

# RIJKSLANDBOUWPROEFSTATION TE HOORN.

## Over den bouw van het zuivel bij Edammerkaas

DOOR

W. VAN DAM.

### Inleiding.

In een mijner vorige opstellen <sup>1)</sup> heb ik o.a. aangetoond, dat de oorzaak van het aanvankelijk snel in oplossing gaan van groote hoeveelheden paracaseïne bij de kaasrijping te zoeken is in de werking van hetzelfde ferment, dat de stremming veroorzaakt; de sterk verterende werking van de leb t.o.v. de kaasstof was tot nu toe onbekend gebleven. Het bleek, dat de snelheid van de stremming, zoowel als van de vertering der kaasstof met het gehalte aan H-ionen der melk, resp. kaas toeneemt, en wel evenredig daarmede. De melkzuurgisting in de kaas ondersteunt dus in hooge mate de vertering der paracaseïne, die bij afwezigheid van bacteriën, die de afbraakproducten aantasten, doorgaat tot een evenwichtstoestand bereikt wordt. Het lag nu voor de hand om aan te nemen, dat met de vermeerdering der oplosbare stikstofverbindingen in de kaasmassa gepaard zou gaan het meer plastisch worden der materie. Aanvankelijk meende ik dan ook, dat het smedig worden van de jonge kaas in hoofdzaak daaraan was toe te schrijven, maar naarmate ik verder doordrong tot het wezen der processen, die zich bij de rijping afspelen, bleek meer en meer, dat de vertering der kaasstof onmogelijk als de eenige oorzaak der plasticiteit kon worden beschouwd. Zoo vond ik b.v. bij twee kazen, op denzelfden dag uit dezelfde melk, maar op verschillende wijze bereid, bijna volkomen hetzelfde gehalte aan oplosbare stikstofverbindingen, terwijl toch de eene zeer souple en van uitstekende qualiteit, de andere beslist „kort” was. Toen uit mijn technische proeven over den invloed van de bewerking der wrongel op het ontstaan van Boekelscheurtjes <sup>2)</sup> bleek, dat de meerdere of mindere weekheid van het deeg schijnt te beslissen over het optreden van dit gebrek, <sup>3)</sup> besloot ik een nauwkeurig onderzoek in te stellen naar de oorzaken, die invloed uitoefenen op den bouw

<sup>1)</sup> Deze verslagen n<sup>o</sup>. VII, (1910).

<sup>2)</sup> Deze verslagen n<sup>o</sup>. VIII, (1910).

<sup>3)</sup> Door latere onderzoekingen van BOEKHOUT en OTT DE VRIES is gebleken, dat dit werkelijk het geval is.

2095167

van het zuivel. De uitkomsten daarvan zijn in de volgende bladzijden neergelegd; tot goed begrip van de kwestie moet voorafgaan een kort overzicht van

### Vroegere onderzoeken.

Het eerste onderzoek over de plasticiteit der kaasmassa werd in 1902 verricht door L. L. VAN SLIJKE en E. B. HART<sup>1)</sup> voor Cheddar-kaas. Deze onderzoekers vonden, dat na uittrekken met water van de kaasmassa, de terugblijvende stof grootendeels oploste in 5 pCt. Na Cl. Bij het uitwerken van de vraag, welke verbinding eigenlijk in zulk een zoutoplossing oplosbaar was, voerden ze een reeks proeven uit, die leidden tot de meening, dat bij de werking van het gedurende het eerste stadium der rijping optredende melkzuur op de paracaseïne eerst paracaseïne-monolactaat wordt gevormd, dat oplosbaar zou zijn in 5 pCt. Na Cl, terwijl bij het ontstaan van meer zuur een daarin onoplosbaar bilactaat optreedt. Zoo vonden zij b.v. bij toevoeging van verschillende hoeveelheden melkzuur aan uitgewasschen wrongel (25 gr.):

| Melkzuur | pCt. van totaal N opgelost |
|----------|----------------------------|
| 0,5 gr.  | 44,72                      |
| 1 „      | 2,17                       |
| 1,5 „    | 1,62                       |

Door toevoeging van 0,5 gr. melkzuur zou dus in hoofdzaak mono-, door de grootere hoeveelheden bilactaat zijn gevormd.

De schrijvers kwamen tot de conclusie, dat de meeste typische eigenschappen van de wrongel (het resultaat der zoogenaamde „hot iron test“, d.i. de eigenschap om bij aanraking met een warm stuk ijzer lange, zijdeachtige draden te vormen, de plasticiteit enz.), aan de vorming van caseïnemonolactaat zou zijn toe te schrijven.

In 1905 volgde echter een tweede verhandeling<sup>2)</sup>, waarin op de vroeger uitgesproken meening wordt teruggekomen. Door een reeks uitvoerige proeven bleek, dat de stof, die vroeger als monolactaat beschouwd werd, de zuivere, zuurvrije paracaseïne was, terwijl de in 5 pCt. Na Cl niet oplosbare verbinding het lactaat scheen te zijn. Over het verband van hunne uitkomsten met de veranderingen, die in Cheddarkaas gedurende de bereiding en in het eerste rijpingsstadium optreden, zeggen de schrijvers het volgende, dat ik in zijn geheel overneem, omdat het de kern van de kwestie, waarover mijn onderzoek loopt, raakt.

„In the manufacture of cheddar and similar types of cheese, after „the addition of rennet enzyme and coagulation there takes place „a progressive change, resulting in the production of increased amounts

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 28 (1902) 411.

<sup>2)</sup> Amer. Chem. Journ. 33 (1905) 461.

„of a proteid soluble in warm 5 per cent solution of sodium chloride. This product may amount, in fresh cheese, to 75—80 per cent of the proteids present. We were led by the former work to interpret these facts as follows: Lactic acid, formed by the lactic fermentation of milksugar, combines with the paracasein of the curd, forming paracasein monolactate, insoluble in water but soluble in warm 5 per cent salt solution and in hot 50 per cent alcohol. In the light of the results of our more recent work, this interpretation must be modified and the observed facts appear to be explained correctly in the following manner: The coagulum following the addition of rennet enzyme to milk is calcium paracasein, either mixed or loosely combined with soluble calcium salts. While lactic acid is being formed in the cheese-making process, it combines with the calcium of the calcium paracasein, forming free paracasein and calcium lactate. The conditions of manufacture are so controlled that, normally, not enough is produced to convert all the calcium paracasein to basefree paracasein. The proteids of the curd are, therefore, a mixture, in varying proportions, of calcium paracasein and free paracasein. It is the free paracasein that is soluble in warm 5 per cent salt solution and in hot 50 per cent alcohol; and it is this body that has the characteristic property of being drawn out in fine, silky threads, when touched with a hot iron. It is the free paracasein that imparts to cheese-curd its peculiar plastic and ductile properties, exhibited in the process known as „packing” or „matting”. It is the free paracasein, therefore, that appears to be the substance in which the various chemical changes grouped under the general term of cheese-ripening begin to take place.

„When, in the process of cheese manufacture, an excess of lactic acid is produced, 0,7—0,8 per cent, we have the product familiarly known as cottage or Dutch cheese. It has a loose, granular structure and is insoluble in warm 5 per cent salt solution. In this case all the calcium of the calcium paracasein combines with lactic acid, after which additional amounts of free lactic acid formed unite, in a loose combination, with the free paracasein, producing paracasein lactate, which differs from free paracasein in a most marked manner in respect to its solubilities in dilute salt solution and hot alcohol and in its plasticity and ductility”.

We zien dus, dat genoemde onderzoekers reeds in deze verhandeling eene verklaring gaven van hetgeen wij „kort” in de kaas noemen. Een te hoog zuurgehalte zou paracaseinelactaat doen ontstaan, dat onoplosbaar is in de keukenzoutoplossing, waaruit de kaas voor de helft à een derde bestaat. Maar twee jaar later zien we <sup>1)</sup> de schrijvers ook hierop terugkomen op grond van een nieuw

1) Technical Bulletin. New-York Agric. Experimentstation, n<sup>o</sup>. 4 1907.

onderzoek over de veranderingen der kaasmassa gedurende het eerste stadium na de bereiding. Ze vonden n.l., dat in de eerste plaats de calciumphosphaten worden aangegrepen door het bij de melkzuurgisting optredende melkzuur en niet, zooals ze vroeger veronderstelden, de paracaseïnekalk, want bij uittrekken met water van jonge kaas bleek het residu geen phosphaat meer te bevatten, maar wel kalk, die bij de behandeling met 5 pCt. Na Cl met de paracaseïne oploste. In verband met mijn eigen onderzoek moet ik later nog op deze verhandeling terugkomen.

De eerste onderzoekingen van BOEKHOUT en OTT DE VRIES over dit punt werden gepubliceerd in het jaarverslag der Proefzuivelboerderij van 1906. Daarbij kwamen zij tot de conclusie, dat er twee oorzaken konden worden aangegeven voor het optreden van „kort”. Ten eerste meenden zij in de kaas een vrij groote hoeveelheid vrij melkzuur te moeten aannemen (17—23 gr. per kaas van ongeveer 2 K.G.); bij een te hoog gehalte aan dit vrije zuur, dat b.v. kon ontstaan door te veel wei (melksuiker) in de wrongel te laten (slechte bewerking), zou dan de korrelige structuur ontstaan. Zij spraken dan ook van „bewerkingskort”. Ten tweede meenden zij een oorzaak voor het gebrek te moeten zien in een te snelle melkzuurgisting. Zij vermelden een serie proeven, waarbij overal korte kaas optrad, als de melk geënt was met een snel zuurvormend ferment, maar bij de analyse der kazen bleek, dat de korte kazen veel meer „vrij zuur” bevatten, zoodat als *directe* oorzaak van de afwijkende structuur ook hier het hoogere zuurgehalte zou kunnen worden aangenomen.

Uit mijne metingen <sup>1)</sup> van het H-ionengehalte van Edammerkaas bleek echter, dat er geen aanleiding bestaat vrij melkzuur in zoo groote hoeveelheden aan te nemen, waardoor dus bovenstaande verklaring moest vervallen. Het onderwerp werd dus opnieuw ter hand genomen door de genoemde onderzoekers <sup>2)</sup>, waarbij bleek, dat de vroeger gevonden hoeveelheid „vrij melkzuur” toch ook niet aan calcium gebonden was, zoodat wel aangenomen moest worden, dat de paracaseïne in staat was melkzuur te binden; anders kon het door mij langs electro-chemischen weg bepaalde zuurgehalte van de kaas niet zoo laag gevonden worden. Onbekend <sup>3)</sup> met de boven aangehaalde stukken van VAN SLYKE, waarin hij op zijn oorspronkelijke opvatting over de zuurbinding terugkwam, grepen BOEKHOUT

<sup>1)</sup> Deze Verslagen VII, 1910.

<sup>2)</sup> Verslag van de Vereeniging tot exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, 1908. Reeds in dit jaar deelde ik aan mijn collega's de uitkomsten mede, die in 1910 werden gepubliceerd.

<sup>3)</sup> Eén van de vele bezwaren, die verbonden zijn aan het onderbrengen van het wetenschappelijk landbouwkundig onderzoek bij de bestaande Proefstations, is de niet te onderschatten moeielijkheid, op de hoogte te blijven van de literatuur.

en OTT DE VRIES terug naar de oorspronkelijke verhandeling van VAN SLYKE en HART <sup>1)</sup>, en vatten hun tweede onderzoek aldus samen:

1°. Het „kort” in de kaas wordt veroorzaakt door de vorming van paracaseïnebilactaat.

2°. Het ontstaan van dit paracaseïnebilactaat wordt in de hand gewerkt, doordat een onvoldoende hoeveelheid kalk als neutralisatiemiddel voor het melkzuur aanwezig is.

3°. Melk met een laag kalkgehalte heeft een praedispositie om bij het verkazen korte kaas te leveren.

Ten slotte moet nog vermeld worden de laatste verhandeling, waarin de kwestie ter sprake komt en die verscheen in het jaarverslag der Proefzuivelboerderij van 1909: „Over een tweetal kaasgebreken”. Bij mijn onderzoek over den invloed der bewerking op het ontstaan van Boekelscheurtjes <sup>2)</sup> was gebleken, dat het optreden van dit gebrek verband houdt met den bouw van het zuivel. BOEKHOUT en OTT DE VRIES vonden, dat de kaasmassa van de meer smedige kazen (B in de aangehaalde mededeeling) bijna geheel in 5 pCt. NaCl oplost, terwijl dat voor de minder souple exemplaren niet het geval is. Bij de voortzetting van het onderzoek kwamen ze dan ook weer tot de conclusie, dat de Boekelscheurtjes hun ontstaan danken aan te geringe plasticiteit der kaasmassa, die een gevolg zou zijn van de vorming van te veel paracaseïnebilactaat bij de melkzuurgisting <sup>3)</sup>. En inderdaad konden zij aantoonen, dat door vermindering van de concentratie van de melksuiker in de wei (door aan de te verkazen melk water toe te voegen, of na te warmen met water in plaats van wei) kaas verkregen werd met een smedig deeg en zonder, of met zeer weinig, Boekelscheurtjes.

Dit korte overzicht is nu voldoende om te doen zien, dat een nader onderzoek der kwestie zeer gewenscht was. De door de Nederlandsche onderzoekers gegeven verklaring is, zooals gezegd, ontleend aan vroeger werk van Amerikaansche schrijvers, terwijl deze laatsten reeds lang zijn teruggekomen op deze hunne meening. Zij toch kwamen tot de conclusie, dat de paracaseïnekalk in het allereerste rijpingsstadium een reeks van veranderingen ondergaat, die niet nader omschreven worden, zoodat we met een ingewikkeld mengsel van verschillende proteïden te maken zouden hebben. Ik kom daar

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Deze verslagen n°. VIII, 1910.

<sup>3)</sup> De bemerking, dat v. SLYKE zijn vroegere opvatting zou hebben vervangen door de aanname van adsorptie is niet geheel juist. In de door B. en OTT D. VR. aangehaalde verhandeling van L. L. en D. D. v. SLYKE komen deze schrijvers tot de conclusie dat adsorptie plaats heeft, wanneer melkzuur in zò geringe concentratie met caseïne wordt geschud dat geen oplossing plaats vindt. Lost de caseïne op, dan nemen ze ook chemische binding aan.

later op terug, omdat ik voor hunne waarnemingen een eenvoudige verklaring heb gevonden.

Verder meen ik, dat de omstandigheid, dat uit kalkarme melk korte kaas verkregen werd, nog niet tot de gevolgtrekking mocht leiden, dat het neutralisatievermogen van de uit zulke melk neergeslagen vaste stoffen kleiner is dan van melk, die rijker is aan kalkverbindingen. Het is nl. zeer goed mogelijk, dat het ontstaan van korte kaas uit kalkarme melk is toe te schrijven aan een hooger vochtgehalte van de kaas, want zulke melk stremt in het algemeen trager en de wrongel is veelal moeilijker droog te krijgen. In de door BOEKHOUT en OTT DE VRIES medegedeelde cijfers ligt voor deze opvatting zelfs eenige aanwijzing. Vergelijken we nl. het totaal N-gehalte van de verschillende normale en korte kazen die zij onderzochten: <sup>1)</sup>

|                             |                                            |               |      |
|-----------------------------|--------------------------------------------|---------------|------|
| Normale kaas 2 maanden oud, |                                            |               |      |
| totaal N-gehalte            | per gr. (in $\frac{1}{10}$ n. $H_2SO_4$ ). |               | 26,0 |
| "                           | "                                          | 3 maanden oud | 26,1 |
| "                           | "                                          | 1 maand       | 25,0 |
| "                           | "                                          | 14 dagen      | 29,0 |
| "                           | "                                          | 14 "          | 30,6 |
| Voor korte kazen:           |                                            |               |      |
| 25 dagen oud.               |                                            |               | 23,7 |
| 4 weken                     | "                                          |               | 23,0 |
| 4 "                         | "                                          |               | 23,2 |
| 14 dagen                    | "                                          |               | 23,0 |
| 14 "                        | "                                          |               | 23,4 |

We zien dus dat in het algemeen het stikstofgehalte der korte kazen belangrijk lager is dan dat van de normale kazen. Wel is waar moet met den tijd, sedert de bereiding verstreken, rekening worden gehouden, maar ook dan vallen de cijfers nog duidelijk ten gunste van de normale kazen uit. En als we dus zoowel de kaasstof als het kalkgehalte lager vinden voor de korte kaas, wordt het dan niet waarschijnlijk, dat zulke kazen meer vocht en dus meer melksuiker hebben vastgehouden?

De hoofdzaak echter, waarom ik het vraagstuk van een anderen kant heb aangepakt is deze, dat de vraag onbeantwoord is gebleven: Wanneer is het wenschelijk, ter voorkoming van het optreden van het gebrek „kort”, water aan de te verkazen melk toe te voegen?

Het hieronder medegedeelde onderzoek liep over de volgende drie punten:

1°. De binding van melkzuur door caseïne.

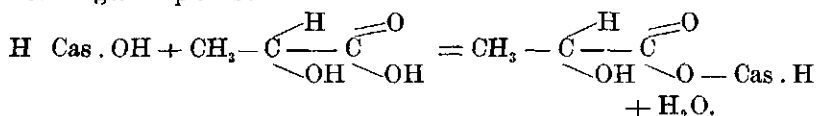
2°. De afhankelijkheid van de structuur van de wrongel van de aciditeit en de keukenzoutconcentratie.

