



Norges miljø- og
biovitenskapelige
universitet

Masteroppgave 2019 30 stp

Fakultetet for kjemi, bioteknologi og matvitenskap (KBM)

Kvalitet av mysepermeatpulver- Effekt av utvalgte prosessparametere og variasjon i sammensetning av mysepermeat

Quality of whey permeate powder -
Effect of selected process parameters
and compositional differences in whey permeate

Vebjørn Larsen

Matvitenskap – Produksjon og utvikling av næringsmidler

Forord

Denne masteroppgaven har blitt utført våren 2019 ved NMBU som en del av masterprogrammet Matvitenskap med retningen produksjon og utvikling av næringsmidler. Bakgrunnen for oppgaven er at det trengs en bedre forståelse av variasjoner i sammensetning til mysepermeat og hvordan forskjellige komponenter i mysepermeatet påvirker kvaliteten på mysepermeatpulver.

Hovedveileder for denne oppgaven har vært førsteamanuensis Anne-Grethe Johansen og biveileder har vært professor Siv Skeie. Jeg vil rette en stor takk til Anne-Grethe og Siv for god veiledning i arbeidet med masteroppgaven.

Det er flere personer som har hjulpet meg i arbeidet med denne masteroppgaven. Jeg ønsker å rette en takk til Ola Tjøland og Geirfinn Lund som har bistått med god hjelp under produksjon på piloten. På laben har jeg fått mye hjelp, og jeg ønsker å takke May Helene Aalberg, Ahmed Abdelghani og Kari Olsen for god hjelp, og mange gode kaffekopper.

Vil også rette en takk til stipendiat Sara Mohamed Gaber Mohamed som alltid har vært behjelpelig med fagligkunnskap, og har gitt meg opplæring i flere analysemetoder.

Det er også på sin plass å rette en takk til Inger Tori Tønseth som har vært en god diskusjonspartner rundt variasjon i råstoff og kvalitet på permeatpulver.

Det å skrive masteroppgave kan være krevende, og jeg ønsker å takke familie og venner som har støttet, motivert og gitt flere gode råd som har gjort denne masteroppgavetiden bedre.

Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Fakultet for kjemi, bioteknologi og matvitenskap
Ås, 28. mai 2019

Vebjørn Larsen

Sammendrag

Mysepermeat er et biprodukt ifra myseproteinpulverproduksjonen, som i Norge blir videre prosessert til mysepermeatpulver. Industrielt opplever man en variasjon i kvaliteten på mysepermeatpulver, og det antas at dette kan skyldes en variasjon i råstoffet (mysepermeatet). Denne oppgaven har derfor sett nærmere på hvordan ulike prosessfaktorer og variasjoner i mysepermeatsammensetning påvirker kvaliteten til mysepermeatpulver. Det har blitt gjennomført to forsøk for å bedre forstå hvordan ulike faktorer i råstoffet påvirker kvaliteten til mysepermeatpulver.

Første del har bestått i å lage en industrielt sammenlignbar produksjon av mysepermeatpulver, for å undersøke hvordan «uttak av bunnfall etter forvarming» påvirker kvaliteten på pulveret. For å vurdere kvaliteten er det sett på laktosekrystallisering og viskositet i konsentratet før tørking, som har en stor betydning for pulverkvaliteten. Startkonsentrat har vært «NF-konsentrert mysepermeat» som videre har blitt forvarmet, inndampet, nedkjølt og til slutt krystallisert. I prøver fra produksjonene ble det målt pH, tørrstoff, fritt kalsium, ionisk kalsium og uorganisk fosfat, og det ble utført HPLC-analyse (sitronsyre, melkesyre og laktose innhold), ICP-MS mineralanalyse (Na, P, Ca, K, Mg), viskositetsanalyse og lysmikroskopering.

På grunn av stor variasjon i tørrstoff og ikke gunstig krystalliseringsutstyr, har det ikke vært mulig å vurdere hvilken effekt uttak av bunnfall etter forvarming har på krystallisering og viskositet i konsentrat før tørking. Derimot kan utførte analyser være med å gi en nærmere forståelse av innholdet i mysepermeat og i bunnfall av mysepermeat etter forvarming. Innholdet av kalsium, fosfor, citronsyre og magnesium var signifikant ($p < 0,05$) høyere i bunnfallet etter forvarming sammenlignet med konsentrat etter forvarming.

Det ble også gjennomført en HPLC-analyse av myse og RO-konsentrert myse fra Jarlsberg, Norvegia og Mozzarella, hvor det ble sett på innhold av laktose, galaktose, melkesyre og citronsyre. Innholdet av galaktose var større i myse og RO-konsentrert myse fra Mozzarella, sammenlignet med myse og RO-konsentrert myse i fra Jarlsberg og Norvegia.

Abstract

Whey permeate is a by-product from the production of whey protein concentrate, which in Norway mostly is further processed into whey permeate powder. There is some variation in quality of the whey permeate powder, and it is an assumption that deviation in quality may be due to a variation in the raw material (whey permeate). This thesis has therefore studied how variation in the composition of whey permeate and some processing factors may affect the quality of whey permeate powder. It has been conducted two different attempts to better understand factors that affect the quality of whey permeate powder.

The first part has been to make an industrial comparable production of whey permeate powder to understand how the factor “withdrawal of precipitate after preheating” impact the quality of the powder. Measuring of the quality has been done by looking at the crystallization and viscosity in the concentrate before drying, which largely influences the powder quality. “NF-concentrated whey permeate” has been used as raw material, which further has been processed with preheating, evaporation, cooling, and controlled crystallization. Samples from the productions has been analysed for pH, dry matter, free calcium, ionic calcium and inorganic phosphate, and It has been performed a HPLC analysis (citric acid, lactic acid, and lactose), ICP-MS mineral analysis (Na, P, Ca, K, Mg), viscosity analysis, and a light microscopy.

Due to big variation in dry matter and not optimal crystallization equipment, it has not been possible to determine which effect withdrawal of precipitate after preheating has on crystallization and viscosity on the concentrate before drying. On the other hand, the performed analyses can be a supplement for a better understanding of the content in whey permeate and the precipitate after heating of whey permeate. The content of calcium, phosphor, citric acid and magnesium was significantly ($p < 0,05$) higher in the precipitate than in the concentrate after preheating.

It has also been conducted a HPLC analysis of whey and RO-concentrated whey from Jarlsberg, Norvegia and Mozzarella where the content of lactose, galactose, lactic acid and citric acid has been measured. The content of galactose was greater in whey and RO-concentrated whey from Mozzarella compared with whey and RO- concentrated whey from Jarlsberg and Norvegia.

Innholdsfortegnelse

1	Innledning	1
2	Litteraturoversikt.....	3
2.1	Meierindustrien.....	3
2.2	Kvalitet på pulver	4
2.3	Produksjon av mysepermeatpulver.....	7
2.4	Innhold mysepermeat	12
2.4.1	Mineralinnhold	13
2.4.2	Laktose	19
2.4.3	Laktosekrystallisering	21
3	Material og metode	27
3.1	Forarbeid.....	27
3.2	Forsøksoppsett	28
3.3	Material og utstyr.....	30
3.4	Hovedforsøk	32
3.4.1	Produksjon 1	34
3.4.2	Produksjon 2.....	34
3.4.3	Produksjon 3.....	35
3.4.4	Produksjon 4.....	35
3.5	Prøveuttak.....	36
3.6	Analyser.....	37
3.6.1	Tørrstoff	37
3.6.2	pH.....	37
3.6.3	Reologi	37
3.6.4	Mikroskopering	38
3.6.5	HPLC.....	38
3.6.6	Uorganisk fosfat	39
3.6.7	Fritt kalsium	40
3.6.8	Ionisk kalsium	42
3.6.9	Mineralanalyse	42
3.6.10	Databehandling og statistiskanalyse.....	43
4	Resultat	45
4.1	Observasjoner	45
4.2	Tørrstoffutregning	49
4.3	Tørrstoff.....	50

4.4	pH	51
4.5	Mikroskopering	52
4.6	Reologi.....	53
4.7	HPLC-analyse.....	54
4.8	Askeinnhold.....	56
4.8.1	Uorganisk fosfat	56
4.8.2	Ionisk kalsium	58
4.8.3	Fritt kalsium	59
4.8.4	Mineralanalyse	61
4.8.5	Sammenligning av kalsium og fosfor analyser	63
4.9	HPLC av myse og RO-konsentrert myse fra Jarlsberg, Mozzarella og Norvegia.....	64
5	Diskusjon	65
5.1	Produksjon	67
5.2	Tørrstoff.....	70
5.3	Analysemetodene.....	71
5.4	Andre vurderinger.....	73
6	Oppsummering.....	75
6.1	Forslag til videre arbeid	77
7	Referanser	79
8	Vedleggfortegnelse	83

1 Innledning

Mysepermeat er et biprodukt fra myseproteinkonsentrat (WPC), som inneholder mye laktose og aske (Bylund, 2015). Mysepermeatet blir i Norge hovedsakelig videre prosessert til mysepermeatpulver, og det produseres så mye som 22 000 tonn årlig i Norge. Mysepermeatpulver er ansett som et lavverdi pulver, og det er industrielt et fokusområde å forbedre kvaliteten på permeatpulver for å øke verdien og lønnsomheten til pulveret (Vik & Kvam, 2017). Kvalitet på mysepermeatpulver bestemmes i stor grad av pulverpartikkelstørrelsen, som igjen påvirker pulveregenskaper som løselighet, flowability og caking (Sharma et al., 2012).

Industrielt kan det oppleves forskjellig kvalitet på mysepermeatpulveret selv om utstyret blir kjørt med samme prosessparametere. Det er en antagelse at denne variasjonen i pulverkvalitet kan skyldes en variasjon i råstoffet. Hvordan innholdet i mysepermeat varierer, og hvordan komponentene i mysepermeat påvirker kvaliteten på pulveret er ikke beskrevet i detalj i litteraturen.

I denne oppgaven er det derfor sett nærmere på variasjoner i råstoffet til mysepermeatpulver. Det har blitt utført en HPLC-analyse for å se på variasjon i sitronsyre, melkesyre, laktose og galaktose i myse og RO-konsentrert myse i fra produksjon av Jarlsberg, Norvegia og Mozzarella.

Det er kjent at pulverkvaliteten påvirkes av laktosekrystalliseringen før tørking, og at små krystaller vil ha en bedre tørkerate enn storekrystaller (Bylund, 2015). Derfor er det i denne oppgaven gjennomført et forsøk for å se hvordan uttak av bunnfall etter forvarming påvirker krystalliseringen og viskositeten i mysepermeatkonsentrat før tørking. Målsetningen med denne oppgaven har vært å få en bedre forståelse av variasjon i råstoff og prosessbetingelser sin påvirkning på kvalitet i mysepermeatpulver.

2 Litteraturoversikt

2.1 Meierindustrien

Marked for meieriprodukter er stort, og i 2017 ble det produsert 811 millioner tonn melk i verden (FAO, 2018), mens Norge hadde en produksjon på 1,56 millioner tonn med melk (Eurostat, 2018). Store deler av denne melken går til osteproduksjon, hvor 100 L melk gir omtrent 10 Kg ost og 70-90 Kg myse (Hourigan et al., 2013; Walstra et al., 2006). Denne mysen har flere bruksområder, men industrielt blir mye av mysen videre prosessert til WPC pulver (Durham & Hourigan, 2007). Produksjonen av WPC-pulver har nylig økt betraktelig, fordi det har vært en utvikling av bedre produksjonsutstyr til tørking og membranfiltrering (Bacenetti et al., 2018).

Et biprodukt i fra WPC produksjon er mysepermeat. Mysepermeat er den sukkerholdige delen av mysen som blir filtrert ut (permeat) ved ultrafiltrering av myse til WPC. Verdien på mysepermeat i seg selv er lav og industrien har forskjellige løsninger for å benytte mysepermeatet. Mysepermeatet kan som en enkel løsning bli solgt til dyrefor. Med litt mer investeringer i prosessutstyr kan mysepermeat benyttes til produksjon av forskjellige laktosepulver som mysepermeatpulver, eller enda renere laktosepulver. Med enda større investeringer og prosessering kan mysepermeatet benyttes til produksjon av laktosebaserte ingredienser som laktulose (avføringsmiddel), laktitol (energifritt søtningsmiddel), galaktooligosakkarider (prebiotika tarmflora) (Hettinga, 2019).

I Norge blir mysepermeatet hovedsakelig videre prosessert til mysepermeatpulver, og det produseres 22,000 tonn mysepermeatpulver årlig i Norge (Vik & Kvam, 2017). Mysepermeatpulver kan brukes i iskrem, supper/sauser, sjokolade, kjøtt- og fiskefarse, desserter, bakeriprodukter og smelteost (Tines permeatpulverproduktspesifikasjon, som du finner i sin helhet i vedlegg 1). Det er en etterspørsel etter permeatpulver i markedet, hovedsakelig fordi det er et billigere alternativ til melkepulver, men også fordi det har noen funksjonelle egenskaper (Vik & Kvam, 2017). I motsetning til WPC-pulver er permeatpulver et lavverdi-produkt, og selges typisk for 340 euro per tonn (Paterson, 2011; Vik & Kvam, 2017).

Hourigan et al. (2013) nevner tre hovedårsaker til hvorfor mysepermeat- og melkepermeatpulver har et lavverdi-image. 1. Det er utfordringer i å kontrollere den empiriske produksjonen til å ha et konstant produkt. 2. Andelen mennesker som er laktoseintolerante i verden er stor, noe som medfører at produsenter vegrer seg med å benytte laktose som ingrediens i sine produkter. 3. Det er store sykliske variasjoner i laktosepris som medfører at investeringer i utstyr er risikabelt.

Verdien på et permeatpulver bestemmes i stor grad av kvaliteten på pulveret, og ved å øke kvaliteten til pulveret vil det kunne være en økonomisk gevinst (Vik & Kvam, 2017).

2.2 Kvalitet på pulver

Kvalitet på pulverprodukter blir generelt sett på som dårligere enn for ferske og fryste produkter, men samtidig har pulver den gode egenskapen at holdbarheten er lang. Det jobbes mye i meieriindustrien med å øke verdien til meieripulver, og da er fokusområdene spesielt funksjonelle egenskaper, og kvalitet (Sharma et al., 2012). I følge Vik og Kvam (2017) deler Arla Foods permeatpulver inn i fire kvalitetskategorier (dyrefor, mat, barn og dry blend), hvor dry blend er best. En lavere kvalitet vil medføre at pulveret blir solgt som dyrefor til en lav pris, mens en god kvalitet vil medføre at pulveret blir solgt som dry blend til en god pris. Det er derfor i industriens interesse å ha et pulver med best mulig kvalitet (Sharma et al., 2012; Vik & Kvam, 2017).

Hva som er et pulver med høy verdi og god kvalitet er ikke helt klart definert i litteraturen. Verdien og kvaliteten til et pulver er i denne oppgaven ansett å være bestemt av innhold, sensoriske egenskaper, mikrobiologisk kvalitet, funksjonelle egenskaper, og pulver egenskaper.

Innholdet i mysepermeatpulver er hovedsakelig laktose og aske. Hva hvert spesifikt pulver skal inneholde er bestemt i standarder og produktspesifikasjoner. En viktig kvalitetsparameter er at innholdet i pulveret er likt det som står i spesifikasjonen. Verdens helse organisasjon standard for innhold i mysepermeatpulver er at det skal inneholde > 76% laktose, < 1,1 % nitrogen, <1,5 % melkefett, < 12 % aske, og < 5 % vann (FAO sin standard Codex for permeatpulvere, som er vist i vedlegg 2).

Funksjonelle egenskaper blir ofte nevnt når det snakkes om pulververdi. Funksjonelle egenskaper betyr et materials evne til å gjennomføre en spesifikk egenskap i et produkt hvor materialet er benyttet. Det innebærer egenskaper som løselighet, viskositet, gel egenskaper, emulgerings egenskaper, skummegenskaper og andre egenskaper som er ønskelig. Mysepermeatpulver inneholder mye laktose og andre reduserende sukker som kan benyttes til bruning og maillardreaksjoner (Walstra et al., 2006). Mysepermeatpulver er også en billig fyllmasse som gjør at det kan benyttes til å øke viskositeten i produkter (Vik & Kvam, 2017).

Sensoriske egenskaper vil variere for forskjellige pulvertyper. Ifølge Tine sin produktspesifikasjon (vedlegg 1) har permeatpulver en salt, søt lukt og smak, og en gulhvitt farge. Mysepermeat inneholder mye laktose som er omtrent 0,3 ganger så søt som sukrose.

Sensoriske avvik kan typisk være brente partikler eller at det har vært en maillardreaksjon som har forårsaket en bruning av pulveret (Walstra et al., 2006).

Mikrobiologisk skal pulver ikke inneholde et for stort totaltall av bakterier eller patogene bakterier. Se vedlegg 1 for Tine sin produktspesifikasjon for mikrobiologisk kvalitet, og vedlegg 2 for FAO sin permeatpulverstandard for mikrobiologisk kvalitet.

Pulverets fysiske egenskaper omhandler; pulverstruktur, partikkelstørrelsesdistribusjon, pulvertetthet, bulkthet, partikkeltetthet, luftokklusjon (luft i pulveret), flowability, rehydreringsevne, hygroskopisitet (evne til å ta opp fuktighet fra luften), varmestabilitet, emulgerings egenskaper, vannaktivitet, klissethet, caking og variasjon i svidde partikler (Sharma et al., 2012).

Pulverpartikkelenes form og størrelse er vesentlig for løselighet og flowability. Spraytørkede melkepulverpartikler har som oftest en sfærisk form og en diameter på 10-250 μm . En pulverpartikkeldiameter på 150-200 μm vil gi en rask løselighet, mens et innhold av fine partikler ($<90 \mu\text{m}$) vil gi en lavere løselighet (Sharma et al., 2012).

Flowability er en viktig egenskap til pulver i meierindustrien. Flowability er et litt upresist ord som er definert som evnen til et pulver til å flyte gjennom en utgang i et utstyr (Phattanaphibul & Koomsap, 2009). At pulveret flyter fritt er essensielt for at transport, fylling av bagger, og behandling generelt skal være uproblematisk. En sfærisk og rund pulverpartikkelform vil medføre en god flowability, mens et innhold av små støvpartikler og pulverpartikler med høy porøsitet vil medføre en lav flowability (Sharma et al., 2012). Ytre faktorer som luftfuktighet og små elektrostatiske ladninger (fra sikting for eksempel) vil påvirke flowabilityen (Phattanaphibul & Koomsap, 2009).

Pulverets tetthet eller bulkthet som det også blir kalt, er pulvermassen delt på volumet til pulveret (Abdullah & Geldart, 1999). Pulvertetthet er viktig å ha kontroll på for meieriindustrien, da man vil at pulveret skal ta minst mulig plass ved transport. Bulktheten bestemmes av pulverpartikkeltettheten, porøsitet og hvordan partiklene er strukturert/arrangert. Pulvertetthet måles hovedsakelig på fire måter; kompaktthet, tappetthet, løs bulkthet og luftet bulkthet (Sharma et al., 2012).

Rehydreringsevnen til pulver er en viktig kvalitetsparameter for melkepulver som skal løse seg opp raskt. En god rehydreringsevne er viktig iblant annet melkeproteinpulverblandinger, og i

melkepulver til grøt og i supper. Rehydreringsevnen til pulveret blir bestemt av faktorene fukteevne, synkeevne, dispergeringsevne og løselighet (Sharma et al., 2012).

Fukteevne er en måling på hvor raskt et pulver adsorberer vann på overflaten. Store og porøse pulverpartikler vil gi en raskere fukting. Hygroskopiske komponenter som laktose på overflaten vil medføre en raskere fukting. Tilsetninger som soya lecitin er vanlig å tilsette i myseproteinpulver for å øke fukteevnen (Sharma et al., 2012).

Synkeevne er pulverpartiklers evne til overkomme overflatespenningen til vannet og synke ned i vannet, og blir målt i mg synket pulver/minutt/cm² overflate (Sharma et al., 2012).

Dispergeringsevne er pulverets evne til å løse sine pulverpartikler i vannet slik at det ikke dannes klumper. Dispergeringsevne blir målt i % av hvor mye av pulveret som blir løst. Pulver med en god dispergeringsevne har også gjerne en god fukteevne, og inneholder lite støvpartikler (Sharma et al., 2012).

Løselighet er en måling på mengde pulver som holder seg stabilt løst i en væskeløsning. Løseligheten bestemmes av fysiske og kjemiske egenskaper til pulveret. Melkepulver får en dårligere løselighet med høyt innhold av melkesyre (Sharma et al., 2012).

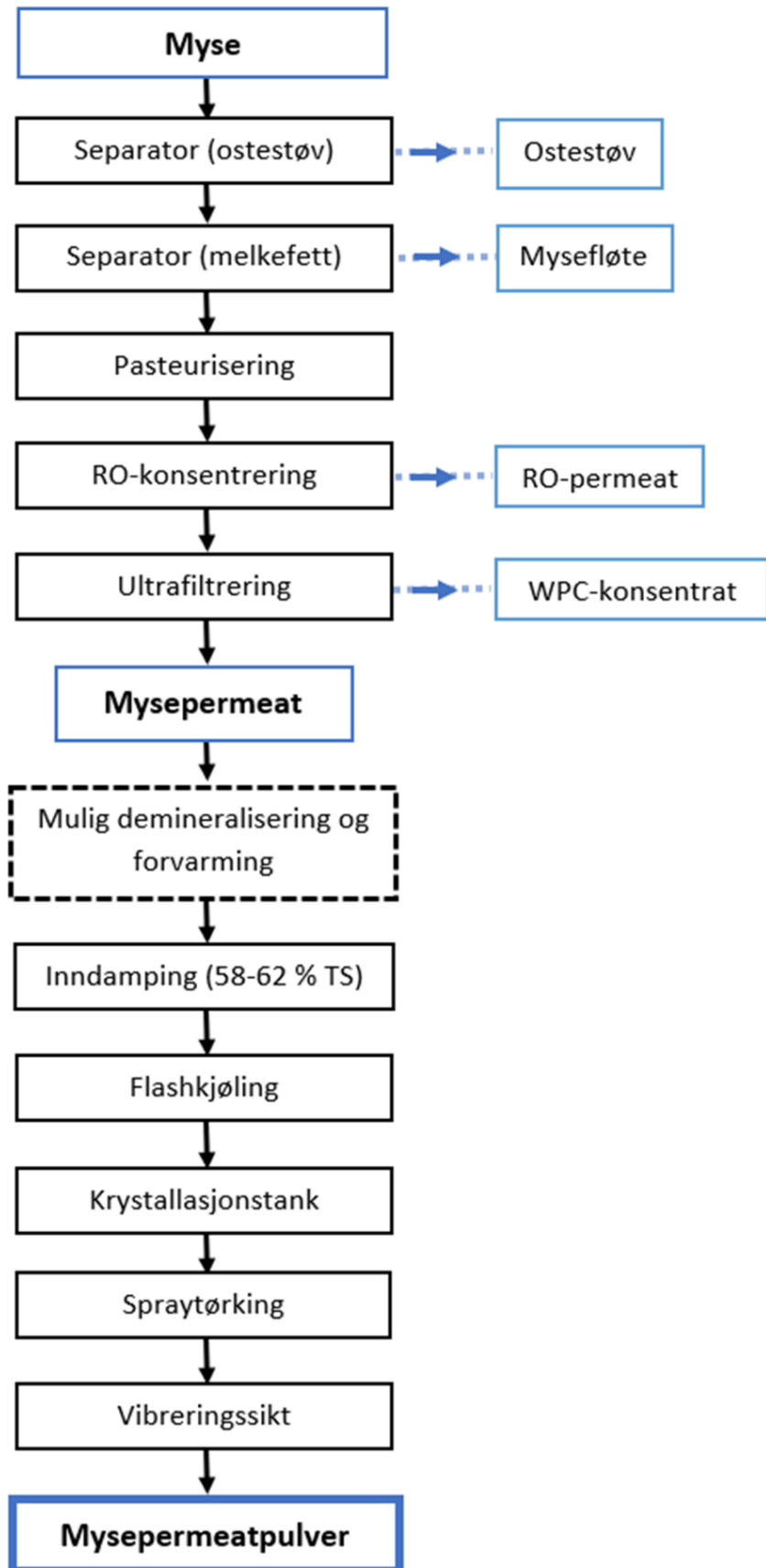
En utfordring innen melkepulverproduksjonen er caking. Caking er definert som aggregeringen av partikler, som omformer et frittflytende pulver til et sammenhengende fast masse. En slik aggregering vil medføre at funksjonaliteten og kvaliteten til pulveret senkes kraftig. Det er flere mekanismer som fører til caking, men faktorene kan gjerne deles inn i mekanisk, kjemisk, plastisk og elektrostatisk årsaker. Det innebærer faktorer som kohesjonkrefter, skjærkrefter, amorft innhold, hygroskopisitet, partikkelstørrelse i pulver, men også ytre faktorer som temperatur, luftfuktighet, mekanisk stress og vibrering. En av de største årsakene til caking er at omgivelsene (temperatur og luftfuktighet) ikke er helt stabil under transport (Zafar et al., 2017).

Det er ønskelig for industrien å ha best mulig kvalitet på permeatpulver, og for å oppnå det er det essensielt å ha en god oversikt og forståelse av innhold i råvare, og produksjonsmetode.

2.3 Produksjon av mysepermeatpulver

Råvaren til produksjon av permeatpulver er myse. Myse er definert som væsken som er igjen, etter man har skilt helmelk, fløte eller skummet melk til et koagel og væske (Zadow, 1992). Myse klassifiseres i søt myse (pH 5,9- 6,5) som er et produkt i fra ysting (løpe enzymatisk utfelt ostemasse), og sur myse (pH 4,4-4,8) som er biprodukt i fra syreutfelte produkter som kvarg og cottage cheese (Loerincz et al., 2012). Mysen som blir benyttet til produksjon av WPC, og mysepermeatpulver er søt myse (Zadow, 1992).

I litteraturen er det ikke i detalj beskrevet hvordan mysepermeatpulver produseres, men mange av produksjons-stegene følger produksjonen av WPC og laktosepulver. Figur 1 viser flytskjema for produksjon av permeatpulver utarbeidet etter følgende kilder Bylund (2015); Howell (1998); Zadow (1992).



Figur 1. Flytskjema for produksjon av permeatpulver, med utgangspunkt fra Bylund (2015); Howell (1998); Zadov (1992).

Etter myseavtapp blir mysen så raskt som mulig videre prosessert for å forhindre vekst av bakterier og fermenteringsprodukter (Bylund, 2015).

Ostestøv i mysen blir først fjernet. Det skjer hovedsakelig ved bruk av sentrifuge separatorer, men og ved bruk av sykkloner og vibrerende/roterende nett. Ostestøvet blir fjernet for at støvet ikke skal tette rør i pasteuken, forårsake skade på membraner til senere membranfiltrering, men vel så mye forhindre en dårligere pulverkvalitet (sensorisk og løselighet) (Bylund, 2015; Zadow, 1992).

Mysen blir deretter sendt gjennom en ny sentrifuge separator for å fjerne fettpartikler fra mysen. Fettet blir fjernet av økonomiske grunner (høy verdi melkefett til for eksempel smør/ost), og for å få en stabil smak i pulveret. Både ostestøvet og mysefløten benyttes i produksjon av nye meieriprodukter (Bylund, 2015; Zadow, 1992).

Videre blir mysen pasteurisert (hovedsakelig 72-75 °C i 15-20 sekunder) for å drepe/hemme patogene mikroorganismer, stoppe syring, og inaktivere fosfatase og løpeenzymmer. Ved oppbevaring av mysen mellom prosess-steg, er det viktig at mysen kjøles ned til 5 °C eller lavere for å forhindre vekst av bakterier (Bylund, 2015; Zadow, 1992).

Mysen kan gå igjennom en rekke membranfiltreringer ved prosessering til mysepermeatpulver. Membranfiltrering er en prosess hvor en væske blir presset med trykk gjennom en semipermeabel membran. Væsken som går gjennom membranen kalles for permeat, og væsken med partiklene som er for store og holdes igjen kalles for retentat. Forskjellige membraner holder igjen forskjellige komponenter på grunn av forskjellige porestørrelser og molekylærvækt avkuttings størrelse (MWCO). MWCO måles i dalton (Da) og benyttes gjerne til å beskrive hva som blir holdt igjen ved veldig små porestørrelser. Det skilles mellom mikrofiltrering (MF), ultrafiltrering (UF), nanofiltrering (NF) og revers/invers osmose (RO). Mikrofiltrering har en porestørrelse på omtrent 1 µm som kan benyttes til å fjerne blant annet bakterier og gjærceller. Ultrafiltrering har en porestørrelse på 3 til 300 nm, og benyttes hovedsakelig til å oppkonsentrere protein i en løsning. Nanofiltrering har en porestørrelse på omtrent 1 nm og kan benyttes til å fjerne monovalente salter som natrium. RO-filtrering har enda mindre porer og benyttes hovedsakelig til oppkonsentrering eller vannrensing (Walstra et al., 2006).

Mysen blir videre typisk oppkonsentrert fra sirka 6 % til 18-25 % ved hjelp av RO. RO er en energieffektiv metode for å oppkonsentrere myse, og benyttes også ved oppkonsentrering av myse før transport, slik at transportkostnadene blir lavere (Bylund, 2015).

Den oppkonsentrerte mysen blir deretter sendt gjennom en ultrafiltrering (UF) som gir en del myseprotein konsentrat (WPC) og en del mysepermeat. Myseproteinkonsentratet er hovedproduktet fra prosessen, og blir videre prosessert til WPC pulver. Mysepermeatet er egentlig et restprodukt i fra WPC produksjonen, men volumet av mysepermeat er betydelig større enn for WPC. 100 Kg med myse gir omtrentlig 17 Kg WPC og 83 Kg mysepermeat i produksjon av WPC 35 konsentrat (Bylund, 2015).

