, werd bij deze proef die bewerking vermeden. De afscheiding der grootere bolletjes geschiedde in een laboratoriumcentrifuge, waarvoor eerst door microscopisch onderzoek die snelheid en tijdsduur werd uitgezocht, die de fijnste bolletjes leverde bij nog voldoende vetgehalte, dat dan 0,05 % was. Dit vet werd weer op de gewone wijze geëxtraheerd.

	Refractie.	Δ	Joodgetal.	Δ
Roomvet	43,0	0,7	38,3	0,9
Magere-melkvet	43,7		39,2	

Het vermijden van het gebruik der Lavalcentrifuge gaf dus geen andere uitkomst. Tenslotte zij nog opgemerkt, dat het roomvet steeds lichter van kleur was dan dat van de kleine vetbolletjes.

Het resultaat van alle proeven is dus, dat het vet dezer laatste een ietwat hogere joodadditie vertoonde en een vrij belangrijk hogere lichtbreking; gemiddeld waren de verschillen respectievelijk 1 en 0,6. We wijzen er echter op, in verband met de zeer globale becijferingen van hoofdstukje III, dat dit resultaat gevonden werd voor vetbolletjes, die in den *centrifugeroom* dus niet of bijna niet meer voorkomen en dus ook niet in de karnemelk daarvan.

Deze uitkomst wijkt dus wat af van die van GUTZET¹⁾ bij zijn zeer zorgvuldig onderzoek.

Het ligt voor de hand aan te nemen, dat we, volgens GOTTLIEB-RÖSE werkende, iets van de phosphatiden of afbraakproducten daarvan met het vet gemengd krijgen, speciaal bij de kleine bolletjes met hun relatief groot oppervlak. Dat voor dit vermoeden wel aanleiding bestaat, zal onder V nog blijken.

We voegen hier nog een paar uitkomsten aan toe, die in de proefboterfabriek verkregen werden bij het karnen van scheproom in vergelijking met karnen van den centrifugeroom der schepmelk. De morgen- en de avondmelk werden afzonderlijk even lang te roomen gezet en de twee porties scheproom gemengd; deze laatste werd scherp gecentrifugeerd en de room met de centrifugemelk op hetzelfde vetgehalte als de scheproom gebracht. Na pasteuriseeren, koelen en zuren werd gekarnd.

Tabel V geeft de uitkomsten aan. C = centrifugeroom der schepmelk, S = scheproom.

TABEL V.

	Karn-temp.	Karn-duur.	Pct. vet karnem.	Stevigheid (inzinking).	Temp. boter.	Jood-getal.	Refractie.
1. C	13,6	44'	0,53	8,8	11,5	34,0	42,15
S	13,6	49'	0,40	7,0	11,5	33,7	42,1
2. C	14,6	47'	0,62	16,3	13,3	33,8	42,0
S	14,6	47'	0,45	13,8	13,2	32,2	41,9
3. C	14,5	41'	0,50	12,5	12,8	31,8	—
S	14,4	46'	0,40	14,8	13,0	31,1	—
4. C	15,0	45'	0,45	16,0	13,5	32,4	41,7
S	15,0	47'	0,38	11,8	13,3	31,4	41,7

¹⁾ l. c.

Deze tabel, die dus betrekking heeft op botervet, dat ontstaan is door het karnen van twee roomen waarvoor het verschil in gemiddelde grootte der vetbolletjes véél kleiner was, dan dat bij de proeven 1—5 en ook bij GUTZEIT, leert, dat nu ook bijna geen verschil in breking werd gevonden, wat bij de extractieproeven wel het geval was. Voor het joodadditiegetal vonden we echter ook nu, ondanks het zeker kleine verschil in grootte der vetbolletjes, nog ongeveer hetzelfde verschil als bij bovenstaande extractieproeven 1 tot 5. De cijfers voor de stevigheid gaan daarmee vrijwel symbaat als men met de niet geheel gelijke botertemperaturen rekening houdt. Ook de karnduur en het vetgehalte der karnemelk wijzen op ongelijkheid. Ondanks deze uitkomsten, die trouwens te gering in aantal zijn, zouden we niet durven concluderen, dat er toch een verschil in samenstelling van groote en kleine vetbolletjes zou bestaan. Het feit, dat bij een zoo groot verschil in grootte bij de proeven 1—5 en bij een ongetwijfeld véél kleiner verschil voor de bolletjes der gekarnde roomen van tabel V, toch de joodgetallen ongeveer even sterk afwijken, lijkt verdacht en dringt de vraag op, of gedurende de spontane oprooming niet alreeds veranderingen in de phosphatiden optreden, die op het joodgetal invloed uitoefenen. Dat er eenig verschil in joodadditievermogen gevonden werd bij de proeven van tabel V maakt echter voorloopig de globale berekening van hoofdstukje III nog onzekerder dan ze, ondanks GUTZEIT's veronderstelling, al was.

V. DE DISPERSITEIT VAN HET VET EN DE VETACHTIGE STOFFEN IN DE KARNEMELK.

Nadat door het voorafgaande wel afdoende was komen vast te staan, dat een deel van het vet der karnemelk hierin uit den room overgaat door uittreden uit de roomvetbolletjes, lag de vraag voor de hand, of dit gedeelte in zeer fijn verdeelden toestand, of in groveren vorm, b.v. meer gelijkend op de vetbolletjes van centrifugemelk, voorkomt. De vraag is, in verband met de mogelijkheid van het gedurende het karnen verdeeld worden van oorspronkelijk in den room aanwezige bolletjes, natuurlijk zeer moeilijk te beantwoorden.

Om ons te oriënteren over de meerdere of mindere fijnheid der vetdeeltjes in de karnemelk bepaalden we den extinctiecoëfficiënt van het vet voor licht- of liever warmtestralen, die een functie is van de gemiddelde deeltjesgrootte ¹⁾. De werkwijze is uit de hieronder geciteerde verhandeling na te slaan. De noodzakelijkheid der sterke verdunning van de karnemelk wegens de aanwezigheid van het eiwit was een moeilijkheid, die door toevoeging van $\pm 7\%$ natriumcitraat aan het geneutraliseerde product werd

¹⁾ SCHNECK, *Milchw. Forschungen*, Bd. 7, 1, 1928—1929.

overwonnen. Bij verdunning 1 : 50, waarbij de Lambert-Beersche wet opging, konden dan nog voldoende nauwkeurige metingen worden verricht. Gemeten werd dan de extinctie $E = \log. \frac{I_0}{I}$ (I_0 = intensiteit der straling na het passeeren

van water en I na het passeeren der te meten vloeistof) van de verdunde karnemelk en van hetzelfde, door centrifugeeren in een laboratoriumcentrifuge ontvette product, waarbij alle voor de metingen noodige voorzorgen werden getroffen. Of de ontvetting geslaagd was, werd microscopisch gecontroleerd. Uit het verschil Δ van E karnemelk en E vetvrije karnemelk werd de waarde

van den extinctiecoëfficiënt K_{vet} berekend uit: $K_{\text{vet}} = \frac{\Delta}{c \times d}$, waarin c het volgens Gerber bepaalde vetgehalte en d de dikte der gebruikte vloeistoflaag voorstellen. De stralingsenergie werd met een zeer gevoelig gemaakten extinctiometer van Moll-Kipp gemeten, waarbij de fout circa 0,5 % bedroeg.

Bij deze proeven werd nu het onverwachte resultaat verkregen, dat de waarde voor K_v in de karnemelk aanmerkelijk *lager* bleek te zijn dan die voor de volle melk of den room, waaruit ze ontstaan was, wat dus op gemiddeld grotere, in plaats van kleinere deeltjes in de karnemelk wees.

Een paar voorbeelden uit vele metingen mogen gegeven worden. Bepaald werd dus de extinctiecoëfficiënt van het roomvet en die van het uit dien room verkregen karnemelkvet.

TABEL VI.

