

Siv Skeie MMS 30-

NORGES LANDBRUKSHØGSKOLE
INSTITUTT FOR MEIERI OG NÆRINGSMIDDELFAG

FREMSTILLING AV KASEIN,
KASEINATER OG KOPRESIPITAT
VED

A. H. S T R A N D

DELKOMPENDIUM TIL KURSET MIT 3

ÅS-NLH, 1987

NORGES LANDBRUKSHØGSKOLE
INSTITUTT FOR MEIERI OG NÆRINGSMIDDELFAG

FREMSTILLING AV KASEIN,
KASEINATER OG KOPRESIPITAT
VED

A. H. S T R A N D

DELKOMPENDIUM TIL KURSET MIT 3

INNHold:

1.	Terminologi	side	1
2.	Produksjon og omsetning		2
3.	Fremstilling		3
3.1.	Løpekasein		4
3.1.1.	Utstyr		4
3.1.2.	Råvaren		5
3.1.3.	Løpning og skjæring		5
3.1.4.	Vasking og drenering		6
3.1.5.	Pressing av råkasein		7
3.1.6.	Tørring		8
3.1.7.	IDF's kvalitetskriterier		9
3.2.	Syrekasein		10
3.2.1.	Biologisk syrning		10
3.2.2.	Kjemisk syrning		11
3.3.	Kopresipitat		15
3.4.	Kaseinater		17
4.	Funksjonelle egenskaper		19
5.	Industrielle anvendelser		21
6.	Produktspesifikasjoner for norsk næringsm.kasein		23

1. Terminologi.

Etter fremstillingsmetoden kan det skilles mellom tre typer av ~~k~~ommersielt kasein:

1 a) Felling av kaseinet med et proteolytisk enzym, vanligvis løpe, såkalt løpekasein (Rennet casein).

2 b) Felling ved senkning av pH til 4.3 til 4.6 ved kjemisk eller biologisk syrning, såkalt syrekasein (Acid casein).

3 c) Felling med kalsiumklorid, med eller uten syretilsetning og varming til 90 til 95°C, såkalt kopresipitat. Ved denne metoden felles også serumproteinene sammen med kaseinene.

d) Kasinater og proteinater er salter av respektive, som fremstilles ved løsning i alkalie med påfølgende spraytørring.

Tyskland har følgende definisjoner på kasein og kaseinater:

a) Kasein er det vaskete og tørrete proteinet av melk fremstilt av skummet melk ved felling med syre eller løpe og produktet skal være uløselig når det røres i fem ganger eget volum av kaldt vann. Kasein skal minst ha 88% protein i tørrstoffet.

b) Kaseinat er melkeprotein fremstilt av skummetmelk på en slik måte at det fremtrer i vannløselig form. Løseligheten er 95% eller mer i 20 ganger eget volum av destillert vann. Kaseinater skal minst inneholde 85% protein i tørrstoffet.

Sammensetningen av løpe- syrekasein, kaseinat og kopresipitat er vist i tabell 1.1. (Etter HØLLAND, 1985. Meieriposten, 74 (5) 126.)

Tabell 1.1.

Produkt	%	Tørrstoff	Protein	Laktose	Fett	Aske
Løpekasein		90.0	80.0	0.3	1.0	8.5
Syrekasein		90.0	84.5	0.3	1.5	2.7
Kaseinat		95.5	88.0	0.4	1.5	4.8
Kopresipitat		96.0	83.0	1.0	1.5	(4.5)

Kopresipitater fremstilles med varierende kalsiuminnhold og dermed askeinnhold.

2. Produksjon og omsetning.

Ifølge SOUTHWARD, 1986, var den midlere produksjon av kasein i verden ca 225 000 tonn per år i perioden 1977 til 1983. De største produsenter (og eksportører) var New Zealand med en årsproduksjon på 60.000 tonn, Frankrike med 31 000 tonn og Polen med 29 000 tonn. Produksjonen av kasein i Sovjetsamveldet er anslått til mellom 25 000 og 30 000 tonn per år. Årsproduksjonen av kasein for årene 1984, 1985 og 1986 for endel land er vist i tabell 2.1.

Tabell 2.1. Kaseinproduksjonen i ulike land, i 1000 tonn.

	1984	1985	1986 ¹⁾
FRANKRIKE	45	49	44
VEST-TYSKLAND	20	20	20
IRLAND	22	31	29
ENGLAND	4	4	5
NEDERLAND	18	20	20
POLEN	42	33	30
AUSTRALIA	13	8	8
NEW ZEALAND	63	64	75
DANMARK	9,4	14,6	18,4
NORGE	1,4	1,4	1,4
TOTAL	234,8	245	250,8

¹⁾ Foreløpige tall

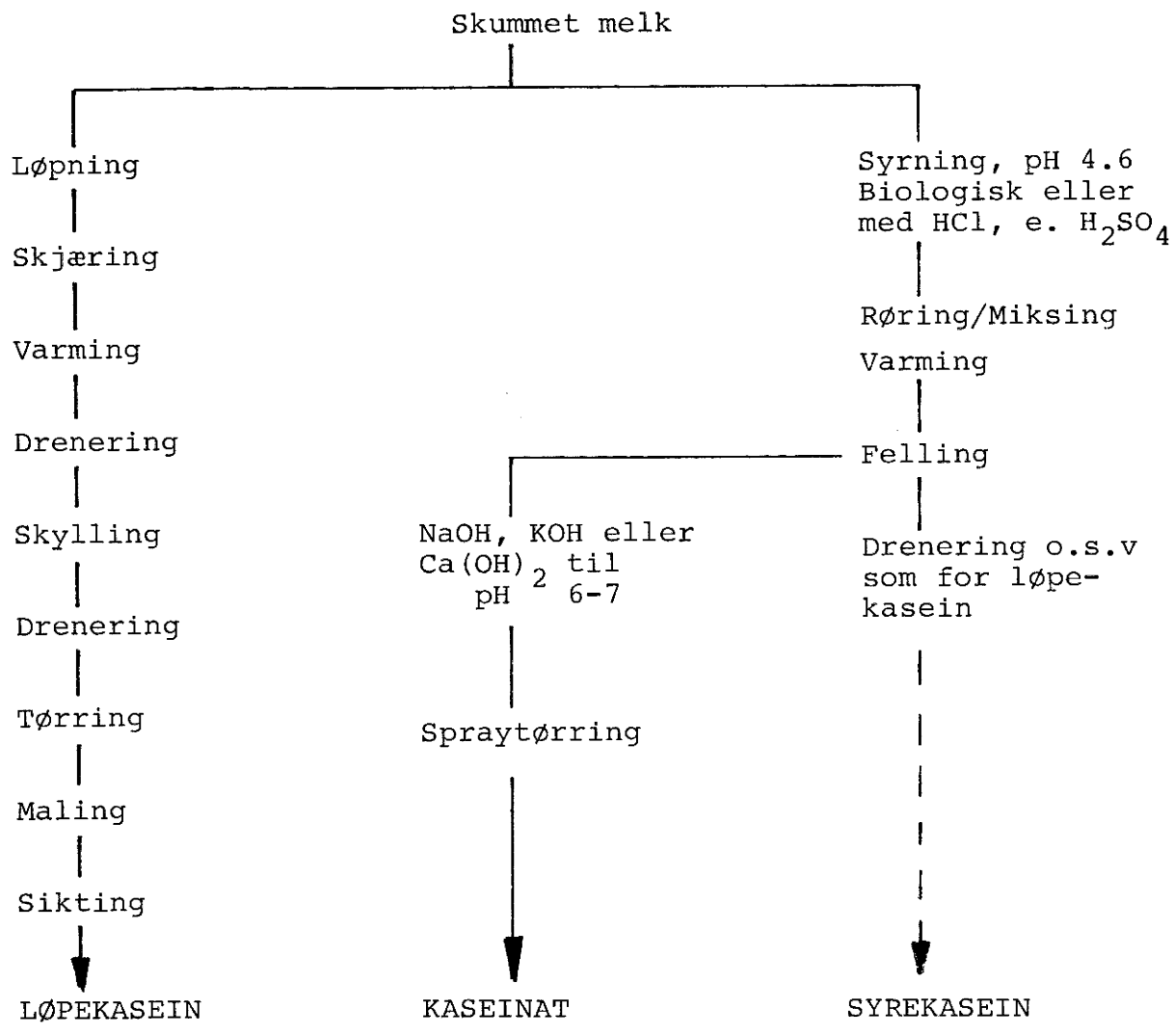
(Fra årsberetningen for Meierienes ostefabrikk, 1986)

De største importlandene av kasein er USA, som avtar ca halvparten av verdensproduksjonen, dernest Japan og Vest-Tyskland. Vel 1 000 tonn av den norske produksjonen eksporteres til USA. Den amerikanske importen av kasein økte sterkt på begynnelsen av åtti-tallet, men synes nå å ha stabilisert seg på ca 100 000 tonn per år.