En utfordring innen permeatpulverproduksjon er fouling (belegg på utstyr) under inndamping. Fouling oppstår på grunn av en utfelling av kalsiumfosfat, sammen med NPN som igjen stabiliserer kalsiumfosfatet. Mysepermeatet kan bli demineralisert for å redusere fouling under inndamping (Howell, 1998). Uten et demineraliserings steg vil det være behov for vask av inndampere allerede etter 4-6 timer (Hourigan et al., 2013). Demineralisering innebærer å fjerne inorganiske salter, sammen med organiske ioner som laktat og sitrat (Bylund, 2015).

En delvis demineralisering kan bli gjennomført ved bruk av nanofiltrering (NF). Nanofiltrering er en membranfiltrering som har en MWCO som gjør at store partikler som laktose og protein blir holdt igjen, mens vann, monovalente ioner som natrium, kalium, klor og små organiske molekyler går igjennom. Nanofiltrering kan med en MVCO på 300 dalton fjerne så mye som 65 % av det monovalente ion innholdet. 94 % av divalente ioner som magnesium og kalsium holdes igjen fordi den hydrerte formen er større enn porestørrelsen til NF-membranet (Bylund, 2015; Durham & Hourigan, 2007; Howell, 1998).

En høy grad av demineralisering kan oppnås med ionebytting eller elektrodialyse. En demineralisering med ionebytting og elektrodialyse er gjerne benyttet i produksjon av rene laktosepulver (Bylund, 2015).

Det kan industrielt benyttes temperaturbehandling (forvarming), og eller pH behandling (øke pH) for å redusere kalsiumfosfatinnholdet i konsentratet. Det kan også benyttes en sentrifuge sammen med pH og temperatur behandlingen for å effektivt redusere fouling i inndampere (Howell, 1998). Utfelling av kalsiumfosfat er nærmere beskrevet i kapittel 1.4.1.

Mysepermeatet blir videre oppkonsentrert med vakuuminndamping. Vakuuminndampingen i meieriindustrien gjennomføres typisk med en «falling film» multivakuuminndamper. Multivakuuminndamping er en energieffektiv metode hvor man har flere inndampingskammer som har forskjellig trykk, og dampen blir gjenbrukt i kamrene (Howell, 1998). Inndampingen blir gjerne gjennomført først med en MVR (mekanisk dampdekompresjon), og deretter en TVR (termisk dampdekompresjon) (Durham & Hourigan, 2007). MVR krever mindre damp, noe

som medfører at det er energieffektivt å inndampe først med MVR og deretter TVR. Mysepermeat blir gjerne oppkonsentrert til 58-62 % tørrstoff med inndamping før tørking (Bylund, 2015).

Partikkelstørrelse og krystallstørrelse er vesentlig for tørking av pulvere. Hovedfaktoren til tørkeraten av pulvere er evnen til væsken i en partikkel å bevege seg fra innsiden til utsiden. Vann fordampes raskere i en liten partikkel fordi avstanden vannet må bevege seg blir mindre, og overflaten er større (i forhold til volum). Av denne årsak er det en fordel om partiklene(krystallene) er så små som mulig (Bylund, 2015). Størrelsen på krystallene skal hovedsakelig være i området 20-30 μm , og ikke større enn 50 μm (Westergaard 1983 referert i (Zadow, 1992)). Det er derfor vesentlig med en kontrollert krystallisering før tørking for å få et pulver med god pulverkvalitet (Zadow, 1992).

Mysepermeat vil med et tørrstoff på $>55\%$ med $38\text{ }^{\circ}\text{C}$, ha en mettet løsning av laktose, som vil medføre at laktosekrystaller begynner å dannes (Zadow, 1992). Mer om metning av laktose i kapittel 1.4.3. Den kontrollerte krystalliseringen starter med at mysepermeatet blir flashkjølet (raskt nedkjølt) til $30\text{-}40\text{ }^{\circ}\text{C}$, som medfører at laktosen blir skikkelig overmettet, og starter å danne kim (påbegynnning av krystaller) (Bylund, 2015; Zadow, 1992).

Konsentratet blir videre kjølt ned i spesialdesignet krystalliseringstanker med røring som sikrer en jevn og god krystallisering av laktosen i konsentratet (Bylund, 2015). Konsentratet blir typisk nedkjølt til $10\text{-}15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Zadow, 1992).

Laktosekrystalliseringen vil påvirke viskositeten til konsentratet før tørking. Et større innhold av små krystaller med samme mengde laktose, vil gi en økt viskositet fordi det vil være flere partikkel interaksjoner (flere små krystaller gir større overflate) (Goulart & Hartel, 2017).

Den mest typiske måten å tørke melke og myse pulver på er spraytørking (Bylund, 2015). Spraytørking lager pulver ved å sende konsentrat gjennom en dyse (lager dråper), inn i en silo med høy temperatur som gjør at vannet fordampes i fra dråpen, og en pulverpartikkel dannes. Til spraytørking benyttes hovedsakelig dysene rotasjonsforstøverdyse, og trykkdyse (Walstra et al., 2006). Tørking av permeatpulver skjer ved bruk av rotasjonsforstøver, fordi mysepermeatet sliter ut trykkdyser raskt (pers med. Inger Tori Tønseth operatør med utvidet ansvar Tine Jæren).

Ved tørking av pulvere vil man få en partikkelstørrelse-distribusjon med forskjellig pulverpartikkelstørrelse. Støvpertikler som er for små vil sendes tilbake til konsentrat for å

agglomerere på nytt. Ved å justere inlet temperatur, hastighet og åpningen på rotasjonsforstøveren, og fødevolum (konsentrat in på tørken) vil man kunne forandre flere variabler som pulverpartikkelstørrelse, pulverpartikkel sfæriskhet, luft i pulverpartikkel og vannaktivitet i pulveret (Walstra et al., 2006). Pulveret blir typisk etter spraytørking siktet før fylling i bagger slik at pulveret holder kvalitetsstandarder for partikkelstørrelse.

2.4 Innhold mysepermeat

Myse inneholder mye laktose, og en god del protein og aske. Etter ultrafiltrering vil mysepermeatet ha et større innhold av laktose, og et svært lite innhold av protein i tørrstoff. Mysepermeatet har derimot litt innhold av nitrogen i form av NPN (ikke protein nitrogen) som urea, kreatin, kreatinin, urinsyre og ammoniakk (Hourigan et al., 2013). I myse er omtrent 30 % av NPN urea, mens resterende er aminosyrer og peptider (Bylund, 2015). Se tabell 1 for innhold i søt myse, mysepermeat og permeatpulver.

Tabell 1. Oversikt over tørrstoff og innhold av laktose, nitrogen, protein, melkesyre, kalsium og fosfat i søt myse, mysepermeat og permeatpulver i % (vekt/vekt) (Bylund, 2015; Hourigan et al., 2013).

	Søt myse (Hourigan et al., 2013)	UF-permeat (Fra WPC 30 produksjon) (Bylund, 2015)	Permeatpulver (Tine produktspesifikasjon, vedlegg 1)
Tørrstoff (%)	6,11	5,38	>98,5
Laktose (%)	4,50	4,69	85**
Nitrogeninnhold (%)	0,60	0,17	3
Ekte proteininnhold (%)	0,55	0,01	Ingen data
Fett (%)	0,05	Spor	0
Aske (%)	0,50	0,51	< 7
Melkesyre (%)	0,05	0,20*	Ingen data
Kalsium(ppm)	350	300*	6000
Fosfor(ppm)	400	400*	6000

* Verdiene er hentet i fra (Hourigan et al., 2013)

** Verdien er oppgitt i karbohydrat, hvorav sukker arter.

Innholdet i myse vil variere med årstid, produksjonssted, og ostetype (Johansen et al., 2002). Det er gjennomført lite forskning på variasjon i mysepermeat. En av få artikler som har beskrevet variasjon i permeat er Smith et al. (2016), som fant blant annet at sitronsyre innholdet er større i mysepermeat fra cheddar sammenlignet med mysepermeat fra Mozzarella.

Det er derimot gjennomført flere studier av variasjon i myse som kan gi en indikasjon hvordan variasjonen i mysepermeat er. Johansen et al. (2002) fant flere signifikante variasjoner i myseinnhold som kan påvirke produksjon av mysepermeatpulver. Forskjellig osteproduksjon gir forskjellig pH og laktose innhold i myse. Innhold av urea i myse er større på sommeren, og i sørlige produksjonsområder, og varierer med osteproduksjon. Innhold av kalium, fosfor, kalsium og magnesium i myse er større i nordlige produksjonsområder. Det er også variasjon i innhold av fett og protein uten at det trolig har direkte effekt på mysepermeatet, da fett og protein fjernes i produksjons-steg før mysepermeat (Johansen et al., 2002).

Som tidligere nevnt kan UF-permeat bli demineralisert som en del av prosessen for å produsere permeatpulver. En nanofiltrering vil i all hovedsak fjerne monovalente ioner som natrium og klor i fra mysepermeatet. NF av myse vil redusere innholdet av kalium (31 %), natrium (33 %), klor (67 %), magnesium (4 %), fosfor (6 %), sitrat (0 %), laktat (< 3 %), NPN (27 %), og laktose (1 %) i retentat (Bylund, 2015).

Innholdet i mysepermeatet er hovedsakelig laktose, aske, organiske syrer og NPN. Allikevel er innholdet ganske komplekst da innholdet kan forandre form fort. Nedenfor er en nærmere beskrivelse av mineralinnholdet og laktose i mysepermeat.

2.4.1 Mineralinnhold

Mineralinnholdet i melk består hovedsakelig av kationene kalsium, magnesium, natrium og kalium, og anionene fosfat, sitrat og klorid. Disse kationene og anionene vil prøve å utligne sin ioneladning i en løsning, og assosierer seg med stoff som har motsatt ladning. Ladningen til anionene og kationene kommer av forskjellig antall valenselektroner. Kationene og anionene kan enten være i fri form (ionisk form) eller i en bundet saltform. Kalsium (Ca^{2+}) og magnesium (Mg^{2+}) er toverdige kationer som raskt assosierer seg med anioner og blir bundet i saltform, mens natrium (Na^+) og kalium (K^+) er enverdige kationer som oftere er i fri form (Gaucheron, 2005).

Mineralinnhold må ikke forveksles med askeinnholdet som ikke innebærer organisk materie (sitrat og organisk fosfat) som vil forbrenne (Walstra et al., 2006). Tabell 2 viser innhold av aske (kalsium, magnesium, natrium, kalium og fosfor) i melk og søt myse. I melk er det sporinnhold av sink (3 ppm), kobber (0,12ppm), jern (0,02 ppm), og andre mineraler (Walstra et al., 2006).

Tabell 2. Innhold (mg/Kg) av kalsium, magnesium, natrium, kalium og fosfor i melk og søt myse (Walstra et al., 2006; Zadow, 1992).

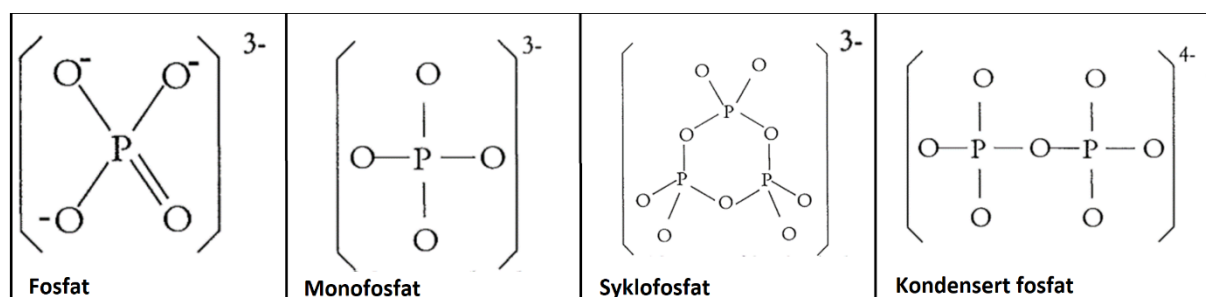
	Melk (mg/Kg) (Walstra et al., 2006)	Søt myse (mg/Kg) (Zadow, 1992)
Kalsium	390	365
Magnesium	70	65
Natrium	450	455
Kalium	1500	1230
Fosfor	1100*	430

*Fosfor innholdet er fosfat innhold.

2.4.1.1 Kalsium og fosfor

Mesteparten av kalsiumet (Ca^{2+}) i melk ender opp i mysepermeatet. I melk er sirka 2/3 av kalsiumet i en bundet saltform som for eksempel kalsiumfosfat og kalsiumklorid, mens resterende opptrer i fri form. I mysepermeat er fritt kalsium gjerne assosiert rundt NPN på grunn av anioniske ladninger i NPN (Howell, 1998).

Fosfor er et mineral, og i melk finnes mye av fosforet som fosfat. Fosfat $[\text{PO}_4]^{3-}$ er en gruppe salt (anion) som man finner i flere former (Howell, 1998). Se figur 2 for illustrasjon av fosfat, og noen typiske former av fosfat (monofosfat $[\text{PO}_4]^{3-}$, syklofosfater $[\text{P}_n\text{O}_{3n}]^{n-}$, kondensert fosfat $[\text{P}_n\text{O}_{3n+1}]^{(n+2)-}$).



Figur 2 illustrasjon av fosfat, monofosfat, syklofosfat og kondensert fosfat. Illustrasjoner er hentet i fra Howell (1998)

Fosfatet er ofte bundet med hydrogen (H_3PO_4 , H_2PO_4^- og HPO_4^{2-}), og i pH området 5-7 er det mest H_2PO_4^- , men også noe HPO_4^{2-} (Kezia et al., 2017; Rice et al., 2010). Fosfat kan også blande seg med andre med andre forbindelser i en bundet saltform sånn som kalsiumfosfat (Howell, 1998; Walstra et al., 2006).

I litteraturen så skiller man mellom organisk og uorganisk fosfat. Organisk fosfat er fosfat som er bundet til et organisk stoff, sånn som fosfoserin i kaseinmiseller. Uorganisk fosfat er da motsatt fosfat som ikke er festet til organisk materie, sånn som HPO_4^{2-} og kalsiumfosfat (Gaucheron, 2005).

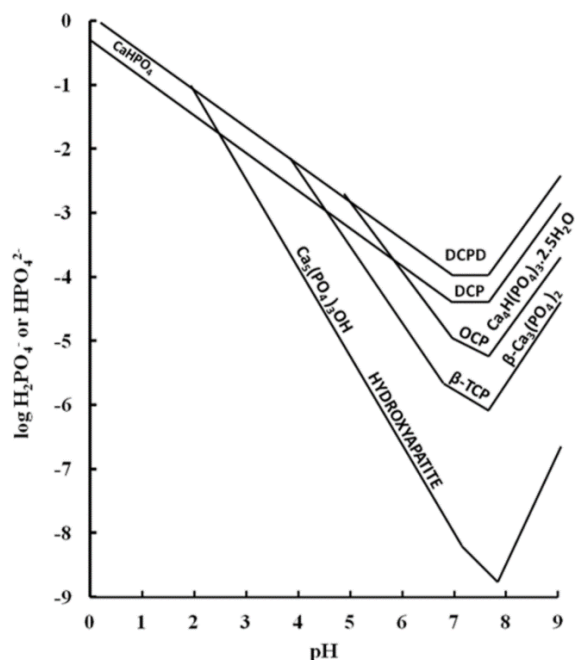
Mye av kalsiumet og fosfatet i mysepermeat er i bundet saltform som kalsiumfosfat. Kalsiumfosfat finnes i flere former, og de mest typiske formene av kalsiumfosfat i melk er vist i tabell 3 (Gaucheron, 2005; Howell, 1998).

Tabell 3. Navn, forkortelse, formel og kalsium/fosfor (Ca/P) for typiske former for kalsiumfosfat i melk (Gaucheron, 2005; Howell, 1998).

Navn	Forkortelse	Formel	Ca/P
Hydroksylapatitt	HAP og HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Dikalsiumfosfat dihydrat	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Dikalsiumfosfat uhydrert	DCPA	CaHPO_4	1,0
Oktakalsiumfosfat	OCP	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Trikalsiumfosfat	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Amorft kalsiumfosfat	ACP	$\text{Ca}_3(\text{HPO}_4)_{0.2}(\text{PO}_4)_{1.87} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	1,45

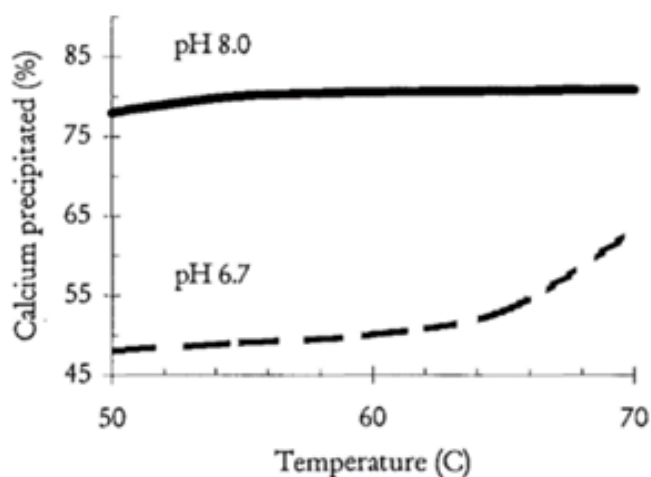
HAP er den mest stabile formen for kalsiumfosfat (Howell, 1998). Mengden kalsium og fosfat som er i bundet saltform og i fri form er i en likevekt [$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaHPO}_4$]. Den generelle reglen er at mengden av kalsium og fosfat som er i kation og anion form (Ca^{2+} og HPO_4^{2-}) vil øke med økt ionestyrke i løsningen (Walstra et al., 2006).

Som tidligere nevnt i kapittel 1.3 er utfelling av kalsiumfosfat under inndamping i permeatpulverproduksjon en utfordring. Det er flere postulater og teorier på hva som skjer kjemisk når kalsiumfosfat feller ut. Essensen er at utfellingen av kalsiumfosfat øker med en økning i konsentrasjon av kalsium og fosfat, pH økning, og en høyere temperatur (Hourigan et al., 2013). En utfelling av kalsiumfosfat har gjerne en kalsium/fosfor rate på 1,33 til 1,67 som kan ses i sammenheng med hvilken form kalsiumfosfat er når det feller ut (Howell, 1998). Løseligheten til forskjellige kalsiumfosfatformer med forskjellig pH er vist i (figur 3).



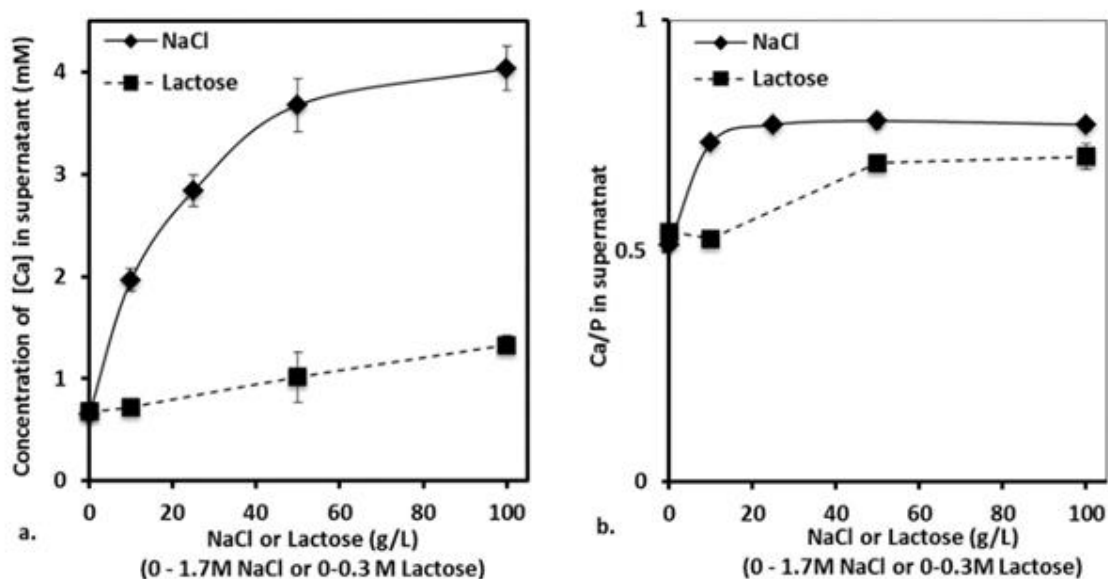
Figur 3. Løselighet (uttrykt i mengde H_2PO_4^- og HPO_4^{2-}) i en isoterm løsning, for forskjellige kalsiumfosfatformer (DCPD, DCP, OCP, β -TCP og HAP) med forskjellig pH (Macha et al., 2015).

Det som vises i figur 3 er at med en økning i pH synker løseligheten til kalsiumfosfat. pH til mysepermeat (cheddar) er 6,1, og rundt pH 6 ser man at små justeringer i pH nok til at det er forskjellig mengde av former av kalsiumfosfat som feller ut (Zadow, 1992). Macha et al. (2015) har ikke oppgitt hvilken temperatur forsøket ble gjennomført under. Løseligheten til kalsiumfosfat er også påvirket av temperatur. Figur 4 viser mengde kalsiumfosfat utfelt med pH 8 og pH 6,7 med forskjellig temperaturer.



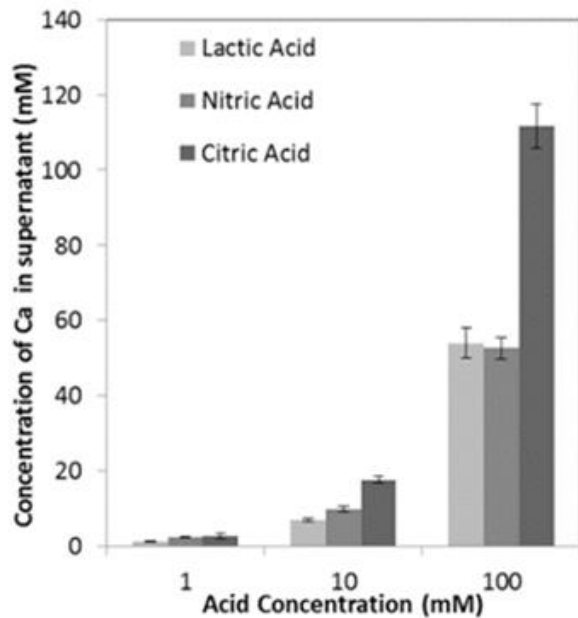
Figur 4. Utfelling av kalsiumfosfat i mysepermeat med forskjellig temperatur holdt i 8 minutter, med pH 6,7 og pH 8,0 (Howell, 1998).

Mitsionis og Vaimakis (2010) viste at med en forskjellig oppvarming (30, 40, 50 og 60 °C) og tid (15, 60, og 120 minutter) vill forskjellig kalsiumfosfat formes, og med en lengre forvarming vil mer av kalsiumfosfatet være i HAP form. Kalsiumfosfat utfellingen er også påvirket av innhold av andre komponenter i løsningen. Kezia et al. (2017) sjekket påvirkning av NaCl og laktose (figur 5), og påvirkning av salpetersyre, sitronsyre og melkesyre (figur 6) for mengde kalsium, og Ca/P raten i en DCPD løsning.



Figur 5 (a) konsentrasjon av kalsium og (b) Ca/P supernatant etter 168 timer i en løsning med 30 °C og 10g/L DCPD, med en bakgrunns konsentrasjon av NaCl og laktose (Kezia et al., 2017).

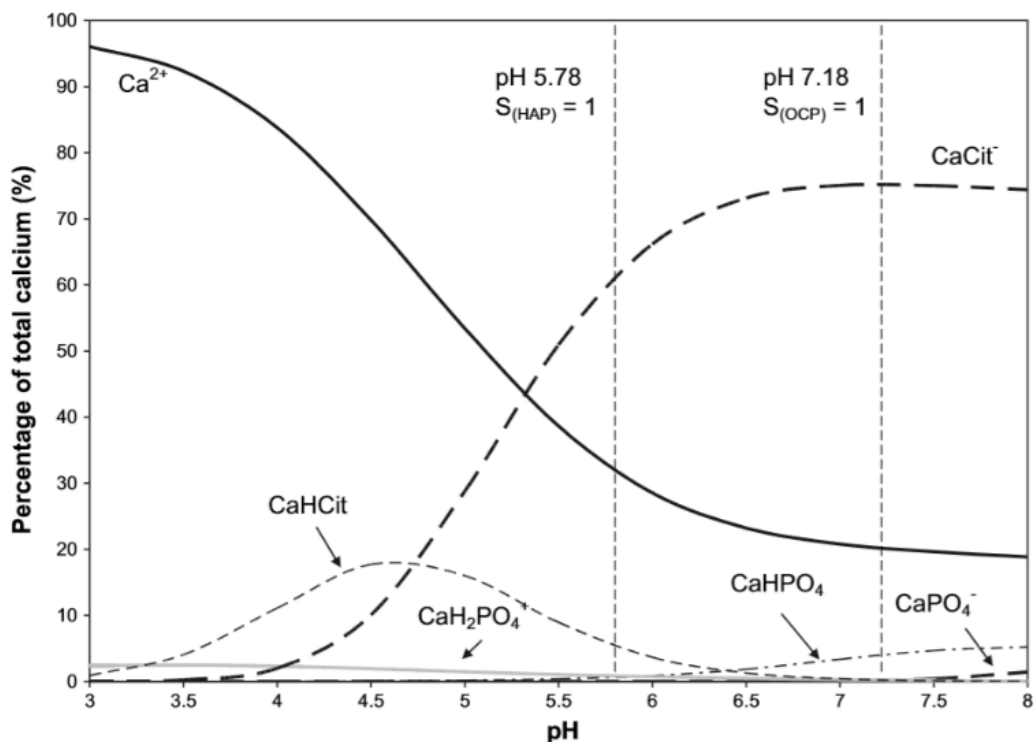
Figur 5a viser at innholdet av kalsium i supernatant (væskefase) øker med økt innhold av NaCl, mens med en økning av laktoseinnhold øker mengden kalsium minimalt i supernatant. Figur 5b viser at Ca/P raten i supernatanten stiger etter tilførsel av laktose og NaCl.



Figur 6. Konsentrasjon av kalsium i supernatant etter 168 timer i en løsning med 20g/L DCPD med 30 °C, med en bakgrunns syrekonsentrasjon (1, 10 og 100 mM) av lactic acid (melkesyre), nitric acid (salpetersyre), og citric acid (sitronsyre) (Kezia et al., 2017).

Figur 6 viser at innholdet av kalsium i supernatant øker med konsentrasjonen av syre. Innholdet av sitronsyre har en større effekt enn melkesyre og salpetersyre som skyldes at sitrat (salt av sitronsyre) former det stabile anionet kalsiumsitrat (CaCit^-) (Kezia et al., 2017).

Rice et al. (2010) har laget flere utregnete modeller som kan benyttes til å forstå hvordan fordelingen av forskjellige former av kalsium, sitrat og fosfat er i meieriløsninger ut ifra en funksjon av pH og temperatur. Se figur 7 for anslått fordeling av kalsium i en mettet løsning.

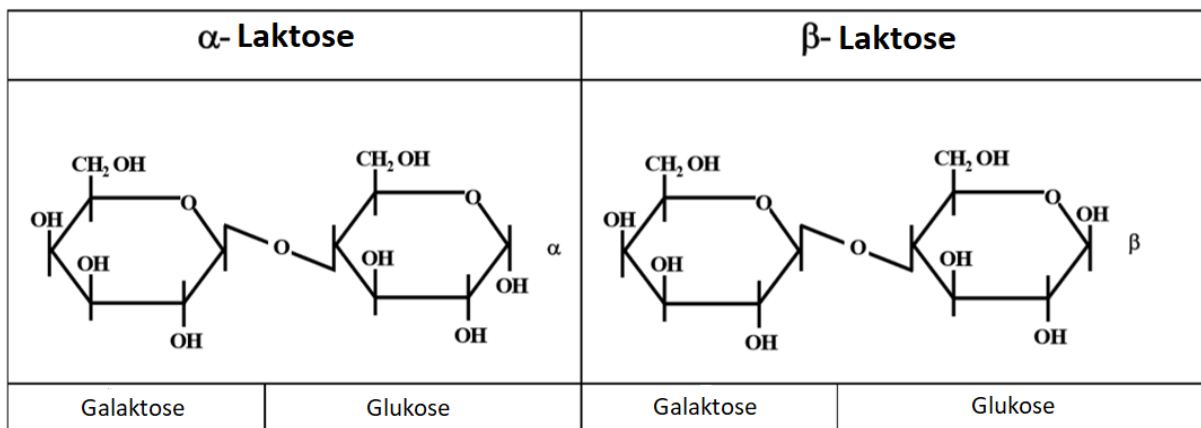


Figur 7. Anslått fordeling av kalsium i en overmettet vandig fase med 10 mM KCl + 2 mM CaCl₂ + KH₂Cit + 2 mM KH₂PO₄ i en løsning som er en funksjon av pH. Med en ionisk styrke som er 0,021 ± 0,003 M (Rice et al., 2010).

2.4.2 Laktose

Laktose er et disakkarid bestående av monomere galaktose og glukose (Lifran et al., 2007).

Laktose finnes i to isomere former, α - og β -laktose (figur 8). En forandring av isomeren til laktose formen er kjent som mutarotasjon, og forskjellen på α - og β -laktose er posisjon for hydroksyl-gruppen på glukose karbon 1 (Lifran et al., 2007). Flere former av laktose er vist i tabell 4.



Figur 8. α - og β -laktose ringstruktur (Lifran et al., 2007)

Tabell 4. Laktoseformer (Hourigan et al., 2013)

Monohydrat (krystallisk form)	α - laktose
Uhydrert (krystallisk form)	α - laktose ustabil
	α - laktose stabil
	β -laktose
Amorf laktose	Miks av α - og β -laktose

Den mest stabile og vanlige formen for laktose er α - laktose monohydrat. α - laktose monohydrat har et molekyl med vann for hvert laktosemolekyl som stabiliserer den krystalliske formen til laktose. Det medfører også til at α - laktose monohydrat er relativt hygroskopisk (Hourigan et al., 2013).

Uhydrert laktose finnes både som α - laktose ustabil, α - laktose stabil og β -laktose. Ustabil og stabil α - laktose dannes når vannet i α - laktose monohydrat fjernes. α - laktose ustabil dannes først, og går over til stabil form etter hvert. Krystallisk form av β -laktose kan kun bli formet ved temperaturer over 93,5 °C. Amorf laktose har i motsetning til krystallisk laktose ikke noen satt struktur eller gitter, men oppfører som en viskøs sirup i en glassaktig form (Hourigan et al., 2013).

