

65

F O R E L E S N I N G E R

om

fremstilling og bruk av kasein

av

Kjell Steinsholt

1972

1. INNLEDNING

Kaseinproduksjonen har vært stadig økende i de siste åra, fra omtrent 74000 tonn som årsgjennomsnitt i tidsrommet 1934-38 til 156000 tonn i 1965. Siden siste verdenskrig har det vært en tydelig forskyvning i andel av produksjonen mellom forskjellige land. U.S.A. produserte mest fram til 1950, så ble Argentina det førende produksjonsland med 36000 tonn i 1957. I samme året produserte New Zealand 14000 tonn, men i 1969 var dette landets produksjon hele 70000 tonn. Australia har også økt sin produksjon kraftig i de siste åra. Vår egen produksjon var i 1969 på omtrent 4000 tonn.

Bruken av kasein har også forandret seg sterkt. Tidligere gikk det meste av produksjonen til industri utenom næringsmiddelindustrien for videreforedling til plastikkartikler av mange slag og for bruk i lim, maling, garvemateriale etc. I de siste åra har kasein imidlertid blitt mer og mer benyttet i næringsmiddelindustrien. Ved siden av å ha stor verdi som næringsmiddel, har kaseinet og særlig natriumkaseinat gunstige egenskaper som potente vann- og fettbindingsmiddel i mange matvarer. Det er trolig at behovet for kasein vil øke sterkt i tiden fremover, på grunn av denne utviklingen.

IDF sendte et spørreskjema til medlemsland i 1970 etter opplysninger om bruk av kasein i forskjellige industrier. Næringsmiddelindustrien brukte mellom 5 % (Belgia) og 30 % (Polen). Fordelingen for Nederland synes å være ganske representativ:

Tekstilindustrien	25 %
Plastikkindustrien	25 "
Lim og maling	20 "
Næringsmiddelindustrien	15 "
Papirindustrien	10 "
Gummiindustrien	5 "

Det første produksjonstrinnet ved fremstillingen er en utfelling av kaseinet fra skummet melk. Vi får da forskjellige typer kasein etter hvilke koaguleringsmetode som brukes:

1. Løpekasein etter felling med løpe.

2. Syrekasein etter felling ved kaseinets ~~isojoniske område~~.
 - a. Melkesyrekasein.
 - b. Saltsyrekasein.
 - c. Svovelsyrekasein.
3. Såkalt CO-precipitat ved syrefelling ved høg temperatur (93-98°C).

For en videre innføring i emnet vises til følgende litteratur:

MÜLLER, L.L., 1971. Manufacture and uses of casein and CO-precipitate. Dairy Sci. Abstr., 33(9): 659-674.

SPELLACY, J.R., 1953. Casein, dried and condensed whey. Lithotype Process Co., San Fransisco, Calif., U.S.A.

SUTERMEISTER, E. & BROWN, F.L., 1939. Casein and its industrial applications. 2. utgave. Reinbold Publ. Co., New York, U.S.A.

2. FREMSTILLING OG BRUK AV LØPEKASEIN

Denne kaseintypen blir for det meste brukt som materiale for plastikkindustrien, og etterspørselen har etterhvert avtatt på grunn av at billigere substitutter har overtatt mer og mer av markedet. Imidlertid er dette produktet av en viss betydning for norsk meieribruk da løpekaseinet kan betraktes som et bi-produkt ved produksjonen av Gudbrandsdalsost.

Ved felling av kaseinet med løpe vil en oppnå å produsere et produkt som er uoppløselig i vann. Det er selvsagt nærmest uforståelig at et så verdifullt protein skal brukes i knapper, pyntegjenstander, film o.l.; og i de seinere åra har en også prøvd å overføre løpekasein til syrekasein da det siste lettere kan brukes i næringsmiddelindustrien.

IDF har satt opp disse kravene til løpekasein:

Kvalitet	Ekstra	1. kl.	Standard
Vann maks.	12,0	13,0	13,0
Fett maks.			
% av tørrstoff	1,0	1,25	1,50
Aske min. % av tørrstoff	7,5	7,5	7,0
Farge	A	B	C
Lukt	frisk	frisk	svak dårlig lukt
Variasjon i vanninnhold mellom sekker; maks.	± 1 %	± 1 %	

2.1. Skummet-melkas kvalitet.

Surheten i skummetmelka har svært stor betydning for kaseinets kvalitet. En relativ lav pH, vil bevirke at askeinnholdet avtar, særlig vil innholdet av Ca^{++} bli mindre. Et høyt innhold av kalsium i melka er altså gunstig og dette kan økes, f.eks. ved tilsetning av CaCl_2 , noe som også vil bevirke et fastere koagel og større utbytte.

Et lavt innhold av fett er viktig, da dette vanskelig kan vaskes ut av kaseinet og vil gi oljeaktige flekker i de ferdige plastikkartiklene.

2.2. Koagulasjon.

En frisk og mest mulig fettfattig skummet melk tilsettes løpe ved $35-38^\circ\text{C}$. For lav temperatur vil gi et løst koagel som er vanskelig å handtere, mens en for høy temperatur kan gi et koagel som er vanskelig å vaske. Koagulasjonen blir oftest foretatt i ystekar eller i spesielle runde kar hvor koagelet lettere kan skylles. En mer kontinuerlig fremstillingsmåte er prøvd ved å sette til løpe ved lav temperatur hvor prosessens enzymfase kan foregå. Ved oppvarming vil da koagulasjonsfasen skje ganske spontant. Løpeenzymets virkning vil ikke bli berørt her, da dette blir forelest spesielt.

2.3. Røring og ettervarming.

Etter en passende koagulasjonstid skjæres koagelet til størrelse omtrent som hvetekorn og varmes opp i mysa under røring som må være kraftig nok til å hindre klumping; men ikke så kraftig at en får en ytterligere findeling av koagelet. Ettervarmingstiden er vanligvis 30-50 minutter og slutt-temperaturen omkring 65°C . Oppvarmingen til ca. 50°C må foregå langsomt, mens resten foregår raskt. Røringen stoppes og koagelet får bunnfelle i 10-15 minutter før avtapp av myse.

Ved ettervarmingen vil vi oppnå å få mest mulig myse ut av ostekorna. Koagelet blir også lettere å behandle da det mister tendensen til å klumpe seg ved ca. 60°C . Videre vil koagelet bli pasteurisert og løpeenzymet destruert ved den relative høye temperaturen. Høyere ettervarmingstemperatur enn 65°C vil kunne utfelle albumin, noe som er uheldig for kvaliteten av produktet.

2.4. Avtapping av myse.

Mysa kan tappes av direkte fra koagulasjonskaret eller tanken. Vanligvis går den da over en finmasket sil hvor mindre kaseinpartikler blir samlet opp. Dette er heldig for kvaliteten av mysosten, hvis mysa skal brukes til en slik produksjon. Under alle omstendigheter gir dette et høyere kaseinutbytte. Hvis kaseinet skal over i spesielle skyllekar, kan hele massen bli pumpet over en vibrator-sil for fjerning av mysa.

2.5. Vasking.

Det er helt nødvendig at kaseinet blir vasket godt; da vannoppløselige forbindelser, særlig laktose, vil kunne ødelegge kvaliteten av produktet. Vaskingen utføres i tre trinn. Så snart mysa er tappet av, fylles karet med kaldt vann (25-30°C). Dette hindrer koagelet i å klumpe seg. En bør bruke en vannmengde som svarer til litt mer enn halvparten av mysemengden. Etter røring og avtapp av det kalde vannet tilsettes omtrent samme mengde vann på 65°C eller høyere. Dette tappes av etter røring og kaldt vann blir tilsatt igjen. For at kaseinet skal beskyttes mot bakterier tilsetter en ofte små mengder formaldehyd til det siste vaskevannet (1 ml pr. 100 l vann). Etterat kaseinet er avkjølt, blir det siste vaskevannet tappet av.