Løpekasein utgjør omlag 20% av den samlede kaseinproduksjon.

3. Fremstilling.

De viktigste trinnene i fremstillingsprosessen for kasein og kaseinater er vist i figur 3.1.



Figur 3.1. Fremstilling av kasein og kaseinat vist skjematisk.

Fremstillingen av løpekasein og syrekasein ved biologisk syring er typiske batsj-prosesser (på grunn av tidsfaktoren for løpning og syring).

Moderne fremstilling av mineralsyrekasein og kopresipitat foregår utelukkende som kontinuerlige prosesser. Flytediagrammet for fremstillingen av syrekasein blir derfor noe forskjellig alt etter som det er biologisk eller kjemisk syring som er anvendt i prosessen.

Bare løpekasein fremstilles kommersielt i Norge.

3.1. Løpekasein.

Produksjonen av løpekasein i Norge henger nøye sammen med brunostproduksjonen, nærmere bestemt FG 33 og G 35. Myse har vært hovedproduktet. For å kunne lage en god brunost er en avhengig av å ha søt myse, og dette får en ved fremstilling av løpekasein.

Spredningen av kaseinfremstillingen på de mange brunostanleggene som tilfellet er, skaper praktiske og kvalitetsmessige problemer for denne produksjonen, idet råkaseinet ikke kan ferdigforedles på de respektive produksjonsanleggene, men sendes til sentralt tørkeri (Tretten) for tørring, maling og sikting. I norsk kaseinproduksjon får en derfor kjølelagring og transport av råkaseinet som lite ønskelige mellomtrinn inn i produksjonskjeden for løpekasein.

3.1.1. Utstyr.

På grunn av små produksjonsenheter kan det vanskelig investeres i det mest hensiktsmessige produksjonsutstyret på brunostmeieriene. Utstyret her begrenser seg vanligvis til ystekar eller tanker for løpning og varming samt vibrasjonssil for drenering av myse/vaskevann.

Tradisjonelt ble kaseinet ystet i såkalte kaseinkar, små ovale ystekar med volum tilpasset én fylling av mysepannen, mens det idag nyttes store moderne ystekar og separate tanker eller kar for skylling av kaseinmassen.

Vibrasjonssil av den typen som nyttes for drenering av massen er vist i figur 3.1.1. Bildet viser fyllingen av kaseinet i transportemballasjen, store perforerte plastsekker som transporteres nedkjølt i containere til Tretten. Utstyret på Meierienes Ostefabrikk er stort sett det samme som nyttes ved tørring av syrekasein og omtales senere.



Figur 3.1.1. Vibrasjonssil. Fylling av kasein i transportemballasje. (Alvdal Meieri)

3.1.2. Råvaren.

Til fremstilling av løpekasein nyttet skummet melk av god kvalitet, d.v.s. lavt bakterieinnhold og lavt fettinnhold. (Jfr. kvalitetskravene til ferdigvare). Syrlig melk får en viss avkalking og gir for lavt innhold av kalsium i kaseinet (som skal være høyt i løpekasein). Proteolyse av kaseinet og innhold av fett svekker styrken og utseendet på kasein-plastik og er også uønsket i næringsmiddelsammenheng.

3.1.3. Løpning og skjæring.

Denne foregår på tradisjonell måte ved at det tilsettes så mye løpe eller tilsvarende enzym ved 35°C at løpningstiden blir ca 30 minutter. Noe kalsiumklorid kan tilsettes, men er ikke anbefalt.

Gelet skjæres relativt fint (som hvetekorn) og karet varmes opp til 65°C med en temperaturhevning på 1° pr. minutt. Det er viktig å innstille røringen slik at en unngår ostestøv og klumpdannelse.

Oppvarmingen har to formål:

- oppw.*
- a) Pasteurisering av løpeensymet slik at senere proteolyse unngås.
 - b) Øke syneresen, d.v.s. få mest mulig myse ut av kaseinkornene og dermed redusere vanninnholdet og sukkerinnholdet.

Ettervarmingstemperaturen må imidlertid ikke være så høy at en risikerer utfelling av serumproteiner.

3.1.4. Vasking og drenering.

Myse tappes av etter sedimentering av kaseinmassen eller ved hjelp av vibrasjonssil. I siste tilfelle overføres kaseinmassen til egne vaskekar eller tanker. Skyllingen av massen har to formål:

- skylling av masse*
- a) Redusere laktoseinnholdet i kaseinets vann.
 - b) Avkjøling av massen.

Vasking i tre vann på tilsammen 2x ystemelkmengdens volum er tilstrekkelig. Vannet må selvsagt ha en førsteklases bakterio-
logisk kvalitet og heller ikke inneholde jern eller kobber-
ioner som kan virke uheldig på kaseinets kvalitet.

HAGENES, 1985, fant at hver skylling burde vare i minst 20 minutter for å oppnå likevekt i sukkerinnholdet i "kaseinvannet" og skyllevannet.

I praksis nyttes noe varierende temperatur på skyllevannene. Av hensyn til lavest mulig vanninnhold i kaseinkornene bør temperaturen være relativt høy, mens hensynet til god avkjøling av produktet tilsier kaldt vann. Det ville være teoretisk riktig å starte med relativt varmt skyllevann når sukkerinnholdet i kaseinkornene er størst og nytte kaldt siste skyllevann når laktoseinnholdet er lavt. Ved senkning av temperaturen sveller kaseinkornene noe og opptar væske igjen slik at vanninnholdet øker.

Forsøk med skylling av løpekasein ble utført av FRØMYR & BRANDSÆTER, 1952. Varmt første skyllevann ga klart bedre skylling enn bare kalde skyllevann.

I norsk kaseinproduksjon hvor råkaseinet blir fylt direkte i transportemballasjen har en problemer med å få vanninnholdet i kaseinet så lavt som ønskelig. Væskeavgivelse under transport og lagring er vanlig.

Tørrstoffinnholdet i råkaseinet ved ankomst til Tretten er i middel ca 34%, men kan være så lavt som 20% i enkelte forsendelser.

Til fjerning av den løse fuktigheten i råkaseinet nytter de store utenlandske kaseinfabrikkene utstyr som dekanterseentrifuger, dreneringsbelter og kontinuerlige presser av forskjellige typer. For små anlegg vil investeringer i slikt utstyr neppe være økonomisk forsvarlig.

3.1.5. Pressing av råkasein.

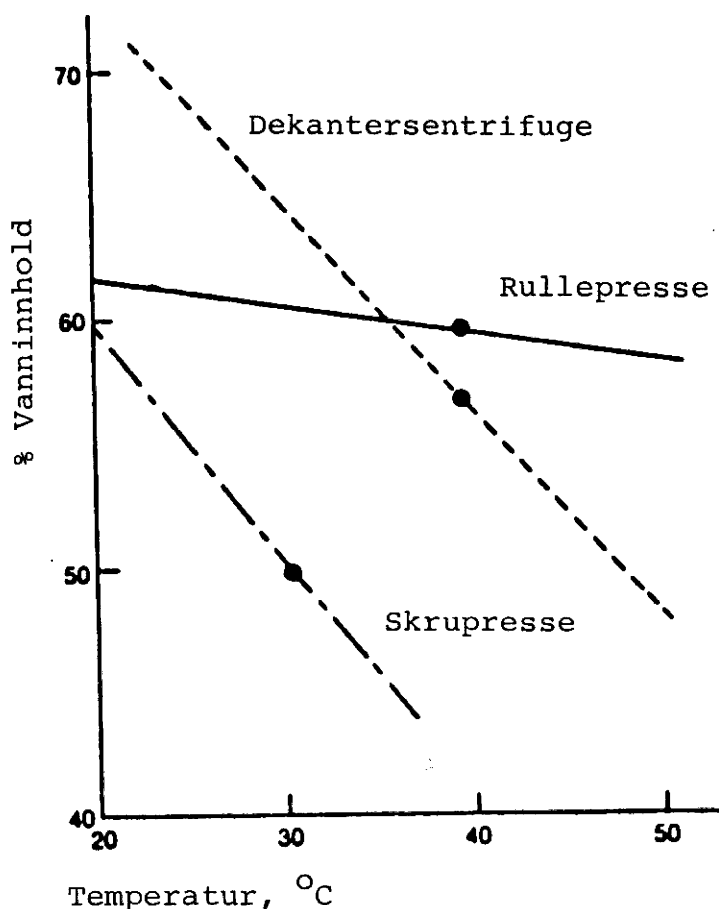
Pressing av kaseinet på enkle presser har vært forsøkt for å øke tørrstoffinnholdet i produktet, noe som også har transportøkonomisk betydning.