Laktosen i amorf tilstand vil være i en likevekt av α - og β -laktose som avhenger av temperatur, pH og ikke laktose komponenter i løsningen (McLeod, 2007). Denne likevekten er delvis dreid mot β -laktose med en β / α rate på 1,64 ved 0 °C og 1,36 ved 100 °C (Roetman og Buman 1974 referert i (McLeod, 2007)).

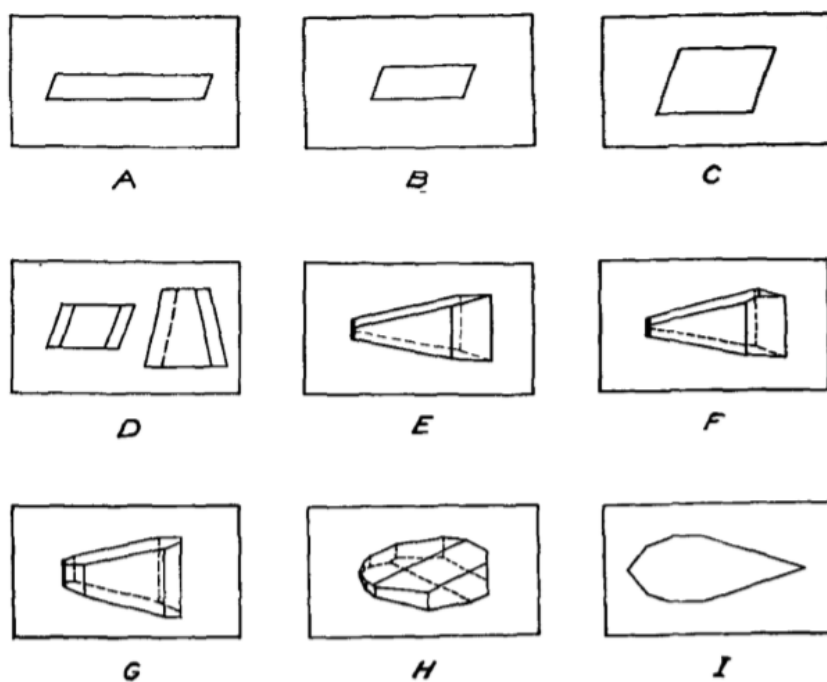
Løselighet til laktose er lav i forhold til andre sakkarider, og eksempelvis har laktose en løselighet på bare 10 % i forhold til sukrose i 25°C vann (Hettinga, 2019). Løseligheten til laktose er målt i flere studier, og disse studiene har medført at løseligheten til laktose i vann kan utbringes av to ligninger: $C_L = e^{2,389+0,028T}$ med temperatur $\leq 93,5^\circ\text{C}$ og $C_L = e^{3,569+0,015T}$ med temperatur $\geq 93,5^\circ\text{C}$. Hvor C_L er laktose løseligheten og T er temperaturen. Løseligheten må utbringes med to ligninger fordi løseligheten påvirkes av mutarotasjon, og kun ved $\geq 93,5^\circ\text{C}$ kan β -laktose være i krystallisk form. Når metningen til laktose er nådd, og laktosen ikke er løselig lenger vil den krystallisere seg (Lifran et al., 2007).

2.4.3 Laktosekrystallisering

Krystallisering av laktose ble tidligere sett på mer som en kunst enn forskning da variasjoner i råstoffet påvirket krystalliseringen i stor grad. Krystallisering går nå mer i retning av å være forskningsbasert. Utfordringen med krystallisering i mysepermeat er hovedsakelig at mysepermeat er amorft, og forandrer form fort (Paterson, 2017).

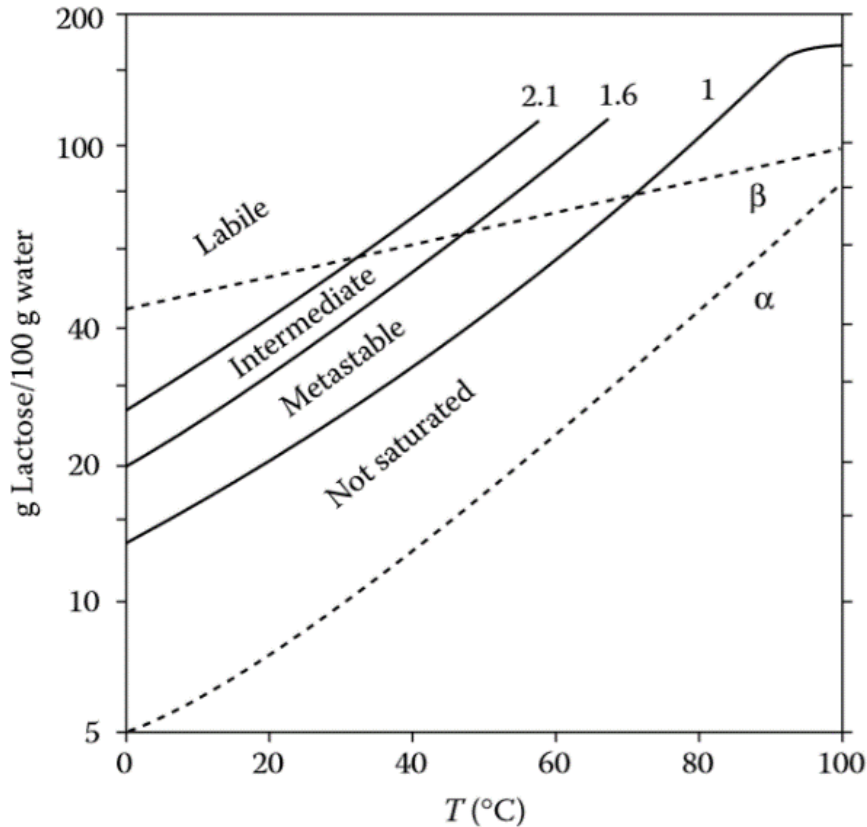
Krystallisering er en tostegs-prosess, hvor det først foregår en kimdannelse, og deretter en vekst av kimet (Wong & Hartel, 2014). Kimdannelse er den dynamiske prosessen hvor et krystall begynner å ta form i et system (Sear, 2014). Kimdannelse deles inn i primær og sekundær krystallisering. Primær krystallisering er definert som mekanismen hvor krystaller dannes uten tilstedeværelse av eksisterende krystaller, mens sekundær kimdannelse er når det dannes krystaller i en allerede krystallisert løsning (Perrone et al., 2017). Primær krystallisering skiller man igjen i homogen kimdannelse som er krystallisering i ren løsning, og en heterogen kimdannelse som er krystalldannelse i en løsning med andre små solide partikler tilstede (Wong & Hartel, 2014). En sekundær krystallisering vil hovedsakelig forekomme ved at krystaller slites ut eller knuser ved kollisjon (krystall-krystall, krystall-røreverk eller krystall-vegg kollisjon) (Agrawal et al., 2017).

Kimene vil fortsette å vokse med tre påfølgende trinn. 1. massetransport med diffusjon eller konveksjon i fra løsning til krystalloverflate, 2. overflate reaksjon 3. overføring av latent varme i fra overflaten til den voksende krystallen. Hvordan krystallene ser ut vil variere med flere faktorer. Med en høy vekstrate vil nålaktige krystaller dannes mens når krystallene vokser saktere (lavere metning) vil det det dannes tomahawk formede eller diamantformede plate krystaller (Wong & Hartel, 2014). Typiske former for laktosekrystaller er vist i figur 9.



Figur 9 Typiske krystalliske former for α -laktose. A. prisme formet når veksthastigheten er høy. B. Prisme som har vokst saktere en A. C. Diamant formet plate (mellomting mellom prisme og pyramide), D. Pyramide form på grunn av økt tykkelse, E. Tomahawk form med en «kvesset endekant», F. Tomahawk form med en annen endekant, G. Typisk fullt «utviklet krystall» H. Krystall med 13 kanter, I. Profil syn av tomahawkkrySTALL kvesset (Herrington, 1934).

En laktoseløsning er overmettet når løsningen inneholder mer laktosemolekyler enn det som er termodynamisk mulig. Metningsfasene til laktose deles inn i labil, «Intermediate» (mellomfase), metastabil og stabil sone. Labil sone er når det er så mye laktose at kim vil kunne dannes spontant. Intermediate sone er når krystaller kun kan dannes når krystallfrø er tilstede (heterogenkrystallisering). Metastabil sone er området kim ikke dannes, men allerede dannet kim vil kunne fortsette å vokse. Stabil sone er når laktosen er umettet, og laktosekrystaller ikke vil dannes (Hourigan et al., 2013). Se figur 10 for oversikt over metningsfaser og løselighet for α - og β -laktose.



Figur 10. Metningssonene labile (labil), intermediate (mellomfase), metastable (metastabil), og not saturated (umettet) i laktose, med forskjellig konsentrasjon og temperatur ($^{\circ}\text{C}$). Viser også løselighet til α - og β -laktose (Walstra & Jenness, 1984).

Ved krystallisering av laktose vil krystallene vokse forskjellig selv om systemforholdene er like. Fenomenet er kjent som krystallvekstspredning. Årsaken til krystallvekstspredning er ikke helt klart, men man antar at det har med dislokasjoner av enkle krystaller, eller at det er små forskjeller i tetthet i krystall, som blir større når krystallen vokser. Reaksjonen er også kjent som skruedislokasjoner (McLeod, 2007). Shi et al. (1989) viste at det var en økning i krystallvekstspredning, med en økning i krystallvekstrate.

Til å analysere størrelse og form på laktosekrystaller benyttes det hovedsakelig mikroskopering. Noen typiske metoder er lysmikroskopering, transmisjons elektronmikroskop (TSM), konfokal laserskanning mikroskopi (CLSM), skanning elektronmikroskop (SEM) og atomkraftmikroskop (AFM) (Pisponen et al., 2017).

Det å ha en rett laktosekrystallisering (dannelse av mange små krystaller/partikler) er essensielt for å oppnå et godt permeatpulver (Bylund, 2015). Det gjøres ved at man senker temperaturen raskt i en nesten mettet løsning som får laktosen til å bli skikkelig overmettet (labil sone) og

videre en kjølekurve som får krystallene i en rett metning (McLeod, 2007). Industrielt er det flashkjøleren som senker temperaturen raskt, og får laktose i labil sone (Zadow, 1992).

Det er altså metningen til laktosen som påvirker krystalliseringen i størst grad. Det er samtidig flere faktorer som påvirker krystalliseringen av laktose som er beskrevet i litteraturen. Krystallisering av laktose er et komplisert felt, og studier viser i noen tilfeller motstridende effekt av samme faktorer.

Flere studier har ifølge Hourigan et al. (2013) vist at laktosekrystaller vokser raskere i mysepermeat enn i vann, og mente at den økte krystalldannelsen kunne være et resultat av et økt saltinnhold som reduserer effekten av laktosefosfat-ladninger. McLeod (2007) kunne i motsetning ikke finne noen signifikant forskjell i laktosekrystall vekstraten i mysepermeat og vann. McLeod (2007) viste også at forskjellig temperatur med samme metning ikke hadde noen signifikant effekt på laktosekrystalliseringen.

En forandring av pH vil forandre α - og β -laktose likevekten som igjen kan påvirke krystalliseringen (Wong & Hartel, 2014). Derimot vil en forskjell i pH i området 4-7 (pH området mysepermeat) ikke påvirke laktosekrystallveksten signifikant (Jelen and Coulter 1973a referert i (Lifran et al., 2007)).

Krystalliseringen av laktose blir i stor grad påvirket av røreeffekten i løsningen. Ryabova et al. (2013) viste at laktosekrystallstørrelsen ble mer uniform, og mindre i størrelse med økt røre hastighet, og McLeod (2007) viste at det ble dannet flere kim med en raskere/kraftigere røring.

Hvilken isomerform laktosen har påvirker også krystalliseringen. Et stort innhold av β -laktose hemmer krystalldannelse av α -laktose (Hourigan et al., 2013).

En tilsetning av forskjellige fosfat anioner bundet til natrium vil gi en økt krystallisering vekstrate. En tilsetning av kalsiumfosfat (trikalsiumfosfat) gir derimot ikke en økt krystallisering vekstrate (Smart & Smith, 1992).

Å tilsette laktat ble av Smart og Smith (1992) og Gernigon et al. (2013) funnet at gir en økt krystallisering vekstrate av laktose. Det er derimot motstridene med tidligere forskning som har vist at melkesyre har en hemmende effekt på laktosekrystalliseringen (Jelen and Coulter 1973a referert i (Wong & Hartel, 2014)). En tilsetning av sitrat vil gi en økt krystallisering vekstrate, og mange små krystaller (Gernigon et al., 2013).

En tilsetning av myseproteiner gir en lavere krystallisering vekstrate (Gernigon et al., 2013). NPN Riboflavin (vitamin B2) som finnes i myse har ingen signifikant effekt på

laktosekrystallisering (Smart & Smith, 1992). Effekt av andre NPN på laktosekrystallisering er etter skribents erfaring ikke studert.

Påvirkningen av laktosefosfat på laktosekrystallisering har blitt grundig undersøkt av Lifran et al. (2007). Studiet viste at en ren laktoseløsning uten laktosefosfat krystalliserte seg opp imot to ganger raskere enn løsninger tilsatt laktosefosfat. Konsentrat tilsatt laktosefosfat ga også en mindre median størrelse av krystaller, og forandret krystallformen. Laktosefosfat er ikke grundig beskrevet i litteraturen, og hvor mye av laktosen som er laktosefosfat i mysepermeatkonsentratet er uklart. Lifran et al. (2007) utledet en metode for å analysere mengde laktosefosfat, og fant at laktosefosfat innholdet var større i 24 timers myse enn i 1 timers myse. Mulige årsaker til laktosefosfat innhold er at fosforisering av sukker kan forekomme under lett varmebehandling myse, eller at utfelling av kalsiumfosfat fungerer som en katalysator på dannelsen av laktosefosfat (Lifran et al., 2007).

Studier har vist at innhold av galaktooligosakkarider (GOS) hemmer laktosekrystalliseringen og forandrer formen til laktosekrystaller (Hourigan et al., 2013). Smart og Smith (1992) viste at ved tilsetning av trisakkaridet galaktosyl (1g galaktosyl/100 g løsning) reduserte laktosens krystalliseringsvekstrate med 1/3. Smart og Smith (1992) mente at denne hemmende effekten kunne komme av at galaktosyl oppfører seg som en strukturell analog av laktose og går inn i matrix og forhindrer normal orientering ved laktosekrystallisering. Smart og Smith (1992) beskrev også uten å vise data at krystallene med tilsatt galaktosyl hadde en nålformet form i motsetning til den vanlige tomahawk strukturen. Gernigon et al. (2013) fant derimot ikke noen effekt av å tilsette galaktose på laktosekrystalliseringen.

I produksjon av Mozzarella benyttes det en termofilkultur med blant annet *Streptococcus Thermophilus* som produserer enzymet β -galaktosidase som bryter ned laktose til galaktose og glukose (Hourigan et al., 2013). β -galaktosidase kan omforme (hydrolysere og transglykosylere) opptil 40 % av laktosen i Mozzarella til oligosakkarider i myse og melk med temperaturer opp til 55 °C (Barile et al., 2009; Hourigan et al., 2013). Det er flere rapporter i fra industrien som beskriver vanskeligheten med å krystallisere og tørke myse i fra Mozzarella (Hourigan et al., 2013). Oligogalaktosen går også gjennom UF-membranet, og blir dermed med i mysepermeatstrømmen (Barile et al., 2009).

Industrielt kan det også benyttes en nanofiltrering for å forbedre krystallisering. En nanofiltrering vil fjerne monovalent ioner som gir en bedre laktosekrystallisering (Durham & Hourigan, 2007).

Det er forsket en god del på faktorer som påvirker laktosekrystallisering, men det kan være vanskelig å finne og ha tilgang til denne forskningen. Noen fine oversikter over faktorer som påvirker laktosekrystalliseringen finnes i blant annet artiklene Hourigan et al. (2013) og Wong og Hartel (2014), og gradsoppgavene Lifran et al. (2007), McLeod (2007) og (Pisponen et al., 2017).

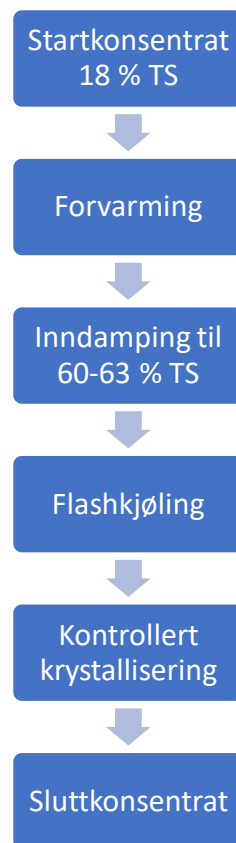
3 Material og metode

3.1 Forarbeid

Målsetning med forarbeidet var å undersøke om det var mulig å gjennomføre en produksjon av permeatpulver av myse på meieripiloten ved fakultetet for kjemi, bioteknologi og matvitenskap (KBM). Opprinnelig var planen å følge prosessstegene for industriell produksjon av permeatpulver fra NF-konsentrert UF-mysepermeat, heretter omtalt som startkonsentrat.

Det var flere forhold som gjorde produksjon av permeatpulver på piloten problematisk. Spesielt utfordrende var det at spraytørken på piloten ikke er egnet til tørking av permeatpulver. Spraytørken på piloten har en trykkforstøver, og ikke rotasjonsforstøver som trengs ved produksjon av permeatpulver. Sluttproduktet i forsøket ble derfor konsentratet før tørking, heretter omtalt som sluttkonsentrat.

Metode og prosesseringssteg i forsøkene ble på grunn av uegnet tørkedyse satt til å være i fra NF-konsentrat til kontrollert krystallisering, som er produksjonssteget før tørking industrielt. Flytskjema for produksjonsmetode i forsøk er vist i figur 6.



Figur 11. Flytskjema for produksjon, fra startkonsentrat (NF-konsentrert mysepermeat) til sluttkonsentrat (etter kontrollert krystallisering) på pilotanlegget ved KBM.

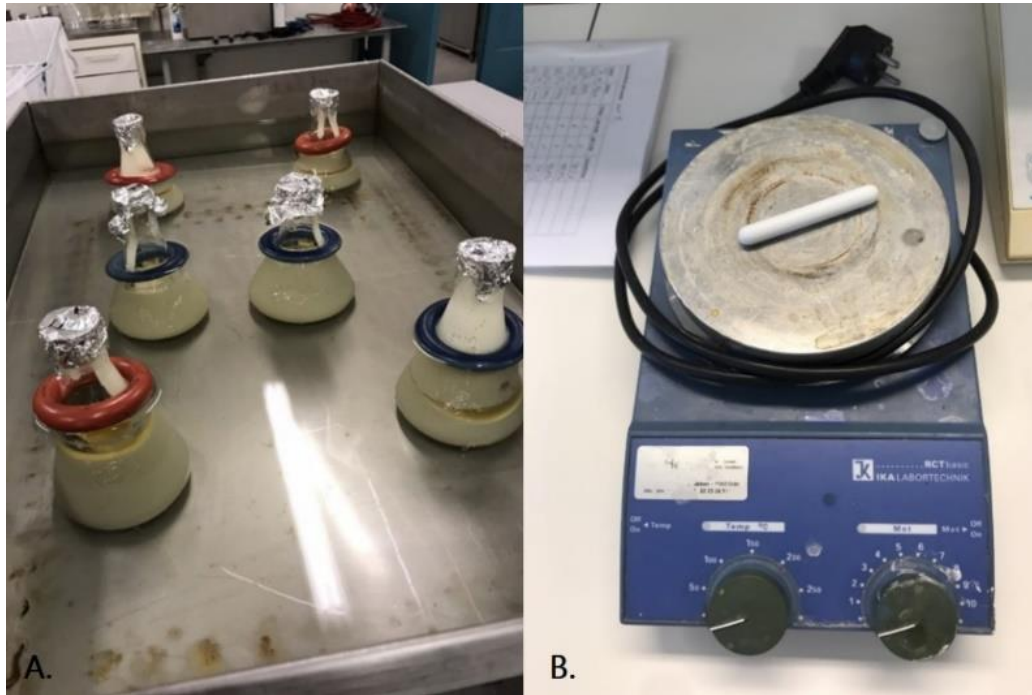
Det ble gjennomført to forforsøk etter at produksjonsmetode var bestemt, for å teste om utstyret i pilotanlegget ved KBM kunne fungere til produksjonsforsøkene. Det første forsøket bestod av å teste inndamperen (Lab. E Dan 150, Anhydro, København, Danmark) for kapasitet og regulering av tørrstoff, og brunostpakkemaskinen (bygget ved KBM) ble testet for om den ville kunne fungere som en «flashkjøler» med rask nedkjøling (70 °C til 40 °C) av konsentrat. Det andre forforsøket bestod av å teste effekten av forvarming på inndampingen, samt at ble det gjort en vurdering av utstyr til kontrollert krystallisering.

3.2 Forsøksoppsett

Prosjektets formål var å sjekke forhold som kunne være en årsak til endring i kvalitet på permeatpulver. Med tilgjengelig utstyr og antagelser for forhold som påvirker kvaliteten, ble fokuset rettet imot forvarming og hvordan forskjellig forvarmingstid og temperatur ville forandre kvaliteten på sluttkonsentratet. Et forsøksoppsett med faktorene forvarmingstid (20 eller 40 minutter) og temperatur (50 °C eller 65 °C) ble satt opp, med et gjentak av alle faktorkombinasjoner.

Forsøksoppsettet ble etter produksjonsforsøk 1 endret fordi inndampingen og kontrollert krystallisering i forsøksproduksjonen ikke gikk som ønsket. Et forsøksoppsett (forsøksoppsett 2) med faktorene uttak av bunnfall (med uttak av bunnfall og uten uttak) etter forvarming og forskjellig røreintensitet (full effekt, halveffekt og ingen magnetrøring) under kontrollert krystallisering ble satt opp, med gjentak av alle faktorkombinasjoner.

Faktoren røreintensitet under kontrollert krystallisering ble satt opp ved bruk av magnetrøring med maks effekt (8 effekt på magnetrører), halv effekt (4 effekt på magnetrører), og uten røring av konsentrat i vannbad. Magnetrøringen ble utført med fire RCT Basic magnetrører (ika labortechnik, Tyskland). Oppsett for kontrollert krystallisering med forskjellig røreintensitet er vist i figur 12.



Figur 12. Oppsett for kontrollert krystallisering i vannbad med forskjellig røreintensitet. **A.** Viser seks 200 ml erlenmeyerkolber med konsentrat i vannbad med forskjellig røreintensitet. **B.** Viser magnetrørere (som var plassert rett under kolbene) og magneter benyttet til røring.

Forsøksoppsett 2 var ikke gjennomførbart, da forskjellig røreintensitet ved kontrollert krystallisering ikke var mulig med tilgjengelig utstyr. Det ble derfor bestemt å kjøre standard kontrollert krystallisering i kjøletank med røring og kjøling for resterende forsøksproduksjoner.

Hvert enkelt produksjonsforsøk ble tidkrevende på grunn av kapasitet på utstyr, og måtte gjennomføres over tre dager istedenfor to dager. Det medførte at det kun ble gjennomført fire produksjonsforsøk i produksjonsperioden.

Med bakgrunn i de to gjennomførte produksjonsforsøk ble endelig forsøksoppsett med faktoren uttak av bunnfall etter forvarming satt opp.

- Produksjon 1: (Forvarming: 50 °C i 20 minutter, uten uttak av bunnfall)
- Produksjon 2: (Forvarming: 50 °C i 40 minutter, etterfulgt av uttak av bunnfall)
- Produksjon 3: (Forvarming: 50 °C i 40 minutter, etterfulgt av uttak av bunnfall)
- Produksjon 4: (Forvarming: 50 °C i 40 minutter, uten uttak av bunnfall)

3.3 Material og utstyr

Til forsøksproduksjonene ble det benyttet tilsendt industrielt fremstilt NF-konsentrert UF-mysepermeat. NF-konsentratet stod 7-8 dager ved 4 °C før det ble benyttet i produksjonsforsøk. Bilde av NF-konsentrat er vist i figur 13.

Brunostgryten (Landteknikk a/l, Stavanger, Norge), ble benyttet som en inndamper i produksjonsforsøkene. Ved inndamping ble en rørehastighet på 36 Hz benyttet. Avdampnet vann i gryta ble målt med oppsamling i kondenseringstank. Bilde av brunostgryte er vist i figur 13.

Brunostpakkemaskinen (bygget ved KBM) er en maskin uten noen utstyrsspesifikasjoner, men den består av en TA-mikser (Trygve Andersen AS, Oslo, Norge). I forsøkene var brunostpakkemaskinen tiltenkt å fungere som en flashkjøler som senker temperaturen raskt ned til 40 °C. Bilde av Brunostpakkemaskinen er vist i figur 13.

Det ble benyttet to forskjellige forvarmingskar, 500 L ystekar (A.S.T.A Eismann GmbH, Beckum, Tyskland) og 200 L ystekar (Aktieselskapet Paasch og Silkeborg Maskinfabrikk, Silkeborg, Danmark), i forsøkene der bunnfallet ble fjernet før videre inndamping. 500 L karet har et justerbart røreverk, og 200 L karet har et topunkts rørehastighetssystem. Bilde av 500 L og 200 L ystekar med røreverk er vist i figur 13. I forsøkene der bunnfallet ikke ble fjernet ble NF-konsentratet forvarmet direkte i brunostgryta med 36 Hz røring før videre inndamping.

Til kontrollert krystallisering ble 200 L ystekar, 300 L kjøletank (Dommkolding, De Danske Meieriers Maskinfabrikk, Kolding, Danmark), og et vannbad med magnetrøring (figur 13) benyttet. Utstyret var tiltenkt å tilsvare en krystalliseringstank i en industriell en produksjon av permeatpulver.

Røremekanismen til 300 L kjøletank ble drevet av en Titan MKE 66 motor (3 FAS Motor asykron, København, Danmark), som har kun en hastighet. Til kontrollert kjøling i kjøletanken, ble hele 30 L bøtten med konsentrat plassert i tanken for at røreverket skulle nå ned til konsentratet. Til kjøling i 300 L ystekar ble kappen sirkulert med kaldtvann, og kaldtvann fylt opp i kjøletanken til halve høyden av 30 L bøttene. Bilde av 300 L kjøletank er vist i figur 13.



Figur 13. Bilder av material og utstyr til produksjon i hoved forsøk. 1. NF-konsentrat av UF-mysepermeat før forvarming i brunostgryten, 2. brunostgryten, 3. 200 L ystekar, 4. 500 L ystekar, 5. Brunostpakkemaskin sammen med Ola Tjøland (Overingeniør KBM) til venstre for å illustrere størrelsen på utstyret, 6. 300 L kjøletank og røreverk.

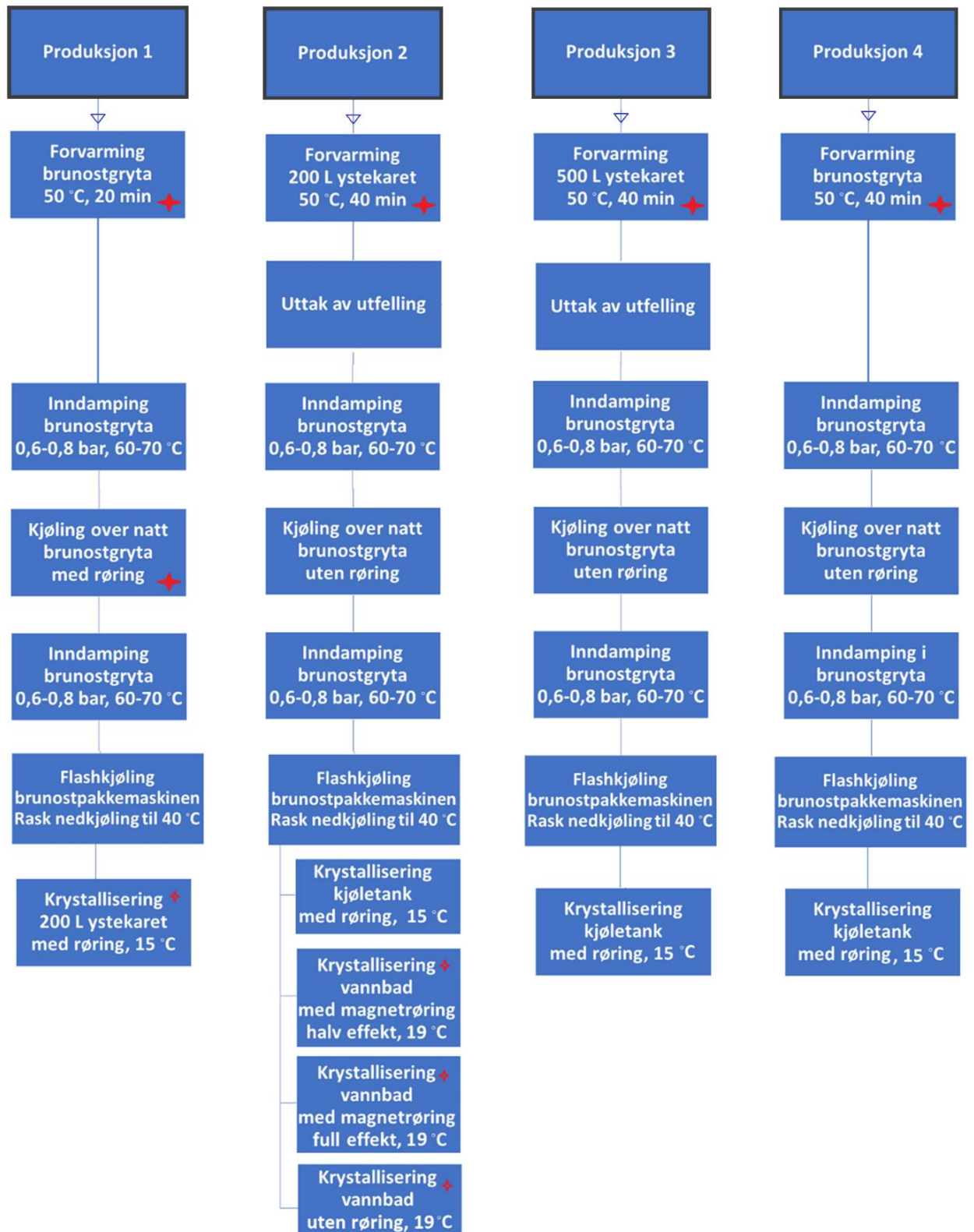
Figur 13 viser utstyret benyttet, legg merke til hvordan røreverket er i 300 L kjøletank, brunostgryte, 200 L og 500 L ystekar.

