RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION HOORN

# HET RHODAANGETAL VAN NEDERLANDSCHE FABRIEKSBOTER

DOOR

H. MULDER

(Ingezonden: 21 Augustus 1940)

Tegenwoordig is men het er vrijwel algemeen over eens, dat er een nauw verband bestaat tusschen de stevigheid van boter en het joodgetal van het vet van die boter. HAGLUND, WODE en OLSSON (1) berekenden voor dit verband de correlatiecoëfficient $r = -0{,}922$. Er komen onder de cijfers van deze onderzoekers vrij groote afwijkingen voor. Dit is niet verwonderlijk, want de cijfers hebben betrekking op fabrieksboter en de verschillende fabrieken zullen niet een volkomen gelijke werkwijze hebben toegepast. Ook na de bereiding zullen de boters niet gelijk zijn behandeld; het naharden b.v. kan geheel verschillend zijn verloopen. HAGLUND c.s. plaatsten de botermonsters na aankomst gedurende 6 dagen in smeltend ijs om het verschil in naharding te doen verdwijnen, doch het verschil zal hierdoor zéker niet zijn opgeheven (2).

Velen nemen echter aan, dat alle afwijkingen van het verband tusschen de stevigheid van de boter en het joodgetal van het botervet niet aan verschillen in bereidingswijze mogen worden toegeschreven. Hiervoor zijn wel aanwijzingen in de literatuur te vinden. Bij eenige voederproeven van BROUWER (3) b.v. werd uit de melk van 2 groepen koeien boter van verschillende stevigheid verkregen, ondanks het feit, dat de 2 groepen volkomen gelijk voeder ontvingen en vet met een vrijwel gelijk joodgetal produceerden, terwijl de melk op zooveel mogelijk gelijke wijze tot boter werd verwerkt in de boterfabriek van de Proefzuivelboerderij.

Daar de stevigheid van boter, onder verder gelijke omstandigheden, in hoofdzaak wordt bepaald door de hoeveelheid vast vet die in de boter voorkomt, zal men geneigd zijn de bovengenoemde afwijkingen, die soms zeer groot kunnen zijn, toe te schrijven aan verschillen in kristallisatievermogen, die ondanks gelijke joodgetallen tusschen de vetten van de boters zouden kunnen voorkomen. Hiervoor zijn inderdaad aanwijzingen te vinden.

VAN DAM (4) bestudeerde het verband tusschen het joodgetal en de kristallisatieneiging van het melkvet, welke laatste eigenschap hij met behulp van dilatometers bepaalde. De correlatiecoëfficient tusschen deze twee groot-

(1) C 129

heden was $r = -0{,}926$. VAN DAM nam vrij groote afwijkingen waar. Ofschoon het niet geheel onmogelijk schijnt, dat deze ten deele moeten worden toegeschreven aan foutjes, die aan de toegepaste methode kleven, zal waarschijnlijk toch voor sommige afwijkingen en vooral voor die, welke in den herfst tijdens het opstallen van de koeien werden geconstateerd, een andere oorzaak moeten worden gezocht (5).

COULTER en HILL (6) berekenden het verband tusschen het joodgetal en de hardheid van botervet; ze vonden een correlatiecoëfficient $r = -0{,}85$. Voor de afwijkingen van dit verband, die zeer waarschijnlijk ten deele aan onnauwkeurigheden van de methode van onderzoek moeten worden toegeschreven, weten COULTER en HILL geen verklaring te vinden.

Behalve door proefnemingen kan men ook door een eenvoudige redeneering tot de veronderstelling komen, dat er geen volkomen verband zal bestaan tusschen het joodgetal van het botervet, de kristallisatieneiging van dat vet en de stevigheid van de boter.

