

HET NAHARDEN VAN BOTER

DOOR

H. MULDER

(Ingezonden: 30 Augustus 1939)

Direct na de bereiding, dus na afloop van het kneden, is boter een weke massa, die wat consistentie betreft eenigszins aan zachte zeep doet denken. Als deze weke massa onaangeroerd blijft liggen wordt ze snel steviger, ze „hardt na”; hierbij wijzigt de consistentie zich geheel. Dit nahardingsproces verloopt het snelst in de eerste uren, maar ook na 24 uren is nog een duidelijke vermeerdering van de stevigheid waar te nemen.

In plaats van naharden noemt men het verschijnsel wel opstijven. Aangezien dit laatste woord ook in andere beteekenissen wordt gebruikt (b.v. voor het steviger worden van boter door verlaging van temperatuur), zal het hier worden vermeden. Bovendien geeft „naharden” het verschijnsel beter weer.

Het nahardingeffect is dikwijls heel groot; soms wordt boter wel 20 maal zoo stevig als ze oorspronkelijk was. Het is dan ook opmerkelijk, dat men tot nu toe zoo weinig aandacht aan het naharden heeft besteed. In verschillende leerboeken wordt het verschijnsel zelfs niet genoemd.

Een van de weinige mededeelingen, die er in de literatuur over het naharden zijn te vinden, is afkomstig van HUNZIKER, CORDES en NISSEN ¹⁾. Volgens hen moet het naharden worden verklaard door een kristallisatie van nog vloeibaar, onderkoeld vet. Als steun voor hun opvatting voeren zij aan, dat boter uit weinig of niet gekoelden room bereid, sneller en meer nahardt dan boter, afkomstig uit lang en diep gekoelden room. Volgens hen is het nahardingsproces in 24 uren vrijwel afgelopen.

Behalve aan het kristalliseeren van onderkoeld vet schrijft WODE ²⁾ het naharden toe aan het groeien van groote vetkristallen ten koste van kleine. Hiermee wil hij verklaren waarom boter, die bij 2° C vrijwel niet meer nahardt, bij hoogere temperaturen nog aanmerkelijk steviger kan worden. Volgens dezen auteur verloopt het nahardingsproces het snelst bij ca. 2° C.

¹⁾ HUNZIKER: The Butter Industry, 2e druk (1927), pag. 355.

²⁾ G. WODE, Undersökningar öfver det Svenska smörets konsistens II. Meddelande n°. 438, Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet Mejeriäfdelningarna n°. 46, 1933.

COULTER en COMBS ¹⁾ meenen, dat pasgekneide boter amorph en nageharde boter, door voortgeschreden kristallisatie, makrokristallijn van structuur is. Inderdaad doet, zooals zij opmerkten, het breukvlak van harde boter aan dat van gietijzer denken; dit uiterlijk behoeft echter niet op een makrokristallijne structuur te wijzen.

Hoe aannemelijk de theorie van HUNZIKER op het eerste gezicht ook lijkt, bij nader inzien is ze niet bevredigend. VAN DAM ²⁾ heeft nl. langs dilatometrischen weg kunnen aantoonen, dat door room lang te koelen bij een lage temperatuur, alle onderkoelde vet tot kristallisatie kan worden gebracht. Bij het karnen van dien room wordt er dan geen vet meer vast. (VAN DAM kon wel een kristallisatie van vet aantoonen bij het karnen van room, die minder intensief was gekoeld.) Toch wordt ook boter uit diepgekoelden room bereid, zeer veel steviger na het kneden. Daar er tijdens dit naharden geen vet meer kan kristalliseeren, kan de theorie van HUNZIKER niet juist zijn. Hier zou de veronderstelling van WODE, dat het naharden moet worden verklaard door het aangroeien van groote vetkristallen ten koste van kleine, een verklaring kunnen geven. Het is echter nog zeer problematisch of er wel aanmerkelijke verschillen in de grootte van de vetkristallen in de eenige dagen oude boter bestaan en het is volstrekt niet bewezen (we konden het b.v. niet microscopisch waarnemen), dat het aangroeien van groote kristallen en het tegelijkertijd verdwijnen van kleine, de stevigheid zoo enorm veel zal doen toenemen. Ook is het niet waarschijnlijk, dat het verschijnsel, waarop WODE doelt, zoo snel zal kunnen plaats vinden als het naharden van boter, althans in het begin, verloopt.

Er is nog een bezwaar tegen de bovengenoemde theorieën. Als we nl. nageharde boter gaan kneden, wordt ze weer week, om bij liggen opnieuw en weer even snel als den eersten keer na te harden (de proef wordt onder constant houden van de temperatuur uitgevoerd). Men kan het experiment vele malen herhalen; wel wordt de boter op den duur dan weeker, maar dat zal waarschijnlijk het gevolg zijn van andere oorzaken. De boter wordt nl. door de herkneding in het geheel meer gekneed dan normaal gebruikelijk is, waardoor ze eenigszins zal worden „overwerkt”. Hierdoor wijzigt de structuur van de boter zich eenigszins, zoodat de toestand vóór het kneden niet volkomen kan worden vergeleken met den toestand na het kneden; algemeen bekend is echter, dat lang kneden nadeelig is voor de consistentie van boter.

Men zou zich kunnen indenken, dat het weeker worden van de boter door het kneden moet worden verklaard door een warmteontwikkeling, die

¹⁾ S. T. COULTER en W. B. COMBS, Technical Bull. 115 (1936), University of Minnesota, Agricultural Experiment Station.

²⁾ W. VAN DAM, *Versl. landbk. Onderz. der R.L.P.* XVI 1915, 1.

door de bewerking wordt veroorzaakt. Deze verklaring is echter niet waarschijnlijk. De boter wordt door het kneden nl. zóóveel weeker, dat slechts een temperatuurverhooging van eenige graden Celsius hiervan de oorzaak zou kunnen zijn. Met een gevoeligen thermometer kon bij langzaam kneden geen stijging van de temperatuur worden waargenomen. Een warmte-effect, door het kneden veroorzaakt, kan dus niet de oorzaak zijn van het week worden van boter tijdens het kneden. Het doet misschien vreemd aan, dat er heelemaal geen warmte-effect werd geconstateerd; toch is dit wel op aanmerkelijke wijze te verklaren. Voor het smelten van vet is warmte nodig. Als er nu door het kneden eenige warmte ontstaat, dan zal die snel worden opgebruikt voor het smelten van een kleine hoeveelheid botervet. We hebben dus te doen met een soort buffereffect, waardoor kleine hoeveelheden warmte kunnen worden verborgen.

Behalve boter vertoonen ook andere stoffen het verschijnsel van naharden, dat sterk aan thixotropie, aan de reversible isotherme sol-gel transformatie, doet denken. Vanwege deze analogie noemt men het reversible naharden dan ook wel thixotropie.

Veelal zijn stoffen met thixotrope eigenschappen colloïdaal van structuur. Ook boter heeft een dergelijke structuur; de continue phase bestaat uit botervet, de gedispergeerde phase hoofdzakelijk uit vetbolletjes, vetkristallen, luchtbelletjes en waterdruppels. Het voorkomen van thixotropie bij boter behoeft ons dus niet te verwonderen.

Het verschijnsel thixotropie heeft men nog niet geheel bevredigend kunnen verklaren. Meestal neemt men aan, dat de gedispergeerde deeltjes zich in de thixotrope stof op een bepaalde manier rangschikken, waardoor als het ware een inwendig „bouwsel” ontstaat; door dit „bouwsel” wordt de stevigheid van de stof verhoogd. Als we de stof gaan kneden wordt het „bouwsel” vernield, waardoor de stevigheid afneemt; bij rustig liggen kan zich opnieuw een „bouwsel” in de stof vormen. Ook in boter zullen dus tijdens het naharden hoogstwaarschijnlijk „bouwsels” worden gevormd. Over den aard en het ontstaan daarvan kan veel worden getheoretiseerd; daar het moeilijk zal zijn dergelijke theorieën bevredigend te bewijzen en daar bovendien de thixotropie nog niet volkomen is verklaard, zal er hier niet verder op worden ingegaan.¹⁾

Uit de dilatometerproeven, die VAN DAM met room nam, mogen we

¹⁾ Ook door SCOTT BLAIR, *J. Dairy Research*, **9** 1938 208, en door KRUISHEER en DEN HERDER, *Chem. Weekbl.* **35** 1938 719, werd verondersteld, dat boter thixotrope eigenschappen zou kunnen hebben. Hun mededeelingen, die deze veronderstelling bevatten, verschenen vrijwel tegelijk met mijn voorloopige mededeeling, *Versl. landbk. Onderz.* n°. 44 (11) C 1938 pag. 523.

afleiden, dat in boter, bereid uit weinig gekoelden room, nog vloeibaar onderkoeld vet voorkomt. Tijdens het naharden zal dit vet in de boter kunnen kristalliseeren. Zooals verderop zal blijken, is het inderdaad mogelijk om bij dergelijke boter kristallisatie aan te toonen.

Door het toenemen van de hoeveelheid vast vet zal de stevigheid van de boter natuurlijk worden verhoogd. Het vet kan in verschillende der in de boter voorkomende fasen en op verschillende wijzen in de boter kristalliseeren. Als er in de continue phase van de boter vetkristallen ontstaan, wordt het aantal gedispergeerde deeltjes grooter en tegelijkertijd de continue phase naar verhouding kleiner. Hierdoor zal de boter steviger worden, evenals b.v. een kleisuspensie steviger wordt, als men er droge kleideeltjes door kneedt. Intusschen zal ook de vorm van de vetkristallen invloed hebben op de stevigheid van het geheel; zoo zullen b.v. de balkvormige kristallen het over elkaar glijden van de gedispergeerde deeltjes (b.v. vetbolletjes) bemoeilijken. Bij het kristalliseeren van het vet zullen verder allerlei deeltjes aan elkaar vast kunnen groeien, waardoor bouwsels in de boter kunnen ontstaan. Ook hierdoor wordt de boter steviger. Tenslotte zal er nog vet *in* de vetbolletjes kunnen kristalliseeren; ook in de vetbolletjes kunnen dan bouwsels ontstaan, vooral in die, waarvan de inhoud ook tijdens het karnen en kneden nog geheel in den vloeibaren onderkoelden toestand bleef.