	Vet- gehalte.	Ver- dunning.	E	$E_{\text{km.}} - E_{\text{v.v.k.m.}} = \Delta$	$K_{\text{vet}}^1)$
Room (zoet)	21,6 %	1 : 1250	0,3072	—	17,8
Karnemelk (zuur)	0,36%	1 : 50	0,1209	—	10,1
Vetvrije karnemelk . . .	—	1 : 50	0,0490	0,0719	—
Room (zoet)	22,1 %	1 : 1250	0,2811	—	15,9
Karnemelk (zoet)	0,65%	1 : 50	0,1938	—	10,7
Vetvrije karnemelk . . .	—	1 : 50	0,0545	0,1393	—

Deze uitkomsten deden de gedachte opkomen, of misschien de aanwezigheid van enkele veel grotere vetbolletjes, die dus een groot percentage van het vet-gewicht uitmaken, maar tot de straal-absorptie weinig bijdragen, de extinctiebepalingen voor het beoogde doel waardeloos maakten. Daarom werd door telling en meting van de vetbolletjes in een bekend volume karne-

¹⁾ Deze cijfers zijn niet vergelijkbaar met die, welke SCHNECK vond met behulp van een Kalium-Argon-cel (*Milchw. Forschungen*, 7, 1, 1928).

melk nagegaan, of het op deze wijze te vinden percentage vet nagenoeg klopte met het volgens GERBER gevonden gehalte. Voor volle melk vindt men op beide manieren binnen de foutgrenzen der methoden overeenstemming ¹⁾. Daarbij bleek ²⁾, dat dit voor karnemelk niet het geval is: het gewicht van het vet, berekend uit aantal en afmetingen der vetbolletjes, blijft belangrijk beneden dat, volgens GERBER vastgesteld; slechts $\frac{2}{3}$ à $\frac{3}{4}$ gedeelte werd teruggevonden. Dat bij deze metingen ook bijzonder aandacht werd gegeven aan het voorkomen van extra-groote vetbolletjes, spreekt, na het bovenstaande, vanzelf. Dit resultaat was dus in zooverre in overeenstemming met de te lage extinctie-resultaten, dat zij beide het vermoeden wekten, dat zoowel bij het meten der extinctie, als bij de meet-tel-methode der bolletjes, een deel van het volgens GERBER gevonden vet niet tot zijn recht kwam. Bij voortgezet onderzoek (met den spleet-ultramicroscop) bleek inderdaad, dat een belangrijk deel van het karnemelkvet in den vorm van submicroscopische deeltjes voorkomt. Bij de meet-tel-methode der bolletjes die natuurlijk met behulp van den microscoop wordt uitgevoerd, ontsnappen deze deeltjes dus aan de waarneming en dit was eveneens het geval bij de extinctiemethode, waarbij het resultaat der ontvetting van de karnemelk ook met den gewonen microscoop werd gecontroleerd, wat dus fout was. De bovengenoemde waarde $E_{\text{vetvrije karnemelk}}$ werd dus veel te hoog gevonden, wegens de sterk extingeerende werking der aanwezige vetsubmicronen en de waarde $E_{\text{karnemelk}} - E_{\text{v.v. karnemelk}}$ dus te klein. Hierdoor was dus het resultaat der extinctie-metingen en de meet-tel-methode verklaarbaar, en het bewijs geleverd, dat een deel van het volgens GERBER in karnemelk gevonden vet in veel fijnere verdeling aanwezig is dan het vet der gewone centrifugemelk.

De in onze krachtige laboratoriumcentrifuge behandelde geneutraliseerde karnemelk + 7 % Na-citraat, die bij de gewone microscopische waarneming geen, of nagenoeg geen vetbolletjes meer vertoonde, terwijl in gewone centrifugemelk van een Lavaseparator met een vetgehalte van 0,05 % daarvan, zooals bekend is, nog een zeer groot aantal wordt waargenomen, bleek *gemiddeld* nog $\pm 0,15$ % „Gerbervet” te bevatten. Het is dus geen klein gedeelte van het karnemelkvet, dat niet meer microscopisch is waar te nemen. In de geringere afmetingen van een deel der vetbolletjes ligt misschien de verklaring voor het feit, dat karnemelk, volgens Babcock op vetgehalte onderzocht, steeds te lage waarden levert. Gebruik van vetoplossend materiaal, zooals amyralcohol bij de methode van GERBER, of butylalcohol bij de gewijzigde Babcock-methode zou dan bij karnemelkonderzoek om bovenstaande

¹⁾ WEIGMANN, *Inaug. Dissertation*, Kiel, 1927.

²⁾ De details dezer metingen, door Dr. SIRKS verricht, worden afzonderlijk medegedeeld.

reden noodzakelijk zijn¹⁾. Onderwierpen we i.p.v. karnemelk, gewone centrifugemelk, eveneens na solvatatie der eiwitdeeltjes, door middel van citraat, aan dezelfde centrifugeering, dan kon onder het vetlaagje geen vet meer aangetoond worden, noch in een Gerberbuis, noch ultramicroscopisch.

Het uiterst fijn verdeelde karnemelkvet, of gedeeltelijk misschien phosphatiden, hebben we een paar maal aan een nader onderzoek onderworpen, na isoleering volgens GOTTLIEB-RÖSE. De gang van zoo'n onderzoek was als volgt.

De zure karnemelk wordt met een oplossing behandeld van natriumcitraat en natriumhydroxyde in zoodanige hoeveelheid, dat de pH ongeveer als die van melk wordt en een vloeistof met $\pm 7\%$ natriumcitraat wordt verkregen. Dan centrifugeeren, roomvet in ijskast vast laten worden, het roomlaagje scheiden van de vloeistof, die er zich onder bevindt door het bovenste deel met een koudmakend mengsel te doen bevroren en dan af te snijden. Het bovenste (grovere) vet en het colloïdale (onderste) vet volgens GOTTLIEB-RÖSE uitgetrokken en, na drogen der oplossing met watervrij natriumsulfaat, het alcohol-aethermengsel in vacuo verdampt en het residu in CO_2 stroom gedroogd.

Van de beide vetten uit het roomlaagje en uit de zich daaronder bevindende vloeistof werd de refractie bepaald, en ook het gehalte aan organische phosphorus²⁾, waaruit we het lipoidgehalte berekenden op de basis van stearoleo-lecithine. De omzetting van phosphorus in phosphorzuur geschiedde door verbranding van het vet in zuurstof van 25 atmospheren³⁾. Als we hieronder dus van lecithine spreken wordt daarmee het complex van phospholipoiden bedoeld.

TABEL VII.

	Refractie.	Pct. Lecithine.	Joodgetal.
I. Afgecentrifugeerd vet . . .	42,5	0,8	32,8
Colloïdaal vet	49,0	21,0	38,6
II. Afgecentrifugeerd vet . . .	42,7	0,8	—
Colloïdaal vet	49,2	16,1	—

¹⁾ BIRD en SANDS (*Journ. Dairy Sc.*, XIII, 453, 1930) meenen, dat sulfonering der fijne vetdeeltjes de oorzaak zou zijn der te lage uitkomsten.

²⁾ Volgens de strychnine-molybdaen methode van MEDINGER, *Chem. Zeit.*, 39, 781, 1915, geciteerd naar KOLTHOFF, *Pharm. Weekbl.*, 17, 82, 1920.

³⁾ Blijkens later opgedane ervaring is de verbranding van de phosphatiden op deze wijze niet volledig; de gevonden hoeveelheid lecithine dus te laag. Noot bij de correctie.

Uit tabel VII blijkt, dat we door centrifugeeren der citraatkarnemelk een duidelijke, en vrij ver gaande scheiding tusschen vet en lecithine verkregen. Opvallend is ook het zéér groot lichtbrekend vermogen van het lecithinehoudend vet. Of dit aan de lipoiden of aan andere bijmengsels, cholestérine misschien, moet worden toegeschreven vermogen we nog niet te zeggen. Bij de eerste proef werd ook het joodgetal der vetten bepaald, waarbij bleek, dat het sterker lecithinehoudende vet een belangrijk hooger cijfer gaf. Ook dit punt is nog in onderzoek; joodgetallen van zuivere melklecithine of cephaline zijn ons nl. alleen bekend uit het onderzoek van OSBORNE en WAKEMAN ¹⁾.

Voert men deze proeven nu op dezelfde wijze uit, maar droogt men het verkregen GOTTLEB-RÖSE-extract op silicagel i.p.v. op natriumsulfaat, dan verandert daardoor de uitkomst in zóóverre, dat véél minder lipoiden gevonden worden; ze worden aan het kiezelzuur geadsorbeerd. Het groote verschil in refractie tusschen het afgecentrifugeerde en colloïdale vet blijft echter grootendeels bestaan (zie tabel VIII).

TABEL VIII.

	Refractie.	Pet. lecithine.	Joodgetal.
I. Karnemelkvat uit roomlaagje (dus grover) .	44,9	—	45,5
„ colloïdaal . .	46,8	—	43,2
II. Karnemelkvat uit roomlaagje	45,0	—	45,6
„ colloïdaal . .	49,5	—	49,0
III. Karnemelkvat uit roomlaagje	46,0	0,0	—
„ colloïdaal . .	48,9	1,1	—

Hoe dit verklaard moet worden, is ons nog niet bekend; ook de verklaring van het feit, dat de eene maal het joodadditievermogen van het colloïdale vet hooger, de andere maal lager uitviel dan dat van het vet uit het roomlaagje maakt nog een punt van onderzoek uit.

Het groote verschil in lecithinegehalte bij drogen op natriumsulfaat en op silicagel blijkt uit tabel VII in vergelijking met proef 3 van tabel VIII zeer duidelijk.

¹⁾ *Journ. biol. chem.*, 21, 539 (1915).

Door de volgende proef komt dit nog beter uit: 5×10 cc karnemelk, resp. citraat-karnemelk, werden volgens GOTTLIEB-RÖSE geëxtraheerd en de extracten vóór de verdamping niet-, met natriumsulfaat of met silicagel gedroogd. In het opgeloste vet werd dan het lipoidgehalte bepaald, door verbranding van de gewogen hoeveelheid in een calorimeter-bombe en bepaling der P, die op het distearine-type werd omgerekend.