Het joodgetal geeft aan hoeveel g jodium door 100 g vet kan worden opgenomen door additie aan de dubbele bindingen van de vetmoleculen. Men zou het joodgetal dus een maat voor het aantal dubbele bindingen kunnen noemen. Nu behooren deze dubbele bindingen niet alle bij gelijke zuurresten, want botervet bevat verschillende onverzadigde vetzuren. De voornaamste hiervan zijn oliezuur en linolzuur. Gemakshalve zullen we de andere onverzadigde vetzuren, die doorgaans slechts in uiterst kleine hoeveelheden aanwezig zijn, buiten beschouwing laten. Oliezuur heeft één dubbele binding, linolzuur twee; m.a.w. linolzuur kan tweemaal zooveel jodium opnemen dan oliezuur. Hieruit volgt, dat het joodgetal geen directe maat is voor het aantal moleculen onverzadigde vetzuren van het vet. Waarschijnlijk zal de kristallisatieneiging van een vet in nauwer verband staan met het aantal onverzadigde vetzuurmoleculen dan met het aantal dubbele bindingen. Het lijkt nl. niet gewaagd te veronderstellen, dat het verschil tusschen den invloed van 1 mol. oliezuur en dien van 1 mol. linolzuur op de kristallisatieneiging van botervet veel kleiner is dan het verschil tusschen den invloed van 1 en dien van 2 moleculen oliezuur, die, wat betreft joodadditie, gelijkwaardig zijn met 1 mol. linolzuur. Twee soorten botervet met eenzelfde joodgetal behoeven dus waarschijnlijk nog geen gelijke kristallisatieneiging te bezitten.

Natuurlijk zijn er nog tal van andere factoren, welke invloed hebben op de kristallisatieneiging van botervet, b.v. de moleculaire structuur van het vet. Deze factoren zullen hier echter buiten beschouwing worden gelaten.

Evenals jodium wordt rhodaan gemakkelijk aan dubbele bindingen geaddeerd. Er is echter een groot verschil tusschen de additie van deze twee

stoffen. De twee dubbele bindingen van linolzuur b.v. nemen beide jodium op, terwijl slechts een van beide in staat is rhodaan te addeeren. Waarschijnlijk zal het rhodaangetal ons dus beter dan het joodgetal een inzicht kunnen geven in het aantal moleculen onverzadigd vetzuur en het lijkt niet onmogelijk, dat het rhodaangetal een meer betrouwbare maat is voor de kristallisatieneiging van het botervet en dus voor de stevigheid van de boter, dan het joodgetal.

Om na te gaan in hoeverre een bepaling van het rhodaangetal voor de praktijk van de boterbereiding in ons land van belang zou kunnen zijn bij het bestudeeren van consistentievraagstukken, werd van verscheidene fabriksboters, afkomstig van verschillende streken van ons land, het rhodaangetal en het joodgetal bepaald. De botermonsters, die zeer veel uiteenliepen in stevigheid, ook bij gelijke joodgetallen, werden ons zeer welwillend door de Nationale Coöperatieve Zuivelverkoopcentrale te Amsterdam ter beschikking gesteld, waarvoor we ook op deze plaats onzen dank betuigen [1]).

Van veel van de botervetten werd ook het dieengetal bepaald. In alle onderzochte gevallen was dit getal 0, m.a.w. de botervetten bevatten geen geconjugeerde dubbele bindingen. Dit is in overeenstemming met de opgave van HILDITCH (7).

De figuur 1 bevat de resultaten van de bepalingen van het rhodaangetal en die van het joodgetal.

Reeds dadelijk is in te zien, dat er een nauw verband moet bestaan tusschen joodgetal en rhodaangetal. De correlatiecoëfficient $r = 0{,}990 \pm 0{,}003$ wijst eveneens op een zeer nauw verband. Met behulp van de regressievergelijking *rhodaangetal* $= 0{,}8913 \times$ *joodgetal* $- 1{,}15$ laat het rhodaangetal zich uit de bepalingen van het joodgetal berekenen met een middelbare fout van 0,6.

De invloed, die een dergelijke fout zou kunnen hebben op het verband tusschen het joodgetal van het botervet en de stevigheid van de boter, is bij benadering te berekenen.