Als er veel vet in de boter kan kristalliseeren, mag dus een groot nahardings-effect worden verwacht, want behalve door de kristallisatie van vet wordt de boter nog steviger door haar thixotrope eigenschappen. Hierdoor is het mogelijk, dat boter uit weinig gekoelden room bereid, die vlak na de bereiding heel week is, op den duur toch flink stevig wordt. Om de maximale stevigheid te krijgen moet er dan voor worden gezorgd, dat er zooveel mogelijk vet in de afgewerkte boter kristalliseert. Het gebruik van koud waschwasser moet, vanuit dit standpunt bezien, dan ook worden vermeden, want tengevolge van de afkoeling van de boterkorrels door het koude water zal er veel van het onderkoelde vet te vroeg kristalliseeren, zoodat er na het kneden geen bouwsels meer kunnen worden gevormd.

Hiervóór werd verondersteld, dat er door de kristallisatie van vet bouwsels in de afgekoelde boter kunnen ontstaan, waardoor de boter aan stevigheid wint. Dergelijke bouwsels zullen aan de boter een afwijkende consistentie geven, de boter zal meer op een gestolde vetmassa, b.v. reuzel of uitgesmolten en weer gestold botervet, gaan lijken. De boter wordt meer bros, „kort”, brokkelig, ook al is ze niet bijzonder hard. De invloed van de hier bedoelde bouwsels van vetkristallen zal grooter zijn naarmate er meer vet kan kristalliseeren. Daarom zal de bedoelde boter vooral bij lage temperaturen en in

den winter brokkelig zijn. In den zomer, als de boter veel vloeibaar vet bevat, is ze ondanks de bouwsels toch goed smeerbaar, maar ze blijft ook bij temperaturen boven 15°C eenigszins kort. Bij het bepalen van de stevigheid van de boter valt deze afwijkende structuur meermalen op, de boter „vloeit” dan niet als ze wordt gedeformeerd, maar ze breekt, evenals margarine.

Als we nageharde boter gaan kneden, worden zoowel de „thixotrope bouwsels” als de kristalbouwsels vernield. Wordt de boter daarna met rust gelaten, dan kunnen slechts de thixotrope bouwsels zich herstellen, daar de boter geen onderkoeld vet meer bevat. Het is dus te verwachten, dat boter, bereid uit weinig gekoelden room, bij een herkneding na het naharden meer aan stevigheid zal verliezen dan boter die uit diepgekoelden room werd bereid en die dus minder kristalbouwsels bevatte dan de eerstgenoemde boter.

Een stof kan slechts thixotroop zijn als de deeltjes een zekere bewegingsvrijheid hebben, daar ze zich anders niet zouden kunnen rangschikken. Bij lage temperaturen is de bewegingsvrijheid in het algemeen kleiner dan bij hoge temperaturen, vandaar dat een thixotroop proces meestal bij verlaging van temperatuur minder snel zal verlopen. Alleen om deze reden reeds mogen we verwachten, dat boter bij lage temperaturen minder snel zal naharden dan bij hoge. Het geval is bij boter echter gecompliceerder, omdat bij lager worden van de temperatuur meer vet in de boter zal gaan kristalliseeren, waardoor de beweging van de gesuspendeerde deeltjes extra wordt belemmerd. Het zal dan ook geen verwondering wekken, dat de invloed van de temperatuur op het naharden heel groot is en dat boter, die bij 10°C snel nahardt, bij 0°C slechts zeer langzaam in stevigheid toeneemt. Bij eenige proeven werd b.v. gevonden, dat boter na 3 maanden naharden bij 0°C aanmerkelijk minder stevig was (ca. 50 %) bij 16°C , dan andere monsters van dezelfde boter, die gedurende slechts één week bij 16°C hadden liggen naharden. Dit is dus geheel in strijd met de opvatting van WODE.

In boterfabrieken heeft men meer dan eens de ervaring opgedaan, dat boter uit een koelkelder afkomstig iets minder stevig is dan gelijke boter, die in niet gekoelde kelders is bewaard. In een mededeeling van BOOGAERT, HOMANS, SMIT en DE BOER ¹⁾ over de duurzaamheid van koelhuisboter komen eenige cijfers voor over de stevigheid van de onderzochte boters. De botermonsters, die gedurende een week in den koelkelder bij $\pm -8^{\circ}\text{C}$ hadden gelegen, hadden gemiddeld een stevigheid van 128 eenheden volgens PERKINS (bepaald bij 15°C), terwijl andere monsters van dezelfde boter, die even lang

¹⁾ H. L. BOOGAERT, L. N. S. HOMANS, W. C. SMIT en W. DE BOER, *Antonie van Leeuwenhoek* 4 1937 1.

in een niet gekoelden kelder hadden gestaan (bij 10 à 15° C) een stevigheid hadden van 144.

De meening van WODE, dat boter het snelst bij $\pm 2^\circ \text{C}$ nahardt, is dus niet juist. Evenmin is waar, dat, zooals HUNZIKER zegt, het naharden in 24 uren vrijwel geheel is afgelopen. Wel verloopt het proces het snelst in de eerste uren na het kneden, maar de snelheid van het naharden neemt daarna echter geleidelijk af, om tenslotte tot 0 te naderen. Het hangt voor een groot deel af van de temperatuur, waarbij men boter laat naharden, hoe snel het proces zal zijn verlopen. Bij 16° C is het nahardingsproces in een week voor het grootste deel voltrokken; bij 0° C echter nog niet in 3 en waarschijnlijk nog niet in 6 maanden.

Behalve door de twee genoemde oorzaken, thixotropie en kristallisatie van onderkoeld vet, is het mogelijk, dat er voor boter, die uit diepgekoelden room werd bereid, nog een derde oorzaak voor het naharden bestaat. Als we dergelijke boter laten liggen bij b.v. 10° C, dan vindt er in die boter een soort herkristallisatie van vet plaats. Het is denkbaar, dat daardoor de stevigheid van de boter wordt verhoogd, ofschoon er tot nu toe bij dit onderzoek weinig van is gebleken en het effect dus waarschijnlijk niet groot zal zijn.

Experimenteel gedeelte

De kristallisatie van vet tijdens het naharden

Zoowel met behulp van dilatometers als met een „calorimeter” werd nagegaan of er tijdens het naharden nog vet in de boter kristalliseert.

Met behulp van *dilatometers* werd de uitzetting, die room bij verwarmen vertoont, vergeleken met de uitzetting van boter onder gelijke condities. Voor het bepalen van de uitzetting van room werden dilatometers, zooals beschreven door VAN DAM ¹⁾, gebruikt (zie fig. Ia). Voor boter werd een speciale dilatometer geconstrueerd (zie fig. Ib). Het vat A bestaat uit twee deelen, die door middel van een slijpstuk op elkaar sluiten. In A wordt een pijpje boter, dat met een kurkeboor uit een stuk boter is geboord, gebracht, waarna het vat met boter wordt geëvacueerd. Daarna wordt de dilatometer omgekeerd en wordt in het luchtledige vat door kraan 1 „lucht vrij” water naar binnen gezogen. Het vat loopt bijna geheel vol; door aan de capillair te zuigen kan het geheel worden gevuld. Door het evacueeren wordt voorkomen, dat er lucht-bellen aan de boter of aan den glaswand blijven kleven. De dilatometer met inhoud, die voortdurend koud moet worden gehouden, wordt dan in een

¹⁾ W. VAN DAM, *Versl. landbk. Onderz. der R.L.P. XVI 1915 1.*

waterbad van b.v. 13°C gebracht met kraan 2 gesloten en 1 open. Als er temperatuurevenwicht is bereikt (na 1 à 2 uren), wordt 1 gesloten en 2 geopend, waarna met behulp van 1 het vloeistofniveau in de capillair tot onder

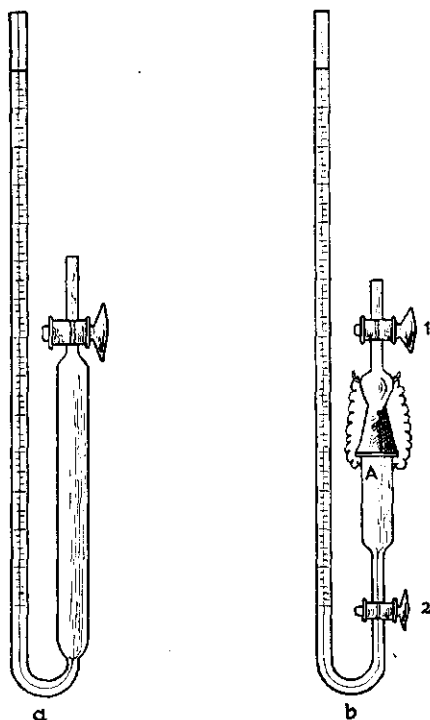


Fig. I

in de schaalverdeeling wordt gebracht. Nadat de stand is afgelezen, wordt de dilatometer overgebracht in een bad van b.v. 30°C . Na ca. $\frac{1}{2}$ uur kan de uitzetting, die het gevolg is van de verwarming van $13\text{--}30^{\circ}\text{C}$, worden afgelezen, waarna de uitzetting op honderdste procenten wordt omgerekend. Bij het evacueeren zal de lucht, die in de boter voorkomt, naar buiten trachten te treden. Een deel van deze lucht is echter volkomen ingesloten en kan daardoor niet ontsnappen; wel zullen deze luchtballen trachten zich uit te zetten. De kracht waarover ze beschikken (ca. 1 atmosfeer) is groot genoeg om de boter te doen wijken. Het gevolg van het uitzetten van de luchtballen is, dat het volumen van de boter grooter wordt. Vooral bij pasbereide, weke boter is met het bloote oog reeds zeer duidelijk waar te nemen, dat tijdens het evacueeren van den dilatometer, het pijpje boter langer en dikker wordt. Bij opheffen van het luchtledig ziet men de boter weer inkrimpen. Dit geschiedt natuurlijk ook als men niet lucht, maar water in den dilatometer laat zuigen.