<sup>1)</sup> Jaarverslag Proefzuivelboerderij 1908.

### 3°. Het neutralisatievermogen van de door leb uit melk neergeslagen bestanddeelen.

#### I. De binding van melkzuur door caseïne.

Uit de onderzoeken van BOEKHOUT en OTT DE VRIES <sup>1)</sup>, waarbij zij vonden, dat in een kaas veel minder calciumzouten in oplossing worden gebracht, dan overeenkomt met de hoeveelheid melksuiker, die in melkzuur wordt omgezet, is, in verband met het door mij bepaalde H-ionengehalte van rijpende kaas, wel afdoende gebleken, dat een belangrijk deel van het optredende zuur op andere wijze dan door onoplosbare calciumzouten moet worden gebonden. Zoo vonden zij, dat in een kaas, waarin 58 gr. melkzuur ontstaan was, een met 38 gr. van dit zuur aequivalente hoeveelheid calcium in den oplosbaren toestand was overgegaan, zoodat ongeveer 20 gr. op andere wijze gebonden moest zijn. Het was dus noodzakelijk, om na te gaan, of de caseïne in staat is om belangrijke hoeveelheden melkzuur te binden. Daartoe heb ik het waterstofionengehalte bepaald van een melkzuuroplossing en daarna van dezelfde oplossing, waaraan toenemende hoeveelheden caseïne waren toegevoegd. Uit de afname der waterstofionenconcentratie kon dan de hoeveelheid aan caseïne gebonden melkzuur worden berekend. Schrijven we de caseïne als amphotere stof:  $\text{H Cas} \cdot \text{OH}$ , dan heeft, bij toevoeging van melkzuur, het volgende plaats:



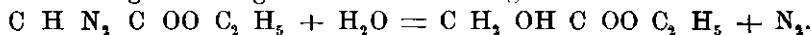
Dit caseïnelactaat is gedissocieerd in caseïneionen en melkzuurionen; bovendien zal de oplossing door de gebruikte overmaat aan melkzuur, ook H-ionen bevatten. Hadden we met een volledig gedissocieerd zuur te maken, bv. zoutzuur, dan zou de vermindering der H-ionenconcentratie door toevoeging van caseïne tevens aangeven de hoeveelheid zuur, die door de caseïne wordt vastgelegd, maar zooals bekend, is melkzuur slechts voor een klein gedeelte gedissocieerd. zoodat het wegnemen van H-ionen het evenwicht verstoort, tengevolge waarvan zich opnieuw moleculen splitsen in ionen. Volgens de wet der massawerking bestaat echter voor een waterige oplossing, waarin zich H-ionen naast melkzuurionen bevinden, de volgende betrekking:

$$\frac{C_{\text{H}} \times C_{\text{M}}}{C_{\text{HM}}} = K.$$

waarin  $C_{\text{H}}$ ,  $C_{\text{M}}$  en  $C_{\text{HM}}$  de concentratie der waterstof-, melkzuurionen en ongesplitste moleculen, en  $K$  een constante voorstellen. Gaan we

<sup>1)</sup> l. c.

nu uit van een oplossing van melkzuur van bepaalde sterkte, bv. 0,05 norm., en vinden we daarvoor na toevoeging van een zekere hoeveelheid caseïne de waterstofionenconcentratie  $C_H$ , dan kunnen we als  $K$  (de dissociatieconstante) bekend is,  $C_M$  berekenen, althans als we aannemen, dat het gevormde caseïnelactaat volledig is gedissocieerd, een aanname, die volkomen geoorloofd is, als we met niet te geconcentreerde oplossingen werken. We kunnen dan immers voor  $C_{HM}$  schrijven:  $0,05 - C_M$ , zoodat  $C_M$  de eenige onbekende in de vergelijking is. Maar van  $C_M$  is een deel aequivalent met  $C_H$  en wel, omdat melkzuur een één-basisch zuur is, bedraagt dit deel ook  $C_H$ , zoodat voor de concentratie der melkzuurionen van het caseïnelactaat overblijft  $C_M - C_H$ , dat is dus de door de kaasstof gebonden hoeveelheid zuur. Van de verschillende oplossingen had ik dus alleen het H-ionengehalte te meten. (Over de waarde der dissociatieconstante, zie hieronder). Daarvoor heb ik, in plaats van de vroeger medegedeelde elektrische methode, die voor de hoogere concentraties, waarmee ik thans werken moest, minder nauwkeurig is, de werkwijze van BREDIG gevolgd, waarbij gebruik gemaakt wordt van de eigenschap der waterstofionen, om de ontleding van den diazo-azijnzuren aethylester door water, onder vorming van stikstof en glycolzure ester, katalytisch te versnellen. BREDIG toonde aan, dat de snelheid der ontleding evenredig is aan het H-ionengehalte der vloeistof.



De reactie blijkt streng volgens de eerste orde te verlopen, zoodat voor constante temperatuur de vergelijking geldt:

$$\frac{dx}{dt} = K (A-x), \text{ of na integreren}$$

$$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{A}{A-x} \quad ^1),$$

waarin dus  $K$  de reactiesnelheid voorstelt, die evenredig is met de concentratie der H-ionen.

De uitvoering der proef komt op het volgende neer. <sup>2)</sup>

In een korthalzig kolfje van  $\pm 50 \text{ cm}^3$  inhoud worden  $20 \text{ cm}^3$  van de te onderzoeken vloeistof in een thermostaat op de gewenschte temperatuur gebracht, waarna  $0,2 \text{ cm}^3$  van den diazoazijnzuren ester worden toegevoegd. Het kolfje wordt van een kurk met capillaire buis voorzien en door een kleinen motor in een regelmatig schuddende beweging gehouden door middel van de door WALTON <sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Voor de verschillende physisch-chemische begrippen, waarvan in dit opstel gebruik gemaakt wordt, moet naar de leerboeken der algemeene scheikunde worden verwezen.

<sup>2)</sup> Voor allerlei details betreffende de bereiding en bewaring van den ester, behandeling der kolfjes met parafine, schudthermostaat enz. zij verwezen naar: Verhandl. d. naturhist. mediz. Vereinigung zu Heidelberg IX N. F.

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Ch. Bd. 47. 188. (1904).

aangegeven inrichting. Na 5 tot 10 minuten wordt de capillair verbonden met den bovenkant van een nauwkeurig geijkte buret, die van een mantel voor stroomend water is omgeven om de optredende stikstof gedurende de proef op constante temperatuur te houden; de uitstrotingsopening der buret is met een niveaubuis verbonden. We kunnen nu op ieder willekeurig moment, dat met een chronometer bepaald wordt, de hoeveelheid gevormde stikstof meten. In plaats van de grootheden A en A—x in esterconcentraties uit te drukken kunnen we natuurlijk voor A de totale hoeveelheid in vrijheid gestelde stikstof, voor x de reeds vrijgekomen stikstof in den tijd t nemen. De waarde van A werd niet bepaald door berekening van de hoeveelheid gas, die uit de toegevoegde hoeveelheid ester moest ontstaan, maar empirisch, d.w.z. het gasvolume werd gemeten nadat ik me overtuigd had, dat de reactie was afgelopen. Het spreekt van zelf, dat het volume dan werd omgerekend op de temperatuur van het koelwater en den barometerstand *gedurende* de waarnemingen. De hieronder opgegeven waarden van K zijn gemiddelden van 8 of 9 volumebepalingen; uit de volgende, geheel willekeurig uit een groot aantal bepalingen gekozen opgave moge blijken, dat de methode uitstekende uitkomsten geeft.

Tabel I.

0,5 gr. caseïne per 100 cM<sup>3</sup>.  $\frac{1}{20}$  n. melkzuur. Temp. = 18° C.  
A = 27,45 cM<sup>3</sup>.

| Tijd in min. | A — x. | 0,4343 K. |
|--------------|--------|-----------|
| 2 . . . . .  | 25,77  | 0,0137    |
| 7 . . . . .  | 22,0   | ( 110)    |
| 13 . . . . . | 18,3   | 135       |
| 15 . . . . . | 17,1   | 137       |
| 21 . . . . . | 14,1   | 138       |
| 28 . . . . . | 11,3   | 137       |
| 37 . . . . . | 8,5    | 137       |
| 47 . . . . . | 6,3    | 135       |
| 67 . . . . . | 3,25   | 138       |
| Gem. . . . . |        | 0,0137    |

Om de zuiverheid van het gebruikte melkzuur (MERCK) te controleren, bepaalde ik op de bekende wijze de moleculaire geleidbaarheid en vond daarvoor 18,6 bij 18° C. Voor de geleidbaarheid bij oneindige verdunning,  $\mu_{\infty}$  dus, vinden we uit de snelheden van waterstof- en melkzuurion bij 18°:

$\mu_{\infty} = 318 + 32^1) = 350$ , dus voor den dissociatiegraad  $\alpha = \frac{18,6}{350}$   
of 5,31 pCt.

Ook door meting van de boven omschreven reactiesnelheid van

<sup>1)</sup> Uit het Na-zout. Kohlrausch und Holborn.

de diazoazijnzuuresterontleding door  $\frac{1}{10}$  norm. melkzuur werd de ionisatie bepaald. Zoo werd gevonden:

Tabel II.

$$A = 28,6.$$

| Minuten.     | A - x. | $0,4343 \frac{1}{t} \log \frac{A}{A-x}$ |
|--------------|--------|-----------------------------------------|
| 2 . . . . .  | 25,9   | 0,0215                                  |
| 4 . . . . .  | 21,5   | 213                                     |
| 6 . . . . .  | 18,15  | 218                                     |
| 10 . . . . . | 15,45  | 215                                     |
| 14 . . . . . | 12,4   | 213                                     |
| 19 . . . . . | 11,0   | 218                                     |
| 25 . . . . . | 8,0    | 221                                     |
| 32 . . . . . | 5,55   | 222                                     |
|              |        | Gem. . . . . 0,0217                     |

Voor 0,00197 norm.  $\text{HN O}_3$ , dat als volledig gedissocieerd kon worden beschouwd, werd de snelheid 0,0162 gevonden, zoodat de H-ionenconcentratie van  $\frac{1}{10}$  norm. melkzuur bedraagt  $\frac{217}{162} \times 0,00197 = 0,00264$  norm., of 5,28 pCt. gedissocieerd. Deze uitkomst, die in overeenstemming is met het uit de geleidbaarheid berekende cijfer, is nogal veel hoger dan de door OSTWALD <sup>1)</sup> gevondene, n.l. 5,00 pCt. bij 25° C. De door mij gevonden uitkomst voor 0,00197 norm.  $\text{HN O}_3$ , heb ik nog vergeleken met de uit BREDIG's cijfers berekende waarde voor deze concentratie. BREDIG werkte bij 25° C en vond voor de temperatuurconstante uit de vergelijking van VAN 'T HOFF-ARRHENIUS 8869. Met behulp van deze waarde vond ik voor 0,4343 K bij 18° C. voor de gebruikte  $\text{HN O}_3$  concentratie 0,0161, dus in uitstekende overeenstemming met mijn uitkomst. Hierdoor was dus een fout in de titerstelling wel zeer onwaarschijnlijk, zoodat alleen aan verontreiniging van het melkzuur kon worden gedacht ter verklaring van de gevonden afwijking van OSTWALD's cijfers. Daarom heb ik opnieuw de moleculaire geleidbaarheid bepaald, nu van in vacuo volgens KRAFFT gedestilleerd zuur bij dezelfde concentratie, n.l.  $\frac{1}{10}$  norm. en omdat zich sporen verontreinigingen licht verraden door het vinden van niet constante waarden voor de dissociatieconstante, ook van  $\frac{1}{40}$   $\frac{1}{20}$   $\frac{1}{160}$  en  $\frac{1}{320}$  norm.

Uit de bekende vergelijking werd de waarde van K berekend.

Tabel III.

$$T = 18^\circ \text{ C. } \mu_\infty = 350.$$

| v.            | $\mu$ . | $K \times 10^6$ . |                               |
|---------------|---------|-------------------|-------------------------------|
| 20 . . . . .  | 18,5    | 147,7             |                               |
| 40 . . . . .  | 25,9    | 148,4             |                               |
| 80 . . . . .  | 35,9    | 147,0             | Gem. $147,3 \times 10^{-6}$ . |
| 160 . . . . . | 49,7    | 147,0             |                               |
| 320 . . . . . | 68,0    | 146,5             |                               |

<sup>1)</sup> Z. f. Physik. Ch. 3. 170. (1889).

Voor  $\frac{1}{20}$  norm. werd dus dezelfde waarde gevonden als voor het niet gedestilleerde zuur, terwijl de waarden van K al zéér geringe afwijkingen van het gemiddelde cijfer vertoonen, zoodat ik bij mijne berekeningen de dissociatieconstante = 0,0001473 genomen heb. OSTWALD vond bij 25° C. 0,000138.

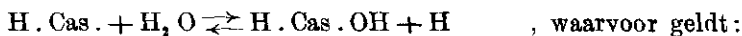
De volgende tabel geeft de uitkomsten aan voor  $\frac{1}{20}$  norm. melkzuur waaraan verschillende hoeveelheden caseïne (preparaat van MERCK vijfmaal opgelost en gepraecipiteerd volgens HAMMARSTEN) waren toegevoegd. De temperatuur was 18° C.

Tabel IV.

| pCt. caseïne. | 0,4343 K <sup>1)</sup> | Ch $\times 10^5$ . | Cm $\times 10^5$ . | mgr. melkzuur<br>vastgelegd<br>per 100 cM <sup>3</sup> . | mgr. melkzuur<br>vastgelegd<br>per gr. kaasstof. |
|---------------|------------------------|--------------------|--------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0,25          | 0,01715                | 209                | 329                | 10,9                                                     | 43,2                                             |
| 0,5           | 0,0137                 | 167                | 405                | 21,4                                                     | 42,8                                             |
| 0,75          | 0,0113                 | 138                | 482                | 30,9                                                     | 41,2                                             |
| 1,0           | 0,0091                 | 111                | 586                | 42,7                                                     | 42,7                                             |
| 1,25          | 0,0082                 | 100                | 643                | 48,9                                                     | 39,1                                             |
| 1,75          | 0,0066                 | 80,5               | 773                | 62,3                                                     | 35,6                                             |
| 2,25          | 0,0053                 | 65,1               | 923                | 77,2                                                     | 34,3                                             |

Gem.  
42,5.

Uit de laatste kolom blijkt, dat de hoeveelheid melkzuur, die per gr. caseïne wordt gebonden, aanvankelijk, zoolang de overmaat H-ionen groot is, als constant beschouwd kan worden, n.l. 4,25 %<sup>2)</sup> van de kaasstof, om later af te nemen. Precies hetzelfde werd gevonden door BUGARSKY en LIEBERMANN<sup>3)</sup> voor de binding van zoutzuur door eiwit. De meest voor de hand liggende verklaring hiervoor is deze, dat het gevormde caseïnelactaat hydrolytisch wordt gesplitst, zoodra te weinig H-ionen in de vloeistof aanwezig zijn, om de hydrolyse terug te dringen. Schrijven we voor de amphotere caseïne H.Cas.OH, dan wordt de hydrolyse voorgesteld door:



$$\frac{\text{CH.Cas.} \times \text{OH} \cdot \text{CH}}{\text{CH.Cas.}} = \text{constant, waaruit volgt, dat bij toename van}$$

<sup>1)</sup> Gemiddelden van 8 of 9 waarnemingen.

<sup>2)</sup> Door een oriënteerende proef, waarbij kaasstof met melkzuur van bekenden titer werd geschud en daarna de oplossing door een Chamberlandfilter gefiltreerd werd, vonden BOEKHOOF en OTT DE VRIES (Jaarverslag Proefzuivelboerderij 1908) 0,031 gr. melkzuur gebonden door 1 gr. caseïne.

<sup>3)</sup> Pflügers Archiv. 72. (1898) 51.

$C_H$  de verhouding van de vrije tot de gebonden caseïne ten gunste van de laatste veranderd wordt. In overeenstemming hiermede is het uiterlijk der vloeistoffen. Terwijl voor de in de tabel aangegeven oplossingen tot 1,25 pCt. caseïne *volkomen* helderheid werd waargenomen, vertoonden de overige vloeistoffen eene met de concentratie der caseïne sterk toenemende opalescentie ten gevolge van de aanwezigheid der vrije caseïne.

In de kaas hebben we nu niet met caseïne te doen, maar met paracaseïne; daarom werd ook nog een meting gedaan met deze laatste verbinding, ofschoon daaraan minder waarde is te hechten, omdat het ondoenlijk is de paracaseïne in dezelfde mate van zuiverheid te verkrijgen als de caseïne. Hetzelfde caseïnepreparaat, dat voor de boven beschreven proeven dienst deed werd in KOH opgelost tot zwakzure reactie tegen lakmoes en gedurende een kwartier op 37° C. met leb verwarmd en daarna met azijnzuur behandeld, waarbij de gevormde paracaseïne wordt neergeslagen. Het verteringsproces laat zich door middel van chloorcalciumoplossing vrij goed vervolgen. De paracaseïne werd weer 3 maal opgelost en weer neergeslagen en tenslotte met alcohol en aether behandeld. Voor  $\frac{1}{10}$  n. melkzuur, waaraan 0,5 pCt. watervrij preparaat was toegevoegd werd gevonden:

| 0,4343 K. | $C_H \times 10^5$ . | $C_M \times 10^5$ . | mgr. melkzuur<br>vastgelegd<br>per 100 cM <sup>3</sup> . | mgr. melkzuur<br>vastgelegd<br>per gr. kaasstof. |
|-----------|---------------------|---------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 0,0184    | 164                 | 412                 | 22,3                                                     | 44,6                                             |

Hier vinden we dus 4,46 pCt. van de kaasstof gebonden dus niet *veel* afwijkend van het voor zuivere caseïne gevonden cijfer.

