

# WHITE FLECKS I MELKEPULVER

WHITE FLECKS IN MILK POWDER

BRIT MONICA PETERSEN

UNIVERSITETET FOR MILJØ- OG BIOVITENSKAP  
INSTITUTT FOR KJEMI, BIOTEKNOLOGI OG MATVITENSKAP  
MASTEROPPGAVE 60 STP, 2011





## **Forord**

Denne oppgaven inngår som en del av erfaringsbasert mastergradsstudie ved Universitetet for miljø- og biovitenskap (UMB), Institutt for kjemi, bioteknologi og matvitenskap. Oppgaven ble utført ved Tine Meieriet Brumunddal i samarbeid med SPX Anhydro i Danmark.

Ved UMB har professor Roger K. Abrahamsen og professor Siv B. Skeie vært mine veiledere. Chem. Eng. Gert Andersen og Mech. Eng. Henrik Schønfeldt ved SPX Anhydro har medvirket som biveiledere. Takk for all tålmodighet, alle gjennomlesinger og mange gode råd underveis.

Jeg vil også rette en stor takk til alle kollegaer på Vakuum- og Tørkeavdelingen ved Tine Meieriet Brumunddal for godt samarbeid, meningsfulle gode råd, tålmodighet og hjelp ved tilrettelegging før gjennomføring av forsøket. Dere er fantastiske alle som en.

TINE Meieriet Brumunddal er et godt sted å arbeide. Takk for at jeg fikk muligheten til å gjennomføre denne masteroppgaven.

Brumunddal, desember 2011

Brit Monica Pettersen

## Innhold

Sammendrag .....	3
Summary .....	6
1. Innledning .....	9
2. Avgrensning av begreper og ulike definisjoner av <i>White Flecks</i> ; problemstilling .....	11
2.1. Erfaringer med hensyn til <i>White Flecks</i> og agglomereringsprosesser .....	14
2.2. Problemstilling .....	17
3. Litteratur.....	19
3.1. Definisjoner .....	19
3.2. Agglomereringsprosesser.....	19
3.3. Kasein i melk.....	22
3.4. Kaseinmiceller i melk.....	23
3.5. Serumproteiner i melk .....	24
3.6. Fettkuler i melk.....	26
3.7. Inndamping av melk.....	27
3.8. Tørking av melkepulver .....	28
3.8.1. Valsetørking.....	28
3.8.2. Spraytørking.....	29
3.9. Råmelkskvalitet.....	31
3.9.1. <i>Flecks</i> i melk.....	32
3.10. Kaffestabilitet .....	32
3.11. Varmebehandling av melk før inndamping.....	34
3.12. <i>White Flecks</i> : Hva består de av? .....	37
3.13. Årsaker og faktorer som kan påvirke dannelse av <i>White flecks</i> .....	41
3.13.1. Mulige årsaker til dannelse av uopløselige eller sakte opløselige partikler i melkepulver.....	41
3.13.2. Tørrstoff og homogenisering av melkekonsentrat.....	42
3.13.3. Fettkula og proteiner ved inndamping av melk.....	44
3.13.4. Inn- og ut-temperatur i tørkekammer .....	46
3.13.5. Sammenheng mellom varmebehandling av melkepulver og uløselighet .....	47
3.13.6. Homogeniseringstrykk og skjærkrefter .....	51
3.13.7. Overflatesammensetning og dannelse av overflate ved tørking .....	57
4. Materialer og metoder.....	61
4.1. Bakgrunn for forsøket .....	61
4.1.1 Hensikt med forsøket.....	61
4.2. Forsøksplan.....	62
4.2.1. Forsøksmatrise konsentrat.....	62
4.2.2. Forsøksmatrise pulverproduksjon.....	63
4.3. Produksjon av melkepulver.....	65
4.4. Flytskjema forsøk.....	69
4.5. Prøveuttak.....	71
4.6. Analysemetoder .....	71
4.6.1. Analyser av konsentrat.....	71

4.6.2. Analyser av melkepulver.....	72
4.7. Resultatbehandling .....	77
5. Resultater .....	79
5.1. Resultater for konsentrat.....	83
5.1.1. Tørrstoffinnhold.....	83
5.1.2. Viskositet.....	83
5.1.3. Sediment .....	84
5.2. Resultater for pulver .....	84
5.2.1. Tørrstoff- og vanninnhold .....	84
5.2.2. Bulktetthet .....	85
5.2.3. Brente partikler.....	87
5.2.4. Uløslighetsindeks.....	87
5.2.5. <i>White Flecks Number</i> .....	87
5.2.6. <i>White Flecks Number</i> i lagringsprøver.....	89
5.2.7. Mineralsammensetning i sediment fra konsentrat og i WF .....	91
5.2.8. Mineralsammensetning i lagringsprøver .....	94
5.2.9. Partikkelstørrelse og agglomeratstyrke.....	95
5.2.10. <i>Wettability</i> (fuktbarhet) .....	99
5.2.11. <i>Grain</i> test.....	101
5.2.12. Dispergerbarhet .....	101
5.2.13. Kaffetest.....	102
6. Diskusjon.....	103
6.1. Agglomerering med retur av fines til forstøversone og IFB.....	103
6.2. Agglomerering uten retur av fines .....	104
6.3. Agglomerering med fines retur til EFB .....	106
6.4. Hva består WF av?.....	109
6.5 Mulige svakheter ved forsøket .....	112
7. Konklusjon .....	115
8. Referanseliste .....	117

Vedlegg

## Sammendrag

Det synes å være enighet om at fenomenet *White Flecks* (WF) er uoppløselige eller sakte oppløselige partikler, og en oppløselighetsdefekt hvor partikler er synlige etter rekonstituering av pulver i vann. WF kan oppfattes som et visuelt kvalitetsproblem som også kan måles ved hjelp av ulike analysemetoder. Det er likevel uklart hva WF består av, og hvilke faktorer som er årsak til dannelse av WF. I dette arbeidet vil mulige årsaker til dannelse av uoppløselige og sakte oppløselige partikler i melkepulver behandles, med hovedvekt på materialet som holder seg flytende etter rekonstituering.

Det ble framholdt at WF bestod av proteiner og fett. Det har derfor vært viktig å belyse sider ved melkepulverproduksjon som påvirker reaksjoner mellom fett og proteiner; som serumproteiner, kaseiner eller proteiner som er naturlig tilstede i fettkulemembranen. Spesielt var forhold ved agglomereringsprosessene nevnt i forbindelse med dannelsen av WF. Kombinasjonen av fett og proteiner ble omtalt som mindre varmemestabile enn proteiner alene, noe som medvirket til dannelse av uløselig materiale i melkepulveret.

Det ble funnet at skum etter rekonstituering inneholdt mer mettet fett og mer kasein og denaturert myseprotein enn løsningen for øvrig. Skum fra rekonstituert melkepulver var rapportert å inneholde store agglomerater og klumper som henholdsvis bestod av kaseinmiceller og små fettkuler. Undersøkelser viste også at det var mer kasein enn myseprotein i materialet som holdt seg flytende etter rekonstituering av melkepulver. Sakte oppløselige overflatepartikler etter rekonstituering syntes å inneholde mer fett og proteiner enn partikler som sank til bunnen av løsningen.

Forvarming av melk ved inndamping, homogenisering av konsentrat og inn- og ut-temperatur i tørkekammeret kan være mulige faktorer som påvirker dannelse av WF. Dannelse av uløselig materiale påvirkes også av fuktinnhold i pulveret. Partikkel- og dråpestørrelse ved spraytørking er også nevnt som en mulig årsak til dannelse av uløselig materiale i melkepulver. Større dråper vil trenge lengre tid på å tørke innenfor det mest temperatursensitive området (15-40 % fuktinnhold).

Følgende faktorer er nevnt for å redusere uløselighetsindeksen i melkepulver: redusert homogeniseringsgrad, redusert tørrstoffinnhold i konsentratet, høyere forstøvertrykk og redusert inn- og ut-temperatur.

I 2007 gjennomførte Anhydro en test med ny fordeling av luft og fines inn i tørkekammeret for å undersøke i hvilken grad dette påvirket dannelse av WF. Det vil være naturlig å benytte denne testen som et utgangspunkt for å finne mulige løsninger på hva WF består av og hvilke parametre i prosessen som kan påvirke dannelsen av WF.

Forsøket i denne avhandlingen ble gjennomført ved å lede fines til tre lokasjoner. Hensikten var å undersøke hvilke agglomereringsprosesser som medførte dannelse av WF. Undersøkelsene antydte at det ble dannet minst WF når fines ble ledet til forstøversone ved agglomerering.

Mineralinnhold i WF ble analysert ved Scanning Electron Microscopy (SEM), og viste at WF bestod av mer natrium, magnesium, kalium og kalsium sammenliknet med innhold i melk og sediment fra inndamper. Det ble også påvist forskjell i mineralsammensetningen, i uoppløste partikler, mellom prøve fra topplag og prøve fra bulkløsning (3 cm nede i løsningen) etter rekonstituering av melkepulver.

*White Flecks Number* (WFN) analyse av lagringsprøver som var lagret ved 20 °C i tre måneder viste økning i innhold av WF. Sammensetningen av

mineraler i lagringsprøvene viste at mengden av de detekterte mineralene økte etter lagring i tre måneder.



## Summary

There seems to be consensus that the phenomenon of White Flecks (WF) is insoluble or slowly soluble particles, and a solubility defect where particles are visible after reconstitution of the milk powder in water. White Flecks can be perceived as a visual quality problem that can be measured using various analytical methods. It is still unclear what the WF consists of and what factors are causing the formation of WF. In this work, the possible causes of the formation of insoluble and slowly soluble particles in the milk powder is treated, with emphasis on the material that remains floating on the top of the solution after reconstitution.

It has been argued in the literature that the WF consists of protein and fat. It has therefore been important to elucidate aspects of milk production that affect the reaction between fats and proteins; serum proteins, casein or proteins that are naturally present in the fat globule membrane. In particular, agglomeration processes are mentioned in connection with the formation of WF. The combination of fat and protein has been described as less heat stable than proteins alone, which contributes to the formation of insoluble material in milk powder.

It has been found that the foam after reconstitution, contains more saturated fat and more casein and denatured whey protein than the rest of the solution. Foam from reconstituted milk powder is reported to contain large agglomerates and lumps respectively consisting of casein micelles and small fat globules. It has also been found that there was more casein than whey protein in the material that remains floating after reconstitution of milk powder. Slowly soluble surface particles after reconstitution appears to contain more fat and protein than the particles that sinks to the bottom of the solution.

Preheating of milk by evaporation, homogenization of the concentrate and the inlet- and outlet-temperature in the drying chamber may be possible factors that influence the formation of WF. Formation of insoluble material is also affected by moisture content in the powder. Particle and droplet size by spray drying is mentioned as a possible cause of the formation of insoluble material in powdered milk. Larger droplets will require more time to dry in the most temperature sensitive area (15-40 % humidity).

The following factors are mentioned in order to reduce insolubility index in milk: reduced degree of homogenisation, reduced dry matter content in the concentrate, higher atomizer pressure and reduced inlet- and outlet-temperature.

In 2007, Anhydro performed a test with a new air distribution system in the drying chamber to investigate to what extent it affected the formation of WF. It would be natural to use this test as a starting point to find possible answers to what WF consists of, and what parameters of the process affecting the formation of WF.

The experiment in this thesis was conducted by leading fines to three locations in the process. The purpose was to examine if the agglomeration processes resulted in formation of WF. The studies indicated that it was formed less WF when fines were led to the atomizer zone for agglomeration.

Mineral content in WF were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), and showed that WF contained more sodium, magnesium, potassium and calcium compared with the content in milk and sediment from evaporated milk. It was also found differences in mineral

composition between the sample from the top layer and the sample from the bulk solution (3 cm below the surface of the solution) after the reconstitution of milk powder.

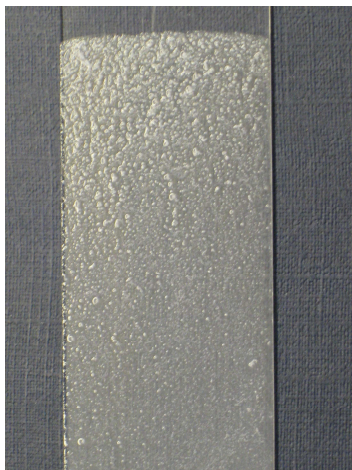
White Flecks Number (WFN) analysis of samples that were stored at 20 °C for three months showed an increase in the content of WF. The composition of minerals in the stored samples also showed that the amount of the detected minerals increased after storage for three months.

## 1. Innledning

I noen typer melkepulver opptrer det etter rekonstituering av pulver i vann, ved noen tilfeller, partikler som enten er uoppløselige eller som løser seg svært langsomt opp. Disse partiklene er synlige som små hvite flekker, gjerne med diameter  $< 1$  mm. Partiklene er synlige på innsiden av beholdere og glass etter rekonstituering og omtales ofte som "White Flecks" (WF). Denne kvalitetsfeilen er visuell, og kan gi forbrukeren inntrykk av at det rekonstituerte produktet er bedervet.

Under samtaler med firma SPX Anhydro i Danmark våren 2009 ble det drøftet mulige innfallsvinkler for å gjennomføre en Masteroppgave med utgangspunkt i utfordringer ved produksjon av morsmelkerstatning.

TINE Meieriet Brumunddal produserer ikke morsmelkerstatning, men det ble avklart med Anhydro at det var relevant å benytte melkepulver med 35 % fettinnhold til eventuelle tester. Ved analyse av oppløselighet kan *White Flecks* observeres på innsiden av glasset etter rekonstituering. Ved å dyppe et objektglass i rekonstituert løsningen med 35 % melkepulver blir resultatet som vist i figur 1.1.



Figur 1.1. WF i rekonstituert 10 % løsning av melkepulver med 35 % innhold av fett og vann. WF vises som hvite flekker av uoppløst materiale på objektglasset. Foto: B. Pettersen, 2011.

Det produseres omtrent 8 produksjoner 35 % melkepulver (150-180 000 liter) årlig ved anlegget i Brumunddal (2010). I følge CODEX STAN 207 - 1999 katalogiserer denne typen pulver som melkepulver med 26-42 % fett, maksimum vanninnhold 5 % og minimum melkeprotein i tørrstoff uten fett på 34 %.

Melkepulver produsert av TINE Meieriet Brumunddal har 35 % fettinnhold og vanninnhold mindre enn 2,5 %, i henhold til produktdatablad P1003 (TINE SA, 2010).

I arbeidet med denne oppgaven har en valgt å se bort fra råmelkskvalitet fra enkeltkyr og forhold som påvirker melka på gårdstanker, under transport og pumping av melk til silotanker ved levering til meieranlegget. Således er det heller ikke tatt høyde for laktasjonsperioder, fôrkvalitet, beiteforhold og årstidsvariasjoner som alle er forhold som kan påvirke melkekvaliteten levert til anlegget. Avhandlingen er avgrenset til de forhold som berører standardisert melk på lagertank, konsentrat fra inndamper og tørkeprosessen. Råmelkskvalitet beskrives generelt, sammen med *flecks* i melk.

## **2. Avgrensning av begreper og ulike definisjoner av *White Flecks*; problemstilling**

Mulige navn på fenomenet med WF, hvite partikler i melkepulver, oppgis av Anhydro å være mange. Blant annet nevnes *flecks*, *grains*, *floaters*, *sinkers*, *grits* og *Slowly dissolvable particles* (SDP) som navn på uoppløselige eller sakte oppløselige partikler ved rekonstituering av melkepulver.

I litteraturen kan en finne følgende benevnelser som i større eller mindre grad kan ha en sammenheng med WF: *fnug* (Brummelhuis, 1974), *flakes* (Písecký, 1997), udispergerte partikler (King, 1960; Litman & Ashworth, 1957; Mol, 1975; Wilster, Schreiter & Tracy, 1946), dispergerbare partikler (Písecký, 1997), sakte oppløselige partikler (McKenna, Loyd, Munroe & Singh, 1999), *foam* (Samuels, Coffin, Julien & Baker, 1959), *scum* (King, 1960; Litman & Ashworth, 1957; Samuels et al., 1959; Wilster et al., 1946), *film* (Wilster et al., 1946), *feathering* (U.S.Dairy Export Council, 2005), *white specks* (Meyer, Rajendram & Povey, 2006).

De Ruyck (1991) beskriver kvalitetsproblemet, lav oppløselighet, med at *flecks* fester seg til overflaten av glassveggene etter rekonstituering av melkepulver i kaldt vann. Písecký (1997) påpeker at WF samler seg på overflaten av rekonstituert melk i et tynt lag etter at løsningen har stått uten omrøring i noen minutter. De uoppløste partiklene vil være synlig på en teskje som dyppes i løsningen, eller de vil være synlige på innsiden av glasset etter at det er tømt. Písecký (1997) legger til at WF opptrer i et stort antall, men at volumfraksjonen av dem er relativ liten sammenliknet med melkepulveret for øvrig.

Singh & Ye (2010) deler McKenna et al. (1999) og Písecký (1997) sin oppfatning om at *flecks* er sakte oppløselige partikler som er synlige etter rekonstituering i kaldt eller varmt vann. Oldfield, Teehan & Kelly (2000) beskriver i sin artikkel at melkepulver med dårlig stabilitet i kaffe

karakteriseres ved uoppløste partikler som typisk kalles *sinkers* og *floaters*. Mol (1975) benytter begrepet udispergerte partikler om de partiklene som klistrer seg til veggene i en konteiner etter rekonstituering, og sier videre at det mest vanlige navnet på dette er *flecks* og at det er en løselighetsdefekt i melkepulver. Løsningen får et utilfredsstillende utseende og forbrukeren får inntrykk av at produktet er bedervet. Meyer et al. (2006) kalte fenomenet *white specks* og gjennomførte bulk test (BT) og overflatetest (*Surface Test* (ST)) av rekonstituert melkepulver for å finne sammenheng mellom oppløselighet og tilstedeværelse av uoppløste partikler.

Walstra, Wouters & Guerts (2006) beskriver at ved måling av uløselighetsindeks samles uløselig materiale fra rekonstituering etter sentrifugering. Materialet som sedimenterer vil i hovedsak bestå av kasein. I helmelkpulver vil aggregater av koagulert protein med innesluttet/innestengte fettkuler, såkalt *white flecks*, flyte til overflaten. Mengden uløselig materiale som registreres avhenger av hvilken metode man benytter. Tabell 2.1 viser eksempler på hvordan uløselighetsindeksen kan variere ved valg av metode, omrøring og temperatur ved analysen.

Tabell 2.1. Sammenlikning av ulike analysemetoder og hvilken variasjon det gir i resultatet for løselighet.

Pulver prøve	ADMI	ZKB	CCF	
			X	Y
1	0,02	0,04	0,2	0
2	0,02	0,04	2,2	0,1
3	0,04	0,07	2,1	0,1
4	0,08	0,04	1,3	0,1
5	0,1	0,04	2,6	0,3
6	0,16	0,12	1,6	0,2
7	1,1	-	2,8	0,5
8	3,4	-	0,9	0,8

**ADMI** (*American Dry Milk Institute*) metode for uløselighet: ml sediment pr. 50 ml rekonstituert melk, løst i vann ved 24 °C og intensiv omrøring før sentrifugering.

**ZKB** (*Dairy Quality Control Office*): Som for ADMI, men løst i vann ved 50 °C og mindre intensiv omrøring.

**CCF** (?): I gram pr. 30 g av pulver, løst i vann ved 20 °C med forsiktig omrøring før sentrifugering. X er overskudd av tørt stoff i topplag, og y i bunnlag av løsningen. (Walstra et al., 2006).

International Dairy Federation (IDF 174:2009(E)), definerer WF som uoppløste partikler som er synlige når man observerer rekonstituert melk i et tynt lag. *White flecks number* (WFN) er i følge IDF (2009) volumfraksjonen av rekonstituert melk som ikke passerer en definert sikt, 63 µm, innen 15 sekunder. I motsetning til sakte oppløselige partikler vil WF lett tette et filter eller en fin sikt fordi de vil være mange og myke. Volumet av væsken som blir igjen i sikta etter 15 sekunder er derfor definert å være et uttrykk for andelen WF.

I "*grain test for reconstituted powder, AF0022*" beskriver Anhydro (2008) *grains* som et granulert materiale som fester seg på innsiden av glass og kointeinere etter at pulveret har blitt rekonstituert. Analysemetoden er visuell og resultatet fremkommer ved å dyppe et objektglass i løsningen, plassere det horisontalt og sammenlikne med standard fotografier av rekonstituert pulver.



Anhydros, *Cold water sludge and SDP test*, AF0013 (Anhydro, 2007a) er en test som gir et mål på restene av delvis oppløst pulver som finnes etter rekonstituering av pulver. Testen for sakte oppløselige partikler (SDP) er et mål på *graininess* i rekonstituert pulver, og leses av visuelt i forhold til graderte bilder fra A-E. *Sludge* er mengden materiale som er samlet opp i en sil etter rekonstituering og analyse av prøven.

Fordi flere forfattere beskriver WF som en løselighetsdefekt er det relevant også å vurdere metode IDF 129:2005(E), *Dried milk and milk products- Determination of insolubility index*, (IDF, 2005a). Ved bruk av denne metoden måles uoppløselighetsindeks i melkepulver ved å rekonstituere melkepulver i vann, sentrifugere prøven og avlese volumet av uoppløst sediment i ml på sentrifugerøret. Temperaturen på vannet som benyttes til rekonstituering, 24 °C eller 50 °C, skal oppgis sammen med prøveresultatet ettersom dette vil ha stor innvirkning på pulverets oppløselighet og dermed på resultatet.

Litman & Ashworth (1957); Oldfield et al. (2000); Samuels et al. (1959); Waite & White (1949) har alle gjort analyser av topp- og bunnlag i løsningen etter rekonstituering. Det ble påvist at det var forskjell mellom innholdet i topplag og bunnlag. Forskjellene behandles nærmere i kapittel 3.12.

Metodene *Insolubility index* (IDF, 2005a) og *White flecks number* (IDF, 2009) skiller ikke mellom topp- og bunnlag i løsningen.

## **2.1. Erfaringer med hensyn til *White Flecks* og agglomereringsprosesser**

I dette avsnittet oppsummeres de erfaringene som Anhydro hadde i forhold til hvilke typer agglomereringsprosesser som danner WF.

Årsakene til fenomenet WF er uklar, men det antas at WF består av fett og proteiner. Anhydro har gjort noen erfaringer med når WF oppstår, og i hvilken grad. Det er ikke oppgitt analyseverdier for mengden eller sammensetningen av WF. Erfaringer tilsier at fetere pulver inneholder mer WF enn magre pulvertyper.

WF oppstår vanligvis i forbindelse med agglomererte produkter, men ikke alle agglomereringsprosesser fremkaller WF.

- Spraytørking med dyseforstøving og agglomerering med fines retur til forstøveren medfører nesten alltid WF. Spraytørking med sentrifugalforstøving og fines retur til forstøveren medfører dannelse av mindre mengder WF enn ved dyseforstøving. Når man agglomererer pulver ved å sende fines til dyseforstøveren tilsettes fines som en tørr fraksjon rundt en eller to av dysestokkene i toppen av tørkekammeret. Dette betyr at 20-30 % av dysene i toppen av tørkekammeret har fines retur. Sammenliknet med sentrifugalforstøving vil bare 10-15 % av området med forstøvet konsentrat dekkes av fines som er returnert til forstøveren.

Finespartikkelen vil treffe en konsentratdråpe som er delvis tørket, og klistre seg til denne. Når dråpen tørkes videre, vil fuktigheten på overflaten tørke ut først, og det dannes et skinn eller skall rundt partikkelen. Dette tar normalt mindre enn 0,5 sekund. Deretter vil den resterende fuktigheten i den nydannede partikkelen diffundere fra innsiden av partikkelen til overflaten. Avhengig av tørketemperaturen vil dette ta fra noen sekunder opp til minutter. Finespartiklene har en temperatur på omlag 40-60 °C ved retur til forstøversonen avhengig av mengde, pulvertemperatur i syklonene og temperaturen på transportluften. Finespartiklene passerer varm tørkeluft på 160-200 °C før de kolliderer med de forstøvede konsentratdråpene. Når finespartiklene fester seg til

konsentratdråpene, vil temperaturen gradvis avta til 90-100 °C på grunn av fordampingen av vann fra konsentratdråpen, dette tilsvarer ut-temperaturen i tørkekammeret. Normalt vil partiklene ha en kjernetemperatur som er 15 °C lavere enn ut-temperaturen, tilsvarende 75-85 °C.

- Spraytørking med dyseforstøving, men uten retur av fines til forstøveren og tvunget primær agglomerering medfører liten dannelse av WF. Tvunget primær agglomerering vil bare finne sted i tørker med to eller flere dyseforstøvere. I prinsippet treffer mer eller mindre tørkede partikler hverandre og danner agglomerater. Alle partiklene tar del i prosessen, men bare de som har nok fuktighet igjen på overflaten, til å klistre seg sammen, vil danne agglomerater. Lufttemperatur i kammeret er den samme både for pulveret og fines ved agglomereringen, tilnærmet lik ut-temperaturen på 90-100 °C. Pulverets kjernetemperatur vil også her være omtrent 15 °C lavere enn ut-temperaturen.
- *Rewet* agglomerering medfører ingen dannelse av WF. Pulver- og lufttemperatur er lav, 45-55 °C. Fines blandes godt inn i pulveret før agglomereringen, og de fleste partiklene tar del i prosessen. Ved *Rewet* agglomerering sprayeres finforstøvet vann med temperatur på 60-65 °C, over partiklene for å få dem til å klistre seg til hverandre. *Rewet* agglomerering krever høy grad av turbulens og rask forflytning av partiklene i *rewetting* sonen. Agglomeratene ettertørkes, og pulveret oppnår da temperatur på 55-65°C.
- Ved spraytørking med en dyse eller ved sentrifugalforstøving, uten retur av fines til forstøveren, og der partiklene kolliderer tilfeldig ved spontan primær agglomerering vil det ikke dannes WF.

Anhydro testet i januar 2007 en ny luftfordeler ved produksjon av morsmelkerstatning ved anlegget i Brumunddal. Hensikten var å unngå dannelse av WF. Resultatet av testen er behandlet i Utviklingsrapport Nr. U-461 fra Anhydro (2007b).

Det ble vist at det ikke ble dannet mindre WF da man benyttet den nyutviklede luftfordeleren. Det ble heller ikke observert forskjell i funksjonelle egenskaper for pulveret i forhold til om pulveret ble produserte med eller uten senterdyse. I forsøket der senterdyse ble benyttet hadde luftfordeleren tvunget senterdysa ned slik at konsentrat sprayet fra de tre ytre dysene kom i kontakt med senterdysa. Denne tekniske feilen ved forsøket kunne medføre økt andel brente partikler. Det ble likevel ikke påvist økt andel brente partikler.

Dersom det skal gjennomføres nye forsøk, må senterdysa sikres for å unngå at den tvinges ned. Da den nye luftfordeleren ble benyttet, ble det observert en jevnere fordeling av partiklene i kammeret ved retur av fines. Ved å fjerne senterdysa ble dette ytterligere forbedret. Det er derfor mulig å anta at dersom man gjennomfører et nytt forsøk og sikrer senterdysa, vil fines i større grad treffer konsentratdråpene fra senterdysa og dermed også treffe konsentratdråpene raskere enn det som var tilfelle da senterdysa forskjøv seg. Dette vil kunne medføre at fines raskere avkjøles ettersom det frigis energi fra konsentratdråpene i tørkeprosessen. Derved vil temperaturen bli senket.

Tid- og temperaturkombinasjonen ved dannelse av uløselig materiale er av flere nevnt å ha betydning (Baldwin, 2010; Kudo, Hols & Mil, 1990; De Ruyck, 1991; Walstra et al., 2006).

## **2.2. Problemstilling**

De ulike begrepene som er brukt om fenomenet WF i melkepulver er mange. Det synes å være enighet om at fenomenet er uoppløselige eller

sakte oppløselige partikler, og en oppløselighetsdefekt hvor partiklene er synlig etter rekonstituering av pulver i vann. WF kan oppfattes som et visuelt kvalitetsproblem som også kan måles ved hjelp av ulike analysemetoder. Valg av analysemetode vil kunne gi forskjellige resultater slik tabell 2.1 illustrerer.

### **To hovedpunkter vil bli studert nærmere i litteraturstudiet:**

- Hva består WF av?
- Hvilke årsaker og faktorer påvirker dannelsen av WF i melkepulver?

Ved gjennomgang av relevant litteratur ble det ikke funnet tidligere litteraturstudier som direkte omhandlet WF. Dette med unntak av De Ruyck, 1991. Det har vært vektlagt gjennomgang av litteratur som er vurdert å ha sammenheng med at WF er langsomt oppløselige partikler i melkepulver, fortrinnsvis i topplaget etter rekonstituering. Dette med bakgrunn i ønsket om å oppnå forståelse av hva WF består av og hvilke faktorer som kan være årsak til dannelse av WF.

I følge Anhydro er agglomerering en årsak til dannelse av WF. Forsøket i tilknytning til avhandlingen er gjennomført for å finne sammenheng mellom agglomerering av pulver og dannelse av WF. Det var også ønskelig å finne ut hva WF bestod av.

### 3. Litteratur

I dette kapittelet vil melkens proteiner, melkefettkula, tørking av melk og agglomerering av melkepulver beskrives. Det vil også gis en gjennomgang av definisjoner av uttrykk som er benyttet.

#### 3.1. Definisjoner

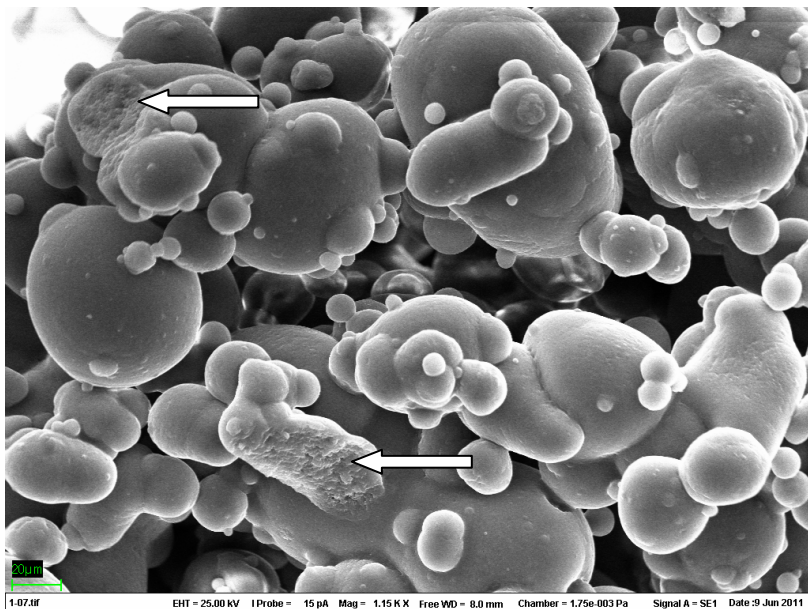
- Rekonstituert melk er det melkeproduktet man oppnår ved å blande kun vann i skummetmelk- eller helmelkpulver. Løsningen skal tilsvare melk før tørking (Walstra et al., 2006).
- Rekombinert melk er melkeprodukt hvor det tilsettes vann til skummetmelkpulver og hvor det deretter blir tilsatt melkefett for å oppnå ønsket fettinnhold før videre prosessering (Walstra et al., 2006).
- Forvarming kan bety alt fra svært mild til intens varmebehandling. Oftest betyr dette bruk av temperaturer mellom lavpasteurisering og sterilisering, 63-145 °C, avhengig av tid- og temperaturkombinasjon (Walstra et al., 2006).
- Fines er små partikler som skilles ut i syklonene eller fra *fluidbed* ved hjelp av avgangsluften fra prosessen. Fines transporteres tilbake til pulverstrømmen i forstøversonen for å inngå i agglomereringsprosessene (Písecký, 1997). Anhydro definerer fines som partikler < 91 µm (Andersen, 2011).

#### 3.2. Agglomereringsprosesser

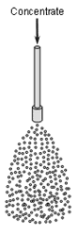
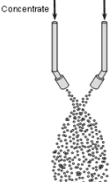
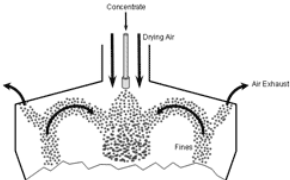
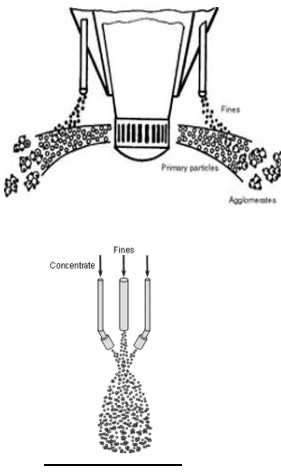
Figur 3.2 viser ved hjelp av bilder og tekst ulike agglomereringsprosesser. Agglomerering av melkepulver er dannelse av porøse klustere sammensatt av enkeltpartikler. Det er ønskelig å agglomerere pulveret for å oppnå større volum og et mer luftig produkt med lavere bulk tetthet og mindre støving. Agglomerert melkepulver vil ha bedre dispergerbarhet og

opløselighet og opptre mer *instant* enn uagglomerert melkepulver. Det oppnås agglomerering av pulveret ved at våte og tørre partikler kolliderer (Písecký, 1997).

Figur 3.1 viser et bilde av agglomerater der små partikler (fines) har klistret seg til større partikler. Agglomerater er skjøre, de hvite pilene viser bruddflater som har oppstått etter mekanisk behandling av pulveret. Mange slike bruddflater gjør at løselighet, dispergerbarhet og fuktbarhet avtar.



Figur 3.1. *Scanning Electron Microscopy* (SEM) bilde av agglomerater. De hvite pilene viser bruddflater som har oppstått etter mekanisk behandling av pulveret. Foto: E. Ørmen, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.

Type agglomerering	Definisjon	Eksempel
<p><b>Spontan primær</b></p> 	<p>Tilfeldig upåvirket kollisjon av primære partikler ved spraytørrking.</p>	<p>Oppstår ved alle typer forstøverinnretninger</p>
<p><b>Tvunget primær</b></p> 	<p>Planlagt kollisjon mellom primære spraytørkede partikler fra andre forstøverinnretninger</p>	<p>Kollisjon av partikler fra ulike dyser.</p>
<p><b>Spontan sekundær</b></p> 	<p>Tilfeldig upåvirket kollisjon mellom primære spraytørkede partikler og fines.</p>	<p>Flertrinnsstørker eller integrerte filtertørker.</p>
<p><b>Tvunget sekundær</b></p> 	<p>Planlagt kollisjon mellom primære partikler og fines returnert til forstøversonen.</p>	<p>Normal tørke med retur av fines til sone med dyseforstøver eller sentrifugalforstøving.</p>
<p><b>Rewet</b></p>	<p>Fukting av partiklenes overflate ved hjelp av fuktig luft (overflateagglomerering), steam forstøvet (dråpeagglomerering) vann som inneholder tørrstoff, sukker eller andre løslighetsfremmende komponenter.</p>	<p>Fukting av partikler i ekstern <i>fluidbed</i> (EFB) eller tørkekammer. Produktet trenger ettertørrking.</p>

Figur 3.2. Agglomereringsprosesser ved spraytørrking (Westergaard, 2004).



### 3.3. Kasein i melk

Walstra et al. (2006) påpeker at kaseinets egenskaper skiller seg fra andre proteiner på flere måter. Det er hydrofobt og er ladet, ladningen gjør at kasein holder seg oppløst i en løsning. Kaseinenes struktur i løsninger er delvis utfoldet. Den høye ladningen til kasein skyldes delvis fosfatgrupper som ved normal pH i melk er tilnærmet ioniserte. Gruppene binder divalente ioner slik som  $\text{Ca}^{2+}$  spesielt ved høy pH. På grunn av mange hydrofobe grupper er kasein lett i stand til å danne hydrofobe bindinger.