2.6. Pressing av koagelet.

Koagelet blir vanligvis presset for at mest mulig av vannet skal bli fjernet. Dette er vesentlig for at kaseinet ikke skal bli ødelagt før tørringen. Proteolytiske mikroorganismer vil ha et gunstig pH-område og kan raskt forårsake en omfattende proteolyse. Pressingen vil dessuten redusere den nødvendige tørretiden. Et par timers presstid er tilstrekkelig til å ta bort alt fritt vann.

Hvis kaseinfabrikken selv produserer kaseinet eller hvis dette lages ikke for langt fra fabrikken, vil det fri vannet kunne fjernes i kontinuerlige sentrifuger.

2.7. Tørring.

Etter pressingen må kaseinet tørres så raskt som mulig og for at tørringen skal bli effektiv, må det pressede kaseinet males opp. Tørringen blir vanligvis utført i tunneltørker, som det er mange forskjellige slag av. Det er viktig at en under tørringen passer på at:

1. temperaturen ikke kommer over 55-60°C,
2. et stort luftvolum sirkuleres gjennom tørka,
3. fuktigheten i tørka holdes innen visse grenser,
4. og at kaseinet fjernes fra tørka så snart det er tilstrekkelig tørt.

En høy temperatur vil kunne medføre missfarging og et lite luftvolum vil forlenge tørketida unødvendig med samme resultat som en høy tørketemperatur. Tørketida er ofte så lang som mellom 5 og 6 timer og vanninnholdet i det ferdige produktet bør være omtrent 10 % (<12 %).

2.8. Pakking og lagring.

Det tørre kaseinet pakkes vanligvis i mest mulig vandamtette papirsekker og må lagres tørt. Kaseinet trekker lett til seg fuktighet og vil da kunne bli svært hardt. Mugg har særlig lett for å utvikle seg i et fuktig kasein. Muggsporene tilføres ved luftinfeksjon og består som oftest av de vanlige typene som Mucor, Aspergillus og Penicillium. Alle disse kan hydrolysere kasein.

Den verste ødeleggeren av lagret kasein er imidlertid klesmøll, *Tineola biselliella* og *Tinea pellionella*.

Biller av forskjellig typer (f.eks. *Tenebrioides mauritanicus*, *Cathasters advena*, *Tribolium confusum*, *Dermestis lardarius* og *D-vulpinus*) kan også forekomme i lagret kasein; men er ikke på langt nær så vanlig som møll.

2.9. Plastikkproduksjon av kasein.

Som nevnt er løpekasein best egnet for fremstilling av plastikk. Etterhvert som erstatningsstoffer (ofte produsert av olje) har blitt tatt i bruk, har prisen på kasein til dette formålet blitt dårligere og dårligere. Da størstedelen av vårt kasein likevel går til plastikkproduksjon vil en her i korte trekk gjennomgå prinsippene for denne utnyttelsen av et melkeprodukt.

Løpekasein blir omdannet til plastikk etter den såkalte tørre prosessen.

Kaseinet blir først pulverisert til mellom 40 og 100 mesh. Deretter blir det tilsatt vann slik at vanninnholdet ligger mellom 30 og 45 % og blandet i apparater utformet omtrent som blandere for brøddeig.

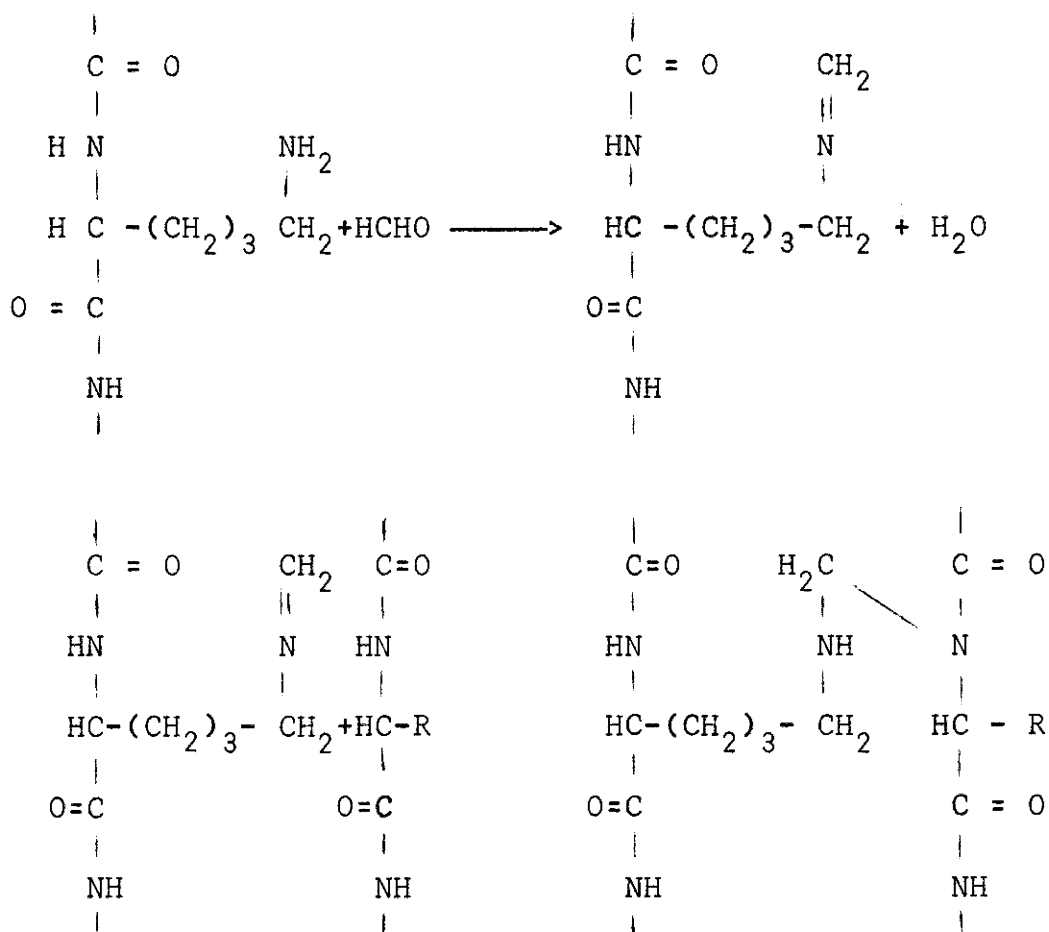
Hvis produktet skal farges, tilsettes fargestoff til vannet før dette helles opp i blanderen.

Hvis en skal ha et ugjennomsiktig produkt, tilsettes et hvitt pigment som f.eks. titan dioksyd tørt til kaseinet. Tilsettes mer av slike pigment får en et hvitt produkt. Metallisk utseende på produktet kan en få ved å tilsette bronse-pulver. Etter en omhyggelig blanding blir massen overført til maskiner som bearbeider denne ytterligere. Så blir massen oppvarmet under trykk og presset gjennom dyser slik at det dannes runde stenger av varm plastisert masse. Som oftest lages knapper o.l. fra disse stavene; og disse kuttet da i en lengde av omtrent 1 m. Etter kuttingen kan stavene også presses til plater.

Herdingen av den bløte plastikkmassen er det viktigste trinnet i produksjonen, og det er også det mest kostbare. Stavene eller platene legges i formaldehyd-bad med en konsentrasjon på 4-5 %, temperatur ca. 15-20°C og pH mellom 4,0-7,0. I dette badet blir plastikken liggende i fra 1 uke til 6 måneder alt etter tykkelsen på materialet. Stavene eller platene blir plassert i stativ for at de skal beholde formen sin og for at det skal være god sirkulasjon av formaldehydopløsningen. Det forstås lett at et herderom er en utrivelig arbeidsplass.

Tilsetningen av formaldehyd til kaseinet gjør materialet hardere, og mer resistent mot svelling og enzymvirkninger.