Door het toelaten van water wordt de druk binnen in de boter weer gelijk aan die, welke buiten de boter heerscht, tengevolge waarvan de luchtbellen weer kleiner worden; tevens zullen de holten aan het oppervlak van de boter, die werden leeggezogen, zich weer trachten te vullen b.v. met water of met boter. Door allerlei oorzaken zal de boter niet weer direct een constant volumen kunnen aannemen, maar zal het eenigen tijd duren voor er evenwicht is bereikt. Dit kan met behulp van een gevoeligen dilatometer duidelijk worden aangetoond. Fig. II geeft het resultaat van een dergelijke proef, die werd uitgevoerd met nageharde boter, weer. In horizontale richting is de tijd vanaf het toelaten van water afgezet, in vertikale richting de daling in mm van de

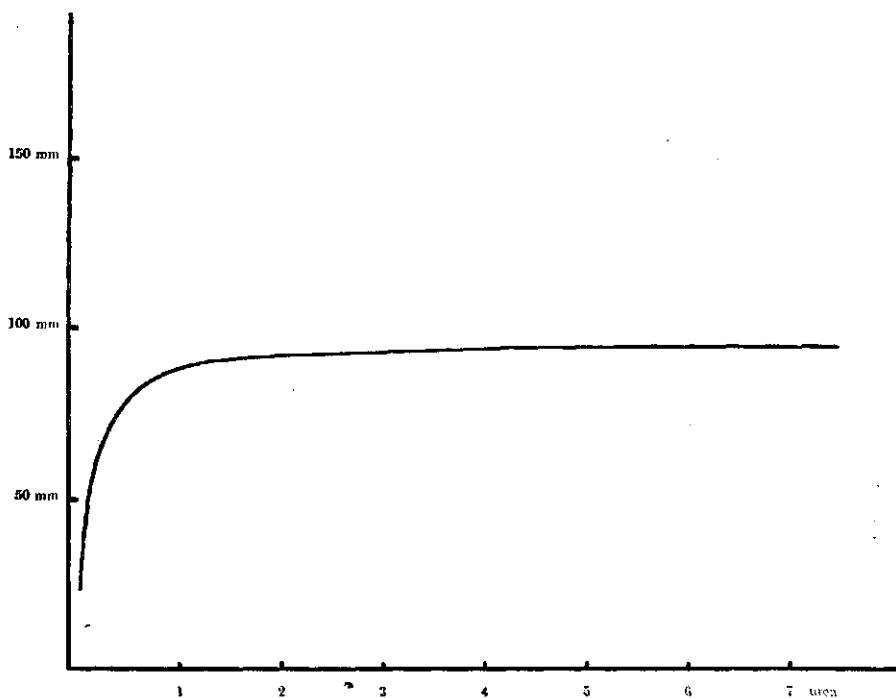


Fig. II

vloeistof in de capillair van den dilatometer. Uit de grafiek blijkt, dat de snelheid waarmee het volumen van de boter afneemt, direct na de toelating van water het grootst is. Deze snelheid wordt spoedig kleiner; echter ook na eenige uren vindt de volumenvermindering nog voortgang.

Door deze volumenvermindering kunnen er fouten worden gemaakt bij het bepalen van de uitzetting door verwarming. Daarom moet de pasgevulde dilatometer ca. 2 uren in een waterbad blijven staan, voordat de eerste aflezing

mag geschieden. Ook na dien tijd zal het volumen van de boter nog afnemen, maar die afname is, vooral omdat meestal nageharde boter wordt onderzocht, doorgaans zoo gering, dat de fout, die erdoor ontstaat, kan worden verwaarloosd.

De uitzetting van boter kan op eenvoudige wijze met die van room worden vergeleken, door den inhoud van den boterdilatometer (boter + water) op te vatten als room. Het volgende voorbeeld laat zien hoe de berekening werd uitgevoerd. De inhoud van een der boterdilatometers was $15,67 \text{ cm}^3$ (bepaald door uitwegen met kwik). In den dilatometer werd 7 g boter gebracht, deze boter bevat ca $0,835 \times 7 = 5,85 \text{ g}$ vet; het vet neemt een volumen in van $\frac{100}{93} \times 5,85 = 6,30 \text{ cm}^3$; voor het water blijft er dus beschikbaar $15,67 - 6,30 = 9,37 \text{ cm}^3$. Het totale gewicht van den dilatometerinhoud is dus $5,85 \text{ g (vet)} + 9,37 \text{ g (water)} = 15,22 \text{ g}$; het vetgehalte van den totalen inhoud is dus $\frac{5,85}{15,22} \times 100 = 38,4 \%$. De uitzetting, die de boter door verwarming ondergaat, kan in dit geval dus worden vergeleken met de uitzetting, die room met 38,4 % vet vertoonen zou. Bij deze proeven werd het meest gewerkt met room die 35 % vet bevatte, daarom werd de uitzetting van boter en ook eventueel die van room omgerekend op room met precies 35 % vet, waardoor gemakkelijker vergelijkbare resultaten werden verkregen.

Natuurlijk is de berekening slechts benaderend; grove fouten zullen er echter in normale gevallen niet mee worden gemaakt, want een kleine afwijking in de samenstelling van de boter, b.v. in watergehalte, veroorzaakt slechts een zeer kleine verandering in het vetgehalte; om dezelfde reden wordt het luchtgehalte van boter verwaarloosd. Voor grootere afwijkingen moet natuurlijk een correctie worden aangebracht. Aanvankelijk werd gevreesd, dat de lucht, die nog is opgesloten, door het week worden van de boter bij temperaturen boven 25° C , te voorschijn zou komen en zou oplossen in het luchtvrrije water. Veel gevaar blijkt hiervoor niet te bestaan, want ook bij 30° C vormt het pijpje boter nog één geheel en heeft het zijn oorspronkelijken vorm behouden, zoodat er geen lucht zal zijn uitgetreden. Daar er betrekkelijk weinig lucht in de boter aanwezig is, zal de uitzetting van deze lucht bij het verwarmen van geen belang zijn.

Ter oriëntatie werd eerst een proef uitgevoerd met boter, die in een laboratorium-karntje was bereid. Een hoeveelheid room (ca. 20 % vet) werd in 2 porties van elk 2,5 l verdeeld; de eene portie werd in smeltend ijs gezet, de andere in een waterbad van 16° C . Den volgenden morgen werd de room gekarnd. Bovendien werd de uitzetting, veroorzaakt door verwarmen van $16-30^\circ \text{ C}$ van 2 monsters room met 35 % vet, die uit dezelfde melk waren

verkregen en op gelijke wijze waren behandeld als de roomporties die werden gekarnd, bepaald. De boter werd gewasschen en geknead (handknedertje) bij eveneens 16° C. Van de boters werd direct na het kneden de uitzetting bepaald. Vervolgens werden de boters en een restje van beide porties vetten room gedurende een week bij 16° C bewaard, waarna nogmaals de uitzetting werd bepaald.

Room ge- koeld op	Uitzetting room	Uitzetting boter omge- rekend op room	Stevigheid boter	Na 1 Week		
				Uitzetting room	Uitzetting boter	Stevigheid boter
2° C	136 $\frac{\text{‰}}{1000}$	131	9 ¹⁾	137	136	40
16° C	97	105	3	135	132	48

Bij het koelen van den room is er dus in de portie, die bij 2° C had gestaan, het meeste vet vast geworden. Tijdens het karnen is er in dien room geen vet meer gekristalliseerd en evenmin bij het bewaren in de boter, die uit dezen room werd verkregen, want in de boter was na 1 week een even groot deel van het vet gestold als in den room vlak voor het karnen. De uitzetting van pasgekneade boter is heel lastig te bepalen, daardoor zal het gevonden cijfer voor de uitzetting onnauwkeurig zijn. In de portie room, die bij 16° C had gestaan en waarin betrekkelijk weinig vet was gestold, kristalliseerde tijdens het karnen wel vet, terwijl deze kristallisatie zich voortzette in de boter. Deze boter bevatte na één week evenveel vast vet als de boter, die werd verkregen uit den diepgekoelden room. In overeenstemming met de theorie (hierover zal in de volgende mededeeling worden bericht), was de boter uit den diepgekoelden room aanvankelijk het stevigst. Nadat de boters een week hadden liggen naharden bij 16° C, was de situatie juist omgekeerd en was de boter uit den diepgekoelden room het minst stevig. De boter, verkregen uit den matig gekoelden room was opmerkelijk veel nagehard; ze was 16 maal zoo stevig als direct na het kneden.

Tijdens het nemen van karnproeven in het proefboterfabriekje over den invloed van het behandelen van room op de consistentie van de uit dien room te verkrijgen boter, werden waarnemingen met dilatometers verricht. Eenige van die waarnemingen zijn samengevat in de volgende tabel:

¹⁾ Voor zoover niet anders vermeld, werd de stevigheid van de boter bepaald met het toestel van KRUISHEER en DEN HERDER, dat aangeeft den druk in 0,1 kg, noodig voor het indrukken van een stempel met een doorsnee van 4 cm², met een snelheid van 1 cm per $\frac{1}{2}$ minuut.