Kasein har stor evne til å reagere både med seg selv og med andre proteiner og danne kaseinmiceller. Kasein er nesten ikke i stand til å denaturere ved påvirkning av varme på grunn av lite tertiær og sekundærstruktur. Varmebehandling ved temperatur lavere enn 100 °C vil ikke denaturere kasein og derved gjøre det uløselig (Walstra et al., 2006). Kasein kan også utsettes for trykk opp mot 100 Mpa uten vesentlige endringer av egenskapene (Dalglish, 2011).

Primærstrukturen til melkens kasein består av fire kaseiner med ulike peptidkjeder,  $\alpha_{s1}$ ,  $\alpha_{s2}$ ,  $\beta$  og  $\kappa$ .  $\gamma$ -kasein er degraderingsprodukter av  $\beta$ -kasein.  $\kappa$ -kasein er ikke sensitiv for  $\text{Ca}^{2+}$ , mens  $\alpha$ -kasein er sensitiv for  $\text{Ca}^{2+}$ .  $\beta$ -kasein er det mest hydrofobe kaseinet. I melk vil deler av  $\beta$ -kasein løse seg ved lav temperatur (5 °C) og medføre at melken blir mer viskøs. Reaksjonen er reversibel, men reverseringen kan ta opp til flere timer. Tap av  $\beta$ -kasein fra kaseinmicella omtales gjerne som lekkasje fra micella. Spraytørket melk har liten andel denaturert kasein, men andelen øker ved høyere varmebehandling av konsentratet eller ved høy tid- og temperaturkombinasjon i tørkekammeret (Hall & Hedrick, 1971).

### 3.4. Kaseinmiceller i melk

Kasein opptrer som miceller i melk. I stor grad er det kaseinmicellene som bestemmer hvor fysisk stabil melken er ved varmebehandling, konsentrering og lagring. Ved inndamping bestemmes de rheologiske egenskapene av kaseinmicellene. Kaseinmicellene er negativt ladet og inneholder mer vann enn tørrstoff, de består av over 30 molekyler eller submiceller hvor  $\kappa$ -kasein bidrar sterkt til dannelsen (Walstra et al., 2006). I løsninger vil den hydrofile halen i  $\kappa$ -kasein stabilisere overflaten av micellene (Baldwin, 2010).

Hvorvidt submiceller eksisterer er omdiskutert, og blant annet Dalglish (2011) beskriver kaseinmicellestrukturen som partikler sammensatt av opp mot 20 000 proteinmolekyler. Dette er et resultat av aggregater av  $\alpha_s$ - og  $\beta$ -kaseinfraksjoner med kalsiumfosfat og  $\kappa$ -kasein som stabiliserende faktor på overflaten. Dalglish (2011) angir at det er 3-4 gram vann for hvert gram protein i kaseinpartiklene.

Micellestørrelsen og antallet miceller i melk kan variere mellom to forskjellige kyr, for samme ku mellom to melkinger og mellom ulike batcher melk (Walstra et al., 2006). Micellestørrelsen kan variere fra 25 til 200 nm i diameter (Carić, 1994).

Dersom kaseinmiceller utsettes for høy temperatur lister Walstra et al. (2006) følgende punkter av betydning for micellen:

- Micellene krymper litt og andelen kolloidalt fosfat øker.
- Ved temperatur over 70 °C blir kaseinmolekylene mer fleksible.
- Ved temperaturer over 100 °C oppløses deler av  $\kappa$ -kaseinet. Dette avhenger av pH. Ved pH lavere enn 6,2 skjer ingen endring, men micellene opptrer tilnærmet totalt oppløst ved pH 7,2.
- Når pH avtar fra 6,5 mister kaseinet sin kolloidale dispergerbarhet og stabilitet. Ved pH 5,3 begynner kaseinet å felle ut (syrefelling) (Carić, 1994).

- Serumproteiner denaturerer ved kraftig varmebehandling, og reagerer da med kaseinmicellene. De bindes til micelleoverflaten. Eksempelvis binder  $\beta$ -laktoglobulin seg til  $\kappa$ -kasein. De fleste av disse bindingsreaksjonene er irreversible ved nedkjøling.

Kaseinmiceller reagerer med olje - vann og luft - vann overflater, for eksempel ved homogenisering og skumdannelse. Ved innpisking av luft i melk adsorberer kasein til luftboblene og forblir synlig som en membran av miceller også etter at luftboblene har forsvunnet, lik en ballong som blir tom for luft. Denne membranen er svært stabil, noe som medfører at micellene holder seg aggregerte (Walstra & Jenness, 1984).

### **3.5. Serumproteiner i melk**

I følge Walstra et al. (2006) er serumproteiner til stede i oppløst form i melk. Alle serumproteiner er globulære med unntak av proteose pepton. Serumproteinene er varmesensitive og er hydrofobe. Ved denaturering fester de seg til kaseinmiceller og blir fordelt på micellenes overflate.

$\alpha$ -laktalbumin er et lite, kompakt foldet molekyl. Det har et lite ikke-eksponert sted for binding av kalsium. Kalsium er sterkt bundet og bidrar til å stabilisere proteinet. Ved å fjerne kalsium eller senke pH til 4 vil  $\text{Ca}^{2+}$  løsne og proteinet blir delvis utfoldet.

$\beta$ -laktoglobulin utgjør hovedandelen av serumproteiner. Dets egenskaper dominerer egenskapene til myseproteiner, spesielt reaksjoner ved varmebehandling. Løseligheten avhenger av pH, men de utfelles ikke ved lav pH slik som kasein.  $\beta$ -laktoglobulin opptrer i tre genetiske varianter A, B og C.

(Blod) serumalbumin er en liten bestanddel av serumproteinene og kommer inn i melken via lekkasje fra blod serum.

Immunoglobuliner (Ig) dannes i ulike alveoler i juret, og er til stede i blod. Ig er store molekyler, og deler av molekylet er spesielt utformet for å nøytralisere antigen. Ig deles i tre grupper G, A og M. Hovedfunksjonen til Ig er å sørge for nok immunstoffer til den nyfødte kalven, derfor inneholder kolostrum mer Ig enn melk fra et senere stadium i kuas laktasjonsperiode. IgM inneholder agglutinin som kan opptre som inhibitor for enkelte bakterietyper for eksempel Gram-positive bakterier (*Lactococcus lactis*). Agglutinin inaktiveres både ved varmebehandling og homogenisering.

Proteose peptoner anses ikke å være varme sensitiv. De vil ikke felle ut ved pH 4,6. Tre ulike degraderingsprodukter av  $\beta$ -kasein står for denne fraksjonen av proteose peptoner. Ved normal pH vil hovedandelen være tilstede bundet i kaseinmicellene.

Laktoferrin er et enzym som inhiberer noen bakterietyper, for eksempel *Bacillus subtilis*. Dette skyldes at laktoferrin fjerner jernioner fra serumet.

Oldfield, Taylor & Singh (2005) gjennomførte en studie for å finne i hvilken grad forvarming av melk påvirket myseproteinene ved produksjon av skummetmelkpulver. Resultatet viste at ved å øke forvarming av melk fra 70 °C til 120 °C var det stor økning i denatureringsgrad for  $\beta$ -laktoglobulin A og B,  $\alpha$ -laktalbumin, serumalbumin og immunoglobulin G. Ved forvarming til 120 °C i 52 sekunder var mer enn 90 % av  $\beta$ -laktoglobulin og serumalbumin denaturert. Varierende temperatur på forvarming av konsentrat (65–74 °C) og inn- og ut-temperatur (200/101 °C–160/89 °C) på tørkeluften viste seg å ha minimal effekt på denaturering av myseproteiner. Til tross for at 90 % av  $\beta$ -laktoglobulin og serumalbumin ble denaturert etter forvarming, ved 120 °C i 52 s, var det bare 50 %  $\beta$ -laktoglobulin og 75 % blod serumalbumin som bandt seg til kaseinmicellene.

Corredig & Dalgligh (1999) gjennomførte en undersøkelse av hvordan myseproteiner reagerer med kaseinmiceller ved varmebehandling av melk. De fant at andelen myseprotein som reagerer med kaseinmicellene øker ettersom tid- og temperaturkombinasjon øker. Det oppstod flere protein-protein forbindelser for temperaturer mellom 75 °C og 90 °C i takt med at holdetiden økte.

### **3.6. Fettkuler i melk**

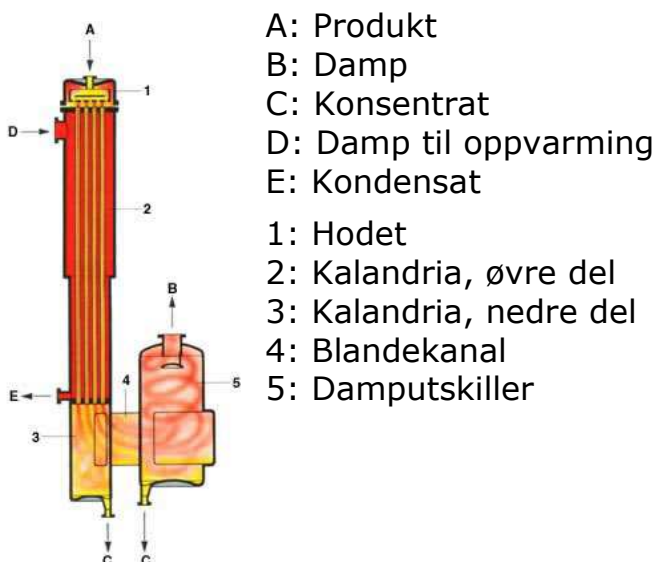
Nesten alt fett i melk er til stede som små fettkuler med størrelse på 0,1–15,0 µm. Melk er en olje i vann emulsjon og dette har konsekvenser for egenskapene. Noen fysiske egenskaper slik som farge og viskositet påvirkes av hvordan fettene er dispergert i melken. Ingen emulsjoner er absolutt stabile, og fysiske eller kjemiske reaksjoner i fettene må starte i hver enkelt fettkule. Reaksjoner mellom fettkuler og plasma må oppstå på tvers av de ulike fasene i melken. Fettkulenes sammensetning varierer mellom melk fra forskjellige kuer (Walstra & Jenness, 1984). Fettkulene er dekket av en membran som hindrer dem i å smelte sammen med hverandre. Sammensetningen til denne membranen er ulik sammensetningen i melk og plasma; mer lik en cellemembran (Walstra et al., 2006).

Fettkulemembranens sammensetning beskrives av Walstra et al. (2006) i hovedsak å bestå av fosfolipider og cerebrosider med mye umettede fettsyrer. Proteinene i membranen består av minst 10 ulike proteiner samt flere mindre komponenter av proteiner. I hovedsak er dette glykoproteiner og inkluderer blant annet *butyrophilin* som er spesifikt for melkefettkuler. En annen komponent er *proteose pepton* som også finnes i melkeplasma. Flere av membranproteinene er enzymer slik som alkalisk fosfatase og *xanthine oxidase*. Fettkulene er negativt ladet, noe som i hovedsak skyldes forekomsten av fosfolipider i membranen. Fettkulemembranen har en tykkelse på 10-20 nm.

### 3.7. Inndamping av melk

Konsentrering av melk ved lav temperatur under vakuum baserer seg på at kokepunktet for en væske senkes når den utsettes for trykk lavere enn det atmosfæriske trykket. I inndamperen utsettes melken for negativt trykk (vakuum), melken koker og vannet fordamper. Maksimum koketemperatur er cirka 70 °C ved normal drift av en vakuuminndamper (Knipschildt & Andersen, 1994).

Figur 3.3 viser forenklet prinsippet for, en av mange typer, fallstrømsinndampere. Melken pumpes inn på toppen av inndamperen og fordeles over en plate med hull. Konsentratet renner videre i en tynn film som dekker innsiden av rørene inne i inndamperen. Dette foregår i øverste del av inndamperen. Melken renner som en tynn film på innsiden av rørene mens utsiden av rørene varmes opp av damp. Vannet som fordamper fra melken skilles ut i damputskilleren, og melkekonsentratet renner ut i bunnen av inndamperen.



Figur 3.3. Fallstrømsinndamper til konsentrering av melk før spraytørrking ([http://www.niroinc.com/evaporators\\_crystallizers/falling\\_film\\_evaporators.asp](http://www.niroinc.com/evaporators_crystallizers/falling_film_evaporators.asp)).

### **3.8. Tørking av melkepulver**

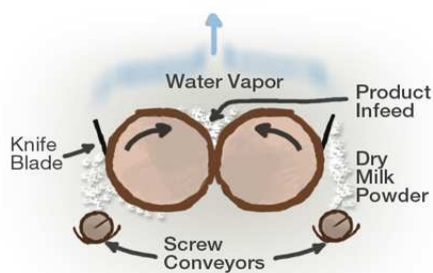
Det finnes mange ulike metoder å tørke melk på, de mest kjente er valsetørking og spraytørking. Spraytørking foregår enten ved hjelp av sentrifugalforstøving eller dyseforstøving. Carić & Kalab (1987) beskriver valsetørking med eller uten vakuum, spraytørking av skum, venturi spraytørke, to-steps tørking, tre-steps tørking med eller uten agglomerering av pulveret og frysetørking som egnede metoder for tørking av melkepulver.

I tillegg vil det være nødvendig med tilpasninger ved valg av utstyr i forhold til de forskjellige produktene som skal produseres. Dersom for eksempel pulveret inneholder mye fett eller proteiner, vil man måtte velge annet utstyr enn for tørking av standard melkepulver.

Ved TINE Meieriet Brumunddal benyttes spraytørking med dyseforstøving og retur av fines. Fines blåses til toppen av tørkekammeret ved produksjon av melkepulver, og føres inn i tørkekammeret gjennom et rør rundt senterdysa.

#### **3.8.1. Valsetørking**

Valsetørking av melk baserer seg på at melkekonsentrat tørker på overflaten av en varm valse for deretter å bli skrapet av. Figur 3.4 viser en skisse av prinsippet ved valsetørking av melkepulver. Etter tørking på valsene blir pulverflakene malt til pulver i en mølle. Partikkelstørrelsen bestemmes av mølla. Partikkelstrukturen blir irregulær med skarpe kanter. Partiklene fremstår som kompakte med svært lite innesluttet luft og pulveret vil ha høy bulk tetthet (Carić & Kalab, 1987).



Figur 3.4. Prinsippet ved ei valsetørke. Konsentratet tørkes på overflaten av valsene, og skrapes av og males ned til ønsket partikkelsørrelse i en mølle ([http://www.verndaleproducts.com/images\\_lrg/lrg\\_what\\_is\\_it.htm](http://www.verndaleproducts.com/images_lrg/lrg_what_is_it.htm)).

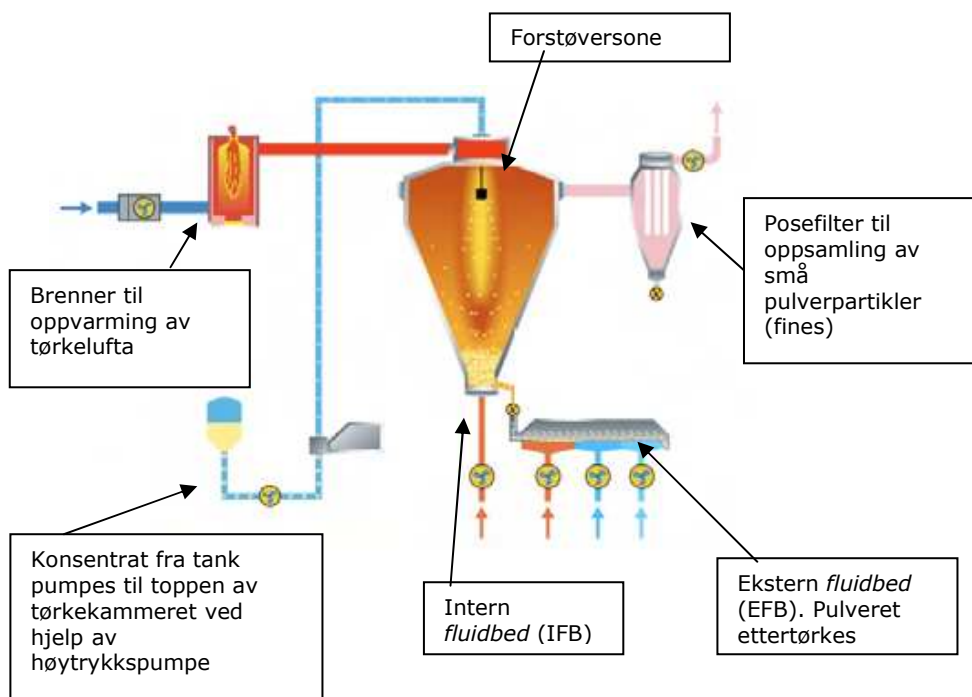
### 3.8.2. Spraytørking

Ved spraytørking av melk forstøves melkekonsentrat til små dråper ved hjelp av sentrifugal- eller dyseforstøving. Melkekonsentratet sprayeres inn i tørkekammeret hvor varm luft tørker dråpene til pulverpartikler. Partiklene blir i hovedsak sirkulære med størrelse på 10-250  $\mu\text{m}$ , de inneholder innesluttet luft og har lavere bulk tetthet enn valsetørket pulver (Carić, 1994).

I en flertrinnstørke ettertørkes melkepulveret i intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB). IFB er integrert i bunnen av tørkekammeret og EFB er koblet som et prosesstrinn etter tørkekammeret. Ettertørking av pulveret foregår ved at luft, med gradvis avtagende temperatur, blåses opp gjennom en perforert duk som ligger i bunnen av *fluidbed*.

Melkepulveret fluidiseres og oppfører seg som en flytende væske ved transport gjennom EFB. Melkepulver er "dødt" pulver som er vanskelig å fluidisere, derfor anvendes det en type *fluidbed* som vibrerer. Figur 3.5 viser en flertrinns spraytørke med IFB og EFB. I EFB separeres fines fra pulverstrømmen sammen med avgangsluft som suges ut over sykloner eller posefilter. Fines kan da tilbakeføres til forstøversonen i toppen av tørkekammeret for å inngå ved agglomemerering av pulveret (Písecký, 1997).





Figur 3.5. Flerttrinns spraytørke med intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB) ([http://www.Anhydro.com/media\(265,1033\)/Anhydro\\_Solutions\\_for\\_the\\_Dairy\\_Industry.pdf](http://www.Anhydro.com/media(265,1033)/Anhydro_Solutions_for_the_Dairy_Industry.pdf)).

Figur 3.6 viser et forstøverhjul til fordeling av melkekonsentrat ved sentrifugalforstøving i spraytørker. Konsentratet slynges ut i tørkekammeret, og mengden konsentrat bestemmes ved at hastigheten på hjulet justeres.



Figur 3.6. Forstøverhjul til bruk ved sentrifugalforstøving av melkekonsentrat ([http://www.niro.com/niro/cmsresources.nsf/filenames/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg/\\$file/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg](http://www.niro.com/niro/cmsresources.nsf/filenames/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg/$file/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg)).

Figur 3.7 viser ei dyse til forstøving av melkekonsentrat. Konsentratet sprayes inn i tørkekammeret. Trykk i dysene og størrelsen på virvelkammer og hullplate i dysene avgjør spredning og mengde av konsentratet i tørkekammeret.



Figur 3.7. Bildet viser ei dyse til forstøving av konsentrat ved spraytørking av melkepulver. Foto: B. Pettersen, 2011.

### **3.9. Råmelkskvalitet**

Hovedkomponentene i melk er karbohydrater (oppløst laktose), fett (kolloidal emulsjon), mineraler (i løsning og i kaseinmicellene), myseproteiner (20 % av proteinene) og kasein (80 % av proteinene) (Baldwin, 2010).

Frisk melk varierer i sammensetning, struktur og egenskaper. Selv melk fra samme ku kan variere, for eksempel med stadium i laktasjonen og fôringen. Fettkulene varierer i størrelse og sammensetning, og det samme vil gjelde for kaseinmiceller. Naturlige variasjoner som skyldes genetiske forhold, tidspunkt i laktasjonen, kuas helsetilstand eller fôring påvirker sammensetningen av melk. Til tross for dette varierer kvaliteten på samlemelka som leveres til meieriet lite ettersom den er en blanding av melk fra et stort antall kyr og fra mange besetninger fra flere steder.

Andre årsaker til variasjon i melkekvaliteten kan være reinfeksjon med bakterier under og etter melking, andre fremmedstoffer som for eksempel vaskemidler, temperaturvariasjoner og lagringsbetingelser (Walstra et al., 2006).

Titrerbar syre og pH er indikasjon på råmelkskvaliteten. Jo høyere andel titrerbar syre, og jo lavere pH, jo dårligere er kvaliteten på melken (McKenna et al., 1999). Når titrerbar syre i melk er over 0,15 %, kan løseligheten på melkepulveret laget av denne melken bli dårligere. pH vil avta når mengden titrerbar syre øker (Carić, 1994).

### **3.9.1. Flecks i melk**

Pearce, Pearson & Manson (1978) undersøkte *flecks* i melk. *Flecks* i melk er synlige som små hvite partikler på innsiden av glass og beholdere. *Flecks* kan man finne i melk som er nymelket, og det kan derfor utelukkes at dette forårsakes av bakterier. Forekomsten av *flecks* i melk har heller ikke sammenheng med celletall. Pearce et al. (1978) fant i sine undersøkelser at det er en antydning til mer *flecks* i samlemelk enn i melk fra enkeltdyr. Mulige årsaker nevnes å være omrøring, pumping, oppvarming og avkjøling av melk i forbindelse med gårdstankene og videre ved transport av melken til meieri og innpumping, kjøling og lagring på silotanker på meieriet. Analyser viste at *flecks* i melk bestod av aggregater sammensatt av proteiner fra kaseinmiceller med unntak av  $\kappa$ -kasein.  $\kappa$ -kasein har en stabiliserende rolle for kaseinmicellene. Dette kan tyde på at miceller som har mistet sitt  $\kappa$ -kasein vil kunne opptre som *flecks* i melk.

### **3.10. Kaffestabilitet**

Hovedfokuset for denne avhandlingen er WF i melkepulver, men det er likevel relevant å nevne melkepulvers stabilitet i kaffe for ikke å utelate eventuelle sammenhenger mellom kaffestabilitet i melkepulver og stabiliteten i melkepulver som rekonstitueres. Melkepulver blandes inn i

kaffe som i utgangspunktet holder høy temperatur, 80-95 °C, og der pH er lav. pH i kaffe ved 1 % løsnings er typisk 4,9 (Písecký, 1997).

Kaffestabiliteten påvirkes av kaffens temperatur og pH, samt vannets hardhet, og er et mål på pulverets evne til å unngå at proteiner blir ustabile og at det oppstår *feathering* i kaffen (U.S. Dairy Export Council, 2005). Walstra et al. (2006) beskriver at *feathering* av fløte i kaffe er forårsaket av koagulering av fettkuler, og at det har paralleller til varmestabiliteten. Ofte er for høyt homogeniseringstrykk en av årsakene til *feathering* i kaffe. I tillegg vil både temperatur, pH og  $\text{Ca}^{2+}$ -aktivitet i kaffen påvirke grad av *feathering*.

I forbindelse med kaffetest beskriver Písecký (1997) det oppsamlede uløselige materialet som *floaters*. Disse er vanligvis relativt få og store partiklene som forblir på overflaten av løsningen. *Flakes* er dispergerede partikler som opptrer i hele løsningen og også som sediment (bunnfall). *Floaters* vil man selvsagt unngå ettersom de er visuelle, flyter på toppen av kaffen og kan observeres umiddelbart av forbrukeren. Waite & White (1949) brukte en tilsvarende 3-delt inndeling i topp-, midt- og bunnlag (sediment) ved rekonstituering og analyse av melkepulver.

McKenna et al. (1999) viste ved konfokal mikroskopi at uløselig materiale, ved analyse av melkepulversediment fra kaffe og varmt vann, bestod av en sammenhengende matriks med liten forekomst av intakte individuelle pulverpartikler. Hot sludge besto av et relativt stort antall små partikler innimellom noen store partikler, mens sakte oppløselige partikler i kaldt vann så ut som intakte melkepulverpartikler.

McKinnon, Jackson & Fitzpatrick (2000) undersøkte også kaffestabiliteten for helmelkpulver. De fant ved bruk av elektronmikroskopi at melkepulversediment fra kaffe i all hovedsak bestod av hele kaseinmiceller knyttet til overflaten av fettpartikler og separate

kaseinmiceller. Fordelingen av partiklene viste at det oftere og raskere ble utfelling av fettkuler som var knyttet til kaseinmiceller enn for de kaseinmicellene som ikke hadde reagert med fettkuler. Mineral og proteinsammensetningen til det utfelte materialet liknet miceller i melk ved normal pH ved romtemperatur, men hadde litt lavere innhold av  $\kappa$ -kasein. Sedimentet inneholdt liten andel myseprotein. Myseproteinet var denaturert og tilstede i komplekser med  $\kappa$ -kasein.

Teehan, Kelly, Devery & O'toole (1997) fant i sin studie en sammenheng mellom høy aktivitet av kalsiumioner og proteinandel på fettkulenes overflate og dårlig kaffestabilitet i helmelkpulver. Oldfield et al. (2000) viste i sine forsøk at høyere tørrstoffkonsentrasjon (43-48 %) for konsentratet og økt temperatur i inndamperens forvarmer (75-120 °C) hadde negativ effekt på kaffestabiliteten. Dette var også tilfelle ved forlenget holdetid (30-120 s) for melken ved forvarming i inndamperen. Homogenisering og dannelse av fettemulsjon hadde mindre innvirkninger på kaffestabiliteten. Helmelkpulver produsert av uhomogenisert konsentrat hadde litt høyere andel fritt fett, men dette innvirket heller ikke på kaffestabiliteten. Tilsetning av lecitin forbedret kaffestabiliteten. Analyser av sediment i kaffe viser høyere innhold av  $\alpha_s$ -kasein enn i det originale pulveret. Den største endringen ble imidlertid funnet for  $\beta$ -laktoglobulin som økte fra 2,1 % til 7,5 % i sedimentet da temperaturen på forvarming av melken i inndamperen ble øket fra 75 °C til 120 °C.

### **3.11. Varmebehandling av melk før inndamping**

McKenna et al. (1999) fant at flere forhold i melk har betydning for hvor godt melkepulver vil løse seg ved rekonstituering. Forskjeller i kaseinsammensetning, kalsiumfosfatkonsentrasjon, micellestørrelse, kalsiumioneaktiviteten, proteinandelen i fettkulene, pH i melka og varmebehandling av melka er alle nevnt som faktorer som påvirker hvor egnet melka er som råstoff for melkepulver.

Det er i følge McKenna et al. (1999) sannsynlig at varmebehandlingen ved produksjon av melkepulver resulterer i denaturering av  $\beta$ -laktoglobulin og at dette proteinets reaksjon eller interaksjon med andre proteiner og fettkulemembranens komponenter kan påvirke løseligheten i melkepulver.

Creamer & Matheson (1980) viste at ved å varmebehandle melk til 110-113 °C ved lavere pH enn normalt for melk, ville mer denaturert myseprotein feste seg til kaseinmicellene enn i motsetning til ved høyere pH. Varmebehandling av melk senker pH, jo høyere temperatur og pH før varmebehandling desto større ble reduksjonen i pH.

Forvarming og inndamping senker pH til omtrent 6,1, noe som er lavere enn pH i normal melk som er ca 6,7 ved romtemperatur (Walstra et al., 2006).

Forvarming av melk før inndamping skal gi pulver med ønskede funksjonelle egenskaper. Den største effekten får man ved at myseproteiner denaturerer og at disse reagerer med kaseinmiceller (Singh, 2007).

Creamer, Gillian, Berry & Matheson (1978) fant i sine forsøk at pH i melken er avgjørende for varmestabiliteten i pulveret. Resultatene viste at i melk med pH 6,80 var micellene etter varmebehandling tilnærmet lik miceller i ubehandlet melk. I melken som var varmebehandlet ved høy pH fant de også en mengde trådliknende partikler i motsetning til i melk varmebehandlet ved lavere pH (6,50) hvor partiklene var irregulære og kompakte.

Singh & Fox (1985) fant tilsvarende at denaturert myseprotein ikke danner komplekser med kaseinmiceller ved oppvarming ved  $\text{pH} > \sim 7$ , og at  $\beta$ -laktoglobulin assosierer og aggregerer lettere med kaseinmicellene dersom pH i melken er lavere før varmebehandling. I en annen studie påviste Singh & Fox (1987) at dannelsen av komplekser mellom  $\beta$ -

laktoglobulin og  $\kappa$ -kasein stabiliserer micellene i pH-området 6,5-6,7. Dette beskytter kaseinmicellene mot varmepåvirket utfelling. Ved pH > 6,9 destabiliserer  $\beta$ -laktoglobulin kaseinmicellene og fremskynder frigivelse av  $\kappa$ -kasein fra micellene.

Martin, Williams & Dunstan (2007) fant at ved varmebehandling av skummetmelk ble myseproteiner denaturert og festet seg deretter til kaseinmicellene, dette medførte større miceller og mer turbid melk. Andelen myseproteiner som festet seg til micellene var relatert til hvor høy varmebehandlingen hadde vært. Allerede denaturerte myseproteiner fortsatte å feste seg til kaseinmicellene under vakuuminndamping og spraytørking. Prosessen med fjerning av vann medfører at kasein og  $\text{Ca}^{2+}$  i serumet i stor grad knyttes til micellene. Ved rekonstituering vil den opprinnelige likevekten mellom kolloidalt  $\text{Ca}^{2+}$  og serum  $\text{Ca}^{2+}$  etableres svært sakte (24 timer), og enda saktere for kasein og myseprotein. Martin et al. (2007) påviste også at likevekt ved rekonstituering ikke var påvirket av skjærkrefter fra omrøring eller av temperatur i området 4-40 °C.

Ye, Singh, Taylor & Anema (2004b) undersøkte hvordan myseproteiner reagerte med fettkulemembranens proteiner ved varmebehandling av helmelk. Resultatene deres indikerer at  $\beta$ -laktoglobulin og  $\alpha$ -laktalbumin reagerer med fettkulemembranen via disulfid bindinger ved varmebehandling av helmelk. Andelen av  $\beta$ -laktoglobulin og  $\alpha$ -laktalbumin som reagerte økte med økende temperatur over 80 °C, og holdt seg deretter tilnærmet konstant. Fettkulemembranens opprinnelige mengde av proteiner, *xanthine oxidase* og *butyrophilin*, var ikke påvirket av varmebehandlingen mens PAS 7 var varmelabil og mengden av PAS 6 i fettkulemembranen hadde en svak nedgang ved varmebehandlingen.

Oldfield et al. (2005) fant i sine undersøkelser av myseproteiner, ved produksjon av skummetmelkpulver, at det ved forvarming av melk (70-120 °C) i stor grad oppstod irreversibel denaturering av  $\beta$ -laktoglobulin A,

$\beta$ -laktoglobulin B og  $\alpha$ -laktalbumin og i mindre grad av Immunoglobulin G og blodserumalbumin. Til sammenlikning fant de liten endring for de samme proteinene under inndamping og spraytørking. Oldfield et al. (2005) viste at mesteparten av myseproteinenes reaksjon med kaseinmiceller oppstår ved forvarming av melk, før inndamping og tørking.

Walstra et al. (2006) har gitt en oversikt over endringer i melk forårsaket av varmebehandling. De mest relevante punktene som kan ha sammenheng med uløselighet i melkepulver er gjengitt nedenfor:

- Andelen av kolloidalt fosfat øker og mengden  $\text{Ca}^{2+}$  i micellene avtar, reaksjonen er reversibel, men tar lang tid ( $\sim 24$  timer).
- Fosforestere, spesielt de fra kasein, hydrolyseres. Fosfolipider deles, og andelen uorganisk fosfat øker.
- pH i melken avtar, og mengden titrerbar syre øker. Etter forvarming og inndamping kan pH i konsentratet ha avtatt til 6,1-6,2.
- De fleste serumproteiner denaturerer og blir uløselige. Dette er avhengig av grad av varmebehandling.
- Deler av serumproteinet, spesielt  $\beta$ -laktoglobulin, bindes kovalent til  $\kappa$ -kasein og til noen proteiner på fettkulemembranen. Varmebehandlingen bestemmer serumproteinet's grad av denaturering, og dermed i hvilken grad det bindes til  $\kappa$ -kasein og fettkulemembranen.
- Kaseinmiceller kan danne aggregater ved temperaturer tilsvarende steriliseringstemperatur, dette kan medføre varmekoagulering.
- Endringer i fettkulemembranen.

### **3.12. White Flecks: Hva består de av?**

Waite & White (1949) undersøkte løselighet for seks ulike helmelkpulvere tørket ved ulike typer prosesser. Etter rekonstituering, men før sentrifugering, delte de inn løsningen i tre lag: topp-, midt- og bunnlag (sedimentet). Rekonstituering ble gjennomført ved 20 og 50 °C. Ved



analyse fant de at i prøver med uløselig materiale var andelen protein i fettlaget og fett i sedimentet direkte relatert til grad av uløselighet. Metoden som velges for analyse av uløselighet er avgjørende for resultatet. Det ble påvist, etter vasking med vann, at sedimentet bestod av denaturert kalsiumkaseinat sammen med kalsium og fosfor i samme mengde som trikalsiumfosfat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Kalsiumkaseinat og det meste av kalsiumfosfatet var trolig til stede som kaseinfosfatkomplekser i sedimentet.

Waite & White (1949) fant at topplaget bestod av en stor andel fett, bunnlaget inneholdt mest proteiner. Ved overoppheting under produksjon eller ved ugunstige lagringsbetingelser, der pulver utsettes for høy fuktighet eller høy lagringstemperatur, vil denaturert protein ikke holde seg flytende etter rekonstituering, men sakte sedimentere. Det er mulig at denaturert protein stiger til overflaten sammen med fettets dersom det er mer fett enn proteiner i de uløselige partiklene. Motsatt kan også fettkuler stenges inne eller fanges av denaturerte proteiner som sedimenterer.

Meyer et al. (2006) beskriver en visuell rekonstitusjonstest (RT) som ofte benyttes som rutineanalyse der instant melkepulver skal blandes med vann. Løsningen bedømmes visuelt og sammenliknes med fotografier. Ved RT analyseres mengden uoppløste partikler i en rekonstituert løsning. Bulk test (BT) sier noe om hvor stor mengde uoppløste partikler en kan finne i bulk løsningen, og *Surface* test (ST) om mengden uoppløste partikler som flyter til overflaten av løsningen. Meyer et al. (2006) beskriver partiklene fra de to testene som to ulike fenomen. *Surface* test viser partikler (*Surface particles* (SP)) formet som klustere av flytende fettaggregater som flyter til overflaten og gir melken inntrykk av å være bedervet. Strukturen på SP finnes ikke i det opprinnelige pulveret. BT avdekker små partikler (*Bulk particles* (BP)) som består av en proteingel med en liten andel krystallisert fett, dispergert i hele løsningen. Strukturen til BP består ikke av partikkelaggregater, men kommer fra ikke-strukturerte proteiner i

det opprinnelige pulveret. Det er uklart hva Meyer et al. (2006) mener med ikke-strukturerte proteiner, men det kan bety proteiner som opptrer hver for seg eller i serumfase ettersom de ikke består av aggregater. Kilden gir ingen opplysninger om proteinet er kasein eller myseproteiner. Tabell 3.8 viser at overflatepartiklene (SP) består av mye fett og mindre proteiner og kalsium enn bulkpartiklene (BP).

Tabell 3.8. Sammensetning av overflatepartikler (SP) og bulkpartikler (BP) (Meyer et al., 2006).