Presses massen til en blokk, må denne rives opp før tørring. (Dette må i alle tilfeller gjøres på Tretten da en viss sammenklebing av granulatet alltid skjer under transporten). Et vesentlig større problem er at det ved relativt lave pressetrykk skjer en strukturendring i kaseinet kalt plastifisering, noe som gjør produktet glassaktig transparent. Dette produktet er vanskelig å rive opp og langt vanskeligere å tørre enn det opprinnelige granulatet. ESPIE et al, 1984 har undersøkt hvordan forskjellige faktorer virker inn på tørringen av kaseinet. Dersom dette var plastifisert ble bare 72.4% av vanninnholdet fjernet etter 40 minutters tørring, mens 90.4% ble fjernet på samme tid i ikke plastifisert kasein.

Partikkelstørrelsen har ellers stor betydning for en effektiv tørring.

Ifølge MUNRO et al, 1983, skjer slik plastifisering lett når temperaturen i massen overstiger 30°C. Trykket massen utsettes for har også selvsagt avgjørende betydning. Forholdet er illustrert i figur 3.1.5.1.

HAGENES, 1985, fant at pressing av varm masse uansett lavt pressetrykk ga plastifisering av massen, men kunne unngås dersom blokken umiddelbart etter pressing ble malt opp og massen avkjølt. Tørrstoffinnholdet økte med 15% ved pressingen. Problemet med løs fuktighet i råkaseinet har ennå neppe funnet sin endelige løsning.



Figur 3.1.5.1. Pressing av råkasein med forskjellig utstyr (MUNRO et al, 1983) Punktene angir temperaturer for plastifisering av kaseinet.

3.1.6. Tørring.

Ved ankomsten til Meierienes ostefabrikk kontrolleres råkaseinet med hensyn på utseende, tørrstoffinnhold, totalinnhold og antall koliforme bakterier samt antibiotika.

Massen blir først revet opp til opprinnelig granulater, vasket i vann og kjørt gjennom dekantersentrifuge før den går inn på en fluid bed tørke der den fortørres til ca 60% tørrstoff. Herfra går massen til hovedtørken der tørrstoffinnholdet heves til 90%. Lufttemperaturen i kasintørkene bør ikke overstige 55°C.

Massen males så i en mølle og siktes i to sorteringer, én med kornstørrelse 180 til 630 µm og én med kornstørrelse under 180 µm. Førstnevnte sortering går vesentlig til USA der den nyttes til produksjon av såkalt imitasjonsost. Sistnevnte sortering nyttes bl.a. som tilsetning til kjøttfarse.

3.1.7. Kvalitetskriterier. (IDF Doc. 109, 1983)

1. SCOPE

This standard applies to dried edible casein products as described in 2. It covers two grades A and B which differ in the contents of protein and milk derived non-protein constituents.

2. DESCRIPTION

Edible Rennet Casein is the product obtained after washing and drying the coagulum remaining after separating the whey from skimmed milk which has been coagulated by rennet or by other coagulating enzymes.

3. ESSENTIAL COMPOSITION AND QUALITY FACTOR

3.1 Essential Ingredients

Skimmed milk

3.2 Composition

	Grade A	Grade B
3.2.1 Protein (total N x 6.38) % in dry matter minimum	88	84
3.2.2 Milk fat % in dry matter maximum	1.5	2.0
3.2.3 Ash % in dry matter minimum	7.0	7.0
3.2.4 Lactose % in dry matter maximum	0.5	-
3.2.5 Moisture maximum	12.0	12.0

3.3 Quality Factors

3.3.1 Physical appearance: white to pale cream colour; if ground, free from lumps that do not break under slight pressure.

3.3.2 Scorched particles and extraneous matter: maximum 15 mg/25 g.

3.3.3 Flavour and odour: Grade A: must be natural; free from offensive flavours and odours.

Grade B: no more than slight foreign flavours and odours; free from offensive flavours and odours.

4. FOOD ADDITIVES

Rennet or other similar and suitable coagulating enzymes.

5. CONTAMINANTS

5.1 Copper maximum	5 mg/kg
5.2 Lead maximum	2 mg/kg
5.3 Iron maximum	20 mg/kg

6. HYGIENE

6.1 Edible Rennet Casein should be manufactured in conformity with the 'General Code of Hygienic Practice for the Dairy Industry' (IDF Document 123 : 1980).

6.2 The skimmed milk, or the coagulum, should be adequately heat treated to minimize possible health hazards arising from pathogenic micro-organisms associated with milk and/or to comply with any specific microbiological criteria.

6.3 Equipment and apparatus for the manufacture of edible rennet casein should preferably be made of stainless steel, or other suitable non-contaminating material.

7. LABELLING

7.1 The products should be generally labelled in accordance with the FAO/WHO Codex Alimentarius Commission 'Recommended Guidelines for the Labelling of Non Retail Containers of Food' (in preparation).

7.2 The description shall include the:

7.2.1 Name of the product: 'Edible Rennet Casein' or 'Rennet Casein, Edible'.

7.2.2 Quality Grade: 'Grade A' or 'Grade B'.

8. ANALYTICAL METHODS

IDF STANDARD (unless otherwise indicated)

8.1 Sampling: 113 : 1982 – Milk and Milk products – Sampling – Attribute sampling scheme

IDF STANDARD (unless otherwise indicated)

- 50A : 1980 – Milk and Milk Products – Guide to sampling techniques
- 8.2 Protein: 92 : 1979 – Caseins and Caseinates – Determination of protein content.
- 8.3 Milk fat: In preparation
- 8.4 Ash: 90 : 1979 – Rennet Caseins and Caseinates – Determination of ash.
- 8.5 Lactose: 106 : 1982 – Caseins and Caseinates – Lactose content.
- 8.6 Moisture: 78B : 1980 – Caseins and Caseinates – Determination of water content.
- 8.7 Scorched Particles: 107 : 1982 – Caseins and Caseinates – Scorched particles content.
- 8.8 Copper: 76A : 1980 – Milk and Milk Products – Determination of copper content.
- 8.9 Lead: AOAC method.
- 8.10 Iron: 103 : 1981 – Milk and Milk Products – Determination of the iron content.

9. ADVISORY MICROBIOLOGICAL CRITERIA

See Addendum 1 to IDF Document 123 (1980), General Code of Hygienic Practice for the Dairy Industry (see D-Doc 108).

3.2. Syrekasein.

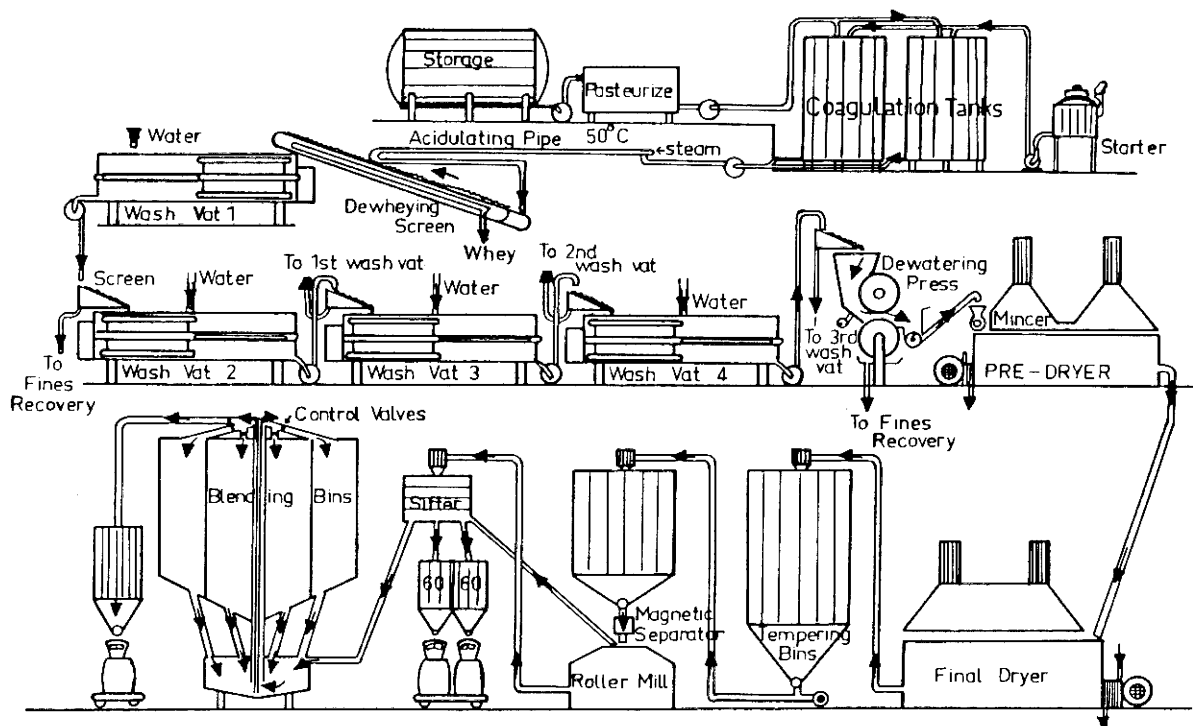
Som foran nevnt nyttes både biologisk og kjemisk syrning ved fremstilling av syrekasein. Sistnevnte metode gjør det enkelt å etablere en kontinuerlig prosesslinje og en har bedre muligheter til kontroll av syrningen.