NITSCHMANN & HADORN (2) studerte hvor mye formaldehyd som var bundet til kasein og fant at dette var meget nær det som en kunne vente hvis formaldehyd reagerte med ϵ -aminogruppen i lysin og dannet metylenbro over peptidbindinger:



Seinere arbeid har imidlertid indikert at det kanskje heller er ende-amido-grupper i glutamin og asparagin som reagerer med metylengruppen ved ϵ -aminogruppen i lysinet da disse gruppene er mer reaktiv enn peptid-gruppene. Forøvrig kan formaldehyd reagere med de fleste fri grupper i proteinmolekylet med muligheter for ringdannelser o.l. (FRENCH & EDSALL (1)).

Materialet i herdebadet bør sjekkes med jevne mellomrom med hensyn til hvor langt herdingen har gått. Ved å la et stykke kokes i et par minutter kan en lett observere at stykket ikke er homogent hvis herdningen er utilfredsstillende. Bruddflaten av et stykke kan også undersøkes i mikroskop med polarisert lys.

Etter at materialet er herdet ferdig, skal det tørres, og dette tar også svært lang tid fordi overskudd av vann og formaldehyd skal fjernes uten at materialet får indre spenninger.

De stengene eller platene en får ved den metodikken som er beskrevet, kan kuttet opp og bearbeides til meget pene knapper og ornamenter. Imidlertid kreves det mye handarbeid, og materialet sliter sterkt på den redskapen som anvendes. Ved å tilsette 2 % vannoppløselig aluminiumsalt til den bløte plastiske kaseinmassen, får en et materiale som kan støpes i former. Herdetiden blir da vesentlig forkortet, og prosessen kan lettere automatiseres. Denne metoden har fått størst betydning ved fremstilling av knapper.

Litteratur:

1. FRENCH, D. & EDSALL, J.T., 1945. The reactions of formaldehyde with amino acids and protein. I. Advances in Protein Chemistry, II. Academic Press Inc., New York, N.Y.
2. NITSCHMANN, Hs & HADORN, H., 1943. Die Umsetzung des Caseins mit Formaldehyd. III. Quantitative Verfolgung der Formaldehydbinding mit gassförmigen Formaldehyd. Helv. Chim. Act. 26 I, 1075-1084.

3. SYREKASEIN

Generelt for fremstillingsmetodikken er at kaseinet felles ved sitt isoelektriske område. De syrene som brukes er: melkesyre, saltsyre eller svovelsyre.

Ved valg av syre må en ta flere forhold i betraktning. Bruk av selvsyrning har den fordel at metoden høres "naturlig" ut, og særlig for bruk i næringsmiddelindustrien kan dette ha betydning. Det høres unektelig røft ut å si at kaseinet er felt etter tilsetning av saltsyre eller enda verre, svovelsyre.

Valg av syre er også et spørsmål om produksjonskapasitet og utstyr. For selvsyrning kreves større tankkapasitet enn ved bruk av rene syrer. Dernest er det et spørsmål om prisen på syra, og svovelsyre stiller da gunstig i konkurransen. Videre er det også spørsmål om spesifikk virkning på det ferdige produktet. Her vil svovelsyra gi et noe høyere kalsiuminnhold enn de andre syrene.

Den største forskjellen mellom syrekasein og løpekasein ligger i askeinnholdet. IDF har satt følgende maksimumskrav for syrekasein:

Kvalitet	Ekstra	1. klasse	Standard
Vann %	12	12	13
Melkefett % av tørrstoff	2,25	2,5	3,0
Aske % av tørrstoff	2,5	2,7	3,3
0,1 N NaOH pr. gram tørrstoff	0,33	0,88	1,32
Sediment/10 g	ADMI B (15,0 mg)	ADMI C (22,5 mg)	

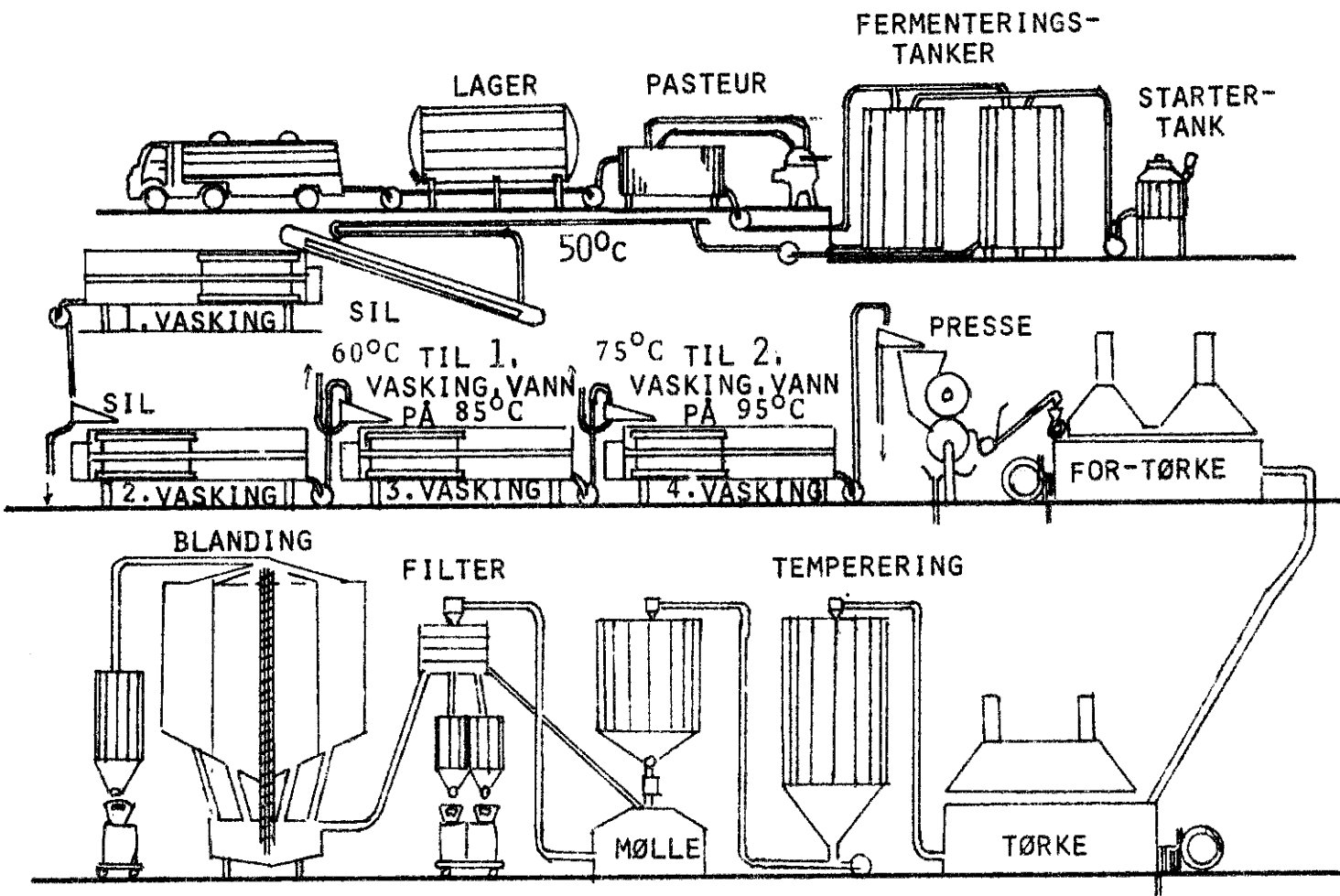
Det stilles altså ikke så strenge krav til fettinnholdet for syrekasein som for løpekasein.

På grunn av det lavere innholdet av kalsium, vil syrekaseinet være lettere oppløselig og gi mindre viskositet i oppløsningene enn løpekasein. Det har derfor et langt større bruksområde bl.a. til næringsmiddelindustrien (som natriumkaseinat) i maling, i lim, som papirbelegg og til fremstilling av syntetiske fibre.