	<b>SP</b>	<b>BP</b>
Fett	87 %	50 %
Protein	7 %	38 %
Laktose	2 %	4 %
Fosfor (P)	0,2 %	0,7 %
Kalsium (Ca)	0,1 %	0,5 %
Tetthet	1,0293 g/m <sup>3</sup>	1,0275 g/cm <sup>3</sup>

Litman & Ashworth (1957) mener at løselighet i helmelkpulver er relatert til fritt fett. Ved lagring ved 29 °C vil løseligheten avta, mens den forblir upåvirket ved cirka 7 °C. Løseligheten til pulver ved høyere lagringstemperaturer er mest sannsynlig forårsaket av kompleksdannelse mellom fritt fett og proteiner. Det er sannsynlig at kompleksdannelsen mellom fett og proteiner kompliseres ytterligere på grunn av kalsium. Ved analyse av sammensetning i skum, etter rekonstituering av melkepulver, fant de at skumfraksjonen inneholdt omtrent dobbelt så mye fett og kalsium som ikke-skum fraksjonen. Litman & Ashworth (1957) beskriver i likhet med Wilster et al. (1946) dannelsen av overflateskum ved rekonstituering av helmelkpulver, og hvordan dette fester seg til overflaten av kteinere. Wilster et al. (1946) beskriver skummet som udispergerte partikler. Litman & Ashworth (1957) mener at skumdannelsen kan forsinkes dersom pulveret lagres nedkjølt, og at skumdannelsen ikke finnes i skummetmelkpulver. Wilster et al. (1946)

antyder at det ved homogenisering (4000 psi) av konsentratet, for å oppnå en finfordeling av fett og spraytørking av små dråper med lik størrelse uten overoppheting av partiklene, produseres et produkt med lite skumdannelse. Forsøkene til Litman & Asworth (1957) ble gjennomført på frisk melk, to-steps homogenisert melk, inndampet til 36 % tørrstoff og spraytørket med forstøverhjul. Skummet som ble analysert var samlet opp ved å løse pulver i vann for deretter å samle opp skummet som festet seg til innsiden av konteineren etter drenering av væsken.

Resultatet viser at det i pulver lagret ved 29 °C var mindre fritt fett enn i det samme pulveret lagret ved 7 °C. Litman & Ashworth (1957) forklarer at dette er mulig fordi en ved 29 °C finner at fett i flytende form blir adsorbent til de indre strukturene i pulverpartikkelen, og at det derfor er umulig å ekstrahere ved analyse av fritt fett. Det legges til at det er vanskelig å vite i hvilken grad denne nedgangen i fritt fett skyldes ekstraksjonen alene ettersom pulveret også adsorberer løsningen. Man kan derfor tro at det er sannsynlig at det under slike omstendigheter dannes komplekser av fritt fett og protein som er stabile i forhold til ekstraksjon. Analyser av skummet viste at det alltid inneholdt en stor andel fett og proteiner sammen med en mindre andel aske og karbohydrater sammenlignet med løsningen for øvrig. Fettet i skummet hadde høyere smeltepunkt, og viste seg også å inneholde mer mettet fett sammenliknet med fett fra ikke-skumfraksjonen i løsningen. Ikke-skumfraksjonen inneholdt mindre kasein og denaturert myseprotein enn skumfraksjonen fra samme pulver. Det er en mulighet for at melkeprotein har blitt ustabilisert ved tørking, og deretter fortsetter å denaturere når pulveret lagres ved 29 °C. Dette ustabile proteinet kan dermed lettere være i stand til å reagere med fritt fett og danne komplekser (Litman & Ashworth, 1957). King (1960) fant tilsvarende at skum fra rekonstituert spraytørket helmelkpulver inneholdt en betraktelig mengde store agglomerater og klumper av pulver. Agglomeratene bestod av konglomerater av kaseinmiceller og små fettkuler som hadde beholdt sin

opprinnelige form, og klumpene i pulveret bestod av fritt fett og proteiner, med luftbobler og tilfeldig spredte fettkuler.

King (1960) antyder i likhet med Litman & Ashworth (1957) at det er en mulighet for at aldring og lang tids lagring kan gjøre kasein ustabil og dermed øke andelen fett-kasein-komplekser. Observasjoner tilsier at andelen uoppløselige partikler i eldre pulver øker. Disse partiklene var små, 10-15  $\mu\text{m}$ , og bestod av tettpakkede kaseinmiceller og fettkuler, de inneholdt ikke luftbobler.

Samuels et al. (1959) gjorde en tilsvarende undersøkelse av skum i helmelkpulver, men separerte i tillegg ut sedimentfraksjonen for å se på forskjellene. De fant at skumfraksjonen inneholdt 50 % mer fett enn sedimentet. Sedimentet bestod av den uløselige andelen ved rekonstituering. I likhet med Litman & Ashworth, (1957) påviste Samuels et al. (1959) at skummet inneholdt mer mettet fett med høyere smeltepunkt enn sedimentfraksjonen. Videre analyser viste at hovedandelen av proteinet i sedimentet bestod av  $\beta$ -laktoglobulin, og at andelen i skumfraksjonen bestod av kasein. Sammenliknet med det tørre pulveret inneholdt skum og sediment høyere andel fett.

### **3.13. Årsaker og faktorer som kan påvirke dannelse av *White flecks***

#### **3.13.1. Mulige årsaker til dannelse av uoppløselige eller sakte oppløselige partikler i melkepulver**

De Ruyck (1991) forsket på hvordan man kunne unngå WF ved produksjon av instant helmelkpulver. Faktorer som kan påvirke dannelse av WF kan i følge De Ruyck (1991) være forvarming ved inndamping, homogenisering av konsentratet, og inn- og ut-temperatur i tørkekammeret.

Písecký (1997) mener at De Ruyck (1991) sitt arbeid er av begrenset verdi fordi pulveret ble produsert ved rewetting av agglomerert pulver fra en ett-steps pilottørke, og at ingen av prøvene egentlig var instant.

Písecký (1997) konkluderer likevel med utgangspunkt i De Ruyck (1991) sitt arbeid i tre punkter:

- 1 *White Flecks Number* (WFN) forble nesten konstant ved alle undersøkte varmebehandlingsbetingelser. WFN forble konstant til tross for at uløselighetsindeksen økte fra 0,05 ml til 3,5-7,2 ml.
- 2 Homogeniseringstrykket hadde negativ effekt på WFN, men arbeidet var utført med trykk som ikke var egnet for instant helmelkpulver (1. steg/2. steg) 50/50 til 150/50 bar.
- 3 De Ruyck (1991) konkluderte med at øket inn-temperatur og/eller ut-temperatur hadde negativ effekt på WF, og at ut-temperaturen var den viktigste. Ved disse testene varierte tørrstoffet i konsentratet slik at det ble vanskelig å bedømme hva som var den dominerende effekten. Písecký (1997) mener at det er sannsynlig at det var temperaturvariasjonene og ikke tørrstoffinnholdet i konsentratet som medførte økningen i WFN.

### **3.13.2. Tørrstoff og homogenisering av melkekonsentrat**

De Vilder & Martens (1974) gjennomførte en studie for å finne ut hvordan konsentrater reagerte på homogenisering i forhold til fysiske egenskaper i pulveret slik som viskositet, uløselighetsindeks og fritt fett. Viskositet ble målt ved hjelp av Brookfield viskosimeter. For måling av viskositet i pulver ble det laget en 50 % løsning mellom pulver og vann.

For ett-steps homogenisering var det størst økning i viskositet sammenliknet med ikke-homogenisert og to-steps homogenisert konsentrat, spesielt ved høyt tørrstoffinnhold. Ikke-homogenisert konsentrat medførte også pulver med høy viskositet. To-steps homogenisering medførte lavere viskositet i pulver noe som også var

tilfelle for ett-stegs homogenisert konsentrat dersom tørrstoffinnholdet i konsentratet var lavere enn 50,3 %.

To-stegs homogenisering av konsentratet medførte lavest uløselighetsindeks i pulveret sammenliknet med ett-stegs homogenisering og uhomogenisert konsentrat. Dette forklares ved at homogeniseringen motvirker dannelse av fett-protein komplekser og sammenklumping av disse ved at de blir bedre finfordelt enn for konsentrater som var uhomogenisert eller som var behandlet ved ett-stegs homogenisering. Homogenisering av konsentrater medførte også lite fritt fett på overflaten av pulverpartiklene (De Vilder & Martens, 1974).

De Vilder, Martens & Naudts (1979) produserte, i et senere forsøk, fem konsentrater med ulikt innhold av tørrstoff. Det ble produsert pulver av uhomogenisert og to-steg homogenisert konsentrat. Resultatet viste at uløselighetsindeksen økte i forhold til økende innhold av tørrstoff i konsentratet, spesielt ved tørrstoff høyere enn 50 %. Mulig årsak til dette kan være at ved tørrstoff i konsentratet over 50 % kan konsentratdråpene bli for store og tunge, og dermed utsettes for ujevn tørking eller lokal overoppheting. Store og tunge dråper kan også føre til avsetninger i kammeret. Dette er i samsvar med utsagn av Walstra et al. (2006).

De Vilder et al. (1979) påvist at uløselighetsindeksen alltid var høyest ved ett-stegs homogenisering, og at dette var mest fremtredende for konsentrat med høyest tørrstoffinnhold. Selv om konsentratet hadde høyere viskositet ved to-stegs homogenisering, skilte det seg ikke fra uhomogenisert konsentrat med hensyn på uløselighetsindeks. Også ved forstøving av konsentratet utsettes konsentratet for homogenisering, slik at fettkulehoper som er til stede, separeres eller løses opp igjen. Dette forårsaker at pulveret får lavere viskositet, uavhengig av forbehandling, i rekonstituert tilstand (De Vilder et al., 1979).

### **3.13.3. Fettkula og proteiner ved inndamping av melk**

Ye et al. (2004a) undersøkte endringer i melkefettkula og fettkuleoverflatens proteiner ved konsentrering av helmelk i en pilotskala flertrinns inndamper. De undersøkte også hvilken effekt varmebehandling av konsentratet hadde på fettkulemembranen og fettkulestørrelsen. I både ikke-forvarmet og forvarmet helmelk (95 °C i 20 sekunder) avtok størrelsen på fettkula mens andelen av det totale proteinet på overflaten av dem økte for hvert steg i inndamperen. Spesielt etter andre og tredje steg i inndamperen økte andelen overflateprotein. I ikke-forvarmede prøver økte andelen kasein på fettkuleoverflata mest, men innholdet av myseproteiner økte relativt lite i fettkuleoverflata. For de forvarmede prøvene økte andelen av både kasein og myseprotein i fettkuleoverflata i hvert steg i inndamperen. De opprinnelige proteinene, som for eksempel xanthine oxidase, butyrophilin, PAS 6, PAS 7, i fettkulemembranen endret seg ikke ved inndamping, men mengden PAS 6 og 7 avtok ved forvarming av konsentratet til 70 °C før inndamping.

Resultatene fra forsøkene indikerer at proteiner fra melken ble adsorbent til fettkulene under inndampingen. Da konsentratet ble oppvarmet til 79 °C, økte andelen overflateprotein på fettkulene betraktelig både for ikke-forvarmet (33,4 → 41,9 mg/g fett) og forvarmet (51,1 → 61,8 mg/g fett) melk. Forvarming av melk til 95 °C i 20 sekunder viste seg å forårsake en dobling i totalt overflateprotein på fettkula. Inndamping førte til en firedobling av andelen overflateprotein sammenliknet med innholdet i forvarmet melk. Dette tilsvarer en sjudobling av overflateprotein på fettkulene sammenliknet med ikke forvarmet standardisert melk.

Ye et al. (2004a) fant videre en indikasjon på at det, etter at de hadde vasket isolert overflatemateriale (krem) med urea og EDTA løsning, bare var  $\kappa$ -kasein i kaseinmicellene som adsorberte direkte til overflaten av fettkulene og derved førte til at micellene orienterte seg på fettkuleoverflaten som intakte miceller. Dette mener de indikerer at

kaseinmicellene ikke endres ved inndamping og at de derfor blir adsorbent til fettkuleoverflaten som intakte miceller. De fant også at andre kaseiner ( $\alpha_{s2}$ -kasein og  $\beta$ -kasein) ikke festet seg til eller adsorberte til overflaten av fettkulene fordi  $\kappa$ -kasein forhindret kontakten mellom fettkuleoverflaten og  $\alpha_{s2}$ -kasein og  $\beta$ -kasein.

Walstra & Jenness (1984) mener at en mulig årsak til økning i overflateprotein på fettkulene i konsentratet kan være at kaseinmicellene øker i størrelse når konsentreringen av melken finner sted.

Hvordan og i hvilken grad myseproteiner reagerer med kaseinmicellene, og involvering av  $\kappa$ -kasein i denne reaksjonen avgjør hvordan kaseinmicellene vil opptre i den videre prosessen. Singh (2007) fant at ved inndamping vil kaseinmicellene øke i størrelse fordi det dannes aggregater med andre miceller og fordi de reagerer med myseproteiner.

Ved øking av tørrstoffinnholdet ved inndamping er det sannsynlig at micellestrukturen brytes ned fra intakte miceller til mer oppsvullete diffuse miceller og små fragmenter med micellestruktur. Disse endringene i kaseinmicellene kan gjøre dem disponible for videre protein-proteinreaksjoner ved spraytørking og dermed gi endringer i pulverets funksjonelle egenskaper (Singh, 2007).

Fettkuler med adsorbente kaseinmiceller kan oppføre seg som store kaseinmiceller og reagere med myseproteiner og andre kaseinmiceller ved videre prosessering, spesielt ved spraytørking. Dette vil igjen kunne påvirke funksjonelle egenskaper som løselighet ved rekonstituering av melkepulveret (Ye et al., 2004a). Både Singh (2007), Singh, Sharma, Taylor & Creamer (1996) og Ye et al. (2004a) nevner at tilstedeværelsen av  $\kappa$ -kasein var viktig for reaksjonen mellom denaturert  $\beta$ -laktoglobulin og fettkuler ved varmebehandling.



Når intakte kaseinmiceller og micellefragmenter adsorberes til fettkulene, vil disse opptre som store miceller. Som normalt for miceller vil det være  $\kappa$ -kasein i de adsorberte kaseinmicellene som er den stabiliserende faktoren (Singh et al., 1996).

#### **3.13.4. Inn- og ut-temperatur i tørkekammer**

De Vilder, Martens & Naudts (1976) undersøkte hvordan inn- og ut-temperatur på lufta i tørkekammeret påvirket ulike karakteristikker av melkepulver, og om homogenisering av konsentratet hadde innvirkning på resultatet. Det ble gjennomført fire forsøk der blant annet uløselighetsindeksen ble analysert.

Ut-temperaturen ble holdt konstant på 90 °C, og inn-temperaturen ble variert fra 155 °C til 255 °C. For pulver produsert av uhomogenisert melkekonsentrat økte uløselighetsindeksen fra < 0,05 ved 155 °C til 0,30 ved temperaturer over 195 °C. Det var også økning i uløselighetsindeksen for pulver som ble produsert etter to-steps homogenisering av melkekonsentratet. I dette pulveret ble det oppnådd tilnærmet samme verdi som for uhomogenisert konsentrat.

I et annet forsøk varierte de ut-temperaturen fra 70-105 °C ved å regulere konsentrattilgangen, og holdt inn-temperaturen konstant på 195 °C. Ved denne inn-temperaturen vil ikke proteinet i konsentratdråpen denatureres i møtet med den varme lufta. Så lenge ut-temperaturen ble holdt under 90 °C var uløselighetsindeksen lav. Ved ut-temperatur på 95 °C til 105 °C økte uløselighetsindeksen fra 0,5 til 2,20. Dette mener de er forårsaket av at partikkelen blir overopphetet på grunn av høy ut-temperatur, og at proteiner denatureres. For konsentrat som var to-steps homogenisert økte uløseligheten mer ved ut-temperatur over 100 °C enn for ikke homogenisert konsentrat. Grad av konsentrering og årstidsvariasjoner ved gjennomføringen av forsøkene kan ha påvirket resultatene (De Vilder et al., 1976).

I de omtalte forsøkene ble det benyttet helmelk til konsentratet og sentrifugalforstøving ved tørking til pulver. Ved å øke hastigheten på forstøverhjulet ble det oppnådd en forbedring av uløselighetsindeksen for både uhomogenisert og to-steps homogenisert konsentrat. Da var inn-temperatur (195 °C) og ut-temperatur (90 °C) holdt konstant for begge konsentratene.

### **3.13.5. Sammenheng mellom varmebehandling av melkepulver og uløselighet**

I flertrinnstørker, etter første steg, har partiklene et vanninnhold på 10-15 % før de ettertørkes i intern integrert *fluidbed*. Her tørkes partiklene til et vanninnhold på 5-6 % før siste ettertørking i ekstern *fluidbed* til et vanninnhold på 2-3 %. Ved denne ettertørkingen utsettes pulveret for høy temperatur i en tid på noen få sekunder og opp til 20 minutter eller mer. Nielsen, Fee & Chen (1996) påpeker at også pulver som blir igjen i kammeret som vedheng på veggene utsettes for høy varmebehandling over lang tid. Når dette løsner fra veggene og blander seg med det øvrige pulveret, kan det medføre økt mengde sediment ved analyse av uløselighet.

Kudo et al. (1990) forsket på uløselighetsindeksen (ISi) i skummetmelkpulver dersom det ble utsatt for høye temperaturer. Å øke temperaturen i melkepulver kan føre til destabilisering av proteiner eller til krystallisering av laktose som igjen fører til en økning av uløselig materiale som kan måles ved analyse av ISi. Resultatene fra arbeidet referert av Kudo et al. (1990) forklarer ikke mekanismene som forårsaker dannelsen av uløselig materiale, men sier noe om hvilke faktorer som øker ISi når pulver utsettes for høye temperaturer. Det ble funnet at endringen i ISi for skummetmelkpulveret fulgte første ordens reaksjonskinetikk ved analyse av de endringer som oppstod.

Det er videre vist at økning i ISi er temperaturavhengig, jo høyere temperaturen er, jo raskere øker ISi. Det ble påvist at økning i pulvertemperatur, og øket vanninnhold i pulveret medførte høyere ISi. Mekanismen ved forvarming og behandling av konsentrat som fører til høy ISi er en annen enn mekanismene som forårsaker høy ISi ved tørking av skummetmelkpulver (Kudo et al., 1990).

Nielsen et al. (1996) undersøkte hva som skjer med skummetmelkpulver når det blir utsatt for temperaturer på 50 °C og 90 °C. Deres studie er en oppfølging av Kudo et al. (1990) sitt arbeid. Også de benyttet ISi som mål på andelen av uopløst materiale. De understreket, i likhet med Kudo et al. (1990), at dannelsen av uløselig materiale (ISi) følger første ordens reaksjonskinetikk. Dette kan benyttes for å beregne eller forutse grenseverdier for å begrense dannelsen av uløselig materiale i sluttproduktet ved produksjon av melkepulver. Uløselighetsindeksen økte raskt ved økende innhold av fuktighet i pulveret og ved høyere varmebehandling. Det ble påvist at andelen uløselig materiale som ble dannet økte både med temperatur og holdetid.

Straatsma, Houwelingen, Steenbergen & De Jong (1999) brukte i likhet med Kudo et al. (1990) kinetisk modell for å beskrive i hvilken grad uløselig materiale dannes ved tørking av melkekonsentrat. De påpekte at mekanismene som forårsaket dannelsen av uløselig materiale ikke var fullt ut forstått, og at forhold som sesongvariasjoner, forbehandling transport, pumping, lagring og varmebehandling av melken også kunne spille en rolle for dannelsen av uløselig materiale. I sine forsøk påviste de at varmebehandling og holdetid for å få dannet en spesifikk mengde uløselig materiale avtok når fuktinnholdet i pulveret økte. De konkluderte, ut fra erfaring fra sine tester, med at det ikke vil dannes uløselig materiale i pulver med fuktinnhold lavere enn 10 % ved spraytørking. I følge Walstra & Jenness (1984) er melkepulver mest varmesensitivt når fuktinnholdet er mellom 10 % og 30 %, mens Baldwin & Truong (2007)

fant at skummetmelkpulver var mest sensitivt for varmebehandling når det hadde et fuktighetsinnhold på 15 % til 40 %. Baldwin & Truong (2007) rekonstituerte pulver til ønsket tørrstoffinnhold og varmebehandlet det i kobbertuber, slik også Kudo et al. (1990) gjorde ved gjennomføring av sine tester og analyser. Baldwin & Truong (2007) demonstrerte at proteiner var mer stabile i tørr form enn i *intermediate* fuktig sone; i fasen mellom konsentrat med 45 % vanninnhold til pulver på 10 % vanninnhold. Resultatene viste at for å oppnå uløselighet på 6 ml ved 50 °C tok det 50 timer for konsentratet og 70 dager for tørt melkepulver, men bare 10 minutter for pulver med fuktinnhold mellom 15 % og 40 %. Dette vil si at man kan benytte høyere temperatur på ettertørking av pulver fra 10 % fuktighet ned til 3-4 % uten at det dannes betydelige mengder uløselig materiale. De viste også at reaksjonen var raskere ved høyere proteininnhold og at dannelsen av uløselig materiale var 10 ganger raskere for melkeprotein konsentrat (MPC 70) enn for skummetmelkpulver.

Kaseinene er mest sensitive for varme ved det fuktinnholdet (40–15 %) produktet har ved tørking i en spraytørke (Baldwin, 2010). Kaseinene er imidlertid generelt lite sensitiv for varme sammenliknet med myseproteiner (Walstra et al., 2006).

McKenna et al. (1999) viste at det ble dannet flere hårliknende tråder av denaturerte myseproteiner på kaseinmicellene i pulver som var blitt utsatt for høy varmebehandling sammenliknet med pulver som hadde hatt lavere varmebehandling. Dette er i samsvar med observasjoner gjort av Creamer et al. (1978) og av Davies, Shankar, Brooker & Hobbs (1978) og som beskrives som  $\kappa$ -kasein/ $\beta$ -laktoglobulin komplekser av Singh & Fox (1987).

Straatsma et al. (1999) utførte også forsøk i ei tørke hvor det ble påvist at uløseligheten økte med partikkelstørrelsen i pulveret. Det hevdes at dette

er i samsvar med teorien om at jo større partiklene er, jo saktere diffunderer vann ut av partikkelen ved tørking, og dermed trenger partikkelen lengre tid på å passere den mest temperatursensitive sonen når det gjelder fuktighet i partikkelen. Forsøkene beviste sammenheng mellom den kinetiske modellen og faktisk dannelse av uløselig materiale i tørkekammeret.

Baldwin (2010) har listet fem punkter for spraytørking av melkepulver for å unngå utvikling av uløselig materiale.

- Luft og konsentrat blandes medstrøms i tørkekammeret, dette medfører at konsentrat og pulver utsettes for lavere temperaturer ved spraytørkingen.
- Minimum oppholdstid for pulveret i det øyeblikket partikkelen passerer området for fuktinnhold 40-15 %.
- Benytte ettertørking i intern eller ekstern *fluidbed*. Dette tillater høyere fuktinnhold i pulveret ut fra tørkekammeret og lavere luft- og partikkeltemperatur i tørkekammeret.
- *Fluidbed*-tørking av pulveret tillater moderate temperaturer på lufta uten å påføre pulveret uønskede egenskaper.
- Fines fra spraytørkingen og fra *fluidbed* kan returneres til forstøversonen for agglomerering fordi tørt pulver er varmestabilt.

I tillegg til Baldwin (2010) sine punkter for å redusere uløselig materiale har Písecký (1997) nevnt disse faktorene:

- Øke konsentrattilgangen ved å forvarme konsentratet før tørking, men unngå lang holdetid for konsentratet dersom det er forvarmet.
- Redusere homogeniseringsgraden mest mulig og benytte to-steps homogenisering dersom pulveret inneholder mye fett.
- Redusere tørrstoffinnholdet i konsentratet.
- Benytte høyere forstøvningstrykk ved bruk av dyser eller høyere hastighet på forstøverhjulet.
- Redusere inn- og ut-temperatur i tørkekammeret.

Kudo et al. (1990) fant at dannelsen av uløselig materiale i skummetmelkpulver påvirkes av en kombinasjon av høyt vanninnhold i pulveret (3,1-7,4 %), høy temperatur (70–100 °C) og lang holdetid (minutter – dager). Jo høyere vanninnhold desto mer dannelse av uløselig materiale. Dersom pulver med lavt vanninnhold ble utsatt for høy temperatur og lang holdetid, ble ikke dannelse av uløselig materiale observert. De viste også at skummetmelkpulver med opprinnelig ISI på 3,6 ml hadde en lavere reaksjonskonstant enn melkepulver som i utgangspunktet hadde lavere ISI. Dette underbygger at tørt melkepulver tåler høyere varmebehandling over tid enn fuktig pulver, og at melkepulver med opprinnelig lav ISI raskere danner uløselig materiale ved høy temperatur enn det som er tilfelle ved høyere opprinnelig ISI.

### **3.13.6. Homogeniseringstrykk og skjærkrefter**

McCrae & Muir (1991) undersøkte varmestabiliteten i rekombinert melkepulver i forhold til overflatekonsentrasjonen av proteiner på homogeniserte fettkuler. Andelen protein i tilknytning til fett økte parallelt med fettkulestørrelsen. Varmestabiliteten avtok når konsentrasjonen av overflateprotein på fettkulene økte. Både kasein og serumprotein ble funnet på overflaten av fettkulene, men det var mest kasein. De fokuserte på materialet som holdt seg flytende etter sentrifugering av den rekombinerte melken. I følge deres erfaring skal dette materialet inneholde proteiner i bundet form, men legger til at noe av proteinet kan ha vært fanget eller innesluttet i sedimentet, og dermed kan også det flytende materialet ha inneholdt frie proteiner som ikke var bundet til fettkulene. Endringer i homogeniseringstrykket hadde ikke innvirkning på kalsiumioneaktiviteten i den rekombinerte melken. De demonstrerte at varmestabiliteten i pulveret avtok når protein adsorberte til fettkuleoverflaten ved homogenisering. Analyser viste at det flytende materialet inneholdt mer kasein enn serumprotein. Endringer i homogeniseringstrykk påvirket ikke bare overflatekonsentrasjonen av

proteiner, men også andelen av kasein i forhold til totalt innhold av proteiner i fettkulenmembranen.

Homogenisering påvirker primært fettkulene ved å finfordele dem, de blir mindre og flere. Disse nye fettkulene var delvis dekket av kaseinmiceller, noe som påvirker løseligheten til produktet (Mol, 1975). Mol (1975) gjennomført forsøk som med høy grad av sannsynlighet viste at kaseinmiceller som adsorberes til fettkulene har avgjørende effekt på løseligheten i spraytørket helmelkpulver. Studiene ble gjennomført i to ulike forsøk ved å tilsette homogenisert melkefetteemulsjon til konsentrert skummetmelk i det ene forsøket, og homogenisert melkefetteemulsjon til et "kaseinfritt" konsentrat, som for eksempel mysekonsentrat, i det andre forsøket.

Ved tørking av produktene viste det seg at ved høy ut-temperatur fra tørkekammeret hadde pulver hvor konsentratet var standardisert med kaseinholdig fett (fløte) lavere løselighet enn pulver som ble standardisert med kaseinfritt fett. De fant at det i tillegg til fett var mye kaseinproteiner i sedimentet etter analyse av løselighetsindeks. I sedimentet fra pulver med dårlig løselighet var det betraktelig mer proteiner sammenliknet med pulver produsert og standardisert med kaseinfri fløte. Hovedandelen av proteinmengden i sedimentet bestod av kasein. Dette er en observasjon som er annerledes enn de funn Samuels et al. (1959) gjorde. De fant mest  $\beta$ -laktoglobulin i sedimentet.

Både Samuels et al. (1959) og Mol (1975) analyserte innholdet i sedimentet som fremkom etter analyse av uløselighetsindeks. Begge studiene gjorde sine undersøkelser på helmelkpulver, men i pulveret Mol (1975) benyttet var imidlertid skummetmelkkonsentrat standardisert til riktig fettinnhold ved å tilsette vanlig kremfløte.

Mol (1975) påpeker at fettinnholdet i produktet er en viktig faktor for dårlig løselighet i helmelkpulver ettersom man ser langt mindre til denne løselighetsdefekten i skummetmelkpulver. Det blir også påpekt at det er sannsynlig at kombinasjonen av fett og protein er mye mindre varmemestabil enn protein alene. Nedsatt varmemestabilitet i produkter med mye adsorbent kasein forklares av Mol (1975) ved at homogenisering kan øke kontaktflaten mellom kasein og serumfase. Ettersom kasein har en tendens til å bygge aggregater, og for eksempel danne *flecks* og sediment, som øker med økning i antall tilgjengelige reaksjonsområder, blir det klart at større overflateareal med kasein medfører avtagende stabilitet. De Ruyck (1991) presenterte tilsvarende antakelse. Ved homogenisering av melk dannes en ny fettkulemembran (pseudomembran), som i hovedsak dekkes av kasein. Kombinasjonen av protein og fett er varmesensitiv og medfører løselighetsproblemer spesielt ved høye tørketemperaturer (De Ruyck, 1991).

Ut fra diameteren for kaseinmiceller (50-300 nm) og fettkuler (0,5-10 µm) er det mulig å konkludere med at tilgjengelig overflate som myseproteiner kan reagere med er mye større i micellefraksjonen enn på fettkuler. Den åpne strukturen til kaseinmicellene gir myseproteinene god tilgang til κ-kasein (Corredig & Dalgleish, 1996).

Ved standardisering av produktet viste Mol (1975) sine forsøk at dersom man standardiserte fettprosenten etter inndamping av konsentratet, ble løseligheten bedre i pulveret sammenliknet med om man standardiserte før inndamping. Det antas at kaseinmiceller som er adsorbent til fettkulene er mindre stabile gjennom tørkeprosessen enn kaseinmiceller som er til stede i melkeplasma. En stor andel vann fordamper ved inndamping av melk. Kavitasjon forårsaket av fordamping er mest sannsynlig årsaken til endringer som skjer i fettkulene. Ettersom tettheten i melken øker ved økende tørrstoff øker også kavitasjonen. Dette kan forklare hvorfor fettkulene endres eller oppdeles mer jo høyere tørrstoffinnholdet er i



konsentratet. Ved homogenisering kan fettkulene påvirkes av turbulens, kavitasjon og tilstedeværelse av luftbobler (Walstra et al., 2006)

Videre mener Walstra et al. (2006) at forvarming har innvirkning på uløseligheten: Høy oppvarming → høyere viskositet → større dråper til atomisering → høyere/mer intens varmebehandling ved tørking for å tørke store dråper → øket uløselighet. Homogenisering av konsentratet vil øke uløseligheten, men i liten grad ettersom konsentratet utsettes for homogenisering også ved inndamping og atomisering.

Om turbulens i homogenisatoren skriver Walstra et al. (2006) at oppdeling av dråpene ikke skyldes skjærkrefter (viskøse krefter), men (*inertial*) indre krefter. En homogenisator skaper nesten alltid sterk turbulens. Dersom gjennomstrømningen i homogenisatoren er lav og det dannes små dråper vil viskositeten i konsentratet spille en rolle i forhold til diameteren på dråpene. Høy viskositet i konsentratet vil medføre større dråper til tørking.

Ohba, Takahashi & Igarashi (1989) gjorde undersøkelser på uløselig materiale dannet ved spraytørking av helmelkpulver. Uløselig materiale ble dannet etter at konsentratet var utsatt for skjærkrefter i høytrykksdysene. Tendensen til øket mengde uløselig materiale var positivt korrelert med fettinnhold, tørrstoffinnhold i konsentratet og trykk i dysene ved spraytørkingen. De fant at dersom man fjernet kalsium fra konsentratet avtok dannelsen av uløselig materiale. Omtrent 40 % av tørrstoffet i det uløselige materialet var kasein. Dette er i samsvar med tidligere observasjoner gjort av Litman & Ashworth (1957).

Etter å ha undersøkt kaseinmicellene etter rekonstituering, fant Ohba et al. (1989) at micellene hadde endret struktur etter at de var utsatt for skjærkrefter i høytrykksdysene. De konkluderer med at fett og kasein danner komplekser når de utsettes for skjærkrefter, og at ved høyt

innhold av tørrstoff i konsentratet gjorde kryssbinding med kalsiumfosfat at fett-kasein-kompleksene klumpet seg sammen med kaseinmiceller. Ved rekonstituering løste ikke disse klumpene seg.

I tabell 3.9 vises sammensetningen i det uopløselige materialet etter rekonstituering sammenliknet med helmelkpulver. Det uløselige materialet inneholder i hovedsak mindre laktose og større andel fett og protein hvor kasein utgjør hovedandelen av proteinene.

Tabell 3.9. Sammenlikning mellom helmelkpulver og uløselig materiale funnet i pulver etter rekonstituert (Ohba et al., 1989).

	Uløselig materiale(%)*	Helmelk pulver(%)
Fuktighet	2,12	2,57
Fett	49,66	27,2
Protein	38,6	25,78
C.N.	97,9	91,8
W.P.N.	1,6	3,2
N.P.N.	0,5	5
Laktose	4,29	37,5
Kalsium	1,06	0,89
Fosfat	0,76	0,77

\* Uløselig materiale oppsamlet ved sentrifugering, analysert etter frysetørking.

C.N. = Kasein-Nitrogen

W.P.N. = Myse-Protein Nitrogen

N.P.N. = Ikke-Protein-Nitrogen

I sitt arbeid fant McKenna et al. (1999) at skjærkrefter i prosessen resulterte i de største endringene for løseligheten i melkepulveret. Når homogeniseringstrykket økte, medførte dette at fettkulestørrelsen ble redusert, at kaseinmiceller ble adsorbent til fettkulemembranen og at det ble dannet klumper av fettkuler fordi flere fettkuler deler de adsorberte kaseinmicellene. Tilstedeværelsen av flere slike klustre mener McKenna et al. (1999) er en årsak til øket dannelse av uopløselig materiale ved rekonstituering av melkepulver.

Sharma, Singh & Taylor (1996) viste at små fettkuler inneholdt høyere konsentrasjon av proteiner enn store fettkuler i rekombinert melk. Analyser viste at de adsorberte proteinene bestod av intakte kaseinmiceller, micellefragmenter og myseproteiner, og at en stor andel av  $\kappa$ -kasein var direkte knyttet til overflaten av fettkula. Overflaten av fettkulene var dekket av 90 % kasein som dekket 66 % av overflaten, og av 10 % adsorbent myseprotein som dekket 33 % av overflaten på fettkulene. Sharma et al. (1996) anser det som en mulighet at myseproteinene har adsorbent direkte fra serumet til fettkula ved homogeniseringen. De mener at små fettkuler lettere ville reagere med myseproteiner ved varmebehandling og deretter danne klustere.

Mol (1975) viste at økning av homogeniseringstrykket for konsentrert melk økte antallet uløselige pulverpartikler i helmelkpulver. Han konkluderer med at økende antall kaseinmiceller som adsorberes til fettkulene etter homogenisering har dramatisk negativ effekt på pulverets løselighet. Singh & Ye (2010) fant i en tilsvarende undersøkelse at kombinasjonen av høyt homogeniseringstrykk og høy varmebehandling av konsentratet resulterte i dårlig oppløselighet for melkepulver. Varmebehandling etter homogenisering forårsaket de største negative forskjellene i løselighet sammenliknet med melkepulver som var varmebehandlet før homogenisering. Helmelkpulver som hadde dårlig løselighet hadde større antall av store aggregerte partikler som bestod av en blanding av fettkuler og proteiner enn helmelkpulver som var lett oppløselig.

Ye, Anema & Singh (2007) viste med sin undersøkelse at fettkulemembranens proteinlag ble endret i spraytørkeprosessen. Den gjennomsnittlige størrelse på fettkulene i spraytørket helmelkpulver var mindre enn for fettkulene som ble observert i konsentratet før spraytørking. Det ble imidlertid også påvist noen store fettkuler.