3.4 Hovedforsøk

Det ble gjennomført fire produksjoner i hovedforsøket. Mengde konsentrat som trengtes til hvert forsøk ble utregnet med formelen startkonsentrasjon*startvolum= sluttkonsentrasjon* sluttvolum ($C_1*V_1=C_2*V_2$). Det ble tatt høyde for at konsentratet etter inndamping ikke skulle være mindre enn 40 L for at termometer i brunostgryta skulle kunne registrere temperaturen, og at et høyt nok tørrstoff i sluttkonsentrat var mulig.

Tørrstoff i sluttkonsentratet til forsøksproduksjonene ble regulert ved å endre mengde vann avdampes under inndamping. Mengden vann som skulle avdampes ble beregnet med bruk av formelen ($C_1*V_1=C_2*V_2$). Det ble også benyttet Brix-måler (Kebo-Grave, Stockholm, Sverige) og Milcoscan (Foss, Hillerød, Danmark) for å kontrollere tørrstoff, og justere mengde vann inndampes. Brix-måler og Milcoscan ble ikke benyttet etter produksjon 3, fordi Brix og Milcoscan ga upresise målinger av tørrstoff.

Prosess-steg i de ulike produksjonene i forsøket er vist i figur 14.



Figur 14. Flytskjema for produksjon 1, 2, 3 og 4. Rød stjerne er merket i prosess-steg i produksjonene for å lettere vise hvor hver produksjon avviker fra de andre produksjonene.

Figur 14 viser alle prosess-steg i forsøksproduksjonene gjennomført ved pilotanlegget. Hver enkelt forsøksproduksjon er nærmere beskrevet nedenfor.

3.4.1 Produksjon 1

150 L startkonsentrat ble overført til brunostgryta. I brunostgryta ble konsentratet oppvarmet fra 4 °C til 50 °C i løpet av 25 minutter, og forvarmet med 50 °C i 20 minutter. Videre ble konsentratet inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70 °C) i brunostgryta. På grunn av beregnet tørrstoff og inndampingskapasitet ble inndampingen gjennomført i to trinn, med konsentrat stående kjølig med røring (25 Hz) over natt i brunostgryta.

Ved oppstart til inndamping dag 2 var temperatur 11,0 °C. Konsentratet ble inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70 °C) til utregnet tørrstoff, og videre raskt nedkjølt til 40 °C i brunostpakkemaskinen. Konsentratet ble deretter kontrollert krystallisert over natt (16 timer) i 200 L ystekaret med rørehastighet 2, og 15 °C. Dagen etter hadde konsentratet fått et bunnfall som ble blandet sammen med konsentratet slik at prøveuttaket ble mest mulig homogent.

3.4.2 Produksjon 2

150 L startkonsentrat ble overført til 200 L ystekaret. NF-konsentratet ble oppvarmet til 50 °C i løpet av 1 time og 10 minutter, og fra 48 °C til 50 °C tok det 14 minutter. NF-konsentratet ble deretter forvarmet i 40 minutter med 50 °C, med rørehastighet 2 i 200 L ystekaret.

Utfellingen etter forvarmingen ble fjernet ved å pumpe og øse væskefasen over i brunostgryten, mens bunnfallet ble liggende igjen i ystekaret. Vann ble pumpet etter i pumpesystemet for å få alt av konsentratet over i gryta. Konsentrat uten bunnfelling ble deretter inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70 °C) i brunostgryta. Konsentratet ble stående kjølig uten røring over natt i brunostgryta for å inndampe til et høyere tørrstoff dagen etter.

Ved oppstart til inndamping dag 2 var temperaturen 12,8 °C. Konsentratet ble inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70 °C) til utregnet ønsket tørrstoff. Brunostgryten ble åpnet 3 ganger under inndamping for å fikse en ustabil temperaturmåler, som viste temperaturen omtrent hvert 5. sekund. Temperaturmåler i brunostgryta sjekket med håndholdt temperaturmåler og de samstemte. Konsentratet ble etter inndamping videre raskt nedkjølt til 40 °C i brunostpakkemaskinen. Deler av konsentratet ble videre overført til seks 200 ml erlenmeyerkolber, med fire like magneter i fire av kolbene. Kolbene ble satt i vannbad (først 15 °C, men 19 °C 17 timer senere), med 4 magnetrørere under selve vannbadet. To kolber ble satt på mest mulig røring, to kolber halv effekt røringen, og to kolber uten røring. Etter 25 minutter i romtemperatur ble resterende konsentrat satt i kjøletank med 15 °C og røring. Konsentratet stod over natt (17-18 timer) i kjøletank og vannbad til kontrollert krystallisering.

3.4.3 Produksjon 3

175 L startkonsentrat ble overført til 500 L ystekaret. Der ble konsentratet oppvarmet til 50 °C i løpet av 12 minutter, og deretter forvarmet i 40 minutter med 50 °C i 500 L ystekaret med 21 Hz røring.

Utfellingen etter forvarmingen ble fjernet ved å pumpe og øse væskefasen over i brunostgryten, mens bunnfallet ble liggende igjen i ystekaret. Det tok 40 minutter å overføre konsentratet til brunostgryta, og konsentratet hadde en temperatur på 40 °C da alt konsentratet var overført. Konsentrat uten utfelling ble videre inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70°C). Konsentrat ble nedkjølt i brunostgryta uten røring over natt for å inndampe til høyere tørrstoff dagen etter.

Temperatur var 14,0 °C i gryta ved oppstart dag 2. Konsentratet ble inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70°C) til beregnet tørrstoff, og videre raskt nedkjølt til 40 °C i brunostpakkemaskinen. Deretter ble konsentratet satt på kjøletank med 15 °C, og røring over natt (17 timer). Dagen etter var temperaturen på konsentratet 20 °C, men i kjølekappen var temperaturen 15 °C.

3.4.4 Produksjon 4

150 L startkonsentrat ble fylt opp i brunostgryta. Konsentratet ble varmet opp til 50 °C i løpet av 30 minutter og forvarmet med 50 °C i 40 minutter. Konsentratet ble videre inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70°C), og videre nedkjølt i brunostgryta uten røring over natt for å inndampe til høyere tørrstoff dagen etter.

Temperaturen var 15,0 °C i gryta, ved oppstart dag 2. Konsentratet ble inndampet (0,6-0,8 bar og 60-70°C) til beregnet ønsket tørrstoff, og videre raskt nedkjølt til 40 °C i brunostpakkemaskinen. Deretter ble konsentratet satt i kjøletanken med 15 °C og røring over natt (19 timer). Dagen etter hadde konsentratet fått et skumlag og væskelag. Konsentratet ble prøvd blandet men, skumlaget var stabilt og konsentratet ble ikke homogent.

3.5 Prøveuttak

Det ble i løpet av forsøkene tatt ut flere prøver til analyse. Se tabell 5 for oversikt over prøveuttak. Tynne prøver ble tatt ut med bulkotester, mens mer viskøse prøver ble tatt ut med olabeger.

Tabell 5. Oversikt over prøveuttak i fra produksjon 1, 2, 3 og 4

Prøveuttak	Produksjon 1	Produksjon 2	Produksjon 3	Produksjon 4
1	Startkonsentrat			
2	Konsentrat etter forvarming			
3		Bunnfall etter forvarming	Bunnfall etter forvarming	
4	Inndamping slutt dag 1			
5	Inndamping start dag 2			
6	Inndamping ferdig dag 2			
7	Etter flashkjøling			
8. Sluttkonsentrat (Etter kontrollert krystallisering)	3 prøver: Etter krystalliseringskar (Væskefase, bunnfellingsfase og blandet bunnfellings og væskefase)	4 prøver: Etter kjøletank, Etter vannbad med halv effekt røring, full effekt røring og uten røring	1 prøve: Etter kjøletank	2 prøver: Skumfase og væskefase etter kjøletank

Tabell 5 viser at det ble tatt ut forskjellige prøver av sluttkonsentrat. I produksjon 1 og 4 ble det tatt ut ekstra prøver fordi sluttkonsentratet ikke var homogent, mens i produksjon 2 hadde man fire forskjellige utakk fordi man hadde forskjellige metoder for kontrollert krystallisering.

Uttak av bunnfall etter forvarming i produksjon 2 og 3 ble gjennomført 2 minutter etter at røreverket ble slått av i forvarmingskaret. Uttak av konsentrat etter forvarming produksjon 2 og 3 ble tatt etter at bunnfall og konsentrat var separert.

Sluttkonsentrat er hvis ikke annet er beskrevet heretter blandet bunnfelling og væskefase i produksjon 1, etter kjøletank produksjon 2, etter kjøletank produksjon 3 og etter kjøletank væskefase produksjon 4.

3.6 Analyser

3.6.1 Tørrstoff

Det ble gjennomført en tørrstoffanalyse av prøver. Metode for analyse av tørrstoff, ble gjort i henhold til IDF Standard 21B (1987) med tre gjentak for hver prøve. Tørrstoffanalysene ble gjennomført på kjølelagrede prøver, ikke senere enn 4 dager etter prøveuttak. Det ble også tatt tørrstoff av 2 prøver som var fryst (bunnfall etter forvarming produksjon 2 og etter flashkjøling produksjon 1). Tørrstoffanalysen ble modifisert i forhold til (IDF Standard 21B (1987).) ved at det; ikke ble benyttet noen forbehandling av prøvene, tørketid ble satt til minimum 5 timer, og ikke lenger enn 20 timer i tørkeskap.

3.6.2 pH

Det ble utført pH-målinger av prøvene. pH-målingene ble gjennomført med pH-meter (PHM 92 Lab pH meter, Radiometer, Copenhagen, Danmark). pH-metere ble kalibrert hver dag det ble gjennomført målinger med bufferløsninger pH 4 og pH 7 (Merck, Darmstadt, Tyskland) i 20 °C. pH-metere ble kalibrert. pH ble målt i både prøver som var holdt ved 4 °C (1-4 dager) etter produksjon og i fryste prøver.

3.6.3 Reologi

Det ble gjennomført en rotasjonsanalyse for å analysere viskositeten i sluttkonsentratprøvene. Prøvene ble tatt direkte i fra kontrollert krystalliseringsutstyr, og analysert under 30 minutter etter uttak. Rotasjonsanalysen ble utført med Reometer (Physica MCR 301 reometer, Anton Paar, Graz, Østerrike), og et bob-cup-system (CC27/Ti og C-CC27/T200/Ti). Data fra målingene ble avlest i programmet Rheoplus (Anton Paar, Graz, Østerrike). Til målingene ble 15,0 °C, 62,5 omdreininger per minutt benyttet. Viskositeten ble avlest etter 66 sekunder (viskositeten var stabil ved det tidspunktet) i rotasjonsanalysen. Til hver prøve i rotasjonanalysen ble det tatt et gjentak. Til måling av bunnfall sluttkonsentrat produksjon 1 ble det ikke tatt gjentak for å skåne utstyret for unødvendig slitasje.

3.6.4 Mikroskopering

Prøver fra produksjonene ble mikroskopert for å se hvordan prøvene krystalliserte seg. Til dette ble lysmikroskop Leica DM 750 (Leica microsystems, Wetzlar, Tyskland) benyttet sammen med program Leica application suite las EZ version 3.0.0. for å ta bilder av mikroskoperingene. Mikroskoperingen av prøver etter krystalliseringstank ble gjort maksimum 30 minutter etter prøvene ble tatt ut av krystalliseringstanken. Det ble også tatt mikroskopering av prøve etter forvarming og bunnfall etter forvarming.

3.6.5 HPLC

Det ble gjennomført HPLC (høy presisjonsvæskekromatografi) analyse etter metode av (Grønnevik et al., 2011) i prøver i fra hovedforsøket og i tilsendte prøver av myse og RO-konsentrert myse fra Jarlsberg, Norvegia og Mozzarella. HPLC ble gjennomført for å finne ut innhold av sitronsyre, laktose, galaktose og melkesyre, men også innhold av alfa-ketoglutarsyre, glukose, orotsyre, urinsyre, pyrodruesyre, maursyre, eddiksyre og dl-pyroglutaminsyre ble analysert. Tilsendte prøver og prøver fra produksjon 1, 3, og 4 var fryst før analyse og ble tint noen timer før i vannbad. Prøver fra produksjon 2 ble ikke fryst men holdt ved 4 °C i fem dager frem til analyse.

Prøvene til HPLC ble fortynnet for å ikke overskride deteksjonsgrense for innhold av laktose (5 %). Produksjonsprøvene ble fortynnet med vann til 5g prøve/100g prøveløsning, mens tilsendte prøver av myse og RO-konsentrert myse av Jarlsberg, Mozzarella og Norvegia ble fortynnet med vann til 25g prøve/100g prøveløsning.

1,00 g prøve ble veid inn i et 10-ml-rør. Prøvene ble tilsatt 2,5 ml ionebyttet vann, 200 ml 0,5 M H₂SO₄ (Merck, Tyskland) og 8 ml acetonitril (Merck). Etter tilsetning av acetonitril ble prøvene ristet for hånd, deretter satt i en MultiRS-60 BIOSAN vendemaskin (Montebello Diagnostics A/S, Oslo, Norge) i 30 min. Prøvene ble sentrifugert i romtemperatur, 15 minutter ved 1470 x g (3400 rpm) i en Kubota 2010 sentrifuge (Kubota Corporation, Tokyo, Japan).

Supernatanten ble deretter filtrert med 0,2 mm PTFE Membran (Acrodisc CR 13 mm Syringe Filter, PALL, Storbritannia) over i et HPLC-rør. Analysen ble gjennomført ved bruk av et HPLC-instrument Agilent Technologies 1260 Infinity II (Agilent Technologies, Singapore), bestående av pumpe (Agilent Technologies), autosampler (Agilent Technologies), kolonneovn (Agilent Technologies), DAD-UV detektor (Agilent Technologies), og RI-detektor (Agilent

Technologies). Programvaren som ble benyttet var OpenLab CDS (Agilent Technologies). 25 µl av prøven ble injisert og separert med en Aminex HPX-87H kolonne (Bio-Rad Laboratories, Hercules, CA). For beskyttelse av kolonnen ble prøvene først kjørt gjennom en forkolonne av typen Cation-H refill (Bio Rad Laboratories). Kolonnetemperatur var satt til 32 °C. Den mobile fasen som ble benyttet var 5 mM H₂SO₄ (Merck), med en hastighet på 0.4 mL/min.

3.6.6 Uorganisk fosfat

Uorganisk fosfatinnhold i forsøksprøvene ble analysert med kapillær elektroforese, som beskrevet av Izco et al. (2003). Metoden ble modifisert til å passe til en Agilent (G1600AX) kapillær elektroforese (CE), med en Agilent ChemStation software (Agilent technologies, Waldbronn, Tyskland). Metoden ble modifisert ved at 20 g/L KH₂PO₄ ble benyttet som en ekstern standard for hver prøveanalyse. Blandingen av prøve og prøvebuffer ble også filtrert gjennom 25 mm sprøytefilter med 0,2 µm cellulose acetatmembran (VWR, Radnor, PA, USA).

Konsentrasjoner på 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10 og 20g/L KH₂PO₄ (Merck, Darmstadt, Tyskland) ble laget og analysert for å kunne kvantifisere innhold i prøvene med en standardkurve. Standardkurven er vedlagt i rådata vedlegg 4. Prøvebuffer og standardprøver (20g/l KH₂PO₄) fra første analyseomgang, ble fryst og benyttet i senere analyseomganger, mens ny «runbuffer» ble laget til hver analyseomgang. Standardprøve (20g/l KH₂PO₄) ble analysert hver analyseomgang for å sikre analyse nøyaktighet.

Uorganisk fosfat analysen ble gjennomført på prøver holdt ved 4 °C i 5 dager (produksjon 1 og 2), 7 dager (produksjon 3) og i 1 dag (produksjon 4) etter prøveuttak. Til uorganisk fosfat analyse i produksjon i produksjon 1 og 2 ble det tatt to gjentak av hver prøve, men i produksjon 3 og 4 ble det kun benyttet et gjentak på grunn av kapasitet til utstyret.

Flere av prøvene var for tykke til å bli målt opp i volum, og ble derfor først veid opp til sirka 0,0137g (vekt på 98 µl start prøve produksjon 1 til løsning). Det var særdeles vanskelig å veie opp i så små doser og i analyseomgang 2 ble det testet om det kunne være bedre å fortynne med forholdet 1:1 for å analysere viskøse prøver. Det fungerte bedre enn oppveining, og tykke prøver i analyseomgang 3 (produksjon 3 og 4) ble derfor fortynnet.

3.6.7 Fritt kalsium

Fritt kalsium ble analysert i prøvene med kompleksimetriisk titrering av di-natrium-di-hydrogen-saltet av EDTA. Analysen ble gjennomført på prøver holdt ved 4 °C i maksimum 7 dager etter prøveuttak. Hver prøve ble analysert med to gjentak. Fritt kalsium analysen ble gjennomført som følger;

1.) Laget en bufferløsning; Blandet en del 1M NH_4Cl med fem deler 1 M NH_4OH . Til 1 L bufferløsning tilsvarer det 8,915 g NH_4Cl (Merck, Darmstadt, Tyskland) sammen med 62,19 ml 25 % NH_3 (Merck) blandet med vann til 1000 ml i en målekolbe.

2.) Laget en Ca-standardløsning; 1,000 g CaCO_3 (VWR Chemicals Prolab, Leuven, Belgia) ble løst i 5 ml 35% HCL (Merck) i et begerglass, og nøytralisert med NH_4OH til svak alkalisk reaksjon med lakmus. Løsningen ble sammen med 500 ml destillert vann overført til 1000 ml målekolbe. pH ble justert med 25 % NH_3^+ til basisk (pH 10), og deretter fylt etter med destillert vann til 1000 ml. På den måten tilsvarer 1 ml løsning 1 mg CaCO_3 og 0,4mg Ca^{++} .

3.) Laget en EDTA-titerløsning; Løste 0,5 g NaOH (Merck) i 400 ml vann. Tilsatte 4,00g di-natrium-di-hydrogensaltet av EDTA (Sigma Aldrich, ST. Louis, USA) og 0,1 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Merck) løst i vann. Fylte løsningen over i 1000 ml i målekolbe og fylte etter med destillert vann til 1000 ml. Titerløsningen ble testet opp imot standardløsningen, slik at 1ml løsning tilsvarer 1 ml titerløsning.

4. Laget 0,5% erichromsvartløsning i NaCl. 0,5 g erichromsvart (Sigma Aldrich) ble blandet og knust sammen med 99,5 g NaCl (Merck).

5.) Laget prøveløsning til titrering; Det ble benyttet fire forskjellige prøveløsninger til prøvene.

Tynne prøver (startkonsentrat, bunnfall og konsentrat etter forvarming):

Prøveløsning 1: 5 ml prøve blandet med 20 ml destillert vann, 5 ml bufferløsning og en spatelspiss erichromsvartløsning i en 100-ml erlenmeyerkolbe.

Halverte løsningmengden for å ikke bruke så mye EDTA titerløsning.

Prøveløsning 2: 2,5ml prøve blandet med 10 ml destillert vann, og 2,5 ml bufferløsning med en liten spatelspiss erichromsvart i en 100-ml erlenmeyerkolbe.

For å kunne måle fritt kalsium i tykke prøver (sluttkonsentrat, etter flashkjøling etter inndamping) ble prøvene målt opp i vekt istedenfor volum. Det ble benyttet mer bufferløsning og vann i prøvene som var tykke fordi man antok at de var vanskeligere å løse opp viskøse prøver.

Prøveløsning 3: 2,50 g prøve i 20 ml destillert vann, 5 ml bufferløsning og en spatelspiss erichromsvartløsning i en 100-ml erlenmeyerkolbe.

Mengden prøveløsning for tykkeprøver ble justert for å ikke bruke så mye EDTA titterløsning. Mengdeforholdet med destillert vann og bufferløsning mot prøve ble justert opp fordi fargeskiftet for tykke prøver var mer ubestemmelige (var stabilt fargeskifte opp til 1 minutt før det gikk tilbake) enn tynne prøver.

Prøveløsning 4: 1,0 g prøve i 10 ml destillert vann, og 2,5 ml bufferløsning med en liten spatelspiss erichromsvart i en 100-ml erlenmeyerkolbe.

Prøveløsningene ble satt i varmt vann med toppen av kolben dekket med aluminiumsfolie. Kolbene ble ristet i varmvannet til prøvene hadde løst seg opp.

6.) Titring; Prøveløsningene ble titrert med EDTA løsning til fargen skiftet fra rosa til blå med titreringsmaskin Metrohm SWISS MADE, 725 Dosimat (Metrohm, Herisau, Sveits). 1 ml av EDTA titrering tilsvarer 0,4 mg Ca⁺⁺/mengde prøve.

7.) Omregning for å sammenligne prøver som var målt opp i volum med oppveide prøver; Oppmålte prøver i volum (startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, og bunnfall etter forvarming) ble målt til å veie sirka 5,3 gram/ 5 ml. For å kunne sammenligne innveide prøver (inndamping ferdig og sluttkonsentrat) med prøver målt opp i volum (startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og bunnfall etter forvarming) ble mengde titer delt på 5,3g (sirka prøvemengde) og ganget med 0,4 mg Ca⁺⁺ /mengde prøve. Benevningen er da mg/g og for å få i % (g/100 g) ganget med 10. Omregninger og verdier for fritt kalsium er vist i vedlegg 4 rådata.

3.6.8 Ionisk kalsium

Ionisk kalsium ble analysert i prøvene med å bruke kalsiumelektrode Orion 97-20 (Calcium ionplus^R Sure-Flow^R Plastic Membrane Combination ISE, Cat. No 9700 BNWP, Thermo Scientific, Chelmsford, USA) og et millivoltmeter (PHM290, pH-STAT Controller, MeterLabTM, Radiometer Analytica, København, Danmark). Analyse av ionisk kalsium ble gjennomført i henhold til metode beskrevet i brukermanual til kalsiumelektroden Orion 97-20.

Prøvene til ionisk kalsium analyse var fryst, og tint i kaldt vannbad 3 timer før analyse. Prøveløsninger ble laget med å blande 5 ml prøve og 100 µl ISA. Prøver som var for viskøse til å bli pipettert ble veid opp til 5 g. Prøveløsningene og seriefortynningene ble satt i vannbad med 32 °C i minimum 30 minutter før måling. Målingene ble gjennomført ved å sette elektroden i prøveløsningen i 2 minutter til målingen ble stabil. Det ble tatt et gjentak av hver prøvemåling.

3.6.9 Mineralanalyse

Innhold av kalsium, fosfor, kalium, natrium, magnesium ble analysert i prøvene med en induktivt koblet plasma massespektrometri (ICP-MS). Analysen ble gjennomført av fakultet for miljøvitenskap og naturforvaltning (MINA). Det ble tatt flere paralleller for flere av prøvene for å garantere godt prøveuttak.

Sirka 1,0 g prøve ble veid ut og tilsatt 5 mL ultra pure HNO³ og dekomponert ved 260 °C i en UltraClave fra Milestone. Deretter ble prøvene fortynnet til 50 mL med deionisert vann. Totalinnholdet av kalsium, fosfor, kalium, natrium, magnesium er deretter bestemt ved hjelp av et ICP-OES instrument fra Agilent Teknologi (5110 ICP-OES). Som mål på nøyaktighet med metoden er det sertifiserte referansematerialet ERM-BD150 brukt. ERM-BD150 sertifisering er vist i vedlegg 3.

3.6.10 Databehandling og statistiskanalyse

Data fra analysene har blitt satt in i Excel. Databehandling som gjennomsnittsutregning, standardavvik (SD) og omregning av benevning har blitt utført i Excel. Se vedlegg 4 for rådata og omregninger av data.

Det har blitt utført en variansanalyse for å bekrefte/avkrefte at faktoren prøveuttak (bunnfall eller konsentrat etter forvarming) gir forskjellig innhold av mineraler (kalsium, fosfor, magnesium, natrium og kalium), laktose, sitronsyre og melkesyre. Variansanalysen ble gjennomført ved bruk av R Commander og R versjon 3.5.1. En toveis ANOVA model (type 2) ble satt opp:

$$Y_{ij} = \mu + A_i + P_j + \varepsilon_{ij}$$

Responser Y_{ij} : innhold (mineral, syretype eller laktose), med faktoren A_i : prøveuttak (bunnfall eller konsentrat etter forvarming) hvor $i=1, 2$ og faktoren P_j : Produksjon (betrakte som blokk) hvor $j=1, 2, 3, 4$ når $i=1$ (konsentrat etter forvarming) og $j=1, 2$ når $i=2$ (bunnfall etter forvarming), mens ε_{ij} er uforklarlig variasjon (støy). For å teste effekten ble nødvendige antagelser satt.

$$\sum_{i=1}^2 A_i = 0 \text{ og } \sum_{j=1}^4 P_j = 0 \text{ med } \varepsilon_{ij} \sim Nid(0, \sigma^2)$$

Følgende hypoteser ble testet $H_0: A_i=0$ og $H_1: A_i \neq 0$. H_0 : er at A_i (bunnfall eller konsentrat etter forvarming) ikke har noen effekt på innhold og H_1 : faktoren A_i hadde en effekt på innhold. H_0 ble testet med laveste godatte signifikansnivå 5 %. Det vil si hvis p-verdi er $>0,05$ forkaster man ikke H_0 , men er P-verdi $<0,05$ forkaster man H_0 og sier faktoren hadde en effekt.

4 Resultat

I denne delen av oppgaven vil observasjoner fra produksjon og resultatene fra analysen av tørrstoff, pH, viskositet, mikroskopering, HPLC (laktose, melkesyre, galaktose og sitronsyre), fritt kalsium, ionisk kalsium, uorganisk fosfat, og mineralanalysene bli presentert.

4.1 Observasjoner

Det ble observert under inndamping at konsentratet skummet med små bobler i starten av inndampingen, men etter 5 minutter ble boblene større.

Produksjon 1.

- Det tok lang tid å inndampe konsentratet, og det ble bestemt at inndampingen måtte gjøres over to dager, og stå kjølig med røring over natt i brunostgryta.
- Røreverket i brunostgryta begynte å lage høye pipelyder i løpet av dag 2, noe som tydet på at røreverket tålte dårlig å stå på over natt.
- Sluttkonsentratet med kontrollert krystallisering i 200 L ystekar hadde skilt seg i et 7-8 cm tykt bunnfall og væskefase.

Produksjon 2.

- Det var litt hvitt bunnfall nederst i bøttene med startkonsentrat.
- Oppvarming av konsentrat til forvarming i 200 L ystekaret tok lang tid (70 minutter).
- Kontrollert krystallisering i vannbad med magnetrøring fungerte ikke godt, da det ble observert at det var lite bevegelse i sluttkonsentratet.
- Etter kontrollert krystallisering hadde sluttkonsentrat med magnetrøring skilt seg i tre faser (skumfase, væske og en mer fast masse) (figur 15). Konsentrat med maks effekt røring hadde skum øverst, væske i midten og mer fast masse nederst. Konsentrat med halv effekt hadde to faser med viskøs fase nederst og væske øverst. Konsentrat uten røring hadde ikke skilt seg i hele tatt.
- Metoden med å plassere 30 L bøtte med konsentrat i kjøletank til kontrollert krystallisering medførte at røreverket fikk bevegelse i hele konsentratet. Hastigheten på røreverket var høy og lignet på en innpisking, men hastigheten var ikke mulig å justere.



Figur 15. Bilde av sluttkonsentrat i vannbad produksjon 3 (1. Konsentrat med mest røring. 2. Konsentrat uten røring. 3 Konsentrat med halv rørintesitet).

Produksjon 3.

- Oppvarmingen til forvarming i 500 L ystekaret gikk veldig raskt (12 minutter).
- Å ta ut bunnfelling etter forvarming var tidkrevende (40 minutter) på grunn av mye skum i ystekaret, og at bunnarealet i karet var stort i forhold til volumet av konsentratet.
- På slutten av inndampingen kokte konsentratet uten bobler.
- Ferdig inndampet konsentratet ble observert til å være betydelig mer viskøst enn i produksjonsforsøk 1, 2 og 4.
- Det ble overført 26 L fra brunostgryta til brunostpakkemaskinen, men det skulle være 44,30 L ifølge tørrstoffutregningen (vist i kapittel 4.2).
- Dag 2 etter at konsentratet hadde stått kjølig over natt var det flere flak med krystaller i gryten (figur 16).



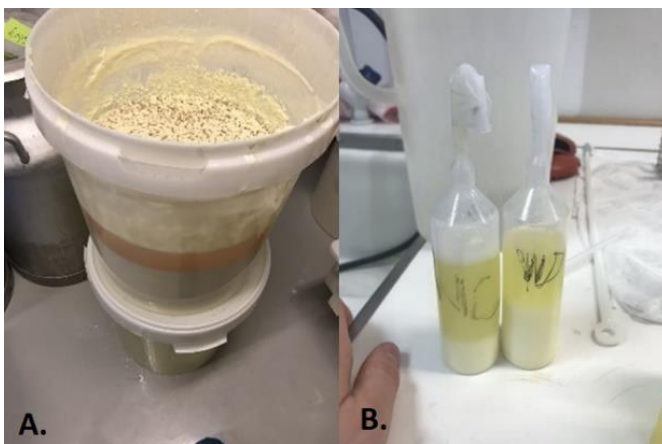
Figur 16. Bilde av krystallflak i brunostgryta før inndamping dag 2, produksjon 3.

Produksjon 4.