3.1. Melkesyrekasein.

Figur (3.1.1.) viser en fremgangsmåte for fremstilling av melkesyrekasein fra skummet melk tilsatt syrekultur. Syrningstemperaturen ved vanlig *St.lactis* kultur vil være 30-35°, i enkelte tilfeller brukes *St.termophilus* og høyere temperatur. Umiddelbart etter at melka har koagulert, varmes den opp til ca. 50°C under omrøring. Dette gir normalt bedre utfelling og klarere myse enn hvis vi venter til det er dannet et fast koagel. Jo lavere temperatur en feller ved, desto lettere vil koagelet være å vaske; men desto mer svinn vil vi få fordi det vil dannes flere småpartikler.

En av de store fordelene ved et arrangement som skissert av KING (1), er at syrningen kan foregå i meget store tanker, og videre kan prosessene foregå kontinuerlig. For at surhetsgraden ikke skal bli for høy, har det vært brukt automatisk tilsetning av alkali for pH-justering. Koagelet pumpes gjennom en ledning hvor det også slippes inn steam til temperaturen i



FIGUR (3.1.1.). FREMSTILLING AV MELKESYREKASEIN

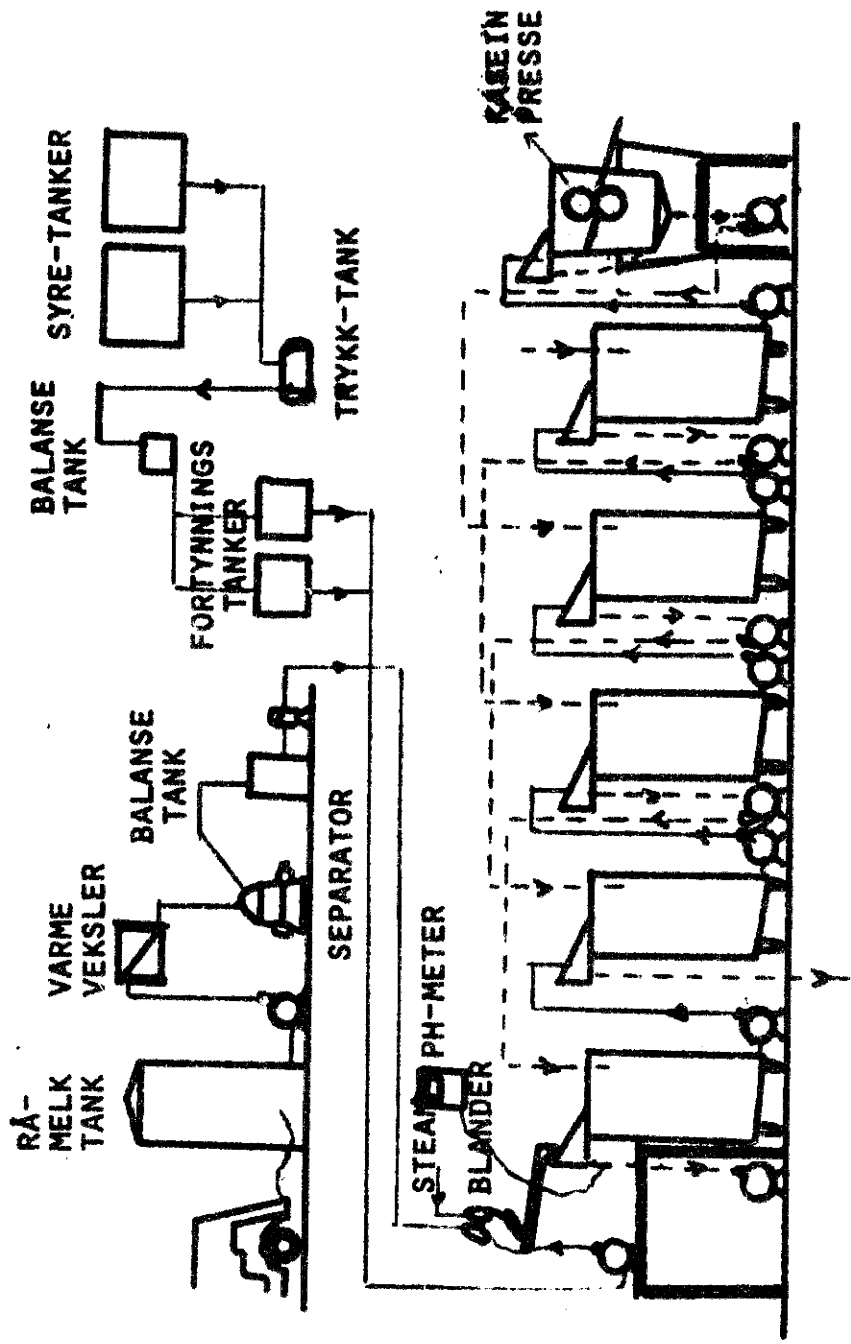
koagelet og mysa er ca. 50°C . Massen kjøres så over en vibrasjonssil hvor mysa fjernes før koagelet går over i første vaskekum. Etter den skisserte prosessen vaskes koagelet 4 ganger med stadig økende temperatur i vaskevannet, og vaskevannet fra de to midterste vaskekummene brukes om igjen, noe som både reduserer svinn og forbruket av vann og kostnader for oppvarming av vannet. Den stadig økende temperaturen under vaskingen vil virke gunstig for en best mulig vasking av koagelet med følgende lavt askeinnhold. Den høye temperaturen i siste vaskevannet medfører også at kaseinet blir pasteurisert, noe som er av vesentlig betydning hvis produktet skal brukes i næringsmiddelindustrien. Vaskevannet bør være tilsatt syre til pH 4,6 for å hindre at kaseinet blir redispergert eller blir bløtere i konsistensen.

Den videre prosessgang med pressing, tørring, pulverisering o.s.v. er som for løpekaseinet. Hvis produktet skal brukes til fôr eller til næringsmidler må en ha en magnet som trekker ut eventuelle metallbiter som kan ha kommet inn i produktet gjennom prosessen.

3.2. Mineralsyrekasein.

Denne kaseintypen kan produseres kontinuerlig. Figuren (3.2.1.) viser en prosesslinje som kan brukes både for saltsyre og svovelsyre-kasein. Saltsyra fortynnes 1:5 til 1:8 og svovelsyra omtrent 1:10 før den pumpes inn i melka. Mer konsentrerte syreoppløsninger vil lett gelatinere kaseinet og svakere oppløsninger vil fortynne melka sterkt samtidig som det vil kreves større tankplass til syra jo mindre konsentrert den er. Koaguleringstemperaturen er noe høyere for svovelkasein (50°C) enn for saltsyrekasein ($43-45^{\circ}\text{C}$).

I de tidligere batchvise prosessene ble koagelet rørt en relativ lang tid i mysa under tilsetning av syre til et syreinnhold på ca. 0,45 % beregnet melkesyre. Det første vaskevannet ble også tilsatt syre til samme surheten. Det hevdes også at det bør tilsettes syre til det 1. vaskevannet i den kontinuerlige fremstillingsmåten og da helst svovelsyre fordi kaseinet er tyngst oppløselig i denne. De videre trinnene i fremstillingsprosessen er de samme som for melkesyrekasein.



FREMSTILLING AV SYREKASEIN

De typene av syrekasein som en har skissert produksjonsmetodene for i det foregående, blir ofte betegnet som "presset koagel". Det kjennetegnes ved et lavt askeinnhold som i hovedsaken er oppnådd ved lav koaguleringsstemperatur og vasking i vann av stigende temperatur. Denne kaseintypen gir liten viskositet i oppløsning. For enkelte anvendelser (eg. til lim) kan det være behov for en større viskositet enn det en vanligvis får i et syrekasein. Dette oppnår en ved et relativt høyt askeinnhold som en får ved høyere koaguleringsstemperatur og høy temperatur i l. vaskevann (eller oppvarming i mysa). Det vil da ikke være så lett å få vasket ut askebestanddelene seinere. Denne kaseintypen blir betegnet som "kokt kasein".

3.3. Bruk av syrekasein.

3.3.1. Lim.

Det er indikasjoner på at håndverkere i oldtidens Egypt, Hellas, Rom og Kina kjente til bruk av kaseinlim, noe også middelalderens beste håndverkere trolig hadde kjennskap til. Industrimessig produksjon av kasein-lim oppsto tidlig på 1800-tallet i Sveits og Tyskland.