3.2.1. Biologisk syrning - Melkesyrekasein.

Ved fremstilling av melkesyrekasein blir skummetmelken syrnet batsj-vis med mesofil, ikke gassproduserende syrekultur, vanligvis flerstammekultur av *S.lactis/cremoris*, og inkubert ved 26 - 27°C til melken koagulerer.

Gelet skjæres som for løpekoagel eller bare røres opp og massen varmes til 60°C i løpet av en time under forsiktig røring. Drenering og vasking skjer helt på samme måte som for løpekasein.

I stedet for den tradisjonelle indirekte oppvarmingen i ystetanken begynte man på New Zealand å blåse stim inn i massen av opprørt gel foran en rørholdercelle som vist på figur 3.2.1.1. Syneresen foregår her i rørholdercellen og prosessen blir halvkontinuerlig ved anvendelse av flere syrningstanker.



Figur 3.2.1.1. Produksjonslinje for biologisk syrnet kasein.

Som vist på figur 3.2.1.1. består prosesslinjen videre av et dreneringsbelte, fire skyllekar (tre med skråstilte silbrett), rullepresse og kvern, før tørringen skjer på for- og ettertørke, som foran nevnt for løpekasein.

Videre består linjen av tempereringsbinge (kjøling), separator for metallspon, mølle, sikt og utjevnings/blandebeholder.

I produksjonsanlegg der råkaseinet går direkte til tørring er en ikke avhengig av at massen skal kjøles ned, tvert imot nyttes relativt varme vaskevann under skyllingen av kaseinet. For å spare vann og energi nyttes hvert vann to ganger: Vann fra kar nr.3 går etter bruk til kar nr.1 og vann fra kar nr.4 går til kar nr. 2 for gjenbruk. Vaskevannet blir gjerne noe surgjort for å hindre redispergering av kaseinet.

3.2.2. Kjemisk syring. Mineralsyrekasein.

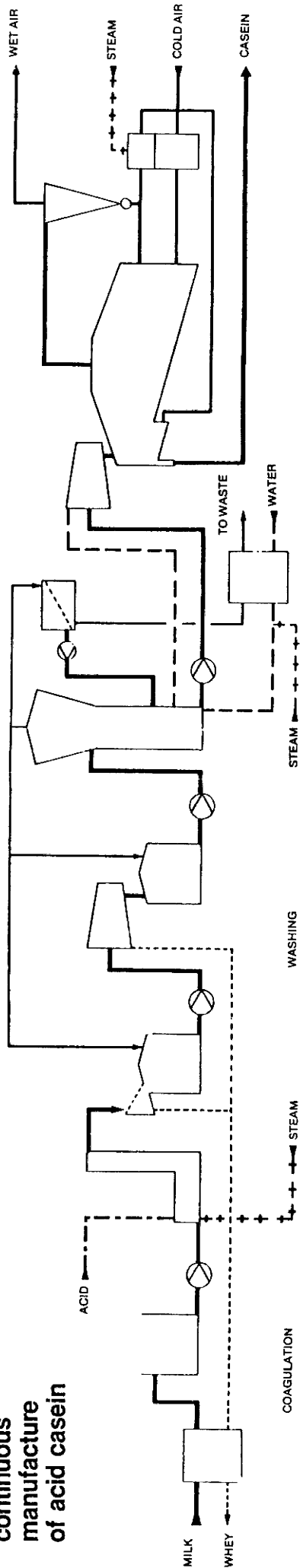
En moderne prosesslinje for fremstilling av mineralsyrekasein er vist i figur 3.2.2.1.

Fortynnet saltsyre eller svovelsyre doseres direkte i melkestrømmen samtidig med innblåsing av stim ved inngangen til koagulasjonsseksjonen, utformet som en rørholdercelle, fig.3.2.2.2.

Et viktig punkt i prosessen er miksing av melk og syre, og temperaturen som dette skjer ved. Ved for høy temperatur, 43-45°C vil koagulasjonen skje så raskt at reaksjonen ikke blir fullstendig, med lavt utbytte til følge. Dersom pH blir for lav, eks.4.3, vil dette gi en finfnokket felling med stort tap av ostestøv. (Lav pH kan ellers være ønskelig for å få størst mulig avkalking).

En rask og effektiv blanding av melk og syre er viktig. Syren blir derfor sprayet inn i en turbulent melkestrøm ved 30-35°C. Nøyaktig dosering av syre og kontroll av pH er essensiell. For å oppnå en tilfredstillende synerese økes temperaturen til 44- 46°C i holdercellen.

continuous manufacture of acid casein



cycle of coagulation/syneresis

- Introduction of cold milk with a constant flow.
- Pre-heating to 32°C by recovering the heat of the whey.
- Degasing.
- Introduction in the coagulation unit.
- Diluted acid injection with regulation and pH control.
- Precipitation by direct heating with controlled temperature (made by steam injection).
- Syneresis.

washing cycle/centrifugal separations

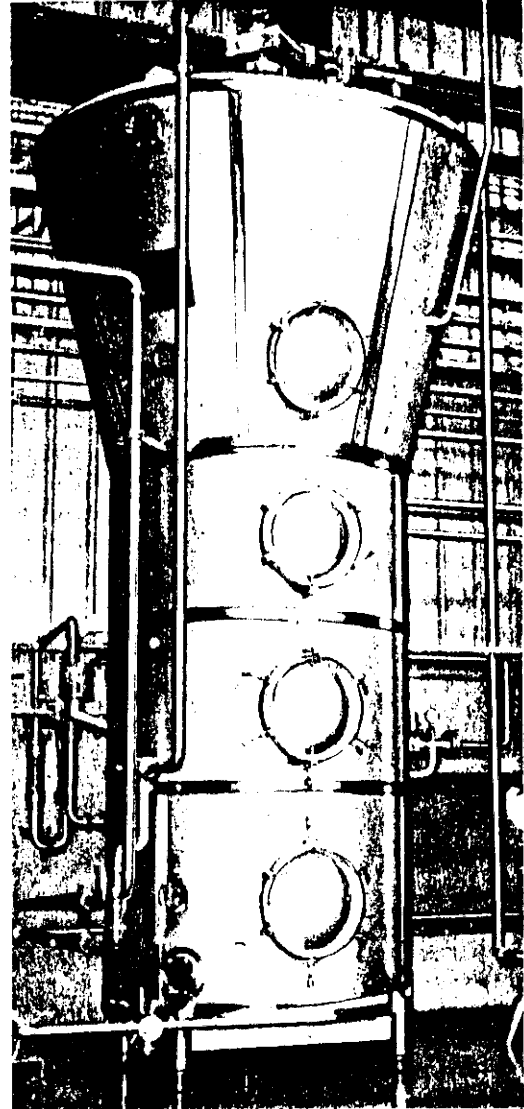
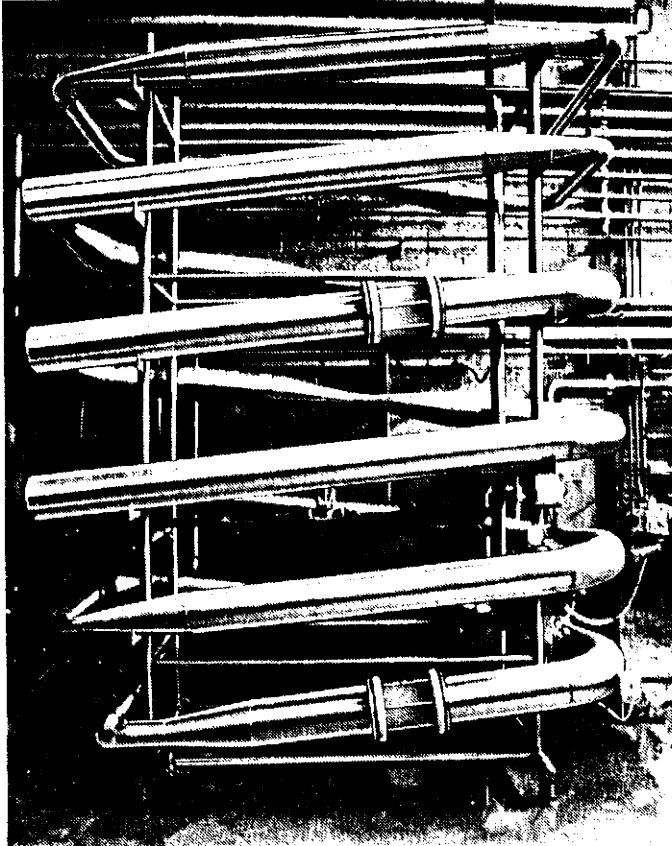
- Separation of the whey over static filter.
- Rinsing the curd.
- Curd centrifugal dewatering.
- Curd dilution for the transfer to the washing tower.
- Counter-current washing in one or two "washing towers" with controlled pH and temperature.
- Centrifugal curd dewatering.
- Recovery of casein "fines" in the effluents by filtration and by reintroducing the product in the washing tower.