Wijze waarop de room werd gekoeld			Uitzetting van room in $\frac{1}{1000}$ bij verwarmen van kamertemperatuur tot 30° C				Uitzetting van de 1 week oude boter bij verwarmen van kamertemperatuur tot 30° C	Uitzetting van den room nadat hij vanaf ruim 50° C snel tot ca. 2° C was gekoeld	Stevigheid van de boter	
Na pas-seeren gekoeld tot ° C	Na ca. $\frac{1}{2}$ uur verwarmd tot ° C	's Avonds gebracht op ° C	Voor karnen	Dito doch na tevens 1 week staan bij 9 à 10° C	Na $\frac{1}{2}$ —1 uur karnen in vacuo (nog geen boter gevormd)	Dito doch na tevens 1 week staan bij 9 à 10° C			direct na het kneden be-paald bij de aangegeven temperatuur	na 1 week naharden bij 9 à 10° C; omgekeerd op temperatuur van vorige kolom
19	19	2 (snel)	157	158	—	—	160	—	10,5 (11,6°)	76
19	19	2 "	157	160	—	—	158	—	8 (13°)	65
19	19	2 (langzaam)	149	154	—	—	153	157	9 (11,6°)	65
19	19	2 "	149	154	—	—	154	156	6½ (13°)	52
19	19	2 "	153	154	—	—	152	160	13 (12,8°)	52
19	19	2 "	155	155	—	—	155	160	12½ (12,8°)	50
19	19	2 "	150	154	—	—	157	—	5 (14°)	35
8	13	13	135	144	135	145	145	148	6½ (13°)	31
8	13	13	125	—	130	133	130	133	4 (13°)	31
8	13	13	129	137	130	—	141	137	4½ (12,3°)	30
13	13	13	122	145	—	—	145	148	5½ (13°)	40
16—17	16—17	14—15	90	130	105	131	133	135	1,5 (15°)	36
16—17	16—17	16—17	102	128	111	131	137	135	2¼ (14,6°)	36

De boter, bereid uit room, die van 19°C snel tot 2°C werd gekoeld, bevat naar verhouding even veel vast vet als de room vóór het karnen. Tijdens en na de boterbereiding is er dus geen vet meer gekristalliseerd.

De gedurende één week bij 9 à 10°C bewaarde boters, welke uit minder intensief gekoelden room werden verkregen, bevatten vrijwel alle in verhouding meer vast vet dan de room bij den aanvang en ook na eenigen tijd „karnen”. In deze boters is een even groot deel van het vet gekristalliseerd als in den overeenkomstigen room, die van 19°C af plotseling tot 2°C werd gekoeld en gedurende één nacht bij die temperatuur werd bewaard. Tijdens de bereiding van boter uit weinig gekoelden room heeft dus wel een kristallisatie van vet plaats gevonden; dit valt vooral op bij de laatste proeven van de tabel, waar de uitzetting zeer veel toenam, zoowel tijdens als na het karnen. (De regels 5 en 6 van de tabel schijnen een uitzondering te vormen; zie hiervoor pag. 661, laatste alinea.)

De laatste twee kolommen van de tabel *geven een indruk, hoe belangrijk boter door naharden in stevigheid kan toenemen*. De cijfers voor de stevigheid van de nageharde boter werden verkregen door interpolatie van de waarden, die voor de stevigheid bij resp. 9° , 13° en 16°C werden gevonden. Verder zij opgemerkt, dat het moeilijk is om de stevigheid van pas geknede boter te bepalen.

De eerste twee proeven van de tabel hebben betrekking op boter, waarin na het kneden geen vet meer kristalliseert. Desniettemin steviger wordt ook dergelijke boter flink na, wat vooral aan de thixotrope eigenschappen zal moeten worden toegeschreven.

Bij de laatste twee proeven werd de room vóór het karnen slechts zeer weinig gekoeld. In de boter kristalliseert na het kneden dan nog wel veel vet. Behalve door thixotrope eigenschappen wordt deze boter dus steviger door kristallisatie van vet; de stevigheid van de boter neemt tijdens het naharden dan ook enorm veel toe.

Uit deze voorbeelden volgt duidelijk, dat stevigheidsbepalingen in versche boter weinig zeggen over de stevigheid, die de boter tenslotte zal aannemen. Ook volgt eruit, dat het naharden een van de belangrijkste processen bij de boterbereiding is, waaraan meer dan tot nu toe aandacht moet worden besteed.

Niet alle karnproeven leverden dit resultaat op. In sommige botersoorten was, ook na één week liggen bij 9 à 10°C , een aanmerkelijk kleiner deel van het vet in den vasten toestand overgegaan dan in den overeenkomstigen room, die van 19°C af (zonder voorkoeling) plotseling tot 2°C was gekoeld en gedurende één nacht bij die temperatuur was bewaard. De volgende tabel geeft hiervan eenige voorbeelden; ze heeft betrekking op karnproeven, waarbij

de room na het pasteuriseeren werd gekoeld tot 8° C, bij 19° C werd gezuurd en gedurende den nacht bij 2° C werd bewaard.

Uitzetting van den room (35 % vet) in $\frac{1}{1000}$ bij verwarmen van karntemperatuur tot 30° C	Idem, na nog 1 week staan bij 9 à 10° C	Uitzetting van de boter, na 1 week liggen bij 9 à 10° C, door verwarmen van karntemperatuur tot 30°C (omgerekend op room met 35% vet	Uitzetting van gelijken room, die zonder verkoeling een tijd bij 19° C bleef staan en daarna heel snel tot 2° C werd gekoeld, bij welke temperatuur hij 'snachts bleef staan
129	136	139	147
128	135	130	142
129	135	131	ca. 145
127	135	133	ca. 145

Bij alle desbetreffende proeven werd gevonden, dat boter uit room, die zonder verkoeling bij 19° C werd gezuurd en daarna 'snachts bij ca. 2° C werd bewaard, meer vast vet bevatte dan boter uit gelijken room, die, voordat ze bij 19° C te zuren werd gezet, gedurende ca. 1½ uur werd voorgekoeld op 8° C. In overeenstemming hiermede werd bij alle karnproeven, evenals bij de reeds eerder door VAN DAM en HOVINGA ¹⁾ genomen proeven, gevonden, dat de eerstgenoemde boter het stevigste is. Dit wil natuurlijk niet zeggen, dat mogelijke structuurverschillen tusschen de boters niet zouden kunnen medewerken tot het ontstaan van het verschil in stevigheid; hierop wordt in een volgende mededeeling teruggekomen.

Het langzaam koelen van room kan tot op zekere hoogte worden vergeleken met het afkoelen van room in trappen, want ook bij langzaam koelen zal reeds, voordat de laagste temperatuur is bereikt, vet zijn gestold. Van dit standpunt uit bezien, zou in de boter uit den langzaam gekoelden room een kleiner deel van het vet in vasten toestand aanwezig moeten zijn dan in de boter van den snel gekoelden room. De verschillen, die mogen worden verwacht, zijn echter klein, zoodat hierover niet verder zal worden gesproken, al lijkt het er veel op, dat regel 5 en 6 van de tabel op blz. 659 een aanwijzing voor de juistheid van deze opvatting is.

Bij het bestudeeren van het verloop van de uitzetting werd gevonden, dat onder bepaalde omstandigheden het maximum in de uitzettingskromme van

¹⁾ W. VAN DAM en G. HOVINGA, *Versl. landbk. Onderz.* 44 (16 C) 1938 739; *Jaarverslag Proefzuivelboerderij* over 1938, 91.

room zich kan verplaatsen. De nevenstaande grafiek (fig. III) geeft hiervan een voorbeeld; ze heeft betrekking op room, die, na op de aangegeven wijze te zijn gekoeld en na te zijn geëvacueerd, gedurende $\frac{1}{2}$ —1 uur in een glazen cylinder door wentelen van den cylinder om een as, loodrecht op zijn lengterichting, was gekarnd. Met dit „karnen” werd opgehouden, voordat er boterkorrels waren gevormd. In de grafiek is in horizontale richting de temperatuur

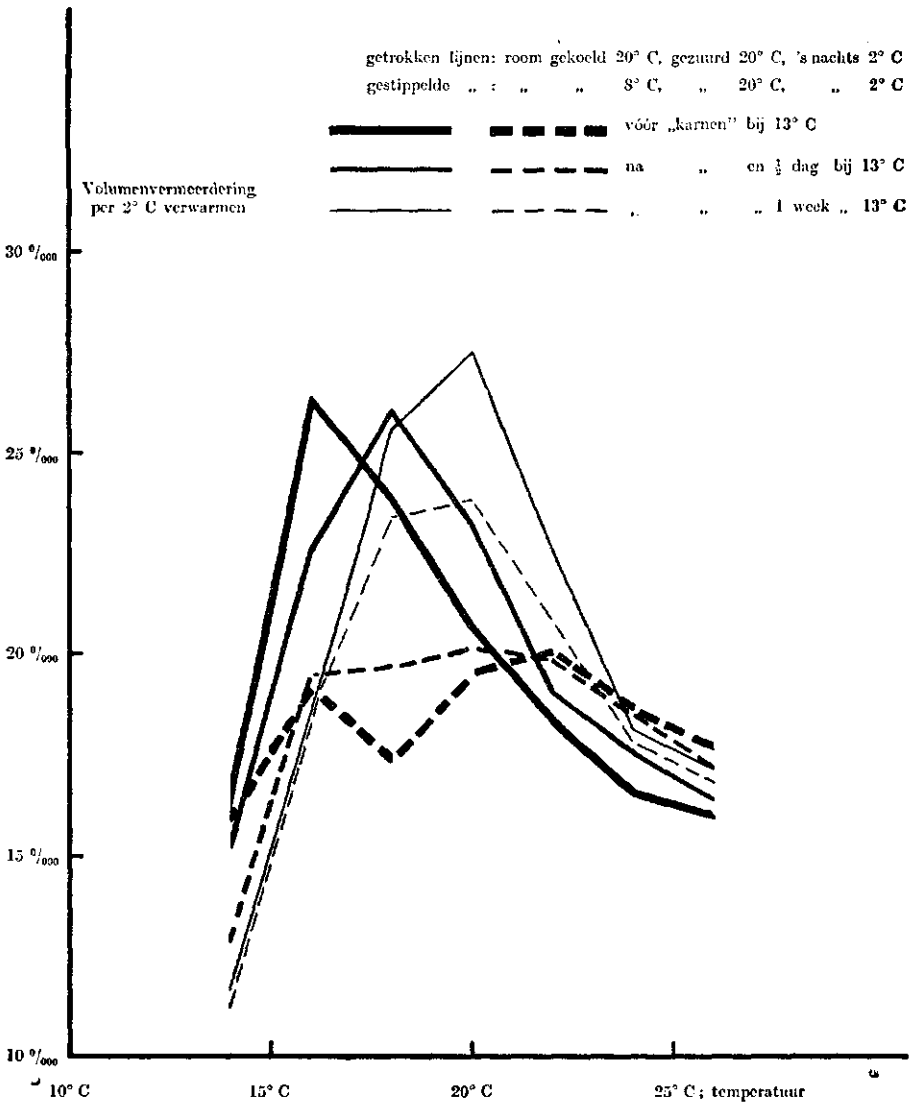


Fig. III

uitgezet en in vertikale richting de volumenvermeerdering van den room in honderdste procenten, veroorzaakt door telkens twee graden stijgen van de temperatuur; de uitzetting, veroorzaakt door verwarmen van 13—15° C, werd uitgezet bij 14° C enz. In een volgende mededeeling wordt op dit onderwerp teruggekomen, terwijl dan tevens een verklaring zal worden gegeven. Voor het oogenblik worde volstaan met te constateeren, dat de uitzettingscurven zich verplaatsen, waaruit kan worden geconcludeerd, dat de vetkristallen, die aanvankelijk in den room aanwezig waren, zich waarschijnlijk omzetten tot kristallen van andere samenstelling. Ongetwijfeld — en het is experimenteel aan te toonen — zal onder analoge omstandigheden ook in boter een dergelijke omzetting plaats vinden. In hoeverre deze herkristallisatie van invloed kan zijn op de stevigheid van boter, is moeilijk te zeggen. Men kan zich indenken, dat de stevigheid er eenigszins door wordt vermeerderd; groot zal het effect waarschijnlijk niet zijn, want dan zou boter uit diep gekoelden room abnormaal moeten naharden, wat heelemaal niet het geval is.