Produksjonen av kasein-lim nådde toppen i begynnelsen av 1. verdenskrig da produktet ble benyttet i militærfly som da hovedsakelig ble fremstilt av tre. Seinere har produktet blitt brukt til limte trematerialer; men har etterhvert blitt erstattet av lim produsert av soyabønner eller seinere av syntetiske produkter.

Et lim vil være et stoff som er bløtt eller plastisk nok til å bli strøket ut over en overflate, men som forandrer seg til et stoff med høy kohesjon og adhesjon til de overflatene som skal limes sammen. Vi sier at et lim er vannfast hvis dets styrke er mindre påvirket av fuktighet enn de materialene som bindes sammen slik at limingen vil holde selv ved stor fuktighet.

Forskjellige limtyper kan klassifiseres etter den måten som limet forandres fra en kolloidal oppløsning til en gel på:

1. Lim som danner gel ved avkjøling. Disse typene svelles først i kaldt vann og smelter ved oppvarming. Ved avkjøling dannes en gel som øker i kohesjonsstyrke ved tørring.

2. Lim som danner gel ved oppvarming. Albumin-lim er representant for denne typen. Limet smøres på kaldt, og limflatene oppvarmes helst under press.
3. Lim som danner gel ved kjemiske reaksjoner. Vannfast kaseinlim hører til denne klassen. Dette består av natriumkaseinat-oppløsning som tilsettes kalsiumhydroksyd. Det dannes da kalsiumkaseinat. Det kan også tilsettes bestanddeler som frigir formaldehyd og på den måten øker limets sammenbindingsevne.
4. Lim som danner gel ved fordampning av oppløsningsmiddel. Ikke vannfast kasein-lim tilhører denne gruppen. Ellers finnes en rekke limtyper på nitrocellulose-basis med organiske oppløsningsmidler innenfor denne gruppen.
5. Lim som fordeles i tørr tilstand mellom de flatene som skal limes, flatene presses sammen og limet virker under oppvarming eller ved kjemiske reaksjoner. Kasein-lim kan også brukes som en type i denne klassen.

Kasein-lim omsettes vanligvis i to modifikasjoner, enten som et pulver ferdig til bruk med alle ingredienser inkorporert, eller kasein som først skal svulle i vann før øvrige ingredienser tilsettes.

Den første typen har den fordel at det er enkelt å bruke, den andre typen krever avmåling av flere ingredienser som alle gir fordeler for limets styrke; men som vanskelig kan oppbevares i blanding uten at uheldige reaksjoner kan inntre.

Et godt lim kan en få ved å blande f.eks. 100 g kasein, 300 g vann og 8 g NaOH eller 100 g kasein, 600 g vann og 4 g NaOH. NH_4OH kan erstatte NaOH. Mengden av hydroksyd i forhold til kaseinmengden har stor betydning for viskositeten.

Dette er et lim hvor ingrediensene må oppbevares hver for seg fordi NaOH er svært hygroskopisk og vil ødelegge limet selv i tørr blanding. Hydroksydet settes da også til kaseinet etter at dette har svellet en tid i vannet. Tilsvarende lim kan prepareres som et pulver; men da tilsettes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og et natriumsalt av en syre som gir tungtløselige forbindelser med Ca^{++} . Derved får vi NaOH i det ferdige limet. Følgende oppskrift kan brukes:

100 g kasein, 0,2 gram ekv. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og 0,2 gram-ekv. X (f.eks. X = Natriumoksalat).

Disse limtypene er ikke vannfaste fordi geldannelsen til en viss grad er reversibel. Bindingsstyrken avtar sterkt hvis det eventuelle trestykket som er limt kommer i vann. Svelling i treet kan da være nok til at stykket går opp i limingen.

Et vannfast lim kan ha denne oppskriften:

100 g kasein, 250 g vann, 11 g NaOH og 20 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Kaseinet slemmes først i vannet og NaOH tilsettes. Like før bruk tilsettes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ og limet må da brukes innen en ordinær arbeidsdag. Her vil Na-kaseinat gå over i Ca-kaseinat som er lite løselig i vann og gir en irreversibel geldannelse. For å forlenge brukstiden kan NaOH erstattes med Natriumsilikat. Koppertilsetning har vist seg å øke vannfastheten. Disse limtypene har en meget stor styrke (min. 1000 'sq inch etter Australiske normer), og kan nyttes i limte paneler og parketter, i store buekonstruksjoner av tre og i artikler som tennisracquets, og f.eks. til å feste kork til metall for flaskekapsler. BROWN & BRAUSE (2) har gitt en meget omfattende oversikt over fremstilling og bruk av kaseinlim.

3.3.2. Bruk av kasein i papirindustrien.

Det er kaseinets bindingsevne som også benyttes i papirindustrien ved fremstilling av belagt papir, glanspapir eller kunstpapir. Slike papirtyper nyttes for litografiske arbeider og for magasiner og reklameplakater hvor det er viktig å få frem alle detaljer i en illustrasjon. Kaseinet har her en dobbeltvirkning i det det først skal binde seg til papiret og dernest være bærer for fargestoff. Kaseinet har en stor fordel fremfor andre stoff (e.g. stivelse) og det er at papiret lett kan gjøres vanntett.

Kaseinet løses først i vann, tilsatt nødvendig mengde alkali (Natriumhydroksyd, boraks, ammoniumhydroksyd, natriumkarbonat, etc.) under oppvarming til ca. 60°C og røring i omtrent en times tid. Når denne oppløsningen er fullstendig tilsettes det materialet som skal gi papiret dets farge. Det er ofte mineralsalter og oksyder som brukes til dette formålet.

For at dekklaget skal bli vanntett tilsettes små mengder formaldehyd. Tilsetningsmengden må være så liten at virkningen først blir merkbar etter at dekkmaterialet er tilsatt og papiret har tørket en tid. Ved for store mengder vil virkningen bli for rask og kaseinet vil tape noe av sin limvirkning før det er strøket på papiret.

Selve påstrykningen foregår ved spesielle maskiner, og viskositeten av kaseinoppløsning har da selvsagt den største betydning for resultatet.

SUTERMEISTER (3) har gitt en omfattende oversikt over anvendelsen av kasein i papirindustrien.

3.3.3. Kasein i maling.

Maling må ha tre egenskaper: den må for det første feste til underlaget, den må for det andre inneholde et fargestoff som gir en homogen flate og den må for det tredje tørre eller herdne slik at den beskytter underlaget. Alt dette prøver en å oppnå ved å bruke en bærer, og det er mange slike i bruk. Disse er da væsker, emulsjoner eller kolloide oppløsninger med tilstrekkelig viskositet til å bli hengende på loddrette flater. Fargestoffet må kunne gå over i fast form uten att fasene separeres, uten at fargestoffet klumper seg og på en slik måte at den festes til underlaget.

Kasein-maling lages i konkurranse med oljemaling og i det siste også med plastmalinger. Fordelene ved kasein-maling sammenliknet med oljemaling er bl.a.:

1. Grunning er unødvendig og malingen dekker bedre.
2. Malingen tørker raskere og gir ikke fra seg ubehagelig lukt.
3. Overflaten blir matt.
4. Kan brukes på materiale som ikke er helt tørt (f.eks. fuktig murpuss).
5. Den er fargestabil.
6. En kan bruke billigere fargestoff, og fortynningsmiddelet er billig.

På den andre siden har oljemalingen fordeler, kanskje mest fordi den er ugjennomtrengelig for fuktighet og hindrer effektivt muggvekst (jordslag).

Kaseinmaling omsettes enten som pulver eller som pasta, og oppskriftene for disse to typene må være vesensforskjellige.

Pulveret skal løses lett i vann og det må derfor ha en høy pH-verdi. Dermed har kaseinet lett for å hydrolysere og Ca^{++} som må være tilstede i malingen for å gjøre den uoppløselig etter tørringen, vil reagere hurtig. Dette nedsetter den tiden en kan bruke den ferdige malingen til.