Uit dit onderzoek blijkt dus overtuigend, dat de paracaseïne in de kaas een vrij groote hoeveelheid melkzuur kan binden. Om na te gaan, of hierin de verklaring kon gelegen zijn voor het veel lagere H-ionengehalte van het kaasvocht, vroeger door mij gevonden, dan overeenstemt met de door andere onderzoekers vermeende hooge aciditeit van de kaasmassa, kan gebruik gemaakt worden van door BOEKHOUT en OTT DE VRIES medegedeelde cijfers. <sup>1)</sup> Op bladz. 8 zagen we reeds, dat voor een kaas van 2 KG. van 17 tot 23 gr melkzuur niet aan calcium is gebonden. Als gemiddelde van een reeks stikstofbepalingen <sup>1)</sup> in jonge kaas wordt gevonden 25 pCt.

<sup>1)</sup> Verslag van de Vereeniging tot exploitatie eener Proefzuivelboerderij te Hoorn, over het jaar 1909.

eiwit. Een kaas van 2 KG. bevat dus  $\pm 500$  gr. kaasstof en ontledingsproducten daarvan; deze hoeveelheid kan dus volgens mijne uitkomsten binden hoogstens  $500 \times 0,042 = 21,5$  gr. melkzuur, een cijfer dat in goede overeenstemming is met de door B. en O. D. V.R. gevonden hoeveelheid van 17 — 23 gr., die niet aan calcium zijn gebonden. En hoewel ik het nu niet onmogelijk acht, dat we hier naast chemische binding ook met adsorbtie van melkzuur te maken hebben, zoodat de gevonden overeenstemming dan eenigermate aan een toeval zou zijn toe te schrijven, meen ik toch te mogen zeggen, dat het vroeger gevonden lage waterstofionengehalte der kaasmassa ( $0,7 - 1,1 \times 10^{-5}$  n.) in het hierboven medegedeelde voldoende opheldering vindt. We hebben ons de werking van het bij de gisting optredende melkzuur dus als volgt te denken: eerst worden in hoofdzaak de phosphaten van calcium (en magnesium) aangetast en niet, zooals sommige schrijvers meenen, de paracaseïnekalk. Hiervan overtuigt men zich gemakkelijk, door melkzuur te laten inwerken op verse, uitgewasschen wrongel. Als al de phosphaten zijn opgelost, bevat het neerslag nog rijkelijk calcium; hetzelfde vindt men bij het uittrekken met water van rijpende kaas. De waterstofionen, die bij dit oplossen ontstaan, worden grootendeels vastgelegd door de paracaseïnekalk, zoodat dus behalve calciumlactaat ook een verbinding gevormd wordt, waaraan we den naam calciumlacto-caseïnaat kunnen geven. Zooals uit het volgende hoofdstuk zal blijken, hangt nu de bouw van het zuivel hoofdzakelijk af van het gedrag van deze verbinding tegenover het keukenzout, dat gedurende het zouten en pekelen door de kaasmassa wordt opgenomen.

Ten slotte wil ik nog opmerken, dat de boven aangetoonde binding van zuren door kaasstof het wel zeer waarschijnlijk maakt, dat in de melk de caseïne ook gedeeltelijk als phosphaat gebonden is, zooals reeds door HAMMARSTEN betoogd is. Voor het verkrijgen van een beter inzicht in de chemische samenstelling van de melk, zou een studie van de werking van phosphorzuur en zure phosphaten op de caseïne, resp. caseïnekalk, zeker loonend zijn.

## II. *De afhankelijkheid van de structuur van de wrongel van de aciditeit en de keukenzoutconcentratie.*

Zooals bij de bespreking der vroegere onderzoekingen werd opgemerkt, is het verschijnsel, dat nu eens een mooie, souple-, dan weer een stugge, harde kaasmassa wordt verkregen, niet afdoende verklaard. Alleen dan, als het wezen van deze verschillen is opgehelderd, kan gedacht worden aan de mogelijkheid, om van een monster melk te onderzoeken, of ze kans geeft op het leveren van korte kaas. Om nu een beter inzicht te verkrijgen in den aard van de veranderingen, die de meer of minder sterke opzwellings der kaas-

massa ten gevolge hebben, heb ik aanvankelijk getracht het drie-componentenstelsel: paracaseïne-melkzuur-water, te bewerken, maar al spoedig bleek, dat hierbij zoo taaie stoffen worden verkregen, dat aan scheiding der fasen niet te denken viel. Daarna heb ik als uitgangsmateriaal voor mijn onderzoek genomen een preparaat, op een vroeger <sup>1)</sup> beschreven wijze uit melk bereid, bestaande uit paracaseïnekalk en de phosphaten van calcium, een mengsel dus, zooals dat in de verse wrongel voorkomt. Aan gelijke porties van dit preparaat voegde ik nu verschillende hoeveelheden melkzuur en 5 pCt. keukenzout toe, echter zoo, dat de concentraties aan H-ionen, die de oplossingen na eenigen tijd vertoonden, in het gebied lagen, dat ik vroeger <sup>2)</sup> voor Edammerkaas gevonden heb, n.l. ongeveer  $10^{-5}$  normaal. Zooals reeds werd gezegd, bevat het vocht van de kaas ook ongeveer 5 pCt. NaCl.

Bij de voorloopige proeven deed zich nu al dadelijk een verschijnsel voor, dat deed vermoeden, dat hier systematisch onderzoek nader tot het doel zou voeren. Bij het laten staan der verschillende buizen (onder van tijd tot tijd omschudden) met de mengsels bleek, dat in die met de meest zure vloeistoffen, de kaasstof zich als fijn poeder, gelijkend op een neerslag van  $\text{CaCO}_3$ , afzette, terwijl in de minder zure oplossingen het eiwit sterk begon op te zwellen en daarbij grootendeels oploste tot een fraai blauw opalesceerende vloeistof. In die buizen, waarin slechts *zeer* weinig melkzuur was gebracht, werd de opzwellling en oplossing weer in veel minder mate waargenomen. Het lag nu voor de hand de proef te herhalen onder nauwkeurig te omschrijven omstandigheden en bijv. ook de keukenzoutconcentratie te veranderen.

Ik ging als volgt te werk:

In negen, van binnen geparafineerde buizen, werden gelijke hoeveelheden (1 gram) van mijn paracaseïnekalkpreparaat gewogen, daarna verschillende hoeveelheden  $\frac{1}{20}$  n. melkzuur ( $\text{CO}_2$  vrij) en zóóveel NaCl toegevoegd, dat na aanvulling tot 50 cM<sup>3</sup>. de vloeistof 5 pCt. keukenzout bevatte. In een groote thermostaat werden de buizen bij 19,5° C. gedurende 48 uren <sup>3)</sup> regelmatig rondgewenteld en de vloeistoffen gefiltreerd. In de filtraten werd de concentratie aan paracaseïne volgens KJELDAHL en de H-ionenconcentratie electrometrisch bepaald. De verschillen in opalescentie gaven reeds dadelijk aan, dat voor een bepaalde hoeveelheid toegevoegd melkzuur een maximum hoeveelheid kaasstof oploste. In de volgende tabel zijn de uitkomsten samengevat.

1) Deze verslagen n<sup>o</sup>. VII. 1910.

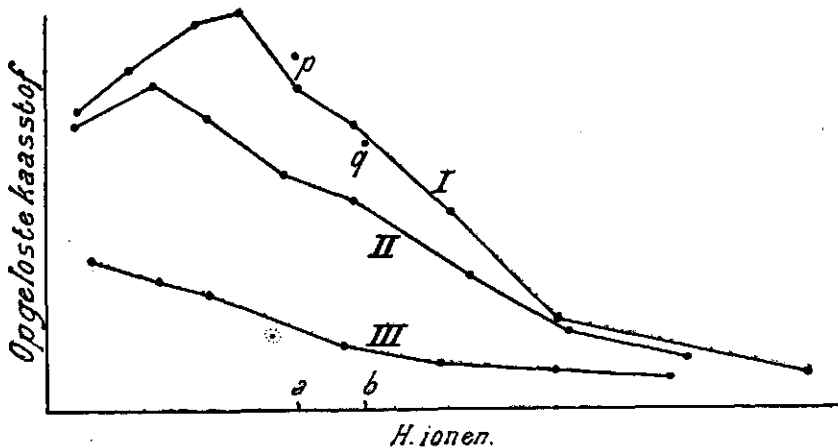
2) l.c.

3) Door afzonderlijke bepalingen vond ik na dezen tijd nagenoeg geen oplossing meer.

Tabel V.

|    | Toegev. melkzuur<br>per<br>gr. preparaat. | Ch.                              | $\text{cm}^3. \frac{1}{10} \text{H}_2 \text{SO}_4$ volgens<br>KJELDAHL per<br>25 $\text{cm}^3$ . filtraat. |
|----|-------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. | 20,5                                      | $1,5 \times 10^{-5} \text{ n.}$  | 3,9                                                                                                        |
| 2. | 18,5                                      | $1,0 \times 10^{-5} \text{ n.}$  | 8,9                                                                                                        |
| 3. | 17,4                                      | $0,79 \times 10^{-6} \text{ n.}$ | 19,1                                                                                                       |
| 4. | 15,8                                      | $0,59 \times 10^{-5} \text{ n.}$ | 28,0                                                                                                       |
| 5. | 14,9                                      | $0,49 \times 10^{-5} \text{ n.}$ | 30,9                                                                                                       |
| 6. | 13,3                                      | $0,35 \times 10^{-5} \text{ n.}$ | 39,0                                                                                                       |
| 7. | 11,8                                      | $0,28 \times 10^{-5} \text{ n.}$ | 38,25                                                                                                      |
| 8. | 10,0                                      | $0,15 \times 10^{-5} \text{ n.}$ | 33,0                                                                                                       |
| 9. | 8.4                                       | $0,05 \times 10^{-5} \text{ n.}$ | 29,3                                                                                                       |

Figuur 1.



Curve I van bijgaande figuur geeft het verband aan tusschen de hoeveelheden opgeloste kaasstof en de H-ionenconcentratie, waarbij dus van de in zekeren zin willekeurige veronderstelling is uitgegaan, dat de oplossing van het eiwit in 5 pCt. Na Cl oplossing een functie is van de H-ionenconcentratie. Dat deze van grooten invloed is, wordt waarschijnlijk door het volgende. Voegt men aan de verkregen filtraten een spoor zuur toe, dan ontstaat een neerslag. Bijzonder

goed liet zich de gevoeligheid voor H-ionen der gefiltreerde oplossingen aantoonen met  $\text{CO}_2$  gas, dat ik op aanraden van collega Boekhout gebruikte. Door  $15 \text{ cm}^3$ . van het filtraat leidde ik 3 belletjes  $\text{CO}_2$ . Na verloop van een half uur was de opalescentie reeds duidelijk sterker geworden en na eenige uren was de vloeistof troebel; den volgenden morgen had zich een neerslag afgezet. Na affiltreeren werd door het filtraat opnieuw eenig koolzuurgas geleid en het verschijnsel herhaalde zich. Een contrôlebuisje, door welks inhoud geruimen tijd waterstof geleid was, bleef onveranderd. Een tweede aanwijzing ligt nog in de overeenstemming van de bovenvermelde uitkomsten met hetgeen ik vroeger bij kazen vond. Bij de meting van de reële aciditeit van de massa van een groot aantal kazen, bleek de H-ionenconcentratie zich te bewegen tusschen  $0,62$  en  $1,1 \times 10^{-5}$  norm. en ik vond daarbij regelmatig, dat, zoodra de aciditeit de waarde  $1 \times 10^{-5}$  naderde, de massa stug, niet smedig bleek te zijn, terwijl voor de lagere concentraties, waarbij volgens curve I nog rijkelijk oplossing met daarmee gepaard gaande zwelling van de kaasstof plaats heeft, de kaasmassa meer souple werd. <sup>1)</sup> Bedenkt men nu, dat het vocht van de kaasmassa veel rijker is aan opgeloste kalkzouten, bepaaldelijk calciumlactaat, dan de vloeistoffen bij mijn onderzoek gebruikt <sup>2)</sup>, dan maakt ook dit het waarschijnlijk, dat de voornaamste invloed op de oplosbaarheid resp. zwelling van de kaasstof in 5 pCt. Na Cl in de concentratie der H-ionen is gelegen. Ten slotte heb ik nog een meting verricht, waarbij van den volgenden gedachtengang werd uitgegaan. Indien de opgeloste zouten in mijn buizen een belangrijke rol spelen voor de oplosbaarheid der kaasstof, dan zal door gedeeltelijke verwijdering dier zouten, voor de oplosbaarheid der kaasstof een punt gevonden worden, dat ver buiten curve I valt. Om dit na te gaan ging ik als volgt te werk.

1 gr. van het preparaat werd met ongeveer  $15 \text{ cm}^3$ .  $\frac{1}{20}$  n. melkzuur vermengd, (dus ongeveer als bij buis 4 van tabel V) en met water tot  $50 \text{ cm}^3$ . aangevuld. Na goed schudden en bezinken werden  $25 \text{ cm}^3$ . van de heldere, boven het neerslag staande vloeistof, afgepipetteerd en door gedestilleerd water vervangen. Dezelfde bewerking werd nog twee malen herhaald, alleen werd de laatste maal aangevuld met  $25 \text{ cm}^3$ . zoutoplossing, zoodat de concentratie aan Na Cl weer 5 pct. bedroeg. Deze buis werd weer 48 uren bij  $19,5^\circ \text{ C}$ . geschud en parallel daarmee een tweede buis, waaraan dezelfde hoeveelheid melkzuur en ook dadelijk het keukenzout was

<sup>1)</sup> Reeds in mijn verhandeling: Onderzoekingen over het Edammerkaasrijpingsproces, deze Verslagen n<sup>o</sup>. VII (1910), wees ik op dit verschijnsel, onder de bijvoeging, dat nader onderzoek zou moeten uitmaken of er verband bestaat tusschen de plasticiteit en de H-ionenconcentratie.

<sup>2)</sup> Een verse kaas bevat ongeveer 50 pCt. wei, waarin 5 pCt. melksuiker; een eenvoudige berekening leert dus, dat bij de melkzuurgisting een veel hoger gehalte aan calciumlactaat moet ontstaan dan in de meest zure, door mij gebruikte vloeistof.

toegevoegd. Voor de eerste buis bedroeg de hoeveelheid opgeloste kalkzouten dus slechts  $\frac{1}{8}$  van die in de tweede buis. (In de veronderstelling, dat door wegnemen der kalkhoudende vloeistof geen nieuwe hoeveelheid in oplossing ging.)

Na 48 uren werd gefilterd en het volgende gevonden:

Buis I: 25 cM<sup>3</sup>. filtraat gebruikten volgens KJELDAHL 35,1  $\frac{1}{10}$  n.z.  $C_H = 0,48 \times 10^{-5}$ . (a in de figuur).

Buis II: 25 cM<sup>3</sup>. filtraat gebruikten volgens KJELDAHL 26,2  $\frac{1}{10}$  n.z.  $C_H = 0,62 \times 10^{-5}$ . (b in de figuur).

In de figuur geven de punten *p* en *q* de gevonden concentraties aan. Zooals men ziet valt punt *p* niet in de lijn. De afwijking, hoewel grooter dan de analysefout bedraagt, (bij herhaling werd hetzelfde gevonden) is echter gering, en ik meen ook uit deze uitkomst te mogen besluiten, dat het wel de H-ionen zijn, die in hoofdzaak invloed uitoefenen op de zwelling der kaasmassa.

Bedenken we nu, wat er in het eerste stadium der rijping in een kaas plaats heeft en beschouwen we dit in verband met den loop van curve I, dan komen we tot een belangrijk resultaat. Reeds gedurende het persen der kazen wordt bijna al de melksuiker in melkzuur omgezet en tengevolge daarvan ook bijna de maximumconcentratie aan H-ionen bereikt. Nu wordt de kaas gezouten, waarbij, zooals we reeds zagen, het kaasvocht 5 pCt. Na Cl opneemt. Dit zout nu zal in de kaas dezelfde opzwellings der kaasmassa bewerken als die ik in mijn buizen waarnam, en de mate van zwelling zal ook afhangen van de concentratie der waterstofionen, die door de melkzuurgisting is ontstaan. Vroeger vonden we voor die concentratie waarden, die inliggen tusschen  $0,6$  en  $1,1 \times 10^{-5}$  n. Volgens curve I zien we echter, dat bij  $1,1 \times 10^{-5}$  norm. van opzwellings, resp. oplossing, zoo goed als geen sprake meer was, terwijl bij  $0,6 \times 10^{-5}$  n. de massa gelatineus werd en rijkelijk oploste. Ja zelfs vertoont de lijn voor de concentratie  $1 \times 10^{-5}$  n. duidelijk een knik. En wat blijkt nu bij de meting van het waterstofionengehalte van verschillende kazen? Naarmate het gehalte hooger gevonden werd, naderende tot  $1,1 \times 10^{-5}$  n. nam ook de plasticiteit der massa af en voor de hoogste concentraties werd zonder uitzondering de bekende stugge „korte consistentie” gevonden.