We hebben reeds gezegd, dat het rhodaangetal waarschijnlijk een betere maat is voor het aantal moleculen onverzadigd vetzuur en daarom ook voor de kristallisatieneiging van het botervet en de stevigheid van de boter dan het joodgetal. Als er een verschil tusschen het berekende en het bepaalde rhodaangetal voorkomt, zullen we dus op het joodgetal een correctie moeten aanbrengen om het te kunnen gebruiken als maat voor de stevigheid van de boter. Deze correctie zal even groot moeten zijn als het verschil tusschen het gevonden en het berekende rhodaangetal. Bij de middelbare fout, die

[1]) Van deze botermonsters werd eveneens de refractie bepaald. Hierover zal door Dr. H. A. SIRKS worden bericht.

wordt gemaakt bij het berekenen van het rhodaangetal uit het gevonden joodgetal, 0,6 , behoort dus een correctie op het joodgetal van $\pm$ 0,6. Volgens de regressievergelijking, die HAGLUND, WODE en OLLSON berekenden voor

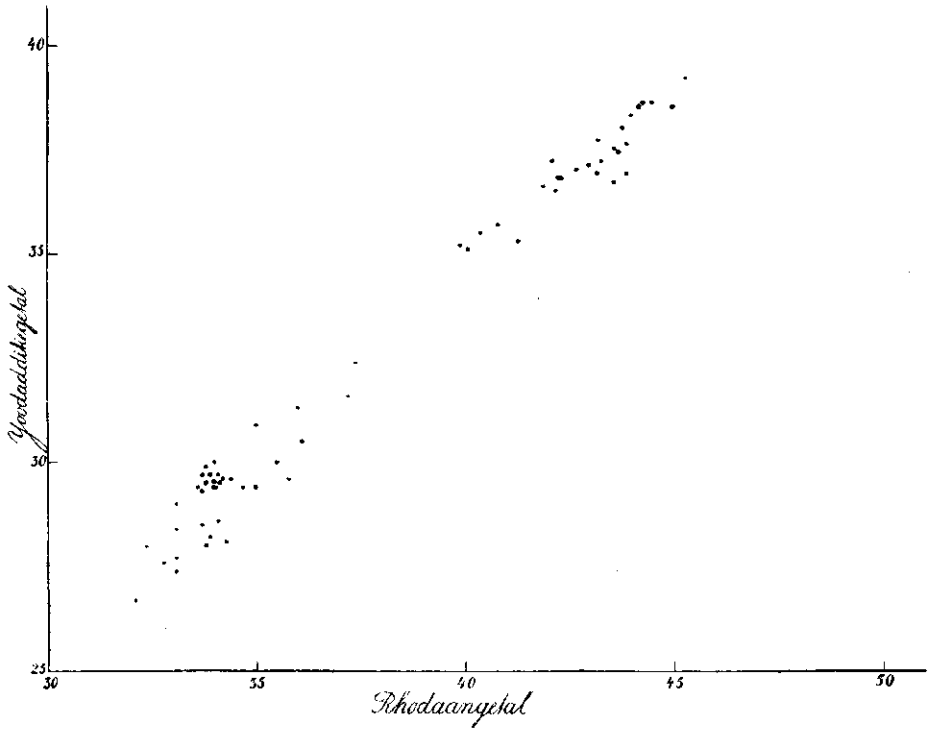



Fig. 1

het verband tusschen joodgetal en stevigheid, komt deze correctie overeen met een vermeerdering of vermindering van de stevigheid van de boter met nog geen 5 %. Dit verschil is zoo klein, dat het nauwelijks is te constateeren.

In normale gevallen zal het voor ons land dus weinig zin hebben om bij het consistentieonderzoek in de praktijk van de boterbereiding naast het joodgetal het rhodaangetal te bepalen.

Nu zal men aanvoeren, dat het niet om normale gevallen gaat, want dan is er ook wel een verband tusschen joodgetal en stevigheid, doch om de uitzonderingen op dit verband. Het grootste verschil tusschen de berekende en de gevonden waarde voor het rhodaangetal was bij dit onderzoek 1,3. Indien dit verschil werkelijk zou zijn veroorzaakt door een abnormale samenstelling van het botervet en niet door een toevalligen samenloop van omstandigheden (analysefouten e.d.) zou het overeenkomen met een verschil in stevigheid

van de boter van nog geen 10 %. Duidelijk volgt hieruit, dat bepalingen van het rhodaangetal waarschijnlijk geen verklaring kunnen geven voor de groote afwijkingen, die werden geconstateerd bij het verband tusschen het joodgetal van het botervet en de stevigheid van de boter.