I pastaform må kasein-malingen være stabil i vanndig oppløsning i lengre tid. Malingen må derfor ha en moderat pH-verdi, og innholdet av Ca^{++} må være svært lavt. En slik maling blir derfor ikke så ugjennomtrengelig for vann som maling laget av pulver. Det er ikke uvanlig at det settes litt tørrende oljer til kaseinmaling i pasta form. Da kasein lett angripes av mikroorganismer, er det vanlig å tilsette konserveringsmidler som sinksulfat, natriumfluorid, klorinerte fenoler, salicylsyre o.l. Det tilsettes også antiskum-midler f.eks. oktanol eller dietylphthalat.

3.3.4. Kasein i lærindustrien.

Kasein brukes som en binder for pigmenter o.a. stoff som gir lærvarene den rette finish og også gjør varene mer motstandsdyktige mot vann.

Kaseinet blir oppløst i alkali (ammoniumhydroksyd eller boraks er mest brukt). Viskositeten kan varieres etter behov ved å variere tilsetningsmengden av alkali eller temperaturen ved oppløsningen, i det den øker med tilsetningsmengde og avtar med oppløsningstemperaturen. For spesielle lærtyper brukes en sur oppløsning av kasein (koking ved pH ca. 2,2).

I lær til hatter som må være svært motstandsdyktig mot vanndamp, brukes kasein oppløst i ammoniumhydroksyd og 3 % formaldehyd. Enda mer effektivt vil kaseinet virke hvis læret bestrykes med oppløsningen og henges i formaldehyd-damp. Ofte blandes kaseinet med gelatin.

De fleste lærvarer blir strukket, og bøyd under bruk. Den siste "finishen" bør derfor være ganske plastisk. Kaseinet vil f.eks. i hansker danne en hard hinne og det tilsettes derfor ofte glyserol eller olje. Kasein er også en utmerket

binder av voks. For en finish til en bløt lærvare kan f.eks. følgende blanding være brukbar:

Kasein	20 %
Shellakk	20 "
Voks dispergert i såpeopløsning	40 "
Sulfonert Castor olje	10 "
Stabilisator (Irish Mors)	10 "

For hardere finish brukes mer kasein og mindre voks og olje, og dessuten tilsetning av gelatin og albumin.

Til disse binderne settes da det fargestoffet som en ønsker å bruke og dessuten ofte et bakteriedrepende stoff.

3.3.5. Syntetiske fibre fra kasein.

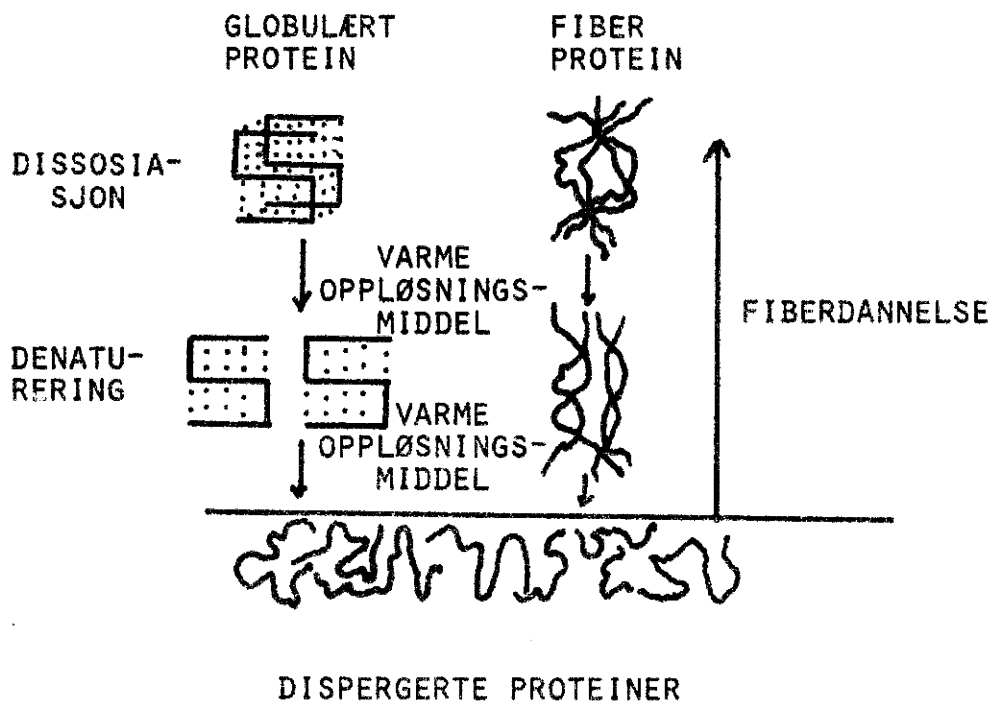
De fleste proteiner er typiske lineære polymere systemer eller de kan overføres til slike systemer ved relativt enkle kjemiske eller fysiske forandringer. Fig. (3.3.5.1.) illustrerer hvordan proteinmolekyler som kan foreligge i mer eller mindre foldet tilstand kan overføres til fiber-protein.

Koagulering av proteiner involverer to trinn, nemlig en denatureringsprosess fulgt av en aggregering. Ved dispergering i et passende dispergeringsmiddel vil proteinet få fiber-dannende tendenser som ved en videre ordning ad mekanisk vei vil gi typisk β -keratin-mønstre som normalt finnes i f.eks. ull.

En slik fiberdannelse fra proteiner som kasein eller soya-protein har vært brukt til å lage tøy, og i seinere tid har metoden blitt brukt til å fremstille syntetisk kjøtt (spunnet kjøtt).

Den mest praktiske metoden for fremstilling har vist seg å være en etteraping av silkeormens teknikk. Denne danner fibertråden fra et viskøst vann-oppløselig protein som koagulerer på grunn av den mekaniske påkjenningen under utviklingen. Silkeormene presser oppløsningen gjennom en rekke kanaler, den seinere tørking og strekking av materialet vil medføre en linjeutforming av materialet.

Proteinene som skal brukes til fiberproduksjonen blir vanligvis oppløst i alkali. Kasein har spesielle gunstige egenskaper fordi det løses i relativt mild alkali slik at det er liten fare for hydrolyse.



FIGUR (3.3.5.1.). DISSOSIERING AV PROTEINER OG FIBERDANNELSE

Ved valg av oppløsningsmiddel for et protein er det derfor viktig at proteinene løses i et ikke for alkalisk miljø og at proteinene blir strukket ut.

Det er både teoretisk og eksperimentelt påvist at proteinene helst vil gå tilbake til sin foldede opprinnelige form. Dette hindres ved tilsetning av adsorberende stoff, av en trekkende kraft og av kjemiske tilsetninger som reduserer tendensen til reaksjon mellom forskjellige deler av proteinmolekylet. Utstrekking av molekylene kan følges ved viskositetsmålinger, og det er vist at stoff som har evnen til å ødelegge hydrogenbindinger, som urea, guanidin-salter, enkelte vaskemidler, formamid, natrium-salisylat o.s.v. også vil strekke ut molekylene for enkelte proteiner. Andre proteiner krever tilsetninger som har effekt på sulfid-bindinger eller også på eter-, thio- og ester-bindinger eller peptid-bindinger.