Resultater viste at total mengde overflateprotein på fettkulene økte ved at kaseinmiceller adsorberte til fettkuleoverflaten ved spraytørring.

### **3.13.7. Overflatesammensetning og dannelse av overflate ved tørring**

Uløselighetsreaksjoner i pulverpartikler kan oppstå på partikkeloverflaten mellom miceller eller mellom proteinmolekyler (Baldwin, 2010). En mulig forklaring er at ionebalansen ved tørring og lagring av melkepulver kan spille en rolle ved utvikling av uløselig materiale i kasein. Det er sannsynlig at effekten på proteinene kommer av endringer i orienteringen av  $\kappa$ -kasein, primært på overflaten av micellene. I ubehandlet melk stabiliserer disse molekylene micellene og hindrer aggregering. Dette er i samsvar med observasjoner hvor rekonstituerte partikler absorberer vann, men hvor kaseinmicellene løser seg sakte (Baldwin, 2010).

Baldwin (2010) er også inne på at laktose i melkeprodukter som helmelkpulver og skummetmelkpulver har en rolle ved å hindre at proteiner reagerer med hverandre, både fordi laktose virker som en mekanisk hindring og ved hydrogenbinding til proteinkjeden. Laktosen er også hydrofil, og kan dermed bidra til å bringe fuktighet inn til micellene under rehydreringsprosessen.

Nijdam & Langrish (2006) fant i sine forsøk gjennomført på rekombinert melk at det ved lav tørketemperatur (120 °C) var mer protein enn laktose på overflaten av partiklene enn ved tørring på 200 °C. Dette til tross for at det er mer laktose enn protein i pulveret. Ved tørketemperatur på 200 °C, eller høyere, er det mer laktose enn protein til stede på overflaten selv om mengdeforholdet mellom laktose og protein på overflaten er lavere enn gjennomsnittet for pulveret. De påviste også en akkumulering av fett på overflaten av partiklene ved høy tørketemperatur sammenliknet med pulver tørket ved 120 °C. Dette er i samsvar med observasjoner gjort av Kim, Chen & Pearce (2003) som fant at fett transporteres mot og

akkumuleres på overflaten av partiklene ved tørking, noe som medfører en uensartet distribusjon av fett i partikkelmatriksen

Når en dråpe omformes til en partikkel, vil det først dannes et skinn rundt partikkelen. Dette skinnet vil danne begrensninger for hvordan fett, proteiner og laktose vil kunne bevege seg i dråpen før denne er tørket til en ferdig partikkel. Ved lav tørketemperatur (inn-temperatur 120 °C) har proteinet lengre tid på å migrere til overflaten av dråpen før det er dampet av så mye vann at skinnet rundt dråpen er formet. Skinnet vil hindre proteiner i å nå overflaten av partikkelen. Ved høy tørketemperatur (inn-temperatur 200 °C) vil derfor mindre protein migrere til overflaten fordi overflaten av dråpen raskt har blitt fast stoff. Dette er i kontrast til fett som er i flytende mobil form gjennom tørkeprosessen og fortsetter å migrere til tross for dannelse av skinn på dråpen (Nijdam & Langrish, 2006).

Kim et al. (2003) fant i sine undersøkelser av mekanismene som danner partikkeloverflater at det meste av overflaten til en pulverpartikkel består av fettpartikler, noen ganger i form av irregulære stier og andre ganger som et fettlag. Under overflatefettet er fettkulene beskyttet av protein. Resultatene indikerer at det er sannsynlig at fritt fett og fettkuler konsentreres svært sakte mot sentrum av dråpen ved tørking og at laktose og salt konsentreres svært raskt mot sentrum.

Kim et al. (2003) forklarer hvorfor de mener det oppstår en konsentrasjon av fett og proteiner på overflaten av pulverpartikler. De mener at lav molekylvekt for laktose vil gjøre at den beveger seg raskere innover i partikkelen i motsetning til fett og protein som har høyere molekylvekt og derfor vil konsentreres på overflaten.

Kim, Chen & Pearce (2009a) undersøkte sammensetningen av overflaten på partikler av skummetmelkpulver, helmelkpulver og *instant*

hmelkpulver. Det ble gjennomført kjemiske analyser ved hjelp av Elektron spektroskopi (ESCA). Fritt fett og vanninnhold ble analysert. Pulverprøvene ble tatt ut på ulike steder i produksjonsprosessen; utgang fra tørkekammeret og utgang fra *fluidbed*. Det ble ikke observert forskjell i overflatesammensetning for prøver tatt ut fra de to punktene i prosessen, med unntak av en økning på 3 % i overflatefett for hmelkpulver etter *fluidbed*. De konkluderer med at overflatesammensetningen for melkepulver bestemmes i stor grad av spraytørkeprosessen, og at ettertørring i *fluidbed* og videre behandling har liten eller ingen effekt på overflatesammensetningen selv om det påvirker fuktinnhold og partikkelstørrelse.

Kim, Chen & Pearce (2009b) undersøkte i en annen studie hvordan tørrstoffinnhold i konsentratet, tørketemperatur, dråpestørrelse og homogenisering av konsentratet påvirket overflatesammensetningen av partiklene i skummetmelkpulver og hmelkpulver. Forsøkene ble gjennomført i laboratorieskala ved bruk av sentrifugalforstøving.

Resultatene viste at det ble mer laktose enn protein til stede på overflaten av skummetmelkpartiklene når tørrstoffet i konsentratet økte.

For hmelkpulver var det registrert avtagende mengde fett på overflaten ved økende tørrstoffinnhold i konsentratet, for ulike tørketemperaturer og grad av homogenisering av konsentratet. For skummetmelkpulver medførte økning av tørketemperaturen at mengde overflatefett avtok, samtidig som det var en økning i laktose- og proteinandelen på overflaten av partiklene.

I hmelkpulver hvor konsentratet var homogenisert og det ble utsatt for høy tørketemperatur, ble det dannet mindre fett på overflaten sammenliknet med pulver fra konsentrat som hadde lav grad av homogenisering. Høy tørketemperatur medførte raskt dannelse av skinn

rundt partikkelen og dette medførte at mindre fett migrerte til overflaten i første del av tørkeprosessen. Størrelsen på partiklene ved tørking hadde ingen innflytelse på overflatesammensetningen av partiklene i skummetmelkpulver. I helmelkpulver ble det observert en liten nedgang i andel overflatefett samtidig med en økning i andel laktose når partikkelstørrelsen avtok (Kim et al., 2009b).

Kim et al., (2009b) bemerker at det meste av overflaten i helmelkpulver er dekket av fett (> 93 %) og at det er usikkert om observasjonen skyldes partikkelstørrelsen.

## 4. Materialer og metoder

### 4.1. Bakgrunn for forsøket

Agglomerering av fettholdige melkepulvere kan medføre at pulveret inneholder materiale som etter rekonstituering vil forekomme som WF, små hvite partikler på overflaten av glass eller beholdere.

Hypotesen, som danner grunnlaget for gjennomførte forsøk, er at dannelse av WF i melkepulver har sammenheng med agglomerering.

#### Agglomereringsprinsipper

I følge SPX Anhydro kan agglomerering skje etter 3 hovedprinsipper.

- Fines til forstøver, tvunget sekundær agglomerering.
- Agglomerering av delvis tørkede dråper fra forskjellige dyser, tvunget primær agglomerering.
- Agglomerering av fines som virvler rundt i kammeret og deretter trekkes inn i forstøverskyen, spontan sekundær agglomerering.

Det bemerkes at den endelige agglomereringen vil være en kombinasjon av de ovenfornevnte. Agglomereringsprosesser ble beskrevet i kapittel 3.2.

#### 4.1.1 Hensikt med forsøket

Hensikten med forsøket var å undersøke sammenhengen mellom agglomerering og dannelse av WF ved å lede fines til tre ulike lokasjoner ved produksjon av melkepulver.

Mineralsammensetningen i WF og i lagringsprøver etter tre måneder ble undersøkt. Mengde av WF i lagringsprøvene ble analysert ved analyse av *White Flecks Number* (WFN). Hensikten var å undersøke hva WF bestod av, og om det var endringer i mengde og sammensetning av WF etter lagring av pulverprøvene.



## 4.2. Forsøksplan

I følgende forsøksplan undersøkes sammenhengen mellom agglomerering og WF ved å lede fines til tre ulike lokasjoner som vist i forsøksmatrisene i figur 4.1 og 4.2. I tillegg ble det tatt ut prøver som var produsert uten fines, og prøver fra syklonen (fines). Det ble gjennomført tre gjentak av forsøket beskrevet i figur 4.8.

### 4.2.1. Forsøksmatrise konsentrat

Figur 4.1 viser plan for prøveuttak av konsentrat og hvilke analyser som ble gjennomført ved forsøksproduksjonen. Konsentrat til forsøket ble produsert kontinuerlig i inndamperen og ledet til en konsentrattank. Konsentrattanken er en buffertank før høytrykkspumpa. Prøvene ble tatt ut fra konsentrattanken i forkant av at pulverprøvene ble tatt ut i syklon, intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB). Det ble tatt ut en prøve av konsentratet som representerte både prøve A og B. De neste konsentratprøvene ble tatt ut etter at fines var ledet til neste lokasjon i forsøket (prøve C, D og E). Det ble gjennomført et prøveuttak, merket P i figur 4.1, for AB, C, D og E. Til sammen ble det tatt ut 4 prøver av konsentratet for hvert gjentak i forsøket.

Ved tre anledninger ble det ikke tatt ut prøve av konsentratet. Derfor er samme analyseverdi benyttet for følgende prøver: 1 - E tilsvarer 2 - A, og 2 - E tilsvarer 3 - A og 3 - D tilsvarer 3 - E.

Både IFB og EFB er stede for prøveuttak av pulver ved forsøksproduksjonen, og har ikke sammenheng med uttak av konsentrat. Sammenhengen mellom konsentrat og pulver er tidspunkt for prøveuttakene.

Konsentrat	Fines til syklon		Uten fines				Fines til topp				Fines til IFB				Fines til EFB				
	1-A		Pulver fra IFB		Pulver fra EFB		Pulver fra IFB		Pulver fra EFB		Pulver fra IFB		Pulver fra EFB		Pulver fra IFB		Pulver fra EFB		
Prøveuttak	P						P					P				P			
Tørrstoff	X	X					X	X				X	X			X	X		
Viskositet	X						X					X				X			
Sediment	X						X					X				X			

Figur 4.1. Prøveuttak av konsentratet er merket med P, og viser når konsentratprøvene ble tatt ut i forhold til når pulverprøvene ble tatt ut fra intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB). Det ble tatt ut en prøve av konsentratet hver gang fines ble ledet til ny lokasjon i forsøket. De ulike lokasjonene er markert med B, C, D og E. X viser hvilke og antall analyser som ble gjennomført for konsentratet.

#### 4.2.2. Forsøksmatrise pulverproduksjon

Figur 4.2 viser prøveuttak (P) av melkepulver og hvilke analyser (X) som ble gjennomført. Det ble tatt ut pulverprøver fra både IFB og EFB hver gang fines ble ledet til ny lokasjon. Pulverprøvene fra syklonen (A-prøvene) ble tatt ut samtidig med B-prøvene.

Pulver	Fines til syklon		Uten fines				Fines til topp				Fines til IFB				Fines til EFB			
	1-A		1-B		1-C		1-D		1-E		1-F		1-G		1-H			
	P		P		P		P		P		P		P		P			
Prøveuttak	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Vanninnhold	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Tørrstoffinnhold	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Bulktetthet 0	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Bulktetthet 100	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Bulktetthet 625	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Partikkelstørrelsesfordeling	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Brente partikler	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Løselighetsindeks 50°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Løselighetsindeks 24°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Wettability, 25°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Wettability, 45°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Dispersibility	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Grains test Anhydro	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
White Flecks Number, 45°C	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Kaffetest	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		

Figur 4.2. Prøveuttak (P) og analyser (X) av melkepulver. Det ble tatt ut prøver fra intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB) for hver gang fines ble ledet til ny lokasjon (C, D og E). I tillegg ble det tatt ut pulverprøver som var produsert uten fines (B-prøven) og prøve fra syklonen (A-prøve). X er markert to ganger utenfor hver analyse fordi det ble gjennomført parallelle analyser.

Prøvene ble merket med nummer for hvilket gjentak de representerte i forsøket, bokstav og sted for uttak. Eksempel: prøve fra første gjentak, fines til topp (forstøversone), tatt ut i EFB merkes slik: 1-C-EFB. De ulike lokasjonene som fines ble ledet til er beskrevet nærmere i tabell 4.7. X er markert to ganger utenfor hver analyse fordi det ble gjennomført parallelle analyser.

### 4.3. Produksjon av melkepulver

Melkekonsentrat ble produsert i en Niro nedstrøms inndamper, Type 1 Mechanical Vapour Recompression (MVR) + 1 Thermal Vapour Recompression (TVR) (Niro Kestner S.A, St Quentin, France). På forhånd var det produsert standardisert melk med 4,85 % fett. Melkepulveret ble tørket i en tretrinns spraytørke levert av Anhydro (København, Danmark). Spraytørka hadde intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB).

Agglomerering av melkepulver i tørkekammeret, som ble benyttet i forsøket, kan i følge Andersen (2011) forekomme på to måter. Utluft fra tørkekammeret suges ut på toppen av tørkekammeret. Luftstrømmen i tørkekammeret medfører at luft og konsentratdråper først dras nedover slik at konsentratet tørker til partikler. Deretter suges luft og fines oppover sammen med luft fra IFB. Når denne luften passerer dysene i toppen av tørkekammeret suges noe av luften og partiklene (fines) inn i skyen av forstøvet konsentrat og agglomererer med de delvis tørkede dråpene. Metoden beskrives som spontan sekundær agglomerering i figur 3.2. Den andre metoden for agglomerering er ved å lede fines til forstøverskyen hvor fines danner agglomerater ved at det treffer delvis tørkede konsentratdråper, tvunget sekundær agglomerering (figur 3.2.).

Det forekommer i følge Andersen (2011) ingen agglomerering av partikler i IFB og EFB. Pulveret vil være for tørt i IFB og EFB og partiklene vil ikke ha nok fuktighet på overflaten til at det dannes agglomerater der fines klisterer seg til partiklene. Uttrykket "agglomerering" er likevel benyttet i beskrivelsen av de svake agglomeratene som dannes ved at andre krefter slik som elektriske krefter, van der Waalske krefter eller kapillære krefter (fettbroer) holder partiklene sammen i svake "agglomerater".

For produksjon av melkepulver var det ønskelig at følgende parametre ble holdt konstant: tørrstoffinnholdet i konsentratet 48-49 %, konsentrattemperatur 45 °C og to-stegs homogenisering av konsentrat 90

bar/30 bar, forvarming av konsentrat, inngangstemperatur i tørkekammer 170-175 °C, utgangstemperatur 75 °C, dysetrykk, lufttemperatur og mengde luft til *fluidbed* justert til passe fluidisering, antall dyser og størrelse på virvelkammer (Swirl Chamber (SC)) og hullplate. Det skulle benyttes 3 x SC 0,040 (Delavan Ltd., Goodrich Corporation, UK). Dysene ble innstilt til 120 ° medstrøms innluften og dysehøyde til -200 mm.

Det ble nødvendig med noen endringer slik tabell 4.3 viser.

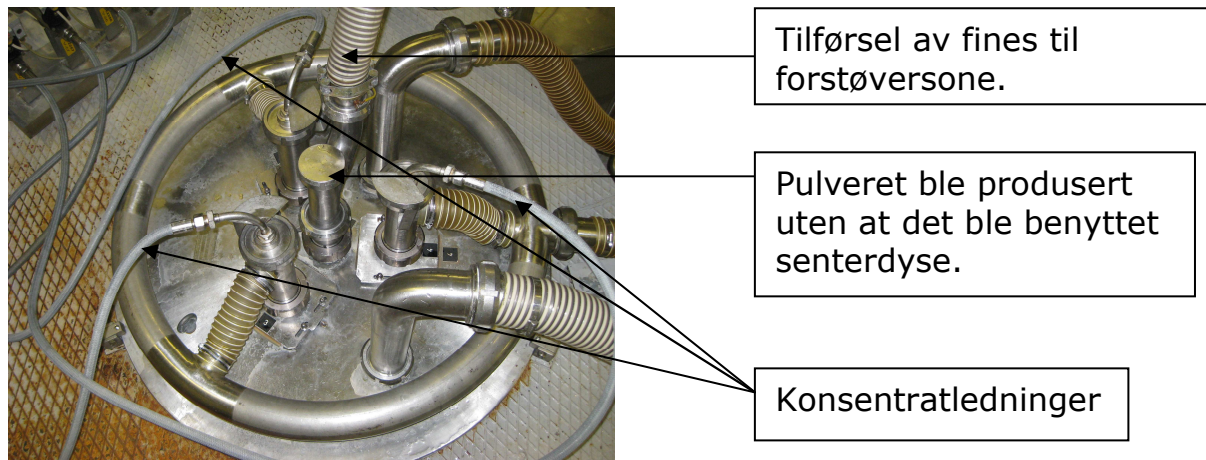
Hovedårsakene til endringene var at tørrstoffinnholdet i konsentratet ble høyere enn forventet, og at vi ikke hadde utstyr til forvarming av konsentratet.

Tabell 4.3. Registrerte driftsparametere ved gjennomføring av forsøkene.

<b>Parameter</b>	<b>Verdi</b>
Tørrstoffinnhold konsentrat	56 %
Konsentrat-temperatur, uten forvarming	45 °C
To-stegs homogenisering	90/30 bar
Inngangstemperatur	151-160°C
Utgangstemperatur	73-79°C
Dysetrykk	194-218 bar
Luftinntak temperatur	18-20°C
Antall dyser	3
Dysestørrelse	2 x SC 0,33, 1 x SC 0,39
Dysejustering	120° (medstrøms luften i tørkekammeret) / -200mm (høyde)

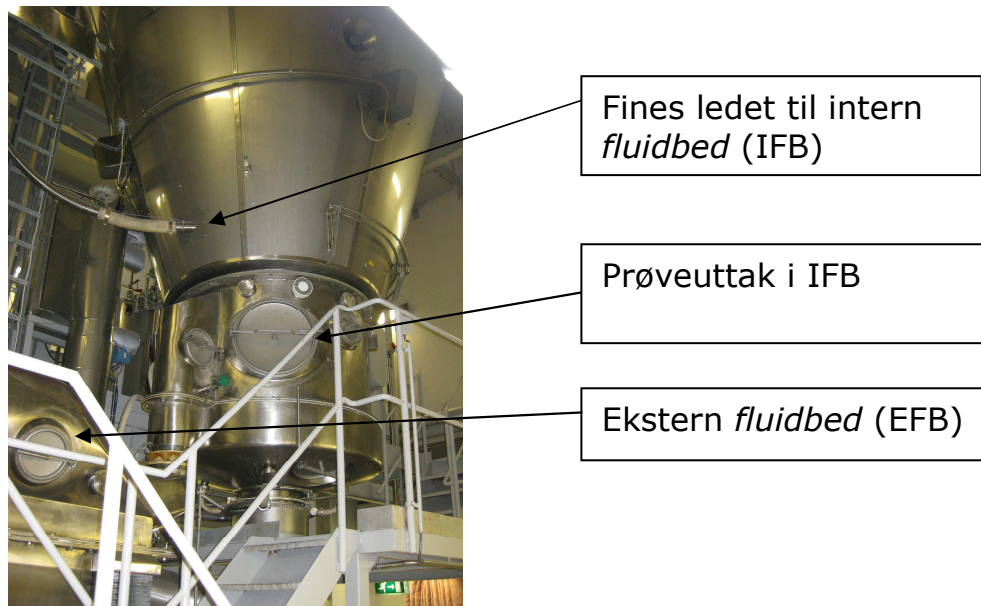
Figur 4.4, 4.5 og 4.6 viser bilder av komponenter som ble benyttet ved produksjon av melkepulver. Figur 4.4 viser hvordan konsentratledninger var montert, og hvor fines til forstøversonen ble tilsatt. Det ble benyttet tre av fire dyser ved spraytørrking av konsentratet, der senterdyse var utelatt. Det ble gjennomført fire ulike tester i hvert av de tre gjentakene.

Fines ble ledet til tre ulike lokasjoner, og i tillegg ble det tatt ut prøver som var produsert uten fines. Testene som ble gjennomført er beskrevet nærmere i tabell 4.7.



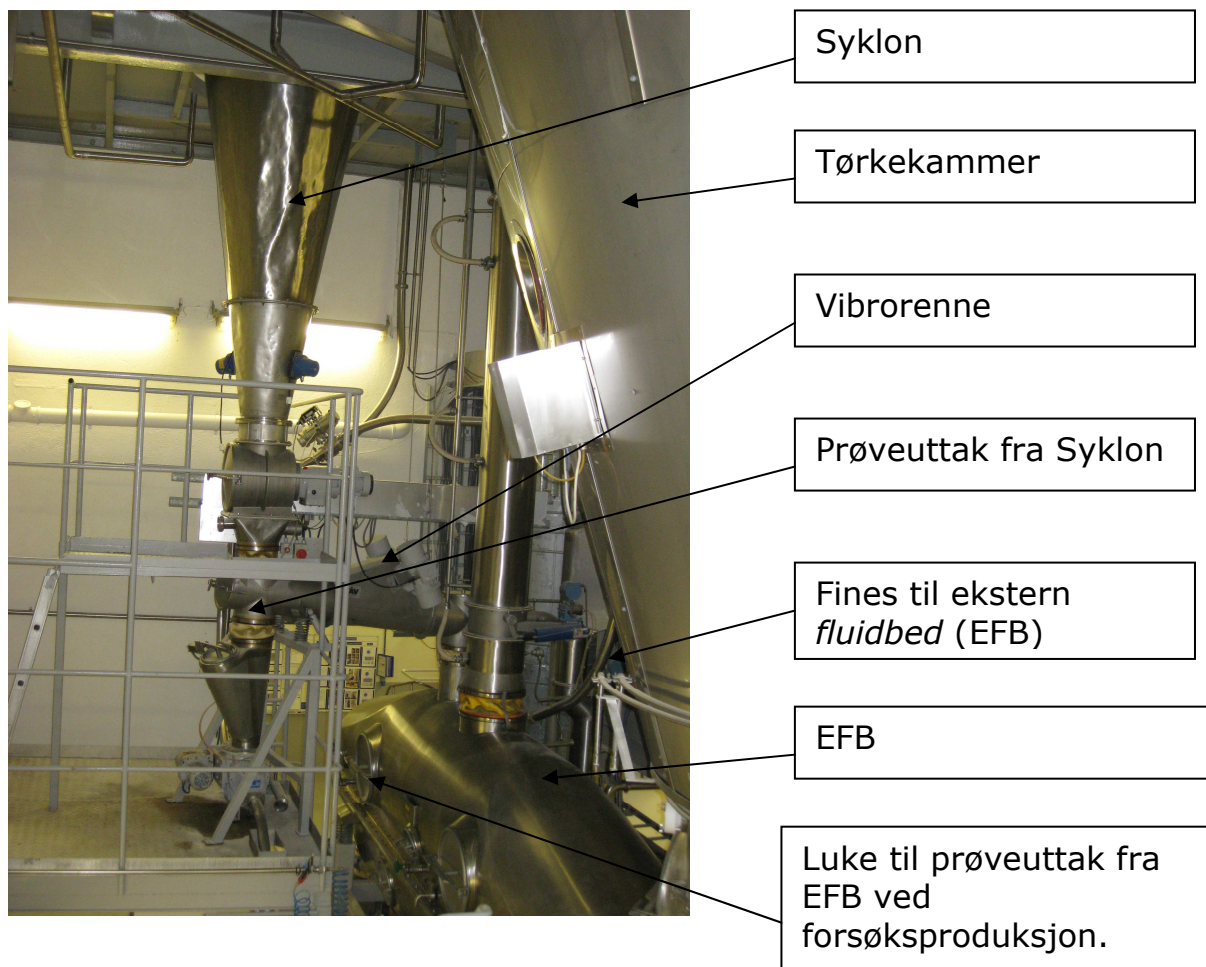
Figur 4.4. Toppen av tørketårnet ved forsøksproduksjon av melkepulver. Foto: B. Pettersen, 2011.

Figur 4.5 viser bunnen av tørketårnet og tilførsel av fines til IFB ved forsøksproduksjonen. Luka for uttak av prøvemateriale fra IFB er merket på bildet.



Figur 4.5. Bunnen av tørketårnet ved produksjon av melkepulver. Foto: B. Pettersen, 2011.

Figur 4.6 viser EFB og luke for prøveuttak av pulver, syklon og finesledning til EFB.



Figur 4.6. Bilde av ekstern *fluidbed* (EFB) og syklon med vibrorenne. Foto: B. Pettersen, 2011.

De ulike lokasjonene fines ble ledet til i forsøket (C, D, E) ble valgt for å undersøke sammenhengen mellom agglomerering og dannelse av WF ved å lede fines til forstøversonen, IFB og EFB ved produksjon av melkepulver med 35 % fettinnhold. Lokasjonene for hvert forsøk er listet i tabell 4.7.

Tabell 4.7. Forsøket inneholdt fire tester der pulverprøvene ble tatt ut fra fem ulike lokasjoner (A-E). Fines ble ledet til tre ulike lokasjoner, C-E. Prøve A ble tatt ut fra syklonen på samme tidspunkt som B-prøven ble tatt ut fra intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB).

Test	Prøve	Lokasjoner ved produksjon av melkepulver
1	A	Avsekking av fines fra syklon
	B	Prøveuttak fra IFB og EFB
2	C	Fines ledet til forstøversone
3	D	Fines ledet til IFB
4	E	Fines ledet til EFB

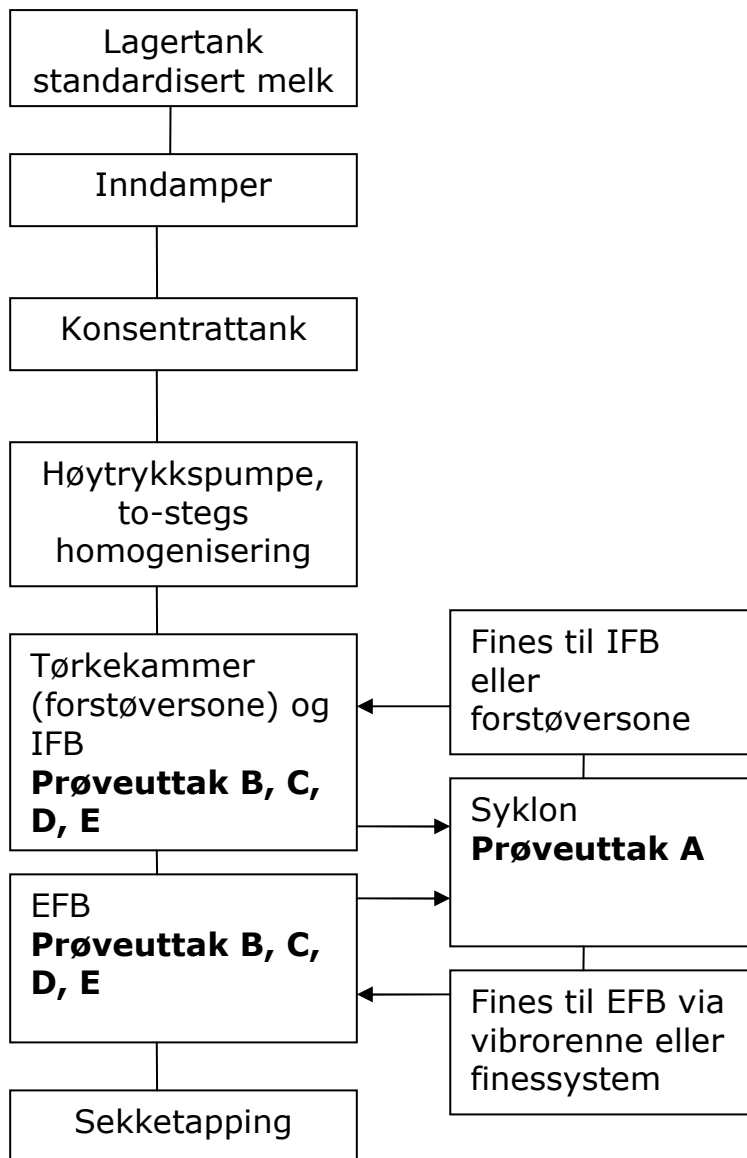
Prøvematerialet ble tatt ut fra både IFB og EFB i test 1-4, totalt ni prøver i hvert forsøk. Ved avsekking av prøvemateriale fra syklon (prøve A) ble fines ledet til EFB for å unngå og lede fines til forstøversone og IFB. B prøvene er tatt ut fra IFB og EFB samtidig som prøve A er tappet fra syklonen. Dette medfører at prøve B fra EFB har fått tilført en andel fines i alle gjentakene av forsøket via vibrorenne mellom sluse under syklonen og EFB.

Prøver av konsentratet ble tatt ut i konsentrattanken ved test 1-4.

#### 4.4. Flytskjema forsøk

Flytskjema som viser produksjon av melkepulver ved forsøksproduksjonen er presentert i figur 4.8. Det ble gjennomført tre gjentak.





Figur 4.8. Flytskjema for gjennomføring av forsøksproduksjon av melkepulver med 35 % fettinnhold. Det ble gjennomført tre gjentak av forsøket. IFB: intern *fluidbed*, EFB: ekstern *fluidbed*.

Finessystemet blåser fines til de ulike lokasjonene som er valgt i forsøket (forstøversone, IFB og EFB). Systemet består av en sluse under syklonen og transportrør som er tilknyttet en kompressor som mater systemet med luft. Finespartiklene transporteres ved hjelp av luft til forstøversone, IFB eller EFB og blåses inn i pulverstrømmen for å agglomerere pulveret.

## 4.5. Prøveuttak

Konsentratprøven ble tatt ut fra konsentrattanken ved å holde et beger under innløpet til tanken.

Pulverprøvene fra EFB ble tatt ut med spade på tvers av bredden i *fluidbed*. Fra IFB ble luka over duken åpnet og prøvene tatt ut med spade foran spjeldet ved overgangen mellom IFB og EFB. Prøvene fra syklon er tatt ut i ei luke ved vibrorenna, pulveret som falt ned fra toppen av syklonen ble samlet opp over en periode på 3-4 minutter. Alle pulverprøvene ble lagret mørkt ved 20 °C i minimum 48 timer før analyse.

## 4.6. Analysemetoder

### 4.6.1. Analyser av konsentrat

- Tørrstoff

Til analyse av tørrstoff ble det benyttet aluminiumsdigler.

Konsentratprøven ble veid inn og rondellene stod på benken til neste dag før de ble tørket i tørkeskap ved  $102 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$  i fire timer.

Rondellene ble avkjølt i eksikator i en time før de ble veid på nytt og tørrstoffet beregnet. Metoden er etablert som rutine ved driftslaboratoriet ved TINE Meieriet Brumunddal (TINE Meieriet Brumunddal, 2011).

- Viskositet

Det ble benyttet et rotasjonsviskosimeter til analysene, Brookfield DV-1+ med temperatursensor ( Brookfield Engineering Laboratories, INC., Middleborough, USA). Umiddelbart etter prøveuttak ble konsentratprøven nedkjølt til 42 °C, blandet og målt med spindel 61, 12 RPM og 30 RPM, vridningsmoment 20-70 %. Da viskositetsverdien stabiliserte seg ble resultatet avlest i displayet. Metoden er en intern analysemetode fra Meierienes analysebok, MA 431 (TINE SA, 2008). Valg av riktig spindel og vridningsmoment ble

foretatt i henhold til intern instruks 9601 utgave 7 (TINE Meieriet Brumunddal, 2010).

- Sediment

For måling av sediment i konsentrat ble ADPI metoden for brente partikler benyttet (ADPI, 2009). Pulver ble erstattet med 100 ml konsentrat som ble blandet i 250 ml destillert vann ved temperatur på 80 °C. Prøven ble ikke mikset, men blandet i en flaske før den ble filtrert. Det ble gjennomført en etterskylling med 100 ml vann. Filterprøvene tørket i petriskåler ved 20 °C til neste morgen. Det ble benyttet et stereomikroskop til visuelt å bestemme antall avsetninger som var samlet på filterpapiret. Sedimentflekkene på filterpapiret ble også benyttet til analyse av mineralinnhold i sediment fra konsentratet.

#### **4.6.2. Analyser av melkepulver**

Med unntak av prøver til partikkelstørrelsesfordeling, mikroskopering og mineralsammensetning ble alle analysene gjennomført ved Tine Meieriet Brumunddal sitt driftslaboratorium. Alle temperaturer ble kontrollert med et Comark Foodcheck termometer type CF 21 (Comark Limited, Stevenage, UK). Termometeret var på forhånd kalibrert av laboratoriepersonellet.

- Tørrstoffinnhold

Analysen ble gjennomført i henhold til GEA Niro metode A 1b (GEA Niro, 2011b). Det ble benyttet glassdigler med lokk. Glassdiglene ble tørket i tørkeskap ved 102 °C ± 2 °C og avkjølt i eksikator.

Prøvematerialet ble veid til 1,5-2,5 gram. Glassdiglene og prøvematerialet ble tørket uten lokk ved 102 °C ± 2 °C i tre timer før de ble avkjølt med lokket på til 20 °C i eksikator og deretter veid på nytt. Tørrstoffet ble beregnet.

- Vanninnhold

Vanninnholdet i prøvene ble beregnet.

Vanninnhold (%) = 100 – Tørrstoffinnholdet (%).

- Bulktetthet

Metode i henhold til IDF 134:2005 (IDF, 2005b). Det ble benyttet et stampvolumeter (J. Engelsmann A. – G. Apparatgebau, Ludwigshafen a. Rh., Tyskland) til analyse av bulktetthet.

- Partikkelstørrelsesfordeling

Målingene ble gjennomført på tørt pulver i en Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK).

Partikkelstørrelsesmåler ved laserdiffraksjon med tilhørende Scirocco 2000 (Malvern Instruments Ltd, Worcestershire, UK), mater for tørt pulver. Dispergeringstrykket var 0,2 og 2 bar.

- Brente partikler

Brente partikler ble analysert i henhold til ADPI metode Bulletin 916, 2009 (ADPI, 2009). Det ble ikke benyttet antiskummiddel.

Bedømmelse ble foretatt i henhold til standard med bilder.

- Uløselighetsindeks

Uløselighetsindeks ble analysert i henhold til IDF 129:2005 (IDF, 2005a).

Hurtigmikseren som ble benyttet var av type EXDO husholdningsmikser, med 4 blad (Importert til Norge av Adexi A/S).

Sentrifuge levert av Gerber Instruments, type universal (Gerber Instruments, Effretikon, Sveits). Sentrifuga hadde ikke temperaturjustering. Det ble benyttet 164 x g (750 rpm) ved analyse av uløselighetsindeks. Antiskummiddel ble ikke benyttet.

- Wettability (fuktbarhet, evne til å ta opp fuktighet)  
Analysemetode i henhold til IDF 87:1979 (IDF, 1979) ble benyttet. Det ble gjennomført parallelle målinger. Øverste grense for om pulveret var instant og fuktbart var satt til 120 sekunder.
- Dispergerbarhet  
Analysemetode i henhold til IDF 87:1979 (IDF, 1979) ble benyttet. Til analyse av tørrstoff i filtrert løsning ble det benyttet aluminiumsdigler uten lokk. Filtratet ble veid og rondellene stod på benken til neste dag før de ble tørket i tørkeskap ved  $102\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$  i fire timer (TINE Meieriet Brumunddal, 2011). Rondellene ble avkjølt i eksikator i en time før de ble veid på nytt og tørrstoffet beregnet. Tørrstoffanalysen inngikk i beregning av dispergerbarhet.
- White Flecks Number  
*White Flecks Number* (WFN) ble analysert i henhold til IDF 174:2009 (IDF, 2009). Ved oppløsning av melkepulveret ble det benyttet en vanntemperatur på  $45\text{ °C}$  ettersom melkepulveret ikke var tilstrekkelig *instant* til å løse seg ved rekonstituering i vann ved  $20\text{ °C}$ .
- Grain test  
*Grain* test ble utført i henhold til Anhydro test metode AF0022 (Anhydro, 2008).
- Kaffetest  
Kaffetest i henhold til GEA Niro metode A 16a (GEA Niro, 2011a).
- Mikroskopering  
Det ble benyttet et Scanning Electron Microscope (SEM) type Zeiss EVO – 50 - EP (Carl Zeiss SMT Ltd, Cambridge, UK) til analyse av

mineralinnhold i sediment og WF. Instrumentet ble også benyttet til å ta bilder av agglomerater. Ved fotograferingen ble det i tillegg benyttet en Sputter Coater, type Polaron SC 7640 (Quorum Technologies Ltd, East Sussex, UK).