	Pct. lecithine in het vet.
1. Extract niet gedroogd	6,9
2. „ op 5 g silicagel gedroogd	< 0,18
3. „ citraatkarnemelk, niet gedroogd	6,7
4. „ „ , met 15 g natriumsulfaat gedroogd	6,0
5. „ „ , „ 5 g silicagel gedroogd . . .	0,2

Hoezeer de phosphatiden door de silicagel worden vastgelegd blijkt duidelijk; het natriumsulfaat schijnt ook nog een weinig te adsorbeeren. Tevens ziet men, dat het GOTTLIEB-RÖSE-vet in den regel met lecithine gemengd zal zijn. Voor karnemelkonderzoek zou zeker de Minnesota-methode ¹⁾ de voorkeur verdienen, als ze werkelijk alleen het vet leverde, wat nog op uitgebreider schaal zou moeten worden nagegaan.

Gehéél worden de phosphatiden natuurlijk niet geadsorbeerd door de silicagel, maar we mogen wel aannemen, dat bij onze proeven, onder I en II beschreven, waarbij steeds silicagel werd gebruikt, het volgens GOTTLIEB-RÖSE bereide karnemelkvet niet *sterk* met lipoiden verontreinigd was. Misschien hebben we in de omstandigheid, dat bij practisch gelijke joodgetallen de refractie van het karnemelkbotervet bij 18 bereidingen gemiddeld 0,2 lager uitviel dan die van het karnemelkroomvet (zie bladz. 187), een gevolg te zien van dit niet *geheel* geadsorbeerd worden der phosphatiden aan het gebruikte silicagel. Bij de bereiding van karnemelkboter, gaat nl. geen of bijna geen lecithine in het botervet over. Ook bij onze eerste proeven over ons onderwerp vonden we b.v. dat het vet, verkregen door centrifugeeren van karnemelk van zoeten room voor refractie gaf: 46,0 schaaldeelen, terwijl het door uittrekken volgens GOTTLIEB-RÖSE verkregen vet, waarbij dus de zeer sterk

¹⁾ PETERSEN and HERREID, *Techn. Bull.* 63, (1929). Univ. of Minnesota, *Agr. Exp. Stat.*

lichtbrekende stof(fen) in het extract overging(en) en daaruit door de silicagel niet *geheel* verwijderd werd(en), de refractie 46,6 opleverde.

Aanvankelijk was ons dit niet duidelijk; thans in zóóverre wel, dat het verschil vermoedelijk wordt veroorzaakt door een of meer stoffen, die in de karnemelk in colloidalen toestand voorkomen en in het aethermengsel overgaan.

Ook de in het vorige hoofdstukje gevonden kleine verschillen in samenstelling voor het vet der groote en der kleine vetbolletjes zouden hun verklaring hierdoor kunnen vinden, althans voor zoover de hooge breking betreft; ook daar is door de silicagel niet alle lecithine of beter sterk brekende stof geadsorbeerd en dan is te verwachten, dat het vet van de kleinste bolletjes er het sterkst door verontreinigd wordt. Dat, relatief, de kleine vetbolletjes meer phosphatiden in hun membraan bevatten dan de grootere, laat zich gemakkelijk aantonen door de verhouding vet-phosphorus in beide GOTTLIEB-RÖSE-extracten te bepalen. Wanneer natriumsulfaat als droogmiddel werd gebruikt vonden we duidelijk meer phosphatiden in het vet der kleine bolletjes.

We moeten thans nog even terugkomen op hoofdstukje III, waarin we de vraag trachtten te beantwoorden, welk deel van het karnemelkboterresp. -roomvet bestond uit door uittreden uit de bolletjes van den melkroom afgezonderd vet. Het interesseerde ons natuurlijk meer, te weten welk deel van het karnemelkvet, in zijn geheel, uit zulk uitgetreden vet bestond, maar uit het voorgaande blijkt duidelijk, dat dit niet is aan te geven, omdat een betrekkelijk groot deel van het karnemelkvet in colloidalen toestand aanwezig is (reden waarom het niet in het karnemelkbotervet overgaat) gemengd met phosphatiden, waarvan de vetzuren grootendeels ook in de Gerber-vetlaag overgaan. Nemen we echter het ongunstigste geval aan, nl. dat van het colloïdale vet der karnemelk niets afkomstig is van uitgetreden vet en stellen we het percentage van het colloïdale vet in de karnemelk op 0,15 bij een totaal gehalte van b.v. 0,45 %, dan zouden de in III gevonden percentages 38, 53, 60 en 48 van het karnemelkbotervet, voor het geheele karnemelkvet worden: $30/45$ deel dezer cijfers, dus minstens 25 %. Zooals opgemerkt, dit cijfer is als een zeer vage oriëntteering te beschouwen, maar het is toch eerder te laag dan te hoog, want het is vrij zeker, dat het colloïdale vet, voor zoover geen phosphatiden, juist het uitgetreden vet is, wat uit het volgende hoofdstukje nog nader blijken zal.

Voor de fabriekspraktijk is het van belang te weten, dat men van het vet der karnemelk wel steeds een belangrijk deel verliezen *moet*, nl. dat deel, dat zich wegens den colloidalen toestand niet meer laat afcentrifugeeren. Om dit nog te winnen zou naar een anderen uitweg (voorafgaande coagulatie) gezocht moeten worden.

VI. HET KARNEN ALS AUTO-FLOTATIEPROCES BESCHOUWD.

Het floteeren (= doen drijven) van zware erts en ander materiaal wordt in hoofd zaak op de volgende manier bereikt. Het fijn gemalen materiaal maakt men met water tot een dunne brij, waaraan in zeer geringe hoeveelheid wordt toegevoegd: 1°. een stof, die in staat is het water van het ertsoppervlak te verdrijven en zelf de ertsdeeltjes te omhullen, waardoor het oppervlak dus andere eigenschappen krijgt, en 2°. een stof, die bij het inleiden van een gas (lucht b.v.) op de brij een schuimlaag levert. In dit schuim blijkt dan een groote hoeveelheid ertsdeeltjes te zitten, die zich gehecht hebben aan de opstijgende luchtbelletjes en zijn medegenomen. Dit zou geen voordeel opleveren als op deze wijze niet tevens een scheiding teweeg gebracht werd tusschen *verschillende* mineralen. Dit nu is in tal van gevallen mogelijk gebleken door geschikte keuze der onder 1° en 2° bedoelde stoffen. Vooral de scheiding van erts en ganggesteente is uit den aard der zaak van veel belang.

Om de deeltjes tot het hechten aan de luchtbelletjes te krijgen moet het oppervlak dus zóó veranderd worden, dat het door water moeilijk bevochtigd wordt, zooals we dat voor de vetten kennen: een druppel water breidt zich niet uit over het vet, hij trekt zich in tegendeel samen, of: een niet zorgvuldig ontvette glazen plaat neemt geen water aan, er vormen zich druppels, enz.

In hoeverre is nu de room met een ertsbrij te vergelijken? We hebben erin de vetbolletjes, die dus waterafstootend zijn, en we hebben er een schuimvormende stof in. We brengen door het karnen een groot aantal luchtbelletjes in de massa, waaraan de vetbolletjes zich kunnen vasthechten, maar toch bestaat er een belangrijk verschil. De schuimgevende stof is namelijk van een zoodanige geaardheid, dat ze, toegepast als schuimstof bij de ertsbrij, de flotatie misschien grootendeels zou beletten, althans in meerdere gevallen. Het bekende adsorptie-huidje van de vetbolletjes is oorzaak, dat ze zich niet als waterafstootende deeltjes gedragen, wat juist zou moeten, als we het karnproces als flotatie willen beschouwen. Deze beschermende adsorptie-huidjes, waarvan men niet weet, hoe ze eigenlijk zijn gevormd en samengesteld, zijn er de oorzaak van, dat men room uren lang kan karnen in een vat, waarin toetreding van lucht onmogelijk is gemaakt, zonder dat zich boter vormt. Dat bij deze operatie niet bij een groot aantal bolletjes een deel van zoo'n uiterst dun huidje een moment van het vet zou verwijderd worden door de slagen van het raam, is bijna ondenkbaar. Maar dat heeft alleen tengevolge, dat plaatselijk de oppervlaktespanning even wordt verhoogd en van samenvloeiing met andere is geen sprake, tenzij misschien bij zeer lang voortgezet karnen. Op grond van een zoodanige overweging kwam RAHN tot zijn schuim-

theorie: veroorzaken we nl. schuim in den room, dan worden de bolletjes in de schuimlamellen vastgehouden (geadsorbeerd) en als de schuimstof, waaruit die lamellen bestaan, vast wordt, gedensatureerd wordt, worden de reeds samengedrukte bolletjes, met hun huidjes, tot klompjes vereenigd. Deze voorstelling houdt dus in dat de huidjes voor het grootste deel in de boter overgaan en dat de oppervlaktespanning van de karnemelk althans niet kleiner zou moeten worden door het karnen wegens de denatureering van een deel der capillair-actieve stof. Volgens PALMER en WIESE ¹⁾ is het eerste niet aan te nemen op grond van hun proeven en MOHR en BROCKMANN ²⁾ meenen, dat de oppervlaktespanning juist sterk afneemt gedurende het karnen, en van een verdwijnen van capillair-actieve stof (de schuimstof) uit de vloeistof dus geen sprake kan zijn. De vraag, waarom die karnemelk, waarin dan de schuimstof, die eerst aan de vetbolletjes geadsorbeerd was, opgehoopt is volgens hen, niet meer van beteekenis schuimt, beantwoorden deze schrijvers niet. De wijze, waarop de bolletjes in het schuim gedurende het karnen „ontmanteld” worden, stellen zij zich als volgt voor.