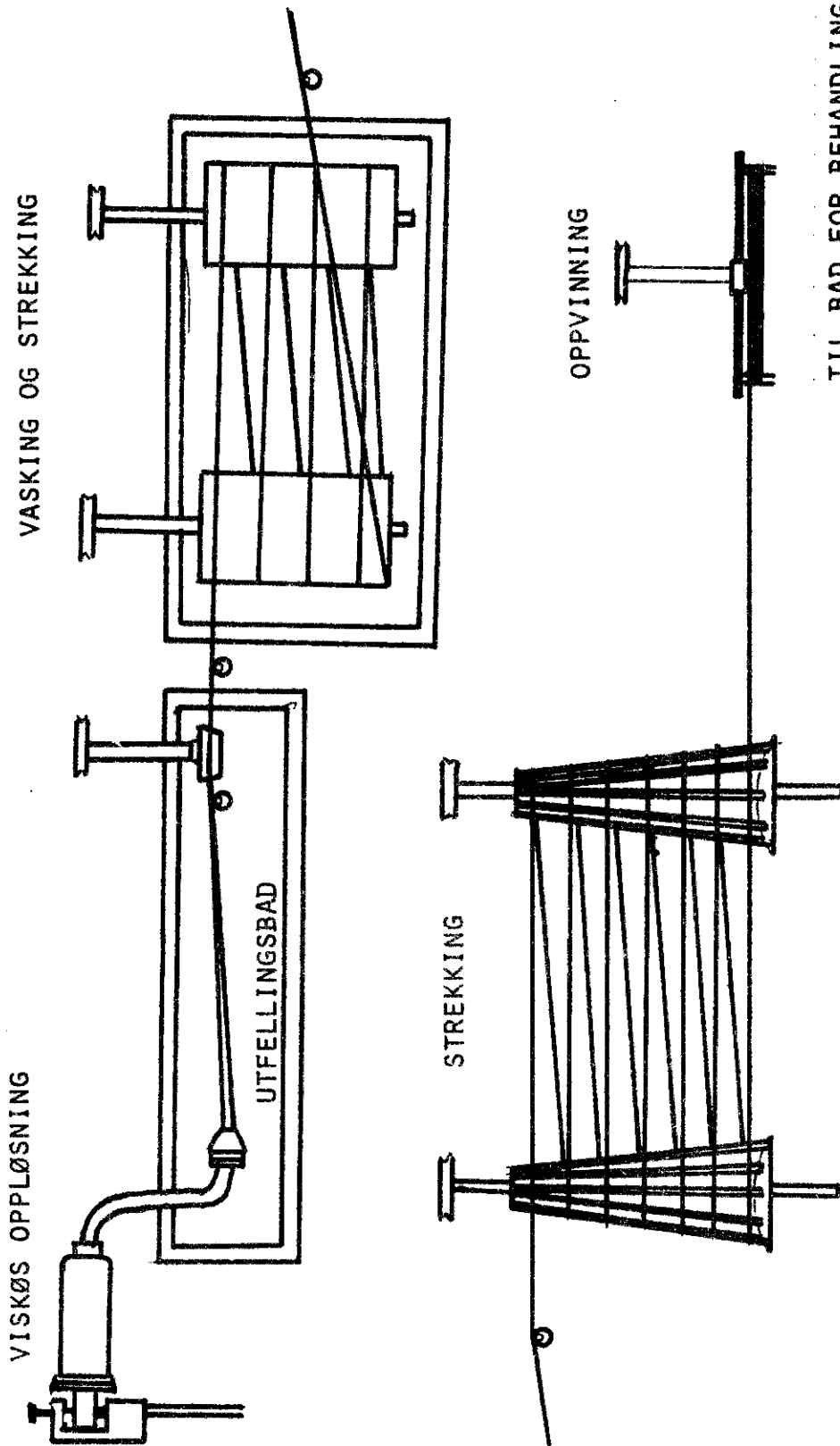
En prosess for spinning av proteinfibre er vist i figur (3.3.5.2.).

Oppløst protein trykkes gjennom trange åpninger som forårsaker dannelse av paralelle trådformede molekyler. Så føres tråden inn i et bad som favoriserer reaksjoner mellom molekylene. Hvis det er nyttet alkali eller vaskemidler for å bryte sekundære bindinger, må tilsetningsstoffene fjernes. Dette gjøres f.eks. med en oppløsning av aceton i 60-70 % vann med tilsetning av salter. Saltet vil fjerne vaskemiddel eller alkali som er bundet med jonebindinger til proteinet.

Etter at vaskemiddelet er fjernet, strekkes fibrene i varmt vann for å oppnå en viss krystall-orientering. For at tråden skal bli mer motstandsdyktig mot vann, behandles den med formaldehyd, metallsalter, etc.

3.3.6. Kasein i såpe.

Vi husker fra historien at Cleopatra badet i eselmelk, noesom tydeligvis ga uhyre gunstige utslag. Kommersielt har Cleopatras navn blitt utnyttet helt opp til våre dager ved salg av melkesåper. Kasein er en viktig ingrediens i slike produkter. Det er sannsynlig at kaseinet ikke gjør noen nytte selv om det er hevdet at den reduserer såpenes alkalinitet og at den er gunstig for huden. Av samme grunn blir kasein brukt i enkelte masasjekremer og parfhymer.



FIGUR (3.3.5.2.). SPINNING AV PROTEINFIBRE

3.3.7. Kasein i insektmidler.

Sprøytemidler inneholder som oftest en bærer for at middelet skal feste seg til overflaten av frukt, blader etc. som sprøytes og hindre for rask avvasking. En ideell bærer skal gi en tynn film på overflaten ved å øke adhesjonen til middelet, den må ikke reagere med giftstoffet hverken ved å redusere dets virkning eller ved å danne forbindelser som ødelegger produktenes overflate, og det må ikke være dyrt. Prinsippielt er det 3 klasser bærere: såper, syntetiske overflateaktive stoff og vannoppløselig eller kolloidale oppløsninger av protein.

Kasein tilsatt Ca(OH)_2 har fått stor anvendelse som bærer og gir en overflatefilm som også er svært motstandsdyktig mot avvasking. Forøvrig har også skummetmelk med tilsetning av Ca(OH)_2 gitt et godt resultat.

Litteratur:

1. KING, D.W., 1970.
N.Z. Jl. Dairy Sci. Technol. 5.
2. BROWN, F.L. & BRAUSE, D., 1939. Casein Glues.
SUTERMEISTER, E. & BROWN, F.L.: Casein and its industrial applications. 2 utgave. Reinhold Publ. Co., New York, 233-292.
3. SUTERMEISTER, E., 1939. Casein in Paper Making.
Fra ovennevnte bok, 293-353.

4. CO-PRECIPITAT

Ved å foreta bunnfelling av melkeprotein ved høy temperatur, vil en stor del av myseproteinene bli felt sammen med kaseinet. De bunnfelte proteinene kalles da CO-precipitat. På denne måten får en et større utbytte og proteinet vil ha en noe høyere næringsverdi enn reint kasein.

Skummet-melk varmes opp til $90-97^\circ\text{C}$ og det tilsettes syre til isojonisk område. For å øke utbyttet ytterligere tilsettes CaCl_2 (1,25 g pr. l). Utnyttelsen av CO-precipitat er ennå i sin begynnelse og selve prosessene er også stadig under ut-

vikling. Produktet er utnyttet i kjeks, i sjokoladeindustrien, til barnemat og til smeltost.

Serumet etter felling av CO-precipitat kan sannsynligvis brukes til mineralvann, eller liknende produkter.

5. NATRIUMKASEINAT

Dette produktet binder vann og fett meget godt, og er derfor anvendbart i en rekke produkter med høyt vann- eller fettinnhold, som desserter, pølser, o.s.v.

Produktet fremstilles vanligvis av syrekasein ved tilsetning av alkali (NaOH eller Na_2CO_3) til pH ca. 6,7. Den vandige oppløsningen blir så tørret.

Logaritmen til viskositeten i en vandig oppløsning av natriumkaseinat er proporsjonal med konsentrasjonen, og dette forårsaker at det bare er mulig å pumpe oppløsninger med relativt lavt tørrstoffinnhold. Det er derfor meget vanskelig å tørke oppløsninger med høyere tørrstoffinnhold enn ca. 20 % noe som gjør tørreprosessen kostbar og gir et svært lett sluttprodukt som krever mye emballasje.