Deze uitkomst werpt nu ook een helder licht op onverklaarde verschijnselen, die zich bij de onderzoeken van SLIJKE en BOSWORTH <sup>1)</sup> voordeden. Deze onderzoekers namen gedurende het bereiden van Cheddarkas, na korte tusschenpoozen, *gedurende* de melkzuurgisting, monsters van de wrongel en bepaalden daarin de hoeveelheid stikstofverbindingen, die in 5 pCt. Na Cl oplosten. Zoo vonden zij bv.:

<sup>1)</sup> Technical Bulletin n<sup>o</sup>. 4, New-York. Agr. Exp. Station. Geneva N. Y. (1907).

|                                    | pCt. van totaal N. opgelost. |
|------------------------------------|------------------------------|
| Bij het begin van het persen . . . | 17,17                        |
| 1½ uur later . . . . .             | 52,84                        |
| 3 " " . . . . .                    | 65,62                        |
| 4½ " " . . . . .                   | 70,08                        |
| 7½ " " . . . . .                   | 75,53                        |
| 1 dag " . . . . .                  | 76,64                        |
| 1 week " . . . . .                 | 66,75                        |
| 2 weken " . . . . .                | 55,64                        |
| 4 " " . . . . .                    | 58,75                        |
| 2 maanden later . . . . .          | 49,73                        |
| 4 " " . . . . .                    | 46,48                        |
| 6 " " . . . . .                    | 51,01                        |

De schrijvers geven nog eenige voorbeelden, in één waarvan het hun gelukte een monster te krijgen, waarvan 96 pCt. oploste in 5 pCt. NaCl. Zoals men ziet, het verloop der cijfers komt tamelijk wel overeen met hetgeen ik in mijn buizen vond. De in keukenzout oplosbare hoeveelheid kaasstof gaat door een maximum, waarna ze weer afneemt. Dat het bij de Cheddarkaas zoo langzaam gaat, terwijl bij de Edammerkazen het geheele gistingsproces binnen enkele uren is afgelopen, vindt zijn grond hierin, dat bij de eerste het zout in de wrongel wordt gebracht waardoor de gisting aanmerkelijk wordt vertraagd. De schrijvers geven dan ook op, dat de melksuiker in één à twee weken schijnt te verdwijnen.

Om een oordeel erover te krijgen, van hoe kleine verschillen in reële aciditeit dus de bouw van het zuivel afhangt, moeten we ons het volgende denken. Een gewone Edammerkaas van 2 KG. bevat in verschen toestand  $\pm 1$  L. vocht. De concentratie der H-ionen hierin bedraagt 0,6 à  $1,1 \times 10^{-5}$  n. d.i. in gewicht uitgedrukt 0,006 à 0,011 mgr. aan waterstofionen. *Het verschil dezer gewichten, d.i. 0,005 mgr. beslist over de structuur van de kaasmassa van een Edammerkaas.* Het spreekt vanzelf, dat we alleen te letten hebben op de verhouding der waarden voor de concentraties, en dan zien we, dat de laagst gevonden iets meer dan de helft is van de hoogste. Maar toch moet men zich afvragen: is het wonder, dat men zoo dikwijls hoort spreken over het geheimzinnige van het kaasbereidingsproces? Uit mijn onderzoekingen blijkt werkelijk, dat ongelooflijk kleine verschillen in chemisch opzicht, enormen invloed uitoefenen op het product. Trouwens, we staan hier geenszins voor een nog geheel onbekenden invloed, en ik acht het een belangrijke uitkomst van dit onderzoek, dat blijkt, dat we te maken hebben met een verschijnsel uit een onderdeel van de kolloïdchemie, die op het oogenblik staat in het brandpunt van de belangstelling van een groot aantal onderzoekers. We kunnen n.l. zeggen:

*De structuur van de kaasmassa hangt in hoofdzaak af van de concentratie der H-ionen. Het gebrek „kort” moet opgevat worden als een*

*kolloïdchemisch verschijnsel: het onvoldoende „Quellen” der kaasmassa onder den invloed van keukenzout en waterstofionen.*

Voor hem, die van de fysisch-chemische verschijnselen geen studie heeft gemaakt moet een zoodanige uitkomst wel ongeloofelijk lijken en vooral zal zich de vraag opdringen: hoe is 't dan mogelijk, dat zoovele kaasmakers dikwijls toch gedurende weken aaneen een product maken van dezelfde qualiteit, ook wat bouw van het zuivel betreft? Dat vindt nu hierin zijne verklaring, dat de kaasmassa voor een groot deel uit phosphaten bestaat en deze spelen de rol van reguleur. Om voor een kaas van 2 KG. een verschil in H-ionen van 0,005 mgr. te verkrijgen, zijn nl. meerdere *grammen* melkzuur noodig. Voor de verklaring hiervan moet echter naar de leerboeken van algemeene scheikunde worden verwezen.

In de kolloïdchemie zijn meerdere voorbeelden bekend van den grooten invloed van zoo uiterst geringe hoeveelheden waterstofion. Zoo hebben een paar Fransche onderzoekers <sup>1)</sup> een onderzoek verricht, waarbij ze vonden, dat  $\frac{1}{25000}$  tot  $\frac{1}{100000}$  n. H. voldoende was om metaalsol en arsensulfidesol te doen neerslaan.

Het lag nu voor de hand, de proeven te herhalen bij andere zoutconcentraties. De volgende tabellen VI en VII geven de verkregen uitkomsten aan, die in de figuur op blz. 19 grafisch voorgesteld zijn door de curven II en III, voor 1 en 3 pCt. Na Cl.

Tabel VI.

3 pCt. Na Cl.  $t = 19,5^{\circ} \text{ C.}$

| $\text{CH} \times 10^5.$ | $\text{cm}^3. \frac{1}{10} \text{ n. H}_2\text{SO}_4$ volgens KJELDAHL<br>per 25 $\text{cm}^3$ . filtraat. |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1,21 . . . . .           | 5,5                                                                                                        |
| 1,02 . . . . .           | 7,6                                                                                                        |
| 0,82 . . . . .           | 13,7                                                                                                       |
| 0,59 . . . . .           | 20,7                                                                                                       |
| 0,45 . . . . .           | 22,8                                                                                                       |
| 0,305 . . . . .          | 28,6                                                                                                       |
| 0,20 . . . . .           | 32,0                                                                                                       |
| 0,045 . . . . .          | 27,9                                                                                                       |

Tabel VII.

1 pCt. Na Cl.  $t = 19,5^{\circ} \text{ C.}$

| $\text{CH} \times 10^5.$ | $\text{cm}^3. \frac{1}{10} \text{ n. H}_2\text{SO}_4.$ |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|
| 0,76 . . . . .           | 4,55                                                   |
| 0,575 . . . . .          | 5,9                                                    |
| 0,435 . . . . .          | 7,0                                                    |
| 0,305 . . . . .          | 11,3                                                   |
| 0,205 . . . . .          | 12,2                                                   |
| 0,07 . . . . .           | 14,4                                                   |

<sup>1)</sup> MAIJER, SCHAEFFER en TERROÏNE. Compt. Rend. 145, 918 (1907), 146, 484 (1908).  
(Geciteerd naar OSTWALD, Grundriss der Kolloïdchemie.)

De zwelling der massa neemt af naarmate de zoutconcentratie kleiner wordt. Voor 1 pCt. Na Cl is het maximum uit de lijn verdwenen; misschien ligt het meer naar links.

Hoe is het nu gesteld met vloeistoffen, die meer dan 5 pCt. Na Cl bevatten? De tabellen VIII, IX en X geven antwoord hierop. Ter vergelijking is in figuur II, waarin de lijnen IV, V en VI de uitkomsten aangeven, ook curve I weer aangebracht.

Tabel VIII.

7,5 pCt. Na Cl.  $t = 19,5^{\circ} \text{ C.}$ 

| $\text{CH} \times 10^5.$ | $\text{cm}^3. \frac{1}{10} \text{ n. H}_2\text{SO}_4.$ |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1,04 . . . . .           | 7,4                                                    |
| 0,86 . . . . .           | 10,6                                                   |
| 0,68 . . . . .           | 18,9                                                   |
| 0,49 . . . . .           | 31,0                                                   |
| 0,32 . . . . .           | 33,5                                                   |
| 0,17 . . . . .           | 29,4                                                   |

Tabel IX.

10 pCt. Na Cl.  $t = 19,5^{\circ} \text{ C.}$ 

| $\text{CH} \times 10^5.$ | $\text{cm}^3. \frac{1}{10} \text{ n. H}_2\text{SO}_4.$ |
|--------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1,11 . . . . .           | 3,5                                                    |
| 1,0 . . . . .            | 5,4                                                    |
| 0,88 . . . . .           | 6,7                                                    |
| 0,62 . . . . .           | 9,1                                                    |
| 0,46 . . . . .           | 20,4                                                   |
| 0,31 . . . . .           | 23,4                                                   |
| 0,15 . . . . .           | 19,0                                                   |

Tabel X.

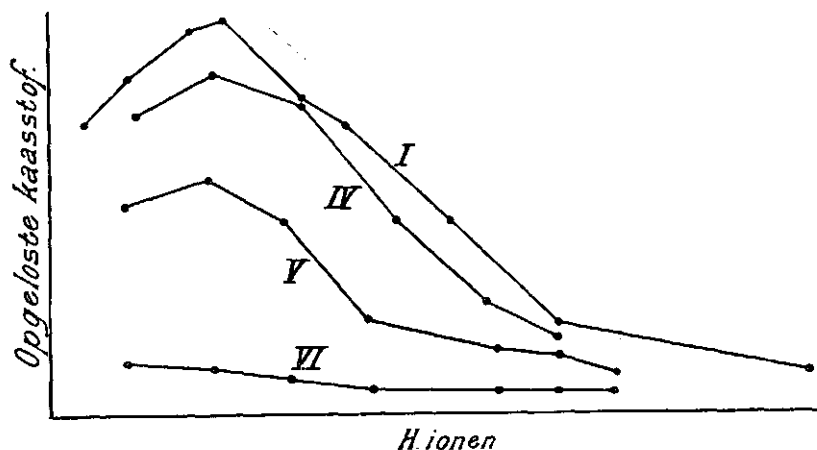
15 pCt. Na Cl.  $t = 19,5^{\circ} \text{ C.}$ 

| $\text{CH} \times 10^5$ 1). | $\text{cm}^3. \frac{1}{10} \text{ n. H}_2\text{SO}_4.$ |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| 1,11 . . . . .              | 1,85                                                   |
| 1,0 . . . . .               | 2,0                                                    |
| 0,88 . . . . .              | 2,2                                                    |
| 0,62 . . . . .              | 2,2                                                    |
| 0,46 . . . . .              | 3,3                                                    |
| 0,31 . . . . .              | 4,5                                                    |
| 0,15 . . . . .              | 5,0                                                    |

---

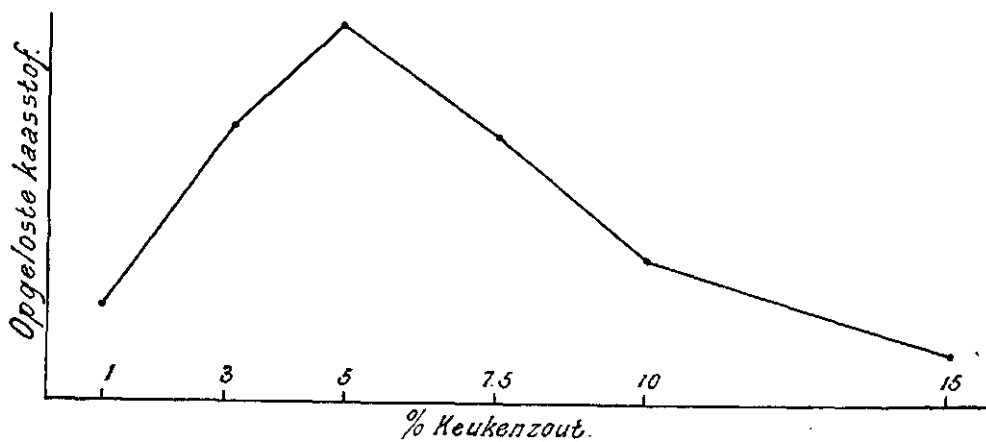
1) Niet meer door potentiaalmeting gemeten. Volkomen gelijke hoeveelheden melkzuur en kaasstof gebruikt als in tabel IX.

Figuur II.



Uit fig. II is het duidelijk, dat bij concentraties, hooger dan 7,5 pCt. Na Cl, de zwelling van de kaasstof weer afneemt; het maximum moet gelegen zijn tusschen 5 en 7,5 pCt., d. i. de concentratie, die in de praktijk gewoon is. Nemen we nu aan een normaal waterstofionengehalte voor een kaas, b.v!  $0,85 \times 10^{-5}$  n. en zetten we de uit de lijnen I, II, III, IV, V en VI af te leiden waarden voor de opgeloste kaasstof als ordinaat, de overeenkomstige zoutconcentraties als abscis uit, dan krijgen we een curve, die voor een constante H-ionenconcentratie, de oplosbaarheid, resp. zwelling der kaasstof aangeeft als functie van de zoutconcentratie.

Figuur III.



We zien, dat we een regelmatig verloopende lijn krijgen met een maximum tusschen 5 en 7,5 pCt. Na Cl. Hieruit lezen we nu direct de verklaring van den zoogenaamden „zoutrand” bij Edammerkaas. Zeer dikwijls ziet men bij jonge kazen op de doorsnede een ring van een paar c.M. breedte ( $\pm 1$  c.M. van den omtrek af), die geheel wit en kort is <sup>1)</sup>.

BOEKHOUT en OTT DE VRIES <sup>2)</sup> schrijven het verschijnsel toe aan het tijdelijk buiten werking gesteld worden van de melkzuurfermenten door de hooge zoutconcentratie dicht onder de korst, waarvoor zij, direct na het pekelen, 13,3 pCt. van het kaasvocht vonden <sup>3)</sup>. Zij meenden, dat het optreden van den zoutrand dān te verwachten was, indien de melkzuurgisting door langzaam werkende melkzuurbacteriën plaats heeft. Deze verklaring is echter niet steekhoudend, want men neemt den zoutrand ook waar bij kazen, waarvoor de gisting reeds onder de pers is afgeloopen. Bovendien zouden de uit aseptisch gemolken melk bereide kazen, waarin geen of bijna geen melkzuurbacteriën voorkomen, over de geheele doorsnede krijtig moeten zijn, terwijl ze zich soms goed smedig vertoonen. Ik geloof dan ook niet, dat we in bedoelden zoutrand een bacteriologisch, maar veel meer een kolloïdchemisch verschijnsel hebben te zien. Een blik op bovenstaande curve leert, dat bij hooge zoutconcentraties geen sterke oplossing van de kaasstof en daarmede gepaard gaande opzwellling plaats heeft. Het laat zich zeer goed denken, dat naar het middengedeelte van de kaas reeds voldoende zout is gediffundeerd, om opzwellling te bewerken, terwijl aan het randgedeelte de concentratie daarvoor te hoog is. Na verloop van tijd ziet men den zoutrand verdwijnen. Ook dit is in overeenstemming met hetgeen ik vond, want als ik mijn preparaat een paar dagen bij geschikte H-ionenconcentratie ( $0,7 \times 10^{-5}$  n.) schud met 15 pCt. Na Cl, dan gaat bij verdunnen van het keukenzout tot  $\pm 5$  pCt., in een paar dagen de poedervormige stof in de typische, opgezwollen massa over. Hetzelfde zal in de kaas gebeuren. Als het zout zich door diffusie gelijkelijk verdeeld heeft (bij koud weer gaat dit beduidend langzamer, vandaar dat de zoutrand zich 's winters meer vertoont dan 's zomers) zal ook het verschil in „Quellung” verdwijnen. Dat de zoutrand niet direct onder de korst zit, is daaraan toe te schrijven, dat de Edammerkazen twee of drie dagen, nadat ze uit de pekel genomen worden, „gewaterd” worden, d.w.z. eenige uren in water liggen. Dientengevolge wordt de zoutconcentratie onder de korst

---

<sup>1)</sup> In het jaarverslag der Proefzuivelboerderij over 1906 vindt men een goede afbeelding, waarin de zoutrand duidelijk uitkomt.

<sup>2)</sup> Jaarverslag der Proefzuivelboerderij over 1906.

<sup>3)</sup> Zelfde Jaarverslag over 1904.

lager en de kaasmassa gaat opzwellen. <sup>1)</sup> We zien dus, dat de curven, in bovenstaande figuren aangegeven, een vrij volledig beeld geven van de veranderingen, die de bouw van de wrongel ondergaat onder den invloed van keukenzout en melkzuur.

Het spreekt wel van zelf, dat de meerdere of mindere vastheid, van het zuivel ook afhangt van het vochtgehalte der kaas. Bij mijn proeven over den invloed van de bewerking van de wrongel op het ontstaan van boekelscheurtjes <sup>2)</sup>, bleken de B-kazen (sterk bewerkt) dikwijls erg vast te zijn, maar tengevolge van het lage H-ionengehalte, van groote dispersiteit. Door het toevoegen van water aan de melk wordt eveneens een betrekkelijk laag H-ionengehalte der kaas verkregen <sup>3)</sup> en dus ook sterke zwellings, terwijl toch de bewerking gewoon is en het vochtgehalte normaal; soms zakken zoo bereide kazen sterk in elkaar. Bij een geringer vochtgehalte zou dat wellicht niet gebeurd zijn.