Waarnemingen met een calorimeter leverden een bevestiging van de besproken resultaten der dilatometerproeven.

Voor het verwarmen van botervet over een bepaald temperatuurtraject zal meer warmte noodig zijn, naarmate er meer vet is gekristalliseerd. Daar het de bedoeling was om na te gaan of er tijdens het naharden van boter nog vet kristalliseert, werd, voorloopig althans, volstaan met vergelijkende proeven en werden er geen absolute waarnemingen verricht. Als calorimeter werd een goede thermosflesch met een inhoud van 0,5 l gebruikt. De roerder, die tevens dienst deed als verwarmingslichaam, bestond uit een nichroomdraad, die aan een plaatje celluloid was bevestigd. De stroom voor den draad werd geleverd door een accu-batterij. Om het warmteverlies door uitwisseling met de omgeving zoo klein mogelijk te houden, werd de inhoud van den calorimeter vrij snel verwarmd, zoodat de proef niet te lang duurde. Bij de eerste proeven brandde de nichroomdraad nog al eens door; meestal bleek dan, dat hij niet goed was gevernist. Nadat de draad echter eenige malen achtereen op de meest zorgvuldige wijze met valsparlak was behandeld, kon hij vele malen achtereen worden gebruikt, zonder dat de weerstand merkbaar veranderde (voor contrôle werd bij elke proef een voltmeter over den verwarmingsdraad geschakeld). Behalve dat het warmteverlies zoo klein mogelijk werd gehouden door de proef kort te doen duren, werd er ook voor gezorgd, dat dit verlies bij elk experiment zooveel mogelijk even groot was, door de temperatuur van het vertrek altijd gelijk te houden; verder werd de calorimeter vóór elke bepaling gedurende een half uur weggezet, gevuld met smeltend ijs. Hij werd dan snel met een doek gedroogd en voorzien van 100 g water en 20 g van de te onder-

zoeken boter. Door middel van een stroom van $1-1\frac{1}{2}$ amp. werd de calorimeter snel op 14°C gebracht, waarna de eigenlijke bepaling begon. Bepaald werd hoeveel tijd een stroom van nauwkeurig 2 amp. noodig had om 100 g water en 20 g boter van $14-40^{\circ}\text{C}$ te verwarmen. Om een oordeel te krijgen over de reproduceerbaarheid van de werkwijze, werd een oude botersoort eenige keeren op verschillende dagen onderzocht; gevonden werd resp. 1051, 1047, 1050, 1048 en 1051 seconden.

Daar er per tijdseenheid evenveel warmte wordt toegevoerd, zou het interessant zijn om het verloop van de temperatuur te volgen. De verwarming vindt voor een dergelijke waarneming echter te snel plaats, zoodat er in den calorimeter op elk willekeurig tijdstip geen temperatuurevenwicht heerscht. Bij 40°C , als de boter geheel is gesmolten, wordt ze door het roeren in het water geëmulgeerd, zoodat we veilig mogen aannemen, dat er dan temperatuurevenwicht is.

In de volgende tabel staan de resultaten van eenige proeven met boter, bereid uit room, die van ca. 50°C af zoo snel mogelijk tot 0°C was gekoeld en gedurende één nacht bij die temperatuur had gestaan. De room werd voor de eerste drie experimenten bij 13°C gekarnd, voor de andere proeven bij 16°C . De temperatuur van het waschwater en de kneedtemperatuur waren telkens gelijk aan de karntemperatuur, terwijl de boter gedurende een week bij die temperatuur werd bewaard; tevens werd de stevigheid van de boter bepaald.

Datum	Stevigheid van de boter na naharden gedurende			Tijd, gevonden bij de calorimeterproef, na		
	$\frac{1}{2}$ uur	5 uren	8 dagen	$\frac{1}{2}$ uur	5 uren	8 dagen
2 November 1938 . .	$7\frac{1}{2}$	$18\frac{1}{2}$	35	868	871	871
9 November 1938 . .	9	21	31	875	870	876
15 November 1938 . .	$6\frac{1}{2}$	18	34	857	855	858
8 December 1938 . .	$5\frac{1}{2}$		22	870	—	874
29 December 1938 . .	$6\frac{1}{2}$		32	837	840	835

Ofschoon de stevigheid van de boter door het naharden vele malen grooter was geworden, was de hoeveelheid warmte, noodig voor het doen smelten van de boter, vrijwel gelijk gebleven; m.a.w. er was in de boter geen vet méér gekristalliseerd.

Op dezelfde dagen, waarop de vorige proeven werden genomen, werd een andere portie van denzelfden room minder diep gekoeld en van 50°C direct op karntemperatuur gebracht, d.w.z. bij de eerste vier proeven op 13°C , bij de andere vier op 16°C . Bij deze temperatuur werd gekarnd, gewasschen

en gekneeld, terwijl de boter gedurende een week bij diezelfde temperatuur werd bewaard.

Datum	Stevigheid van de boter na naharden gedurende			Tijd, gevonden bij de calorimeterproef, na		
	$\frac{1}{2}$ uur	5 uren	8 dagen	$\frac{1}{2}$ uur	5 uren	8 dagen
2 November 1938 . .	4	$8\frac{1}{2}$	34	840	854	858
9 November 1938 . .	5	14	28	860	865	872
15 November 1938 . .	5	12	31	852	846	860
16 November 1938 . .	$4\frac{1}{2}$	13	31	873	879	876
8 December 1938 . .	$3\frac{1}{2}$	—	22	886	—	907
15 December 1938 . .	$2\frac{1}{2}$	—	31	784	—	799
22 December 1938 . .	2	—	30	789	—	792
29 December 1938 . .	$2\frac{1}{2}$	—	34	785	—	799

Bij deze boters valt in het algemeen een duidelijke vermeerdering van smeltwarmte te constateeren, m.a.w. tijdens het naharden is er nog vet in de boter gekristalliseerd. Door deze kristallisatie is de stevigheid van de boters enorm veel toegenomen; in verhouding veel meer dan die van de boters uit de vorige tabel. De boters uit de eerste tabel, die waren bereid uit diep gekoelden room, waren aanvankelijk veel steviger dan de boters uit de tweede tabel. Door de groote naharding tengevolge van de kristallisatie van onderkoeld vet zijn de laatste boters echter tenslotte even stevig geworden. Vooral de boters, die uit de bij 16° C gekoelde roomporties waren bereid, namen belangrijk toe in stevigheid (hierop komen we in een andere mededeeling terug). De structuur van deze boter was niet wasachtig-kneedbaar, maar meer reuzelachtig bros; bij deformatie „vloeiende” ze niet, maar „scheurde” ze evenals margarine, wat bij het bepalen van de stevigheid dikwijls duidelijk opviel.

Thixotropie

Voor het aantoonen van deze eigenschap werd o.a. gebruik gemaakt van boter, in de proefboterfabriek bereid uit room, die na een verkoeling op ca. 8° C was gezuurd bij ca. 13° C. De temperatuur van het waschwater was 11 à 12° C; de boter werd een week lang bij 10 à 12° C bewaard om na te harden (in dien tijd komt tevens het vet in kristallisatie-evenwicht). De stevigheid van de boter werd bepaald met het toestel van PERKINS bij 15° C. Vervolgens werd de boter bij dezelfde temperatuur herkneeld, waarna ze nog een week bleef liggen naharden bij 15° C. Opvallend bij het kneden is, dat de aanvankelijk harde en „korte” boter langzamerhand minder kort wordt en

weaker, zoodat ze, wat de consistentie betreft, meer op zachte zeep gaat gelijken. Bij het tweede naharden verliest de boter, evenals bij de normale boterbereiding, na het kneden dit zeepachtige uiterlijk en krijgt ze weer de eigenaardig aanvoelende „boterachtige” consistentie. De volgende tabel heeft betrekking op een paar van deze kneedproeven.

	a	b	c	d	e
Stevigheid bij 15° C van de boter:					
na het eerste naharden	250	320	364	430	492
„ „ herkneden	73	100	130	109	150
„ „ tweede naharden	215	260	285	380	406
„ „ tweede herkneden	70	—	—	101	—
„ „ derde naharden	171	—	—	306	—

De boter krijgt na het herkneden niet weer geheel haar oude stevigheid terug; ze krijgt het uiterlijk van overwerkte boter, wat natuurlijk niet verwonderlijk is. Ze wordt kleverig, zalvig, bij hooë temperatuur „geil” van consistentie, wat vooral opvalt bij de tweede herkneding. De boter hardt echter ook dan nog flink na.