drying cycle

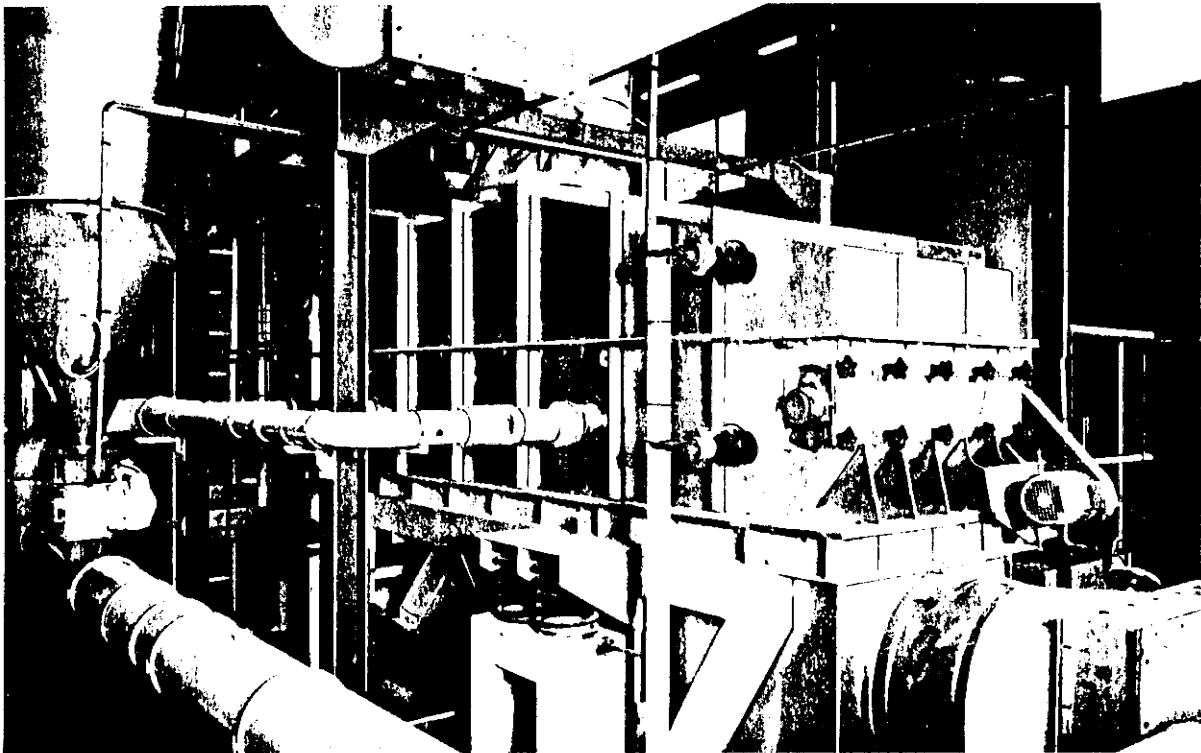
- Vibrotulized unit with two surimposed decks.
- calibrating and distribution the wet casein over the upper deck.
- Pre-drying.
- Distributing the casein over the lower deck.
- Drying and Pasteurizing.
- Incorporated cooling section.
- Extraction and pneumatic transportation of cooled dry casein.

Figur 3.2.2.1. Moderne fremstillingslinje for syrekasein. (Utstyr fra det franske firmaet PILLET)

Figur 3.2.2.2. Holdercelle,
Skylletårn og kaseintørke av
merket PILLET.



skal vera
veldig effektiv
kjøling etter
motstrøms
prinsippel



I stedet for flere vaskekar er det i denne linjen introdusert et eget vasketårn der vasken av kaseinet foregår kontinuerlig i motstrøm.

Bruk av vasketårn til skylling av kaseinet hevdes å være mer effektiv en vasking i kar og at vannbesparelsen kan bli opp til 50% på grunn av motstrømsprinsippet. Oppfløting av kaseinkorn kan da være et problem. Gass i kornene må derfor unngås og melken blir derfor avgasset før koagulering.

For surgjøring av vaskevannet til pH 4.6 anbefales å bruke svovelsyre da kaseinet har mindre løselighet i denne syren enn i saltsyre.

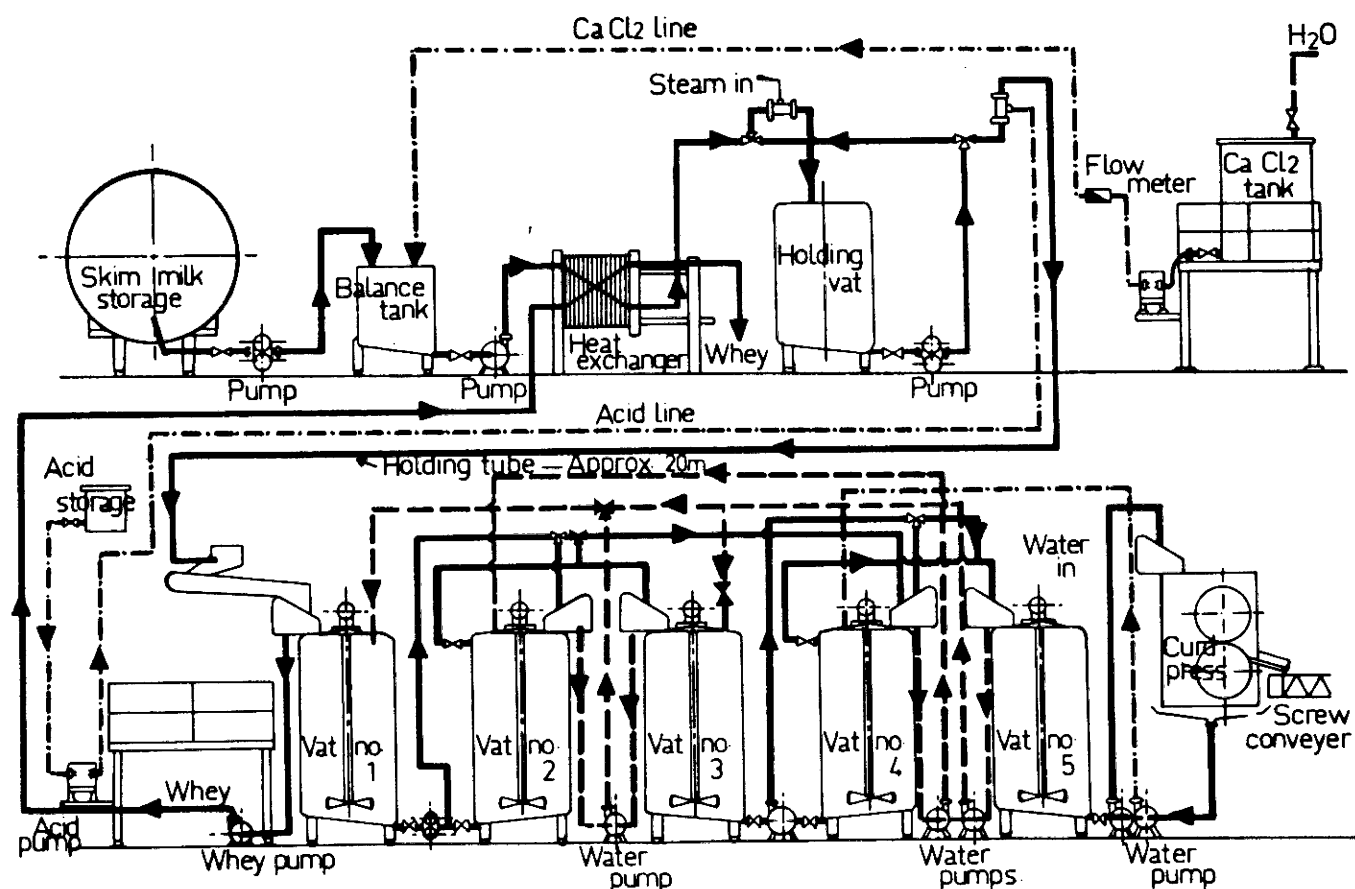
For drenering av massen er det i dette systemet brukt roterende siler, mens silbrett er nyttet for frasiling av myse. Ellers kan en merke seg at fortørke og ettertørke er bygget sammen til én enhet (Detaljene her fremgår ikke av figuren). Foto av tårn og tørke er forøvrig vist i figur 3.2.2.2.