„Door de vorming van schuim wordt de oppervlakte zeer sterk vergroot. Tot herstel van het evenwicht moeten zich weer capillair-actieve eiwitstoffen in het nieuw gevormde oppervlak concentreren, die van de huidjes der vetbolletjes afkomstig zijn, waardoor de mogelijkheid van samenvloeien bestaat”.

Deze afwijking van de theorie van RAHN is waarschijnlijk een gevolg van hun bevinding, dat de oppervlaktespanning van het karnsel daalt i.p.v. stijgt gedurende het karnen. Om dit te verklaren nemen de schrijvers dus aan, dat de capillair-actieve eiwitstoffen, die eerst aan de vetbolletjes geadsorbeerd waren, in het plasma worden opgelost en daar haar deprimeerenden invloed doen gelden. Waar het plasma reeds zoo rijk is aan proteïnen is het niet waarschijnlijk, dat de geringe vermeerdering, waarom het hier gaat, een zóó grooten invloed op de oppervlaktespanning zou uitoefenen, tenzij men met een zeer bijzonder eiwit te doen heeft, dat moleculen van anderen aard uit de grenslaag vermag te verdringen.

Wij vermoeden, dat het verloop anders is en dat het grensvlak vet-lucht de hoofdrol speelt. Uit de waarnemingen van KING en uit de vorige hoofdstukjes is hoogstwaarschijnlijk geworden, dat gedurende het karnen vet uit vele bolletjes uittreedt, d.w.z. dat we aannemen mogen, dat er een nieuw grensvlak vet-lucht ontstaat en de huidjes van minstens een deel der bolletjes gedurende het karnen verbroken geweest moeten zijn om, laten we maar zeggen, dat uittredende vet doorgang te verleen. We merkten reeds op, dat een zoodanig uittreden niet kan plaats vinden als een nieuw grensvlak

¹⁾ l. c.

²⁾ *Milchw. Forsch.*, 10, 172, 1930.

vet-plasma ontstaat, maar wel dadelijk, als een grensvlak *vet-lucht* gevormd wordt. Dan zal een vetbolletje, evenals bij het floteeren van erts en een mineraaldeeltje met zijn oliehuidje, stevig met een luchtbelletje worden verbonden. Het vet, voor zoover nog vloeibaar (ook in *zeer* vast vet is een deel nog vloeibaar, waarover later méér), verspreidt zich met *grote* snelheid over het nog versche oppervlak en verkort den bestaansduur van het luchtbelletje. Vooral ook dit laatste schijnt van belang, want dit vet, dat zich over het grensvlak lucht-plasma verbreidt, dempt het schuim ¹⁾, dat anders veel te overvloedig en bestendig zou zijn en aanleiding geven tot het ontstaan van zichtbare schuimvliesjes, die echter in een karn niet of slechts in geringe hoeveelheid gevormd worden, zooals nog blijken zal.

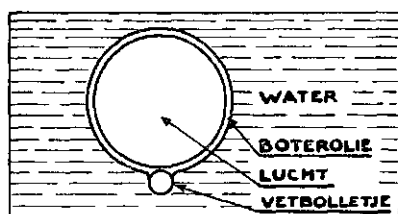


Fig. I.

We stellen ons de vetbolletjes dus voor als gehecht aan een gevormd luchtbelletje zooals nevenstaand tekeningetje aangeeft (Fig. I), waarin het olielaagje veel te dik is aangegeven; de dikte bedraagt bij behoorlijk afgekoeld vet misschien niet meer dan de lengte van één molecule.

Fig. II (*a* en *b*) geeft een paar microphotografische opnamen (vergr. $\pm 1170\times$) van luchtbelletjes, die uit een karnsel genomen zijn, en waaraan zich de vetbolletjes overvloedig gehecht hebben. Door de heftige beweging worden ze samengedrukt, opnieuw „gefloteerd”, enz. en ten slotte ontstaat de boter.

Dit sterk hechten van luchtbelletjes aan vet is wel ieder bekend. Men kan het in navolging van TAGGART, TAYLOR en INCE ²⁾ op aardige wijze aantoonen, wat op lessen over de theorie der zuivelbereiding nuttig kan zijn. Daartoe brengt men op den bodem van een glazen cuvetje een druppel gefiltreerd botervet, die men een weinig uitbreidt; nadat het vet door lage temperatuur ($\pm 2^\circ$ gedurende eenige uren) vast is geworden, laat men voorzichtig doch snel eveneens afgekoeld water of serum in de cuvet vloeien, waarbij het hechten van luchtbelletjes aan de boter moet worden vermeden. Brengt men nu een glazen buisje van ± 3 mm inwendigen diameter vertikaal in de vloeistof, en wel zóó, dat de opening juist boven het botervet komt, en maakt men dan een langzaam aangroeiend luchtbelletje aan die opening, dan breidt zich dit, bij aanraking van het botervet onmiddellijk hierover uit. Projecteert men een en ander op een scherm, dan is ook duidelijk waar te nemen, dat zich vet over het grensvlak vloeistof-lucht van het bolletje verbreidt, al kan men het

¹⁾ Zie: Opstellen over moderne zuivelchemie, door W. VAN DAM, 2de druk, 1922. Voorts: KING, *Milchw. Forschungen*, 15, 103, 1933.

²⁾ *Am. Inst. of min. and met. Engineers, Transact.*, 1930. Milling Methods, 285.



Fig. II *a*.



Fig. II *b*.

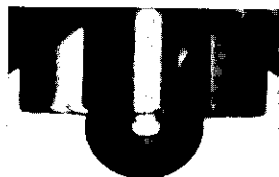


Fig. III *a*.

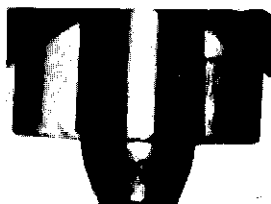


Fig. III *b*.



Fig. III *c*.

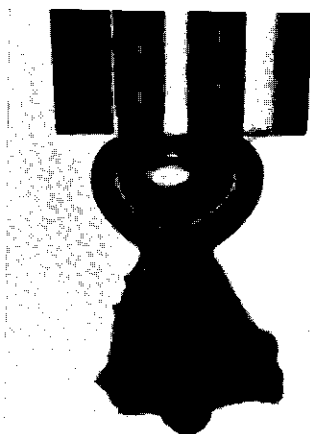


Fig. III *d*.

huidje zelf natuurlijk niet zien. De proef is gemakkelijk uit te voeren als de cuvet op de objecttafel van een microscoop wordt geplaatst en het bedoelde buisje in den tubus. Men kan dan het luchtbelletje tot de boter laten naderen, ten slotte met de micrometerschroef, en bij aanraking treedt plotseling het verschijnsel op. In fig. III (*a*, *b*, *c* en *d*) is een en ander weergegeven. Het botervet is bedekt met een laagje karnemelkserum. In *a* bevindt zich de luchtbel nog boven het botervet. Door omlaag brengen tot aanraking van beide verdringt de lucht het serum onmiddellijk van het vet en ze vervormt zich tot een op een afgeknotten kegel gelijkenden vorm. Bij het weer omhoog brengen van het buisje blijft de lucht hardnekkig het serum terug houden, wat uit den vorm in *c* duidelijk blijkt ¹⁾, en bij de geringste opwaartsche beweging herstelt zich de toestand van *a*.

Bij *d* ziet men, hoe een stukje botervet, dat met een hagelkorrel (in *d* geheel onderaan voor de helft zichtbaar) zóó verzaard was, dat het in serum zonk, zich aan het luchtbelletje heeft gehecht en werd medegenomen bij het omhoog brengen van het buisje.

Het stukje vet in *d* hangt aan een ribbe, niet aan een zijde van het afgeknotte boterprisma. Met water zijn de proeven misschien nog iets duidelijker. Ook blijkt bij zulke experimenten, dat bij herhaling van de aanraking van het vet met dezelfde luchtbel, de verdringing der vloeistof trager verloopt. De luchtbel is dan „overoiled” en voor het doen hechten aan het vet al minder geschikt geworden.