Nog een ander verschijnsel bij de Edammerkaas, dat zelfs als een gebrek moet worden beschouwd, vindt een aannemelijke verklaring in hetgeen hierboven werd medegedeeld; ik bedoel het voorkomen van een te dikke korst nu en dan. Reeds bij mijn proeven over het ontstaan van boekelscheurtjes in het jaar 1908, was 't me opgevallen, dat de kazen met het meest homogene en souple deeg, vooral toen ze wat ouder werden, een veel dikker korst vertoonden dan de meer harde en stugge exemplaren. Sedert dien tijd deed ik bij talrijke kaaskeuringen dezelfde waarneming. De verklaring hiervoor is deze. Wanneer de bereiding zóódanig uitgevoerd is, dat een goed homogeen deeg werd verkregen, waarbij *duidelijke* opzwellings is waar te nemen, dan is de kaasmassa niets anders, dan wat men in de kolloïdchemie een *gel* noemt. En evenals b.v. de gelatine bij het indrogen een hoornachtige massa achterlaat, wordt bij het verdampen van het vocht aan de oppervlakte van de kaas, het deeg een hoornachtige stof. Bij een korte, of in ieder geval minder sterk opgezwollen massa heeft een zoodanige verharding niet plaats en daarbij vindt men dan ook het gebrek van een te dikke korst zelden of nooit.

Over de rol, die het vet der kaasmassa speelt voor den bouw van het zuivel, geven mijne onderzoekingen, uit den aard der zaak, geen opheldering. Reeds dadelijk kan echter worden opgemerkt, dat vetrijke kazen toch dikwijls kort zijn, ja zelfs leert de praktijk, dat

<sup>1)</sup> Het ontstaan van den zoutrand kan worden tegengegaan, door de kazen bij niet te lage temp. te bewaren als ze uit de pekelen komen.

<sup>2)</sup> l.c.

<sup>3)</sup> Zoo vond ik voor 2 kazen van een serie van BOEKHOUT en OTT DE VRIES voor  $C_H = 1,2 \times 10^{-5}$  voor de gewoon bereide,  $0,85 \times 10^{-5}$  voor de met 1 deel wei + 2 deelen water nagewarinde kaas.

volle melk eerder een korte kaas geeft, dan gedeeltelijk ontroomde melk, een verschijnsel, dat nu zeer verklaarbaar is, omdat in het eerste geval op een bepaalde hoeveelheid vetvrije wrongel meer melkzuur inwerkt dan in het laatste, waardoor de kans op hooger waterstofionengehalte bij de vette kazen grooter wordt, zoodat minder volledige opzwellling plaats heeft. Bij gelegenheid van een uitstekend onderzoek van SAMMIS, SUZUKI en LAABS <sup>1)</sup>, over de omstandigheden die invloed uitoefenen op het verlies van vocht van de wrongel gedurende de bewerking, toonden de schrijvers aan, dat bij het verwerken van vette melk, de hoeveelheid wei, die per eenheid kaasstof wordt vastgehouden, vrij wat grooter is dan voor wrongel van magere melk. Een punt van belang bij de beoordeeling van het zuivel is de zoogenaamde „smeerbaarheid”, d.w.z. de eigenschap om zich tusschen vinger en duim meer of minder goed te laten uitsmeren. Men meent zich soms op deze wijze een oordeel over het vetgehalte te kunnen maken, maar dit is onjuist, want de smeerbaarheid hangt veel meer af van den bouw van de kaasstof dan van het vetgehalte (boven zekere grenzen althans). Heeft een sterke opzwellling der kaasstof plaats gehad, dan zijn de vetdeeltjes zoodanig ingesloten, dat ze niet veel bijdragen tot het beter uitsmeren. Is de opzwellling minder sterk, dan krijgt men de grootste smeerbaarheid, want bij korte kaas is de korrelige kaasstof het beletsel van het zich goed laten uitstrijken. Een hoog vetgehalte komt dan ook het meest tot zijn recht bij kazen, die nog niet kort, maar toch vrij hard genoemd kunnen worden.

Op één waarneming wil ik ten slotte nog wijzen, omdat ze me de verklaring schijnt te geven van een tot nu toe niet opgehelderde bevinding bij de bepaling van het gehalte aan oplosbare stikstofhoudende verbindingen, meer bepaaldelijk de afbouwproducten der kaasstof in rijpende kaas, een grootheid van zeer groot belang voor de studie van het rijpingsproces. Door BONDZYNSKI <sup>2)</sup> werd nl. gevonden, dat men het gehalte aan deze verbindingen hooger vindt, naarmate de temperatuur, waarbij de kaasmassa met water wordt uitgetrokken, lager is. Deze waarneming vond ik volkomen bevestigd en ik wees er reeds op <sup>3)</sup> dat alleen bij het werken in een thermostaat onder regelmatig schudden, overeenstemmende uitkomsten worden verkregen. Ik werkte bij 25° C., terwijl vroeger altijd bij ongeveer 15° C. werd gewerkt. De verklaring van het groote verschil, dat men vindt voor verschillende temperaturen ligt nu naar ik geloof in het volgende.

<sup>1)</sup> U. S. Dep. of Agric. Bur. of Anim. Ind. Bulletin 122.

<sup>2)</sup> Jahrb. d. Schweiz. VIII 189.

<sup>3)</sup> i.e.

Verdunt men de bij de proeven van bovenstaande tabel verkregen oplossingen met water, dan neemt de opalescentie zeer langzaam toe. Plaatst men de oplossing in een thermostaat, bijv. bij 25° C. i. p. v. bij kamertemperatuur, dan wordt ze veel sneller troebel en er scheidt zich na 6 à 12 uren een flink neerslag af. Bij lager temperatuur ziet men dit nog niet na 2 dagen gebeuren. Bedenkt men, dat bovendien door het schudden gedurende 18 uren, zooals ik dat bij mijn bepalingen vroeger deed, de afscheiding van de colloïdaal opgeloste kaasstof nog sterk bevorderd wordt, dan spreekt het van zelf, dat men bij de vroeger gebruikelijke methode wel zeer onzuivere cijfers heeft moeten krijgen. Zonder twijfel heeft men daar colloïdaal opgeloste paracaseïne, die door de lage temperatuur en te weinig schudden niet neersloeg, gehouden voor afbraakproducten van de kaasstof.

Hiermede ben ik dus gekomen tot de derde kwestie:

### III. *Het neutralisatievermogen van de door leb uit melk neergeslagen bestanddeelen*

In het vorige hoofdstuk hebben we dus gezien, dat het waterstofionengehalte van de wrongel de hoofdfactor is, waarvan de bouw van het zuivel afhangt. Bevat dus de wrongel veel stoffen, die de H-ionen wegnemen, dan is er geen kans op het optreden van kort, bevat hij er weinig van, dan is de kans groot voor een korrelige structuur, altijd bij normale bewerking. Hoe staat het nu met het neutralisatievermogen van de door leb uit melk neergeslagen bestanddeelen? Het kalkgehalte der melk kan daarvoor geen maatstaf zijn, en evenmin de verhouding van kaasstof tot kalk. De meerdere of mindere afstomping van het zuur hangt immers af van de verdeling der verschillende bestanddeelen. Het eenige middel om over de verschillen in neutralisatievermogen van de wrongel van verschillende melkmonsters een idee te krijgen, is wel dit, dat men een bepaalde hoeveelheid droge stof van de wrongel met een eveneens bepaalde hoeveelheid melkzuur schudt, en van de verkregen oplossing het H-ionengehalte meet. De ervaring leerde me nl. dat van titreeren geen sprake kan zijn. Na vele vergeefsche pogingen ben ik er in geslaagd een methode te vinden, die voor het beoogde doel voldoende nauwkeurige uitkomsten oplevert. Aanvankelijk werden de gesuspenderde stoffen van de melk door alcohol neergeslagen, maar daarbij werden zòd sterk uiteenlopende uitkomsten verkregen, dat deze overigens gemakkelijke werkwijze verlaten moest worden. Ten slotte heb ik de wrongel op de volgende wijze bereid.

$\frac{1}{2}$  L. verse melk werd bij 30° C. met  $\frac{1}{2}$  cM<sup>3</sup>. stremsel gestremd, en de massa, die nog belangrijk minder vast was dan

bij het gewone kaasbereidingsproces, vrij snel verdeeld. Gedurende 8 à 10 minuten werd regelmatig omgeroerd met een glazen staaf, om na bezinken, door neteldoek te filtereen. Ten slotte werd met de hand eerst zacht, daarna stevig uitgeknepen, om de overtollige wei te verwijderen, waarbij een vrij droge wrongel werd verkregen. Deze werd in een mortier fijngemaakt, en onder voortdurend wrijven, aanvankelijk druppelsgewijze, 100 cM<sup>3</sup>. 96 pCt. alcohol toegevoegd. Het is zaak de alcohol langzaam toe te voegen om te voorkomen dat de massa een klomp vormt; ongeveer 10 minuten is voor de vermenging noodig. Na herhaaldelijk decanteeren met alcohol werd gefiltreerd op een zuigfilter, in aether opgenomen, waarbij het nog onopgeloste vet grootendeels in oplossing ging en daarna gefiltreerd en uitgewasschen met aether. Alleen als een stoffijn poeder verkregen wordt, kan de proef als gelukt beschouwd worden. Ten slotte werd nog gedurende 2 dagen met aether geëxtraheerd, om het vet, dat door de kaasstof hardnekkig vastgehouden wordt, te verwijderen. Na een paar dagen liggen aan de lucht werd het poeder door een fijne zeef gezeefd, om daarna voor het onderzoek gebruikt te worden.

Daartoe werd zóóveel van de stof afgewogen, als overeen kwam met 0,8 gr. vochtvrij preparaat <sup>1)</sup>, en vermengd met 40 cM<sup>3</sup>. melkzuur van zóódanige concentratie, dat het H-ionengehalte in het gebied kwam te liggen van de voor kaas gevonden concentratie. 40 cM<sup>3</sup>. gebruikten 8,06 cM<sup>3</sup>.  $\frac{1}{10}$  n. KOH.

Nu werd gedurende 24 uren bij 19,5° geschud, gefiltreerd en na toevoeging van 0,7 cM<sup>3</sup>. Na Cl-oplossing per 20 cM<sup>3</sup>. filtraat (dit ter verscherping van de instelling van het contact op den meetdraad), de H-ionen op de bekende wijze met gaselectroden gemeten tegen  $\frac{1}{100}$  n. H Cl

In de eerste plaats moest nu, omdat het hier om zeer kleine verschillen gaat, de nauwkeurigheid der aangegeven methode worden nagegaan. Daartoe werd een volume mengmelk in zooveel deelen verdeeld, als op één dag verwerkt konden worden, n.l. zeven porties van  $\frac{1}{2}$  L. Deze werden alle volgens de boven aangegeven methode behandeld, waarbij gevonden werd voor de eletromotorische kracht (E) van de gasketen en voor de waterstofionenconcentratie (C<sub>H</sub>):

|             | E.     | C <sub>H</sub> . |
|-------------|--------|------------------|
| 1 . . . . . | 0,1784 | 0,81 × 10-5.     |
| 2 . . . . . | 0,1795 | 0,775 × "        |
| 3 . . . . . | 0,1794 | 0,775 × "        |
| 4 . . . . . | 0,1788 | 0,795 × "        |
| 5 . . . . . | 0,1784 | 0,81 × "         |
| 6 . . . . . | 0,1795 | 0,775 × "        |
| 7 . . . . . | 0,1798 | 0,77 × "         |

1) Het gedroogde preparaat neemt zóó slecht vocht aan, dat ik er de voorkeur aan gaf het vochtgehalte afzonderlijk te bepalen en in rekening te brengen.

Berekenen we met behulp van de uit de waarschijnlijkheidsrekening afgeleide formule de gemiddelde fout van iedere meting, dan vinden we  $f = 0,017 \times 10^{-5}$ , en we zien dus, dat voor het beoogde doel de methode voldoende nauwkeurig is. Wel is waar zal voor een andere melk, b.v. een monster met een grooter neutraliseerend vermogen, de waarde van  $f$  grooter zijn, omdat de instelling op den meetdraad voor dit geval minder scherp is, maar omdat de instellingsfout *veel* kleiner is, dan de afwijkingen, die de bereiding van het preparaat veroorzaakt, kan zonder bezwaar worden aangenomen, dat de waarde van  $f$  een voldoende betrouwbaar beeld geeft van de nauwkeurigheid der methode.

Werd de concentratie van het melkzuur genomen  $\frac{10}{11}$  van de bovengenoemde, dus ongeveer 10 pCt. kleiner, dan bleek de waarde van  $C_H$  te dalen tot  $0,60 \times 10^{-5}$ , zoodat, zoo noodig, een verschil van 2 pCt. in het melkzuurgehalte nog duidelijk zou kunnen worden geconstateerd.

Daarna ben ik overgegaan tot het onderzoek van de melk van verschillende koeien, om te zien, in hoeverre het neutralisatievermogen der vaste bestanddeelen van de melk verschilt.

In tabel 10 vindt men, behalve het neutralisatievermogen, ook aangegeven: het melksuikergehalte, het N gehalte (in  $\text{cm}^3$ . 1/10 n.  $\text{H}^2\text{SO}_4$  per 10  $\text{cm}^3$ . melk), mgr. Ca O per 50  $\text{cm}^3$ . melk, Ca O, berekend per 100  $\text{cm}^3$ . 1/10 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  volgens KJELDAHL, pCt. Ca O in de vochtvrije wrongel, de electromotorische kracht van de gasketen en de zwelling van de kaasstof door 5 pCt. Na Cl, waarvoor de oplosbaarheid een maat is.

Gaan we nu deze tabel na, dan leert in de eerste plaats kolom 8, dat het neutralisatievermogen van de wrongel, uit de melk van verschillende koeien bereid, nogal uiteenloopt. Zoo is het H-ionengehalte voor N°. 12 ongeveer  $\frac{1}{3}$  van dat voor koe 6. In de tweede plaats zien we, dat het kalkgehalte der melk (kolom 4) geen maatstaf is voor het neutraliseerend vermogen van de wrongel; koe 6 met 85 mgr. Ca O per 50  $\text{cm}^3$ . melk geeft b.v. een belangrijk zuurder oplossing dan N°. 16 met 73 mgr. Ca O. Hierin ligt dus al een sterke aanwijzing voor de juistheid van mijne op blz. 10 uitgesproken meening dat de omstandigheid, dat kalkarme melk bij de proeven van BOEKHOUT en OTT DE VRIES korte kazen gaf, geenszins aan onvoldoend neutralisatievermogen behoeft te worden toegeschreven. De kazen hielden zonder twijfel veel vocht. Ook de verhouding van kalk tot kaasstof laat geen *zekere* conclusie toe omtrent het meer of minder sterk neutraliseerend vermogen, hoewel over het geheel wel kan gezegd worden, dat een hoog gehalte aan Ca O t.o.v. de caseïne ook een weinig zure oplossing geeft. Hetzelfde geldt voor het kalkgehalte van de wrongel; hier vinden we zelfs tamelijk wel dezelfde volgorde als bij de aciditeit.

| 1.                            | 2.                  | 3.                                                                                                      | 4.                                 | 5.                                                                                                  | 6.                               |
|-------------------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| N <sup>o</sup> .<br>der koe.  | pCt.<br>Melksuiker. | c. c. $\frac{1}{10}$ n.<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> volgens<br>KJELDAHL<br>voor<br>10 c. c. melk. | mgr. Ca O<br>per<br>50 c. c. melk. | mgr. Ca O per<br>100 c. c. $\frac{1}{10}$ n.<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> volgens<br>KJELDAHL. | pCt. Ca O<br>van<br>de kaasstof. |
| 1                             | 5,05                | 30,6                                                                                                    | 81,4                               | 53,2                                                                                                | 4,76                             |
| 12                            | 4,5                 | 43,6                                                                                                    | 114,0                              | 52,3                                                                                                | 5,29                             |
| F                             | 4,86                | 33,6                                                                                                    | 80,8                               | 48,1                                                                                                | 4,19                             |
| 16                            | 4,80                | 30,3                                                                                                    | 73,2                               | 48,1                                                                                                | 4,17                             |
| 7                             | 5,0                 | 31,9                                                                                                    | 73,4                               | 46,0                                                                                                | 4,19                             |
| 8                             | 4,86                | 34,4                                                                                                    | 76,8                               | 44,6                                                                                                | 3,75                             |
| 29                            | 5,4                 | 33,0                                                                                                    | 72,0                               | 43,7                                                                                                | 3,71                             |
| 6                             | 4,77                | 39,8                                                                                                    | 85,0                               | 42,7                                                                                                | 3,31                             |
| Mengmelk<br>van<br>30 koeien. | —                   | —                                                                                                       | —                                  | —                                                                                                   | 4,04                             |

Met het oog op de structuur van de wrongel is een vergelijking van kolom 8 en 9 het meest van belang. Met uitzondering van N<sup>o</sup>. F <sup>1)</sup> gaan aciditeit en zwelling volkomen parallel, d.w.z. voor de lage H-ionenconcentraties zien we zelfs alles oplossen, voor de hogere concentratiën blijft het grootste deel der kaasstof onopgelost. En evenals we vroeger zagen, voor een en hetzelfde preparaat, dat het uiterlijk der onopgeloste rest verschilde, naarmate van de aciditeit, bleek ook hier, dus nu voor geheel verschillende wrongels, weer de typische opzwellings in de minder, de korrelige structuur in de meer zure oplossingen. Nogmaals zij opgemerkt, dat het ongeveer dezelfde reële zuurgraden zijn, waarbij de korrelige structuur begint bij de

<sup>1)</sup> Tot mijn spijt had ik geen materiaal meer beschikbaar om de proef te herhalen.