Til analyse av fett og protein i WF og bulkprøver av rekonstituert melk ble det benyttet Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM), type LEICA TCS SP5 (Leica Microsystems CMS GmbH, Mannheim, Tyskland).

Fargestoffene som ble benyttet til CLSM:

- NILE RED (fettfarge) SIGMA N3013 (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA). Det ble laget en løsning av 0,1 mg fargestoff/ml aceton.
- FAST GREEN (proteinfarge) SIGMA F7252 (Sigma-Aldrich, Saint Louis, MO, USA). En løsning på 0,2 % fargestoff i destillert vann ble benyttet.

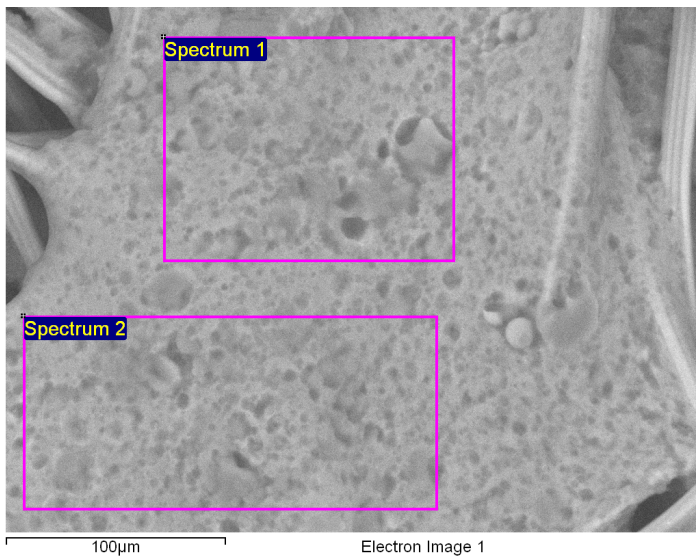
Prøvene ble farget med konsentrasjon 5:10 for begge fargestoffene ved at 50 µl løsning av begge fargestoffene ble tilsatt 100 µl av den preparerte pulverprøven.

Objektglassene etter analyse av *Grain* test ble benyttet til SEM analysen av mineralinnhold i WF og *White Flecks Number*-holdbarhet (WFN-hbh) er analyse av mineralinnhold i lagringsprøvene. Det ble målt på et definert område for å bestemme mineralinnhold.

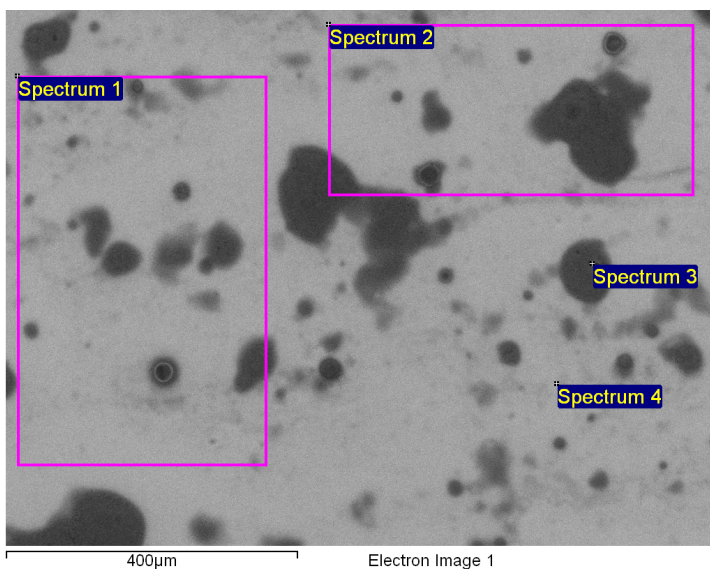
Filterpapirene etter analyse av sediment ble benyttet til SEM analyse av mineraler på samme måte som for WF.

Bildet i figur 4.10 viser områdeutsnitt av filterpapiret med en prøve fra sediment i konsentratet. Bildet i figur 4.11 viser områdeutsnitt av uopløste partikler på objektglass etter analyse av *Grain* test. Områdeutsnittene som ble analysert har benevnelsen *spectrum* på

bildene i figur 4.10 og 4.11, og er markert med rosa firkanter. Ingen av enkeltpunktene ble tatt med i beregningen av mineralinnhold.



Figur 4.10. Bilde av sediment i konsentrat, benyttet til analyse av mineralinnhold ved hjelp av Scanning Electron Microscope (SEM). Mineralsammensetningen i områdene merket *Spectrum*, innenfor de rosa firkantene, ble benyttet til beregning av innholdet av mineraler i *White Flecks*. Foto: E. Ørmen, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.



Figur 4.11. Bilde av uopløste partikler etter *Grain* test. Området merket *Spectrum*, innenfor de rosa firkantene, ble benyttet til analyse av mineralsammensetning i *White Flecks*. Foto: E. Ørmen, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.

Preparatet som ble benyttet til analyse av flytende materiale og bulkanalyse av rekonstituert løsning ble sugd opp fra begerglasset med pasteurpipette etter at løsningen hadde stått på benken i 5 minutter, uten omrøring, etter analyse av *Grain* test. Det flytende materiale ble sugd opp fra toppen av løsningen, og bulkmaterialet ble hentet 3 cm ned i begerglasset.

#### **4.7. Resultatbehandling**

Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, Redmond, Washington, USA) er benyttet til registrering av produksjonsdata og analyseresultater og utarbeidelse av de grafiske fremstillingene av resultatene. Beregning av standardavviket er gjennomført ved bruk av funksjonen STDAV i Microsoft Excel. Standardavviket er et mål på spredningen i tallmaterialet, og ble delt på to og lagt inn i de grafiske fremstillingene ved valg av "egendefinert feilstørrelse" i Microsoft Excel under "Formater diagramområde" og "Formater dataserie".

Statistisk analyse av resultatene ble gjennomført ved bruk av Minitab 15 (Minitab Inc., Pennsylvania, USA). Det ble gjennomført variansanalyse (ANOVA) og brukt General Linear Modell (GLM). Faktorene i variansanalysen bestod av forsøk (gjentak), fines og *fluidbed*. Det ble gjennomført tre gjentak i forsøket, fines ble ledet til tre ulike lokasjoner og prøvene ble tatt ut i IFB eller EFB. Respons beskriver analysene som ble gjennomført etter forsøkene. Variansanalysen forteller hvor stor variasjon det var mellom analysene, og signifikansen betegner sannsynligheten for at analyseresultatene ikke var tilfeldige. P-verdien var  $< 0,05$  for å vurdere resultatet som signifikant.

Det ble også gjennomført regresjonsanalyser for å se på sammenhengen mellom analyseresultatene og Pearsons korrelasjonsanalyse ved hjelp av Minitab 15. Regresjonsanalyse er statistisk analyse av sammenhengen



mellom en avhengig variabel og flere uavhengige variabler, og viser i hvilken grad en variabel varierer i forhold til de andre variablene. Pearsons korrelasjonsanalyse ble gjennomført ved valg av funksjonen *Basic Statistics og Correlation* i Minitab 15. Korrelasjonsanalysen påviser om det er korrelasjon mellom flere variabler.

Regresjonsanalysen ble gjennomført ved valg av *Regression* i Minitab 15, og resultatene ble benyttet til å utarbeide tabell 5.2. Alle analyseresultatene ble lagt inn i den statistiske modellen, og deretter eliminert en og en inntil en P-verdi  $< 0,05$  ble oppnådd og korrelasjonskoeffisienten ( $R^2$ ) ble nærmest mulig 1,0. Slik fikk en frem hvilke faktorer det var sammenheng mellom.

## 5. Resultater

Ingen av prøvene i forsøkene fremstod uten WF etter analyse av WFN.

Registrerte produksjonsdata er vedlagt i vedlegg 1, og alle analyseresultater og standardavvik finnes i vedlegg 2 og 3. Det er videre benyttet gjennomsnittsverdier ved presentasjon av resultatene. Alle resultater for prøve A som er lagt inn for både IFB og EFB består av ett og samme analyseresultat lagt inn to ganger. A-prøven er tatt ut fra syklonen og resultatene er plottet for å vise forskjellene og for å kunne sammenlikne finesfraksjonen med resultatene fra B, C, D og E-prøvene.

Analyseresultatene fra variansanalysene i Minitab 15 er samlet i tabell 5.1. Det ble ikke gjennomført variansanalyse av resultatene fra analyse av konsentratet for faktorene fines og *fluidbed*. Konsentratprøven var flytende og ble tatt ut i konsentrattanken mens pulverprøvene var tørre og ble tatt ut både i IFB og EFB. Det var derfor ikke prosessteknisk mulig å koble uttak av konsentrat fra forsøket til sted for uttak av pulverprøvene.

Tabell 5.1. P-verdi fra variansanalysen for forsøksfaktorene; forsøk (gjentak), fineslokasjon (forstøversone, intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB)) og *fluidbed* (prøveuttak i IFB og EFB). Verdier med  $P < 0,05$  er uthevet og betyr at faktoren har en signifikant innvirkning på responsen.

Respons	Faktor: Forsøk (gjentak 1-3)	Faktor: Fines (B-E)	Faktor: <i>Fluidbed</i> (IFB-EFB)
Vanninnhold	0,216	<b>0,048</b>	<b>0,0001</b>
Tørrstoff	0,216	<b>0,048</b>	<b>0,0001</b>
Bulktetthet 0	<b>0,044</b>	<b>0,009</b>	<b>0,0001</b>
Bulktetthet 100	0,292	<b>0,024</b>	<b>0,0001</b>
Bulktetthet 625	0,266	<b>0,018</b>	<b>0,0001</b>
<i>Wettability</i>	0,081	0,586	<b>0,0001</b>
Dispergerbarhet, 45°C	<b>0,006</b>	0,534	0,187
<i>White Flecks Number</i>	<b>0,011</b>	0,461	0,466
Prosent dannelse av fines	0,354	<b>0,013</b>	0,381
Prosent nedgang i partikkelstørrelse	0,477	0,21	<b>0,011</b>
Konsentrat-tørrstoff	<b>0,024</b>	Ikke testet	Ikke testet
Konsentrat-viskositet 12 RPM	0,343	Ikke testet	Ikke testet
Konsentrat-viskositet 30 RPM	0,658	Ikke testet	Ikke testet

Tabell 5.2 viser regresjonsanalyse for analyseresultatene og inneholder korrelasjonskoeffisienten ( $R^2$ ) og P-verdiene for analysen. Lav P-verdi og høy korrelasjonskoeffisient beskriver om det er signifikant sammenheng mellom faktorene som er testet i regresjonslikningen. Sammenhenger som ikke ble funnet signifikante ble utelatt fra regresjonsanalysen.

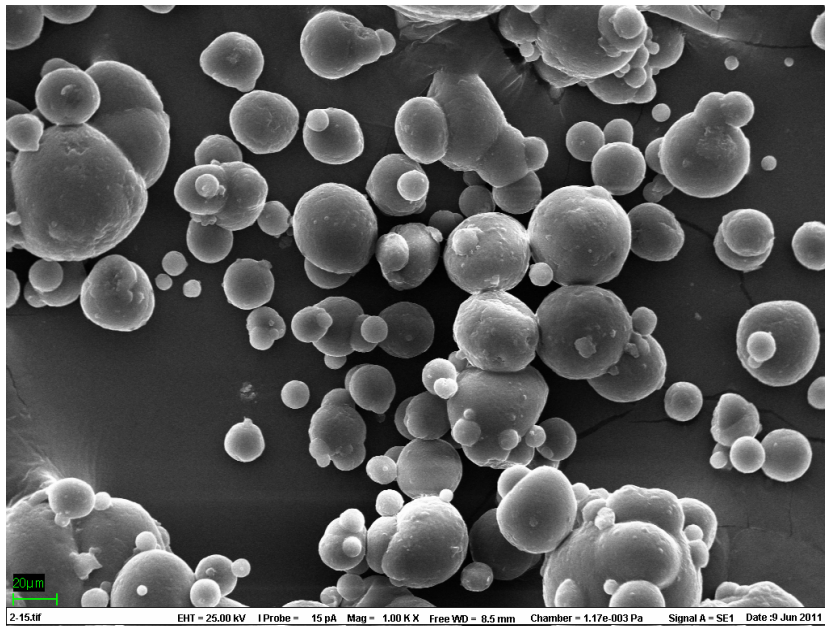
Tabell 5.2. Regresjonsanalyse for å vise sammenhenger mellom ulike faktorer, med korrelasjonskoeffisient ( $R^2$ ) og P-verdi,  $P < 0,05$  betyr at regresjonslikningen er signifikant. Responser som ikke inngikk i analysen er merket med "-". De øvrige resultatene er for pulver.  $R^2$  forklarer hvor mye av variasjonen i resultatene som er forklart i regresjonsmodellen. WFN: *White Flecks Number*, WFN-hbh: *White Flecks Number* i lagringsprøvene.

	$R^2$	Tørrstoff	Bulk tetthet 0 (Løs bulk tetthet)	Bulk tetthet 100	Bulk tetthet 625	Wettability, 45 °C	WFN 45 °C	Prosent dannelse fines	Prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse
Konsentrat-tørrstoff	92,4	-	-	0,0001	0,0001	-	-	-	-
Tørrstoff	74,7	-	-	-	0,028	0,0001	-	0,0001	0,004
Bulk tetthet 0 (Løs bulk tetthet)	96,9	-	-	-	0,0001	-	0,052	0,011	-
Bulk tetthet 100	99,4	-	-	-	0,0001	-	-	-	-
Bulk tetthet 625	99,4	-	-	0,0001	-	-	-	-	-
Wettability 45 °C	80,3	0,0001	0,0001	-	-	-	-	0,013	0,050
WFN 45 °C	31,8	-	0,040	0,042	-	-	-	0,009	-
Prosent dannelse av fines	58,8	0,0001	0,018	-	-	0,013	-	-	0,002
Prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse	64,1	0,004	-	-	0,002	0,028	-	0,003	-
WFN-hbh 45 °C	45,6	-	-	-	0,021	-	-	0,002	-

Ved analyse av regresjon i tabell 5.2 ble analyseresultatene for A-prøvene utelatt. Dette ble gjort fordi A-prøven bestod av fines og hadde allerede inngått i prøvene B, C, D og E ved agglomerering.

## A-prøvene

A-prøven var ikke agglomerert og bestod av finesfraksjonen ved produksjon av melkepulver. Denne finesfraksjonen ble benyttet til å agglomerere de andre prøvene med, ved at fraksjonen ble ledet til tre ulike lokasjoner (forstøversone, IFB og EFB) slik tabell 4.7 viser. A-prøven var forventet å inneholde lite WF. Fordi A-prøven ble benyttet til agglomerering, var det nyttig å vite i hvilken grad pulveret allerede inneholdt WF før det ble returnert til bruk i agglomereringen. Analyser av WFN viste at A-prøven inneholdt 40 % WF. Prøven ble tatt ut fra syklon, og den bestod av ensartede og små partikler som i svært liten grad var agglomerert. Bildet i figur 5.3 viser agglomerater og enkeltpartikler i A-prøven. Det var høy bulk tetthet, lav dispergerbarhet og dårlig fuktbarhet på pulveret fra A-prøvene. Dårlig fuktbarhet skyldtes trolig at partiklene var ensartede og små, og fremstod som tett sammenpakket uten luft mellom. Ved analyse av fuktbarhet ble det observert at pulveret løste seg dårlig i vann. Det ble dannet klumper av pulvermateriale som var fuktet på utsiden og tørre på innsiden. I den grad det oppstod agglomerater i dette pulveret var det agglomerering av små partikler som hadde kollidert tilfeldig i tørkekammeret, men som var så lette at de var å betrakte som fines. Fines er definert av Anhydro til å være partikler  $< 91 \mu\text{m}$  (Andersen, 2011). Ved partikkelstørrelsesmåling bestod 45-50 % av finesfraksjonen av partikler som var mindre enn  $91 \mu\text{m}$ .



Figur 5.3. Agglomerater og enkeltpartikler i A-prøven. Foto: E. Ørmen, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.

### B- og E-prøvene

B-prøven skulle fremstå som pulver uten fines, men produksjonsteknisk var det umulig å lede fines bort fra tørkeprosessen ved test B. For test B ble derfor fines ledet til EFB via en vibrorenne mens prøvene ble tatt ut fra sykklon, IFB og EFB. Prøve B-EFB er tatt ut fra EFB.

I test E ble fines ledet til EFB via finessystemet som en del av testen der fineslokasjon var i EFB. Fines ble tilsatt på to ulike måter der B-EFB har fått tilført fines ved at det drysset inn i EFB fra vibrorenna og i E-EFB ble fines blåst inn via finessystemet. Begge prøvene (B-EFB og E-EFB) har fått tilført fines til EFB.

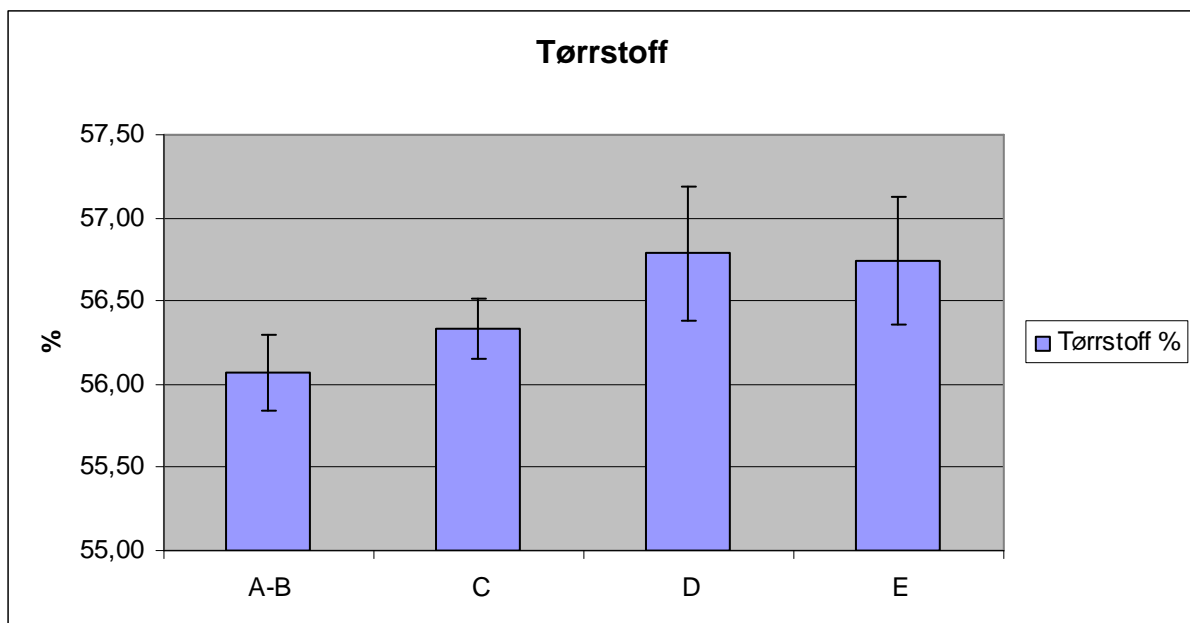
Det er derfor B-IFB og E-IFB (uttak av prøvene fra IFB) som er produsert uten fines ettersom fines ble ledet til EFB i begge testene. Prøvene fra IFB ble ikke påvirket av at fineslokasjonen var i EFB fordi de ble tatt ut i IFB som ligger før prøveuttaket for prøvene fra EFB.

Metoden for tilsetning av finesfraksjonen kan ha påvirket resultatene for B-EFB og E-EFB.

## 5.1. Resultater for konsentrat

### 5.1.1. Tørrstoffinnhold

Figur 5.4 viser tørrstoffinnholdet i konsentratet ved forsøksproduksjonen. Det var en svak stigning i tørrstoffinnholdet utover i forsøket med høyest tørrstoffinnhold for prøve D og E. Variansanalysen i tabell 5.1 viser at det var signifikant effekt av forsøk (gjentak) på tørrstoff i konsentratet.

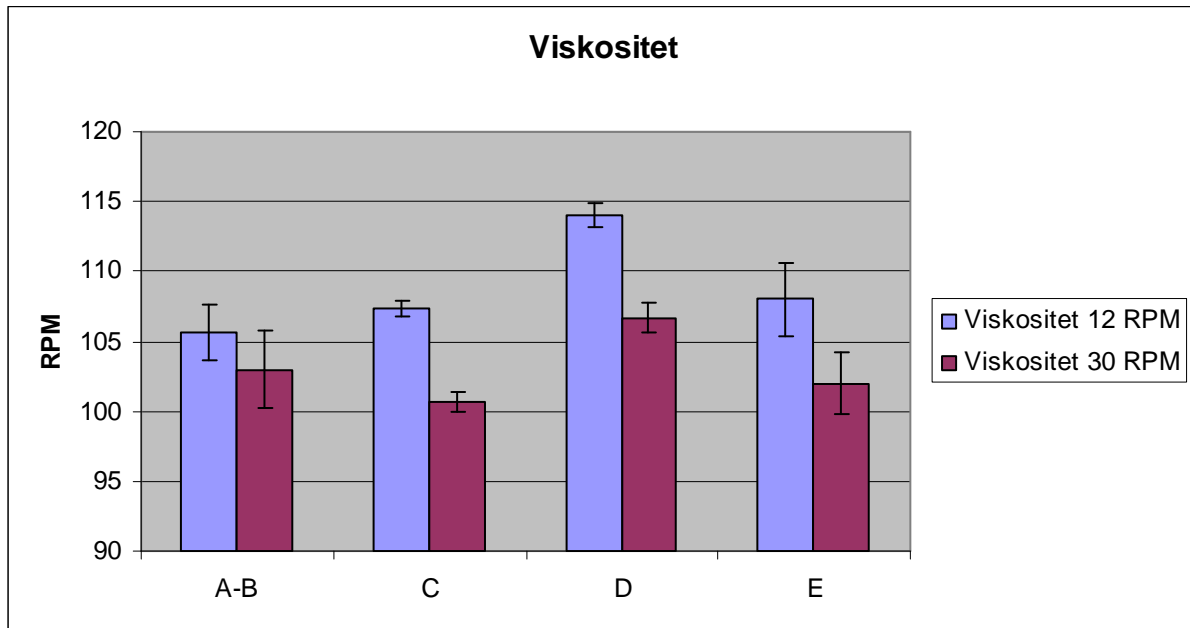


Figur 5.4. Tørrstoffinnhold i konsentratet viser en svak stigning fra A til D mens det er en liten nedgang til E-prøven. A-E representerer prøveuttak av konsentrat.

### 5.1.2. Viskositet

Viskositet i konsentratet ble målt ved to ulike hastigheter på spindelen, 12 og 30 RPM. Ved gjennomføring av analysen var temperaturen på prøvene 42 °C. Figur 5.3 viser en sammenlikning av analyseresultater for viskositet i konsentratet målt ved henholdsvis 12 og 30 RPM. Ved analyse på 30 RPM var viskositeten lavere enn ved 12 RPM for alle prøvene. P-

verdiene fra variansanalysen i tabell 5.1 viste ingen signifikante effekter av forsøksfaktorene på viskositet målt ved 12 eller 30 RPM.



Figur 5.3. Viskositet i konsentratet målt ved 12 RPM og 30 RPM. A-E representerer prøveuttak av konsentrat.

### 5.1.3. Sediment

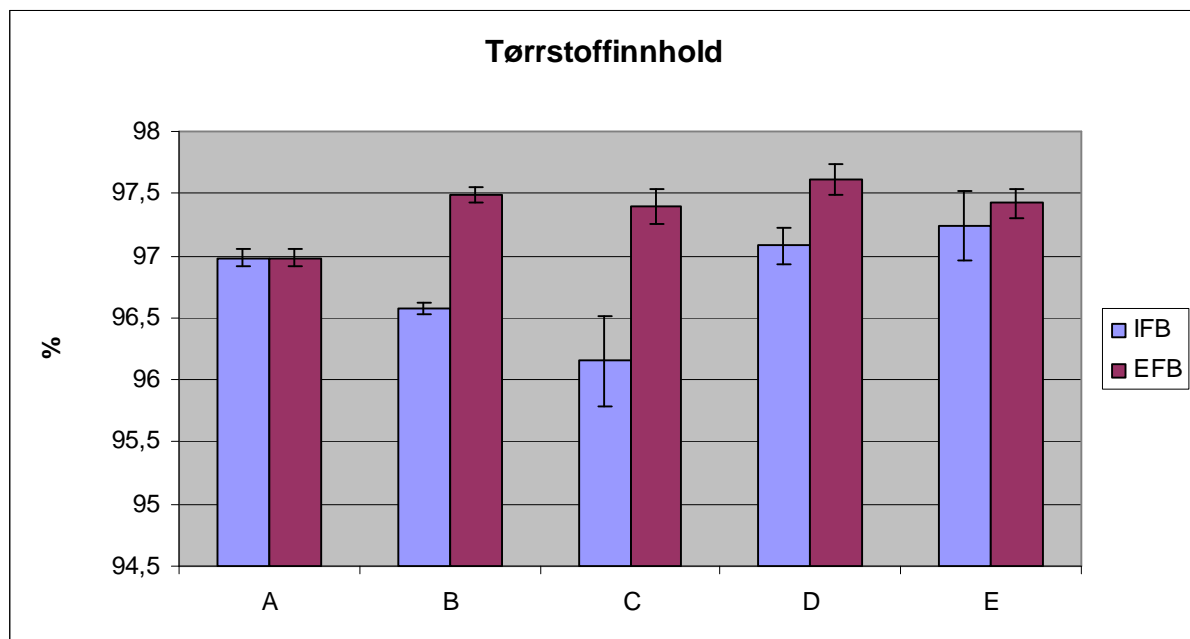
Analysen av sediment i konsentratet ble gjennomført for å overvåke inndamperen ved produksjon av konsentrat til forsøket. Sediment i konsentratprøvene kunne medføre at det ble dannet avsetninger i inndamperen. Det ble funnet 8-13 sedimentflekker på filterpapiret, men ingen av forsøksfaktorene hadde signifikant effekt på dannelsen av sedimentflekker.

Filterpapirene etter analyse av sediment ble benyttet videre til analyse av mineralinnhold for å finne ut om det var lik sammensetning av mineraler i sediment fra konsentratet som i WF funnet i melkepulver. Disse resultatene er presentert i avsnitt 5.2.7.

## 5.2. Resultater for pulver

### 5.2.1. Tørrstoff- og vanninnhold

Vanninnholdet ble beregnet etter analyse av tørrstoffinnholdet i prøvene. Figur 5.4 viser tørrstoffinnholdet for prøvene fra IFB sammenliknet med prøvene fra EFB. Prosesmessig skal EFB ettertørke pulveret. Det var derfor som forventet at alle prøvene fra EFB hadde høyere tørrstoffinnhold enn prøvene fra IFB. A-prøven er paralleller av samme prøvemateriale, og har derfor likt resultat. Tørrstoffinnholdet var signifikant påvirket av faktorene fines og *fluidbed* som vist i tabell 5.1.



Figur 5.4. Tørrstoffinnhold i intern *fluidbed* (IFB) sammenliknet med ekstern *fluidbed* (EFB). A-E er prøveuttak og fineslokasjon i forsøket.

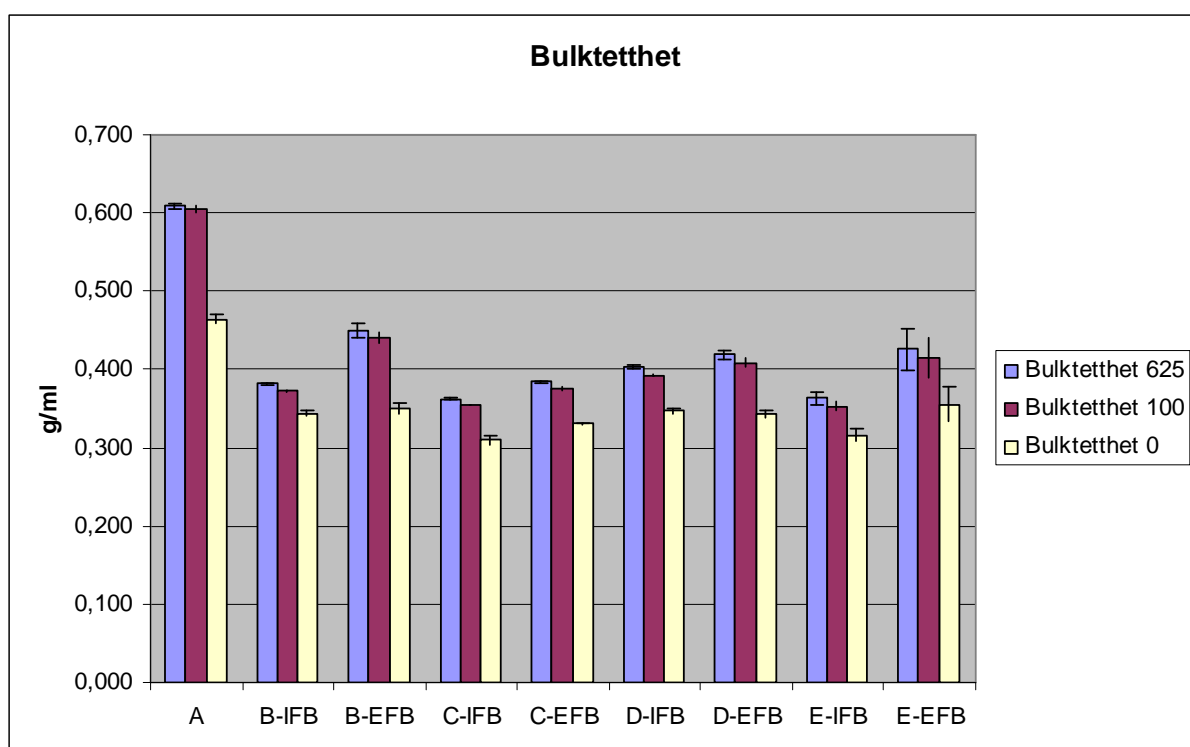
Regresjonsanalyse (Tabell 5.2) viste signifikant sammenheng mellom tørrstoffinnholdet i pulveret og resultatene for bulk tetthet 625, *wettability*, prosent dannelse av fines og prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse.

### 5.2.2. Bulk tetthet

Bulk tetthet ble målt ved 100 og 625 stampinger i stampevolumeteret. Prøve A som bestod av små og ensartede partikler fra syklonen hadde som forventet høyest bulk tetthet.



I tillegg til 100 og 625 stampinger ble bulk tettheten avlest før stamping. Disse resultatene kan også benevnes som løs bulk tetthet (0). Resultatene fra analyse av løs bulk tetthet (0), bulk tetthet 100 og 625 er vist i figur 5.5. Resultatene fra målingene av bulk tetthet, ved 100 og 625 gjentak i stampvolumeteret, viser at prøvene fra IFB alltid hadde lavere bulk tetthet enn prøvene fra EFB. Dette var som forventet ettersom partiklene utsettes for slitasje ved transport i EFB. Fluidiseringen sliper partiklene og knuser agglomeratene, og dette medfører lavere bulk tetthet fordi avslippede partikler fyller hulrommene mellom de gjenværende agglomeratene.



Figur 5.5. Sammenlikning mellom løs bulk tetthet (0), bulk tetthet 100 og bulk tetthet 625. A-prøven har høyest bulk tetthet. A-E er merket med intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB) for å forklare fineslokasjon, og hvor prøvene ble tatt ut i forsøket.

Løs bulk tetthet (0) var signifikant påvirket av faktorene forsøk (gjentak), fines og *fluidbed*. Regresjonsanalysen (Tabell 5.2) viste sammenheng mellom løs bulk tetthet (0), bulk tetthet 625 og prosent dannelse av fines.

Bulk tetthet stampet 100 og 625 ganger var signifikant påvirket av faktorene fines og *fluidbed*. Regresjonsanalyse viste sammenheng mellom

bulktetthet 100 og 625. Det var god korrelasjon mellom løs bulktetthet, bulktetthet 100 og 625 slik tabell 5.6 viser.

Tabell 5.6. Pearson korrelasjonskoeffisient (P-verdi) for bulktetthet.

	Løs bulktetthet (0)	Bulktetthet 100
Bulktetthet 100	0,970 (0,0001)	-
Bulktetthet 625	0,977 (0,0001)	0,977 (0,0001)

### 5.2.3. Brente partikler

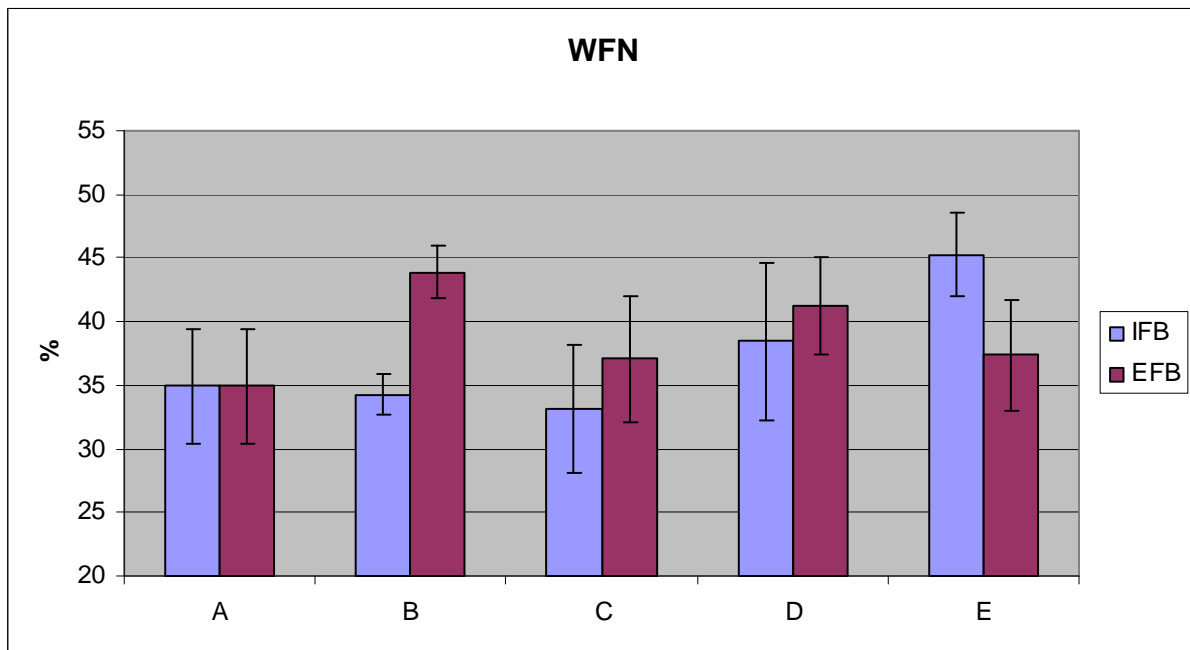
Alle prøvene ble bedømt til A for analyse av brente partikler. Ingen av prøvene hadde synlige brente partikler.