- Ferdig inndampet konsentratet i produksjon 4 ble observert til å være mer tyntflytende enn tidligere produksjoner.
- Sluttkonsentratet etter kontrollertkrystallisering i kjøletank hadde skilt seg i 1/5 skum og 4/5 væske. Skummet var stabilt og kunne ikke bli blandet inn i væsken igjen.

Prøveuttak

- Prøver som ble oppkonsentrert skilte seg etter oppbevaring i en væskefase øverst og en tykkere hvit masse nederst slik som vist i figur 17.



Figur 17. Bilder som viser hvordan mysekonsentrat skiller seg i væskefase og bunnfelling etter oppbevaring. A. Sluttkonsentrat produksjon 4, en dag etter produksjon med fremdeles litt skum. B. Til venstre konsentrat slutt inndamping dag 1 produksjon 4 og til høyre konsentrat start inndamping dag 2 produksjon 4.

- Det var betydelig større krystallklumper i prøver som ble tatt direkte ut ifra inndampingen i motsetning til prøver som ble tatt ut etter flashkjøling (figur 18).



Figur 18. Bilde som viser krystallklumper i konsentrat. Til venstre konsentrat etter inndamping ferdig og til høyre etter flashkjøling i produksjon 3.

- Konsentratet av slutt inndamping dag 1 og konsentrat i inndamping start dag 2 i produksjon 3 så helt forskjellige ut etter at de var tint etter fryst (figur 19). Det var ikke samme forskjell i fargeendring (blakking) i produksjon 1, 2 og 4.
- Flere av prøvene i fra produksjonsforsøkene var ikke homogene. Spesielt fryste prøver hadde mye laktosekrystaller og utfelling. Dette medførte at det var vanskelig å få representative uttak av prøvene til analyser.



Figur 19. Bilde av fargeforskjell i konsentrat etter frysing (det vil si tinte prøver). Til venstre slutt inndamping dag 1 produksjon 3 og til høyre start inndamping dag 2 i produksjon 3.

4.2 Tørrstoffutregning

Tørrstoff i sluttkonsentrat ble analysert og beregnet ved å justere mengde inndampet vann. Tabell 6 viser oversikt over tørrstoff i konsentrat etter forvarming, startvolum, volum tatt ut etter forvarming, volum justeringer av andre årsaker, mengde inndampet vann, tørrstoff mål, utregnet tørrstoff i sluttkonsentrat, og analysert tørrstoff i sluttkonsentrat.

Tabell 6. Startvolum, tørrstoff etter forvarming, konsentrat tatt ut, inndampet vann, tørrstoff mål, og tørrstoff sluttkonsentrat.

	Produksjon 1	Produksjon 2	Produksjon 3	Produksjon 4
Startvolum (L)	150	150	175	150
Tørrstoff etter forvarming (%)	17,79	18,28	18,70	17,50
Konsentrat (mengde bunnfall) tatt ut sammen med bunnfall etter forvarming (L)		16(10)	27(13)	
Medregnet volum tatt ut av andre årsaker (L)*		0,1	5	1
Inndampet vann (L)	108,0	93,0	97,5	105,9
Ønsket tørrstoff (%)	>60	60,5-62,0	60,5	60,5
Utregnet tørrstoff (%)	63,54	59,89	58,8	60,5
Tørrstoff i sluttkonsentrat (%)	62,07	60,13	75,23	49,25

***Produksjon 2** ble det medregnet 0,1 L damp svinn etter at gryten ble åpnet 3 ganger.

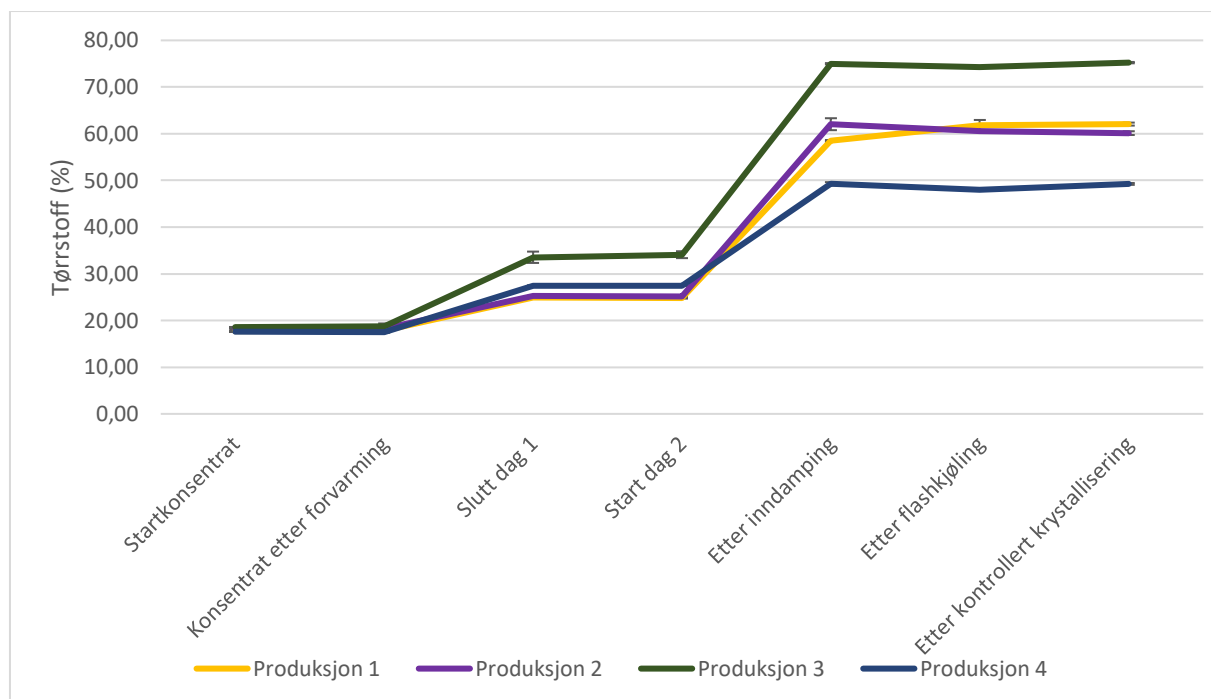
***Produksjon 3** ble det medregnet at 5 L ble stående igjen i pumpesystemet etter pumping i fra forvarming (500 L ystekar) til inndamping (brunostgryta).

***Produksjon 4** ble 1 L medregnet i tørrstoff utregningen for prøveuttak

Tabell 6 viser at det er forskjell mellom utregnet og målt tørrstoff i sluttkonsentrat for produksjon 3 og 4. Utregnet tørrstoff og ønsket tørrstoff er forskjellig i produksjon 2 og 3 fordi mengden vann avdampet ble justert med å sammenligne tørrstoffmålinger med Milkoscan og Brix.

4.3 Tørrstoff

Det ble gjennomført en tørrstoffanalyse av prøver fra produksjonene (figur 20).



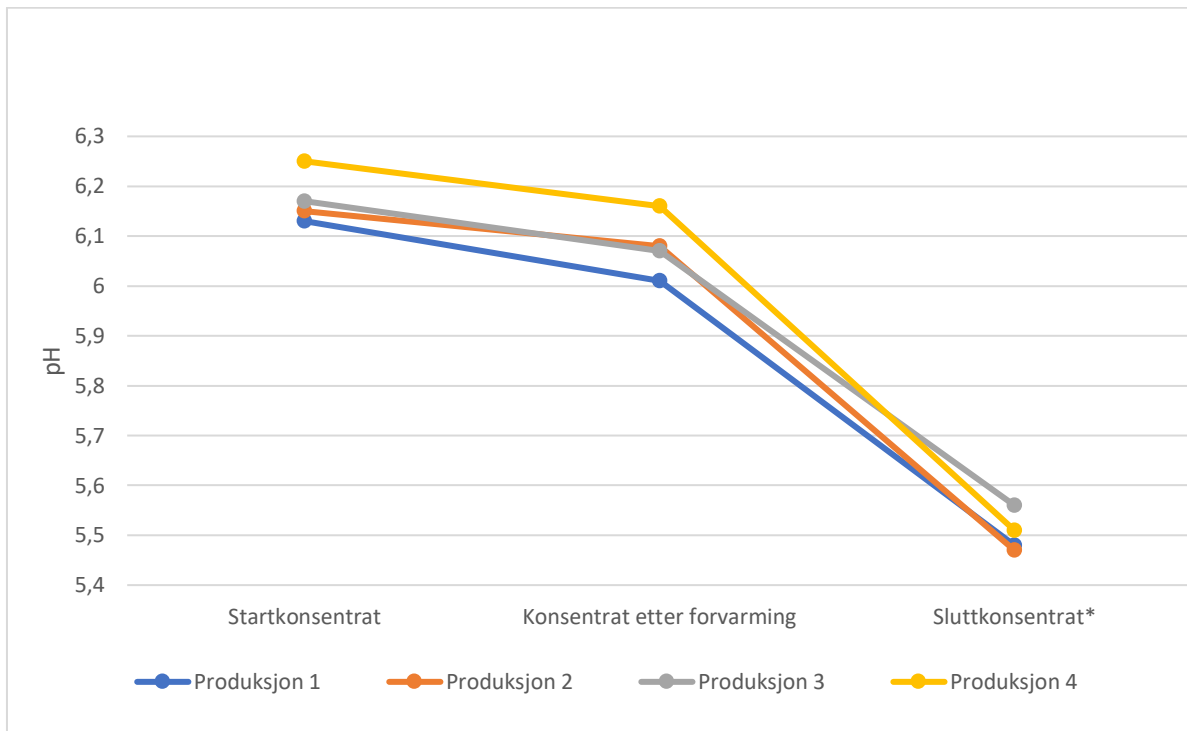
Figur 20. Tørrstoff med \pm SD i prøvene startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, slutt dag 1, start dag 2, etter inndamping, etter flashkjøling, og etter kontrollert krystallisering (sluttkonsentrat) i produksjon 1, 2, 3 og 4.

Figur 20 viser at tørrstoffet ved slutt dag 1 og start dag 2 er høyere i produksjon 3 i forhold til resten av produksjonene. Tørrstoff i sluttkonsentrat etter inndamping, etter flashkjøling og kontrollert krystallisering for de forskjellige produksjonene varierer mye. Etter kontrollert krystallisering har produksjon 1 og 2 tørrstoff rundt 60 %, mens produksjon 3 har et høyere tørrstoff og produksjon 4 et lavere tørrstoff.

I figur 20 er det ikke lett å se variasjon i startkonsentrat fordi variasjonen ikke er så store som for sluttkonsentrat. Tørrstoff i startkonsentrat i produksjon 1 er 17,7 %, produksjon 2 er 18,3 %, produksjon 3 er 18,6 % og produksjon 4 er 17,6 %. Tørrstoffet i bunnfall etter forvarming er ikke presentert i figur 20, men er nesten likt med konsentrat etter forvarming. Se vedlegg 4 for tørrstoff rådata inklusive bunnfall.

4.4 pH

pH ble analysert for å se om det var variasjon i konsentratet som kunne være en årsak til endring i kvalitet. Figur 21 viser pH i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og i sluttkonsentrat.

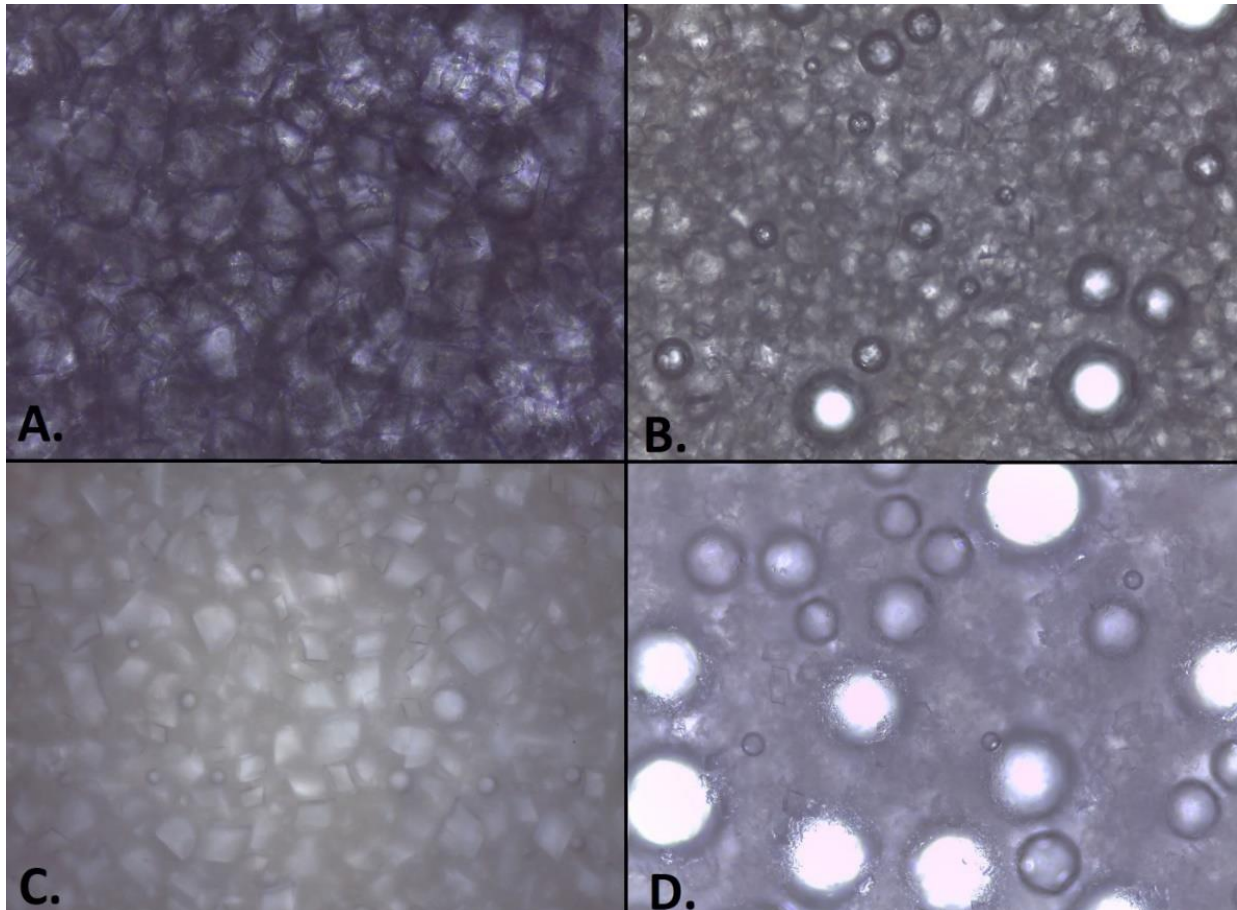


Figur 21. pH i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og sluttkonsentrat. *prøvene har vært fryst før pH-måling.

Figur 21 viser en trend at pH er lavere i konsentrat etter forvarming enn i startkonsentrat, og at pH i sluttkonsentrat er enda lavere.

4.5 Mikroskopering

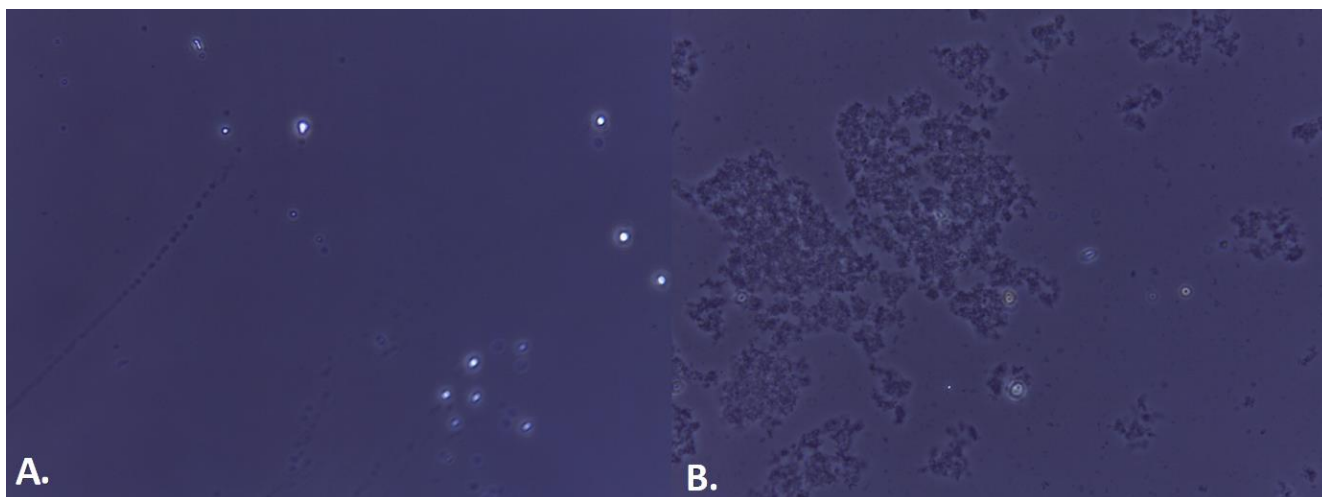
Det ble gjennomført lysmikroskoperinger av sluttkonsentrat i produksjonene for å se på krystallisering i konsentratene. Mikroskoperingsbilder av sluttkonsentrat i produksjonene er vist i figur 22.



Figur 22 Mikroskoperingsbilder med 10x forstørrelse og linse PH 1, av sluttkonsentrat i produksjonsforsøk. A. Produksjon 1 blandet væske og bunnfall fase sluttkonsentrat, B. Produksjon 2 sluttkonsentrat kjøletank, C. Produksjon 3 sluttkonsentrat, D. Produksjon 4 sluttkonsentrat skumfase

Figur 22 viser krystalliseringen i sluttkonsentratene i produksjonene. Krystallstørrelsen i de forskjellige sluttkonsentratene varierer, men å kvantifisere størrelsen er vanskelig. Det ser ut til at krystallene i produksjon 1 og 3 er store i forhold til produksjon 2 og 4. Hvilken form krystallene har er heller ikke lett å se, men noen av krystallene i sluttkonsentrat produksjon 3 kan ligne på tomahawk eller diamantformet plate krystall. Figuren viser også at det er luftbobler i sluttkonsentrat produksjon 2, og sluttkonsentrat skumfase produksjon 4.

Det ble også tatt mikroskoperingsbilder av konsentrat og bunnfall etter forvarming i produksjon 3 (figur 23).



Figur 23. Mikroskoperingsbilder med 10x forstørrelse og linse BF av **A.** konsentrat etter forvarming og **B.** bunnfall etter forvarming i produksjon 3.

Figur 23 viser en mørk krystalldannelse i bunnfall etter forvarming. Det er også noen «hvite stjerner» i prøvene som trolig er laktose.

4.6 Reologi

Det ble gjennomført rotasjonsanalyse for å måle viskositet i sluttkonsentrat (tabell 7).

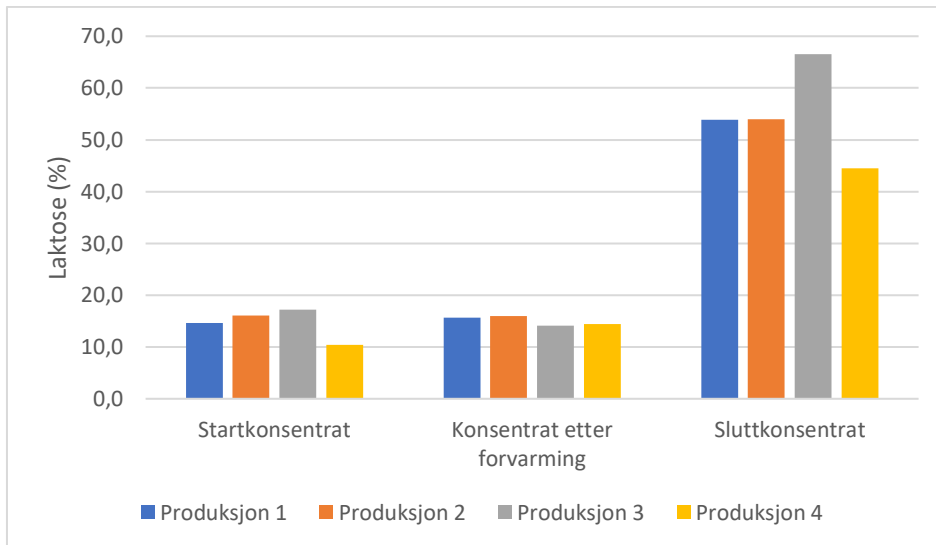
Tabell 7. Viskositet (oppgitt i PaS), standardavvik og tørrstoff i sluttkonsentrat i produksjon 1, 2, 3 og 4.

	Viskositet (PaS)	Standardavvik	Tørrstoff (%)
Produksjon 1 Væskefase sluttkonsentrat	0,90	0,08	57,70
Produksjon 1 Bunnfellingsfase sluttkonsentrat	40,50	Ingen gjentak	67,06
Produksjon 2 Sluttkonsentrat	1,85	0,10	60,13
Produksjon 3 Sluttkonsentrat	42,65	0,95	75,23
Produksjon 4 Væskefase sluttkonsentrat	0,20	0,00	49,25

Tabell 7 viser at viskositeten i de forskjellige sluttkonsentratene varierer mye, og at det er en trend at et høyere tørrstoff gir en høyere viskositet.

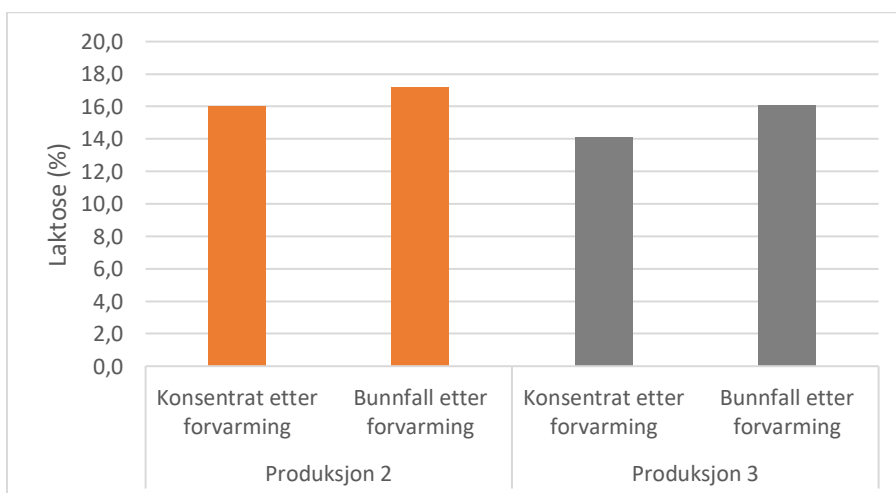
4.7 HPLC-analyse

Det ble utført en HPLC-analyse for å spesielt se på Innhold av laktose, sitronsyre, melkesyre i produksjonsprøvene. Innhold av laktose i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og sluttkonsentrat i produksjon 1, 2, 3 og 4 er vist i figur 24.



Figur 24. Laktoseinnhold oppgitt i % (vekt/vekt) i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og sluttkonsentrat i produksjon 1, 2, 3 og 4.

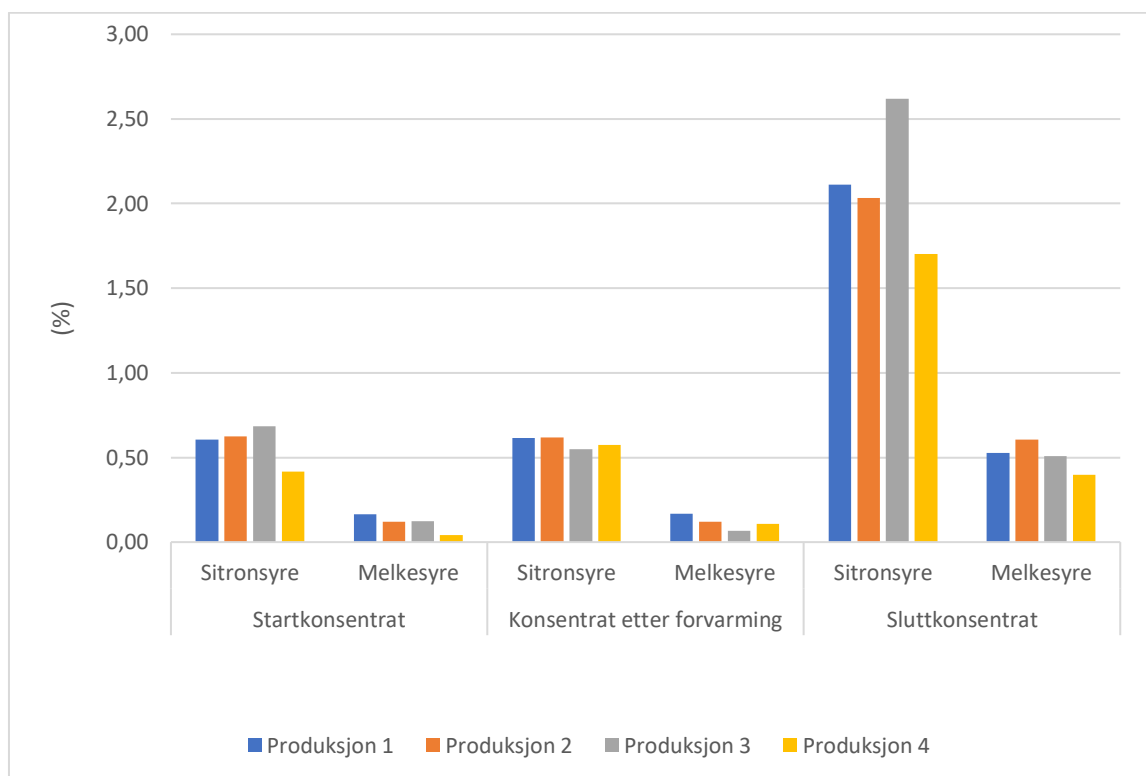
Figur 24 viser at laktoseinnholdet i sluttkonsentrat er likt i produksjon 1 og 2, mens produksjon 3 har mer laktose og produksjon 4 mindre. Innholdet av laktose i startkonsentrat varierer, men i konsentrat etter forvarming er det mindre variasjon mellom produksjonene. Innhold av laktose i konsentrat etter forvarming og bunnfall etter forvarming i produksjon 2 og 3 er vist i figur 25.



Figur 25. Laktoseinnhold oppgitt i % (vekt/vekt) i konsentrat og bunnfall etter forvarming i produksjon 2 og 3.

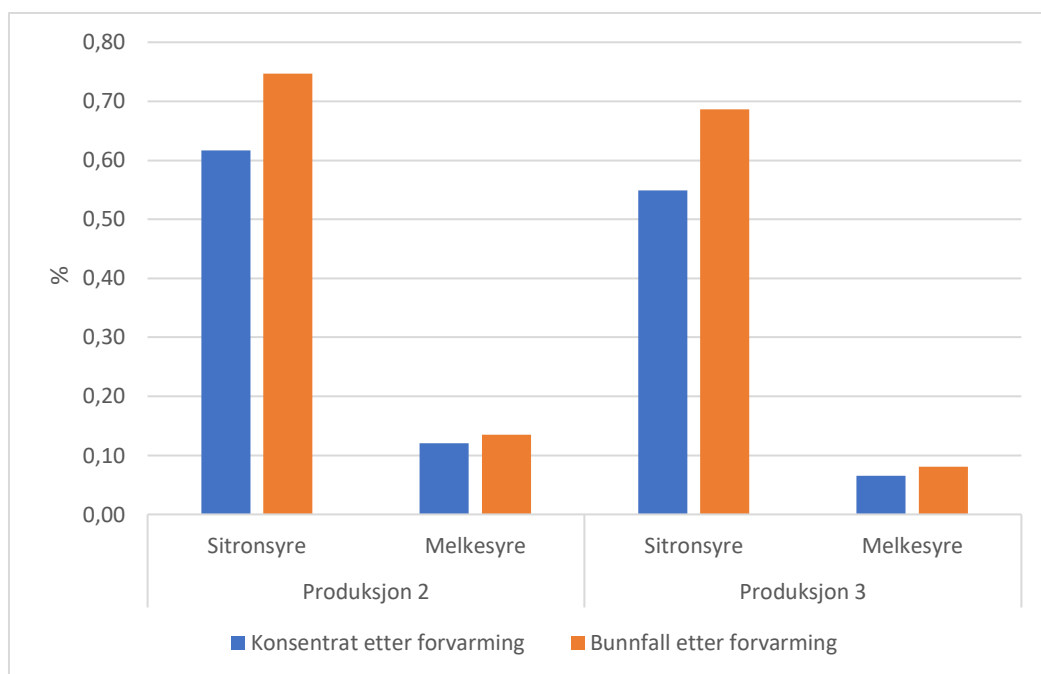
Figur 25 viser at innholdet av laktose er større i bunnfall enn i konsentratet etter forvarming i produksjon 2 og 3. Innholdet av laktose var derimot ikke signifikant forskjellig i bunnfall og konsentrat etter forvarming i produksjon 1, 2, 3 og 4.

Innhold av melkesyre og sitronsyre i startkonsentrat, etter forvarming og sluttkonsentrat er vist i figur 26.



Figur 26 Melkesyre- og sitronsyreinnhold oppgitt i % (vekt/vekt) i prøvene startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og sluttkonsentrat i produksjonene 1, 2, 3 og 4.

Figur 26 viser at innholdet av sitronsyre og melkesyre er større i sluttkonsentrat enn i startkonsentrat og konsentrat etter forvarming. Sitronsyreinnholdet i sluttkonsentratet er høyere i produksjon 3 og lavere i produksjon 4. Samme trend som for i sitronsyre er ikke mulig å se for melkesyre i sluttkonsentrat. Innhold av melkesyre og sitronsyre i konsentrat etter forvarming, og i bunnfall etter forvarming i produksjon 2 og 3 er vist i figur 27.



Figur 27. Sitronsyre- og melkesyreinnhold oppgitt i % (vekt/vekt) i produksjon 2 og 3 i konsentrat etter forvarming og bunnfall etter forvarming.