De volgende tabel heeft betrekking op eenige boters, die bij karnproeven, in de boterfabriek genomen, werden verkregen. De room, waaruit deze boters waren bereid, werd, na bij ca. 19° C te zijn gezuurd, afgekoeld tot 2° C, bij welke temperatuur hij een nacht bleef staan; door deze bewerking zal er weinig of geen onderkoeld vet meer in den room aanwezig zijn geweest. De boter bleef bij 9 à 10° C liggen naharden; een deel werd na één week herkneet, waarbij de temperatuur door het warme kneedlokaal steeg tot 12 à 13° C; na het kneden werd de boter weer bij 9 à 10° C gelegd. De stevigheid van de boter werd na één week naharden, al of niet voorafgegaan door een herkneding, bepaald bij 16° C.

	Stevig- heid na 1 week naharden	Direct na herkneden	Na de tweedena- harding
Boter uit warm gezuurden (geen voorkoeling) en snel gekoelden room	34 30 ½	5 (13° C) 5 (13° C)	23 22
Boter uit langzaam gekoelden room	27 24 22 22	4 ½ (12,8° C) 5 (12,8° C) 4 ½ (13° C) 5 (13° C)	20 18 17 17

Ook hier zien we, dat de boter door een herkneding zeer veel weaker wordt en dat ze ook na die herkneding opnieuw nahardt.

Het herkneden van boter, waarin na de bereiding nog veel vet kristalliseerde

In het algemeen gedeelte werd reeds gezegd, dat er door deze kristallisatie waarschijnlijk „bouwsels” in de boter ontstaan, waardoor de boter extra aan stevigheid wint, maar waardoor ze tevens door een herkneding meer aan stevigheid verliest dan andere boter, waarin geen vet meer is gekristalliseerd na het kneden. Hiervoor volgen eenige voorbeelden. De eerste tabel heeft betrekking op boter, die in een laboratoriumkarntje was gemaakt en met een klein handknedertje bij kamertemperatuur (16° C) was gekneed. De boters onder A waren bereid uit room, die na het pasteuriseeren een nacht bij 16° C werd weggezet en bij 16° C werd gekarnd; de boter werd gewasschen en gekneed bij eveneens 16° C, bij welke temperatuur ze gedurende een week werd bewaard. De boters onder B werden bereid uit gelijken room, die na het pasteuriseeren snel tot 2° C werd gekoeld en gedurende een nacht bij die temperatuur bleef staan. Deze room werd op de wijze, zooals bij A beschreven, tot boter verwerkt. De stevigheid van de één week oude boters werd bepaald bij 19° C. Andere monsters van dezelfde boters werden alle even intensief bij 16° gekneed; ze bleven daarna een week bij die temperatuur liggen naharden, waarna de stevigheid evenals bij de eerstgenoemde monsters bij 19° C werd bepaald.

Datum	Stevigheid vóór herkneden		Stevigheid na herkneden en naharden	
	A	B	A	B
15 December 1938	11½	7½	6½	6
29 December 1938	10	7	5	5

De A-boters waren, toen ze een week oud waren, veel steviger dan de B-boters; na herkneden en naharden waren beide botersoorten echter even stevig.

Uit deze proeven volgt, dat men een herkneding van nageharde boter zooveel mogelijk moet vermijden. Het verdient dus aanbeveling om boter direct na de bereiding op de gewenschte wijze te verpakken, vooral de boter, die uit matig gekoelden room werd bereid en die nog veel vloeibaar, onderkoeld vet bevat. Bij het verpakken van reeds nageharde boter voor den detailhandel, wat veelal machinaal geschiedt, en ook bij het vermengen van verschillende botersoorten vindt min of meer een „herkneding” van de boter plaats. Op deze bewerkingen kan het voorgaande dus zonder meer worden toegepast, m.a.w. bij deze bewerkingen zal de boter week worden; ze zal, als ze onaangeroerd blijft liggen, weer naharden, waarbij niet weer geheel de oude stevigheid zal worden bereikt; ook dit stevig worden zal bij lage temperatuur langzaam verlopen, terwijl het verlies aan stevigheid niet voor

alle botersoorten even groot zal zijn; ook hier zal de boter, die veel „kristal-bouwsels” bevatte, het meest aan stevigheid inboeten.

Bij de volgende boters, afkomstig van karnproeven in de boterfabriek genomen, werd eenzelfde resultaat verkregen. De stevigheid van deze boters werd, na een week naharden bij 9 à 10° C, bepaald bij 16° C; andere monsters van dezelfde boter werden, nadat ze een week bij 9 à 10° C hadden gelegen, herkneet (17 maal door de walsen), waarna ze weer bij 9 à 10° C werden gelegd. Na weer een week werd ook van deze monsters de stevigheid bij 16° C bepaald.

Wijze, waarop de room werd gekoeld			Stevigheid van de boter	Idem. na het herkneet en naharden
Na het pasteuriseeren gekoeld op	Gezuurd bij	's Nachts		
8	13½	13½	22½	12
13	13½	13½	28	13
8	13	13	18	14½
16—17	16—17	14—15	26	15
8	13	13	16	12
16—17	16—17	14—15	21	12

Invloed van de temperatuur en den tijd op het naharden

Zooals in het theoretische gedeelte reeds werd gezegd, mag worden verwacht, dat het nahardingsproces trager zal verlopen, naarmate het bij lagere temperatuur moet plaats vinden.

Voor het bestudeeren van den invloed van de temperatuur op het nahardingsproces moet de boter na afloop van het kneden zoo snel mogelijk op de gewenschte temperatuur worden gebracht. Dit geschiedde door direct na het kneden aluminiumdoosjes met goed sluitende deksels (Ø 7 cm, hoogte 4 cm) met boter te vullen en dan snel in een waterbad van de gewenschte temperatuur te plaatsen. Het duurt natuurlijk nog een paar uren vóór de boter volkomen de temperatuur van het waterbad heeft aangenomen, maar dit kan niet worden voorkomen. Als we de stevigheid van boters willen vergelijken, moeten de boters een gelijke temperatuur hebben. Bij de hier beschreven proeven kan voor deze temperatuur het best worden genomen de hoogste temperatuur, waarbij een deel van de boter is weggezet, want bij verhooging van temperatuur treedt zeer snel een evenwicht tusschen de hoeveelheden vast en vloeibaar vet in, terwijl bij verlaging van temperatuur veel hinder van traagheidsverschijnselen wordt ondervonden. Telkens als de stevigheid zou worden bepaald, werd een doosje boter uit de waterbaden van lage temperatuur in het warmste waterbad overgebracht. Nadat de boters daarin 4 à 5 uren hadden gelegen en er volkomen temperatuur-evenwicht

heerschte, werd de stevigheid bepaald. Natuurlijk zal bij dit verwarmen een versnelde naharding plaats vinden, waarvan de invloed vooral bij de slechts weinig nageharde boters merkbaar zal zijn en waardoor de gevonden verschillen iets minder groot worden gevonden dan ze in werkelijkheid zijn.

In fig. IV zijn de resultaten van een dergelijk experiment geteekend; in horizontale richting is de temperatuur, waarbij de boter werd geplaatst om

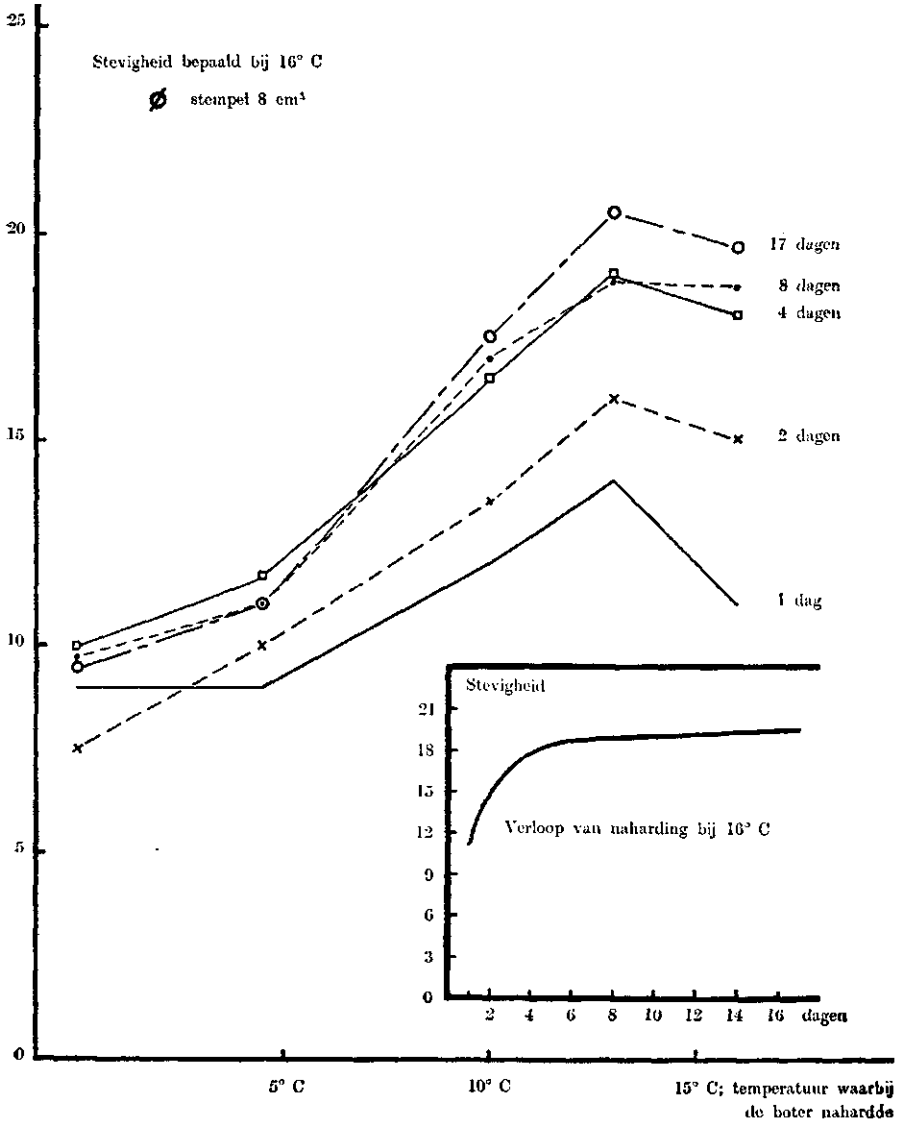


Fig. IV

na te harden, uitgezet; in vertikale richting de stevigheid van de boters. Duidelijk blijkt, als we b.v. de cijfers voor de stevigheid van de boter, die bij 16° C lag na te harden, zooals ze werden gevonden na 1, 2, 4 dagen enz., met elkaar vergelijken, dat de boter aanvankelijk heel snel nahardt, maar dat de snelheid, waarmede dat geschiedt, al spoedig afneemt (zie ook de figuur rechts beneden in de grafiek). Na 24 uren is het nahardingsproces echter nog lang niet afgelopen, zooals HUNZIKER meent; na dien tijd wordt boter zelfs nog zeer veel steviger.