Toen het onderzoek bijna was beëindigd vernamen we, dat er in het Laboratorium voor Zuivelbereiding en Melkkunde van de Landbouwhoogeschool te Wageningen een analoog onderzoek werd verricht. De resultaten, die bij dat onderzoek werden verkregen, waren volgens een persoonlijke mededeeling van Prof. VAN DER BURG vrijwel gelijk aan die van het hier beschrevene.

Bovendien kregen we in den loop van het onderzoek de resultaten van Finsche en Deensche onderzoekingen op dit gebied onder oogen (8). Uit de cijfers van deze onderzoekingen (de cijfers van het onderzoek van STORGÅRDS over de Finsche boter werden gelezen uit de grafiek, die SØRENSEN ervan geeft) berekenden we de regressiecoëfficient voor het verband tusschen joodgetal en rhodaangetal. Voor de Deensche getallen werd de regressiecoëfficient $a = 0{,}9972 \pm 0{,}0148$ gevonden en voor de Finsche $a = 0{,}8327 \pm 0{,}0145$ Voor onze eigen waarnemingen berekenden we de regressiecoëfficient $a = 0{,}8913 \pm 0{,}0167$.

Figuur 2 geeft den loop van de regressielijnen weer. De lijnen blijken elkaar niet volkomen te dekken. Dat de verschillen wezenlijk zijn, kan door berekening worden aangetoond. Voor elk joodgetal kan men het verschil tusschen de rhodaangetallen voor Nederlandsch, Finsch en Deensch botervet berekenen en bovendien de middelbare fouten, die aan deze verschillen kleven. Voor het joodgetal 34 was het berekende verschil tusschen de rhodaangetallen van Nederlandsch en Deensch botervet $0{,}96 \pm 0{,}09$ en tusschen Nederlandsch en Finsch $1{,}60 \pm 0{,}10$. Voor het joodgetal 42 zijn deze verschillen $1{,}81 \pm 0{,}11$ en $1{,}14 \pm 0{,}12$. Deze verschillen zijn zeer zeker wezenlijk.

Ook kan door een berekening dadelijk worden aangetoond, dat het verschil in helling van de regressielijnen wezenlijk is. Voor de helling van deze lijnen zijn de regressiecoëfficienten een maat. Om na te gaan of het hellingsverschil reëel is, moeten we dus de regressiecoëfficienten van elkaar aftrekken en de middelbare fout van dit verschil verrekenen. Voor het verschil in helling tusschen de Nederlandsche en de Deensche regressielijn vinden we $b = 0{,}106 \pm 0{,}022$. Dit verschil is dus wezenlijk. Voor de Nederlandsche en Finsche lijnen vinden we $b = 0{,}058 \pm 0{,}022$; ofschoon minder duidelijk, is ook dit verschil nog reëel.

Aanvankelijk waren we geneigd deze verschillen toe te schrijven aan een verschil tusschen de methoden, welke werden gevolgd bij de bepaling van de

kengetallen. De hoek, waaronder de Nederlandsche en de Deensche lijnen elkaar snijden, maakt deze veronderstelling minder waarschijnlijk. Immers men zou verwachten, dat de lijnen tengevolge van een verschil in bepalings-