Figur 27 viser at innholdet av sitronsyre er større i bunnfall etter forvarming enn i konsentrat etter forvarming. Det er også en trend at Innholdet av sitronsyre og melkesyre er større i produksjon 2, enn i produksjon 3. Faktoren uttak (bunnfall eller konsentrat etter forvarming) i produksjon 1, 2, 3 og 4 var signifikant ($P < 0,05$) for forskjellig innhold av sitronsyre, men ikke signifikant for melkesyre.

Det var støy, og uforståelig variasjoner i flere av verdiene i HPLC analysen. Se vedlegg 4 for rådata til HPLC resultatene i prøvene for innhold av laktose, sitronsyre, alfa-ketoglutarsyre, glukose, orotsyre, pyrodruesyre, galaktose, melkesyre, maursyre, urinsyre, eddiksyre og dl-Pyro glutaminsyre.

4.8 Askeinnhold

Innhold av uorganisk fosfat, fritt kalsium, ionisk kalsium, og et mineralinnhold med ICP-MS har blitt analysert i prøvene fra produksjon. Resultatene for hver analyse er først presentert og deretter sammenlignet til slutt.

4.8.1 Uorganisk fosfat

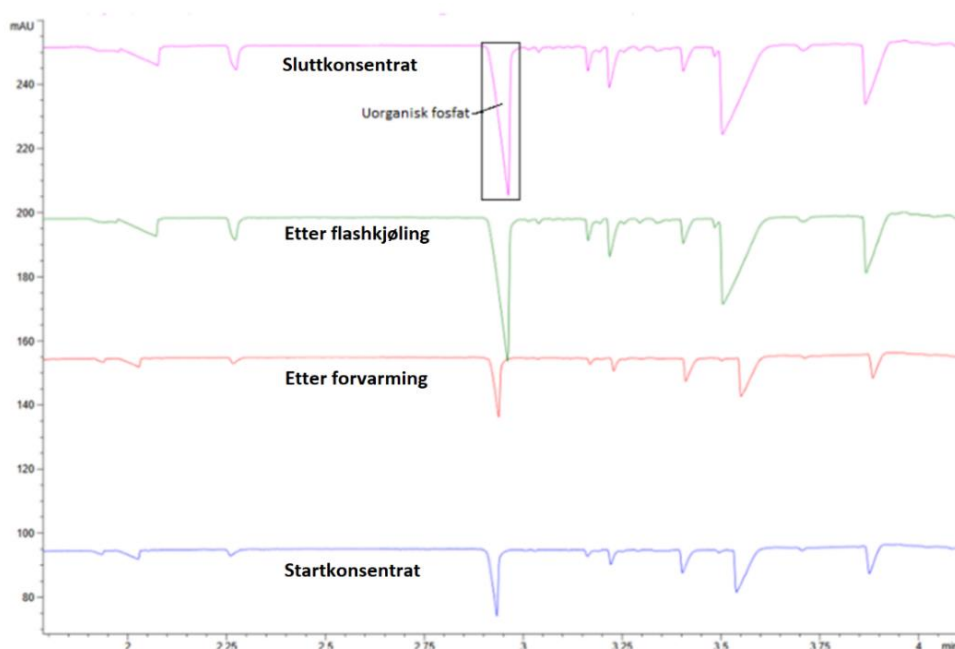
Innhold av uorganisk fosfat ble målt i prøver fra produksjonene. Standardkurven for å beregne innhold av uorganisk fosfat var god, men de eksterne standardene (20 g/l fosfat) analysert for hver analyseomgang varierte (tabell 8).

Tabell 8. Gjennomsnittsareal for top av uorganisk fosfat i CE analysen og standardavvik i standard (20 g/L fosfat) analysert i hver analyseomgang.

Analyseomgang	Antall prøver	Gjennomsnittsareal top for uorganiskfosfat med standard (20g/L fosfat)	Standardavvik
Analyseomgang 1 (Produksjon 1)	3	88,34	0,53
Analyseomgang 2 (Produksjon 2)	3	68,47	2,16
Analyseomgang 3 (Produksjon 3 og 4)	3 1	Ingen topp 83,748	

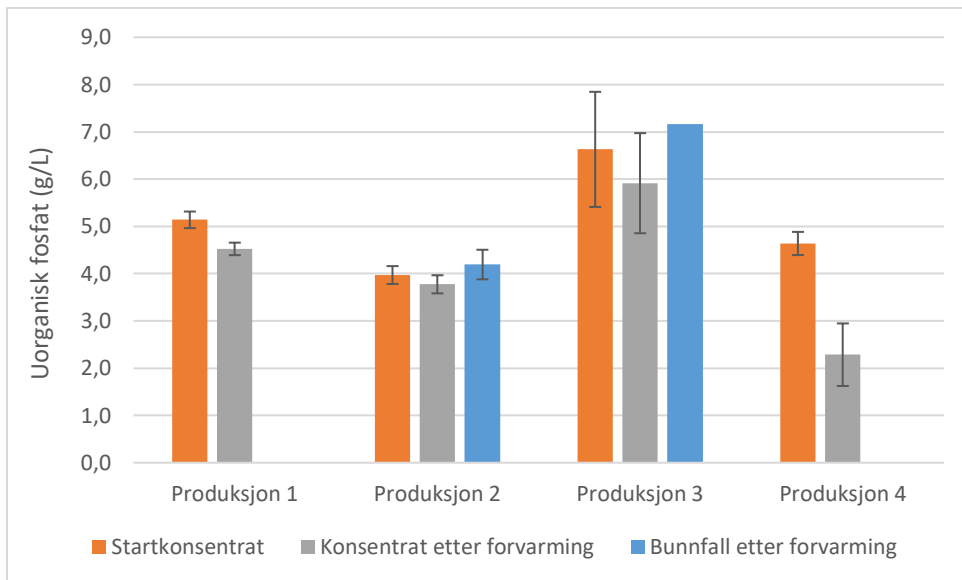
Tabell 8 viser at fosfatstandardene hadde stor variasjon for hver analyseomgang, og at tre av standardene i analyseomgang 3 ikke hadde noen topp for uorganisk fosfat.

CE analysen for analyse av uorganisk fosfat gir en kurve, hvor hver topp i kurven viser innhold av forskjellige komponenter i prøven. I figur 28 kan du se kurvene for startkonsentrat, etter forvarming, etter flashkjøling, og etter kontrollert krystallisering i produksjon 1.



Figur 28. CE kurve for startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, konsentrat etter flashkjøling, og sluttkonsentrat i produksjon 1.

I figur 28 er det merket hvilken topp som er uorganisk fosfat. Man kan se at arealet til uorganisk fosfat toppen er større i prøvene sluttkonsentrat, og etter flashkjøling enn i prøvene etter forvarming og startkonsentrat. Innholdet av uorganisk fosfat i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og bunnfall etter forvarming i produksjonene er vist i figur 29.

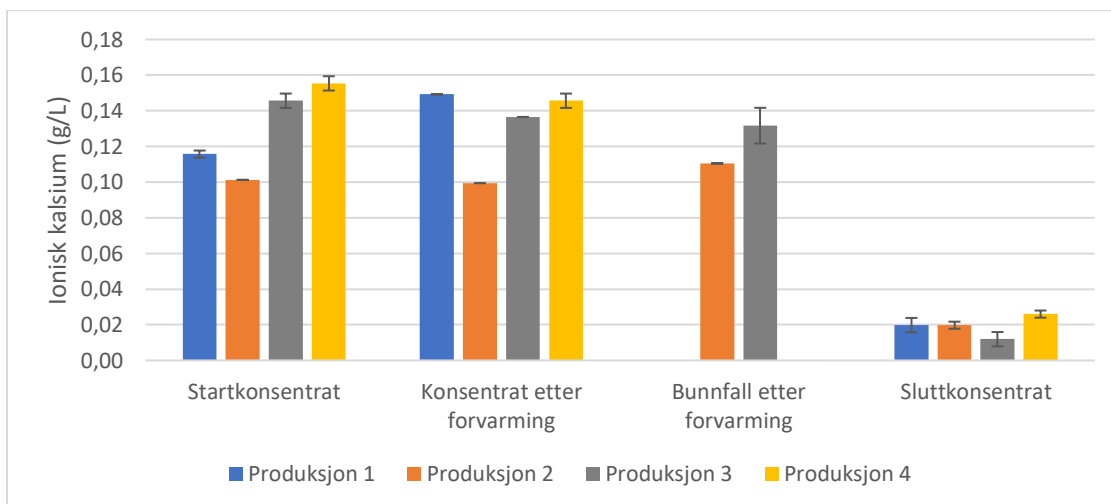


Figur 29. Innhold av uorganisk fosfat oppgitt i g/L med \pm SD i prøvene startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og bunnfall etter forvarming i produksjon 1, 2, 3 og 4.

Figur 29 viser en trend at innholdet av uorganisk fosfat er høyere i bunnfall etter forvarming og lavere i konsentrat etter forvarming. Rådata for innhold av uorganisk fosfat både i tykke og væskeprøver er vist i vedlegg 4.

4.8.2 Ionisk kalsium

Ionisk kalsium ble analysert i prøver i fra produksjonene. Ionisk kalsium i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, bunnfall etter forvarming, og sluttkonsentrat er vist i figur 30.

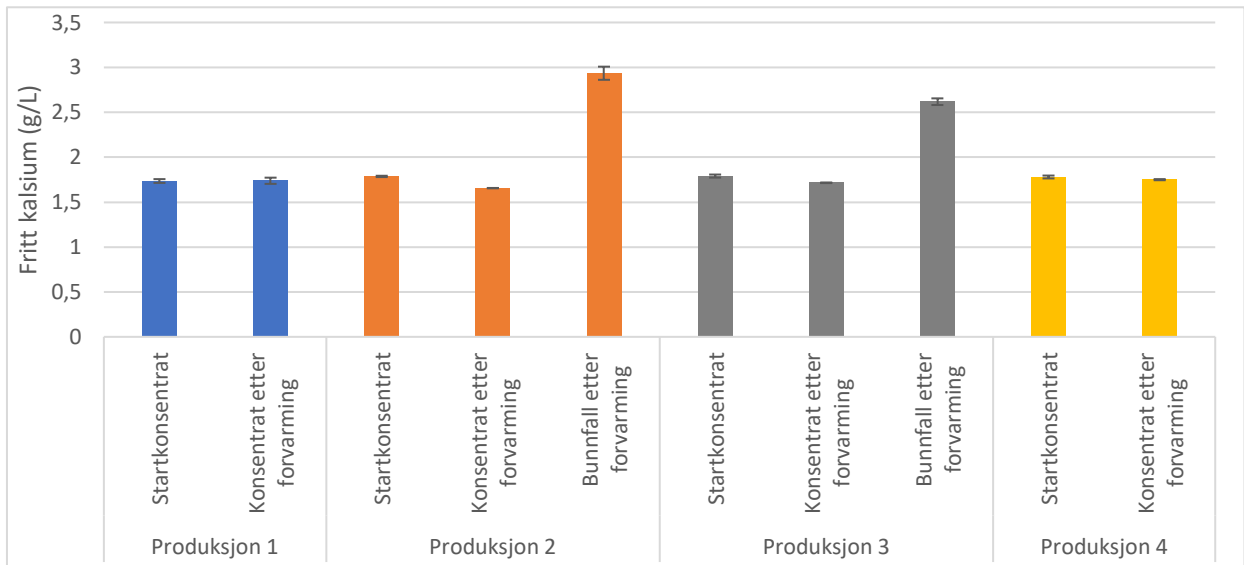


Figur 30. Innhold av Ionisk kalsium oppgitt i g/L med \pm SD i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, bunnfall etter forvarming og sluttkonsentrat i produksjon 1, 2, 3 og 4

Figur 30 viser at innholdet av ionisk kalsium er lavere i sluttkonsentrat enn i de resterende prøvene. Det er ingen tydelig forskjell mellom prøveuttakene start konsentrat, konsentrat etter forvarming eller bunnfall etter forvarming. Flere av prøvene i fra produksjonene ble analysert for ionisk kalsium, og er presentert i vedlegg 4 rådata.

4.8.3 Fritt kalsium

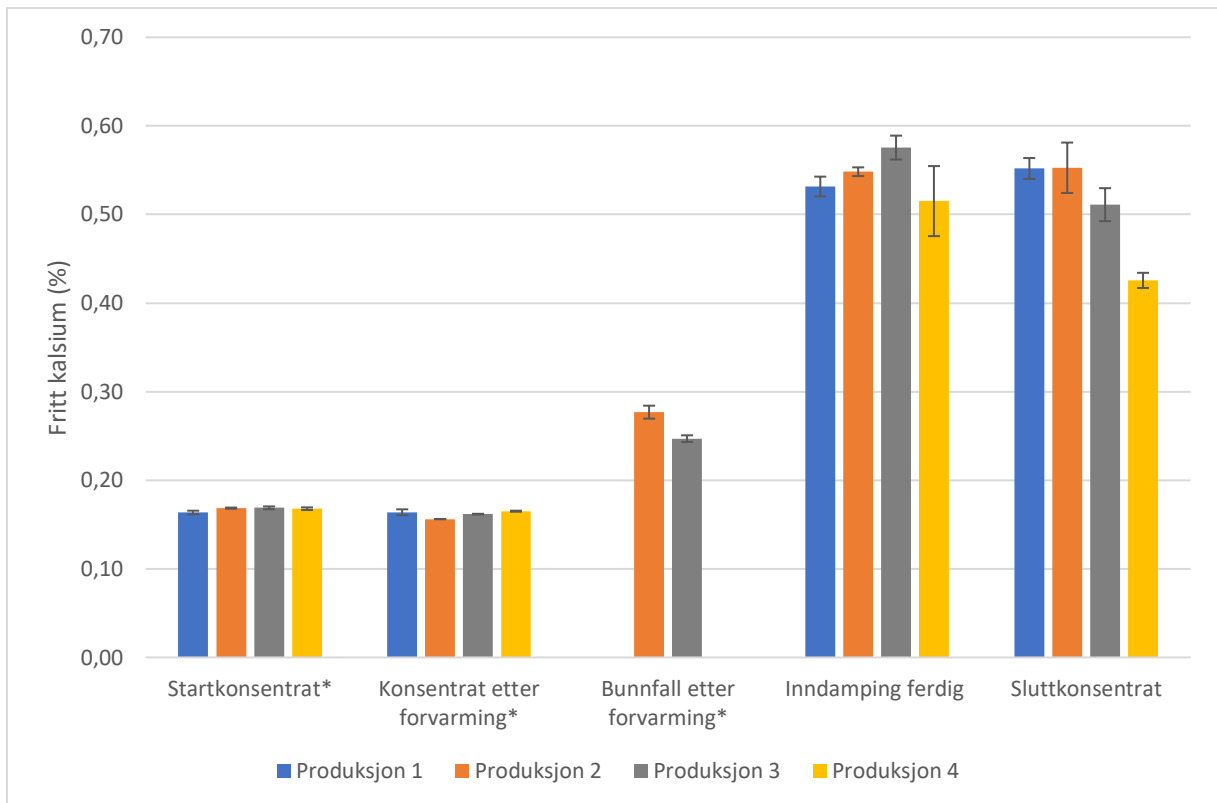
Det ble gjennomført en analyse av fritt kalsium i prøvene fra produksjonene. Figur 31 viser innhold av fritt kalsium i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, og i bunnfall etter forvarming i produksjonene.



Figur 31. Fritt kalsium innhold oppgitt i (g/l) med \pm SD i startkonsentrat, etter forvarming og bunnfall etter forvarming i produksjon 1, 2, 3 og 4

Figur 31 viser at innholdet av fritt kalsium er større i bunnfall etter forvarming, enn i konsentrat etter forvarming og startkonsentrat.

Prøvene inndamping ferdig og sluttkonsentrat ble veid oppi stedet for oppmålt i volum, og for å sammenligne prøvene med startkonsentrat og etter forvarming prøve ble prøvene i start og etter forvarming ganget opp med en vektfaktor (beskrevet i detalj i material og metode). Se figur 32 for innhold av fritt kalsium i startkonsentrat, etter forvarming, inndamping ferdig og sluttkonsentrat.



Figur 32. Innhold av fritt kalsium oppgitt i % (vekt/vekt) med \pm SD i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, bunnfall etter forvarming, inndamping ferdig og sluttkonsentrat i produksjon 1, 2, 3 og 4. *benevning vekt/volum omregnet til % (vekt/vekt)

Figur 32 viser at innholdet av fritt kalsium i startkonsentrat og konsentrat etter forvarming er likt, mens bunnfallet etter forvarming er høyere. Innholdet av fritt kalsium etter inndamping ferdig og slutt konsentratet er større enn startkonsentrat, etter forvarming og bunnfall etter forvarming.

4.8.4 Mineralanalyse

Det ble gjennomført en mineralanalyse med ICP av produksjonsprøvene hvor innholdet av kalsium, fosfor, kalium, natrium og magnesium ble analysert. Innholdet av kalsium, fosfor, magnesium, kalium

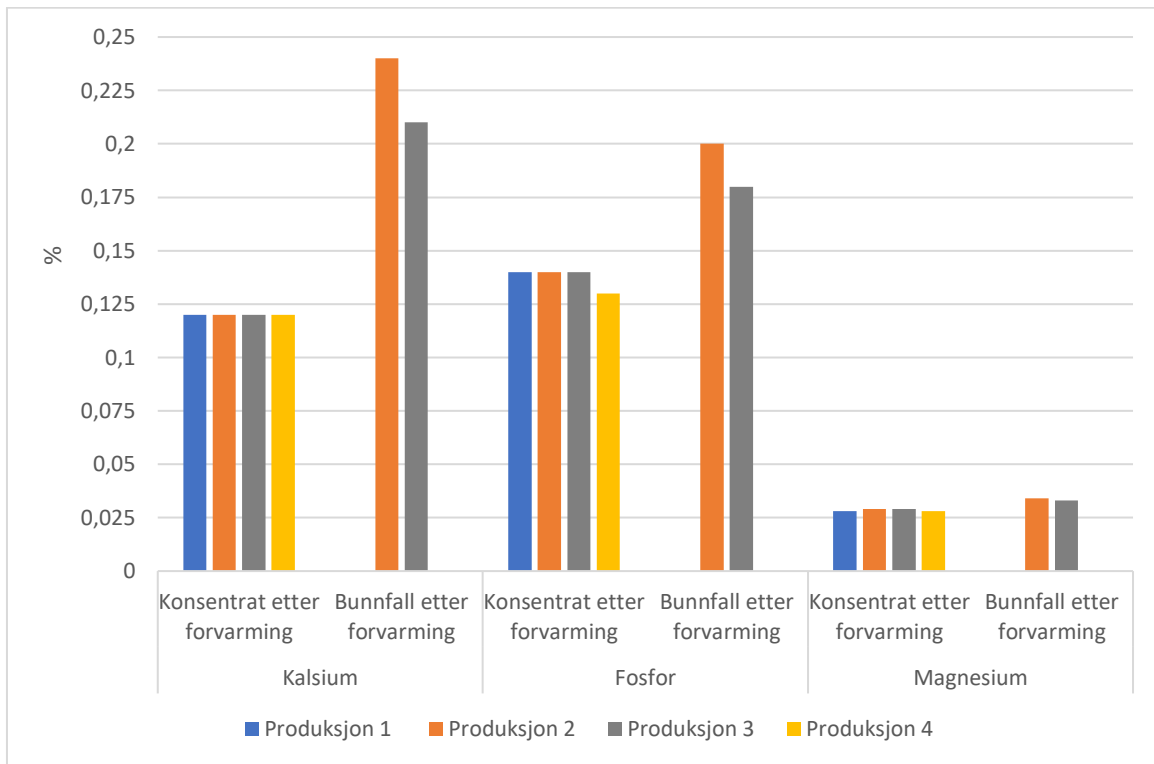
og natrium er presentert i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og sluttkonsentrat sammen med tørrstoff (TS) i tabell 9.

Tabell 9. Mineralinnhold (kalsium, fosfor, magnesium, kalium og natrium) oppgitt i % (vekt/vekt), og tørrstoff i start og sluttkonsentrat analysert med ICP.

	Kalsium (%)	Fosfor (%)	Magnesium (%)	Kalium (%)	Natrium (%)	TS (%)
Produksjon 1 Startkonsentrat	0,120	0,130	0,030	0,350	0,078	17,72
Produksjon 2 Startkonsentrat	0,130	0,140	0,030	0,380	0,087	18,28
Produksjon 3 Startkonsentrat	0,130	0,140	0,030	0,380	0,085	18,58
Produksjon 4 Startkonsentrat	0,120	0,130	0,030	0,360	0,079	17,61
Produksjon 1 Konsentrat etter forvarming	0,120	0,140	0,028	0,360	0,082	17,79
Produksjon 2 Konsentrat etter forvarming	0,120	0,140	0,029	0,380	0,087	18,27
Produksjon 3 Konsentrat etter forvarming	0,120	0,140	0,029	0,380	0,085	18,70
Produksjon 4 Konsentrat etter forvarming	0,120	0,130	0,028	0,350	0,079	17,50
Produksjon 1 Sluttkonsentrat	0,420	0,460	0,096	1,200	0,270	62,07
Produksjon 2 Sluttkonsentrat	0,400	0,440	0,095	1,200	0,280	60,13
Produksjon 3 Sluttkonsentrat	0,460	0,540	0,110	1,500	0,330	75,23
Produksjon 4 Sluttkonsentrat	0,350	0,370	0,078	0,980	0,220	49,25

Tabell 9 viser at innholdet av alle mineralene ikke varierer mye i mellom produksjonene for startkonsentrat og konsentrat etter forvarming. Mineralinnholdet i sluttkonsentratet varierende mellom produksjonene og innholdet kan ses i sammenheng med tørrstoffet.

Innholdet av kalsium, fosfor og magnesium i konsentrat og bunnfall etter forvarming er vist i figur 33.



Figur 33. Kalsium-, fosfor- og magnesiuminnhold oppgitt i % (vekt/vekt) i konsentrat etter forvarming, og bunnfall etter forvarming i produksjon 1, 2, 3 og 4.

Figur 33 viser at innholdet av kalsium og fosfor i konsentrat etter forvarming ikke varierer imellom produksjonene. Det er en trend at innholdet av kalsium og fosfor er større i bunnfall enn i konsentrat etter forvarming. Det er også en trend at innholdet av kalsium øker mer enn innholdet av fosfor fra konsentrat etter forvarming til bunnfall etter forvarming. Innholdet av fosfor og kalsium er mindre i bunnfallprøve i produksjon 3 enn i produksjon 2.

I konsentrat etter forvarming i produksjon 2 og 3 er Ca/P raten 0,86, og øker i bunnfall etter forvarming til 1,20 i produksjon 2 og 1,17 i produksjon 3.

Innholdet av kalsium, fosfor, og magnesium var signifikant ($p < 0,01$) forskjellig, med forskjellig uttak (bunnfall eller konsentrat etter forvarming). Natrium og kaliuminnholdet var ikke signifikant forskjellig mellom bunnfall etter forvarming og konsentrat etter forvarming.

Se vedlegg 4 for rådata mineralinnhold (natrium, kalium, kalsium, fosfor og magnesium) i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, bunnfall etter forvarming, slutt inndamping dag 1, start inndamping dag 2, ferdig inndamping, etter flashkjøling og sluttkonsentrat.

4.8.5 Sammenligning av kalsium og fosfor analyser

Innholdet av fritt kalsium, ionisk kalsium og uorganiskfosfat fra analysene har benevningen g/L, mens kalsium og fosfor fra mineralanalysen har benevningen oppgitt i %. For å kunne sammenligne disse analysene har man delt innholdet av fritt kalsium, ionisk kalsium og uorganiskfosfat med vekt/volum faktoren (5,3 g/5ml) for å få innhold i vekt/vekt (se vedlegg 4 for omregning). Tabell 10 viser en oversikt over kalsium fra mineralanalysen, ionisk kalsium, fritt kalsium, fosfor fra mineralanalysen og uorganisk fosfat i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming, og i bunnfall etter forvarming for produksjon 2 og 3.

Tabell 10. Oversikt over kalsium fra mineralanalysen, ionisk kalsium, fritt kalsium, fosfor mineralanalysen og uorganiskfosfat innhold i % (vekt/vekt) i startkonsentrat, konsentrat etter forvarming og bunnfall etter forvarming i produksjon 2 og 3.

	Kalsium mineralanalysen (%)	Ionisk kalsium* (%)	Fritt kalsium* (%)	Fosfor mineralanalysen (%)	Uorganisk fosfat* (%)
Produksjon 2 Startkonsentrat	0,13	0,010	0,17	0,14	0,37
Produksjon 2 Konsentrat etter forvarming	0,12	0,009	0,16	0,14	0,36
Produksjon 2 Bunnfall etter forvarming	0,24	0,010	0,28	0,20	0,40
Produksjon 3 Startkonsentrat	0,13	0,014	0,17	0,14	0,63
Produksjon 3 Konsentrat etter forvarming	0,12	0,013	0,16	0,14	0,56
Produksjon 3 Bunnfall etter forvarming	0,21	0,012	0,25	0,18	0,68

* Analysene ionisk kalsium, fritt kalsium, og uorganisk fosfat ga verdier i g/L. Startkonsentrat, konsentrat og bunnfall etter forvarming ble målt til å veie omtrent 5,3 gram/ 5 ml. For å kunne sammenligne analyseverdiene ble (g/L verdiene) delt på (5,3g/5ml) og ganget med 10 for å få verdiene i % (g/100g).

Tabell 10 viser at innholdet av kalsium fra mineralanalysen og fritt kalsium er større i bunnfall etter forvarming enn i startkonsentrat og konsentrat etter forvarming. Innholdet av ionisk kalsium derimot er likt i startkonsentrat, bunnfall- og konsentrat etter forvarming. Innholdet av fritt kalsium er større enn kalsiuminnholdet i fra mineralanalysen. Trenden for fosfor og uorganisk fosfat er at verdiene er større i bunnfall etter forvarming, sammenlignet med startkonsentrat og konsentrat etter forvarming. Vær oppmerksom på at innholdet av uorganisk fosfat er større enn fosforinnholdet fordi fosfor og forskjellig fosfat har forskjellig egenvekt.

Det er også en tendens at innholdet av fosfor øker mer enn innholdet av uorganisk fosfat fra konsentrat etter forvarming til bunnfall etter forvarming.

4.9 HPLC av myse og RO-konsentrert myse fra Jarlsberg, Mozzarella og Norvegia

Det ble gjennomført en HPLC-analyse av tilsendte prøver av myse og RO-konsentrat av myse fra Jarlsberg, Mozzarella og Norvegia, for å analysere forskjell i råstoffet til produksjon av mysepermeatpulver. Innhold av sitronsyre, melkesyre, laktose og galaktose i myse og RO-konsentrert myse fra Mozzarella, Norvegia og Jarlsberg er vist i tabell 11.

Tabell 11. Innhold av sitronsyre, melkesyre, laktose og galaktose i % (vekt/vekt), i myse og RO-konsentrert myse i fra Mozzarella, Norvegia og Jarlsberg.

		Sitronsyre (%)	Melkesyre (%)	Laktose (%)	Galaktose (%)
Myse	Mozzarella	0,211	0,009	4,681	0,020
					Ingen verdi
Myse	Norvegia	0,206	0,025	4,811	Ingen verdi
Myse	Jarlsberg	0,200	0,015	4,901	Ingen verdi
RO	Mozzarella	0,580	0,163	12,099	0,186
RO	Norvegia	0,539	0,171	12,264	0,018
RO	Jarlsberg	0,522	0,172	12,709	0,014

Tabell 11 viser at det kun er Mozzarella som har et målbart innhold av galaktose i myseprøvene. I RO-konsentrert myse er galaktoseinnholdet større i Mozzarella, men også målbart i Norvegia og Jarlsberg. Det er en trend i både myse og RO-konsentrert myse at sitronsyreinnholdet er høyere i Mozzarella og lavere i Jarlsberg. Det er også en trend at laktoseinnholdet er lavere i Mozzarella og høyere i Jarlsberg både i myse og RO-konsentrert myse. Det er også interessant å se i tabellen at innholdet av galaktose og melkesyre øker mer enn sitronsyre og laktose fra myse til RO-konsentrert myse.

Se vedlegg 4 rådata for HPLC resultatene i myse og Ro-konsentrert myse i fra Jarlsberg, Norvegia og Mozzarella for innhold av laktose, sitronsyre, alfa-ketoglutarsyre, glukose, orotsyre, pyrodruesyre, galaktose, melkesyre, maursyre, eddiksyre, urinsyre og dl-pyroglutaminsyre.

5 Diskusjon

Målsetningen med denne oppgaven har vært å få en bedre forståelse av variasjon i råstoff og prosessbetingelser sin påvirkning på kvalitet til mysepermeatpulver. For å vurdere kvalitet på pulveret har man sett på krystalliseringen og viskositet til konsentratet som skal tørkes. Industrielt er det ønskelig med mange små laktosekrystaller som gir høyere viskositet, for å få et godt pulver (Bylund, 2015; Gernigon et al., 2013). Hvilken effekt komponenter i mysen som salter, NPN og organiske syrer, har på laktosekrystalliseringen er i litteraturen beskrevet noe, men mye forskning gjenstår (Gernigon et al., 2013; Lifran et al., 2007; McLeod, 2007; Smart & Smith, 1992). I denne oppgaven har man derfor prøvd å se på effekten av å ta ut bunnfall etter forvarmingen på krystallisering og viskositet i sluttkonsentratet før tørking. Utfelling av bunnfall etter forvarming er hovedsakelig forårsaket av en overmetning av kalsiumfosfat (Howell, 1998). Det er en hypotese at dette kalsiumfosfatet kan være med å gi en tidligere krystallisering fordi kalsiumfosfatet er en urenhet i løsningen som får krystallene til å vokse i mellomfasen før konsentratet går i labil sone (metningskurven figur 10). Krystallisering i mellomfasen først kan igjen trolig medføre at mindre kim dannes.

Mineralanalysen viste at innholdet av kalsium, fosfor og magnesium var signifikant høyere i bunnfallet etter forvarming sammenliknet med konsentratet etter forvarming. Kalsiumfosfat har vanligvis en Ca/P raten i mellom 1,33 til 1,67 (Howell, 1998), men Ca/P raten i bunnfallet etter forvarming i produksjon 2 og 3 var litt lavere.