### 5.2.4. Uløslighetsindeks

Det ble ikke funnet variasjon i uløselighetsindeksen for noen av prøvene analysert ved 24 °C og 50 °C. Resultatet for alle prøvene ble avlest til < 0,05 ml sediment på sentrifugerøret.

### 5.2.5. *White Flecks Number*

WFN er i henhold til IDF (2009) volumfraksjonen av rekonstituert løsning som ikke passerer en sikt innen 15 sekunder. Denne verdien ble regnet om til prosent av den totale mengden rekonstituert løsning, vann og melkepulver, som ikke passerte sikta med sikteåpning på 63 µm i løpet av 15 sekunder. Figur 5.7 viser mengde WFN i %, og forskjeller i andelen WFN mellom prøver som ble tatt ut i IFB og EFB. A-prøven som består av fines ble registrert sammen med resultatene for B, C, D og E for å vise innholdet av fines i det pulveret som ble benyttet til agglomerering av prøvene. Prøvene B-EFB, C, D, E-EFB er de agglomererte prøvene.



Figur 5.7. Forskjell i mengde *White Flecks* målt ved analyse av *White Flecks Number* (WFN) mellom intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB). A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Det var størst forskjell mellom mengde WFN i IFB og EFB (9,6 %) i prøve B. Prøve B-EFB fikk fines tilført via vibrorenna, og kan derfor ikke sammenliknes med B-IFB som er produsert uten tilsetting av fines. E-prøven der fines ble ledet til EFB hadde 7,9 % mindre WF i EFB enn i IFB. Prøve E-IFB ble produsert uten fines, og var den prøven som inneholdt mest WF. I C-prøven der fines ble ledet til forstøversone økte WF med 3,9 % mellom IFB og EFB. Av de agglomererte prøvene var det C-prøven som inneholdt minst WF både for IFB og EFB.

I D-prøven med fines ledet til IFB økte innholdet av WF med 2,8 % i forhold til innholdet i EFB. D-prøven var den prøven hvor differansen av mengde WF var minst mellom IFB og EFB.

Alle prøvene fra IFB hadde lavere andel WF enn prøvene fra EFB, med unntak av E-IFB.

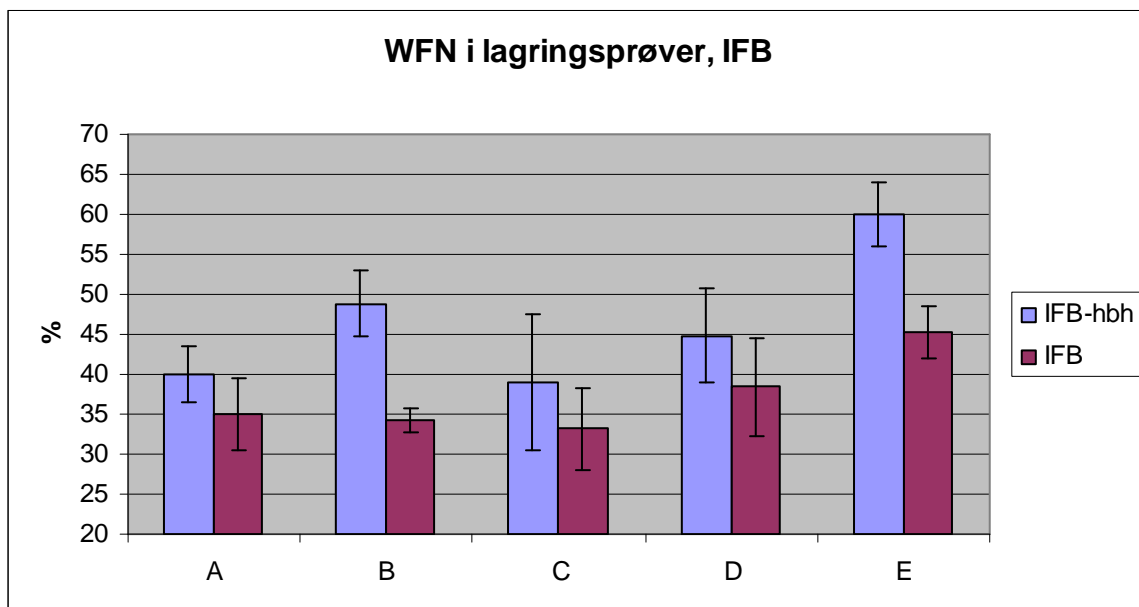
Regresjonsanalyse (Tabell 5.2) viste at det var signifikant sammenheng mellom dannelse av WF målt ved analyse av WFN, løs bulk tetthet, bulk tetthet 100 og prosent dannelse av fines. Korrelasjonskoeffesienten var imidlertid lav ( $R^2=31,8\%$ ). Variansanalyse (Tabell 5.1) viste at WFN var signifikant påvirket av forsøk (gjentak).

Det ble også gjennomført en regresjonsanalyse for B-IFB og E-IFB som viste sammenheng mellom tørrstoff i konsentratet (K-tørrstoff) og WFN der  $R^2=73,8\%$  og P-verdi=0,028.

### 5.2.6. White Flecks Number i lagringsprøver

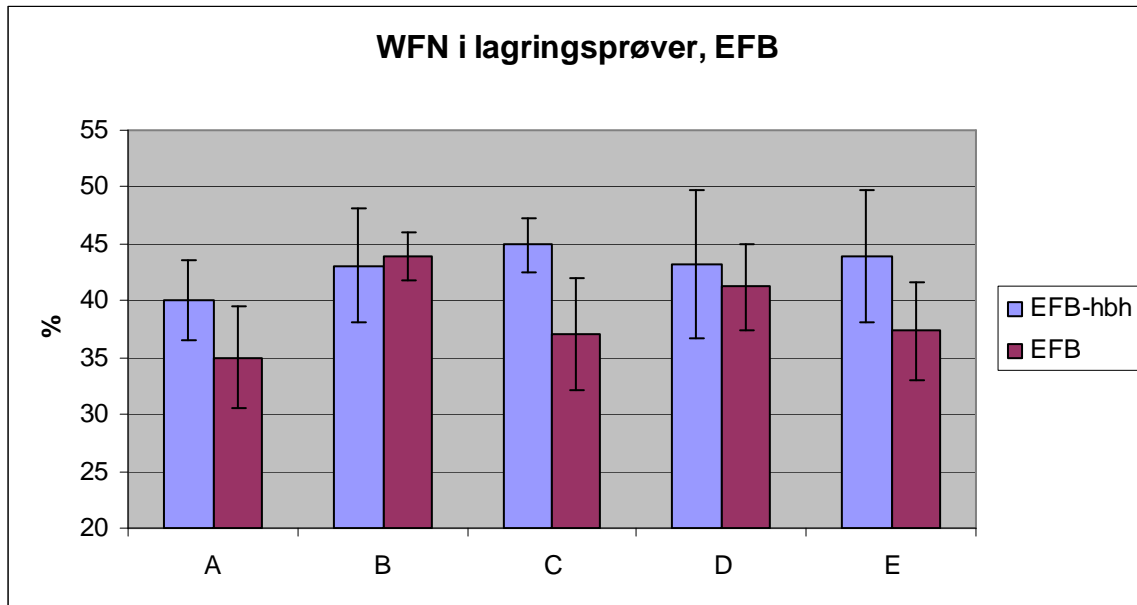
Resultatene fra analyse av lagringsprøvene ble merket IFB-hbh og EFB-hbh. Analyseresultatene med tilhørende standardavvik finnes i vedlegg 9.

Figur 5.8 viser at melkepulver som inneholdt WF, og som ble lagret ved 20 °C i tre måneder, hadde en økning i mengde WFN i alle prøvene fra IFB.



Figur 5.8 Sammenheng mellom analyse av *White Flecks Number* (WFN), i prøver fra intern *fluidbed* (IFB), før og etter lagring ved 20 °C i tre måneder. IFB-hbh: lagringsprøver fra IFB. A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Ved lagring av prøvene fra EFB viser figur 5.9 at prøve B-EFB hadde en nedgang på 0,8 % WFN ved analyse etter tre måneder. Prøve B-EFB fikk tilsatt finesfraksjonen via vibrorenne til EFB. Prøve C, D og E hadde en økning i mengde WFN ved lagring i tre måneder.



Figur 5.9. Sammenheng mellom analyse av *White Flecks Number* (WFN), i prøver fra ekstern *fluidbed* (EFB), før og etter lagring ved 20 °C i tre måneder. EFB-hbh: lagringsprøver fra EFB. A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Tabell 5.10 viser differanse mellom analyse av WFN i lagringsprøver og WFN analysert rett etter produksjon av melkepulver. Resultatet ble omregnet til prosent endring av innholdet WFN ved lagring av melkepulverprøver i tre måneder ved 20 °C.

Resultatet viste at det var størst økning i andel WFN for prøve B-IFB (14,58 %) og E-IFB (14,73 %). Det var forventet at B-IFB og E-IFB skulle ha tilnærmet samsvarende resultater fordi begge prøvene ble produsert uten retur av fines. Prøve B-IFB var eneste prøve med avtagende mengde WFN etter lagring, og er vist med negativt tall i tabell 5.10.

Tabell 5.10. Differanse mellom innhold av *White Flecks* (WF), i prøver som ble tatt ut rett etter produksjon og prøver som ble lagret ved 20 °C i tre måneder. Verdien er fremstilt i %, og beskriver endringen av innholdet WF i prøvene fra intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB). WFN-hbh: prøveresultat etter at prøvene var lagret i tre måneder. WFN: prøveresultat for *White Flecks Number* etter forsøksproduksjonen. A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Differanse (%) mellom WFN-hbh og WFN					
	A	B	C	D	E
IFB	5,12	<b>14,58</b>	5,73	6,36	<b>14,73</b>
EFB	5,12	-0,87	7,91	2,02	6,52

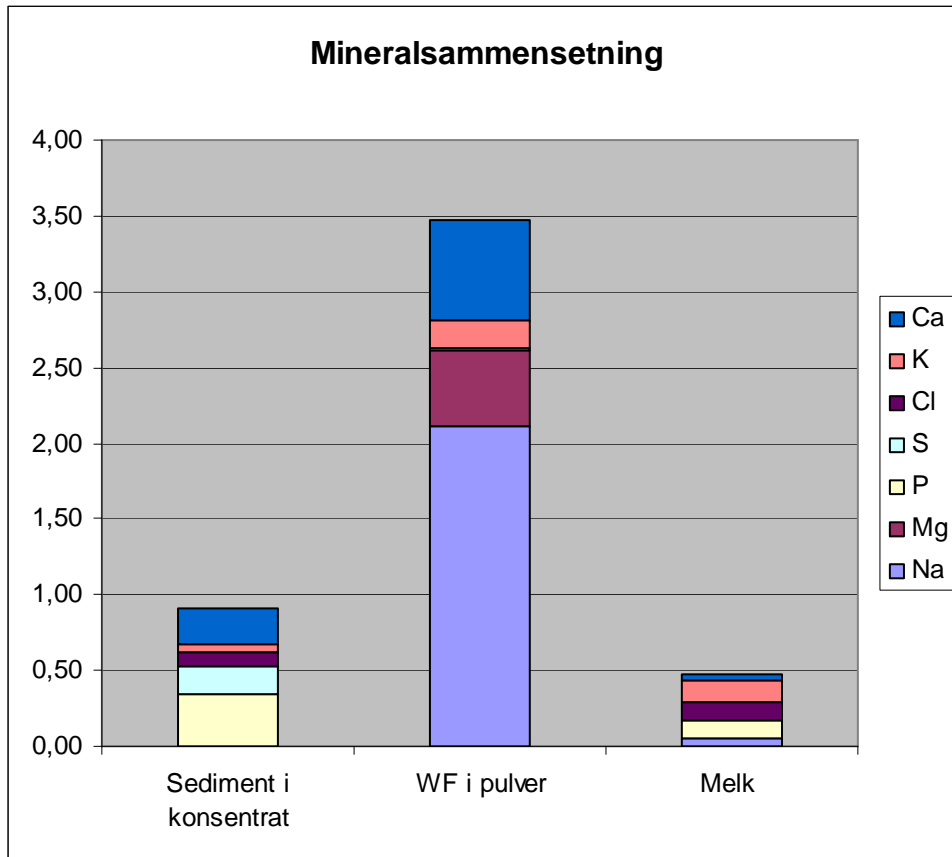
Korrelasjonsanalyse av WFN sammenliknet med WFN-hbh viste Pearson korrelasjonskoeffisienten mellom WFN og WFN-hbh = 0,480 og P-verdi = 0,011. Regresjonsanalyse (Tabell 5.2) viste at WFN-hbh hadde signifikant sammenheng med prosent dannelse av fines og bulk tetthet 625.

### 5.2.7. Mineralsammensetning i sediment fra konsentrat og i WF

Det ble gjennomført analyser av mineralinnhold i sedimentprøver av konsentratet, resultatene er gjengitt i vedlegg 6. Prøven var tatt ut i forbindelse med analyse av sediment fra inndamperen ved forsøksproduksjon av melkepulver. Prøvene ble samlet på filterpapir. For å analysere mineralinnhold i WF ble objektglassene etter analyse av *Grain* test benyttet. Analyse av mineralinnhold ble gjennomført ved bruk av SEM og ved analyse av et definerte område slik som vist i figur 4.10 og 4.11. Resultatene av analysene er vist i figur 5.11. I figuren er resultatene fra mineralanalysene i sediment av konsentrat og i WF sammenliknet med mineralinnholdet i melk, slik dette er angitt av Walstra et al. (2006). Ved analyse av mineralinnhold ble det valgt at mikroskopet skulle måle atom %, det vil si at alle stoffene som registreres til sammen settes lik 100 %. Prosentandelen blir en fordeling av disse.

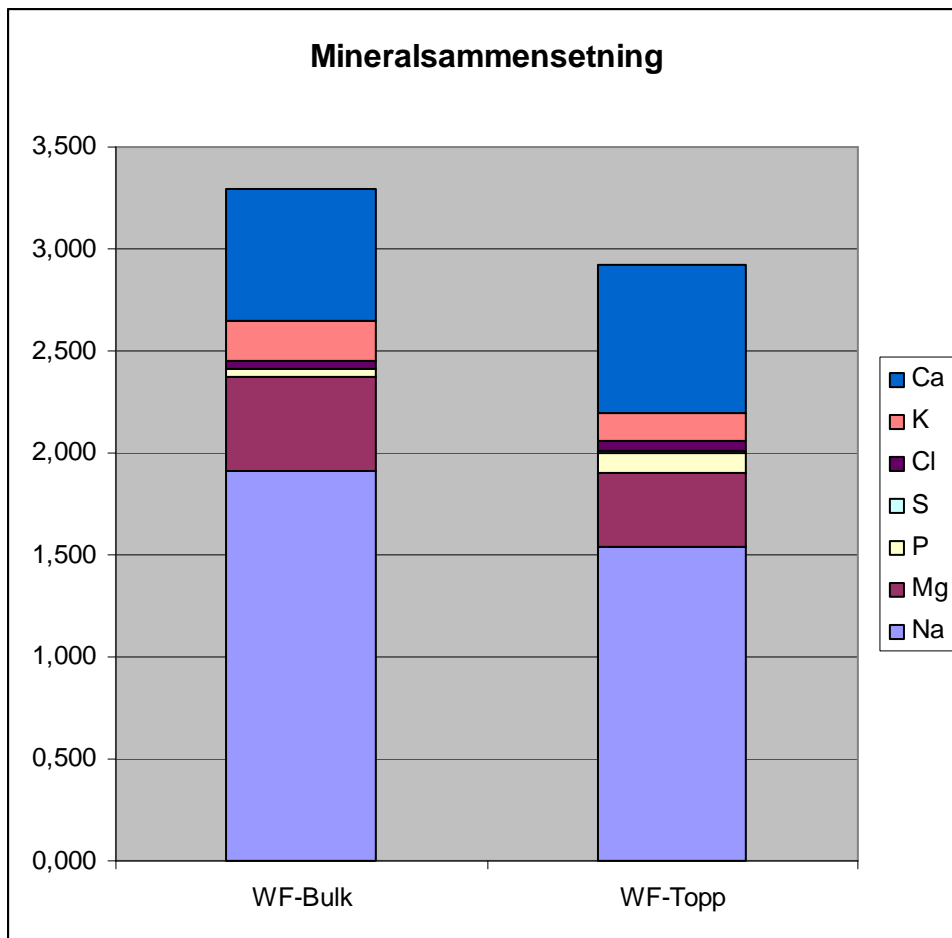
WF inneholdt mer natrium, magnesium, kalium og kalsium enn både sediment fra inndamper og normalsammensetningen i melk. Nivået av

klor, fosfor og svovel var lavere i WF sammenliknet med sediment og melk.



Figur 5.11. Sammenlikning av mineralinnhold målt i prosent av det totalt innholdet av mineraler som ble detektert ved Scanning Electron Microscopy (SEM) analyse av sediment fra inndamper, *White Flecks* (WF) i rekonstituert melkepulver og melk. Mineralinnhold i melk er hentet fra Walstra et al. (2006).

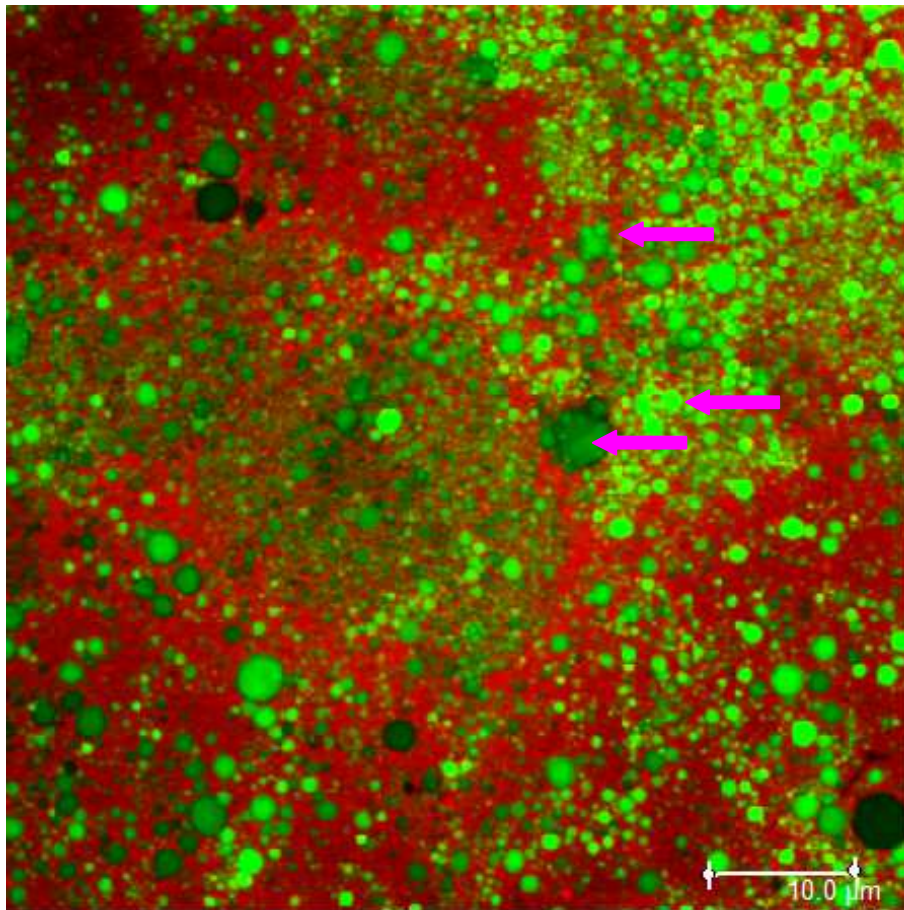
Mineralsammensetningen i WF ble også undersøkt for å finne ut om det var forskjell mellom WF funnet i topplag og uopløste partikler funnet 3 cm nede i løsningen (bulk). Dette er illustrert i figur 5.12. Resultatet er vedlagt i vedlegg 7 og viste at det var større andel natrium, magnesium og kalium 3 cm nede i løsningen enn i topplaget. Resultatene fra analyser av topp- og bulklag er i sin helhet vedlagt på CD-plata som ble levert sammen med avhandlingen.



Figur 5.12. Mineralsammensetning målt i prosent i *White Flecks* (WF) funnet i rekonstituert melkepulver. Bulk partikler (3 cm ned i løsningen) ble sammenliknet med uopløste partikler (WF) i topplaget av rekonstituert melkepulver.

Figur 5.13 viser et bilde tatt ved hjelp av Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM). Bilde av WF viser protein med rød farge og fett med grønn farge i melkepulveret. På bildet kan det se ut som den røde proteinmatriksen er sammenhengende med innesluttete grønne globulære fettkuler. Fettkulene er mange og små, de største er omtrent 5  $\mu\text{m}$ . Det ble observert innesluttete globulære fettkuler hver for seg, men også fettkulehoper som er markert med rosa piler.





Figur 5.13. Bilde tatt ved hjelp av Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM), og viser en uoppløselig partikkel (WF) etter analyse av melkepulver ved *Grain* test. Prøve 2C-IFB. Prøven er fra gjentak 2 i forsøket, fines ble ledet til forstøversone og prøveuttaket er fra intern *fluidbed* (IFB). Fett vises med grønn farge og proteiner med rød farge. De rosa pilene peker på fettkulehoper. Foto: H. Kolstad, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.

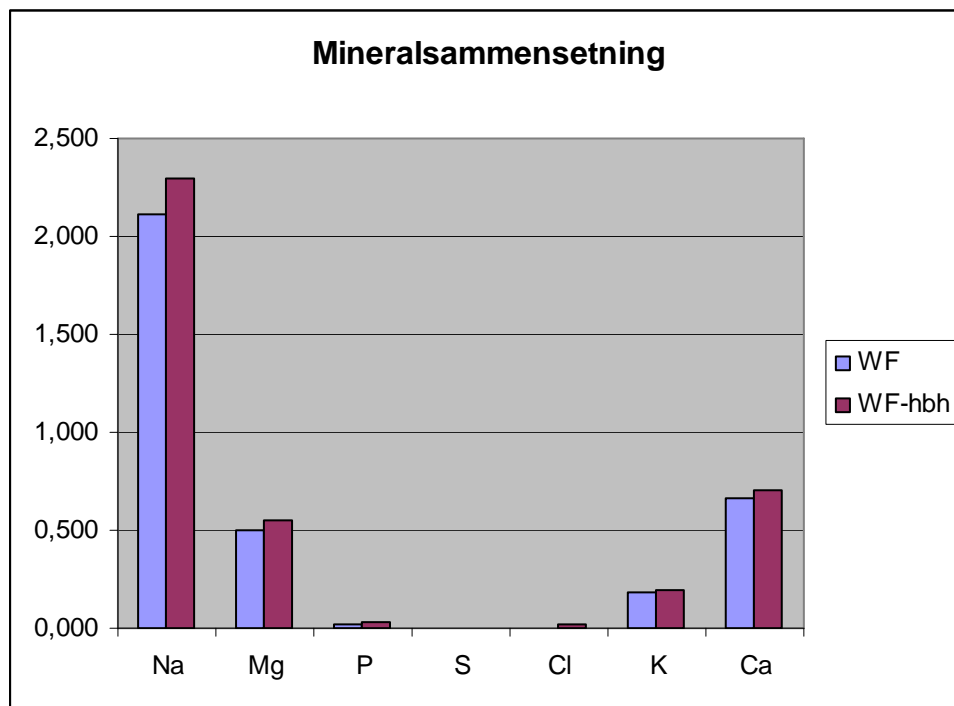
Analyseresultatene fra analysene av mineralsammensetning er i sin helhet vedlagt på CD-plata som er levert sammen med denne avhandlingen.

### **5.2.8. Mineralsammensetning i lagringsprøver**

Mineralsammensetningen i lagringsprøvene ble sammenliknet med analyseresultatene av mineralsammensetningen i WF som ble gjennomført etter produksjon av forsøket. Resultatet er presentert i figur 5.14.

Sammensetningen i WFN-hbh hadde høyere andel av alle parametere, som ble detektert ved SEM mikroskopering, med unntak av svovel. Det ble ikke detektert svovel i prøvene. Analyseresultatene er i sin helhet

vedlagt på CD-plata som er levert sammen med denne avhandlingen. Gjennomsnitt av analyseresultatene for mineralsammensetningen finnes i vedlegg 8.



Figur 5.14. Mineralsammensetning, målt i prosent, i *White Flecks* (WF) sammenliknet med WF i lagringsprøvene (WF-hbh).

### 5.2.9. Partikkelstørrelse og agglomeratstyrke

Endringen i gjennomsnittlig partikkelstørrelse sammenliknet med hvor mye fines som ble dannet ved slitasje på agglomerater og partikler beskriver agglomeratstyrken til pulveret. Ved produksjon av melkepulver utsettes agglomerater og partikler for slitasje ved pneumatisk transport, i mekaniske skruematere eller ved fluidisering ved at partiklene kolliderer med hverandre eller med veggene i *fluidbed* og transportrør.

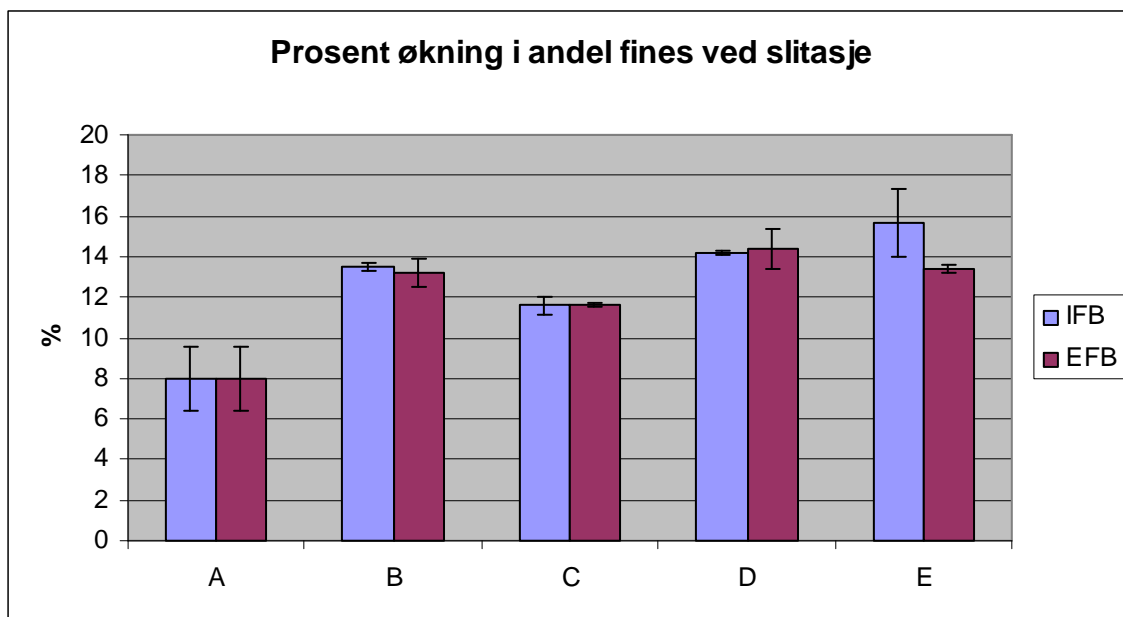
I følge Anhydro er finespartikler mindre enn 91  $\mu\text{m}$  (Andersen, 2011).

Resultatene for prosent dannelse av fines beskriver hvor mange prosent økning det er i andelen fines, der partiklene er mindre enn 91  $\mu\text{m}$ , ved slitasje på partikler og agglomerater. Prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse er reduksjonen i partikkelstørrelse ved slitasje på partiklene uttrykt i prosent. Slitasje i denne forbindelse kommer av at

dispergeringstrykket økes fra 0,2 bar til 2,0 bar ved analyse.

Gjennomsnittsverdier for analyseverdiene for prosent dannelse av fines og reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse finnes i vedlegg 4 og 5.

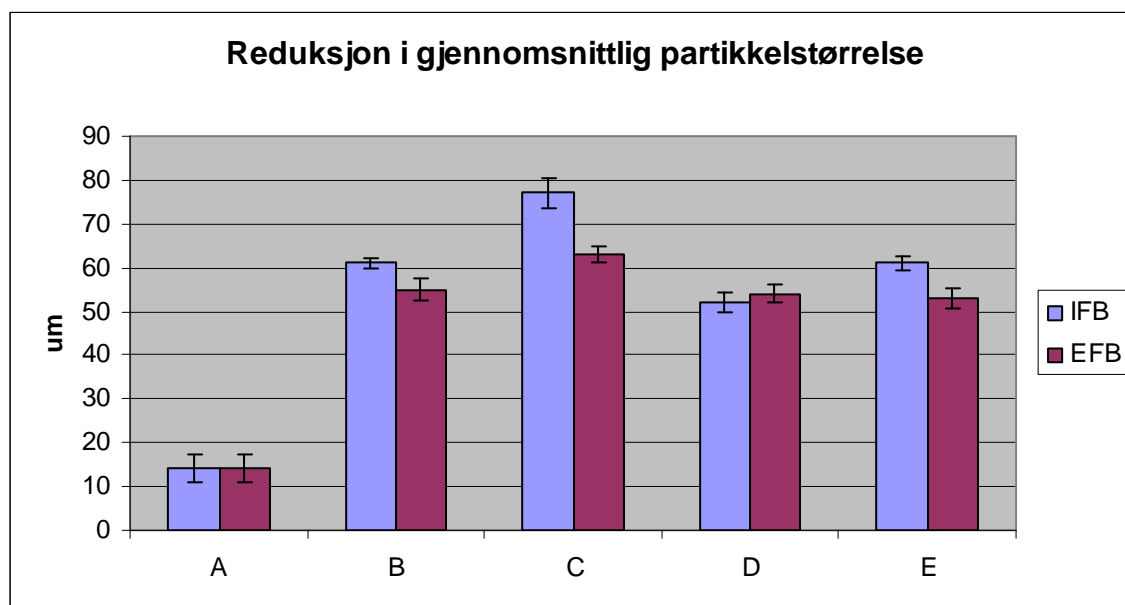
Figur 5.15 viser hvordan mengden av fines øker når agglomeratene utsettes for slitasje ved å øke dispergeringstrykket ved analyse av partikkelstørrelse. Prøve E fra IFB dannet mest fines ved slitasje (15,7 %). E-prøven hadde den største endringen mellom IFB og EFB på 2,3 % nedgang. E-EFB fikk fines tilsatt via finessystemet til EFB. De øvrige prøvene har ikke betydelig endring i andel fines fra IFB til EFB. C-prøven har lavest økning i mengde fines (11,6 %). A-prøven bestod av fines fra syklonen, og hadde som forventet lavest dannelse av fines. I D-prøvene og E-IFB ble det dannet mest fines.



Figur 5.15. Prosentvis økning av andel fines (< 91 μm) ved slitasje på partikler og agglomerater ved analyse av partikkelstørrelse når dispergeringstrykket under måling økte fra 0,2 til 2,0 bar. Intern *fluidbed* (IFB) er sammenliknet med ekstern *fluidbed* (EFB) der A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Figur 5.16 viser reduksjon av gjennomsnittlig partikkelstørrelse som differansen i redusert størrelse på partiklene i pulver som er analysert ved

0,2 bar og 2,0 bar. Det var nedgang i gjennomsnittlig partikkelstørrelse mellom IFB og EFB for B, C og E-prøven. Den største endringen var for C-prøven der prøven fra IFB i gjennomsnitt ble redusert med 77  $\mu\text{m}$ , og 63  $\mu\text{m}$  for C-EFB. Agglomeratene hadde dermed størst reduksjon av partikkelstørrelsen målt i  $\mu\text{m}$  selv om de samme prøvene dannet minst fines ved slitasje, der fines var mindre enn 91  $\mu\text{m}$ . B-IFB og E-IFB er produsert uten fines, og hadde like resultater for reduksjon av partikkelstørrelse, mens E-IFB hadde 2,2 % mer dannelse av fines ved slitasje enn B-IFB. Tilsvarende ble det observert for B-EFB og E-EFB som var produsert med fines ledet til EFB at de hadde lik endring både for reduksjon av gjennomsnittlig partikkelstørrelse og dannelse av fines. D-prøvene og E-EFB har minst nedgang i gjennomsnittlig partikkelstørrelse.



Figur 5.16 Reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse ( $\mu\text{m}$ ) ved å øke dispergeringstrykket, ved analyse av partikkelstørrelse, fra 0,2 til 2,0 bar. Sammenlikning mellom intern *fluidbed* (IFB) og ekstern *fluidbed* (EFB) der A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Variansanalysen viste at prosent dannelse av fines var signifikant påvirket av fines som faktor slik tabell 5.1 viser. Det var tilsvarende signifikant effekt på reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse med *fluidbed* som

faktor. Det vil si at partiklene slites ned til mindre partikler der noen av disse partiklene fremstår som fines avhengig av om fines ledes til forstøversone, IFB eller EFB.

Regresjonsanalysen (Tabell 5.2) viste at prosent dannelse av fines hadde signifikant sammenheng med tørrstoffinnhold, *wettability*, løs bulk tetthet (0) og prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse. Prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelsen var signifikant påvirket av tørrstoff, bulk tetthet 625, *wettability* og prosent dannelse fines.

Analyseresultatene fra partikkelstørrelsesmålingene er i sin helhet vedlagt på CD-plata som ble levert sammen med denne avhandlingen.

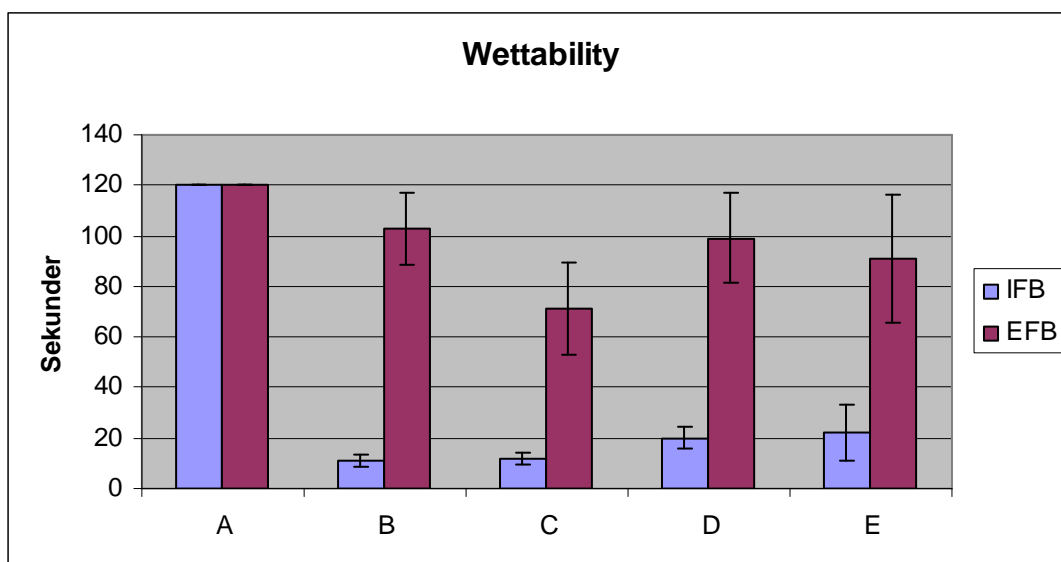
Tabell 5.17 viser en sammenlikning av analyseresultater for C-EFB og D-EFB. Analyseresultatene fra pulverprøvene tatt ut i EFB er benyttet i sammenlikningen fordi dette pulveret representerer egenskapene i melkepulver som ferdigvare slik det selges til kunde.

Tabell 5.17. Sammenlikning av analyseresultater mellom C-EFB og D-EFB. C-EFB og D-EFB er prøveuttak fra ekstern *fluidbed* (EFB) der fines ble ledet til forstøversone (C) og intern *fluidbed* (D).