Wat we in *b* en *c* zien gebeuren spreekt vanzelf als we, voor zoover mogelijk, met de oppervlaktetenspanningen rekening houden. Noemen we die van het water tegen lucht σ_w , van het botervet tegen lucht σ_b en van het botervet tegen water $\sigma_{b.w}$, dan vindt men den randhoek α voor water op vet uit de bekende formule $\cos \alpha = \frac{\sigma_b - \sigma_{b.w}}{\sigma_w}$. De waarde van σ_w is 73 dyne, maar die van σ_b en $\sigma_{b.w}$ zijn niet bekend. De omstandigheid echter, dat zich over het grensvlak lucht-water botervet verspreidt doet vermoeden, dat we hier de oppervlaktetenspanningen van het vloeibare vet tegen lucht en tegen water mogen invoeren, die wél bekend zijn. Maar dan moet tevens i.p.v. σ_w genomen worden die verlaagde spanning tegen lucht, welke ontstaat als het water met een oliefilm bedekt is. Voeren we die in de vergelijking in, dan krijgen we:

$$\cos \alpha = \frac{34 \text{ dyne} - 22,6 \text{ dyne}}{55 \text{ dyne}}, \text{ of } \alpha = \pm 79^\circ.$$

Een zóó groote randhoek zou duidelijk wijzen op den bekenden weerstand

¹⁾ C is opgenomen met andere boter en ander serum. De bedoeling is alleen den algemeenen vorm te toonen.

tegen bevochtiging van het vet ¹⁾). Voor serum wordt die hoek al aanmerkelijk kleiner, want daar krijgen we te doen met de door het serumeiwit verlaagde oppervlaktespanning van het botervet-serum, die i.p.v. $\pm 22,6$ dyne tot ± 12 dyne teruggaat. De randhoek valt dan veel kleiner uit. In verband met de omstandigheid, dat de voor een nauwkeurige berekening noodige gegevens niet te verkrijgen zijn, is het niet mogelijk aan te geven, hoe groot de plasmaverdrijvende kracht van de luchtbelletjes in dit geval is. De metingen der oppervlaktespanningen door middel van statische en semi-statische methoden, die men in den laatsten tijd nogal eens aantreft, hebben voor het karnproces, naar onze meening, weinig of geen waarde. In de eerste plaats hebben we bij dat proces met ieder oogenblik zich opnieuw vormende oppervlakken te doen en in de tweede plaats is het adsorptiehuideje der vetbolletjes nog steeds een probleem. Na de geciteerde proeven van PALMER en WIESE ²⁾ en in verband met de meening van andere onderzoekers (vóór het doordringen der adsorptieeler) als STORCH, VÖLTZ, BAUER e.a. omtrent de vaste „Hüllenmembrane”, legt men zich de vraag voor, of inderdaad bij zoo'n physiologisch product als een vetbolletje wel een grensvlak *vet-plasma* bestaat, en of niet een lipoid-protein met het vet verankerd is, zonder dat van een GIBBSsche film, uit zoo'n complex bestaande, gesproken zou kunnen worden, zoodat adsorptie van in het plasma voorkomende stoffen aan dat complex en niet aan vet plaats vindt. Wij houden het niet voor onmogelijk, dat bij het karnen een zuiver mechanische invloed in het spel is om het grensvlak vet-lucht in het leven te roepen met het bovenomschreven gevolg.

¹⁾ In navolging van TAGGART (l. c.) kan men bij de gemaakte veronderstellingen bij *benadering* wel berekenen, hoe groot de waterverdrijvende kracht is in zulke gevallen als in de foto's aangegeven. Als aanvankelijk een luchtbelletje gemaakt wordt, dat zoo nauwkeurig mogelijk den vorm van een halven bol heeft en we brengen het in aanraking met het vet, dan wordt, als de storende hydrostatische druk zoo klein mogelijk wordt gemaakt, een afgeknut-kegeloppervlak gevormd (voor het gemak der berekening nam TAGGART e.s. een cylindervlak aan, maar dat was bij den randhoek van 65° à 70° voor zijn geval niet toelaatbaar), waarvan het grondvlak (in werkelijkheid bovenvlak) denzelfden diameter heeft als de halve bol, terwijl de basishoek nagenoeg gelijk is aan den randhoek. Rekent men het ronde oppervlak van dezen afgeknotten kegel + dat van het bovenvlak (in werkelijkheid ondervlak) uit, dan vindt men, als R = straal van den halven bol in cm, en α = randhoek water op botervet is:

Opp. = $\pi R^2 \times \frac{1 - (1 - 2 \cotg \alpha)}{\cos \alpha} \frac{2}{3} + \pi R^2 (1 - 2 \cotg \alpha) \frac{2}{3}$, waarin de eerste term de grootte van het grensvlak water-lucht en de tweede dat van botervet-lucht is.

Na de vorming van den kegel is dus de in aanmerking komende oppervlakte-energie gelijk aan $55 \times$ de eerste term + $34 \times$ de tweede, terwijl ze vóór de aanraking was $2 \pi R^2 \times 55 + 22,6 \times$ de tweede. Het verschil dezer energiehoeveelheden is evenredig met de waterverdrijvende kracht van het vet. Voor de aangenomen waarden der diverse oppervlaktespanningen wordt dit bij substitueeren:

Vóór de aanraking: $\pi R^2 (16,9 + 110)$ ergs.

Na de aanraking: $\pi R^2 (25,4 + 79,7)$ ergs, dus een verlies van $21,8 \pi R^2$ ergs voor de totale energie.

²⁾ l. c.

Deze veronderstelling vindt steun in hetgeen KING ¹⁾ waarnam bij de microscopische studie van het melkschuim, nl. het door de schuimwanden heen treden van vetbolletjes, waarbij de door KELLERMAN ²⁾ voor ertsen veronderstelde „Abstreifung” van adsorptiehidjes zou kunnen plaats vinden, wat tevens verklaren zou, waarom de lipoidachtige stoffen grootendeels in de karnemelk terecht komen ³⁾. Intusschen moeten dergelijke veronderstellingen nog als voorbarig worden beschouwd; hoofdzak is, dat het zeer waarschijnlijk schijnt, dat we bij het karnen met een soort flotatieproces te doen hebben en dat de rijke ervaringen, die op dat gebied verkregen zijn, bij verdere studie misschien ook op ons terrein theoretisch en praktisch voordeel kunnen opleveren. Om een enkel voorbeeld te noemen zij herinnerd aan de nog steeds niet beantwoorde vraag, waarom verhooging van de karntemperatuur steeds gepaard gaat met verhooging van het vetgehalte der karnemelk. We wezen er vroeger reeds op ⁴⁾, dat de aangegeven oorzaak, nl. een te korte karntijd om de bolletjes voldoende gelegenheid te bieden om in de grenslaag te komen, niet de juiste, althans niet de eenige kan zijn, omdat bij vermindering van den karnduur bij constante temperatuur door verhooging van het toerental van het raam het vetgehalte der karnemelk in veel mindere mate verhoogd wordt dan door verhooging der karntemperatuur. Wij gelooven, dat wat bij de ertsflotatie „overoiling” genoemd wordt, waarop we hierboven reeds wezen, ook hier de oorzaak kan zijn van een slechter rendement. Worden de luchtbolletjes met een te dikke film van den collector (in ons geval de boterolie) overtrokken, dan werkt dit nadeelig op het vastgehouden worden van de bolletjes in het grensvlak en bovendien wordt het gehalte aan colloidaal vet in de karnemelk, dat, zooals we vermoeden, van de vethuidjes afkomstig is, verhoogd.

In hoeverre dit en vele andere onbegrepen details uit het karnproces met de gegeven beschouwing te verklaren zijn, zal door uitvoerig nader onderzoek moeten worden uitgemaakt.

VII. DE VORMING VAN SCHUIMVLIESJES.

Blijkens de onderzoeken van HEKMA en BROUWER ⁵⁾ doet zich het Ramsdensche phenomeen ook bij de melk voor; in verband met de zeer kleine afmetingen der luchtblaasjes in centrifugemelk vertoont zich bij microscopisch onderzoek de geadsorbeerde stof in hoofdzaak als bolvormige huidjes.

¹⁾ *Milchw. Forschungen*, 15, 103, 1933.

²⁾ *Kolloid-Zeitschr.*, 63, 220, 1933.

³⁾ Dit is dus in zekeren zin een oude gedachte (STORCH) in nieuwen vorm. Dat de grenslijn vet-plasma-lucht een zoo belangrijke rol zou spelen is vroeger niet bedacht.

⁴⁾ *Versl. v. Landb. Ond. der R. L. Proefst.*, XXXII, 385, (1927).

⁵⁾ l. c.