Det vanligste prinsippet i konstruksjonen av kaseintørker er at kaseinet vibreres frem på perforerte brett der luftstrømmen kommer nedenfra. Varmluft og kasein går i motstrøm, dvs. dersom tørken er bygget i flere etasjer kommer råkaseinet inn på toppen og ferdigtørret kasein ut på laveste plan.

En ny type kaseintørke er introdusert på markedet i den senere tid, kalt "Attrition dryer", som vel på norsk kan kalles knusetørke. I denne tørken blåses kaseinet ved hjelp av varmluften gjennom en mølle av Ultra Turax- typen, d.v.s. en takket stator med tilsvarende hurtigroterende rotor (ca 2000 o.p.m.). På grunn av at kaseinet knuses til mindre partikler med tilsvarende stor samlet overflate skjer tørringen vesentlig raskere i denne typen av tørker, 1 - 2 sekunder i motsetning til 18 - 40 minutter i de tradisjonelle tørkene ved temperatur 55 - 60°C. Knusetørkene skal også gi en partikkelstørrelse som er usedvanlig ensartet, 80% av partiklene er mindre enn 150 μm . Partiklene skal også få en uregelmessig form som gir produktet bedre fukteegenskaper.

3.3. Kopresipitat.

Fremstilling av kopresipitat ble tidlig gjort i Sovjet og USA etter forskjellige metoder, mens den teknologiske utviklingen på dette området er særlig utført ved CSIRO i Australia. Formålet her var i første rekke å kunne fremstille et fullverdig næringsmiddelprotein på en billig måte som et supplement til ernæringen i endel utviklingsland med proteinmangel eller med ensidig tilgang på planteprotein. Kopresipitat var dessuten en kalsium- og fosforkilde, og har et moderat innhold av laktose da intensiv vasking av produktet gir relativt stort svinn. Kalsiuminnholdet i produktet har stor betydning for de funksjonelle egenskapene og det fremstilles derfor kopresipitat med forskjellig kalsiuminnhold. Utfel-lingen skjer med kombinert varme/syrefelling med varierende mengder kalsiumklorid-tilsetning. Figur 3.3.1. viser gangen i prosessen. Kalsiumklorid tilsettes melken som varmes opp til 90- 95°C med varierende holdertid, eventuelt med syretilsetning.



Co-precipitate manufacture—Australian plant design. —, Product flow line; ---, water flow line; - · - · -, acid or CaCl₂ flow line. Reproduced from *Dairy Sci. Abstr.*

Figur 3.3.1.

Ifølge MULLER et al, 1967, fremstilles kopresipitat med tre nivåer av kalsiuminnhold: Høy, 2.5-3.0%, Medium, 1.0-2.0% og Lav, med 0.5-0.8% kalsium i henhold til følgende kombinasjoner av prosessvariable, tabell 3.3.1.

Tabell 3.3.1. Fremstillingsvariable for kopresipitat.

Kopresipitat	Min.holdertid ved 90°	CaCl ₂ i % av melkemengden	Tilsetning av syre	pH
Høykalsium	1-2	0.2	nei	5.8-5.9
Medium	10-12	0.06	ja	5.3-5.6
Lav	15-20	0.03	ja	4.6-4.8

VATTULA et al, 1979, fant at ett minutt holdertid ved minimum 85°C ga et proteinutbytte på 95% for høykalsium kopresipitat, 0.2% CaCl₂-tilsetning, mens det for lav-kalsium kopresipitat, 0.03% CaCl₂-tilsetning ved pH 4.8 minst måtte ha en holdertid på 5 minutter ved 85°C for å oppnå det samme utbyttet. Lengre holdertider senket kalsiuminnholdet i produktet.

Ved ultrafiltrering av skummet melk vil en kunne fremstille udenaturerte melkeproteinkonsentrater som kan spraytørres, noe som skaper muligheter for fremstilling av produkter med nye funksjonelle egenskaper.

MULLER et al 1967. Australian J. Dairy Tech., 22, 12.

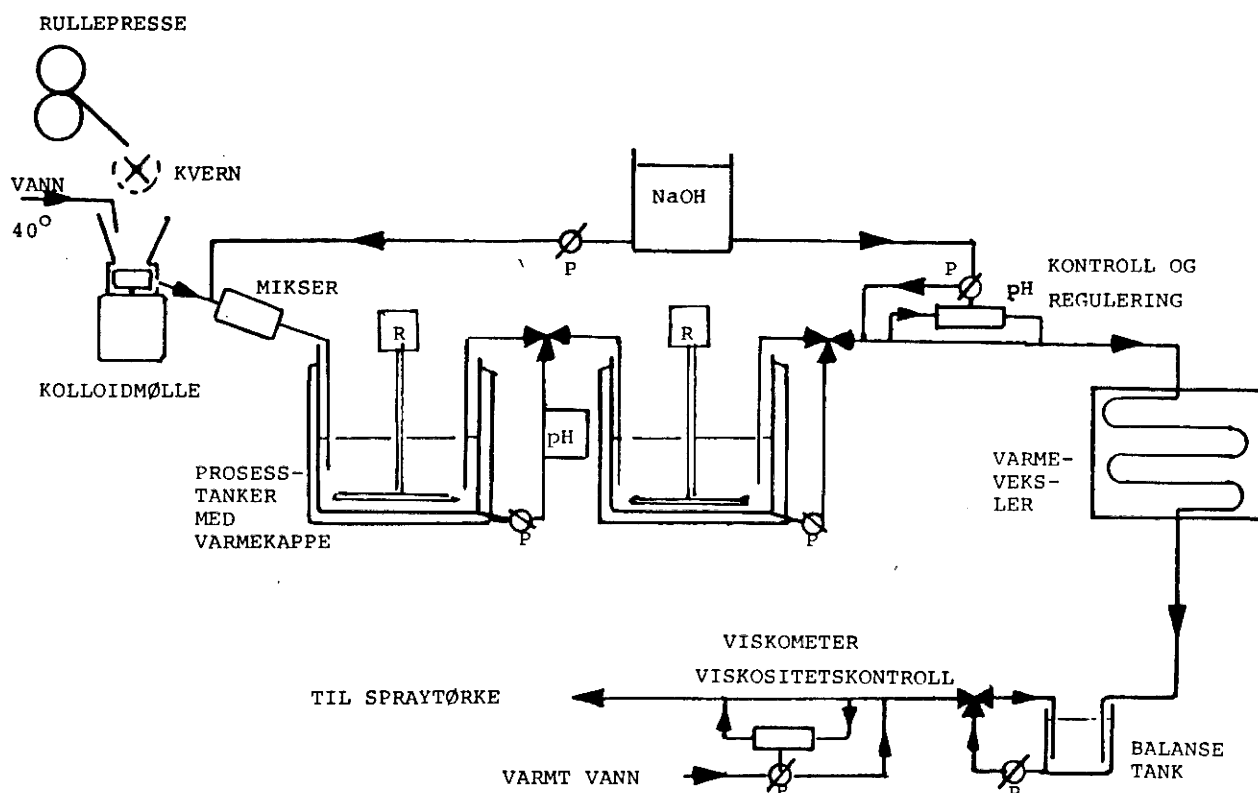
VATTULA et al, 1979. Milchwissenschaft, 34, (3) 139.

3.4. Kaseinater.

Ved forskjellige anvendelser av næringsmiddelproteiner stilles det varierte krav til løselighet. I enkelte tilfeller ønskes en moderat vannbindingsevne (for eksempel i visse bakervarer), mens en i de fleste produkter ønsker en høy vannbindingsevne. Produktet må dessuten være tilgjengelig i form av et pulver som er praktisk anvendelig ved de aktuelle tilsetninger til næringsmidler. Spraytørrede produkter er derfor de mest vanlige.