Analyse	C-EFB	D-EFB
Prosent dannelse av fines ved slitasje	11,6 %	14,4 %
Prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse	28 %	28 %
Nedgang i gjennomsnittlig partikkelstørrelse	63 µm	54 µm
<i>White Flecks Number</i>	37,05 %	41,24 %

### 5.2.10. Wettability (fuktbarhet)

Analyse av fuktbarhet ble gjennomført ved vanntemperatur på 25 °C og 45 °C. Ved vanntemperatur på 25 °C var det bare to prøver fra gjentak 3 som ble fuktet i løpet av 120 sekunder. Disse prøvene var 3B-IFB og 3C-IFB. Figur 5.18 viser at prøvene fra IFB, analysert ved 45 °C, hadde best fuktbarhet. Prøvene fra EFB hadde dårligere fuktbarhet enn prøvene fra IFB. A-prøven som bestod av fines hadde dårligst fuktbarhet på 120 sekunder. 120 sekunder var valgt som øverste grense for om pulveret var fuktbart.

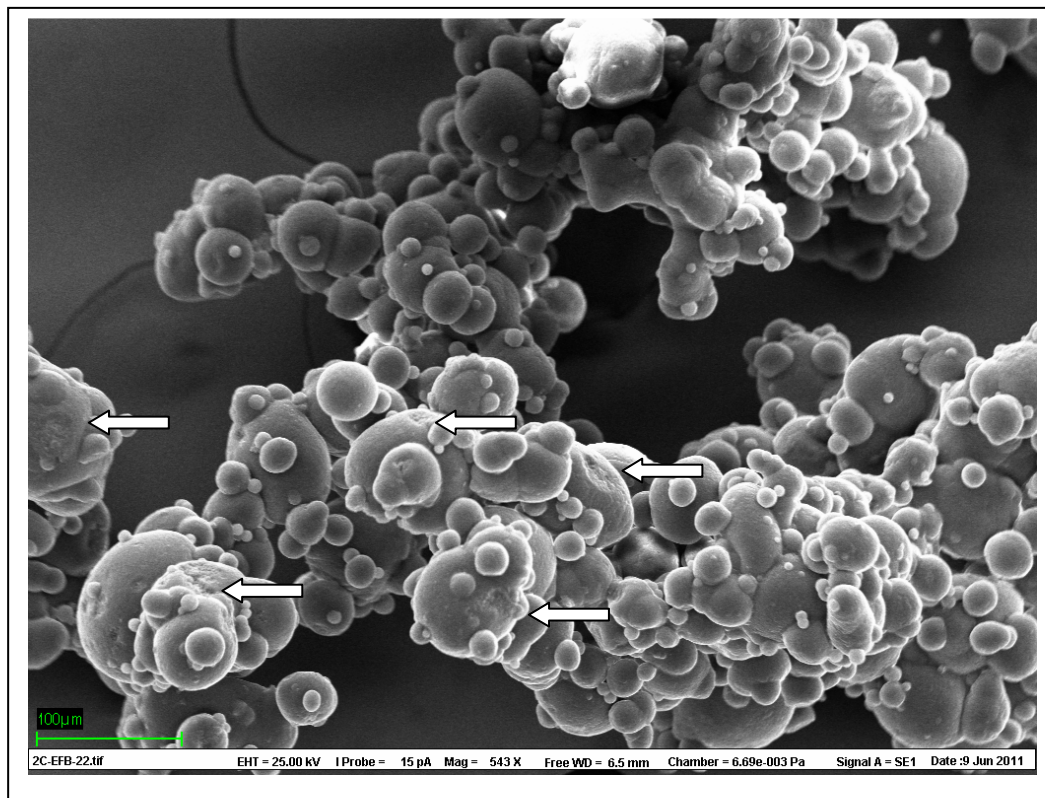


Figur 5.18. *Wettability* (fuktbarhet) målt i sekunder ved vanntemperatur på 45 °C. Intern *fluidbed* (IFB) sammenliknet med ekstern *fluidbed* (EFB). Øverste grense for fuktbarhet var 120 sekunder. A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Variansanalysen i tabell 5.1 viser at *wettability* ble signifikant påvirket av *fluidbed* som faktor.

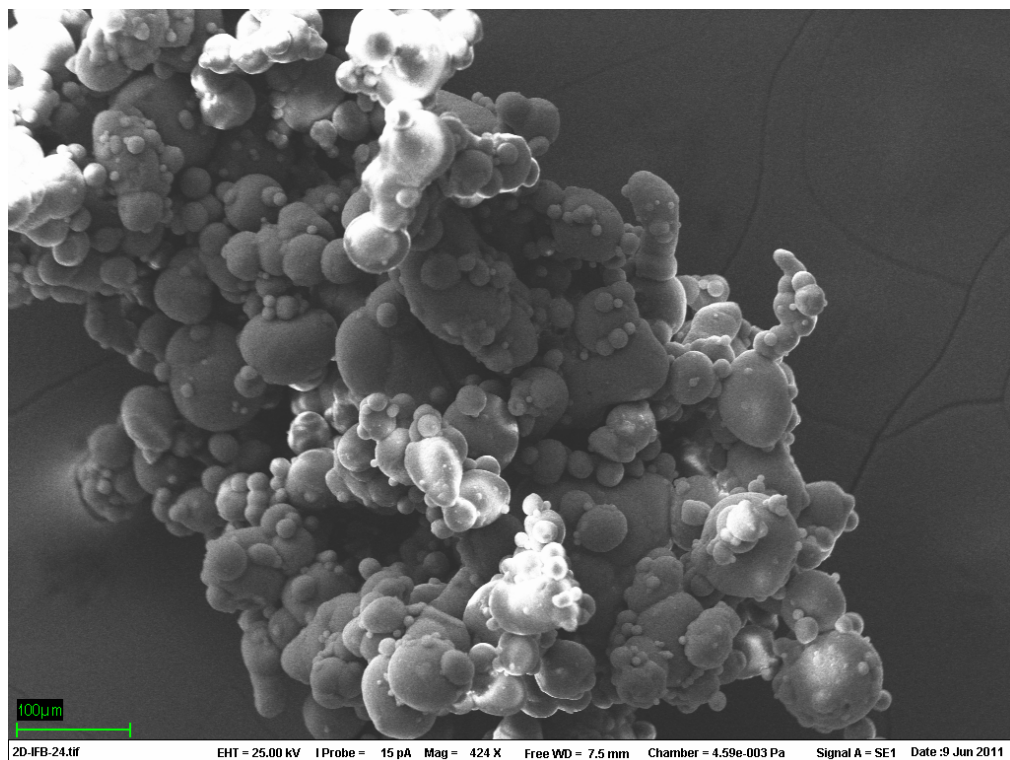
Regresjonsanalysen (Tabell 5.2) viste signifikant sammenheng for *wettability* i forhold til tørrstoff, løs bulk tetthet (0), prosent dannelse av fines og prosent reduksjon av gjennomsnittlig partikkelstørrelse.

Prøvene fra EFB var utsatt for mer slitasje enn prøvene fra IFB som bestod av flere intakte agglomerater. Det var forventet at fuktbarheten ville avta for prøven fra EFB ettersom slitasje i EFB medfører dannelse av mer fines. Bilde i figur 5.19 viser agglomerater med bruddflater som har oppstått på grunn av slitasje ved fluidisering i EFB. De hvite pilene peker på bruddflatene. Til sammenlikning er det ingen observerte bruddflater på agglomeratet på bildet i figur 5.20 som representerer en prøve fra IFB.



Figur 5.19. Agglomerat av prøve 2C-EFB. De hvite pilene viser bruddflater forårsaket av slitasje på partiklene forårsaket av fluidisering i ekstern *fluidbed* (EFB). I prøve 2C-EFB som representerer gjentak 2 var fines ledet til forstøversone (C) og pulverprøven tatt ut i EFB. Foto: E. Ørmen, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.





Figur 5.20. Agglomerat fra 2D-IFB uten bruddflater. For prøve 2D-IFB som representerte gjentak 2 var fines ledet til intern *fluidbed* (IFB), og pulverprøven tatt ut i IFB. Foto: E. Ørmen, Seksjon Genetikk og Plantebiologi, Institutt for plante- og miljøvitenskap, Universitetet for miljø- og biovitenskap, 2011.

### 5.2.11. Grain test

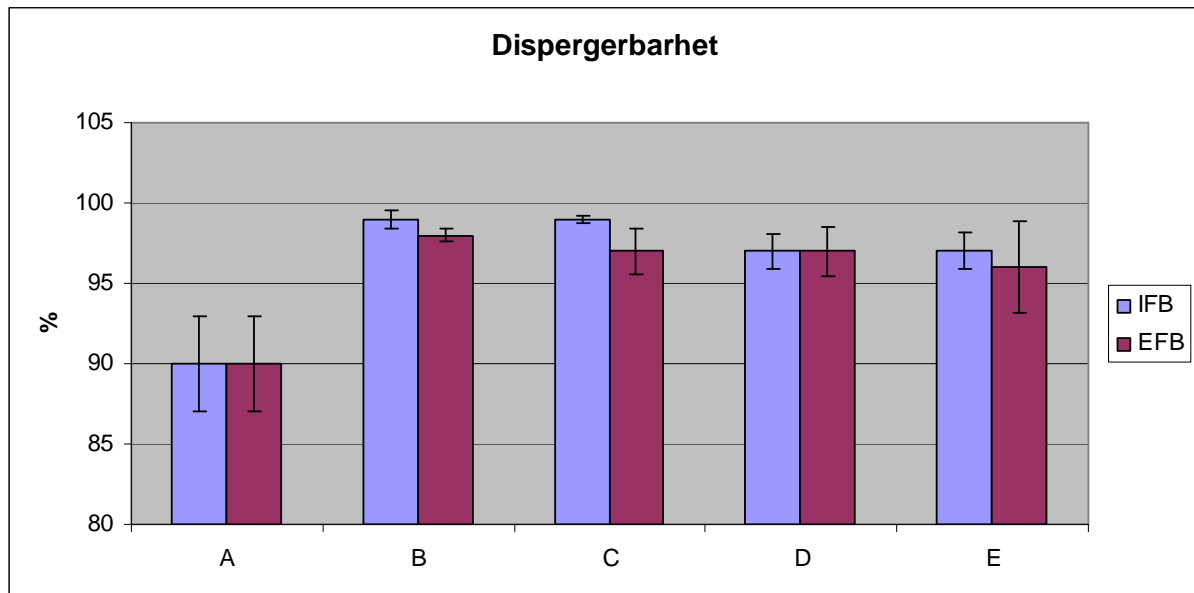
Alle prøvene inneholdt *grains*. Med unntak av 2-A som ble bedømt til 4, ble alle prøvene bedømt til 5. Poengskalaen var inndelt fra 1 til 5 der 1 var prøver uten *grains*.

### 5.2.12. Dispergerbarhet

Dispergerbarheten i en prøve uttrykkes i prosent av massen av tørrstoffet i en prøve som kan dispergeres i vann (IDF, 1979). Nedre grense for dispergerbarhet er i følge IDF (1979) 85 %. Figur 5.21 viser dispergerbarheten for prøvene fra IFB sammenliknet med prøvene fra EFB. Prøve A hadde lavest dispergerbarhet, og prøve 1A var ikke dispergerbar (83 %). Alle de øvrige prøvene hadde god dispergerbarhet.



Blant de agglomererte prøvene (B-EFB, C, D, E-EFB) hadde B-EFB og C-prøven fra IFB best dispergerbarhet og E-EFB den dårligste dispergerbarheten. Prøvene fra EFB hadde i gjennomsnitt 1 % lavere dispergerbarhet enn prøvene fra IFB.



Figur 5.21. Dispergerbarhet for intern *fluidbed* (IFB) sammenliknet med ekstern *fluidbed* (EFB). A-E representerer prøveuttak og fineslokasjon.

Ved variansanalyse (Tabell 5.1) var dispergerbarhet signifikant påvirket av forsøk (gjentak). Ved analyse av regresjon ble det ikke funnet noen signifikante sammenhenger.

### 5.2.13. Kaffetest

Alle prøvene ble bedømt til 1 på en skala fra 0 til 1. Karakteren 0 var best og tilsvarte en løsning mellom kaffe og melkepulver uten flytende partikler eller fnokker på overflaten av kaffen. Kaffetest bedømt til karakteren 1 hadde flytende partikler og fnokker på overflaten av kaffen.

Da melkepulveret ble tilsatt i kaffeløsningen ble det umiddelbart dannet fnokker og aggregerte klumper av pulvermateriale som var synlig både flytende på overflaten og jevnt fordelt i hele begerglasset med kaffe.

## 6. Diskusjon

Erfaringer tilsier at agglomerering av melkepulver medfører dannelse av WF. Mange undersøkelser beskriver dannelsen av uoppløselige eller sakte oppløselige partikler ved produksjon av melkepulver, men en vet lite om i hvilken grad ulike agglomereringsprosesser forårsaker dannelse av WF.

### 6.1. Agglomerering med retur av fines til forstøversone og IFB

Erfaringer fra Anhydro tilsier at spraytørking med dyseforstøving og agglomerering nesten alltid medfører dannelse av WF. Dette tilsvarer C-prøven og D-prøven i forsøket presentert her. Analyseresultatene viste at C-prøven, der fines ble tilsatt i forstøversonen, dannet minst WF sammenliknet med andre agglomereringsprinsipper som ble testet i forsøket.

D-prøven dannet størst prosentandel fines ved analyse av partikkelstørrelse slik figur 5.15 viser. Det vil si at agglomeratene ble slitt og brutt ned til mer fines ( $< 91 \mu\text{m}$ ) i D-prøvene til tross for at C-prøvene hadde høyest reduksjon av den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen (figur 5.16). Ved agglomerering klistrer partiklene seg til hverandre dersom det er nok fuktighet på overflaten av partiklene. Det var derfor forventet at agglomeratene i D-prøvene ville være svakere sammenliknet med C-prøvene ettersom partiklene i D-pulveret hadde tørrere overflate ved agglomerering der fines var ledet til IFB. C-prøvene ble agglomerert i forstøversonen nærmere dysene, og hadde derfor partikler med høyere fuktighet ved agglomerering. Lav fuktighet ved agglomerering kan ha medført svakere og færre agglomerater for D-prøvene, og kan være årsak til dannelsen av mer fines med liten gjennomsnittlig partikkelstørrelse for prøvene D-IFB og D-EFB sammenliknet med C-prøvene.

I D-prøven, der fines ble tilsatt i IFB, var det forventet å finne et annet innhold av WFN enn i C-prøven ettersom det var gjort antakelser om at ulike lokasjoner for agglomerering kunne være årsak til dannelse av

forskjellige mengder WF. Resultatene fra prøvene som ble tatt ut i EFB ble benyttet i sammenlikningen ettersom dette pulveret ville ha egenskaper som var representative for pulveret som ferdigvare.

Tabell 5.17 viste en sammenlikning av analyseresultater for C-EFB og D-EFB. Resultatene fra analyse av partikkelstørrelsesfordeling, målt ved to ulike trykk, viste at både C-EFB og D-EFB hadde 28 % nedgang i partikkelstørrelsen. C-EFB hadde størst reduksjon i middel partikkelstørrelse og lavest andel dannelse av fines og WFN.

Sammenlikningen av analyseresultatene i tabell 5.17 viser at det er sannsynlig å anta at dannelse av fines ved slitasje kan gi større andel WFN i pulveret. Dersom en studerer resultatet for EFB og prøve C og D ser en at når prosent dannelse av fines øker så øker innholdet av WFN. Imidlertid ble det ikke funnet noen entydig signifikant sammenheng mellom WFN og prosentvis dannelse av fines. Sannsynligheten i de statistiske analysene ble lave selv om P-verdien var  $< 0,05$ . Dette skyldes trolig at gjentak 1 var utypisk. WFN var signifikant påvirket av forsøk (gjentak). Tilsvarende resultat ble også observert for IFB.

## **6.2. Agglomerering uten retur av fines**

Anhydro har erfaringer med at spraytørking med dyser, men uten retur av fines medfører liten dannelse av WF. Dette tilsvarer produksjonene av B-IFB og E-IFB i forsøket presentert her. Resultatene var imidlertid ikke i samsvar med det en kunne forvente. Prøve E-IFB var forventet å likne på B-IFB ettersom fines ble ledet til EFB i begge testene. Både B-IFB og E-IFB inneholder WF ved analyse av WFN. B-IFB inneholdt 34,26 % og E-IFB 45,27 % WF. Det er uklart hva som kan være årsaken til det høye innholdet av WF i E-IFB sammenliknet med B-IFB. Det ble ikke funnet sammenheng mellom produksjonsdata og resultat for WFN som kunne forklare forskjellen i mengde WFN mellom B-IFB og E-IFB. Sammenlikning av analyseresultatene viste imidlertid at det var høyere tørrstoffinnhold i

både konsentrat og pulver ved produksjon av E-prøvene. E-IFB hadde også høyest innhold av WFN. Dette indikerer at jo tørrere konsentratet er ved tørking, og tørrere pulveret er etter tørking, jo høyere andel WFN vil dannes i sluttproduktet.

I gjentak 3 i forsøket ble WFN for E-IFB målt til 52,56 %. Ved regresjonsanalyse var dette en uteligger og kunne fjernes på grunnlag av tallmaterialet. Gjennomsnittsverdien for E-IFB ble da 41,63 % WFN, men var fremdeles høyere enn resultatet for B-IFB.

De Vilder et al. (1979) beskriver at løseligheten i pulver blir dårligere ved tørrstoff høyere enn 50 % i konsentratet, og at en mulig årsak til dette er at konsentratdråpene blir store og tunge og utsettes for ujevn tørking. Det blir imidlertid uklart om en økning på 0,7 % tørrstoff for konsentratet og 0,7 % for pulver var årsaken til at det ble dannet mer WFN i E-IFB enn i B-IFB. I følge Walstra & Jenness (1984) og Baldwin & Truong (2007) dannes det ikke uløselig materiale i pulver med fuktinnhold lavere enn 10-15 %. Etersom tørrstoffet i pulveret var 95,4-97,8 % er det derfor mest sannsynlig at det var høyt tørrstoffinnhold i konsentratet som medførte dannelse av uløselig materiale.

Litman & Ashworth (1957) fant korrelasjon mellom mengde uløselig materiale i melkepulver og fettinnhold, tørrstoffinnhold i konsentratet og dysetrykk ved spraytørking. Dersom WF anses som uoppløselige partikler, er det sannsynlig at denne korrelasjonen også er gjeldende for pulveret i E-IFB. Regresjonsanalyse gjennomført for B-IFB og E-IFB viste sammenheng mellom K-tørrstoff (tørrstoff i konsentratet) og WFN ( $R^2 = 73,8\%$  og  $P\text{-verdi} = 0,028$ ). For K-tørrstoff og WFN ble det ikke påvist noen statistisk sammenheng med dysetrykk. Fettprosenten var konstant i forsøket og kunne derfor ikke ha innvirkning på variasjonen i mengden WF. Resultatet fra regresjonsanalysen underbygger antakelsen om at høyt tørrstoff i konsentratet medfører høyere dannelse av WF.

Oldfield et al. (2000) fant at høyt tørrstoffinnhold i konsentratet før tørking hadde negativ innvirkning på kaffestabiliteten. Det er sannsynlig at høyt tørrstoffinnhold i konsentratet ved forsøksproduksjonen hadde innvirkning på dårlig resultatene fra kaffetesten der alle prøvene ble dømt til karakteren 1.

Resultatene fra forsøket viser ingen indikasjon på at uløselighetsindeksen øker ved tørrstoffinnhold på 56 %. Resultatene ved analyse av prøver fra forsøket viste at uløselighetsindeksen var  $< 0,05$  ml sediment i sentrifugerøret for alle prøvene. Resultatene kan ha blitt påvirket av den kraftige hurtigmikseren som ble benyttet, og dermed ført til lavere resultater eller forhindret variasjon i resultatene. På grunn av statistisk sammenhengen mellom WFN og K-tørrstoff er det likevel sannsynlig at analysen av WFN har avdekket uløselig materiale som ble dannet på grunn av høyt tørrstoffinnhold i konsentratet, til tross for at uløselighetsindeksen ikke påviste dette. Også Baldwin (2010) har listet redusert tørrstoffinnhold i konsentratet som en viktig faktor for å redusere uløselig materiale i melkepulver.

Baldwin (2010) har også beskrevet hvordan inn- og ut-temperaturen i tørkekammeret bør reduseres for å danne mindre uløselige partikler i pulveret. I det gjennomførte forsøket i denne avhandlingen var inn-temperaturen 154-160 °C og ut-temperaturen 73-79 °C. Dette er lave temperaturer sammenliknet med temperaturer omtalt av De Vilder et al. (1976) og De Ruyck (1991) som begge undersøkte løselighet i melkepulver ved ulike temperaturer.

### **6.3. Agglomerering med fines retur til EFB**

Ved uttak av E-prøven var det kontinuerlig tilgang på fines til EFB via finessystemet. Ved uttak av B-prøven var det kontinuerlig tilgang på fines

i vibrorenna fra syklonen til EFB. Prøvene B-EFB og E-EFB representerer denne testen i forsøket.

Både B-EFB og E-EFB hadde 28 % nedgang i den gjennomsnittlige partikkelstørrelsen ved analyse av partikkelstørrelse, og det ble dannet henholdsvis 13,2 % og 13,4 % fines. Det ble registrert mest WF i B-EFB (43,88 %) sammenliknet med E-EFB (37,36 %). Dette tyder på at det ikke er andelen fines eller nedgang i partikkelstørrelse som medfører dannelse av WF i disse prøvene. Det er sannsynlig at metoden prøvene ble agglomerert på har forårsaket at B-EFB dannet mer WF enn E-EFB. I følge SPX Anhydro (Andersen, 2011) er det for lite fuktighet på overflaten av partiklene i EFB til at partiklene agglomererer. Partiklene holdes sammen av elektriske krefter, van der Waalske krefter eller kapillære krefter (fettbroer). Uttrykket agglomerering ble likevel benyttet i diskusjonen.

Fines ble ledet fra syklon via vibrorenna, og blandet inn i pulverstrømmen i EFB på samme sted som finessystemet leder fines til EFB. Tilsetting av fines via vibrorenna er en skånsom behandling for partiklene, nærmest som en sammenblanding. Agglomereringen antas å være svakere ettersom fines blandes inn i pulverstrømmen ved at det drysser inn i *fluidbed*.

Ved bruk av finessystemet har partiklene høyere hastighet inn i EFB ved agglomerering. Høyere hastighet medfører at partiklene kolliderer med større kraft, noe som sannsynligvis medfører sterkere agglomerater sammenliknet med agglomeratene som oppstod ved bruk av vibrorenna. Partiklene som transporteres med blåseluft i finessystemet utsettes for høyere temperatur (45-50 °C) over lengre tid enn partiklene (fines) som drysser inn i EFB via vibrorenne. I tillegg blir partiklene påvirket av mekanisk behandling i sluser, ved at de kolliderer med hverandre og veggene i transportrøret eller de utsettes for slitasje ved turbulens.

Partiklene utsettes også for slitasje ved fluidisering og transport gjennom EFB.

Det er mulig å anta at dannelse av størst mengde WF i B-EFB sammenliknet med E-EFB var forårsaket av svake agglomerater som lot seg bryte ned til mindre agglomerater og partikler uten at disse fremstod som mindre enn 91 µm. Eller at pulveret ikke ble ytterligere agglomerert når fines drysset inn i EFB via vibrorenna og at finesfraksjonen fremstod som fines i pulveret, ved analyse av partikkelstørrelsesmålingene, med noe tillegg av fines fra partiklene som var brutt løs fra de agglomererte partiklene produsert i IFB. Det er da rimelig å anta at mye fines i prøvene og dårlig agglomerering medførte høyere andel WF i prøver fra B-EFB.

Det er uklart i hvilken grad dannelsen av WF er påvirket av at fines er transportert i finessystemet før agglomerering. I så fall indikerer resultatene at det ble dannet mindre WF i prøver som var agglomerert med fines fra finessystemet enn fines som var blandet inn i pulveret via vibrorenna. Temperaturen på fines fra finessystemet kan ha medført at fett på overflaten av partiklene har vært i flytende form og dermed ført til bedre agglomerering for E-EFB enn det som var tilfelle med partikler fra vibrorenna (B-EFB). En annen årsak kan være at transport av pulverpartikler (fines) i transportrør har øket den elektriske ladningen i partiklene og dermed gjort agglomeratene sterkere for E-EFB enn B-EFB. Det ser imidlertid ikke ut til at svake agglomerater har påvirket mengden fines i prøvene ettersom både B-EFB og E-EFB danner omtrent samme mengde fines ved slitasje. Også reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelsen er omtrent lik for begge prøvene.

God agglomerering av pulver medfører bedre løselighet og dispergerbarhet (Písecký, 1997). E-EFB hadde 2 % lavere dispergerbarhet enn B-EFB, men best fuktbarhet. Dersom E-EFB hadde litt sterkere agglomerater, som antatt, enn B-EFB kan dette ha forårsaket at

agglomeratene i E-EFB har løst seg raskere fordi de var mer fuktbare i forhold til pøve B-EFB uten at dispergerbarheten har påvirket resultatet. God fuktbarhet gjør at væsken trenger raskere inn mellom partiklene i agglomeratene, og dermed oppnås raskere oppløselighet av pulveret.

Det var ikke tatt ut prøver for å sammenlikne fines fra finessystemet med fines fra vibrorenna, det kunne gitt nærmere svar på om endringer som oppstår når pulver transporteres i finessystemet medførte bedre agglomerering og lavere andel WFN.

#### **6.4. Hva består WF av?**

Litman & Ashworth (1957) mener at løseligheten i helmelkpulver er relatert til fritt fett som ved lagring ved 29 °C vil avta, men forbli upåvirket ved 7 °C. Det antas at det dannes uoppløselige partikler av komplekser mellom fritt fett og proteiner som i tillegg kompliseres på grunn av kalsium. Anhydro har også erfart at det er mer WF i fett pulver enn i skummetmelkpulver. King (1960) har gjort observasjoner som tilsier at andelen uoppløselige partikler øker i eldre pulver, og at sammensetningen av disse partiklene består av tettpakkede kaseinmiceller og fettkuler. Meyer et al. (2006) påviste at overflatepartiklene var formet som klustere av flytende fettaggregater. Singh & Ye (2010) fant at helmelkpulver med dårlig løselighet hadde større antall av store aggregerte partikler som bestod av en blanding av fettkuler og proteiner enn helmelkpulver som var lett oppløselig.

Helmelkpulveret ved forsøksproduksjonen inneholdt 35 % fett. Analyse av lagringsprøvene viste en økning i WF etter tre måneder. Ved analyse av *Grain* som ble gjennomført etter tre måneder, ble det observert mye fett på toppen av den rekonstituerte løsningen. CLSM bildet av WF i figur 5.13 viste i likhet med antakelsene til Litman & Ashworth (1957) og Singh & Ye (2010) at sammensetningen av WF bestod av proteiner og fett. Det er nødvendig med analyse av sammensetningen av proteinmatriksen i WF for



å påvise hvilke proteiner som er tilstede. Spesielt for å finne ut om det er kasein eller myseproteiner ettersom flere artikler gir uttrykk for ulik forståelse av sammensetningen i de uløselige partiklene i topplaget etter rekonstituering. I likhet med Walstra et al. (2006) som beskriver at WF består av koagulert protein med innestengte fettkuler som flyter til overflaten, kan det se ut som om fettkulene på bildet i figur 5.13 i stor grad er innestengt i en proteinmatriks.

I tillegg til testene som er gjennomført i denne oppgaven kunne det vært av interesse å produsere et pulver med lavere fettinnhold for å se om resultatene samsvarte med resultatene i denne avhandlingen. Det kunne også være nyttig å finne ut i hvilken grad tørrstoffinnholdet i konsentratet var en årsak til resultatene. Gir det mer eller mindre WF sammenliknet med de andre agglomereringsmetodene i dette forsøket?

Både Ye et al. (2004a) og Singh (2007) påpeker at høyt tørrstoffinnhold i konsentratet påvirker micellestrukturen. Disse endringene i micellestrukturen kan disponere for ytterligere protein-protein reaksjoner som kan påvirke løseligheten i pulveret. Ohba et al. (1989) konkluderte med at fett og kasein dannet komplekser når de ble utsatt for skjærkrefter i for eksempel dyser under spraytørking. Ved høyt tørrstoffinnhold i konsentratet gjorde kryssbindinger med kalsiumfosfat at fett-kasein-komplekser klumpet seg sammen med kaseinmiceller. Ved rekonstituering av prøvene fra forsøket løste ikke alle partiklene seg i B-, C-, D- og E-prøven. I likhet med forsøket til Ohba et al. (1989) ble det visuelt observert mye fett på overflaten av løsningen etter rekonstituering. Da prøvematerialet til mineralanalyse av topplaget ble sugd opp og fordelt på objektglasset fremstod det som uoppløste partikler.

Mineralsammensetningen i WF fra forsøket viste at topplaget av løsningen innholdt mer kalsium og fosfor enn i WF funnet 3 cm nede i løsningen. Dette er illustrert i figur 5.12. Det er sannsynlig at uoppløselige partikler

etter rekonstituering ble forårsaket av høyt tørrstoffinnhold i konsentratet og fordi konsentratet ble utsatt for høye skjærkrefter ved homogenisering og i dysene.

Lagringsprøvene ble lagret ved 20 °C, og dermed kan resultatet for WFN-hbh være påvirket av at andelen fritt fett øker ved lagring av helmelkpulver, slik også Litman & Ashworth (1957) påviste. Det antas da at det dannes flere komplekser mellom fett og proteiner fordi det er mer fritt fett tilstede etter lagring ved 20 °C i tre måneder. Flere komplekser mellom fett og proteiner medfører større andel WF. Det ble ikke lagret pulver ved lavere temperatur enn 20 °C. Det kunne vært nyttig å sammenlikne om andelen WF holdt seg konstant eller om den ville avta i pulver som var lagret kjølig. Det ble heller ikke analysert mengde fritt fett i pulverprøvene, noe som kunne bekreftet om andelen fritt fett økte ved lagring på 20 °C i tre måneder. Mineralsammensetningen av både de ordinære prøvene etter produksjon og lagringsprøvene viste at det var mye kalsium til stede i WF. Andelen kalsium økte ved lagring, og kan dermed bidra til å underbygge antakelsene til Litman & Ashworth (1957) om at kalsium kompliserer forbindelsen mellom fett og proteiner i uoppløste partikler. Mineralsammensetningen økte imidlertid for flere av de andre detekterte mineralene, og det er derfor ikke entydig at det bare er kalsium som kompliserer sammensetningen i uoppløste partikler. Sammensetningen av mineraler i uoppløste partikler underbygger at det er forskjell mellom partikler som flyter på overflaten av en løsning sammenliknet med de som er 3 cm nede i løsningen.

Det er fremdeles uklart hva WF består av, og det vil kreve flere undersøkelser med tanke på å avdekke dette. Det bør også gjennomføres analyser som kan påvise om det er mest kasein- eller myseprotein i WF. Kunnskap om hva WF består av vil kunne medvirke til valg av prosesser som kunne produsere pulver uten, eller med sterkt redusert innhold av, uløselig materiale.

## 6.5 Mulige svakheter ved forsøket

Noe av litteraturen som ble benyttet til litteraturstudiet var av meget gammel dato. Det var nødvendig å gjøre et bredt utvalg før litteraturstudiet ettersom det var svært få artikler som direkte omhandlet WF. Utvalget er gjort for å finne flest mulige forklaringer på hva WF bestod av og hva som kunne være mulige årsaker til dannelse av dem. Som nevnt i innledningen er det svært mange ulike beskrivelser av uoppløselige partikler i topplag av rekonstituert melk. Det ble tidlig klart at det ikke var en entydig definisjon av hva WF bestod av og hva som var årsakene til dannelse av dem. Mange forfattere bruker ulike navn på sakte oppløselige eller uløselige partikler i rekonstituert melk. IDF (2009) beskriver WF som uoppløste partikler som er synlige ved observasjon av rekonstituert melk spredt utover i et tynt lag. Dette tilsvarer observasjoner jeg gjorde ved uttak av prøver til analyse av mineralsammensetning. Mange kilder behandler uoppløselige eller sakte oppløselige partikler generelt, og andre definerer de uløselige partiklene ut fra topp-, bulk- og bunnlag (sediment) i løsningen. Analyse av uløselighetsindeks avdekket ikke uløselig materiale i det gjennomførte forsøket, men det har i stor grad vært nødvendig å bearbeide resultater fra arbeider som omhandler uløselighetsindeks fordi WF fremstår som uoppløselige partikler i rekonstituert melk. Løsningen på hva WF består av og hvordan de oppstår, er sammensatt, og påvirket av flere faktorer enn dem det var mulig å ta for seg i denne avhandlingen.

Alle tre gjentakene i forsøket ble produsert i serie. Dette ble valgt av hensyn til at det var ønskelig å ha tilgang på konsentrat fra samme melketank med lik kvalitet gjennom hele forsøket. Dette reduserte antall ukjente parametre, men kan ha forårsaket systematiske feil ved oppsett og gjennomføring av forsøket. Det ble ikke funnet slike feil etter forsøksproduksjonen, og det var heller ingen av de registrerte data som påviste at det var tilfelle.

Lang tids sammenhengende drift av ei spraytørke kan medføre at pulver hefter seg som vedheng i syklonen og på veggene i tørkekammeret. Pulver som har festet seg som vedheng kan løsne og tilbakeføres i pulverstrømmen og dermed gi tilfeldige feil i gjentakene av forsøket. Nielsen et al. (1996) beskriver blant annet at pulver som har vært festet til syklonen og til veggene i tørkekammeret får en hardere varmebehandling enn resten av pulveret, og at det når det løsner og tilbakeføres i pulveret kan påvirke løseligheten til produktet.

Lang tids drift kan også medføre at dysene tettes med påfølgende nedgang i konsentrattilgangen til tørkekammeret. Tørkekammeret ble ikke kostet mellom hvert gjentak i forsøket. Det ble produsert pulver i omtrent en time for hver test og prøvene ble tatt ut rett før fines ble ledet til ny lokasjon. Totalt ble anlegget kjørt i 11 timer. Det ble ikke observert endringer i tid, trykk eller temperaturer som kunne indikere påbygging av fines i systemet, tetting av dysene eller at vedheng i tørke og syklon løsnet og påvirket produksjonen av melkepulver eller resultatene ved analyse av pulveret. Ved produksjon av yoghurtpulver i samme tørke som forsøket ble gjennomført i er normal driftstid cirka 20 timer før vask av konsentratledning og kosting av tørkekammeret.

Ved avslutning av gjentak 2 stoppet høytrykkspumpa fordi konsentratet var for viskøst og belastningen ved to-stegshomogenisering ble for stor for pumpa. *Fluidbed* ble raskt tømt for pulver ved dette uforutsette stoppet i produksjonen. Prøvene til 2E-IFB og 2E-EFB kan ha vært ulike eller utypiske i forhold til E-prøvene i gjentak 1 og 3. Det ble observert litt lavere bulktetthet for E-prøvene fra gjentak 2, men det ble ikke observert andre forhold som skulle påvirke resultatene.