II.

| 7.              | 8.                  | 9.                                                                                                            |                       |
|-----------------|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| E.<br>in Volts. | $C_H \times 10^6$ . | cM. $\frac{1}{10}$ n.<br>$H_2SO_4$ per<br>15 c. c. filtraat<br>der in 5 pCt.<br>Na Cl opge-<br>zwollen massa. |                       |
| 0,1844          | 0,63                | > 28,8                                                                                                        | 1½ maand p.p.         |
| 0,2014          | 0,83                | > 27,9                                                                                                        | Oudmelksch. drachtig. |
| 0,1789          | 0,79                | 16 (?)                                                                                                        | 2 maanden p.p.        |
| 0,1784          | 0,81                | 20,0                                                                                                          | 3 maanden p.p.        |
| 0,1800          | 0,76                | 21,3                                                                                                          | 2½ maand p.p.         |
| 0,1720          | 1,04                | 6,6                                                                                                           | Oudmelksch. geld.     |
| 0,1770          | 0,85                | 11,15                                                                                                         | 1½ maand p.p.         |
| 0,1729          | 1,01                | 5,85                                                                                                          | Oudmelksch. geld.     |
| 0,179           | 0,79                | 20,9                                                                                                          |                       |

gebruikte oplossingen, als bij de kazen. Loopt de aciditeit van de kaasmassa tegen  $1,0 \text{ à } 1,1 \times 10^{-5}$  n. dan zien we haar stugger worden.

Beschouwen we nu nog de cijfers van kolom 2, de melksuikergehalten, dan blijkt eerst recht, hoe de melk van de eene koe wel zeer korte kaas zou moeten leveren, van andere daarentegen een souple product, altijd in de veronderstelling, dat het neutralisatievermogen van de wrongel van overwegende beteekenis is. We zullen verder zien, dat dit niet het geval is.

Nemen we bv. 29, met een suikergehalte van 5,4 pCt. bij een betrekkelijk laag neutralisatievermogen, dan is de kans op „kort” hier wel zeer groot.

Voor. n°. 12 vinden we juist het omgekeerde: een laag suiker-

gehalte (4,5 pCt) en een groot neutralisatievermogen; hier zou een souple product verwacht kunnen worden.

Nu was het echter de vraag, voor welke aciditeit van de bij deze werkwijze verkregen vloeistof, bij een normaal suikergehalte van de wei en een normaal vochtgehalte van de wrongel, de gewenschte consistentie van het zuivel verkregen wordt. Hier staan we voor een moeilijke kwestie, omdat bij het bereiden van kazen uit de melk van verschillende koeien zich nogal bezwaren voordoen; het is bv. lastig altijd hetzelfde *normale* vochtgehalte te bereiken. Ja, dat is zelfs ondoenlijk. Toch hebben de hier volgende

T a b

| 1.                         | 2.               | 3.                                                                     | 4.                              | 5.                                                          | 6.                                            | 7.                                                                              | 8.                 | 9.                                                                                              | 10.                                                |
|----------------------------|------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| No. der koe.               | pCt. melksuiker. | $\frac{1}{10}$ n. $H_2SO_4$<br>volgens KJELDAHL<br>voor 10 c. c. melk. | mgr. Ca O per<br>50 c. c. melk. | mgr. Ca O per<br>100 c. c. $\frac{1}{10}$ n.<br>$H_2SO_4$ . | pCt. Ca O van<br>het watervrije<br>preparaat. | Electrom. kracht<br>der concentratie-<br>keten tegen<br>$\frac{1}{100}$ n. HCl. | $CH \times 10^5$ . | c. c. $\frac{1}{10}$ $H_2SO_4$<br>per 15 c. c. NaCl-<br>oplossing (5 pCt.)<br>volgens KJELDAHL. | Electrom. kracht<br>bij het meten<br>van de kazen. |
| Gemengd<br>van<br>6 koeien | 4,83             | —                                                                      | —                               | —                                                           | 4,47                                          | 0,1814                                                                          | 0,72               | 29,4 <sup>1)</sup>                                                                              | 0,1604                                             |
| Idem                       | 4,86             | 34,7                                                                   | 77,5                            | 44,7                                                        | 4,31                                          | 0,1813                                                                          | 0,72               | 29,8 <sup>1)</sup>                                                                              | 0,160                                              |
| 28                         | 5,02             | 31,4                                                                   | 73,0                            | 46,5                                                        | 4,17                                          | 0,1790                                                                          | 0,79               | 27,6                                                                                            | 0,1684                                             |
| 1                          | 5,18             | 30,1                                                                   | 83,0                            | 55,1                                                        | 4,4                                           | 0,1833                                                                          | 0,66               | 30,0 <sup>1)</sup>                                                                              | 0,1743                                             |
| 34                         | 4,71             | 32,7                                                                   | 67,2                            | 41,0                                                        | 4,0                                           | 0,1814                                                                          | 0,72               | 29,7 <sup>1)</sup>                                                                              | 0,1654                                             |
| 4                          | 5,52             | 35,4                                                                   | 78,5                            | 44,4                                                        | 3,93                                          | 0,1773                                                                          | 0,84               | 16,4                                                                                            | 0,1665                                             |
| 30                         | 4,80             | 32,7                                                                   | 73,3                            | 44,8                                                        | 3,78                                          | 0,1749                                                                          | 0,92               | 7,6                                                                                             | 0,1624                                             |
| 16                         | 5,08             | 30,9                                                                   | 74,0                            | 48,0                                                        | 3,71                                          | 0,1774                                                                          | 0,84               | 13,5                                                                                            | 0,1691                                             |
| 21                         | 5,49             | 34,1                                                                   | 88,0                            | 51,6                                                        | 4,45                                          | 0,1804                                                                          | 0,75               | 23,2                                                                                            | — <sup>2)</sup>                                    |
| 20                         | 5,37             | 34,0                                                                   | 75,5                            | 44,4                                                        | 3,98                                          | 0,1745                                                                          | 0,93               | 7,6                                                                                             | 0,1613                                             |

1) Alles opgelost.

Na een maand werden de kazen doorgesneden en het zuivel beoordeeld. Bovendien werden bepaald: H-ionengehalte van de kaas, het

onderzoekingen nog een eenigszins belangrijke uitkomst opgeleverd.

Ik ben als volgt te werk gegaan. De morgenmelk van een koe werd dadelijk na het melken afgekoeld en bij lage temp. bewaard; de avondmelk werd erdoor geroerd en den volgende morgen werd na een weinig roomen met de versch gemolken melk verkaasd in een klein bakje, geschikt voor het maken van één kaas. Vooraf werd echter het melksuikergehalte bepaald en op grond van de uitkomst hiervan, zóóveel water of melksuiker toegevoegd, dat het gehalte 4,9 pCt. werd, welk cijfer dus als normaal werd aangenomen. Gelijktijdig werden alle grootheden, zooals in tabel XI aangegeven, gemeten.

| 1.       | 12.                                                                                      | 13.                                   | 14.                                | 15.                                         |                                                                                                                                          |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| de kaas. | Onoplosb. in 5 pCt. Na Cl per gr. kaas, in $\frac{1}{10}$ n. $H_2SO_4$ volgens KJELDAHL. | pCt. water in de kaas na het pekelen. | pCt. vet in de dr. stof v/d. kaas. | pCt. Na Cl berekend op het vocht in de kaas |                                                                                                                                          |
|          |                                                                                          |                                       |                                    |                                             | BOUW VAN HET ZUIVEL.                                                                                                                     |
| 66       | 9,9                                                                                      | 51,1                                  | 40,1                               | 5,44                                        | Hard deeg met talrijke boekelscheuren. Zeer weinig ronde gaatjes. Kleur tegen wit. Slecht.                                               |
| 67       | 9,9                                                                                      | 50,0                                  | 42,6                               | —                                           | Idem.                                                                                                                                    |
| 20       | 3,9                                                                                      | 46,3                                  | 45,5                               | 6,06                                        | Deeg tamelijk goed. Te veel gaatjes en scheurtjes. Een beetje wit. Op grond van de aciditeit had ik hier een iets harder massa verwacht. |
| 93       | 1,1                                                                                      | 47,6                                  | 43,2                               | 4,18                                        | Deeg uitmuntend. <i>Iets</i> te veel gaatjes. Geen scheurtjes. Tamelijk zacht, zonder taai te zijn.                                      |
| 36       | 8,9                                                                                      | 52,8                                  | 38,1                               | 6,6                                         | Kort, met groote boekelscheuren. Zeer slecht.                                                                                            |
| 30       | 6,3                                                                                      | 51,8                                  | 39,3                               | 5,07                                        | Deeg een weinig harder dan bij 28, met kleine boekelscheurtjes.                                                                          |
| 53       | 10,6                                                                                     | 51,2                                  | 44,5                               | 5,35                                        | Deeg hard en wit. Groote scheuren en bijna geen ronde gaatjes.                                                                           |
| 17       | 3,0                                                                                      | 50,4                                  | 39,3                               | 4,62                                        | Goed, had iets zachter kunnen zijn.                                                                                                      |
| —        | —                                                                                        | —                                     | —                                  | —                                           | —                                                                                                                                        |
| 60       | 10,1                                                                                     | 51,0                                  | 39,1                               | 4,81                                        | Kort, met groote scheuren. Zeer slecht.                                                                                                  |

Kaas n<sup>o</sup>. 21 mislukt.

in 5 procentig Na Cl oplosbaar gedeelte, het vochtgehalte direct na het pekelen, het vetgehalte van de droge stof en het keukenzout-

gehalte van het kaasvocht. Het waterstofionengehalte werd op de vroeger beschreven wijze gemeten door de electromotorische kracht van een concentratieketen te bepalen, bestaande uit:  $H_2$  — kaas-massa —  $KCl$  —  $\frac{1}{100}$  n.  $HCl$  —  $H_2$ .

Het in 5 procentig  $NaCl$  onoplosbaar gedeelte werd gevonden, door het totaal  $N$  gehalte van 1 gr. kaas te verminderen met het  $N$  gehalte van het filtraat van 1 gr. kaas per 50 cM<sup>3</sup>  $NaCl$  oplossing, nadat de massa 24 uren <sup>1)</sup> onder herhaald schudden, bij kamertemperatuur had gestaan. Het vochtgehalte na het pekelen werd gevonden, door iedere kaas direct uit de pekel nauwkeurig te wegen en dit bij het analyseren te herhalen. De vochtcijfers van de marktrijpe kaas konden zodoende op de verse (uit de pekel) omgerekend worden.

Het zoutgehalte van het kaasvocht werd gevonden door titreeren volgens VOLHARD. 5 gr. kaas werd daarvoor voorzichtig verkoold en de terugblijvende massa met warm water in een maatkolfje gespoeld.

In tabel XII zijn de uitkomsten van deze serie samen gevat.

Ten eerste zien we weer uit deze cijfers, dat het kalkgehalte van de melk en het neutralisatievermogen van de wrongel geenszins parallel gaan (kolom 4 en 8). Bv. n°. 34 met 67 mgr.  $CaO$  per 50 melk geeft het neutralisatiecijfer 0,72, n°. 30 daarentegen bij 73,3 mgr.  $CaO$ ,  $0,92 \times 10^{-5}$ . En ook hier blijkt weer, dat in het algemeen met een hoog kalkgehalte van de wrongel een lagere aciditeit, dus een grooter neutralisatievermogen gepaard gaat, maar volkomen regelmaat is er niet (kolom 6 en 8).

Hoewel bij mijn proeven het melksuikergehalte gecorrigeerd werd, moet toch even gewezen worden op de cijfers van de eerste kolom, waaruit het sterk uiteenloopen der gevonden waarden blijkt, een punt van beteekenis voor het vraagstuk in kwestie.

Voor de oplosbaarheid in 5 pCt. keukenzout vinden we weer waarden, die met de  $H$ -ionenconcentraties parallel gaan (kolom 8 en 9), maar beschouwen we nu verder de  $H$ -ionenconcentraties van de kaas, dan blijkt, dat de volgorde der aciditeitscijfers een geheel andere wordt (kolom 8 en 11). Voor de onoplosbaarheid van de kaas-massa der bereide kazen in 5 pCt.  $NaCl$  gaan de cijfers echter weer parallel met de aciditeit van de kazen (kolom 11 en 12). Wat is hiervan nu de oorzaak? Kolom 13 geeft er het antwoord op. Het vochtgehalte der kazen na het pekelen (en naar aangenomen kan worden, dus ook vóór het zouten) verschilt nog al sterk, maar zulke verschillen komen in de praktijk wel meer voor. Vergelijken we nu bv. n°. 28 met n°. 34, dan zien we, dat het neutralisatievermogen van de eerste niet zoo groot is (aciditeit  $0,79 \times 10^{-5}$  n.) als van de

---

<sup>1)</sup> BOEKHOUT en OTT DE VR. lieten slechts 3 uren staan; dat bleek me wat kort te zijn.

laatste (aciditeit  $0,72 \times 10^{-5}$ ), terwijl 34 toch een belangrijk zuurder kaas ( $1,36 \times 10^{-5}$ ) opleverde dan 28 ( $1,20 \times 10^{-5}$ ). De verklaring is nu deze, dat 34 niet minder dan 52,8 pCt. vocht en dus veel melksuiker had teruggehouden, tegen 46,3 pCt. voor n°. 28. De eerste kaas was kort en slecht, de tweede, hoewel niet volmaakt, toch vrij goed. Met het oog op een zoo groot verschil in vochtgehalte, behoeft het verschil in kwaliteit geenszins verwondering te wekken, want het komt neer op een verschil van 0,6 pCt. in het melksuikergehalte van de melk. Uit de proeven van BOEKHOUT en OTT DE VRIES bleek, dat een verschil van 0,5 pCt. reeds een zeer grooten invloed uitoefent op den bouw van het zuivel.

Zoo kan men nog andere combinatiën uit de tabel uitzoeken, maar ik bepaal me tot de hoofdzaak en dat is dit, dat door vergelijking van de kolommen 8, 9, 11 en 12 blijkt, *dat het neutralisatievermogen van de door leb uit melk neergeslagen bestanddeelen slechts een ondergeschikte rol speelt bij het kaasbereidingsproces. De invloed daarvan treedt geheel op den achtergrond tegenover dien van het vochtgehalte en misschien ook van de schommelingen in het vetgehalte van de droge stof.*

Men bedenke daarbij wel, dat dit resultaat werd verkregen met de melk van afzonderlijke koeien; van gemengde melk zal het neutralisatievermogen natuurlijk minder uiteenloopen en ik heb dan ook afgezien van mijn plan, om de melk van een groot aantal fabrieken en boerderijen van Noord-Holland in mijn onderzoek te betrekken. Door de verkregen uitkomst, die dus niet in overeenstemming is met de conclusie, dat het onvoldoende neutralisatievermogen van de melk, de voornaamste oorzaak van het ontstaan van kort zou zijn, is mijn onderzoek in andere richting geleid, waarbij de vraag beantwoord moet worden: Welke factoren zijn van invloed op het vochtgehalte van de wrongel? Verschillende feiten zijn hierover al wel bekend, maar vast staat, dat men nog dikwijls moeilijkheden ondervindt door het onvoldoende ontwateren van de wrongel. In dit verband moet ik nog op één punt wijzen in mijn boven beschreven onderzoek. Men zou het betrekkelijk hoog vochtgehalte van de meeste kazen en de daarmede gepaard gaande hooge aciditeit (voor het op de proefzuivelboerderij gewoonlijk gemaakte product vind ik dikwijls  $1,1$  à  $1,2 \times 10^{-5}$  n.) kunnen toeschrijven aan het meer of minder goed stremmen van de gebruikte melk der afzonderlijke koeien. De *stremtijd* werd echter voor alle dezelfde genomen, want de toegevoegde hoeveelheid leb varieerde ik naar het van te voren bepaalde stremvermogen der melk, maar het is maar al te duidelijk gebleken, dat vermeerdering van stremsel volstrekt niet altijd leidt tot opheffing van het bezwaar van het te veel water vasthouden. Dit is trouwens in de practijk wel bekend.

Een nader onderzoek in de bovengenoemde richting is dus wel gewenscht, want zonder dat komt men niet tot de mogelijkheid, om van te voren te kunnen nagaan, of er kans op het ontstaan van een minder gewenschte structuur bestaat, ja of neen.

Een enkel experiment betreffende dit punt wil ik hier alvast mededeelen.