Ved fremstilling av spraytørret kaseinat må kaseinet før tørringen overføres til et flytende konsentrat som kan pumpes til og forstøves i tørken. Forskjellige alkalier nyttes til dette. Prosesslinje for dette er vist i figur 3.4.1.

Som råstoff for kaseinatproduksjonen nyttes vanligvis ferskt, vasket syrekasein. Tørrede eller varmebehandlede produkter egner seg mindre godt.



Figur 3.4.1. Eksempel på prosesslinje for fremstilling av natriumkaseinat. Etter TOWLER, 1976, New Zealand J. Dairy Sci. Techn. 18.24.

Ved fremstilling av kalsiumkaseinat (1.0-1.5% Ca ved pH6.5) nyttes $\text{Ca}(\text{OH})_2$ som løsningsmiddel.

Ønskes lavere kalsiuminnhold i produktet nyttes vanligvis NaOH ved fremstilling av natriumkaseinat, som er det mest vanlig brukte næringsmiddelkaseinatet. Magnesium-, natrium-, kalium- og ammoniumsalter av fosfat, karbonat og citrat blir også brukt til solvatiseringen av syrekaseinet.

Et stort problem ved spraytørring av kaseinater og da særlig natriumkaseinater er den høye viskositeten på konsentratet. For natriumkaseinat øker logaritmen til viskositeten proporsjonalt med konsentrasjonene av løsningen. Dersom tørrstoffet blir så høyt som 20% i løsningen vil den bli så viskøs at den i praksis ikke lar seg pumpe eller spraytørre. (For kalsiumkaseinater skal det være mulig å komme opp mot 25-30% tørrstoff). Ved fremstilling av kaseinat blir derfor tørkekapasiteten liten og pulveret blir lett og støvete.

Et annet problem er gelasjon av konsentratet. For å motvirke dette er det nødvendig med en kraftig og kontinuerlig bearbeiding av massen under løsningen av kaseinet.

Rundt 60-tallet ble det ved vårt institutt utført en rekke orienterende forsøk på å konvertere løpekasein til et løselig kaseinat ved å løse løpekaseinet i en rekke forskjellige natrium-salter. De beste resultatene ble oppnådd med enkelte fosfater, men de praktiske problemene med høy viskositet etc. var formidable og produktet fikk et for høyt askeinnhold, ca 12%.

Skal man bruke løpekasein som utgangspunkt for produksjonen av et næringsmiddelkaseinat må løpekaseinet sannsynligvis først omdannes til et syrekasein ved at kalsiumet ekstraheres ut med syre (H_2SO_4) og deretter løses med et egnet alkalie. Dette ville neppe være økonomisk forsvarlig med dagens priser!

For å unngå viskositetsproblemene ved kaseinatproduksjonen er det foreslått alternative tørringsmetoder som bruk av valsetørke og knusetørke, hvilket gir produkter med langt høyere tetthet enn spraytørret kaseinat.

Det skal også være mulig å lage et ammoniumkaseinat i granulær form ved å lede NH_3 -gass gjennom et syrekaseingranulat med lavt vanninnhold!

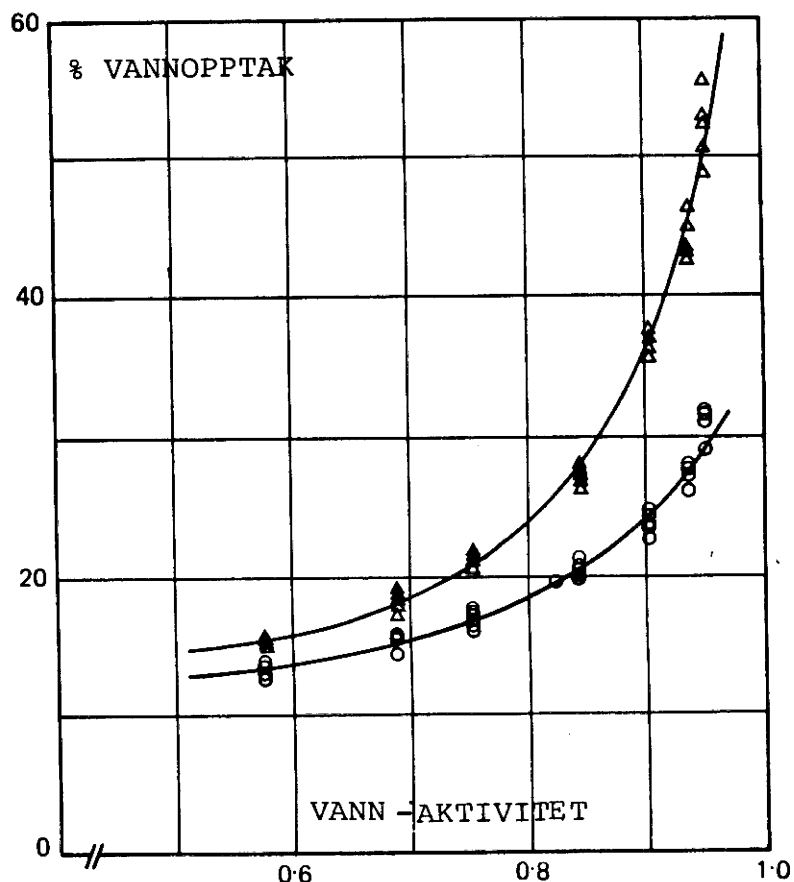
4. Funksjonelle egenskaper.

Uttrykket funksjonelle egenskaper er gjerne brukt til å beskrive et produkts egnethet til forskjellige anvendelsesformål. Vanligvis omfatter begrepet fysikalske egenskaper som løselighet, viskositet, vannbindingsevne, emulgeringsegenskaper, skumdanningsevne, varmestabilitet, evne til geldannelse o.s.v., men begrepet kan også dekke alle kvalitetsegenskaper i videste forstand, for eksempel organoleptiske egenskaper og næringsverdi på produktet.

Løseligheten på de forskjellige kaseinproduktene varierer betraktelig. Løpe- og syrekasein, og ubehandlet kopresipitater er ikke løselige i vann.

Bare natriumkaseinat er 100% løselig. Kalsiumkaseinat og løselig kopresipitat varierer i løselighet fra 90 til 98% avhengig av kalsiuminnholdet.

Vannbindingsevnen (absorpsjonen av vann) kan variere fra 130% til 290% for de løselige produktene (SOUTHWARD,1986). Av disse har kalsiumkaseinat laveste vannbindingsevne.



Natriumkaseinat

Kalsiumkaseinat

Figur 4.4.1. Vannbindingsevnen i henholdsvis natriumkaseinat og kalsiumkaseinat etter RÜEGG & MOOR, 1984. J.D.R. 51, 103-111.

Granulert syre- og løpekasein har også en viss svellingsevne i vann og kan adsorbere ca 100% vann.

Løselighet og vannbindingsevne er viktige funksjonelle egenskaper.

Viskositeten på de løselige forbindelsene øker generelt med proteinkonsentrasjonen, men er også sterkt temperaturavhengig, spesielt for kalsiumkaseinat. Gelasjon inntreffer også lett ved lavere temperaturer. For å kunne varme og behandle mest mulig konsentrerte løsninger kan en ikke operere med for store beholdere dersom man skal få til en effektiv røring og varmfordeling i massen. (Jfr. figur 3.4.1.).

Kalsium- og ammoniumkaseinat-løsninger er noe mindre viskøse enn natriumkaseinat.

Høy viskositet er vanligvis en negativ egenskap praktisk og kostnadmessig sett, mens gelasjon også kan være en ønsket egenskap til visse produkter (desserter, imitasjonsost).

Kaseinatene har videre stor verdi på grunn av gode emulgerings-egenskaper for fett og olje (Natriumkaseinat nyttes bl.a. på grunn av dette i kaffe-fløteerstatninger).

Piskeegenskapene er også gode for natriumkaseinat og løpekasein løst i natriumtripolyfosfat. Siste gir høyt overrun og god skumstabilitet.

Kaseinenes høye varmestabilitet er en annen positiv egenskap som gjør dem velegnet i en rekke produkter der sterk varmebehandling er påkrevet (Sterile produkter, tørrede produkter).