Ook volgt uit de figuur, dat niet, zooals WODE aangeeft, de optimale temperatuur voor naharden 0° C is. Bij die temperatuur hardt boter slechts zeer langzaam na. Bij de proef, waarop de grafiek betrekking heeft, was de boter, die bij 13° C nahardde, binnen 24 uren steviger (bepaald bij 16° C) dan andere monsters van dezelfde boter, die bij 0° C lagen na te harden en na twee weken was de eerstgenoemde boter zelfs dubbel zoo stevig als de laatstgenoemde.

Van 0° tot 13° C nam de snelheid van naharden toe naarmate de temperatuur, waarbij de boters werden bewaard, hooger was; dit is geheel volgens de verwachting. De boter, die bij 16° C werd geplaatst om na te harden, bleek echter minder stevig te zijn dan de boter, die bij 13° C had liggen naharden en daarna eveneens bij 16° C op stevigheid was onderzocht.

Met winterboter werden analoge resultaten verkregen; de volgende tabellen (I en II) bevatten hiervan eenige voorbeelden; de cijfers in tabel I geven weer de stevigheid van de boters, bepaald bij 16° C, nadat de boters gedurende verschillende tijden bij de aangegeven temperatuur hadden liggen naharden.

TABEL I

Duur van naharden	Temperatuur van naharden			
	Droog ijs	0° C	4 à 5° C	16 °C
½ dag	—	—	—	9½
1 dag	8	9	10½	14
6 dagen	8	—	—	14
10 dagen	—	9½	13	16
42 dagen	—	13	17	17
97 dagen	—	14	20	—
174 dagen	—	15	20	—
448 dagen	—	—	24	—

Eenige monsters van de boter, die tusschen „droog ijs” werd bewaard, werden na vijf dagen overgeplaatst in het waterbad van 16° C; na vijf dagen was de stevigheid van die boter 16, m.a.w. door de koeling tot een temperatuur, die zeker meer dan 50° C beneden 0 ligt, was de structuur van de boter weinig

of niet veranderd. Bij deze lage temperatuur is boter hard als steen en heel bros. Als men met een hamer op een stukje boter slaat, springt het aan stukken. De breuk is schelpvormig, evenals de breuk van andere colloïdale stoffen.

TABEL II

Boter gedurende een week bewaard bij ° C	Proef A Stevigheid bij		Proef B Stevigheid bij	
	16° C	19° C	16° C	19° C
0	15	5	13—14	5—6
4—5	15—16	6	16	6
9	38	12	24—25	9
13	38	13	30	11
16	27	12	23	11
19	—	11	—	8

In beide tabellen blijkt weer, dat boter bij lage temperaturen slecht nahardt. Het naharden verloopt sneller bij hogere temperaturen; echter kan de boter ook te warm zijn, want de boter, die bij 16° resp. 19° C was geplaatst, bleek aanmerkelijk minder stevig te zijn dan de boter, die bij 13° C lag na te harden.

Zowel bij proef A als bij proef B van tabel II werden bovendien een paar monsters boter, die reeds een week bij 0° C hadden gestaan, bij 16° C geplaatst; na nog een week bij die temperatuur te hebben gelegen was de stevigheid van de boter van proef A 31 en van proef B 27. Door het verblijf gedurende een week bij 16° C was de structuur van de boter dus waarschijnlijk weinig of niet veranderd.

Uit de tabellen volgt duidelijk, dat 0° C een heel ongeschikte temperatuur is voor het naharden van boter en dat bij deze temperatuur pas na maanden de stevigheid, die bij hogere temperatuur in een week wordt verkregen, kan worden bereikt. De tabel op de volgende bladzijde doet dit nog eens duidelijk uitkomen. De boters, waarop deze tabel betrekking heeft, zijn afkomstig van karnproeven, die in de proefboterfabriek waren genomen.

Na drie maanden liggen bij 0° C waren deze boters, nadat ze voor het bepalen van de stevigheid waren verwarmd tot 16° C, veel weeker dan andere monsters van dezelfde boters, die gedurende slechts één week bij 9 à 10° C hadden gelegen.

Als de boter, die een tijd lang bij lage temperatuur heeft gestaan en dus niet volledig is nagehard, bij een hogere temperatuur wordt geplaatst, wordt ze snel steviger; de invloed van de lage temperatuur blijkt niet nadeelig te zijn.

De boter kan echter ook bij te hooge temperatuur worden geplaatst (reuk

Wijze, waarop de room werd gekoeld ° C			Stevigheid van de boter bij 16° C. nadat ze was bewaard gedurende		
Na pas- teuriseeren	Gezuurd bij	's Nachts bewaard bij	1 week bij 9 à 10° C	3 maanden bij 0° C	1 week bij 0° C + 1 week bij 16° C
14	14	14	33	17	
8	14	14	29	16	
8	19	2	22	16	23
19	19	2	50	32	48
8	19	2	21½	12	21
8	19	9	21	10	27

en smaak van de boter blijven hier buiten beschouwing). Bij vrijwel elke proef werd nl. gevonden, dat de boter, die bij 16° C had liggen naharden, minder stevig was dan andere monsters van dezelfde boter, die bij 13° C was bewaard en vóór de bepaling was verwarmd tot 16° C. In de curve, die het verband tusschen de stevigheid van boter en de temperatuur van naharden weergeeft, komt een maximum voor (zie fig. IV).

De volgende tabel geeft nog eenige cijfers, die betrekking hebben op de stevigheid bij 16° C van boters, welke werden verkregen bij het nemen van proeven over den invloed van het koelen van room op de stevigheid van de boter.

Wijze, waarop de room werd gekoeld ° C			Stevigheid van de boter bij 16° C. na 1 week naharden bij		
Na pas- teuriseeren op	Gezuurd bij	's Nachts bewaard bij	0° C	9° C	16° C
14	14	14	14	32	26
8	14	14	14	28	25
8	19	2	13	29	27
8	19	14	9	27	24
8	13	13	18	36	29½
8	19	2	15	26	18
14	14	14	13	28	23½
8	14	14	13	25	22½

De botermonsters, die bij 0° C hadden gestaan, waren alle weeker dan de andere monsters; verder bleek, dat zonder één uitzondering de boters, die bij 16° C hadden liggen naharden, minder stevig waren dan de monsters boter, die bij 9° C hadden gelegen en daarna voor het bepalen van de stevigheid tot 16° C waren verwarmd.

Teneinde eenig inzicht in deze kwestie te krijgen, werd boter, die ge-

durende een week bij 9 à 10° C had gelegen, nog een week bij 16° C geplaatst, terwijl een ander monster van dezelfde, pas geknede boter eerst een week bij 16° C en daarna een week bij 9 à 10° C werd bewaard. De stevigheid van beide monsters boter werd bepaald bij 16° C.

	Proef n°.			
	I	II	III	IV
1 week bij 16° C + 1 week bij 9° C; stevigheid bij 16° C	56	40	16	14
1 week bij 9° C + 1 week bij 16° C; stevigheid bij 16° C	64	48	21	20

Bij alle vier proeven waren dus de botermonsters, die direct na het kneden bij 16° C waren geplaatst, weeker dan de monsters, die dadelijk bij 9° C werden weggezet.

De volgende proeven hadden een zelfde resultaat.

	Proef n°.	
	I	II
1 week bij 16° C; stevigheid bij 16° C	27	23
1 week bij 9° C; stevigheid bij 16° C	38	30
1 week bij 16° C + 1 week bij 9° C; stevigheid bij 16° C . .	28	25
1 week bij 9° C + 1 week bij 16° C; stevigheid bij 16° C . .	39	29

Ook hier waren de monsters boter, die direct na het kneden bij 16° C werden geplaatst, het minst stevig. Een verblijf gedurende een week bij 9° C kon het verschil in stevigheid niet doen verdwijnen. Verder schijnt het niet of weinig nadeelig voor de stevigheid te zijn, als de boter, na een week bij 9° C te hebben gelegen, nog een week bij 16° C wordt geplaatst. Hieruit volgt, dat de oorzaken, waardoor de bij 16° C bewaarde boter het minst stevig wordt, vooral direct na het kneden werkzaam moeten zijn geweest en dat ze na een week hun activiteit moeten hebben verloren. Welke deze oorzaken zijn en welke veranderingen deze in de boter te weeg brengen, is nog moeilijk te zeggen. Het lijkt echter niet onmogelijk, dat de spanningen, die door het kneden in de boter zullen ontstaan en die vrij zeker niet onmiddellijk bij het beëindigen van het kneden zullen zijn verdwenen, bij het hier besproken verschijnsel werkzaam zijn.

Voor de praktijk is deze waarneming van direct belang, daar ze doet uitkomen, dat het niet gewenscht is om boter direct na het kneden bij hoge temperaturen te laten staan, maar dat ze zoo spoedig mogelijk in een koele ruimte moet worden geplaatst.

Samenvatting

Na het kneden, dus tijdens het bewaren, neemt de stevigheid van boter enorm toe; hierbij wijzigt de consistentie zich volkomen. Het proces wordt meestal opstijven of naharden genoemd. „Naharden” geeft het verschijnsel beter weer dan „opstijven”.