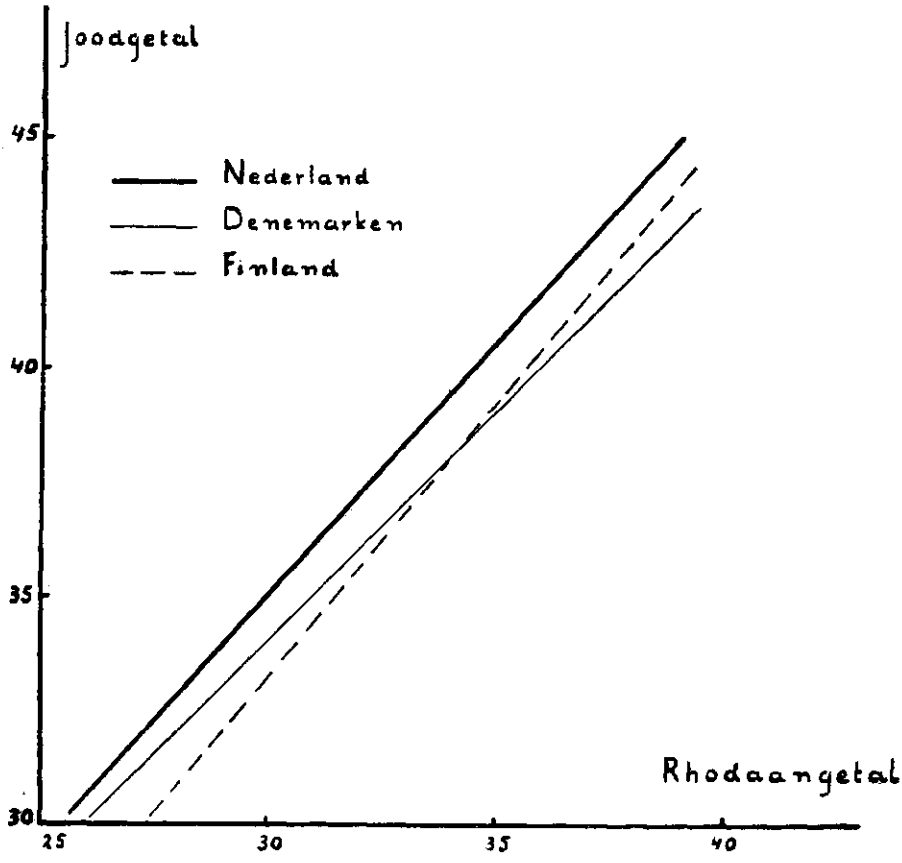



Fig. 2

methoden meer evenwijdig zouden loopen, zooals de Nederlandsche en Finsche lijnen doen.

Het rhodaangetal werd door SØRENSEN en door mij op gelijke wijze bepaald. (9)

Aanvankelijk hadden we nu en dan moeilijkheden met het bereiden van de rhodaanoplossingen. Het broom reageerde dan heel traag met het loodrhodanide; soms was de inhoud van de fleschjes na 24 uren schudden nog even bruin als bij den aanvang. Als de reactie echter eenmaal was begonnen, liep ze zeer snel af. Dit gedrag doet sterk aan autokatalyse denken. Om dit na te gaan voegden we aan eenige fleschjes vóór het schudden een schepje van het bezinksel toe, dat was gevormd bij een vorige rhodaanbereiding. Deze fleschjes waren na ¼ à ½ uur schudden geheel

ontkleurd, terwijl in de fleschjes, waaraan geen bezinksel was toegevoegd, na 20 uren schudden nog geen merkbare reactie had plaats gevonden. Nadat ook aan deze fleschjes wat bezinksel was toegevoegd, waren ze eveneens na een korten tijd schudden ontkleurd. Door het bezinksel wordt de reactie dus aanmerkelijk versneld. Het bezinksel bestaat vooral uit niet omgezet loodrhodanide en uit loodbromide. Het is dus logisch om aan te nemen, dat het loodbromide de reactie van loodrhodanide en broom versnelt. Bij eenige proefjes, die daartoe waren ingesteld, kon een duidelijke bevestiging van deze veronderstelling worden gevonden.

Bij latere bepalingen hebben we dan ook altijd wat loodbromide of wat bezinksel van een vorige bepaling toegevoegd bij de bereiding van rhodaanoplossingen. Moeilijkheden deden zich toen niet meer voor.

Bij het bepalen van het joodgetal volgde SØRENSEN de methode van HANUS, terwijl bij het hierbeschreven onderzoek het voorschrift van WIJS werd gevolgd. Het is bekend dat deze methoden cijfers geven, die weinig van elkaar verschillen. Ter contrôle hebben we nog van eenige botervetten het joodgetal zoowel volgens HANUS als volgens WIJS bepaald; noemenswaardige verschillen werden hierbij niet geconstateerd. We mogen dus met een vrij groote zekerheid aannemen, dat het verschil in het verloop van de regressielijnen niet op een verschil in bepalingsmethoden berust.