Vi har forsøkt å fremstille natriumkaseinat av løpekasein med tilsetning av fosfater (STRAND (3), BYRE (1)), NaOH, Na_2CO_3 og citrat (STEINSHOLT (2)). Det var uråd å oppnå et produkt med gode solvatiseringsegenskaper ved pH = 8,0 når vi brukte NaOH eller Na_2CO_3 . Dette kunne oppnås med citrat; men det skulle relativt store mengder til. Fosfater ga best resultat; men viskositeten i oppløsningen var svært høy. Dessuten er fosfater ikke tillatt i tilberedte kjøttvarer, noe som selvsagt vil redusere markedet vesentlig for kaseinat laget ved tilsetning av fosfater.

6. VIKTIGE KVALITETSFAKTORER FOR KASEIN

6.1. Bindingsstyrke.

De viktigste bruksområdene for kasein er ennå industrier som utnytter kaseinets evne til å klebe seg til overflaten og binde partikler oppslemmet i kaseinatet. Denne bindingsevnen er derfor av den aller største betydning for brukerne.

Det er ikke utviklet noen generell metodikk for en kvantitativ bestemmelse av kaseinets bindingsstyrke. De enkelte industrier har utviklet sine spesielle måter å prøve kaseinet på. F.eks. nyttes det for papirindustrien spesielle limband som limes til en overflate behandlet etter strengt spesifiserte forskrifter med hensyn til kaseininnhold, innhold av dispergert materiale etc. Limbandet blir så trukket av, og en undersøker hvor mye av overflaten som følger med limbandet. Testing av kaseinets styrke for liming av tre kan utføres ved å lime to standardiserte treklosser sammen med et lim hvor bare kaseintypen varierer. Etter limingen måles så den kraften som skal til for å trekke klossene fra hverandre i limingen, eller om limingen er sterkere enn selve treet.

Faktorer som har virkning på kaseinets styrke, er for det første innholdet av kasein. Høyt innhold av aske, fett, vann og melkesukker vil redusere innholdet av kasein og gi et kasein med lavere bindingsevne. Det er også indikasjoner på at et høyt askeinnhold og fettinnhold har en spesiell svekkende virkning ved siden av den generelle virkningen ved at kaseininnholdet blir lavere.

Bruker en så høye temperaturer ved bunnfelling og tørring at det blir en denaturering av kaseinet, vil bindingsevnen avta. Dette vil også være tilfelle hvis kaseinet har blitt delvis hydrolysert før tørring. Ved siden av dette, er det ukjente faktorer som virker på bindingsevnen. SPELLACY hevder at kaseinprøver fra samme melk produsert på identisk måte vil divergere forbausende mye i bindingsevne.

6.2. Oppløslighet.

Det er viktig at kaseinet er lett oppløselig fordi uoppløste partikler som regel ikke vil være til nytte og for de fleste formål vil kunne gi et produkt som er hasardiøst å bruke.

De fleste bruksoppløsninger av kasein er alkaliske, og det har vært vanlig praksis å gradere kaseinets oppløslighet i hvor mange % borax (regnet av kaseintørrstoff) som er nødvendig for at kaseinet kan løses fullstendig.

En metode er å varme opp 75 cc vann i en kolbe til 50-55°C og tilsette 5 g 30 mesh kasein. Etter 5 minutter tilsettes så f.eks. 12 % borax (av kaseintørrstoffet). Kolben rystes hvert 5. minutt i en halv time.

På samme måte lages andre oppslemminger med stigende mengde borax, og en noterer den minste mengden som er nødvendig for fullstendig oppløsning av kaseinet. Kasein av god kvalitet er oppløselig i 12-14 % borax.

Noen av de faktorene som kan virke inn på oppløsligheten av kasein:

1. Hydrolyse gir lettere oppløslighet.
2. Høyere askeinnhold gir tyngre oppløslighet.
3. Høyere surhet gir lettere oppløslighet.
4. Høyere fuktighet gir vanligvis lettere oppløslighet.
5. Høy tørketemperatur vil gi dårlig oppløslighet.
6. Svært forskjellig pulverstørrelse gir dårlig oppløslighet.
7. Lagring av kasein gjennom lengre tid minsker oppløsligheten.

6.3. Viskositet.

Vanligvis blir kaseinet brukt i alkaliske oppløsninger og viskositeten i disse bruksoppløsningene er en meget viktig karakteristikk.

Vi vil gjerne ha kasein som gir liten viskositet i bruksoppløsningene hvis vi trenger stor bindingsstyrke. I slike tilfelle er det gunstig med et kasein som gir liten viskositet fordi vi da kan bruke lite vann til fortykning og enda få en oppløsning som er lett å arbeide med. Til bruk hvor den adhesive styrken ikke er så viktig, vil det være gunstig at kase-

inet gir en høy viskositet slik at en kan fortynne bruksoppløsningen sterkt.

Viskositeten i bruksoppløsninger kan bestemmes ved rotasjonsviskosimeter.

Det har vist seg at forskjell i askeinnholdet i vesentlig grad bestemmer forskjell i viskositet. Derfor vil også svovelsyre-kasein vanligvis gi høyere viskositet i bruksoppløsningene enn øvrige kaseintyper. En produksjonsteknikk (flere skyllinger, økende temperatur i skyllevannet, o.s.v.) som forårsaker et lavere askeinnhold vil også gi et produkt med lavere viskositet.

6.4. Skumdannelse.

For all industriell bruk av kasein vil en skumdannelse være uheldig, og for enkelte anvendelsesområder vil det være katastrofalt. Papir som blir behandlet med et kasein som har lett for å skumme vil få en mengde små hull i overflaten som gjør at papiret ikke vil bli vannavstøtende, skum i lim vil gjøre de limte flatene svakere, o.s.v.

Det er trolig mange faktorer som kan være årsaken til skumdannelse i kaseinoppløsninger. Ved undersøkelser over fremstilling av natriumkaseinat av løpekasein ved tilsetting av Na_2CO_3 , har vi observert en meget sterk utvikling av CO_2 med dannelse av et kraftig og stabilt skum (STEINSHOLT ()). En må derfor passe på at en ved tillaging av bruksoppløsninger må bruke alkalier som gir lite skum. Fosfater er svært uheldige, mens natriumhydroksyd, borax og ammoniumhydroksyd er gunstige.

Generelt kan en si at en reduksjon av askeinnholdet vil medføre mindre tendens til skumdannelse; men forholdet mellom de forskjellige saltene (saltbalansen) vil også ha virkning. Fettinnholdet i kaseinet vil påvirke tendensen til skumming i det en under ellers like forhold vil få større tendens til skumming jo lavere fettinnholdet er.

Det finnes mange måter å måle skummeevnen til en oppløsning på; men alle har sine svakheter.

En brukbar metode går ut på å sende luftbobler ved konstant hastighet gjennom oppløsningen i et høyt rør og måle skumhøyden når skumdannelsen og skumbrytingen er like.

6.4. Farge.

Det er meget viktig at løpekasein som skal brukes i plastikk-industrien er så hvitt som det er praktisk mulig å få det til. For øvrige kaseintyper er selve fargen ikke så viktig; men brente partikler, rustflekker, etc. må ikke forekomme da dette vil redusere produktets bruksverdi. Det er derfor vanlig praksis å tillegge fargen en ikke ubetydelig vekt ved bedømmelse av salgsverdien av kasein.

Faktorer som har betydning for fargen, er de samme som har effekt ved ikke-enzymatiske bruningsreaksjoner. Vesentlig er her innholdet av melkesukker, fri syrer, hydrolyse av kasein før tørring, tørringstemperatur og tid og lagerbetingelsene.

Fargen i tørret kasein kan blekes ved tilsetning av f.eks. hypokloritter, perborater eller hydrogenperoksyd og følgende tørring på ny.

Litteratur:

1. BYRE, O., 1963. Rapport fra innledende forsøk med fremstilling av løselig melkeproteinpulver. Upublisert.
2. STEINSHOLT, K., 1969. Fremstilling av natriumkaseinat på basis av løpekasein. Særtrykk av Meieriposten nr. 13, 1-15.
3. STRAND, A.H., 1959. Rapport fra forsøkene med fremstilling av løselig melkeproteinpulver. Upublisert.