Både Baldwin & Truong (2007); Kudo et al. (1990); Nielsen et al. (1996) og Straatsma et al. (1999) benyttet kobbertuber til testene sine. Jeg

mener at dette ikke vil gi et korrekt bilde av hva som faktisk blir resultatet ved produksjon av melkepulver i større skala. Når ferdigprodusert pulver benyttes til nye tester, vil det ha spesifikke egenskaper og være påvirket av de prosesser det aktuelle anlegget benyttet ved produksjon av melkepulveret. Med dette menes forbehandling, forvarming av melk og konsentrategenskaper, tid- og temperaturkombinasjoner, homogeniseringsgrad, tørketype og valg av eventuelt dyseforstøving eller sentrifugalforstøving, inn- og ut-temperatur i tørkekammer, agglomereringsmetode og etterbehandling, slik som pneumatisk transport og mekaniske skruer i transportanlegg før pakking. Pulveret vil få en dobbelprosessering ved at det fuktes på nytt, rekonstitueres og gjennomgår ny forbehandling og prosessering. Slik sett vil flere av disse prosesstrinnene være gjeldende for eksempel for fines som returneres til agglomerering, men ikke for hele batchen med pulver sett under ett. Forholdene nevnt over vil også gjøre seg gjeldende der det benyttes rekonstituert eller rekombinert melk til forsøk i pilot- eller laboratorieskalatørker. Muligens vil resultatene gi god forståelse for hvilke prosesstrinn som forårsaker hvilke endringer, og hvordan dette kan påvirker produkttegenskapene. I stor grad vil resultatene kun være gjeldende for det pulveret som ble testet på det anlegget det ble benyttet for produksjon, men de vil vanskelig kunne overføres direkte med samme resultater til en hvilken som helst annen tørke. Det er forståelig at det i forskningssammenheng ville være komplisert i mange tilfeller å gjennomføre tilsvarende forsøk i en stor-skala spraytørke både driftsmessig og økonomisk, med fersk melk som utgangspunkt.

## 7. Konklusjon

Det synes å være enighet om at WF er sakte oppløselige eller uoppløselige partikler ved rekonstituering av melkepulver i vann. Partiklene blir synlig på innsiden av konteinere og beholdere etter tømning, og gir forbrukeren inntrykk av at melken er bedervet. WF er synlige flak eller fnokker som flyter på toppen av løsningen. WF inneholder fett og proteiner, men det ble ikke påvist hvilken andel kasein- og myseproteiner sammensetningen bestod av i denne avhandlingen.

Alle prøvene i forsøket inneholdt WF, men mengden varierte noe. Det er sannsynlig at høyt tørrstoffinnhold i konsentratet medført større andel uoppløste partikler ved analyse av WFN enn hva som ville vært tilfelle dersom tørrstoffinnholdet hadde vært lavere.

Det ble dannet minst WF i C-prøvene der fines var ledet til forstøversone. C-prøvene hadde de sterkeste agglomeratene ettersom slitasje på agglomeratene medførte lavest mengde dannelse av fines der fines var  $< 91 \mu\text{m}$ . Resultatene fra forsøket viste at det ikke var hensiktsmessig å benytte agglomerering med fines ledet til IFB og EFB for å produsere pulver med lite eller ingen WF.

Pulver med nedslitte og avrundede partikler og svake agglomerater hadde høyere andel WF i pulveret enn pulver med hele og sterke agglomerater. Prosent dannelse av fines hadde signifikant sammenheng med *wettability* (fuktbarhet). God fuktbarhet kan settes i sammenheng med god agglomerering og forklare hvorfor det ble påvist mindre WF i C-prøvene enn i D-prøvene.

Det var også forskjell på B-EFB som var agglomerert ved tilsetning av fines i vibrorenne sammenliknet med E-EFB der finessystemet ble benyttet. E-EFB der fines var tilsatt via finessystemet inneholdt minst WF. Høyere temperatur og mer slitasje på finespartiklene medførte mindre WF

ved agglomerering i EFB. Dette var trolig forårsaket av at agglomerering av pulveret ble bedre ved bruk av finesssystemet enn ved at pulver drysset inn i EFB via vibrorenna. Denne agglomereringen kan være forårsaket av elektriske krefter eller kapillære krefter (fett) mellom partiklene.

Analyse av mineralinnhold i sediment fra inndamperen viste at sedimentet ikke hadde lik mineralsammensetning som WF i pulveret.

Lagringsprøvene viste at andel WFN økte etter lagring i tre måneder ved 20 °C. Mineralsammensetningen i WF ble målt i prøvene rett etter produksjon av forsøket og etter tre måneder, og viste at sammensetningen ble endret ved lagring. Mineralsammensetningen av WF etter lagring viser en økning i alle detekterte mineraler med unntak av svovel. Det ble ikke påvist svovel i WF ved uttak av prøve i henhold til metode for *Grain* test. Ved analyse av mineralsammensetning i WF i bulkløsning (3 cm nede i løsningen) sammenliknet med topplag i rekonstituert melk ble det påvist forskjell på de uoppløste partiklene i topplaget sammenliknet med de uoppløste partiklene 3 cm nede i løsningen.

CLSM bilder viste at WF bestod av proteiner og små fettkuler.

## 8. Referanseliste

- Andersen, G., 2011. SPX Anhydro, personlig meddelelse i mail 24.08.2011 og 29.11.2011.
- ADPI, 2009, Bulletin 916, Standards for grades of dry milks, Including methods of Analysis. American Dairy Products Institute.
- Anhydro, 2007a, Cold water sludge and SDP test, AF0013. Anhydro Research Laboratory, København.
- Anhydro, 2007b, Testing of fines distribution unit for avoidance of flecks. Udviklingsrapport Nr. U-461. København.
- Anhydro, 2008, Grain test for reconstituted powder, AF0022. Anhydro Research Laboratory, København.
- Baldwin, A.J. & Truong, G.N., 2007, Development of insolubility in dehydration of dairy milk powders. *Food and Bioproducts Processing, Trans IChemE, Part C 85*: 202-208.
- Baldwin A.J., 2010, Insolubility of milk powder products – A minireview, *Dairy Science & Technology*, doi:10.1051/dst/2009056.
- Brummelhuis, J.A.J., 1974, Instant sødmelkspulver. *Nordeuropæisk mejeri-tidsskrift*, 7: 238-244.
- Carić, M., 1994, Concentrated and dried dairy products. New York, VCH Publishers Inc.
- Carić, M. & Kalab, M., 1987, Effects of drying techniques on milk powder quality and microstructure: A review. *Food Microstructure*, 6: 171-180.
- Codex standard for milk powders and cream powder, CODEX STAN 207-1999
- Corredig, M. & Dalgleish, D., 1996, Effect of different heat treatments on the strong binding interactions between whey proteins and milk fat globules in whole milk. *Journal of Dairy Research*, 63: 441-449.
- Corredig, M., Dalgleish, D.G., 1999, The mechanisms of the heat-induced interaction of whey proteins with casein micelles in milk. *International Dairy Journal*, 9: 233-236.
- Creamer, L.K. & Gillian, P., Berry, G.P., Matheson, A.R., 1978, The effect of pH on protein aggregation in heated skim milk. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 13: 9-15.
- Creamer, L.K. & Matheson, A.R., 1980, Effect of Heat Treatment on the Proteins of Pasteurized Skim Milk. *New Zealand Journal of Dairy Science and Technology*, 15: 37-49.
- Dalgleish, D.G., 2011, On the structural models of bovine casein micelles-review and possible improvements. *The Royal Society of Chemistry, Cambridge 7*: 2265-2272.
- Davies, F.L., Shankar, P.A., Brooker, B.E. & Hobbs, D.G., 1978, A heat-induced change in the ultrastructure of milk and its effect on gel formation in yoghurt. *Journal of Dairy Research*, 45: 53-58.
- De Ruyck, H., 1991, Avoiding white flecks during the production of instant whole milk powder. *Revue de l'agriculture/Landbouwtijdschrift 44*: 205-215.



De Vilder, J. & Martens, R., 1974, Influence of the homogenization of concentrated milk on some wholemilk powder characteristics. *19th International dairy congress, 19*: PT 1E, C2: 609-610. New Dehli, India.

De Vilder, J., Martens, R. & Naudts, M., 1976, Influence of process variables on some whole milk powder characteristics. *Milchwissenschaft, 31*: 396-400.

De Vilder, J., Martens, R. & Naudts, M., 1979, The influence of dry matter content, the homogenization and the heating of concentrate on physical characteristics of whole milk powder. *Milchwissenschaft, 34*: 78-84

GEA Niro, 2011a, Analytical methods, Coffee test, A 16 a.  
(<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkw6dknxs>, 14.04.2011)

GEA Niro, 2011b, Analytical methods, Powder moisture Routine method, A 1b.  
(<http://www.niro.com/niro/cmsdoc.nsf/WebDoc/ndkw6dknxs>, 14.04.2011)

Hall, C.W. & Hedrick, T.I., 1971, *Drying of milk and milk products*, second edition. The AVI Publishing Company, Inc. Westport, Connecticut, USA.

IDF, 1979, Determination of the dispersibility and wettability of instant dried milk, IDF 87:1979.

IDF, 2005a, Dried milk and dried products – Determination of insolubility index. International Dairy Federation, IDF:129:2005(E).

IDF, 2005b, Dried milk and dried milk products - Determination of bulk density, IDF 134:2005.

IDF, 2009, Instant whole milk powder - Determination of white flecks number. International Dairy Federation, IDF:174:2009(E).

Kim, E.H.-J., Chen, X.D. & Pearce, D., 2003, On the mechanisms of surface formation and the surface composition of industrial milk powder. *Drying Technology, 21*: 265-278.

Kim, E.H.-J., Chen, X.D. & Pearce, D., 2009a, Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 1 Development of surface composition during manufacture. *Journal of Food Engineering, 94*: 163-168.

Kim, E.H.J., Chen, X.D. & Pearce, D., 2009b, Surface composition of industrial spray-dried milk powders. 2. Effects of spray drying on the surface composition. *Journal of Food Engineering, 94*: 169-181.

King, N., 1960, The microstructure of some non-dispersible particles in milk powder. *The Australian Journal of Dairy Technology*, April-June: 77-79.

Knipschildt, M.E. & Andersen, G.G., 1994, *Drying of milk and milk products*. Kapittel 4 i Robinson, R.K. (red.), *Modern Dairy Technology*. Volume 1, *Advances in Milk Processing*. Chapman & Hall, London, UK.

Kudo, N., Hols, G. & Van Mil, P.J.J.M., 1990, The insolubility index of moist skim milk powder: Influence of the temperature of the secondary drying air. *Netherlands Milk and Dairy Journal, 44*: 89-98

Litman, I.I. & Ashworth, U.S., 1957, Insoluble scum-like materials in reconstituted whole milk powders. *Journal of Dairy Science, 40*: 403-409.

- Martin, G.J.O., Williams, P.P.W. & Dunstan, D., 2007, Comparison of Casein Micelles in Raw and Reconstituted Skim Milk. *Journal of Dairy Science*, 90: 4543-4551.
- McCrae, C.H. & Muir, D., 1991, Effect of surface protein concentration on the heat stability of systems containing homogenized fat globules from recombined milk. *International Dairy Journal*, 1: 89-100
- McKenna, A.B., Lloyd, R.J., Munroe, P.A. & Singh, H., 1999, Microstructure of whole milk powder and insolubles detected by powder functional testing. *Scanning* 21: 305-315.
- McKinnon, I.R., Jackson, E.K. & Fitzpatrick, L., 2000, Instant whole milk powder micelles-stability in instant coffee. *The Australian Journal of Dairy Technology*, 55: 88-88.
- Meyer, S., Rajendram, V.S. & Povey, M.J.W., 2006, Characterization of reconstituted milk powder by ultrasound spectroscopy. *Journal of Food Quality*, 29: 405-418.
- Mol, J.J., 1975, The milk fat globule membrane and the solubility of whole milk powder. *Netherlands Milk and Dairy Journal* 29: 212-224.
- Nielsen, L.S., Fee, C.J. & Chen, X.D., 1996, The effect of temperature and holding time of external heating on solubility deterioratin of a skim milk powder. *Trans IChemE*, 74, Part C: 159-162.
- Nijdam, J.J. & Langrish, T.A.G., 2006, The Effect of surface composition on the functional properties of milk powders. *Journal of Food Engineering*, 77: 919-925.
- Ohba, T.O., Takahasi, K. & Igarashi, S., 1989, Mechanism of insoluble material formation in spray dried whole milk powder. Reports of Research Laboratory/Technical Research Institute, Kitaku, Japan, 88: 91-108.
- Oldfield, D.J., Taylor, M.W. & Singh H., 2005, Effect of preheating and other process parameters on whey protein reactions during skim milk powder manufacture. *International Dairy Journal*, 15: 501-511.
- Oldfield, D.J., Teehan, C.M. & Kelly, P.M., 2000, The Effect of preheat treatment and other process parameters on the coffee stability of instant whole milk powder. *International Dairy Journal*, 10: 659-667.
- Pearce, J., Pearson, J.K.L. & Manson, W., 1978, The occurrence and chemical identification of flecks in milk. *Record of Agricultural Research*, 26: 97-98.
- Písecký, J., 1997, Handbook of Milk Powder manufacture. Niro A/S, København, Denmark, 261s.
- Samuels, E.A., Coffin, A., Julien, J.P. & Baker, B.E., 1959, Studies on milk powders. IV. The foam and sediment fractions of reconstituted whole milk. *Journal of Dairy Science*, 43: 624-629
- Sharma, R., Singh, H. & Taylor, M. W., 1996, Composition and structure of fat globule surface layers in recombined milk. *Journal of Food Science*, 61: 28-32.
- Singh, H., 2007, Interactions of milk proteins during the manufacture of milk powders. *Lait*, 87: 413-423.

Singh, H. & Fox, P.F., 1985, Heat stability of milk: pH-dependent dissociation of micellar  $\kappa$ -casein on heating milk at ultra high temperatures. *Journal of Dairy Research*, 52: 529-538.

Singh, H. & Fox, P.F., 1987, Heat stability: role of  $\beta$ -lactoglobulin in the pH-dependent dissociation of micellar  $\kappa$ -casein. *Journal of Dairy Research*, 54: 509-521.

Singh, H., Sharma, R. & Taylor, M.W., Creamer, L.K., 1996, Heat-induced aggregation and dissociation of protein and fat particles in recombined milk. *Netherlands Milk and Dairy Journal*, 50: 149-166.

Singh, H. & Ye, A., 2010, Controlling milk protein interactions to enhance the reconstitution properties of whole milk powders- A minireview. *Journal of Dairy Science and Technology*, 90: 123-136.

Straatsma, J., Van Houwelingen, G., Steenbergen, A.E. & De Jong, P., 1999, The Effect of preheat treatment and other process parameters on the coffee stability of instant whole milk powder. *Journal of Food Engineering*, 42: 73-77.

Teehan, C. M., Kelly, P. M., Devery, R. & O'toole, A., 1997, Evaluation of test conditions during the measurement of coffee stability of instant whole milk powder. *International Journal of Dairy Technology*, 50: 113-121.

TINE Meieriet Brumunddal, 2011, Tørrstoffanalyser. Intern instruks, referansenummer 9846, utgave 4.

TINE Meieriet Brumunddal, 2010, Viskositet, Rotasjons-viskosimeter. Intern instruks referansenummer 9601, utgave 7.

TINE SA, 2008, Viskositet - rotasjons viskosimeter, Meierienes analysebok, MA 431, Referansenummer 11306, utgave 1.

TINE SA, 2010, Produktspesifikasjon Melkepulver, P1003, versjon 6.

U.S. Dairy Export Council, 2005, Reference manual for U.S. milk powders, 2005 revised edition. Arlington, Texas, USA, 118 s.

Waite, R. & White, J.C.D., 1949, The composition of the soluble and insoluble portions of reconstituted milk powders. *Journal of Dairy Research*, 16: 379-389.

Walstra, P. & Jenness, R., 1984, Dairy Chemistry and Physics. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley & Sons, New York, USA.

Walstra, P., Wouters, J.T.M. & Geurts, T.J., 2006, Dairy Science and Technology, second edition. CRC Press, Taylor & Francis Group. Boca Raton, Florida, USA, 782s.

Westergaard, V., 2004, Milk Powder Technology. Evaporation and Spraydrying. Niro A/S, 5.utg., København, Denmark, 337 s.

Wilster, G.H., Schreiter, O.M. & Tracy, P.H., 1946, Physico-Chemical factors affecting the reconstitutability of dry whole milk. *Journal of Dairy Technology*, M7: 490-491.

Ye, A., Singh, H., Taylor, M.W. & Anema, S.G., 2004a, Interactions of fat globule surface proteins during concentration of whole milk in a pilot-scale multiple-effect evaporator. *Journal of Dairy Research*, 71: 471-479.

Ye, A., Singh, H., Taylor, M.W. & Anema, S.G., 2004b, Interactions of whey proteins with milk fat globule membrane proteins during heat treatment of whole milk. *Lait*, 84: 269-283.

Ye, A., Anema, S.G. & Singh, H., 2007, Behaviour of homogenized fat globules during the spray drying of whole milk. *International Dairy Journal*, 17: 374-382.

[http://www.anhydro.com/media\(265,1033\)/Anhydro\\_Solutions\\_for\\_the\\_Dairy\\_Industry.pdf](http://www.anhydro.com/media(265,1033)/Anhydro_Solutions_for_the_Dairy_Industry.pdf) (bilde av spraytørke, 30.11.2010)

[http://www.niro.com/niro/cmsresources.nsf/filenames/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg/\\$file/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg](http://www.niro.com/niro/cmsresources.nsf/filenames/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg/$file/124-fig-69-Wheel-dairy.jpg) (bilde av forstøverhjul, 30.11.2010)

[http://www.niroinc.com/evaporators\\_crystallizers/falling\\_film\\_evaporators.asp](http://www.niroinc.com/evaporators_crystallizers/falling_film_evaporators.asp) (bilde av nedstrøms inndamper, 24.01.11)

[http://www.verndaleproducts.com/images\\_lrg/lrg\\_what\\_is\\_it.htm](http://www.verndaleproducts.com/images_lrg/lrg_what_is_it.htm) (bilde av valsetørke, 30.11.2010)

## **Vedlegg**

- Vedlegg 1 Produksjonsparametre
- Vedlegg 2 Gjennomsnitt av analyseverdier i gjentak av forsøket
- Vedlegg 3 Standardavvik beregnet for 3 gjentak av forsøket
- Vedlegg 4 Prosent dannelse av fines ved analyse av partikkelstørrelse
- Vedlegg 5 Reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved analyse av partikkelstørrelse ved to ulike dispergeringstrykk (0,2 og 2,0 bar)
- Vedlegg 6 Analyseresultater mineralinnhold
- Vedlegg 7 Mineralsammensetning i WF i prøver fra topplag og bulk (3 cm ned i løsningen)
- Vedlegg 8 Analyseresultat av mineralinnhold WF og WF-hbh (Lagringsprøver)
- Vedlegg 9 Gjennomsnittsverdier av analyseresultater for *White Flecks* målt ved analyse av WFN i lagringsprøver

## Vedlegg 1

Produksjonsparametre		Gjentak 1				Gjentak 2			Gjentak 3			
		1-A-B	1-C	1-D	1-E	2-C	2-D	2-E	3-A-B	3-C	3-D	3-E
Klokkeslett	kl	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	19:00	20:00	21:00	22:00
Sugevifte	HIC 101, %	62	62	62	62	62	62	62	60	61	58	58
luft til brenner	HIC 102, %	42	42	42	42	42	42	42	46	44	46	48
IFB	HIC 103, %	30	34	36	35	35	35	35	35	35	35	35
EFB, førsteseksjon	HIC 104, %	35	35	35	35	34	35	32	30	30	30	30
EFB, andreseksjon	HIC 105, %	40	41	41	30	30	30	29	23	31	26	35
EFB-Syklon	HIC 106, %	94	98	98	97	98	98	99	90	98	80	84
Konsentrat temperatur	TIC 120, °C	49,1	49,1	49,1	49,4	49,3	49,1	49,3	48,2	49,4	49,8	49,6
Inn-temperatur	TIC 121, °C	159	154	160	158	158	159	155	155	151	157	157
Ut-temperatur	TIC 122, °C	77	73,5	76,8	75,3	77	77,4	77,2	77,4	74,3	77,4	78,7
Temperatur syklon	TIC 123, °C	27,3	24,6	26,6	26,8	26,4	26,9	26,3	27,1	25	26,9	28,1
Temp IFB	TIC 124, °C	37,7	34,9	36,9	37,4	38	39	43	39,1	36,3	39	39
Temperatur innluft IFB	TIC 125, °C	70	80	75	70	75	75	75	80	85	85	75
Temperatur EFB, seksjon 1	TIC 126, °C	54,9	53,4	54,1	54,3	53,9	54,4	54,1	55,9	55	54,3	55
Temperatur EFB, seksjon 2	TIC 127, °C	22,6	19,4	20,7	19,9	21,5	22	22,5	22,4	26,9	27,7	25,6
Konsentrattrykk	PI 130, bar	197	194	198	209	218	217	213	204	194	200	208
Trykkfall luftinntak	PDI 131, mmH2O	9	8,5	9	8,5	9,2	9	9,1	8,1	9,1	8,6	8,8
Kammertrykk	PI 132, mmH2O	-18	-20	-15	-10	-30	-40	-35	-10	-22	-20	-5
Trykkforskjell kammer/EFB	PDI 133, mmH2O	1,5	2	1	2,5	1,5	1	0	3	3	2	1
Konsentratmengde	FI 140, l/H	700	693	693	690	695	683	680	697	680	664	674
Temperatur luftinntak	TIC 170, °C	18	18	18	19	20	20	20	20	20	20	20
Brennereffekt	Brenner, %	65,5	65,8	71,2	61,8	60,8	59,1	75,5	64,3	58,3	60,9	59,1
To-stegshomogenisering	Homo.trykk, bar	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30	90/30
Høytrykkspumpe	H.tr.p, %	39	39	38	38	39	39	38	39	38,5	38	38
Tørrstoff i pulver	Tørrstoff, %	98,1	97,3	96,7	M	97,5	97,8	97,8	M	97,3	97,9	97,8
Tørrstoff konsentrat	%	55,58	56,13	55,98	56,48	56,11	56,78	56,14	56,14	56,75	57,6	57,6

M=manglende prøveutta

## Vedlegg 2

### Gjennomsnitt av analyseverdier i gjentak 1 av forsøket

Gjentak 1									
	1A	1B- IFB	1B- EFB	1C- IFB	1C- EFB	1D- IFB	1D- EFB	1E- IFB	1E- EFB
<b>Tørrstoff, aludigler, %</b>	55,58	x	x	56,13	x	55,98	x	56,48	x
<b>Viskositet, 42°C, S61, 12 RPM</b>	105	x	x	180	x	115	x	110	x
<b>Viskositet, 42°C, S61, 30 RPM</b>	108	x	x	102	x	106	x	104	x
<b>Sediment**</b>	0	x	x	5	x	5	x	15	x
<b>Vanninnhold, %</b>	3,13	3,35	2,50	3,79	2,90	3,20	2,67	3,40	2,80
<b>Tørrstoff, %</b>	96,88	96,66	97,505	96,21	97,11	96,8	97,34	96,6	97,21
<b>Bulktetthet 0, g/ml</b>	0,521	0,323	0,361	0,297	0,323	0,338	0,357	0,326	0,382
<b>Bulktetthet 100, g/ml</b>	0,606	0,376	0,424	0,354	0,381	0,391	0,407	0,366	0,45
<b>Bulktetthet 625, g/ml</b>	0,61	0,385	0,429	0,359	0,388	0,399	0,417	0,376	0,461
<b>Brente partikler (A-D)</b>	A	A	A	A	A	A	A	A	A
<b>Uløselighetsindeks 50°C, ml</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>Uløselighetsindeks 24°C, ml</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>Wettability, 25°C, sekunder</b>	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120	>120
<b>Wettability, 45°C, sekunder</b>	120	6	70	6,5	29,5	10,5	58	8,5	120
<b>Dispergerbarhet %, 45°C</b>	83	99	99	99	94	95	94	95	90
<b>Dispergerbarhet, tørrstoff (%) i filtrat</b>	10,05	11,76	11,77	11,63	11,23	11,33	11,22	11,3	10,82
<b>Grains test Anhydro, (1-5)</b>	5	5	5	5	5	5	5	5	5
<b>WFN, volum(ml)av filtrat</b>	131	136	112	137	125	124	129	121	127
<b>WFN, 45°C</b>	0,391	0,367	0,4791	0,363	0,419	0,423	0,4	0,437	0,409
<b>WFN %</b>	39,07	36,74	47,907	36,28	41,86	42,33	40	43,72	40,93
<b>Kaffetest, pH 5,35, 80°C</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1

## Gjennomsnitt av analyseverdier i gjentak 2 av forsøket

Gjentak 2									
	2B	2B- IFB	2B- EFB	2C- IFB	2C- EFB	2D- IFB	2D- EFB	2E- IFB	2E- EFB
<b>Tørrstoff, aludigler, %</b>	56,48	x	x	56,11	x	56,78	x	56,14	x
<b>Viskositet, 42°C, S61, 12 RPM</b>	110	x	x	106	x	115	x	102	x
<b>Viskositet, 42°C, S61, 30 RPM</b>	104	x	x	99	x	109	x	97	x
<b>Sediment**</b>	15	x	x	5	x	15	x	20	x
<b>Vanninnhold, %</b>	2,86	3,54	2,65	3,15	2,34	2,92	2,33	2,54	2,58
<b>Tørrstoff, %</b>	97,15	96,47	97,355	96,86	97,67	97,08	97,67	97,47	97,42
<b>Bulktetthet 0, g/ml</b>	0,541	0,319	0,3687	0,307	0,323	0,337	0,346	0,299	0,304
<b>Bulktetthet 100, g/ml</b>	0,615	0,372	0,4418	0,354	0,376	0,391	0,398	0,341	0,354
<b>Bulktetthet 625, g/ml</b>	0,615	0,38	0,452	0,362	0,383	0,403	0,409	0,346	0,366
<b>Brente partikler (A-D)</b>	A	A	A	A	A	A	A	A	A
<b>Uløselighetsindeks 50°C, ml</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>Uløselighetsindeks 24°C, ml</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
<b>Wettability, 25°C, sekunder</b>	>120	>120	>120	>120	>120	163,5	>120	>120	>120
<b>Wettability, 45°C, sekunder</b>	120	15	120	16,5	92,5	26	120	11	32
<b>Dispergerbarhet %, 45°C</b>	94	100	98	99	98	99	99	100	100
<b>Dispergerbarhet, tørrstoff (%) i filtrat</b>	11,26	11,78	11,66	11,77	11,77	11,79	11,88	11,88	11,89
<b>Grains test Anhydro, (1-5)</b>	5	5	5	5	5	5	5	5	5
<b>WFN, volum(ml)av filtrat</b>	126,5	139	120	126	121	111	109	130	121
<b>WFN, 45°C</b>	0,412	0,353	0,4419	0,414	0,437	0,484	0,493	0,395	0,437
<b>WFN %</b>	41,16	35,35	44,186	41,4	43,72	48,37	49,3	39,53	43,72
<b>Kaffetest, pH 5,35, 80°C</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1



## Gjennomsnitt av analyseverdier i gjentak 3 av forsøket

Gjentak 3									
	1A	3B- IFB	3B- EFB	3C- IFB	3C- EFB	3D- IFB	3D- EFB	3E- IFB	3E- EFB
Tørrstoff, aludigler, %	56,14	x	x	56,75	x	57,6	x	57,6	x
Viskositet, 42°C, S61, 12 RPM	102	x	x	108	x	112	x	112	x
Viskositet, 42°C, S61, 30 RPM	97	x	x	101	x	105	x	105	x
Sediment**	20	x	x	15	x	4	x	4	x
Vanninnhold, %	3,07	3,41	2,40	4,63	2,60	2,64	2,18	2,34	2,36
Tørrstoff, %	96,93	96,59	97,6	95,38	97,41	97,37	97,82	97,67	97,65
Bulktetthet 0, g/ml	0,525	0,332	0,390	0,321	0,325	0,346	0,366	0,324	0,378
Bulktetthet 100, g/ml	0,595	0,369	0,4551	0,356	0,37	0,394	0,422	0,353	0,441
Bulktetthet 625, g/ml	0,602	0,382	0,4654	0,365	0,38	0,409	0,43	0,366	0,449
Brente partikler (A-D)	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Uløselighetsindeks 50°C, ml	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Uløselighetsindeks 24°C, ml	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Wettability, 25°C, sekunder	<120	55,5	>120	74	>120	>120	>120	>120	>120
Wettability, 45°C, sekunder	120	13	120	13	91,5	24	120	47,5	120
Dispergerbarhet %, 45°C	93	98	97	100	99	98	98	97	100
Dispergerbarhet, tørrstoff (%) i filtrat	11,08	11,56	11,61	11,68	11,82	11,7	11,8	11,64	11,89
Grains test Anhydro, (1-5)	5	5	5	5	5	5	4	5	5
WFN, volum(ml)av filtrat	162	149	130	168	160	162	141	102	156
WFN, 45°C	0,247	0,307	0,3953	0,219	0,256	0,247	0,344	0,526	0,274
WFN %	24,65	30,7	39,535	21,86	25,58	24,65	34,42	52,56	27,44
Kaffetest, pH 5,35, 80°C	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Konsentrat: 2-A=1-E

Konsentrat: 3-A=2-E og 3-E= 3-D

x=prøve ikke analysert

\*\*Sediment bedømt ved å telle antall hvite klumper som ikke passerte filteret i 100 ml prøvemateriale.

	Konsentrat
	Pulver

### Vedlegg 3

#### Standardavviket beregnet for 3 gjentak av forsøket

Standardavvik	A	B-IFB	B-EFB	C-IFB	C-EFB	D-IFB	D-EFB	E-IFB	E-EFB
Tørrstoff, aludigler, %	0,454			0,362		0,813		0,767	
Viskositet, 42°C, S61, 12 RPM	4,041			42,158		1,732		5,292	
Viskositet, 42°C, S61, 30 RPM	5,568			1,528		2,082		4,359	
Sediment**	10,408			5,774		6,083		8,185	
Vanninnhold, %	0,143	0,097	0,124	0,742	0,280	0,283	0,248	0,566	0,220
Tørrstoff, %	0,143	0,097	0,124	0,742	0,280	0,283	0,248	0,566	0,220
Bulktetthet 0, g/ml	0,010	0,006	0,015	0,012	0,001	0,005	0,010	0,015	0,044
Bulktetthet 100, g/ml	0,010	0,004	0,016	0,002	0,005	0,002	0,012	0,013	0,053
Bulktetthet 625, g/ml	0,007	0,002	0,018	0,003	0,004	0,005	0,011	0,015	0,052
Brente partikler (A-D)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Uløselighetsindeks 50°C, ml	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Uløselighetsindeks 24°C, ml	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Wettability, 25°C, sec	0,000	37,239	0,000	26,558	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Wettability, 45°C, sec	0,000	4,726	28,868	5,074	36,088	8,431	35,796	21,831	50,807
Dispergerbarhet %, 45°C	5,996	1,204	0,815	0,438	2,834	2,094	3,144	2,278	5,631
Dispergerbarhet, tørrstoff (%) i filtrat	0,654	0,122	0,082	0,069	0,326	0,244	0,358	0,291	0,618
Grains test Anhydro (1-5)	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,577	0,000	0,000
WFN, volum(ml)av filtrat	19,328	6,807	9,018	21,779	21,455	26,502	16,166	14,295	18,717
WFN, 45°C	0,090	0,032	0,042	0,101	0,100	0,123	0,075	0,066	0,087
WFN %	8,990	3,166	4,195	10,130	9,979	12,326	7,519	6,649	8,706
Kaffetest, pH 5,35, 80°C	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

## Vedlegg 4

### Prosent dannelse av fines ved analyse av partikkelstørrelse

Forsøk	A	B-IFB	B-EFB	C-IFB	C-EFB	D-IFB	D-EFB	E-IFB	E-EFB
Gjentak 1	9,56	12,93	14,41	11,34	11,46	14,17	12,89	13,35	12,98
Gjentak 2	9,93	13,73	13,49	12,66	11,72	14,5	13,82	14,21	13,29
Gjentak 3	4,36	13,73	11,84	10,91	11,76	14,07	16,56	19,52	13,91
Gjennomsnitt	8,0	13,5	13,2	11,6	11,6	14,2	14,4	15,7	13,4
Standardavvik	3,1145	0,4619	1,3022	0,9119	0,163	0,225	1,908	3,3418	0,4735

## Vedlegg 5

### Reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse ved analyse av partikkelstørrelse ved to ulike dispergeringstrykk (0,2 og 2,0 bar)

Forsøk	A	B-IFB	B-EFB	C-IFB	C-EFB	D-IFB	D-EFB	E-IFB	E-EFB
Gjentak 1, $\mu\text{m}$	17	60	58	70	59	57	55	63	51
Gjentak 2, $\mu\text{m}$	19	59	57	77	65	50	49	62	58
Gjentak 3, $\mu\text{m}$	7	64	49	84	66	49	57	57	50
Gjennomsnitt 3 gjentak	14	61	55	77	63	52	54	61	53
Prosent reduksjon i gjennomsnittlig partikkelstørrelse	13	30	28	28	28	28	28	31	28
Standardavvik	6	3	5	7	4	4	4	3	4

## Vedlegg 6

### Analyseresultater mineralinnhold

Analyseresultatene er oppgitt i prosent av det totale innholdet mineraler som ble detektert ved analyse av mineralsammensetning i uoppløste partikler. Analyse ble gjennomført ved hjelp av Scanning Electron Microscopy (SEM).

	Na	Mg	P	S	Cl	K	Ca
<b>Sediment i konsentrat</b>	0,000	0,000	0,337	0,190	0,100	0,050	0,230
<b>WF i pulver</b>	2,117	0,500	0,017	0,000	0,000	0,183	0,660
<b>Melk, Walstra et al. (2006)</b>	0,050	0,007	0,110	0,010	0,110	0,150	0,040
<b>WF Standardavvik</b>	0,592	0,132	0,029	0,000	0,029	0,079	0,000
<b>Sediment i konsentrat Standardavvik</b>	0,000	0,000	0,142	0,044	0,078	0,286	0,010

## Vedlegg 7

### Mineralsammensetning i WF i prøver fra topplag og bulk (3 cm ned i løsningen)

Analyseresultatene er oppgitt i prosent av det totale innholdet mineraler som ble detektert ved analyse av mineralsammensetning i uopløste partikler. Analyse ble gjennomført ved hjelp av Scanning Electron Microscopy (SEM).

	Na	Mg	P	S	Cl	K	Ca
<b>WF-Bulk</b>	1,907	0,464	0,036	0,007	0,036	0,193	0,650
<b>WF-Topp</b>	1,538	0,369	0,094	0,013	0,050	0,138	0,725
<b>Standardavvik WF-Bulk</b>	0,666	0,139	0,063	0,027	0,063	0,047	0,109
<b>Standardavvik WF-Topp</b>	0,782	0,202	0,077	0,034	0,073	0,072	0,277

## Vedlegg 8

### Analyseresultat av mineralinnhold WF og WF-hbh (Lagringsprøver)

Resultatene er oppgitt i prosent av det totale detekterte innholdet av mineraler i prøven.

	Na	Mg	P	S	Cl	K	Ca
<b>WF</b>	2,117	0,500	0,017	0,000	0,000	0,183	0,660
<b>WF-hbh</b>	2,300	0,556	0,033	0,000	0,017	0,194	0,700
<b>Standardavvik WF</b>	0,592	0,132	0,029	0,000	0,029	0,079	0,000
<b>Standardavvik WF-hbh</b>	0,665	0,146	0,049	0,000	0,038	0,024	0,128

## Vedlegg 9

### Gjennomsnittsverdier av analyseresultater for *White Flecks* målt ved analyse av WFN i lagringsprøver

Resultatene er oppgitt i prosent.

	A	B-IFB	B-EFB	C-IFB	C-EFB	D-IFB	D-EFB	E-IFB	E-EFB
Gjentak 1	37,21	40	42,79	29,77	39,53	38,81	30,23	51,63	34,88
Gjentak 2	48,6	54,16	53,49	59,07	48,84	58,14	56,28	60,93	57,21
Gjentak 3	35,81	56,28	33,95	28,84	47,44	40,93	43,26	67,44	40,47
Standardavvik	6,985782	8,385	10,02	17,05	4,751	11,78	13,02	7,948	11,55