Van 32 koeien van de proefzuivelboerderij onderzocht ik enkele malen de melk op stremvermogen. De goed en minder goed stremmende melk (75 L. van elk) werd gescheiden gehouden en afzonderlijk verkaasd door twee alleszins bekwaame kaasmakers. Vooraf werd de stremtijd bepaald en de te gebruiken hoeveelheden zòd gekozen, dat de inhoud der beide kuipen op hetzelfde oogenblik coaguleerde. De temperatuur in de beide bakken werd gelijk genomen, maar geen voorwaarde werd gesteld voor de wijze van bewerking. Door de bereiders te verwisselen waren individueele invloeden, die hier natuurlijk grooten invloed zouden *kunnen* uitoefenen, op te merken. Direct na het persen werden 2 van de drie kazen uit iederen bak gehalveerd door ze vertikaal (naar den stand in de pers gerekend) door te snijden, en de helften fijngemalen. Nu werd het vochtgehalte bepaald in de *beide* porties. In tabel XIII zijn de uitkomsten aangegeven.

Tabel XIII.

| Datum.   |   | pCt. vet van<br>de melk. | mgr. Ca O<br>per 50 melk. | Stremtijd. | pCt. Vocht van<br>de wrongel. |
|----------|---|--------------------------|---------------------------|------------|-------------------------------|
| 7 April  | A | 2,42                     | 76,4                      | 209"       | 51,4 Gem.<br>52,5 51,95       |
|          | B | 2,52                     | 76,4                      | 113"       | 49,4 Gem.<br>49,0 49,2        |
| 8 April  | A | 2,35                     | —                         | 202"       | 51,0 Gem.<br>49,7 50,35       |
|          | B | 2,55                     | —                         | 126"       | 48,3 Gem.<br>48,6 48,45       |
| 10 April | A | 2,40                     | —                         | 204"       | 50,9 Gem.<br>50,2 50,55       |
|          | B | 2,65                     | —                         | 114"       | 48,8 Gem.<br>50,0 49,4        |
| 11 April | A | 2,45                     | —                         | 205"       | 52,1 Gem.<br>51,7 51,9        |
|          | B | 2,60                     | —                         | 114"       | 49,4 Gem.<br>47,6 48,5        |
| 12 April | A | 2,50                     | 78,0                      | 204"       | 53,4 Gem.<br>52,1 52,75       |
|          | B | 2,60                     | 82,8                      | 112"       | 48,6 Gem.<br>49,4 49,0        |
| 13 April | A | 2,45                     | —                         | 200"       | 54,1 Gem.<br>53,8 53,95       |
|          | B | 2,60                     | —                         | 107"       | 49,7 Gem.<br>49,7 49,7        |

Uit de gevonden cijfers blijkt duidelijk, dat het, zonder bijzondere maatregelen niet mogelijk was, de wrongel A even droog te krijgen als B, en de gevonden verschillen in vochtgehalte zijn reeds voldoende, om een duidelijk verschil in den aard van het zuivel te voorschijn te roepen. Nemen we n.l. het gemiddelde verschil in vochtgehalte (2,87 pCt.) van de geheele serie, dan bedraagt het verschil in melksuikergehalte voor een kaas (bij een zelfde percentage in de beide monsters melk) evenveel, als wanneer aan de te verkazen melk 5,7 pCt. water wordt toegevoegd. De proeven van BOEKHOUT en OTT DE VRIES leerden echter, dat toevoeging van 5 pCt. water aan de melk reeds een goed waarneembaar verschil in den bouw van het zuivel ten gevolge had.

Nu dus gebleken is uit mijn onderzoek, dat voor den kaasmaker de kennis van al de omstandigheden, die invloed uitoefenen op het vermogen van de wrongel om de wei vast te houden, van het grootste belang is, neem ik me voor, een uitvoerig onderzoek in te stellen naar bedoelde factoren. Daarbij kan partij getrokken worden van de reeds genoemde uitnemende verhandeling der Amerikaansche onderzoekers voor de Cheddarkaas, waarin tengevolge van de veel langere bewerking, die bij de bereiding dezer kaassoort wordt toegepast, het gedrag van de wrongel in het eerste uur minder uitvoerig is behandeld. Toch zijn ook verschillende hunner waarnemingen van het grootste belang voor de Edammerkaasbereiding. In een volgende mededeeling hoop ik daarop terug te komen.

Aan het einde van mijn opstel gekomen, wil ik thans nog een kort overzicht geven van de uitkomsten, die mijn onderzoekingen over het kaasbereidingsproces hebben gegeven, omdat die in verschillende opzichten afwijken van de inzichten van andere onderzoekers, die van de nieuwere methodiek en opvattingen, die we aan de ontwikkeling der physische scheikunde danken, nog geen gebruik gemaakt hebben. Het is meer bepaaldelijk de lezing van het onlangs verschenen boekje van WEIGMANN: „Mykologie der Milch”, welke me hiertoe aanleiding geeft. Leest men het over de kaasrijping handelende hoofdstuk na (blz. 212), dan springt wel duidelijk in het oog, dat hier de bacterioloog aan het woord is, want de onderzoekingen van meer chemischen aard, b.v. van de Amerikaansche onderzoekers, die van groote beteekenis zijn gebleken, worden zelfs niet aangeroerd. In den strijd over de vraag, waaraan de peptonisatie der kaasstof bij de harde kaassoorten is toe te schrijven, heeft de schrijver stelling genomen tegenover VON FREUDENREICH, die de oplossing aan de werking der melkzuurfermenten meende te moeten toeschrijven en niet aan de zoogenaamde peptoniseerende bacteriën. WEIGMANN is juist van tegenovergestelde meening. Maar behalve aan de zuur- en lebvormende coccen, kent hij ook nog een

rol toe aan de zoogenaamde galactase. Bij de lezing van dit overzicht wordt men werkelijk getroffen door het groot aantal hulp-troepen, dat in dezen strijd naar het front gestuurd is. Men moet erkennen, dat noch de onderzoeken van VON FREUDENREICH, noch de beschouwingen van WEIGMANN een aannemelijke verklaring geleverd hebben van één der drie voornaamste biologische processen die zich bij de kaasrijping afspelen, n.l. de peptonisatie der kaasstof. Ieder, die zich overtuigd heeft van de groote snelheid, waarmede in de eerste uren en dagen de kaasstof in den oplosbaren toestand wordt overgevoerd, moet het wel onwaarschijnlijk achten, dat dit geheel of grootendeels een gevolg zou zijn van bacteriënwerking, want neemt men deze aan, dan kan men zich een zoo sterke werking moeilijk anders voorstellen dan bij een enorme toename van peptoniseerende bacteriën. De onderzoeken van VON FREUDENREICH hebben geleerd, dat deze toename niet sterk is en dat de bedoelde bacteriën door de melkzuurgisting spoedig buiten werking gesteld worden. WEIGMANN meent, dat de invloed van het zuur op de ontwikkeling van deze bacteriën wordt overschat en hij voert daarvoor als argument aan, dat b. v. de peptoniseerende bacteriën der hooibacillengroep eerst door een gehalte van 0,5 pCt. melkzuur, dat in juist gestremde melk gevonden wordt, geschaad worden. Het leek me de moeite waard, te onderzoeken, met welken reëlen zuurgraad deze concentratie van 0,5 pCt. melkzuur, zooals men die foutief pleegt uit te drukken, overeenstemt:

Daartoe werd gemengde melk met zòdveel normaal melkzuur behandeld, dat juist coagulatie intrad. Dan werd de zuurgraad door titreeren bepaald en een gedeelte gecentrifugeerd. De boven de kaasstof staande troebele vloeistof werd daarna gefiltreerd door een Goochsche kroes en de H-ionenconcentratie op de bekende wijze gemeten.

1. 10 cM<sup>3</sup>. der aangezuurde melk gebruiken 5,6 cM<sup>3</sup>.  $\frac{1}{10}$  n. K OH, hetgeen overeenstemt met 0,5 pCt. melkzuur.

$C_H$  van het serum  $1,30 \times 10^{-5}$  n.

2. 10 cM<sup>3</sup>. der aangezuurde melk (ander monster) gebruiken 5,65  $\frac{1}{10}$  n. K OH, hetgeen overeenstemt met 0,51 pCt. melkzuur.

$C_H$  van het serum  $1,30 \times 10^{-5}$  n.

Uit de metingen volgt dus, dat in zure melk de H-ionenconcentratie slechts zeer weinig hooger is, dan in de kaas. Ja zelfs werden bij kazen cijfers gevonden, die met deze getallen geheel overeenkomen, en deze exemplaren waren wel is waar niet als prima product te beschouwen, maar het is niet aan te nemen, dat hier de peptonisatie achterwege is gebleven. Om hiervan nog het bewijs te leveren, laat ik hier volgen de analyse van een eveneens vrij zure kaas in vergelijking met een minder zure.

A gewoon bereid. B nagewarmd met een mengsel van 2 deelen

water en 1 deel wei. De oplosbare N-verbindingen werden op de vroeger <sup>1)</sup> omschreven wijze door gedurende 18 uren schudden bij 25° C bepaald. Ouderdom 5 weken (zomer).

A 50 cM<sup>3</sup>. extract gebruiken volgens KJELDAHL 29,8  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.  
 $C_H = 1,2 \times 10^{-5}$  n.

B 50 cM<sup>3</sup>. extract gebruiken volgens KJELDAHL 32,8  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.  
 $C_H = 0,85 \times 10^{-5}$  n.

Een tweede proef leverde het navolgende:

A gewoon. B nagewarmd met een mengsel van 2 deelen wei en 1 deel water. 5 weken oud (herfst).

A 50 cM<sup>3</sup>. extract gebruiken 23,7 cM<sup>3</sup>.  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.  
 $C_H = 1,2 \times 10^{-5}$  n.

B 50 cM<sup>3</sup>. extract gebruiken 25,2 cM<sup>3</sup>.  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.  
 $C_H = 0,91 \times 10^{-5}$  n.

Hieruit volgt dus, dat in de vrij zure kazen de hoeveelheid gepeptoniseerde kaasstof niet van beteekenis afwijkt van die in de belangrijk minder zure.

Bijzonder overtuigend werkt nog de uitkomst der volgende proef. Een hoeveelheid melk werd in twee deelen verdeeld, en aan de eene helft 10 pCt. water, aan de andere helft 1 pCt. melksuiker toegevoegd en daarna verkaasd. Na eenige weken werd weer de reële aciditeit bepaald en de hoeveelheid oplosbare N-verbindingen.

Met melksuiker:

50 cM<sup>3</sup>. extract gebruiken volgens KJELDAHL 24,6  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.  
 $C_H = 2,48 \times 10^{-5}$ .

Met water:

50 cM<sup>3</sup>. extract gebruiken 18,6  $\frac{1}{10}$  n. H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>.  
 $C_H = 0,91 \times 10^{-5}$ .

De eerste kaas was *zeer* kort, rook eenigszins zuur en had geen fijne smaak; de tweede was zeer fraai van zuivel en uitstekend van smaak. We zien dus, dat bij een aciditeit, die bijna het dubbele is van die van juist stremmende melk, eene groote hoeveelheid kaasstof is gepeptoniseerd; onder deze omstandigheden kan men toch bezwaarlijk de peptonisatie geheel aan bacteriënwerking toeschrijven. Dat in de meer zure kaas meer kaasstof gepeptoniseerd is, is voor een deel slechts schijn. Immers door den hoogen zuurgraad werkt de in de kaas nog aanwezige leb gedurende het 18 urige schudden bij 30° C. <sup>2)</sup> veel sterker dan bij de veel lagere aciditeit van de andere kaas, waardoor een surplus aan stikstofhoudende verbindingen gevonden wordt.

<sup>1)</sup> Onderzoekingen over het Edammerkaasrijpingsproces. Deze verslagen n<sup>o</sup>. VII (1910).

<sup>2)</sup> Vroeger werd bij 25° C. gewerkt. Mijn thermostaat was thans op 30° C. ingesteld. Tegen deze temperatuur bestond geen enkel bezwaar, omdat het alleen op vergelijking der 2 bovengenoemde monsters aankwam.

Ook op grond van de hier beschreven proeven kan ik dus onmogelijk met de zienswijze van WEIGMANN medegaan. De strijdvrage over de peptonisatie van de kaasstof gedurende het eerste stadium van rijpingsproces, die zoo lang verschillende onderzoekers heeft bezighouden, kan thans wel als opgelost beschouwd worden.

De verschillende onderzoekingen hebben me geleid tot de volgende voorstelling van den gang van zaken bij het kaasbereidingsproces.

Vanaf het oogenblik, dat het stremsel bij de melk gevoegd is, begint het lebferment de kaasstof aan te tasten. Het eerste zichtbare teeken hiervan is de afscheiding van de zoogenaamde paracaseïne als kalkzout, waardoor de gesuspendeerde phosphaten en het vet mede gepraecipiteerd worden. De werking van het lebferment gaat ook nu regelmatig voort, waardoor (op nog onverklaarde wijze) de massa zich samentrekt. Bij den korten duur der bewerking van de wrongel, zooals die bij de Edammerkaasbereiding gebruikelijk is, is van de melkzuurgisting bij het in de koppen brengen van de wrongel, meestal nog niets te bespeuren. Gedurende het persen treedt ze echter krachtig op, waardoor in enkele uren de maximum zuurgraad is bereikt, althans bij gebruik van reïncultuur. Deze zuurgraad is  $\pm 50 \times$  grooter dan die van de melk, waaraan de leb werd toegevoegd en het gevolg hiervan is, dat de verterende werking van het lebferment veel krachtiger wordt, want deze is evenredig met den (reëlen) zuurgraad. Hierin vindt de snelle toename van de oplosbare stikstofhoudende verbindingen gedurende het eerste stadium der rijping een volledige verklaring. Bij het zouten diffundeert keukenzout door de massa heen, en doet, bij een niet te laag H-ionengehalte der massa, het deeg opzwellen tot een gel van meer of minder groote dispersiteit. Hierdoor wordt de kaasstof nog beter toegankelijk voor de inwerking van het lebferment, terwijl dit laatste door het keukenzout tegen afsterven wordt beschut. Gelijktijdig met de oplossende werking van het lebferment, worden door bacteriënwerking de afbraakproducten van de caseïne ontleed, hetgeen blijkt uit de omstandigheid, dat reeds na eenige dagen in een goed rijpende kaas meer N.verbindingen worden gevonden dan in een kaas, uit aseptisch gemolken melk bereid. In de laatste treedt al vrij spoedig een toestand van evenwicht in, die in de eerste door bacterieele werking wordt verbroken, hetgeen blijkt uit den aard der ontstaande producten (niet door Wolframzuur precipiteerbaar). Zijn het de afbraakproducten van de caseïne, die door bacteriënwerking de reuk- en smaak-veroorzakende verbindingen doen ontstaan, dan ligt het voor de hand, de inwerkingsproducten van leb op kaasstof als voedingsbodem te gebruiken bij het zoeken naar de bacteriën, die deze verbindingen doen ontstaan. BORKHOUT en OTT DE VRIES sloegen vroeger dezen weg reeds in, toen ze kaasgelatine als voedingsbodem kozen. Deze heeft echter het bezwaar, dat er reeds veel van de afvalproducten der gezochte bacteriën

in kunnen voorkomen, waardoor de groei der geïnte microben belemmerd kan worden. Het is dus de moeite waard te beproeven, wat het gebruik van bovenbedoelden voedingsbodem oplevert. In samenwerking met de bacteriologische afdeling hoop ik dit punt nog na te gaan, waarbij dan tevens de sterilisatie kan worden uitgevoerd zonder verhitting, om de denaturatie van het eiwit zooveel mogelijk te voorkomen. Door de vloeistoffen in kwartsbuisjes onder bepaalde omstandigheden aan de ultraviolette stralen van een (kwarts)-kwiklamp bloot te stellen verkreeg ik reeds steriele oplossingen. Nader onderzoek zal moeten leeren, wat hiermede is te bereiken.

Ten slotte veroorloof ik me nog een paar opmerkingen over de methoden van onderzoek in het algemeen. <sup>1)</sup>

Wanneer men gesteld wordt voor de oplossing van natuurwetenschappelijke vraagstukken met een practischen achtergrond, zooals dit uit den aard der zaak bij het landbouwkundig onderzoek het geval is, dan kan men daartoe twee wegen inslaan. Ten eerste kan men aan zijn proeven direct een meer practisch karakter geven, zich zooveel mogelijk aanpassen aan de practijk, en van de verschillende factoren, van welke men weet of meent dat zij invloed op de uitkomst uitoefenen, er één enkele wijzigen. Bij voederproeven, bemestingsproeven enz., is dit de gewone manier van werken; in de logica spreekt men van de „verschilmethode”. Maar hoe grooter het aantal factoren is, die hun invloed doen gelden op den loop van het te bestudeeren proces, des te kleiner wordt de kans, dat we *regelmatig* een verschil in uitkomst vinden bij wijziging van één factor, tenzij bij ieder experiment de werking van *alle* overige invloeden kwalitatief en quantitatief bekend zijn, een omstandigheid, die wel zelden wordt aangetroffen, althans niet als we met vraagstukken te maken hebben, waarbij biologische werkingen een rol spelen, zooals dat bij de zuivelbereiding het geval is. Hieraan is het wel toe te schrijven, dat zoovele proefnemingen op zuivelgebied, volgens deze methode genomen, geen resultaat hebben opgeleverd. De talrijke pogingen, aan de proefzuivelboerderij gedaan, om langs dezen weg de oorzaken op te sporen van het ontstaan van verschillende kaasgebreken, zijn dan ook zelden, het moet helaas erkend worden, met gunstigen uitslag bekroond. Toen ik voor een paar jaren bezig was met een onderzoek naar de oorzaak van het ontstaan van boekelscheurtjes, had ik de gelegenheid te bemerken, hoe de invloed van één factor schijnbaar totaal kan verdwijnen door het meer of minder op den voorgrond komen van andere, grootendeels nog onbekende omstandigheden en bij die gelegenheid werd ik dan ook versterkt in mijn meening, dat,

---

<sup>1)</sup> Interessant in dit opzicht is de lezing van een werkje van AD. MAUER: Die landwirtsch. Versuchsstationen als Staatsinstitut.

om de kaasbereiding uit haar „empirisches Elend” zooals WEIGMANN het uitdrukt, op te heffen tot een eenigermate te beheerschen proces, in de eerste plaats fundamenteel werk noodig is. En dit vormt dan den tweeden weg, dien men kan inslaan voor de oplossing van problemen. Hij is langer en moeilijker, maar de kans op succes is veel grooter. In den grond van de zaak past men ook dan de verschil-methode toe, maar door splitsing (het „hoe” is hier veelal de grootste moeilijkheid) van het geheel, zooals de practijk dat voorlegt, in onderdeelen, is men in staat, door elimineeren van een groot aantal ongewenschte factoren, inzicht in de kwalitatieve en quantitatieve werking van één enkelen factor te verkrijgen, om zoodoende door synthese tot de kennis van het geheel te komen. Dit is in hoofdzaak de manier van werken geweest aan het Zwitsersche instituut voor zuivelonderzoek onder leiding van v. FREUDENREICH en ORLA JENSEN, van de zuivelafdeeling van het proefstation Geneva, die onder leiding van v. SLYKE staat, en van de bacteriologische afdeeling te Hoorn.