Verdeelt men lucht in volle melk i.p.v. in centrifugemelk, dan vindt men ze in veel mindere mate. De reden van dit verschil is deze, dat de laatste veel minder schuimt en de schuimblaasjes dus een te kort bestaan hebben om huidjes te vormen; het minder schuimen is o.a. een gevolg van de aanwezigheid van het vet ¹⁾. De vraag, of bij het karnen de bestaansduur van de schuimbelletjes langer of korter is, en misschien lang genoeg om in de grenslaag lucht-plasma vaste huidjes te geven, leek ons van voldoende belang, om een paar proeven in deze richting uit te voeren. We hebben er ons eerst van overtuigd, dat éénmaal gevormde vliesjes door karnen niet van beteekenis worden stukgeslagen. Centrifugemelk, die dus rijkelijk schuimvliesjes bevatte, werd b.v. gedurende $\pm$ een uur bij 35° à 40° C. gekarnd; na deze operatie bleek de melk bij onderzoek nog vol vliesjes te zitten. Volle melk, die eerst in een laboratoriumcentrifuge van mogelijk aanwezige vliesjes en grootendeels van vet werd bevrijd, gaf na een uur karnen bij 35° à 40° geen vliesjes in het Trommsdorff-sediment.

Dezelfde negatieve uitkomst gaf een proef met room. Uit melk, die weinig storende leukocyten bevatte, werd room gecentrifugeerd van 20,8 % vet (I) en van 53 %. De laatste werd verdund met de centrifugemelk, die dus talrijke vliesjes bevatte, tot het vetgehalte van eerstgenoemden room (II). Beide zoete roomen werden na grondig afkoelen en laten staan, bij $\pm 15^{\circ}$ C. tot boter gekarnd, en de karnemelken volgens Trommsdorff onderzocht; zoo ook de centrifugemelk na verdunnen met water (III) in dezelfde verhouding als waarin deze met den vetten room was „verdund”. De Trommsdorff-sedimenten werden éénmaal met water gewasschen. Gevonden werd:

I	1 streepje.
II	14 streepjes.
III	12 „ .

Uit deze proeven mogen we wel de conclusie trekken, dat van de vorming van zichtbare schuimvliesjes bij het karnen van room weinig sprake is, terwijl bij het centrifugeeren in de ondermelk groote hoeveelheden daarvan ontstaan. Toch vormen zich bij het karnen natuurlijk ook een groot aantal luchtbelletjes; zoo werd bij proeven over het schuimen gedurende het karnen ²⁾ o.a. gevonden, dat per L. zuren room, als er de grootste hoeveelheid lucht was ingekarnd ($\pm \frac{2}{3}$ L.), een grensvlak lucht-room van 20 à 30 m² wordt ontwikkeld, waarbij de afmetingen der luchtbelletjes varieerden van rond 10 tot 300 μ diameter, terwijl een zeer groot aantal in dezelfde grootte voorkwam als HEKMA en

¹⁾ Opstellen over moderne zuivelchemie, door W. VAN DAM, 1922, blz. 199 e. v.

²⁾ Hierover verschijnt een afzonderlijke mededeeling van den heer SIRKS.

BROUWER ¹⁾ voor hun vliesjes opgeven ($\pm 10 - 50 \mu$). Dat bij het karnen de vliesjes zich niet of bijna niet vormen is dus waarschijnlijk aan het vet toe te schrijven, op welke wijze dan ook, en hiermede zou het vroeger gelegde verband tusschen de theorie van RAHN en het Ramsdensche phenomeen komen te vervallen. Ook wegens de hier vermelde waarnemingen schreven we onder VI, dat het meten van oppervlaktespanningen door statische methoden voor het karnprobleem misschien van niet veel waarde is; er vormen zich waarschijnlijk onophoudelijk nieuwe grensvlakken. Dat het vet hierbij een rol speelt, blijkt duidelijk, als men centrifugemelk karnt, en daaraan geringe hoeveelheden „boterolie” toevoegt; na enkele minuten ziet men dan het schuim sterk verminderen. Verschillende factoren hebben op de mate dezer vermindering invloed ²⁾. Bepaalt men bij room de tijd-schuimcurve gedurende het karnen, dan gaat die steil omhoog, om na een kort, min of meer vlak verloop, weer sterk te dalen tot nul als de karn af is. Wij vermoeden, dat aanvankelijk de sterk emulgeerende werking van het plasma en misschien de pantsering door vetbolletjes van de luchtbelletjes overweegt en al spoedig de invloed van het over het grensvlak zich verbreidende, en daarna colloidaal aanwezige vet de overhand krijgt, waardoor het schuimen snel afneemt. Of dit vermoeden juist is, zal nog moeten worden onderzocht. Ook nog niet verklaard is het verschijnsel, dat het schuimend vermogen van centrifugemelk zoo veel wordt verminderd door zéér geringe hoeveelheden karnemelk (wel de eenvoudigste manier om karnemelk van gezuurde ondermelk te onderscheiden, welke laatste op het schuimen bijna geen invloed heeft), of gedurende eenigen tijd *koud* gekarnde melk, terwijl goed gehomogeniseerde melk (door lang bij $\pm 55^\circ$ C. te karnen) op het schuimen slechts weinig invloed uitoefent. Ook dit moet nog nader onderzocht worden ³⁾.

Men heeft, in den gedachtengang van RAHN, steeds gesproken van „schuimstof”, waarmede werd uitgedrukt, dat men met een bijzondere, waarschijnlijk eiwitachtige, stof te doen zou hebben, die dan de in RAHN's theorie passende eigenschap zou vertoonen van in het grensvlak plasma-lucht vast te worden.

¹⁾ l. c.

²⁾ Zie SIRKS, binnen kort verschijnend verslag over schuimproeven.

³⁾ Een onzer (v. D.) heeft vroeger het vermoeden uitgesproken, dat alleen de grootte en aggregatietoestand der toegevoegde vetbolletjes hier als oorzaak van het meer of minder schuimen zou zijn aan te merken. Aan een directen invloed van colloidaal vet is toen begripelikerwijze niet gedacht. Dat nu gehomogeniseerde melk, aan centrifugemelk toegevoegd, weinig of geen-, en niet gehomogeniseerde melk een sterke belemmering voor de schuimvorming is, is misschien daaraan toe te schrijven, dat de bolletjes in het eerste geval de KELLERMANNSCHE „Abstreifung” (zie blz. 203) niet meer ondergaan (ze worden wegens hun kleinheid ook niet meer gefloteerd, evenmin als zoo kleine ertspartikeltjes), terwijl dat bij de grootere misschien wel het geval is, gepaard met uittreden van vet. Ook de waarschijnlijk geheel andere aard van het adsorptiehuiddje in het eerste geval zou van invloed kunnen zijn.

De schuimvliesjes van HEKMA en BROUWER schenen RAHN's vermoeden tot op zekere hoogte te bevestigen. Bij het centrifugeeren van CLARK's „Kunstmelk" bij welker bereiding behalve melksuiker en zouten alleen caseïne-Hammarsten wordt gebruikt, ontstaan de vliesjes echter ook, zij het ook dunner van wand. Indien dus een bijzondere schuimstof de oorzaak ervan is, dan moet die in de caseïne overgaan bij de bereiding hiervan. Men moet er voorts rekening mee houden, dat het al of niet zich vormen van zulke vliesjes ook kan afhangen van den toestand, waarin zich de stoffen, die de melk samenstellen, bevinden. Zoo bleek ons, dat onttrekken van de colloïdale kalk aan het caseïne-kalkfosphaatcomplex (en misschien ook aan andere stoffen) het vormen van vliesjes bij centrifugeeren direct opheft. Voor deze kalkverplaatsing kan men zoowel oxalaat als citraat, en ook keukenzout gebruiken; in het laatste geval wordt de vloeistof niet armer aan kalkionen.

Zoo werd per 100 cc melk 0,9 g kaliumoxalaat (gemengd met zóoveel zuur, dat de pH nagenoeg gelijk bleef) toegevoegd en na 24 uren staan bij lage temperatuur, in een laboratoriumcentrifuge het calciumoxalaat uitgecentrifugeerd. Daarna ging de melk door een Lavalapparaat: geen enkel vliesje werd gevonden. De contrôle-melk, eveneens eerst in een laboratoriumcentrifuge behandeld, gaf, uit de Laval komende, het gewone beeld der talrijke vliesjes.

Werd aan melk ongeveer $\frac{1}{4}$ deel van het natriumcitraat toegevoegd, dat equivalent was met het totale kalkgehalte, en bij gelijk houden der P_H , dan ontstonden bij centrifugeeren in de Laval geen vliesjes; werd $\frac{1}{8}$ deel genomen, dan ontstonden ze wel, echter in geringere hoeveelheid dan in de citraatvrije melk.

Uit deze waarnemingen volgt natuurlijk niet, dat de schuimvliesjes hun ontstaan niet te danken zouden hebben aan een bijzondere stof; er blijkt alleen uit, dat de wijze waarop de schuimstof, welke dan ook, in de melk voorkomt, waarschijnlijk invloed heeft op de denatureering ervan in het grensvlak lucht-plasma.

Uit het voorgaande trekken we de conclusie, dat niet de aanvankelijk voor mogelijk gehouden vorming van zichtbare eiwitvliesjes in het grensvlaklucht-plasma aanleiding behoeft te zijn tot uitsluiting van de flotatie-mogelijkheid.