Volgens de bovenstaande beschouwing is het Nederlandsche botervet iets anders van samenstelling dan het Deensche en het Finsche. SØRENSEN wees reeds op het verschil tusschen de Deensche en de Finsche cijfers. Hij wil dit verschil verklaren met een verschil in voeding, dat er vooral in den winter tusschen Deensche en Finsche omstandigheden zou bestaan. We zullen hier niet trachten een verklaring te vinden. Er zij echter op gewezen, dat er bij het zoeken van een verklaring niet alleen aan de veevoeding moet worden gedacht, zooals SØRENSEN deed. Alle drie onderzoekingen hebben n.l. zoowel op zomer- als op winterboter betrekking en indien een verschil in veevoeding oorzaak zou kunnen zijn van een verschillend verband tusschen joodgetal en rhodaangetal, is het de vraag of het wel mogelijk zou zijn om voor b.v. Nederland een verband te vinden, dat voor het geheele jaar geldig is. Immers een grooter verschil dan tusschen de zomer- en wintervoeding is moeilijk denkbaar. Het is mogelijk, dat een verschil in runderras mede de oorzaak kan zijn van de verschillen, want het is b.v. niet ondenkbaar, dat de verschillende rassen vetten met verschillende verhouding tusschen oliezuur en linolzuur produceeren. Ook het voorkomen van andere onverzadigde vetzuren dan oliezuur en linolzuur mag in geen geval worden vergeten.

Uit figuur 2 volgt, dat het Nederlandsche botervet des zomers bij eenzelfde joodgetal een lager rhodaangetal heeft dan het Deensche, m.a.w. het Nederlandsche vet bevat meer linolzuur. Van consistentiestandpunt uit bezien is dit gunstig voor de Nederlandsche boter, want bij eenzelfde joodgetal zal het vet van Nederlandsche boter een geringer aantal onverzadigde vetzuurmoleculen bevatten dan dat van Deensche boter. Het is dus denkbaar, dat

Nederlandsche boter bij eenzelfde joodgetal steviger kan zijn dan Deensche. Volgens de speculatieve beschouwing op blz. 442 zou het verschil in stevigheid bij een joodgetal 42 meer dan 10 % kunnen bedragen.

Uit het cijfermateriaal kan met zekerheid worden afgeleid, dat men de joodgetallen van botervet van verschillende nationaliteit niet zonder meer met elkaar mag vergelijken bij het bestudeeren van consistentievraagstukken.

## SAMENVATTING

Tusschen het joodgetal en het rhodaangetal van 62 Nederlandsche fabrieksboters bleek een zeer nauw verband te bestaan; de correlatiecoëfficient $r = 0{,}990 \pm 0{,}003$; *rhodaangetal* $= 0{,}8913 \times$ *joodgetal* $-$ *1,14*. Het heeft weinig zin om bij het normale consistentieonderzoek in de praktijk van de boterbereiding naast het joodgetal (en/of de refractie) het rhodaangetal te bepalen. De afwijkingen van het verband tusschen het joodgetal van het botervet en de stevigheid van de boter, waarvan men aanneemt, dat ze vrij veel voorkomen, konden voor de onderzochte boters niet worden verklaard met een abnormaal linolzuurgehalte van het botervet.

Er bleek een klein verschil te bestaan tusschen de samenstelling van het vet van de onderzochte Nederlandsche boters en dat van Deensche en Finsche exportboters. Het Nederlandsche botervet heeft, vooral in den zomer, waarschijnlijk een hooger linolzuurgehalte dan het Deensche en het Finsche. Om deze reden mag men bij het bestudeeren van consistentievraagstukken de joodgetallen van botervet van verschillende nationaliteit niet zonder meer met elkaar vergelijken.

Bij het bereiden van de rhodaanoplossingen werd er meermalen hinder van onderzonden, dat het broom zeer traag met het loodrhodanide reageerde. De reactie leek autokatalytisch te worden versneld. In overeenstemming hiermede bleek loodbromide de reactie vlugger te doen verloopen. Bij het bereiden van de rhodaanoplossingen werd later dan ook altijd wat loodbromide toegevoegd.

Van alle monsters botervet, die aan een desbetreffend onderzoek werden onderworpen, was het dieengetal 0.