Gaat men de geschiedenis van het Zwitsersche instituut na, dan is het opvallend, hoe daar de meer practische richting al meer en meer vervangen werd door fundamenteel werk. Nu spreekt het wel van zelf, dat onze kennis van de processen, die zich in de kaasmassa afspelen, slechts zeer langzaam toenemen kan; de problemen zijn moeilijk en het aantal onderzoekers is slechts gering. De groote schare van hen, die zich bezighouden met het altijd maar weer vergelijken of verbeteren van onderzoekingsmethoden, het beproeven van centrifuges, karnkneders enz. enz. kan, hoe nuttig zulk werk ook moge zijn, voor het boven besprokene buiten beschouwing blijven.<sup>1)</sup> Dat men onder zulke omstandigheden komt tot een min of meer „herumproberen”, in de hoop op een succesje, dat van *direct* voordeel is, is begrijpelijk, maar, zooals gezegd, meestal loopt het op teleurstelling uit. De juiste weg zal wel die zijn, waarbij zoowel de eerste als de tweede werkwijze wordt gevolgd, want met de laatste alleen komt men er evenmin. In dit opzicht kunnen we een voorbeeld nemen aan het uitnemende werk der Amerikaansche onderzoekers, die wel op zeer gelukkige wijze theoretisch en practisch onderzoek hebben gecombineerd.

Er zou geen aanleiding zijn, deze algemeen bekende zaken ter sprake te brengen, ware het niet, dat in de laatste jaren nog een andere methode om tot de kennis van nieuwe waarheden te komen, op den voorgrond was gekomen. Het is de statistische methode<sup>2)</sup>, waarbij

1) In dit verband zij de lezing aanbevolen van het boekje van WEIGMANN: Ueber die Organisation Amerikanischer milchwirtschaftlicher Versuchsstationen, waarin de schrijver, zelf directeur van een zuivelinstituut, uiteenzet, dat de vereeniging van de contrôle- en uitgebreide administratieve werkzaamheden eenerzijds en wetenschappelijk werk anderzijds, onder één directoraat, voert tot het leveren van werk van minder beteekenis.

2) Zie het aangehaalde werkje van AD. MAUER.

men dus uit groote reeksen cijfers of gegevens, parallel loopende verschijnselen *hoopt* te vinden, om dan daaruit conclusies te trekken. Daartegen valt natuurlijk weinig te zeggen, als de gestelde vraag van dien aard is, dat exact experimenteel onderzoek is uitgesloten; op verschillend gebied toch heeft men merkwaardige resultaten ermee verkregen, maar ook, helaas, groote fouten ermee gemaakt. Deze werkwijze is zóó gevaarlijk en onbetrouwbaar, dat men alleen dan zijn toevlucht ertoe mag nemen, als geen andere weg overblijft. En ook hier geldt, hoe ingewikkelder de omstandigheden, des te kleiner is de kans op het vinden van een parallel en als men die vindt, moet men in zijn conclusie des te voorzichter zijn, naarmate de kwestie gecompliceerder is. Om een paar voorbeelden op zuivelgebied te noemen, het volgende.

Door de Vereeniging tot Ontwikkeling van den Landbouw in Hollands Noorderkwartier werd een commissie benoemd, om een onderzoek te doen naar de oorzaken van het ontstaan van boekelscheurtjes in Edammerkaas. Men is begonnen met aan een groot aantal kaasbereiders vragenlijsten te zenden, om zodoende gegevens te verkrijgen voor het zoeken naar een parallel. Die is niet gevonden en de gevolgde methode heeft dus geen resultaat opgeleverd. Thans is de oorzaak van dit gebrek bekend als gevolg van langdurig, schijnbaar zeer theoretisch physisch-chemisch en chemisch onderzoek. De hieruit voortvloeiende technische proeven zijn een succes geweest, waarvan reeds nu in de practijk hier en daar geprofiteerd wordt. <sup>1)</sup>

Een tweede voorbeeld vinden we in een onlangs verschenen boekje over Goudsche kaas, geschreven naar aanleiding van den wedstrijd bij gelegenheid van de Goudsche Landbouwtentoonstelling in 1909. <sup>2)</sup> De schrijver heeft van de kazen van de eereafdeeling het vetgehalte der droge stof bepaald. Van dezelfde kazen was door de jury de qualiteit vastgesteld en in cijfers uitgedrukt; bij vergelijking der beide grootheden werd gevonden, dat het grootste aantal bekroningen op de vetste kazen viel. De invloed van andere factoren blijkt daaruit, dat ook zeer vette kazen niets kregen. Dr. v. GULIK trekt de volgende conclusie uit zijn cijfers:

„Naast de grootste zorg voor goede grondstoffen en goede bereiding moet dus komen een streven naar een zoo hoog mogelijk vetgehalte in de kaas, al wordt ook, blijkens onze gegevens, juist door het hooge vetgehalte, de bereiding moeilijker.”

Hier maakt nu de schrijver een bedenkelijke fout, en dat is te meer merkwaardig, omdat uit hetgeen in de brochure verder volgt,

<sup>1)</sup> Zooals me ter oore kwam, wordt echter van het toevoegen van water aan de melk vóór het verkazen, ook reeds misbruik gemaakt, omdat men veel meer vocht in de kaas kan laten, zonder een korte kaas te krijgen.

<sup>2)</sup> Over Goudsche kaas, enz. door Dr. H. van GULIK, uitgegeven door de Directie van den Landbouw.

toch blijkt, dat deze conclusie niet getrokken mag worden. Immers, de schrijver zegt, dat de vettere kazen uit vetrijke melk worden verkregen, maar ook, dat met meer vet in de melk gepaard gaat, een hooger gehalte aan de overige bestanddeelen, de caseïne b.v., hetgeen de bevinding van V. SLIJKE bevestigt. Maar nu weet iedere kaas-maker, dat een rijkere melk meestal een veel beter te bewerken wrongel geeft, dan dunne melk en de vraag ligt dus voor de hand: is de betere kwaliteit een gevolg van het meerdere vet in de kaas, of van het hooger gehalte aan caseïne enz. van de melk, waardoor een mooier wrongel werd verkregen? En zou dus gedeeltelijke ontrooming een nóg beter product hebben geleverd? Hierop geeft het onderzoek van den heer VAN GULIK geen antwoord. De invloed, die het vet op de kwaliteit uitoefent, is m.i. alleen uit te maken door de verschilmethode, en die is op de proefzuivelboerderij reeds een paar malen toegepast <sup>1)</sup>. Daarbij werd dus zóó gewerkt, dat van de eene helft der melk van één dag de avondmelk geroomd was, terwijl bij de andere helft de van de avondmelk afgeschepte room vóór het verkazen weer aan de melk werd toegevoegd.

Zoo vinden we in het jaarverslag der Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij over 1902 een serie vermeld, waarin de vetgehalten gemiddeld waren 2,31 pCt. en 3,19 pCt. van de melk en 37,5 pCt. en 47,0 pCt. van de droge stof der kazen. Het resultaat was: „dat de vollemelksche kaas geen hoogere marktwaarde bezat dan de gedeeltelijk geroomde. Alleen voor zeer bepaalde afnemers was het misschien mogelijk, volgens de heeren handelaren, dat ze een kleinigheid meer waard was; maar dooreengenomen was de iets geroomde kaas eerder meer dan minder waard.”

Bij een tweede serie (in 1903) werden de vollemelksche kazen boven de licht geroomde gesteld (*f* 28 en *f* 25 per 50 K.G.).

In 1907 werd bij een serie in marktrijpen toestand zeer weinig verschil gevonden; na 4 maanden waren de vollemelksche kazen wat beter, echter kwamen er meer korte in voor.

Het ligt geenszins in mijn bedoeling te pleiten voor de bereiding van dagkaas; ik meen alleen te moeten opkomen tegen een methode van onderzoek, die, zooals uit het bovenstaande blijkt, zoo lichtaanleiding geeft tot het trekken van conclusies, die den toets der critiek volstrekt niet kunnen doorstaan. En daar komt nog bij, dat de uitkomsten van zulk statistisch werk sterk spreken tot een publiek, dat niet door eigen ervaring weet, hoe moeilijk het is, ook maar een eenvoudige waarheid positief vast te stellen; het gebruik maken van een zoo groot aantal gegevens, is wél bijzonder geschikt om den weinig critisch aangelegde te overtuigen. Daarin schuilt echter een

<sup>1)</sup> Jaarverslag van de Vereeniging tot Exploitatie eener Proefzuivelboerderij over 1902 en 1903.

groot gevaar, en wel vooral, als het uitspraken geldt, waarvan de practijk gebruik gaat maken.

WEIGMANN heeft het in zijn boven aangehaalde werkje nog eens duidelijk uiteengezet, waaraan de zuiveltechniek, (dus niet het bedrijf in zijn vollen omvang) als toepassing van in hoofdzaak biologische processen, vooral behoefte heeft. „Stille, reëlle Arbeit thut uns Noth, und nicht die so beliebte rhetorische Effekthascherei” roept hij uit, en het moet worden toegegeven, dat, wil men de processen in de zuivelbereiding beheerschen, in de eerste plaats noodig is, een nauwkeurige kennis van de verschillende werkingen, die er bij plaats vinden. Dit is alleen te bereiken door combinatie der beide eerste methodes van onderzoek, en, zooals de ervaring heeft geleerd, komen daarbij nu en dan dingen aan het licht, waarvan de practijk al dadelijk kan profiteren.

## Ueber die Structur des Käseteiges bei Edamerkäse.

*(Kurze Zusammenfassung obiger Ausführungen).*

Es wurde eine kurze Uebersicht gegeben von den bisher ausgeführten Untersuchungen über die Structur des Käseteiges von Hartkäsen. Die Erscheinung, dass man bald eine harte, spröde, bald eine weiche Käsemasse erhält, hat bis jetzt keine befriedigende Erklärung gefunden. Es wurde darauf hingewiesen, dass in der Litteratur über den Gegenstand eine Verwirrung besteht, die zu nicht stichhaltigen Schlüssen geführt hat. Die von den Holländischen Forschern in jüngster Zeit herangezogenen Erklärungsversuche Amerikanischer Autoren, sind von letzteren schon lange wiederrufen. Ein tiefer gehendes Studium der vorliegenden Frage liess sich also als wünschenswert erscheinen.

Die Untersuchung umfasste folgende drei Punkte:

- I. Die Bindung von Milchsäure durch Kasein.
- II. Der Zusammenhang vom Bau der Käsemasse mit der Acidität und der Kochsalzconcentration.
- III. Das Neutralisationsvermögen der durch Lab aus Milch niedergeschlagenen Bestandteile.

I. Mittels physikalisch-chemischer Methoden wurdeargetan, dass das Kasein eine gewisse Menge Milchsäure zu binden vermag unter Bildung von Kaseinlaktat, und zwar verbindet es sich mit 4,25 pCt. seines Gewichts an Milchsäure. Das Salz wird durch Wasser stark hydrolysiert; die Hydrolyse gibt sich durch mehr oder weniger starke Opalescenz kund. Es konnte festgestellt werden, dass die Bindung einer solchen Menge Milchsäure die völlige Erklärung abgibt für die früher gefundene niedrige Acidität des Edamerkäses. Es liegt kein Grund vor zu unterscheiden zwischen Kaseinmono- und bilaktat.

Die erhaltenen Resultate machen es wahrscheinlich, dass in der Milch ein Calciumphosphokaseinat gelöst ist, so wie es von HAMMARSTEN schon vor längerer Zeit ausgesprochen wurde.

II. Es konnte festgestellt werden, dass die mehr oder weniger starke Quellung der Käsemasse beim Vermischen mit Milchsäure und 5 pCt. Kochsalz, eine Funktion der Wasserstoffionenconcentration ist. Bei niedrigem Gehalt an H-Ionen quillt die Masse stark, bei höherem Gehalt nur wenig auf.

Aus den für diese Funktion gezeichneten Kurven ist zu ersehen, dass bei einer Wasserstoffionenconcentration von  $1 \text{ à } 1,1 \times 10^{-5}$  norm die Löslichkeit und die damit gepaarte Quellung des Käsestoffs nur noch gering ist und dies ist eben die Concentration, bei welcher die Käsemasse der bereiteten Käse anfängt hart und spröde, nicht geschmeidig zu werden. Bei den H-Ionenmessungen in Käsen wurde bei Concentrationen von  $0,70 \text{ à } 0,95 \times 10^{-5}$  n. immer ein vorzüglicher, homogener Teig gefunden.

Der Käsefehler „Kurz“ ist also als eine typische kolloïdchemische Erscheinung zu betrachten: das ungenügend Quellen des Calciumlaktokaseinats unter dem Einfluss von Kochsalz und Wasserstoffionen.

Es wurde weiter der Einfluss der Kochsalzconcentration des im Käse enthaltenen Wassers auf die Quellung des Teiges untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die maximale Quellung eintritt bei derjenigen Concentration, welche man in der Praxis als normal findet, nämlich  $\pm 5$  pCt. Bei niedrigeren und bei höheren Gehalt nimmt die Quellbarkeit ab. Aus der für diese Funktion gefundenen Kurve war sogleich die Ursache des Auftretens des sogenannten „Salzrandes“ bei Edamerkäsen herzuleiten. Bei einem Gehalt von 10 bis 15 pCt. Kochsalz in der Käsefeuchtigkeit ist vom Aufquellen des Kaseins nicht mehr die Rede. Auch diese Erscheinung ist also als eine kolloïdchemische, und nicht, wie man früher meinte, als eine bakteriologische zu betrachten.

Weiter wurde darauf hingewiesen, dass die Bildung einer zu dicken Rinde ebenfalls eine einfache Erklärung findet durch die Eigenschaft von Gels, beim Eintrocknen eine hornartige Substanz zu hinterlassen. Dadurch wird die Beobachtung erklärt, dass man bei wenig gequollenen Käsen nur selten eine zu dicke Rinde antrifft.

III. Von der Voraussetzung ausgehend, dass in einzelnen Fällen die zu hohe Acidität der Käsemasse vielleicht dem ungenügenden Neutralisationsvermögen der durch Lab aus der Milch gefällten Bestandteile zuzuschreiben wäre, wurde eine Methode ausgearbeitet um diese Grösze genau bestimmen zu können. Für die Milch einzelner Kühe wurden deutliche Differenzen gefunden in dieser Hinsicht. Beim Verkäsen dieser Milch stellte sich aber heraus, dass die gefundene Acidität der Käsemasse keineswegs dem Neutralisationsvermögen umgekehrt proportional ausfiel, wie man hätte erwarten

können, wenn letztere Grösse eine überwiegende Rolle zukäme in dem Neutralisationsprozess, der sich im Käse abspielt. Diese tritt aber ganz auf den Hintergrund, dem Einfluss der Differenz im Feuchtgehalt des Bruchs gegenüber. Dass man bei früheren Untersuchungen aus kalkarmer Milch kurzen Käse herstellte ist nicht dem geringeren Neutralisationsvermögen solcher Milch zuzuschreiben, sondern dem Umstande, dass Mangel an Kalksalzen das Festhalten von zu viel Molke zur Folge hat, infolgedessen ein saurer Käse entsteht. Auch der Gehalt an Milchzucker der Milch spielt eine wichtige Rolle.

Auf Grund der bisher erhaltenen Resultate wurden Versuche angestellt zur Bestimmung der verschiedenen Momente, welche den Feuchtgehalt der Käsemasse beherrschen. Darüber wird später berichtet werden.

Schliesslich wurde noch dargetan, welche Vorstellung man sich auf Grund der neuesten physikalisch-chemischen Untersuchungen, von den Vorgängen bei der Reifung der Hartkäse zu machen hat und es wurden noch einige Versuche mitgeteilt, zur Wiederlegung der Auffassung, die Peptonisation des Käsestoffs sei der Wirkung peptonisierender Bakterien zuzuschreiben.