Den lavere Ca/P raten kan delvis forklares med at det ble benyttet en forvarming på 50 °C. En forvarming på ≤ 50 °C vil medføre at mer av kalsiumfosfatet er i DCPD form (1,0 Ca/P) (Mitsionis & Vaimakis, 2010). Andre årsaker er at fosforet i bunnfallet også vil være i form av fritt fosfat, eller i en bundet saltform med andre kationer enn kalsium. Innholdet av magnesium var signifikant større i bunnfall sammenliknet med konsentratet etter forvarming, og trolig har fosfat bundet seg med magnesium i en bundet saltform i bunnfallet. Noe av fosfatet kan igjen være bundet til laktose som laktosefosfat (Lifran et al., 2007). Analyse av uorganisk fosfat viste en trend at konsentrasjonen av uorganisk fosfat var lavere i konsentrat etter forvarming enn i startkonsentrat. Det igjen kan tyde på at fosfatet kan ha gått fra uorganisk til en organisk form (laktosefosfat).

Innholdet av ionisk kalsium ble målt til å være likt i bunnfall og konsentrat etter forvarming, men innhold av fritt kalsium var større i bunnfall. Det tyder på at det økte kalsiuminnholdet i bunnfallet er i en bundet saltform. Deler av kalsiumet er trolig også bundet med sitrat, da HPLC-

analysen viste at innholdet av sitronsyre var signifikant høyere i bunnfall enn i konsentrat etter forvarming. I henhold til Kezia et al. (2017) feller kalsium raskere ut med tilsetning av sitronsyre trolig fordi det dannes CaCit^- . Det stemmer også med Rice et al. (2010) sin modell for fordeling av kalsiumsalt i en løsning (flere salter i en løsning), ved pH rundt 6 foreligger det et høyt innhold som CaCit^- . Analysene har vist at bunnfallet er sammensatt av flere komponenter, og forskjellige former av kalsium og fosfor. Innholdet av kalsium og fosfor er høyere i bunnfallet, og trolig er en del av kalsium og fosfat i form av kalsiumfosfat.

Innholdet av fosfor og kalsium i konsentrat etter forvarming var ikke synlig mindre i konsentrat med uttak av bunnfall (sirkla 10L/150L). Det er forståelig da volumet med bunnfall ikke var stort og konsentrasjonen av kalsium og fosfor i bunnfallet var kun litt større enn i konsentrat. Man kunne for å utfelle mer kalsiumfosfat hatt en høyere forvarmingstemperatur, og økt pH med tilførsel av alkali. Samtidig vil forskjellig pH- og temperaturbehandling gi forskjellige former av kalsiumfosfat (Howell, 1998; Mitsionis & Vaimakis, 2010). En temperatur på $50\text{ }^\circ\text{C}$ i motsetning til $\geq 60\text{ }^\circ\text{C}$ gir mer bunnfall i form av DCPD som har en lavere Ca/P, mens med en lengre tid vil mer av kalsiumet være i form av HAP (høy Ca/P). Hvordan forskjellige former av kalsiumfosfat forandrer laktosekrystalliseringen er ikke beskrevet i litteraturen. Forskjellig forvarming, pH og Ca/P verdier i konsentratet kan trolig forandre likevekten av forskjellige komponenter som laktosefosfat, og forskjellige former av kalsium, fosfat og andre salter som igjen kan påvirke krystalliseringen.

Det har ikke vært mulig å vurdere effekten av uttak av bunnfall på viskositet og krystallisering i konsentrat før tørking i denne oppgaven. Det skyldes at det har vært for stor variasjon i tørrstoff i sluttkonsentrat, og en kontrollert krystallisering ikke har vært mulig med tilgjengelig utstyr. Hva som kunne vært effekten av å ta ut bunnfallet etter forvarming avhenger av hva bunnfallet består av. Smart og Smith (1992) viste at tilsetning av kalsiumfosfat ikke hadde noen effekt på krystalliseringen av laktose, men at fosfationer i form av natriumfosfat gir en større krystallvekstrate, og Gernigon et al. (2013) fant at sitrat gir en større krystallvekstrate med mange små krystaller. Innholdet av sitronsyre (i form av sitrat i konsentrat) og fosfat (lavere Ca/P i forhold til vanlig kalsiumfosfat i bunnfall) ble målt til å være høyere i bunnfall enn i konsentrat etter forvarming. Ved å kun vurdere sitrat og fosfatinnholdet kunne en effekt av å ta ut bunnfallet vært en mindre krystallvekstrate. Bunnfallet etter forvarming er derimot sammensatt av flere komponenter som laktosefosfat, laktose og andre salter som gjør at effekten uttak av bunnfall etter forvarming på laktosekrystalliseringen er vanskelig å vurdere nærmere.

I denne oppgaven ble det også sett på variasjon i melkesyre, sitronsyre, laktose og galaktose i myse og RO- konsentrert myse fra Jarlsberg, Norvegia og Mozzarella, som videre blir ultrafiltrert til mysepermeat i produksjon (oversikt mysepermeatpulver produksjon figur 1). Innholdet av laktose og sitronsyre i myse fra Jarlsberg og Norvegia var litt men, har trolig liten påvirkning på pulverkvaliteten.

HPLC analysen viste også at Mozzarella har et større innhold av galaktose sammenlignet med Jarlsberg, og Norvegia. Galaktose ble funnet av Gernigon et al. (2013) at ikke hadde noen effekt på laktosekrystalliseringen, samtidig har Smart og Smith (1992) funnet at oligogalaktose kan gi en langsommere krystallisering. Hvor mye oligogalaktose det er i mysepermeat fra Mozzarella vet man ikke, da man kun har målt galaktose innholdet, men myse fra Mozzarella inneholder ifølge Hourigan et al. (2013) oligogalaktose. Det skyldes at Mozzarella inneholder *Streptococcus Thermophilus* som produserer β -galoktosidase som kan omdanne opptil 40% av laktosen til oligogalaktose (Hourigan et al., 2013). Oligogalaktosen har også en slik størrelse at det blir med i UF-mysepermeatet (Barile et al., 2009).

Innholdet av laktose var mindre i myse fra Mozzarella sammenlignet med Jarlsberg og Norvegia som skyldes at β -galoktosidase har omdannet laktose til galaktose og glukose. Et mindre innhold av laktose i mysen har ikke direkte en påvirkning på laktosekrystalliseringen, men en forskjell i metning av laktose vil påvirke krystalliseringen.

Innholdet av sitronsyre var i litt større i Mozzarella enn i Jarlsberg og Norvegia, og sitrat kan ifølge Gernigon et al. (2013), gi en raskere krystallisering, og mange små krystaller. Med større innhold av både oligogalaktose og sitronsyre kan man ikke si at myse fra Mozzarella vil gi en langsommere krystallisering uten videre forskning. Det er uansett smart å notere seg at det er et innhold av oligogalaktose i myse fra Mozzarella, og at oligogalaktose kan virke hemmende på krystalliseringen av laktose.

5.1 Produksjon

Det ble kun utført 4 produksjoner i denne oppgaven, men det ville vært gunstig for statistiske beregninger med flere produksjoner. Årsaken til at det ikke ble utført flere produksjoner er på grunn av tid, logistikk (tilgang på pilotanlegg og råvare), men også fordi det var vanskelig å kontrollere krystalliseringen og tørrstoffet. Forsøksdesignet ble underveis endret på grunn av utfordringer med produksjon, som skyldes at utstyret på pilotanlegget ikke er beregnet til en slik type produksjon. Endringen i forsøksdesign medførte at det ble benyttet 20 minutter

forvarming i produksjon 1, men 40 min i resterende. Denne forskjellen i forvarmingstid vil kunne medføre at forskjellige former for kalsiumfosfat feller ut (Mitsionis & Vaimakis, 2010).

Valget med å benytte NF-konsentrert UF-mysepermeat som startkonsentrat var en god løsning. Hovedsakelig fordi det ikke er noe nanofiltreringsanlegg på KBMs pilotanlegg, men også fordi flere prosessesteg kunne gitt mer støy i resultatene.

Startkonsentratet ble holdt ved 4 °C i 6-7 dager etter uttak til start produksjon. Det var ikke mulig med kortere lagringstid av startkonsentratet på grunn av logistiske årsaker. Det er vurdert at denne lagringstiden ikke har påvirket konsentratet i stor grad, etter å ha luktet, målt pH og målt innhold av melkesyre. En usikkerhet med startkonsentratet er at man ikke vet hvilke osteproduksjoner mysen er fra. Analyser har blitt gjennomført på konsentratet for å ha kontroll på eventuelle variasjoner i innhold.

Valg av forvarmingstid og temperatur har vært en utfordring. Det ble benyttet 50 °C i 20/40 minutter. Temperatur og tid til forvarming ble valgt på bakgrunn av resultater i Mitsionis og Vaimakis (2010), og figur 4 som viser utfelling av kalsiumfosfat ved forskjellige temperaturer. Det er i etterkant observert at industrielt benyttes det høyere forvarmingstemperaturer, og at en høyere forvarmingstemperatur kunne gitt en større utfelling av kalsiumfosfat (Howell, 1998).

Forholdene for forvarming var heller ikke optimale i pilotanlegget, og det å benytte ystekarene til forvarming var ikke gunstig. 200 L ystekaret hadde veldig lang oppvarmingstid, som medførte at konsentratet ble holdt ved en høyere temperatur lengre. Det har igjen trolig medført at mer av konsentratet har felt ut i bunnfall, og at mer av kalsiumfosfatet er i form av HAP (Mitsionis & Vaimakis, 2010). Det ble med bakgrunn i den langsomme oppvarmingen skiftet til 500 L forvarmingskar i neste produksjon. Oppvarmingen i 500 L ystekar gikk raskt, så raskt at temperaturen steg helt til 57 °C. Denne temperaturforskjellen er en feilkilde, men effekten er trolig ikke så stor da temperaturen raskt (2 min) ble justert til 50°C. Å skille bunnfall og konsentrat i 500 L karet var vanskelig fordi det var mye skum, og det hadde vært bedre å benytte en lavere hastighet på røreverk.

Valg av tørrstoff, inndampingstemperatur, og trykk til inndampingen ble valgt på bakgrunn av teori i Bylund (2015) og Zadow (1992). Trykk og temperatur under inndampingen har hatt en stor variasjon (0,6-0,8 bar og 60-70°C). Temperaturen ble holdt rundt 66-67 °C hovedsakelig, men det ble av og til variasjoner på grunn av at temperaturen ble justert manuelt ved bruk av damp og trykket slik at konsentratet kokte.

Det ble observert når man inndampet at konsentratet først kokte med små bobler og deretter større bobler. Årsaken til dette er usikkert, men det kan ha sammenheng med at struktur eller formen til noen komponenter i mysen som NPN forandres med høye temperaturer.

Inndampingen i brunostgryten var en tidkrevende prosess som måtte gjøres over to dager for å få ønskelig tørrstoff, brunostgryten er således ikke en optimal inndamper for dette formålet. Det var ikke mulig å inndampe til langt på kvelden på grunn av damptilgang og arbeidstider til ansatte på pilotanlegget. Det ble derfor vurdert til å være eneste mulighet var å ha konsentratet kjølig i gryta over natt. Røreverket lot man stå på over natt i produksjon 1, men ikke senere fordi det ble vurdert til at det var en risiko for at røreverket kunne bli ødelagt med en slik drift (høye pipe lyder dag 2). Effekten av å ha konsentratet stående kjølig i gryta er at det vil kunne dannes krystaller hvis laktosekonsentrasjonen er for stor. Ved start dag 2 i produksjon 3 ble det observert flere store krystallflak. At det var kun i produksjon 3 man observerte store krystallflak dag 2 start er logisk fordi tørrstoffet var høyest i produksjon 3, dag 2 start. Denne forskjellen i krystallisering kan ses i sammenheng med metningskurven (figur 10) til laktose. Krystallene antar man løser seg igjen når konsentratet varmes opp igjen, men det er fremdeles en stor feilkilde å kjøle ned midt i inndampingen av konsentratet. Kjølingen av konsentratet vil ha innvirkning på likevekten av laktoseisomerer og saltbalansen i konsentratet. Likevektene vil balansere seg igjen, men hvordan dette påvirker sluttkonsentratet er ikke klart. Hovedårsaken til at man forandret forsøksdesignet etter produksjon 1 var at effekten av forvarming er høyst diskutabel når man senker temperaturen midt i inndampingen.

Flashkjøling med brunostpakkemaskinen gikk raskt og godt. Effekten av flashkjøling kunne man tydelig se i prøvene, da krystallene i prøvene fra etter inndampingen som ikke var flashkjølet var mye større enn prøvene etter flashkjøling. Å flashkjøle ned til 40 °C ble valgt ut ifra metningskurven (figur 10) til laktose, og teori på flashkjøling parametere av Zadow (1992).

Etter flashkjøling ble kontrollert krystallisering gjennomført med 15 °C i >16 timer med bakgrunn i teori fra Paterson (2017). Utstyr til kontrollert krystallisering var en utfordring i denne oppgaven. Først ble 200 L ystekar benyttet, som ikke var egnet fordi røreverket hadde for lite effekt, og konsentratet skilte seg. Kontrollert krystallisering med magnetrøring fungerte ikke, da magnetene fikk for lite bevegelse i det tyktflytende konsentratet. Å benytte kjøletank til kontrollert krystallisering fungerte bedre enn magnetrøring, og 200 L ystekar. Røreverket i kjøletanken hadde kun en hastighet, som ble ansett som for stor. Denne innpiskingen har trolig medført at det har blitt mye sekundær kimdannelse som medfører at noen av laktosekrystallene

blir slitt og knust i flere biter (Agrawal et al., 2017). Det er vurdert til at det ikke var noen andre alternativer som ligner på kontrollert krystallisering på piloten som kunne stå på over natt.

En feilkilde med krystalliseringsutstyret er kjøleraten ble regulert med sirkulasjon av kaldtvann i kappe. En digital regulering av kjølerate ($x^{\circ}\text{C}/\text{min}$) for å sikre at nedkjølingen i produksjonene ble standardisert hadde vært optimalt.

5.2 Tørrstoff

Tørrstoffet i startkonsentratene varierte med omtrent 1 % i TS. Industrielt har ikke 1 % forskjell i TS startkonsentrat noe stor effekt på kvalitet, fordi tørrstoffet reguleres senere i produksjonen med inndampingen uansett.

Det var ønskelig å måle tørrstoff under inndampingen. Måling av tørrstoff med bruk av Brixmåler og Milkoscan fungerte ikke godt. Årsaken er at Brix og Milkoscan benytter ulike typer av lysrefleksjon til å måle tørrstoff, og det høye mineralinnholdet i mysepermeat vil påvirke målingen av lysrefleksjon (Dongare et al., 2015).

Utreget tørrstoff i sluttkonsentrat stemte ikke overens med tørrstoff målt i produksjon 3 og 4. Forskjellen i tørrstoff beregnet og målt i produksjon 3 kan delvis forklares av at det ble liggende igjen konsentrat i slangene til pumpesystemet benyttet imellom ystekaret (forvarming) og brunostgryta (inndamping). Det ble medberegnet at det var 5 L i slangene, men det har trolig vært enda flere liter.

I produksjon 4 stolte man på utregning av tørrstoff, og selv om det ble observert at konsentratet var tynt ble det valgt å ikke inndampe konsentratet mer. Årsaken til at produksjon 4 hadde et lavere tørrstoff enn utregnet er ikke helt klar. En årsak kan være at det ble medregnet 1 L tatt ut for prøveuttak i tørrstoff utregningen. Det var trolig ikke smart å gjøre da det ikke ble gjort ved tidligere tørrstoff utregninger til andre produksjoner. 1L forskjell i startvolum vil derimot ikke gi en så stor forskjell i tørrstoff.

Det har blitt vurdert om brunostgryta kan være en årsak til forskjellig målt og utregnet tørrstoff. Pilotansvarlig gjennomførte etter produksjonene et forsøk som viste at volum i kondenseringstank og mengde avdampet vann var likt.

Det kan med disse erfaringene konkluderes med at man ikke klarte å regulere konsentratets tørrstoff i brunostgryta, verken ved bruk av volumutregning eller ved bruk av Milkoscan eller Brixmåler.

5.3 Analysemetodene

Inhomogene prøver. Inhomogene prøver har vært en utfordring og gitt støy i resultatene i flere av analysene. En løsning kunne vært og varmet opp prøvene til analysene. En annen mulighet kunne vært og tatt et større prøveuttak som for eksempel i HPLC av produksjonsprøvene.

Det ble ved HPLC av tilsendte prøver benyttet 25,0 g prøve til fortynning i motsetning til 5,0 g prøve for produksjonsprøver. Å benytte en større mengde prøve har trolig gjort prøveuttaket mer representativt, da det var mulig å observere samme trender i myse og RO konsentrert myse mellom Jarlsberg, Mozzarella og Norvegia.

Oppbevaring. pH i sluttkonsentrat ble målt på prøver som var fryst, og deretter tint. Frysing av melk gjør at pH går ned fordi kalsiumfosfat feller ut (Goff & Sahagian, 1996). Det gjelder trolig også for mysepermeatkonsentrat, og det ville vært bedre og målt pH i ferske prøver, før frysing. I sluttkonsentrat er det meste av kalsiumet og fosfatet allerede i bundet saltform som trolig medfører at mindre kalsiumfosfat vil utfelle ved frysing. Det ble tatt pH av sluttkonsentrat som ikke var fryst i produksjon 1 og 2, disse konsentratene viser at pH var litt høyere i prøver før frysing (vedlegg 4 rådata).

I analysen av ionisk kalsium var det i forskjeller mellom startkonsentrat og konsentrat etter forvarming forskjeller imellom produksjonene som er vanskelig å forklare som noe annet enn støy. En mulig årsak til støyet kan være at prøvene ble fryst før måling. Å fryse melk vil få kalsiumfosfat til å felle ut (Goff & Sahagian, 1996). Prøvene ble også tint rett før måling av ionisk kalsium, og hvordan dette har påvirket ion og salt likevekten til kalsiumet er uklart.

Prøvene i produksjon 2 til HPLC ble ikke fryst men holdt ved 4 °C i 5 dager før analyse, som kan være en feilkilde. Innholdet av melkesyre var ikke større i produksjon 2 i forhold til andre produksjoner, og man antar derfor at det ikke har hatt noen stor effekt å benytte ikke fryste prøver.

I uorganisk fosfatanalysen var standardene (20g/L) i produksjon 2, 3 og 4 forskjellig i fra produksjon 1. I analyseomgang 3 (produksjon 3 og 4) var det kun en av fire standarder som ga en verdi i hele tatt. Man antar at utstyret ikke viser forskjellig, men at det er standardene i analyseomgang 2 og 3 som er dårlig. Årsaken antas å være at standardene tåler dårlig å bli fryst og tint, og at det derfor skulle vært laget ny standard hver analyseomgang.

Konsistens. En utfordring med analysen av ionisk kalsium, fritt kalsium og uorganisk fosfat har vært å måle innhold i tykke prøver med metoder som viser oppmåling i volum.

Det ble både benyttet fortynning og oppveining av tykke prøver til uorganisk fosfat analysen. Årsaken til at man var skeptisk til å fortynne i første omgang var fordi man var usikker hvordan fortynningen ville påvirke likevekten av organisk/uorganisk fosfat i løsningen.

For å kunne måle ionisk kalsium i tykke prøver ble prøvene veid opp til 5,0 g i motsetning til væskeprøvene som i stedet for væskeprøver ble oppmålt til 5 ml. Disse variasjonene i mengde prøveuttak er ikke sikkert vil påvirke resultatene så mye, fordi det er ladningen man måler, og ladningen til prøven er lik selv om mengde prøve er forskjellig.

En mulig feilkilde er fremgangsmetoden for måling av fritt kalsium i viskøse prøver. Det ble benyttet to forskjellige mengdeforhold med prøve, vann og bufferløsning i viskøse prøver. Det ble gjort fordi man antok at med en tykkere prøve trengte mer vann og bufferløsning for å løse seg opp. Det ble antatt at mengden vann, og bufferløsning ikke ville forandre hvor mye titer som trengtes, fordi mengde kalsium i prøven mot mengde titer vil være likt uansett.

Andre feilkilder

En feilkilde med mikroskoperingen er at lysstyrken til mikroskoperingene ikke har vært standardisert. Lysmikroskoperingen ga ikke et helt klart bilde av krystallene og andre mikroskoperingsmetoder som transmisjons elektronmikroskop og skanning elektronmikroskop kunne gitt et annerledes bilde av laktosekrystallene.

En utfordring med måling av viskositet i rotasjonsanalysen var hvor presis man skulle være med temperaturreguleringen. Å ha helt rett temperatur ($15^{\circ}\text{C} \pm 0,05$) tok rundt ett minutt, som igjen påvirket sluttkonsentratene til å stivne litt i cupen. En raskere temperaturregulering kunne trolig blitt oppnådd med å sette prøvene i vannbad før tilførsel i rheometer cupen.

I tillagingen av prøveløsninger til HPLC analysen i produksjon 3 og 4 var ikke korkene med løsning skikkelig tilskrudd. Det kan ha medført at noe løsning har avdampet, som kan ha gitt støy i resultatene.

En feilkilde med uorganisk fosfatanalysen er at analysen ble utført forskjellig antall dager (1-7 dager) etter produksjon. Produksjon 4 som kun ble analysert en dag etter produksjon hadde et lavere innhold av uorganisk fosfat. En mulig årsak kan være at innholdet av laktosefosfat forandres ved lagring.

Verdiene i kalsium og fosfor ble omregnet for å få samme benevning. Fra denne sammenligningen kan man derfor ikke trekke for mange konklusjoner med sikkerhet. Sammenligningen av Innholdet av fritt kalsium er mer enn kalsiumet i fra ICP-MS mineral analysen. Hva som er årsaken er ikke sikker, men fritt kalsium analysen måles ved fargeomslag med titrering, og er således en mer usikker metode enn ICP-MS metoden.

5.4 Andre vurderinger

Det ble observert at oppkonsentrerte prøver av mysepermeat skilte seg i to faser. Det kommer trolig av at prøvene er så overmettet med salter og laktose at disse ved lagring skiller seg. Prøver som ble rørt med magnetrøring skilte seg i tre forskjellige faser, mens uten røring så homogen ut. Årsaken er ikke klar. Det kan være at det er litt mer urea i skumlaget, og bunnfallet har mer laktose og skiller seg på grunn av en overmetning.

pH gikk ned i fra startkonsentrat til konsentrat etter forvarming, og det skyldes trolig at mer av mysen er i form av kalsiumfosfat etter forvarming, som vil senke pH (Goff & Sahagian, 1996). pH var enda lavere i sluttkonsentrat som trolig skyldes at enda mer av kalsiumet er i bundet salt form. Det stemmer med ionisk kalsium analysen som viste at det var mindre ionisk kalsium i sluttkonsentrat sammenlignet med startkonsentrat og konsentrat etter forvarming.

Mikroskoperingsbildene tyder på at sluttkonsentrat i produksjon 1 hadde større krystaller enn produksjon 2. Det er i henhold med funn og vurderinger i Ryabova et al. (2013) som viste at en raskere røring vil gi mindre (størrelse) krystaller. Krystallene i produksjon 1 kan også være større enn produksjon 2 på grunn av litt høyere tørrstoff, og det faktum at konsentratet skilte seg i to faser.

Krystallene i sluttkonsentrat produksjon 3 ser ut til at er noe større enn krystallene i produksjon 2 og 4. Det kommer trolig av at produksjon 3 har et høyere tørrstoff som igjen endrer hvilke metningsfaser laktosen er i ved en gitt temperatur (figur 10). Det igjen kan trolig ha medført at laktosen er allerede i labilfase under inndamping, hvilket gjør at det dannes kim, og at under flashkjøling vil krystaller vokse på kim som allerede er dannet. Det har igjen medført at det dannes mindre kim, men større krystaller.

Mikroskoperingen (figur 22) viste at det var en del luft bobler i sluttkonsentrat produksjon 2 og i skumfase sluttkonsentrat produksjon 4. Hvilken effekt luftbobler har på krystallisering er ikke beskrevet i litteraturen. En mulig effekt er at luftbobler gjør at laktosen ikke blir så overmettet, som medfører at krystaller ikke vokser så raskt.

Mikroskoperingen (figur 23) viste at det var en mørk krystallisering i bunnfall etter forvarming. Kalsiumfosfat som DCPA eller HAP har en krystallisk form og feller ut ved oppvarming av mysepermeat (Howell, 1998). Det antas derfor at denne mørke krystalliseringen er kalsiumfosfat.

HPLC analysen viste at innholdet av laktose, og sitronsyre og melkesyre var større i bunnfall enn i konsentrat etter forvarming. Årsaken er trolig at laktose, sitronsyre og melkesyre har ladninger som gjør at de blir med i bunnfallet. Det også en større økning av sitronsyre i bunnfallet enn av melkesyre. Det kan trolig ses i sammenheng med analysene til Kezia et al. (2017) som viste at effekten av sitronsyre er større enn melkesyre for utfelling av kalsiumfosfat. Det er derfor en antagelse at det er CaCit^- i bunnfallet.

Innholdet av ionisk kalsium er lavere i sluttkonsentrat enn i startkonsentrat, og etter forvarming som trolig kommer av at kalsiumet er i bundet saltform i sluttkonsentrat. Innholdet av ionisk kalsium var ikke forskjellig i konsentrat etter forvarming eller bunnfall etter forvarming fordi det ekstra kalsiumet i bunnfallet etter forvarming trolig er i bundet saltform.

Analysen av fritt kalsium antas at måler både mengden ionisk kalsium, og kalsium i bundet saltform. Innholdet av fritt kalsium er som antatt høyere i bunnfall etter forvarming enn konsentrat etter forvarming. Det stemmer godt med Howell (1998) som sier at utfellingen i mysepermeat skyldes en overmetning av kalsiumfosfat.

Mineralanalysen viste at Ca/P verdi i bunnfall produksjon 2 var større enn i bunnfall produksjon 3 som trolig skyldes en lengre oppvarming til forvarming i produksjon 2. Med lengre tid vil mer av kalsiumfosfatet være i HAP form (1,67 Ca/P) (Mitsionis & Vaimakis, 2010).

Innholdet av uorganisk fosfat økte ikke så mye som fosfor i bunnfall fra konsentrat etter forvarming. En årsak kan være usikkerhet med uorganisk fosfat analysen, eller at det er et økt innhold av laktosefosfat i bunnfall. Et økt innhold av laktosefosfat stemmer i så fall med antagelsen i Lifran et al. (2007), at utfelling av kalsiumfosfat kan fungere som en katalysator for laktosefosfat dannelsen.

6 Oppsummering

Det har i denne oppgaven blitt diskutert flere faktorer i mysepermeatet som påvirker krystalliseringen av laktose, og dermed også kvalitet på mysepermeatpulver. Under er en oversikt over variasjon i råstoffet som kan påvirke laktosekrystalliseringen og pulverkvaliteten, og som en dermed bør ha kontroll på for å oppnå en optimal produksjon av mysepermeatpulver.

- **Laktose.** Laktosemetningen (temperatur og innhold) er vesentlig for å få en rett krystallisering av laktose etter inndamping. Hvilken isomerform laktosen er i påvirker også krystalliseringen, hvor et større innhold av β -laktose gir en langsommere krystallisering (Hourigan et al., 2013).
- **Mineralinnhold.** Flere salter og ioner har en påvirkning på krystalliseringen av laktose. Fosfat i form av natriumfosfat gir en raskere krystallisering av laktose, mens kalsiumfosfat har ingen effekt på krystalliseringen av laktose (Smart & Smith, 1992).
- **Laktosefosfat.** Lifran et al. (2007) fant at et innhold av laktosefosfat gir en langsommere krystalliseringen av laktose. Hvor mye laktosefosfat det er i mysepermeat er ikke beskrevet i litteraturen, men Lifran et al. (2007) har utarbeidet en metode for å måle innholdet av laktosefosfat.
- **Organiske syrer og salter.** Sitrat og laktat gir en raskere krystallisering av laktose med mange små krystaller (Gernigon et al., 2013). Denne oppgaven har vist at myse og RO-konsentrert myse fra Jarlsberg, Norge og Mozzarella har litt variasjon i sitronsyreinnhold.
- **NPN.** Innhold av NPN i mysepermeat og påvirkning av forskjellig NPN på laktosekrystallisering er ikke grundig beskrevet i litteraturen. Spesielt innholdet av urea viktig å være observant på da Johansen et al. (2002) fant at sted, årstid og myse fra forskjellig ysting gir forskjellig innhold av urea i myse.
- **Galaktose.** Innholdet av galaktose ble i denne oppgaven funnet å være større i myse fra Mozzarella enn i Jarlsberg og Norge. Innholdet av galaktose ble av Gernigon et al. (2013) funnet å ikke ha noen effekt på laktosekrystalliseringen. Smart og Smith (1992) fant derimot at oligogalaktose(trigalaktosyl) hemmer krystalliseringen av laktose, og oligogalaktose er større i myse fra Mozzarella (Hourigan et al., 2013). Forskjellig innhold av oligogalaktose er derfor noe man bør være observant på.

Denne oppgaven kan være et bidrag til en bedre forståelse av hvordan variasjoner i råstoffet påvirker kvalitet på permeatpulver. Av de mange prosesstrinnene fra flytende mysepermeat til tørt pulver, er det her blitt belyst variasjonen i mineralbalansen under forvarming og inndamping, med et fokus på forskjellige former av kalsium og fosfor.

En løsning for å stabilisere en god kvalitet på mysepermeatpulver vil kunne være å forandre prosessparametere etter variasjon i råstoffet. På den måten kan man redusere variasjon i laktosekrystalliseringen og få et pulver med jevnere kvalitet. Prosessparametere som kan være aktuelle å forandre er for eksempel nedkjølingsprosess, oppkonsentrering og rørehastighet under laktosekrystalliseringen. Videre er det nødvendig med mer kunnskap for å kunne stabilisere pulverkvaliteten, gjennom å forandre prosessparametre etter variasjon i råstoff.

6.1 Forslag til videre arbeid

Det er flere ubesvarte spørsmål knyttet til kvalitet og variasjon i råstoff til mysepermeatpulver. Her er noen problemstillinger som det bør arbeides videre med for å få en bedre kunnskap, slik at kvalitet på permeatpulver kan kontrolleres og forbedres.