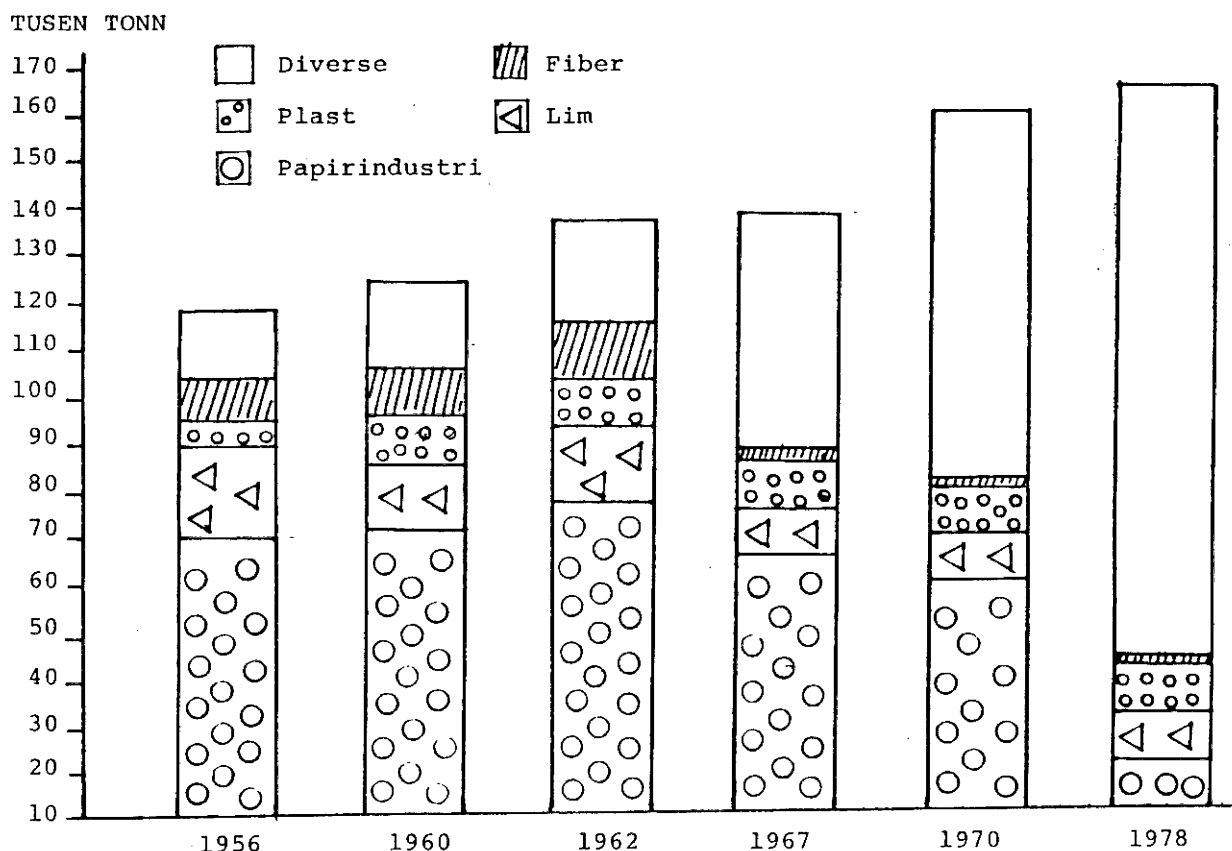
Med økt anvendelse av kasein i næringsmidler har smaksegenskapene på de forskjellige kaseintypene kommet mer i fokus. Det syns her som syrekasein og kopresipitater med lavt kalsiuminnhold er mindre lagringsstabile og mer utsatt for smaksfeil enn løpekasein og produkter med høyere kalsiuminnhold.

Kokt smak kan forekomme på kopresipitater.

5. Industrielle anvendelser av kasein.

Kasein ble tidligere i det vesentlige brukt til tekniske formål som for eksempel til lim, maling, overflatebehandling av papir og lærvarer, kammer og knapper m.v., mens en stadig større andel har gått til næringsmiddelindustrien i de siste 20 til 30 år. Denne andelen utgjør nå ca 80% av produksjonen.

Figur 5.1. viser fordelingen på de forskjellige anvendelser i årene 1956 til 1978.



Figur 5.1. Oversikt over bruksanvendelser for kasein i tidsrommet 1956 til 1978. (Etter SOUTHWARD&WALKER, 1980)

Innenfor den tekniske anvendelsen av kasein har størstedelen gått til papirindustrien, dernest til papir- og trelimprodukter og til fiber og plastmaterialer.

Kaseinfibre lages ved å løse kaseinet i en NaOH løsning (200g/l) som deretter presses gjennom dyser til et koaguleringsbad som inneholder syre og forskjellige uorganiske salter.

Plastmaterialer av kasein, såkalt Galalit (gr. Melkestein) fremstilles av finmalt løpekasein som får svulle i vann til et vanninnhold på 20 - 30%. Denne massen presses så under høyt trykk gjennom varme munnstykker til stenger av forskjellig fasong. Deretter følger en lengre herding i formaldehydløsning før materialet er ferdig til videre bearbeiding.

Formaldehydherdet kasein har i de senere år også blitt anvendt som fôr og til innkapsling av umettet fett ved foring av drøvtyggere. Dette for å hindre uønsket dekomponering i vomma.

Som figur 5.1. viser har anvendelsen av kasein til fibre og "Paper coating" gått sterkt tilbake, mens anvendelsen til lim og plastikk-produkter synes å ha stabilisert seg hver på ca 10 000 tonn per år.

I næringsmiddelsammenheng nyttes kasein vesentlig i kjøttprodukter, bakervarer, til imitasjonsost, til kremimitasjoner, til kaffebløteerstatning, til diett og helsekostprodukter og til farmasøytiske produkter.

I farsevarer av kjøtt kan kasein nyttes som konsistensforbedrer i mengder opp til 5%, mens mengder opp til 20% kan nyttes for "Blandingsprodukter". Kaseinfibre kan også spinnes til kjøtt-fiberanaloger.

I bakervarer har kaseinets vannbindingsevne generelt en gunstig effekt.

Produksjonen av imitasjonsost synes stadig å øke, særlig i USA, der produksjonen i 1980 utgjorde 5% av den totale osteproduksjonen (SHAW, 1984). Det er særlig de store Fast food- produsentene som nytter slik ost til Pizza og liknende produkter. Lite er kjent om fremstillingsmetodene.

Kremfløteerstatninger lages av en blanding av vegetabilsk fett, sukker, natriumkaseinat med stabilisator og emulgator som pasteuriseres og homogeniseres.

En liknende fremstillingsprosess har en for kaffebløteserstatninger som imidlertid spraytørres. Kaffebløteerstatninger utgjør den største anvendelsen for "Næringsmiddelkasein" (Edible casein).

Kasein er dessuten en viktig bestanddel i forskjellige helsekostprodukter og diettmat foruten i en rekke farmasøytiske produkter. SHAW, 1984, I Soc.Dairy Techn. 37.27.

6. PRODUCT SPECIFICATION NORWEGIAN EDIBLE RENNET CASEIN

General

description : The product is produced from pasteurized skimmelmelk by rennin coagulation. The raw curd is drained, thoroughly washed, pressed and dried. Desired particle size is obtained by grinding and sieving before bagging.

The product is nonfunctional and insoluble in water. It has a creamy colour and a bland and clean flavour free from off-flavours. The product has very good nutritive value and an excellent flavour stability.

The product can be solubilized with sodium tripolyphosphate with neutral pH.

Composition : The powder has the following average composition:

Energy :	1380 kJ (330 kcal)	per 100 g		
Protein:	80,0 g		"	"
Fat :	1,0 g		"	"
Lactose:	0,3 g		"	"
Ash :	8,5 g		"	"
Water :	10.0 g		"	"

Packaging : 3-ply Kraft paper bags with loose polyethylene inner bag (40µ of 25 kg net (55,1 lbs.)). The polyethylen line is individually closed. No staples or metall fasteners are used.

Keeping quality : Should be stored^{dry} and cool. The product should not be exposed to direct sunlight or strong odours. Containers should not be in contact with walls or floors. Preferably the product should be used within 1 year of production.

Quality standards : Microorganisms:

Total plate count :	max. 30.000	per g
Coliforms :	absent	in 0,1 g
Yeasts/Moulds :	max. 50/50	per g
Salmonella :	absent	in 25 g

Composition:

Moisture		max. 12%
Protein in dry matter (Nx6,38) :		min. 88%
Fat		: max. 1,5%
Lactose		: max. 0,5%
Ash		: min. 7,1%, max.9,
pH		: min. 7,0

Penicillin	:	negative
Phosphatase	:	negative

Particle size:

Retained on 600µm	:	max. 2,0%
Passing 180µm	:	max. 2,5%

Copper	:	max. 5 ppm
Lead	:	max. 5 ppm
Iron	:	max. 20 ppm