VIII. DE UITBREIDING VAN MELKVET OVER WATER.

De omstandigheid, dat bij het karnen voortdurend nieuwe grensvlakken plasma-lucht ontstaan, waarvoor de oppervlaktespanning op het moment van het ontstaan misschien niet veel lager is dan die van water-lucht, geeft aan inzicht in de verbreiding van botervet over *water* misschien meer waarde dan aan

de kennis der vet-filmvorming op het plasma zelf. Enkele voorloopige proeven over de uitspreiding van het vet over water en over den invloed van de temperatuur daarop, mogen hier ten slotte nog worden vermeld. Zij zijn van niet meer dan semi-quantitatieven aard. Gebruik gemaakt werd van het bekende verschijnsel, dat bij het zich verbreiden van de monomoleculaire vethuidjes over water, waardoor de oppervlaktespanning verlaagd wordt, vooraf op het water gestrooid talkpoeder zich terugtrekt naar de plaatsen, waar de oppervlaktespanning onveranderd bleef, en die dus door het vet niet meer werden bereikt. Bestrooit men zéér zuiver water in een Petrischaal met een *weinig* uitgegloeide talk en raakt men de vloeistof in het midden met een *spoortje* boter of gekristalliseerd botervet even aan, dan verplaatst zich al de talk snel naar den omtrek, daar een witten rand vormend. Het ligt voor de hand aan te nemen, dat de mate van uitbreiding der vetfilm verband houdt met de meerdere of mindere bewegelijkheid der vet-moleculen, dus met het al of niet vast zijn van het vet¹⁾. Vloeibaar vet zal zich beter verspreiden dan dezelfde in vasten toestand verkeerende stof. Een onzer toonde vroeger aan, dat het vet der vetbolletjes bij afkoeling slechts zéér langzaam tot den toestand van evenwicht komt, d.w.z. dat *steeds langzaam* meer vet van den vloeibaren toestand in den vasten overgaat, zoodat geruimen tijd op b.v. 0° en daaronder afkoelen niet voldoende is om al het vloeibare vet te doen kristalliseeren. De volgende proeven gaven tot op zekere hoogte een aardige bevestiging hiervan.

1. Een weinig gefiltreerd botervet (Juli) werd aan het einde van een *dun* glazen staafje gedurende 4 dagen bij —20° tot —15° geplaatst. Toen het snel in aanraking werd gebracht met betalkt water van 2° C. vond *bijna* geen verdrijving der talk plaats. Toen een tweede staafje met vet eerst een paar uren bij kamertemperatuur had gestaan (16° C.) werd op water van dezelfde temperatuur de talk met groote snelheid verdreven. Met betalkt water van 2° C. en vet van 16½° C. lag de uitkomst tusschen de beide andere in.

2. Uit een gefiltreerd botervet (September) scheidde zich bij 21° C. een kristallisaat af, dat afgefiltreerd werd. Het filtraat werd bij 18° geplaatst en na verscheidene dagen de boterolie bij dezelfde temperatuur afgefiltreerd. Met het vaste, bij 21° C. gewonnen vet en met de olie werd de proef van 1 herhaald.

Uitbreidingsoppervlak in cm².

	Vast vet.	Boterolie.
—15°/ + 2°	0.	± 43
11°/ 11°	± 50	± 191

¹⁾ Waarmede niet bedoeld is, dat een vast vet geen uitbreiding zou *kunnen* geven. Hiervan zijn meerdere voorbeelden bekend.

Het vaste vet, tot -15° afgekoeld, gaf op water van 2° dus geen aanwezigheid van vloeibare phase meer te kennen; de olie, ondanks de even lange en diepe afkoeling, wel. Bij 11° bleek ook het vaste vet alweer duidelijk uitbreiding te geven en de olie natuurlijk in nog sterker mate.

3. Botervet (einde September) gefiltreerd en eenige dagen bij -15° tot -9° C. gehouden.

$-9^{\circ}/+2^{\circ}$ geen spoor uitbreiding.

$+2^{\circ}/+2^{\circ}$ duidelijke uitbreiding.

Bij 2° C. bevatte het vet dus alweer vloeibare olie, die zich bij de proef duidelijk toonde. Bij dergelijke uitbreidingsproeven vonden we steeds, dat sterkte en snelheid van uitbreiding symbaat waren.

4. Room met 10% vet werd 4 dagen op -20° tot -15° afgekoeld, daarna op $< 1\frac{1}{2}$ C. gebracht door aanraking met herhaaldelijk vernieuwd water van $\pm 1\frac{1}{2}^{\circ}$ C., wat een paar dagen in beslag nam. Toen werd gekarnd bij een temperatuur, lager dan $1\frac{1}{2}$ C., en na 10 minuten en 20 minuten een monster van het karnsel microscopisch op flotatie onderzocht, wat het gemakkelijkst gaat, door een paar druppels van den room in tragacanthoplossing te brengen en voorzichtig te vermengen. De luchtbelletjes vertoonden het normale flotatiebeeld, zooals aangegeven in fig. II, bladz. 201. Het daarna bij hogere temperatuur uitgekarnde en gefiltreerde botervet gaf bij de uitbreidingsproef, na diepe afkoeling en daarna brengen op $\pm 2^{\circ}$ C. op betalkt water van 2° C. weinig, doch nog duidelijk merkbare uitbreiding. Bij kamertemperatuur voor vet en water verplaatste zich de talk weer met groote snelheid tot den omtrek van de Petri-schaal. Het floteeringsproces verliep dus, ondanks de lage karntemperatuur, normaal. De uitbreiding van het vet is daarvoor dan ook geen noodzakelijke voorwaarde.

Het ligt voor de hand om in de uitkomsten dezer vet-verbreidingsproeven, hoe eenvoudig ze ook zijn, de verklaring, of een deel daarvan te zoeken voor het feit, dat lage afkoeling van den room het vetgehalte van de karnemelk lager doet uitvallen. Bij hoge karntemperaturen kan het zelfs komen tot „overoiling”, die dan tot zeer hoge vetgehalten der karnemelk aanleiding geeft. Ook de invloed van de samenstelling van het vet zou uit het voorgaande verklaard kunnen worden, en misschien zal ook een duidelijke correlatie blijken te bestaan tusschen joodgetal en uitbreiding na een bepaalde vóórbehandeling, evenals we die vroeger¹⁾ vonden voor de uitzetting van het roomvet na 21-urige afkoeling op 12° C. en het joodadditiegetal en de refractie (Correlatiecoëfficiënt resp. 0,93 en 0,89). Een en ander moet echter nog worden nagegaan.

¹⁾ *Versl. v. Landb. Ond. der R. L. Proefst., 16, 1, 1915.*

Aardig is ten slotte nog het volgende, in verband met hetgeen in het vorige hoofdstukje werd gezegd over de rol, die de lucht speelt bij het karnen. Spreidt men op den bodem van een schoon cuvetje een weinig botervet uit en laat men dit vast worden door afkoelen op 1° C. gedurende den nacht, en laat men vervolgens langs den rand der cuvet zuiver, vooraf tot $\pm 5^{\circ}$ C. afgekoeld, water *snel* toevloeien, dan blijkt dit water niet alleen geen vetfilm op de oppervlakte te vertoonen, maar de onveranderde oppervlaktespanning water-lucht blijft bijna geheel constant (op enkele tienden van een dyne na), zelfs als men de cuvet op kamertemperatuur brengt en enkele uren laat staan. Houdt men ze dan echter even schuin, zoodat een *oogenblik* een grensvlak vet-lucht ontstaat en laat men dadelijk het water weer over het vet vloeien, dan is de wateroppervlakte door een monomoleculaire vetfilm bedekt, waarvan de aanwezigheid zich uit door de daling der oppervlaktespanning van 73 dyne voor zuiver water tot ± 56 dyne, wat voor met vet verontreinigd water ongeveer normaal is. Koelt men het vet, vóór er water overheen te laten vloeien, niet af, dan is de verbreidingssnelheid zóó groot, dat het grensvlak water-lucht dadelijk verontreinigd is; bij afkoeling op 1° en gebruik van *koud* water lukt het echter gemakkelijk de oppervlakte vetvrij te houden. Deze proeven demonstreeren duidelijk, dat bij het karnen zonder lucht geen vet uit de vetbolletjes treden zal, maar zoodra de luchtbelletjes in het spel komen treedt vloeibaar vet in het grensvlak lucht-plasma, welk vloeibaar vet we waarschijnlijk in hoofdzaak in colloidalen toestand in de karnemelk terug vinden, zooals we hiervóór gezien hebben.

Deze, meer kwalitatieve, proeven hopen we nog met quantitatief onderzoek over den invloed der temperatuur op de uitbreiding aan te vullen. Ook de kwestie der snelheid van uitbreiding van vetvrij plasma-eiwit over water, in vergelijking met die van het vet, en verder de wijze, waarop deze beide stoffen op elkaar invloed uitoefenen in dit opzicht — kwesties dus, die voor onze zienswijze van het grootste belang zijn — hopen we nog aan nader onderzoek te onderwerpen.

Vatten we ten slotte ons *vermoeden* omtrent het verloop van het karnproces nog even in enkele woorden samen, dan zou dit als volgt kunnen zijn.