- Hva er det faktiske innholdet av ulike komponenter i mysepermeat med relasjon til forskjellig årstid, og myse fra ysting av forskjellig typer ost?
- Hvordan påvirker laktosefosfat kvaliteten på mysepermeatpulver, og hvordan kan dette styres gjennom produksjonen? Lifran et al. (2007) viste at laktosekrystalliseringen blir hemmet av laktosefosfat. Hvor mye laktosefosfat som er i mysepermeat er ikke beskrevet, men en hypotese er at dannelse av laktosefosfat katalyseres av kalsiumfosfatutfelling.
- Hvilken effekt har mysepermeat fra Mozzarella på pulverkvaliteten? Mozzarella inneholder oligogalaktose, som gir en langsommere krystallisering av laktose (Hourigan et al., 2013; Smart & Smith, 1992).
- Hvilken effekt har forskjellige kalsiumfosfatformer på krystallisering av laktose? Smart og Smith (1992) fant at det ikke var noen effekt på laktosekrystalliseringen med tilsetning av trikalsiumfosfat, men hvordan påvirker andre kalsiumfosfatformer krystalliseringen?
- Hvordan påvirker forskjellige laktosekrystaller pulverkvaliteten og pulverpartikkelstørrelsen? Det er ønskelig med en nærmere forståelse av krystallens vekstrate, sekundær kimdannelse, krystalldistribusjon, form (tomahawk/ prisme) sin påvirkning på pulverkvalitet.
- Hvordan påvirker trykk laktosekrystalliseringen? Effekten av røring og metning under krystallisering er dokumentert av Ryabova et al. (2013) og McLeod (2007), men hvordan ville en endring i trykk påvirke laktosekrystalliseringen.
- Hvordan påvirker forskjellig NPN laktosekrystalliseringen? Spesielt hadde påvirkningen av urea på laktosekrystalliseringen vært interessant å teste, da Johansen et al. (2002) fant signifikant variasjon med forskjellig sted, årstid og ysting (ost) for innhold av urea i myse.

7 Referanser

- Abdullah, E. C. & Geldart, D. (1999). The use of bulk density measurements as flowability indicators. *Powder Technology*, 102 (2): 151-165. doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(98\)00208-3](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(98)00208-3).
- Agrawal, S. G., Paterson, A., Jones, J. R., McLeod, J. S., Bronlund, J. & Bajpai, H. (2017). Secondary nucleation studies on alpha lactose monohydrate under stirred conditions. *International Dairy Journal*, 66: 61-67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2016.11.004>.
- Bacenetti, J., Bava, L., Schievano, A. & Zucali, M. (2018). Whey protein concentrate (WPC) production: Environmental impact assessment. *Journal of Food Engineering*, 224: 139-147. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.018>.
- Barile, D., Tao, N., Lebrilla, C., Coisson, J.-D., Arlorio, M. & German, B. (2009). Permeate from cheese whey ultrafiltration is a source of milk oligosaccharides. *International Dairy Journal* vol. 19: 524-530. doi: <https://dx.doi.org/10.1016%2Fj.idairyj.2009.03.008>.
- Bylund, G. (2015). *Dairy processing handbook*. Lund: Tetra Pak Processing Systems AB.
- Dongare, M. L., Buchade, P. B. & Shaligram, A. D. (2015). Refractive index based optical Brix measurement technique with equilateral angle prism for sugar and Allied Industries. *Optik*, 126 (20): 2383-2385. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.05.137>.
- Durham, R. & Hourigan, J. (2007). Waste management and co-product recovery in dairy processing. I: Waldron, K. (red.) *Handbook of Waste Management and Co-Product Recovery in Food Processing*, s. 332-387. Cambridge: Woodhead Publishing.
- Eurostat. (2018). *Agriculture, forestry and fishery statistics*. Luxembourg Office of the European union. doi: 10.2785/340432.
- FAO. (2018). *Dairy Market Review*. Rome.
- Gaucheron, F. (2005). The minerals of milk. *Reproduction Nutrition Development.*, 45 (4): 473-483. doi: <https://doi.org/10.1051/rnd:2005030>
- Gernigon, G., Baillon, F., Espitalier, F., Le Floch-Fouéré, C., Schuck, P. & Jeantet, R. (2013). Effects of the addition of various minerals, proteins and salts of organic acids on the principal steps of α -lactose monohydrate crystallisation. *International Dairy Journal*, 30 (2): 88-95. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2012.12.005>.
- Goff, H. D. & Sahagian, M. E. (1996). Freezing of dairy products. I: b. 72 *Food Science and Technology*, s. 299-335.
- Goulart, D. B. & Hartel, R. W. (2017). Lactose crystallization in milk protein concentrate and its effects on rheology. *Journal of Food Engineering*, 212: 97-107. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.05.012>.
- Grønnevik, H., Falstad, M. & Narvhus, J. (2011). Microbiological and chemical properties of Norwegian kefir during storage. *International dairy Journal*, 25 (1): 601-606. doi: <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2011.01.001>.
- Herrington, B. L. (1934). Some Physico-Chemical Properties of Lactose: II. Factors Influencing the Crystalline Habit of Lactose. *Journal of Dairy Science*, 17 (8): 533-542. doi: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(34\)93270-7](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(34)93270-7).
- Hettinga, K. A. (2019). Lactose in the dairy production chain. I: Paques, M. & Lindner, C. (red.) *Lactose*, s. 231-266. Cambridge, Masseshutes: Academic Press.
- Hourigan, J., Lifran, E., Vu, L., Listiohadi, Y. & Sleigh, R. (2013). Lactose: Chemistry, Processing and Utilization. I: *Advances in Dairy Ingredients*, s. 21-41. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Howell, J. M. (1998). *Whey Permeate Fouling of Evaporators*: University of Canterbury.

- Izco, J. M., Tormo, M., Harris, A., Tong, P. S. & Jimenez-Flores, R. (2003). Optimization and Validation of a Rapid Method to Determine Citrate and Inorganic Phosphate in Milk by Capillary Electrophoresis. *Journal of Dairy Science*, 86 (1): 86-95. doi: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(03\)73587-5](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(03)73587-5).
- Johansen, A. G., Vegarud, G. E. & Skeie, S. (2002). Seasonal and regional variation in the composition of whey from Norwegian Cheddar-type and Dutch-type cheeses. *International Dairy Journal*, 12 (7): 621-629. doi: [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(02\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(02)00054-7).
- Kezia, K., Lee, J., Zisu, B., Chen, G. Q., Gras, S. L. & Kentish, S. E. (2017). Solubility of Calcium Phosphate in Concentrated Dairy Effluent Brines. *J Agric Food Chem*, 65 (20): 4027-4034. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b05792>.
- Lifran, E. V., Vu, T. T. L., Durham, R. J., Hourigan, J. A. & Sleight, R. W. (2007). Crystallisation kinetics of lactose in the presence of lactose phosphate. *Powder Technology*, 179 (1): 43-54. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2006.11.010>.
- Loerincz, A., Unger, A., Novak, A., Szabo, K., Csaszar, G., Bukovics, S., Fueleop, A., Balla, C., Friedrich, L., Pasztor Huszar, K., et al. (2012). All-inclusive utilisation of sour whey components in different prototypes based on membrane separation. *Milchwissenschaft* 67 (4): 439-442.
- Macha, I., Boonyang, U., Cazalbou, S., Ben-Nissan, B., Charvillat, C., Oktar, F. & Grossin, D. (2015). Comparative study of Coral Conversion, Part 2: Microstructural evolution of calcium phosphate. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 51: 149-159.
- McLeod, J. (2007). *Nucleation and growth of alpha lactose monohydrate : a thesis presented in partial fulfilment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Process Engineering at Massey University*. Doctorate: Massey University.
- Mitsionis, A. I. & Vaimakis, T. C. (2010). A calorimetric study of the temperature effect on Calcium Phosphate precipitation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 99 (3): 785-789. doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-009-0357-0>.
- Paterson, A. H. J. (2011). Lactose and Oligosaccharides | Lactose: Production, Applications. I: *Encyclopedia of Dairy Sciences*, s. 196-201. Massachusetts, Cambridge Academic Press.
- Paterson, A. H. J. (2017). Lactose processing: From fundamental understanding to industrial application. *International Dairy Journal*, 67: 80-90. doi: <http://10.1016/j.idairyj.2016.07.018>.
- Perrone, Í., Pereira, J., Rodrigues Toledo Renhe, I., D'Almeida Francisquini, J., Stephani, R. & Fernandes De Carvalho, A. (2017). Monitoramento da cristalização da lactose em soro concentrado. *Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes*, 72 (4): 215-226.
- Phattanaphibul, T. & Koomsap, P. (2009). *Improving flowability of PLA powder for rapid prototyping process*: Industrial and Manufacturing Engineering Asian Institute of Technology, Pathumthani Thailand.
- Pisponen, A., Karus, A. & Poikalainen, V. (2017). *Lactose Clustering and Crystallisation - Experimental Investigation of Pure Solution and Ricotta Cheese Whey; Laktoosi klasterdumine ja kristalliseerumine: Puhta laktoosi lahuse ja ricotta juustu vadaku eksperimentaaluurung*: Estonian University of Life Sciences.
- Rice, G., Barber, A., O'Connor, A., Stevens, G. & Kentish, S. (2010). *A theoretical and experimental analysis of calcium speciation and precipitation in dairy ultrafiltration permeate*, b. 20.

- Ryabova, A., Kirsanov, V., Strigko, M., Semipyatniy, V., Bredihin, A., Chervetsov, V. & Galstyan, A. (2013). Lactose Crystallization: Current Issues and Promising Engineering Solutions. *Food and raw materials*1(1): 66-73. doi: 10.12737/1559.
- Sear, R. P. (2014). Quantitative studies of crystal nucleation at constant supersaturation: experimental data and models. *CrystEngComm*, 16 (29): 6506-6522. doi: 10.1039/C4CE00344F.
- Sharma, A., Jana, A. H. & Chavan, R. S. (2012). Functionality of Milk Powders and Milk-Based Powders for End Use Applications—A Review. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11 (5): 518-528. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2012.00199.x>.
- Shi, Y., Hartel, R. W. & Liang, B. (1989). Formation and Growth Phenomena of Lactose Nuclei Under Contact Nucleation Conditions. *Journal of Dairy Science*, 72 (11): 2906-2915. doi: [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(89\)79441-8](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(89)79441-8).
- Smart, J. B. & Smith, J. M. (1992). Effect of Selected Compounds on the Rate of alpha-Lactose Monohydrate Crystallization, Crystal Yield and Quality. *International Dairy Journal*, 2 (1): 41–53. doi: [https://doi.org/10.1016/0958-6946\(92\)90043-L](https://doi.org/10.1016/0958-6946(92)90043-L).
- Smith, S. T., Metzger, L. & Drake, M. A. (2016). Evaluation of whey, milk, and delactosed permeates as salt substitutes. *Journal of Dairy Science*, 99 (11): 8687-8698. doi: <https://doi.org/10.3168/jds.2016-10904>.
- Vik, J. & Kvam, G.-T. (2017). Trading Growth - A Study of the Governance of Norwegian Whey Protein Concentrate Exports. *Proceedings in food system Dynamics*: 145-154. doi: <https://doi.org/10.18461/pfsd.2017.1715>
- Walstra, P. & Jenness, R. (1984). *Dairy chemistry & physics*. New York: John Wiley & Sons.
- Walstra, P., Wouters, J. T. M. & Geurts, T. J. (2006). *Dairy science and Technology*, b. 2. Boca Raton, USA: Taylor & Francis Group, LLC.
- Wong, S. Y. & Hartel, R. W. (2014). Crystallization in Lactose Refining—A Review. *Journal of Food Science*, 79 (3): 257-272. doi: 10.1111/1750-3841.12349.
- Zadow, J. G. (1992). *Whey and Lactose Processing*. Essex, England: Elsevier science publishers LTD.
- Zafar, U., Vivacqua, V., Calvert, G., Ghadiri, M. & Cleaver, J. A. S. (2017). A review of bulk powder caking. *Powder Technology*, 313: 389-401. doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.02.024>.

8 Vedleggfortegnelse

1. Produktdatablad mysepermeatpulver (Tine)
2. Standard for meieri permeatpulver (FAO)
3. Sertifikasjon mineralanalyse. ERM-150
4. Rådata og beregninger

Vedlegg 1

TINE Produktdatablad		
Mysepermeatpulver		
Dato: 21.09.2017	Side 1	Artikkel nr.: 3981, 3983

P1992 Versjon 4

VAREBETEGNELSE

Mysepermeatpulver

INGREDIENSER

Myse fra hvitostproduksjon.

NÆRINGSINNHOLD

100 g vare gir ca.:

energi	1496 kJ	(352 kcal)
fett	0 g	
-hvorav: mettede fettsyrer	0 g	
karbohydrat	85 g	
-hvorav: sukkerarter	85 g	
protein	3 g	
-hvorav: myseprotein	3 g	
natrium	600 mg	
salt	1,5 g	
kalium	1600 mg	
kalsium	600 mg	
fosfor	600 mg	
magnesium	100 mg	

pH:	5,8 – 6,5
TØRRSTOFF:	> 98,5 %
VANNAKTIVITET:	< 0,2 av
VANN: MAX	< 1,5 g
ASKE:	max 7 %
BULKETTHET:	ca 0,70 g/cm ³

PRODUKTBESKRIVELSE

Mysepermeatpulver fremstilles ved spraytørring av mysepermeat etter at myseproteinene er tatt ut fra mysa. Mysa kommer fra ysting av norsk hvitost ved bruk av mikrobiell løpe. Pulveret har en gulhvitt farge og salt-/søt lukt/smak.

ANVENDELSE

Iskrem, supper/sauser, sjokolade, kjøtt- og fiskefarse, desserter, bakeriprodukter, smeltost

ENHETSSTØRRELSE

Artikkelnr. 3981: Mysepermeatpulver 25 kg
Artikkelnr. 3983: Mysepermeatpulver 1000 kg

HOLDBARHET OG OPPBEVARING

Artikkelnr. 3981 - ca. 351 dager
Artikkelnr. 3983 - ca. 351 dager
Optimal temperatur er 0 °C – 20 °C.
Relativ fuktighet < 65%.

EMBALLASJE

Småsekk:
Flerlags papirsekk med PE-barriere mot produkt.
Storsekk:
Veid PP-yttersekk med PE-barriere mot produkt.
4 løftestroppe.
Støvtett.

MERKEPLIKTIGE ALLERGENER

(ref. Rådsforordning (EU) nr 1169/2011, vedlegg II)

Gluten:	Nei
Skalldyr:	Nei
Egg:	Nei
Fisk:	Nei
Peanøtter:	Nei
Soya:	Nei
Melk:	Ja
Nøtter:	Nei
Selleri:	Nei
Sennep:	Nei
Sesam:	Nei
Sulfit:	Nei
Lupin:	Nei
Bløtdyr:	Nei

GMO

Produktet inneholder ikke GMO. Eventuelle spormengder av eller fra GM-materiale er utilsiktet, og under de grenseverdier som er satt for innhold av eller fra EU-godkjente og risikovurderte GMOer (hhv. 0,9 % og 0,5 %). Spor av andre GMOer og rester av genmateriale fra GMOer som koder for antibiotikaresistens skal ikke forekomme.

FORURENSENDE STOFFER

Produktet inneholder ikke forurensende stoffer (tilførte eller prosessfremkalt kjemiske kontaminanter), rester av medisiner eller plantevernmidler eller mikrobiologiske kontaminanter over til enhver tid gjeldende forskriftsgrenser. Kjent innhold av nevnte stoffer ligger på et akseptert lavt nivå, normalt langt under grenseverdier.

TOLLTARIFFNUMMER: 04.04.9000

TINE SA
Lakkegata 23, 0187 Oslo
Pb. 25, 0051 OSLO
Telefon 03080 Telefaks 22 96 72 05
E-post firmapost@tine.no www.tine.no



Sertifisert ledelsessystem etter NS-EN ISO 9001:2015 med HACCP i henhold til Codex Alimentarius inkludert i sertifikatet. Sertifikat nr DK007233 fra Bureau Veritas Certification.

TINE Produktdatablad

Mysepermeatpulver

Dato: 21.09.2017 **Side** 2 | **Artikkel nr.:** 3981, 3983

P1992 Versjon 4

KVALITETSNORM

Ferdigvarekontroll:

Følgende parametre skal kontrolleres og holde spesifikasjonene som angitt nedenfor før produksjonsenheten forlater produksjonsanlegget:

Kjemisk sammensetning:

Parameter	Metode	Antall stikkprøver	Grenseverdier	Avvik
		n ¹⁾		
Tørrstoff	NIR	5	≥ 98,9 %	< 98,9%
Fritt Vann			≤ 1,1 %	> 1,1%
Protein	NIR/Kjeldal (N x 6,38)	5	≤ 3 %	> 3 %
Laktose	Beregnet laktose	5	≥ 85 %	< 85 %
Aske	NIR/Muffelovn	5	≤ 7 %	> 7 %
Brente partikler	MA 1180/ADPI Bulletin 916:2009	5	A	B
Sensorisk	Visuell	5	≥ 4	< 4
Sikteprøve	Alpine Air Jet sieve	5	maks 0,5% >500 µ, 0,1% > 1000 µ	
pH	10% løsning	5	5,8 ≤ pH ≤ 6,5	
Vannaktivitet	aW-måler	5	≤ 0,15	> 0,18

Mikrobiologisk kvalitet:

Parameter	Metode	Antall stikkprøver n ²⁾	Grenseverdier cfu pr gram		Godkjenningstall c
			m	M	
Totalantall	MA 1153 (ISO 4833)	5	<10 000	30 000	2
Enterobacteriaceae sp ¹⁾	MA 658 (ISO 21528-2)	5	<10	50	2
<i>E. Coli</i> ¹⁾	MA 662	5	<10	= m	0
<i>Bacillus Cereus</i>	MA 452 (ISO 7932:2004)	5	<10	50	2
Gjær	ISO 6611	5	<10	50	1
Mugg		5	<10	50	1
Salmonella sp	AFNOR NO QUA-18/3-11/2 PCR(BAX) / ISO 6579:2002 (Bax Q7)	1 à 375g	Negativ i 375 g		0
Sulfitred. bakt/sporer	NMKL 56	1	<10	=m	1

1) Hvis positiv Enterobacteriaceae, analyseres for *E. coli* i henhold til kontrollplan

SERTIFIKATER

Utstedes etter avtale med TINE Ingrediens.

TINE SA
Lakkegata 23, 0187 Oslo
Pb. 25, 0051 OSLO
Telefon 03080 Telefaks 22 96 72 05
E-post firmapost@tine.no www.tine.no



Sertifisert ledelsessystem etter NS-EN ISO 9001:2015 med HACCP i henhold til Codex Alimentarius inkludert i sertifikatet. Sertifikat nr DK007233 fra Bureau Veritas Certification.

Vedlegg 2

CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION



Food and Agriculture
Organization of the
United Nations



World Health
Organization

Viale delle Terme di Caracalla, 00153 Rome, Italy - Tel: (+39) 06 57051 - E-mail: codex@fao.org - www.codexalimentarius.org

STANDARD FOR DAIRY PERMEATE POWDERS

CXS 331-2017
Adopted in 2017.

1. SCOPE

This Standard applies to dairy permeate powders, in conformity with the description in Section 2 of this Standard, intended for further processing and/or as ingredient in other foods.

2. DESCRIPTION

Dairy permeate powders are dried milk products¹ characterized by a high content of lactose:

- a) manufactured from permeates which are obtained by removing, through the use of membrane filtration, and to the extent practical, milk fat and milk protein, but not lactose, from milk, whey² (excluding acid whey), cream³ and/or sweet buttermilk, and/or from similar raw materials, and/or
- b) obtained by other processing techniques involving removal of milk fat and milk protein, but not lactose, from the same raw materials listed under (a) and resulting in an end-product with the same composition as specified in section 3.3.

Whey permeate powder is the dairy permeate powder manufactured from whey permeate. Whey permeate is obtained by removing whey protein, but not lactose, from whey.

Milk permeate powder is the dairy permeate powder manufactured from milk permeate⁴.

3. ESSENTIAL COMPOSITION AND QUALITY FACTORS

3.1 Raw materials

Dairy permeate powders: Milk permeate, whey permeate, cream permeate, sweet buttermilk permeate and/or similar lactose-containing milk products

Whey permeate powder: Whey permeate

Milk permeate powder: Milk permeate

3.2 Permitted ingredients

Seed lactose⁵ in the manufacture of pre-crystallized products.

3.3 Composition

Criteria	Dairy permeate powder	Whey permeate powder	Milk permeate powder
Minimum lactose, anhydrous ^(a) (m/m)	76.0%	76.0%	76.0%
Maximum nitrogen (m/m)	1.1%	1.1%	0.8 %
Maximum milk fat (m/m)	1.5%	1.5%	1.5%
Maximum ash (m/m)	14.0%	12.0%	12.0%
Maximum moisture ^(b) (m/m)	5.0%	5.0%	5.0%

- (a) Although the products may contain both anhydrous lactose and lactose monohydrate, the lactose content is expressed as anhydrous lactose. 100 parts of lactose monohydrate contain 95 parts of anhydrous lactose.

- (b) The moisture content does not include the water of crystallization of the lactose.

In accordance with the provision of section 4.3.3 of the *General Standard for the Use of Dairy Terms* (CXS 206-1999), the dairy permeate powders covered by this standard may be modified in composition to meet the desired end-product composition, for instance, partial demineralization. However, compositional modifications beyond the minima or maxima specified above for lactose, nitrogen, milk fat, ash and moisture are not considered to be in compliance with the Section 4.3.3 of the *General Standard for the Use of Dairy Terms*.

4. FOOD ADDITIVES

- 4.1 The use of food additives is not permitted for dairy permeate powders covered by this standard.

¹ Definition of *milk product*, see *General Standard for the Use of Dairy Terms* (CXS 206-1999)

² Definition of *whey*, see *Standard for Whey Powders* (CXS 289-1995)

³ Definition of *cream*, see the *Standard for Cream and Prepared Creams* (CXS 288-1976)

⁴ Definition of *milk permeate*, see *Standard for Milk Powders and Cream Powder* (CXS 207-1999)

⁵ Definition of *lactose*, see the *Standard for Sugars* (CXS 212-1999)

4.2 Processing aids

The processing aids used in products covered by this standard shall comply with the *Guidelines on Substances used as Processing Aids* (CXG 75-2010).

5. CONTAMINANTS

The products covered by this Standard shall comply with the Maximum Levels for contaminants that are specified for the product in the *General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed* (CXS 193-1995).

The milk used in the manufacture of the raw materials covered by this Standard shall comply with the Maximum Levels for contaminants and toxins specified for milk by the *General Standard for Contaminants and Toxins in Food and Feed* (CXS 193-1995) and with the maximum residue limits for veterinary drug residues and pesticides established for milk by the CAC.

6. HYGIENE

It is recommended that the product covered by the provisions of this standard be prepared and handled in accordance with the appropriate sections of the *General Principles of Food Hygiene* (CXC 1-1969), the *Code of Hygienic Practice for Milk and Milk Products* (CXC 57-2004) and other relevant Codex texts such as Codes of Hygienic Practice and Codes of Practice. The products should comply with any microbiological criteria established in accordance with the *Principles and Guidelines for the Establishment and Application of Microbiological Criteria Related to Foods* (CXG 21-1997).

7. LABELLING

In addition to the provisions of the *General Standard for the Labelling of Prepackaged Foods* (CXS 1- 1985) and the *General Standard for the Use of Dairy Terms* (CXS 206-1999) the following specific provisions apply:

7.1 Name of the food

The name of the food shall be dairy permeate powder. Products complying with the relevant descriptions in Section 2 and compositions in Section 3.3 may be named milk permeate powder and whey permeate powder, respectively.

Where appropriate in the country of sale, the name may be supplemented by the designation "lactose-rich deproteinized ____ powder", the blank being filled with the term dairy, whey or milk, as appropriate to the nature of the product.

7.2 Labelling of non-retail containers

Information required in Section 7 of this Standard and Sections 4.1 to 4.8 of the *General Standard for the Labelling of Prepackaged Foods* (CXS 1-1985), and, if necessary, storage instructions, shall be given either on the container or in accompanying documents, except that the name of the product, lot identification, and the name and address of the manufacturer or packer shall appear on the container. However, lot identification, and the name and address of the manufacturer or packer may be replaced by an identification mark, provided that such a mark is clearly identifiable with the accompanying documents.

8. METHODS OF SAMPLING AND ANALYSIS

For checking the compliance with this standard, the methods of analysis and sampling contained in the *Recommended Methods of Analysis and Sampling* (CXS 234-1999) relevant to the provisions in this standard, shall be used.

Vedlegg 3



JOINT RESEARCH CENTRE
Institute for Reference Materials and Measurements

CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM[®] - BD150

SKIMMED MILK POWDER		
	Mass Fraction	
	Certified value ^{1,2)} [g/kg]	Uncertainty ^{2,3)} [g/kg]
Ca	13.9	0.8
Cl	9.7	2.0
K	17.0	0.7
Mg	1.26	0.10
Na	4.18	0.19
P	11.0	0.6
	Certified value ^{1,2)} [mg/kg]	Uncertainty ^{2,3)} [mg/kg]
Cd	0.0114	0.0029
Cu	1.08	0.06
Fe	4.6	0.5
Hg	0.060	0.007
I	1.73	0.14
Mn	0.289	0.018
Pb	0.019	0.004
Se	0.188	0.014
Zn	44.8	2.0

1) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified value and its uncertainty are traceable to the International System of Units (SI).

2) Certified mass fractions are corrected for the water content of the material (and expressed as dry mass), determined as described in the section "Instructions for use and intended use".

3) The uncertainty is expanded with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 500 mg for Fe and 200 mg for all other elements.

Accepted as an ERM[®], Geel, August 2013

Signed: _____

Prof. Dr. Hendrik Emons
European Commission
Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements
Retieseweg 111
2440 Geel, Belgium



Registration No. 268-RM
ISO Guide 34 for the
production of reference materials

All following pages are an integral part of the certificate.

Page 1 of 4

NOTE

European Reference Material ERM[®]-BD150 was produced and certified under the responsibility of the Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission's Joint Research Centre according to the principles laid down in the technical guidelines of the European Reference Materials[®] co-operation agreement between BAM-IRMM-LGC. Information on these guidelines is available on the internet (<http://www.erm-crm.org>).

DESCRIPTION OF THE MATERIAL

The sample consists of about 20 g of skimmed milk powder in a brown glass bottle with a plastic neck insert and screw cap.

ANALYTICAL METHODS USED FOR CERTIFICATION

Cold-Vapour Atomic Absorption Spectrometry
Electro-thermal Atomic Absorption Spectrometry
Flame Atomic Absorption Spectrometry
Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry
High-pressure Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry
Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry
Ion chromatography
Isotope-Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
Neutron Activation Analysis (radiochemical and k0)
Pyrolysis Atomic Absorption Spectrometry (Mercury)
Inductively Coupled Plasma Sector-Field Mass Spectrometry
Titrimetry

PARTICIPANTS

European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM), Geel, BE

(Accredited to ISO Guide 34 for production of certified reference materials; BELAC No. 268-RM)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; BELAC No. 268-TEST)

Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Kirrawee (AU)

ALS Scandinavia AB, Luleå (SE)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; SWEDAC 1087)

Ceinal, S.A. (Silliker), Área Análisis Físico-Químicos, Barcelona (ES)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; ENAC 257/LE413)

The Food and Environment Research Agency, York (UK)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; UKAS 1642)

Helmholtz Zentrum München - Deutsches Forschungszentrum für Gesundheit und Umwelt GmbH, München (DE)

Institut "Jozef Stefan", Ljubljana, (SI)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; Slovenska Akreditacija LP-090)

Laboratoire national de métrologie et d'Essais, Paris (FR)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; COFRAC 22)

LGC Ltd., Teddington (UK)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; UKAS 0003)

muva kempten, Kempten (DE)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; DAkkS D-PL-14429-01)

SCK-CEN, Mol (BE)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; BELAC 015-TEST)

Umweltbundesamt GmbH, Wien (AT)
(Measurements performed under ISO/IEC 17025 accreditation; Wirtschaftsministerium 92714/499-IV/9/01)

SAFETY INFORMATION

The usual laboratory safety precautions apply.

INSTRUCTIONS FOR USE AND INTENDED USE

This material is intended for quality control and assessment of method performance. As any reference material, it can also be used for control charts or validation studies.

Certified mass fractions are corrected for the water content of the material (dry mass): To determine dry mass, accurately weigh an aliquot of at least 1 g on an analytical balance and dry the sample in an oven at atmospheric pressure, at $102\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, until constant mass is attained. Weighing of the samples for dry mass determination and weighing for the analysis shall be done at the same time to avoid differences due to possible take up of moisture by the material.

Dispose in accordance with good laboratory practice.

STORAGE

The materials shall be stored at $18\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ in the dark. Care shall be taken to avoid change of the moisture content once the units are open.

However, the European Commission cannot be held responsible for changes that happen during storage of the material at the customer's premises, especially of opened samples.

LEGAL NOTICE

Neither the European Commission, its contractors nor any person acting on their behalf:

(a) make any warranty or representation, express or implied, that the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document does not infringe any privately owned intellectual property rights; or

(b) assume any liability with respect to, or for damages resulting from, the use of any information, material, apparatus, method or process disclosed in this document save for loss or damage arising solely and directly from the negligence of the Institute for Reference Materials and Measurements of the European Commission's Joint Research Centre.

NOTE

A detailed technical report is available on www.irmm.jrc.be. A paper copy can be obtained from the Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements on request.

European Commission – Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM)
Retieseweg 111, B - 2440 Geel (Belgium)
Telephone: +32-(0)14-571.722 - Fax: +32-(0)14-590.406

Vedlegg 4

Rådata og omregninger ligger på minnepenn til hovedveileder Anne-Grethe Johansen.



Norges miljø- og biovitenskapelige universitet
Noregs miljø- og biovitenskapelige universitet
Norwegian University of Life Sciences

Postboks 5003
NO-1432 Ås
Norway