Meestal zoekt men de verklaring voor het naharden in de kristallisatie van onderkoeld vet. In room, die na het pasteuriseeren plotseling tot 0°C wordt gekoeld en geruimen tijd bij die temperatuur wordt bewaard, komt echter na verwarmen tot 13°C vrij zeker geen onderkoeld, vloeibaar vet meer voor; toch hardt de boter, die uit dergelijken room wordt verkregen, goed na.

Als we nageharde boter gaan kneden wordt ze weer week, om bij liggen opnieuw steviger te worden. Deze proef, bij constante temperatuur genomen, kan meer dan eens met hetzelfde stukje boter worden uitgevoerd. Ook hier is kristallisatie onwaarschijnlijk.

Vrij zeker moet het naharden voor deze gevallen hoofdzakelijk worden toegeschreven aan thixotrope eigenschappen van de boter. De structuur van boter doet dergelijke eigenschappen wel verwachten.

In boter, die uit matig gekoelden room werd bereid, komt veelal nog wel onderkoeld vet voor. Deze boter kan niet alleen steviger worden door haar thixotrope eigenschappen, maar bovendien door de kristallisatie van vet. Het gevolg is, dat deze boter, die tijdens de bereiding zeer week is, heel veel nahardt en tenslotte minstens even stevig en zelfs steviger kan worden dan boter, die uit diep gekoelden room wordt verkregen, ofschoon die tijdens de bereiding veel steviger is. Uit bepalingen van de stevigheid van verse boter kan dus moeilijk iets worden afgeleid omtrent de stevigheid, die de boter na b.v. een week zal hebben.

Met behulp van een eenvoudigen dilatometer kon worden aangetoond, dat er in boter, die uit diep gekoelden room werd bereid, doorgaans geen onderkoeld, vloeibaar vet meer voorkomt. Ook tijdens het karnen kristalliseert in dezen room geen vet, zoodat in de boter een even groot deel van het vet vast is als in den room. Een uitzondering hierop vormt de boter, die wordt verkregen uit room, die, vóórdat hij bij 19°C wordt gezuurd en dan op ca. 2°C wordt gekoeld, eenigen tijd wordt voorgekoeld tot ca. 8°C . Dergelijke boter bevat na het naharden in verhouding wel iets meer vast vet dan de room, waaruit ze werd bereid, maar het percentage van het vet, dat is gestold, is toch nog altijd kleiner dan bij boter, welke wordt verkregen uit gelijken room, die dadelijk na het pasteuriseeren snel tot 2°C werd gekoeld.

Verder kon worden aangetoond, dat in boter, die uit matig gekoelden room wordt bereid, na het kneden nog vet kristalliseert, zoodat deze boter

tenslotte meestal evenveel vast vet bevat als boter, die uit gelijken, doch snel en diep gekoelden room werd verkregen.

Verschillende van deze waarnemingen konden langs calorimetrischen weg worden bevestigd.

In room of boter, waarin vet voorkomt, dat door een afkoeling tot 0°C is gestold, vindt een „herkristallisatie” van het vet plaats als de producten bij hogere temperatuur, b.v. 13°C , worden weggezet.

In boter, waarin veel vet kristalliseert, schijnen allerlei deeltjes aaneen te kunnen groeien, waardoor de boter veel aan stevigheid wint. De consistentie van de boter wordt door die samengroeiing echter dikwijls iets reuzelachtig, „kort”, brokkelig, bros. Als deze boter wordt herkneed, nadat ze is nagehard, verliest ze zeer veel aan stevigheid.

Ook boter, uit meer intensief gekoelden room verkregen, wordt na herkneden niet weer geheel zoo stevig als ze oorspronkelijk was. Het verlies aan stevigheid is hier echter veel geringer en moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan het feit, dat de boter in het geheel meer dan normaal is gekneed en dus eenigszins overwerkt is.

Hoe meer onderkoeld, vloeibaar vet er in de boter aanwezig is, des te gemakkelijker zullen zich „kristalbouwsels” kunnen vormen. Vooral als men de z.g. warme zuring toepast, zal men er dus, als men stevige boter wenscht, voor moeten zorgen, dat in de afgewerkte boter zooveel mogelijk vet kan kristalliseeren; men moet in dit geval den room dus vóór en na de zuring niet diep afkoelen en mag geen koud waschwater gebruiken, omdat daardoor een deel van het onderkoelde vet tot kristallisatie zou worden gebracht, voordat de boter geheel gereed is.

Het naharden van boter is niet binnen 24 uren voltooid; het is een asymptotisch verlopend proces, dat zich vooral bij lage temperaturen zeer lang (verscheidene maanden) kan voortzetten.

De temperatuur heeft een grooten invloed op het nahardingsproces; in het algemeen neemt de stevigheid van boter (deze wordt steeds bij dezelfde temperatuur bepaald) minder snel toe bij lage dan bij hooge temperaturen. Door boter direct na het kneden tot zeer lage temperaturen af te koelen kan het nahardingsproces worden „ingevroren”. Ook bij 0°C verloopt het proces nog zeer langzaam. Dit wil echter nog niet zeggen, dat bij hooge temperaturen het maximale nahardingseffect wordt verkregen. Bij verscheidene proeven bleek, dat boter, die bij 16°C was nagehard, bij die temperatuur minder stevig was dan andere monsters van dezelfde boter, die bij 13°C nahardden, vervolgens tot 16°C werden verwarmd en bij die temperatuur werden onderzocht. In het algemeen werd door naharden bij ca. 13°C de stevigste boter verkregen (stevigheid bepaald bij 16°C).

Daar de boter door het naharden zoo enorm veel steviger wordt (soms wordt ze wel 20 maal zoo stevig als ze direct na het kneden was) en het nahardingsproces sterk kan worden beïnvloed, b.v. door de temperatuur, is het gewenscht, om bij het bewaren en vervoeren van boter de omstandigheden zóó te kiezen, dat het naharden zoo volledig mogelijk kan verlopen. De boter moet b.v. na het kneden zoo spoedig mogelijk worden afgekoeld; ze moet echter niet bij al te lage temperaturen worden geplaatst om na te harden.

De boter zal zoo mogelijk direct na de bereiding zóó moeten worden verpakt, dat „ompakken” overbodig is.

SUMMARY

When butter is left undisturbed after completion of the working process, it becomes harder, it „sets”.

Usually an explanation for this setting is sought in the cristallisation of undercooled liquid fat. Cream which after pasteurisation is cooled rapidly to 0° C and during several hours is kept at that temperature, no longer contains any undercooled liquid fat. Nevertheless, butter prepared from that cream becomes much harder by setting.

When set butter is worked, it becomes soft again, but it sets anew when it is left undisturbed. It is possible to repeat this experiment, which is made at a constant temperature, more than once with the same piece of butter. In this case too, a cristallisation is improbable.

Most likely the setting in these cases must be attributed to thixotropic properties of the butter. The structure of the butter makes such properties very probable.

Butter made from moderately cooled cream, still contains undercooled liquid fat. This butter becomes harder, not only by its thixotropic properties, but also by the cristallisation of fat. Consequently this butter, which during the working process is very soft, sets very much and often becomes at least as hard as or even harder than butter, which is prepared from cream, cooled at a low temperature. Therefore it is not allowed to draw conclusions about the hardness butter will have after the setting, from hardness estimations made in the just worked product.

It was possible to prove with a simple dilatometer that in most cases, in butter, prepared from deeply cooled cream, no cristallisation takes place. In one-week-old butter the same percentage of fat is in the solid state as is in the cream before churning. An exception is butter prepared from cream which after pasteurisation is cooled at 8° C, then heated at 19° C and thereafter is kept at 2° C during the night. Such butter, which has a poor body, comparatively

contains a little more solid fat, than the cream does, but the percentage of the fat which becomes solid is still much smaller than that in butter prepared from equal cream, which after pasteurisation is cooled rapidly at 2°C .

Furthermore it was possibly to prove, that in butter prepared from moderately cooled cream, a cristallisation of fat takes place after the working. By this cristallisation the butter after a week generally will contain the same amount of solid fat, as butter prepared from similar cream which was cooled rapidly at a low temperature.

Some of these observations could be proved by calorimetric experiments.

In cream or butter, containing fat which did cristallise at 0°C , a re-cristallisation of the fat takes place, when the cream or butter is kept at a higher temperature, for instance 13°C .

It seems to be possible that, by the cristallisation of undercooled fat, all kinds of butterparticles grow together; consequently the butter will become much harder. Often the consistency of this kind of butter is „short”, brittle. If this butter is re-worked after it has set, it becomes much softer. By leaving it undisturbed it will set again, but it will by no means get back its original hardness, as it is not possible for the butterparticles to grow together again, because there is no more fat present in the undercooled liquid state.

Butter prepared from deeply cooled cream too will after a re-working not completely regain its old hardness. The loss in hardness however is much smaller than in the case just mentioned. Very likely in this case the loss in hardness is caused by the fact that the butter is worked more than normally and therefore becomes a little „overworked”.

As a re-working of butter causes a loss in hardness, it is desirable to pack butter immediately after the preparation in the form desired, so that it has not to be packed over and worked over.

The greater the quantity of undercooled liquid fat the butter contains after the working, the more easily particles of the butter can grow together. Especially when a hard butter is wanted and the warm-souring method is applied, it is desirable to take care that a great deal of undercooled fat passes into the butter so that in the butter there can take place a cristallisation of fat. To attain this the cream should not be cooled to low temperatures, the temperature of the washingwater should not be too low, etc., while in that case the undercooled fat would cristallise before the butter is ready.

The setting of butter is not completed in 24 hours, it is an asymptotic process, which will continue during a very long time, especially at low temperatures.

The influence of the temperature on the setting of butter is great. Mostly the hardness of butter (in all cases the hardness was estimated at the same

temperature) increases less quickly at low than at high temperatures. The fastness of the setting probably becomes 0 at very low temperatures. At 0° C the setting process takes place only slowly. This does not mean that at high temperatures the best setting is obtained. By many experiments it could be proved that butter, which did set at 16° C was less hard at that temperature than other samples of the same butter, after they had been exposed during a week to a temperature of 13° C and then had been warmed up to 16° C for estimating the hardness. In most cases the hardest butter was obtained when the setting took place at about 13° C (estimation of the hardness at 16° C).