## SUMMARY

A high degree of correlation was found between the iodine-numbers and the thiocyanogen-numbers of the fat from 62 Dutch factory-butters; $r = 0{,}990 \pm 0{,}003$; *thiocyanogen-number* $= 0{,}8913 \times$ *iodine-number* $-$ *1,14*. In normal cases of consistency-researches in the dairy industry it is no use estimating the thiocyanogen-numbers together with the iodine-numbers.

Very likely it is not possible to explain the often described anomalities of the coherence between the iodine-number of the butterfat and the hardness of the butter with an abnormal rate of linolic acid.

A small difference was found between the composition of the fat from Dutch butters and that from Danish and Finnish export-butters. Probably the Dutch butter had especially in summer a higher rate of linolic acid than the Danish and Finnish butters had. For this reason it is not allowed to compare without more, the iodine-numbers of the fat of butters from different contries.

The preparation of the thiocyanogen solutions gave some difficulties; the reaction between the bromine and leadthiocyanate often proceeded only very slowly. This reaction, which seems to be an auto-catalytic one, is accelerated by leadbromide. In later experiments some leadbromide was added to the reactionmixture, after which no further difficulties with the preparation of the thiocyanogen solutions were met with.

The diene-number of the in this regard examinated butterfats was 0.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Jodzahlen und die Rhodanzahlen von 62 Proben niederländischer Fabriksbutter standen im engen Zusammenhang; der Korrelationskoeffizient war $r = 0{,}990 \pm 0{,}003$; *Rhodanzahl = 0,8913 × Jodzahl — 1.14.* Es hat kein Sinn um bei Normalen praktischen Konsistenzuntersuchungen neben den Jodzahlen und/oder den Refraktionszahlen auch noch die Rhodanzahlen zu bestimmen. Wahrscheinlich sind die oft gefundenen Abweichungen von dem Zusammenhang der Jodzahlen des Butterfettes mit der Härte der Butter nicht zu erklären aus einem abnormalen Linolsäuregehalt.

Es wurde eine kleine Differenz gefunden zwischen der Zusammensetzung von den untersuchten Proben niederländischer Butter und der von dänischer und finnischer Exportbutter. Das niederländische Butterfett hat, besonders im Sommer, wahrscheinlich einen höheren Linolsäuregehalt als das dänische und das finnische Butterfett. Aus diesem Grunde ist es nicht erlaubt die Jodzahlen von Butterfett verschiedener Nationalität ohne mehr mit einander zu vergleichen.

Die Herstellung von den Rhodanlösungen verlief nicht immer glatt; mehrmals reagierte das Brom nur sehr träge mit dem Bleirhodanid. Die Reaktion scheint autokalytisch beschleunigt zu werden. In Einklang damit steht, dasz das Bleibromid die Reaktion beschleunigt. Bei späteren Untersuchungen wurde bei der Herstellung von Rhodanlösungen immer etwas Bleibromid hinzugefügt. Schwierigkeiten kamen dann nicht mehr vor.

Von allen in dieser Hinsicht untersuchten Butterfetten war die Dienzahl 0.

LITERATUUR

1. E. Haglund, G. Wode en T. Olsson, *Meddelande Nr. 387 från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet*, Mejeriavdelningen Nr. 41.
2. H. Mulder, *Versl. van Landbk. Onderz.* 45 (1939), 649.
3. E. Brouwer, *Versl. van Landbk. Onderz.* 38 (1932), 226.
   E. Brouwer, *Versl. van Landbk. Onderz.* 43 (1937), 399.
4. W. van Dam, *Versl. van Landbk. Onderz.* 43 (1937), 323.
5. W. van Dam, *Versl. van Landbk. Onderz.* 16 (1915), 1.
6. S. T. Coulter en O. J. Hill, *Journ. Dairy Science*, 17 (1934), 543.
7. Hefter-Schönfeld, *Fette und Fettprodukte*, 2e Aufl.
8. A. Sørensen, *Jahrbuch der Königl. Tierärztliche und Landwirtsch. Hochschule Kopenhagen* 1939.
9. *Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie*, 2e Aufl., Stuttgart 1930, S. 94—96.
   Zie ook: H. P. Kaufmann, *Studien auf dem Fettgebiet* (1935), S. 74.