Men begint met het emulgeeren van lucht, de productie dus van een zeer fijn schuim, dat snel in volume toeneemt tot een maximum, om spoedig weer te verminderen. Deze vermindering is het gevolg van het op ruime schaal uittreden van vet uit de vetbolletjes, dat zich over de grenslaag lucht-vloeistof verbreidt in monomoleculaire laag (als de room goed afgekoeld werd en de karntemperatuur niet te hoog is) en bij het springen der luchtbelletjes colloidaal in de vloeistof verdeeld blijft, daarbij de oppervlaktespanning verlagend. De

vetbolletjes hechten zich, evenals bij de flotatie van ertsen, direct aan de luchtbelletjes, zoodra een drie-fasengrens vet-plasma-lucht optreedt (zie fig. I en II) en door de heftige beweging worden de aan een luchtbelletje vastgelegde vetbolletjes tot een kluitje geslagen, dat op zijn beurt zich weer aan een ander belletje hecht, enz. Is het vet te week wegens een te hoog gekozen karntemperatuur, dan heeft „overoiling” van het grensvlak lucht-plasma plaats, evenals bij de ertsflotatie, waardoor méér vet in de karnemelk komt, omdat het uittredende vet zich niet meer in monomoleculaire, maar dikkere laag verbreidt, en omdat het zich hechten der vetbolletjes aan de luchtbelletjes dan bemoeilijkt wordt.

SAMENVATTING.

1. Door het karnen treedt op ruime schaal vloeibaar vet (boterolie) uit de vetbolletjes van den room. Dientengevolge verschilt de samenstelling van het botervet sterk van die van het karnemelkbotervet, uit één en denzelfden room verkregen: joodadditiegetal en refractie waren van het laatste steeds hooger dan voor het eerste, gemiddeld resp. 3,7 eenheden en 0,4 schaaldeelen van den Zeiss-boterrefractometer.

2. Sterk afkoelen van den room heeft op dit verschil in samenstelling geen invloed.

3. Verhooging der karntemperatuur maakt het onder 1 genoemde verschil aanmerkelijk kleiner.

4. Volgens een ruwe schatting bestaat het karnemelkvet voor minstens 25 % uit vet, dat uit de vetbolletjes is uitgetreden gedurende het karnen.

5. Voor het vet der zéér kleine vetbolletjes der melk werd een aanmerkelijk hoogere breking en een iets hooger joodgetal gevonden dan voor dat der groote. Deze afwijking van GUTZERT's uitkomsten is misschien toe te schrijven aan kleine hoeveelheden niet-vet (phosphatiden) in het eerste.

6. Bij het karnen van room, die door spontane oprooming werd verkregen, in vergelijking met den room, die door centrifugeeren der schepmelk was gewonnen, gaf het botervet van den laatste geen verschil in refractie met dat van den eerste. Het joodgetal van laatstgenoemd botervet was echter hooger dan dat van het vet van den gecentrifugeerden room; dit laatste verschil in joodgetal was ongeveer gelijk aan dat, onder 5 bedoeld, hoewel daar sprake was van een veel grooter verschil in afmetingen der vetbolletjes dan bij de hierbedoelde proeven bestond. Deze kwestie is nog niet opgehelderd.

7. Een belangrijk gedeelte (rond 25 %) van het karnemelkvet is in colloidalen toestand aanwezig. De door microscopisch onderzoek vastgestelde dispersie der vetbolletjes naar hun grootte in de karnemelk, in vergelijking

met die in den room, geeft dus geen uitsluitel over de aantallen roomvetbolletjes van iedere grootte-klasse, die in de karnemelk overgaan bij het karnen.

8. Het colloïdale karnemelkvet bestaat voor een deel uit vet, voor een ander deel uit phosphatiden; het vertoont een zeer hoge lichtbreking, veel hooger dan het niet-colloïdale vet.

9. Door drogen op silicagel van het GOTTLIEB-RÖSE-extract van karnemelk worden de hierin opgeloste phosphatiden bijna geheel geadsorbeerd; bij behandeling met ontwaterd natriumsulfaat blijven ze bijna geheel opgelost.

10. Het onder 1 genoemde feit leidt tot het vermoeden, dat bij het karnen, ondanks het aanwezige eiwit, in ruime mate de driephasengrens vet-plasmalucht moet optreden, waardoor het karnen als een auto-flotatieproces is op te vatten; over de ingekarnde luchtbelletjes verbreidt zich daarbij de „boterolie”, die, waarschijnlijk colloïdaal, in de karnemelk terecht komt.

11. De sterke verhooging van het vetgehalte der karnemelk door verhooging der karntemperatuur is misschien aan „overoiling” toe te schrijven.

12. Microscopisch zichtbare schuimvliesjes, zooals die bij centrifugeeren van melk in de magere melk worden waargenomen, treden bij het karnen van room niet op. Ook indien vóór het centrifugeeren van melk de colloïdale kalk aan het caseïne-kalk-phosphaatcomplex (en misschien andere verbindingen) wordt onttrokken, treden in de centrifugemelk geen zichtbare vliesjes meer op. Bij centrifugeeren van CLARK's synthetische melk ontstaan, evenals in gewone centrifugemelk, talrijke schuimvliesjes.

13. De mate en snelheid van uitbreiding van botervet over water is sterk afhankelijk van de voorafgaande behandeling van het vet en van de temperatuur. De geringe verbreiding na laag afkoelen van het roomvet is waarschijnlijk een der redenen, waarom het vetgehalte der karnemelk dan lager uitvalt.

14. Het is wenschelijk, tal van details van het karnen te toetsen aan de flotatie-opvatting van het karnproces. De onderzoekingen worden in deze richting voortgezet.

SUMMARY.

Researches on the churning process.

1. Churning causes considerable quantities of liquid fat (butteroil) to leave the fat globules of the cream. There is thus a great difference between the composition of the butter-fat and that of the buttermilk-fat obtained from one and the same cream. The iodine-number and the refraction of the buttermilk-fat were invariably found to be higher than those of the butter-fat, the respective averages being 3,7 units and 0,4 scale-divisions of the Zeiss butter-refractometer. -

2. Cooling of the cream to a very low temperature has no influence on this difference of composition.

3. Raising of the churning-temperature makes the difference (referred to in paragraph 1) much smaller.

4. At a rough estimate not less than 25 % of the buttermilk-fat is fat derived from the fat globules during the churning.

5. The refraction of the fat of the very small fat globules of the milk was found to be considerably higher and the iodine-number a little higher than that of the fat of the big ones. This divergence from GUTZEIT's results may be due to small non-fat quantities (lipoids) contained in the small globules.

6. On comparing the butter-fat obtained by churning cream got by natural creaming with the fat obtained by churning cream got by mechanical separation of the skimmilk the refractions were found to be the same. The iodine-number of the first mentioned butterfat, however, was found to be higher than that of the mechanically separated cream-fat. The difference between the iodine-numbers was about equal to the difference referred to in paragraph 5. The difference of the size of the fat globules referred to in paragraph 5 was, however, much greater than in this experiment. This matter has not yet been cleared up.

7. A considerable part (about 25 %) of the buttermilk-fat is in the colloidal state. Hence the dispersion, according to their size, of the fat globules in the buttermilk, as established by microscopic examination and compared with that in the cream, can give no clue as to the number of cream-fat globules of each of the dimensional groups that pass into the buttermilk in churning.

8. The colloidal buttermilk-fat consists partly of fat and partly of phosphatides. It shows a very high refraction, much higher than the non-colloidal fat.

9. Drying of the GOTTLIEB-RÖSE extract of buttermilk on silica-gel causes the phosphatides dissolved in it to be almost quite adsorbed. Treatment with dehydrated sodium sulphate leaves them almost quite dissolved.

10. The fact mentioned in paragraph 1 makes it seem probable that during the churning there must be a considerable development of the three-phase boundary fat-plasma-air in spite of the presence of the proteins, the butter-oil spreading over the air-bubbles in the churned mass and thus entering the buttermilk. If so, what takes place in churning is to be looked upon as a flotation process. As the butter-fat itself acts as a collector the process might be called an autoflotation process.

11. The great increase of the quantity of fat in the buttermilk when the churning takes place at a higher temperature may be due to „overoiling”.

12. The very thin denatured films of foam visible through the microscope in the skim-milk when milk is separated are not observed when cream is churned. Nor are they observable in the separated milk, if, before the separating, the colloidal calcium is extracted from the casein-calcium-phosphate complex.

When CLARK's synthetic milk is separated the denatured films are observable as they are in ordinary skim-milk.

13. The extent and the rapidity of the spreading of butter-fat over water depends largely on the treatment to which the fat has been subjected and on the temperature. It is probably in part owing to the slight extent of the spreading when the creamfat has been cooled to a low temperature that the buttermilk thus obtained contains a smaller percentage of fat.

14. Numbers of details of the phenomena observed in churning ought to be studied in the light of the theory of flotation. Our investigations are being continued on these lines.