

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 146581 B



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 3018/76

(51) Int.Cl.³: A 23 K 1/08
A 23 C 21/00

(22) Indleveringsdag: 02 jul 1976

(41) Alm. tilgængelig: 05 jan 1977

(44) Fremlagt: 14 nov 1983

(86) International ansøgning nr.: —

(30) Prioritet: 04 jul 1975 JP 81936/75 08 jul 1975 JP 83188/75

(71) Ansøger: *MORINAGA MILK INDUSTRY CO. LTD.; Tokyo, JP.

(72) Opfinder: Katsuto *Okada; JP, Katsuhiko *Ogasa; JP, Mamoru *Tomita; JP.

(74) Fuldmægtig: Patentbureauet Hofman-Bang & Boutard

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af et lactuloseholdigt pulver

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af et fritstrømmende lactuloseholdigt pulver til foder ud fra valle eller et valleprodukt ved isomerisering af lactose med calciumhydroxid ved forhøjet pH-værdi og temperatur. Nærmere bestemt fremstilles ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen et fritstrømmende lactuloseholdigt pulver med høj koncentration til en moderat pris ud fra ostevalle eller caseinvalle, som er et biprodukt i mejerivirksomheder, eller delvis delactoseret valle eller et permeat opnået ved ultrafiltrering af valle eller skummetmælk til udvinding af protein derfra. Det fremstillede fritstrømmende lactuloseholdige pulver til foder indeholder almindeligvis fra omkring 6,0 til omkring 25% lactulose.

DK 146581 B

Det er velkendt, at lactulose er en bifidus-faktor og udøver en gunstig virkning på tarmfunktionen, når den indgives spædbørn og dyreunger, og det er også rapporteret, at når lactulose med høj renhed sættes til et kunstigt foder, som gives til en kalv, bliver bifidus-flora overvejende i kalvens tarmkanal (B. Gedek: Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene: Abt. 1, Originale, vol. 209, No. 2, 244-261, 1969).

Imidlertid er lactulose med høj renhed meget dyr, således at den hidtil kun er blevet anvendt som lægemiddel. Således er et pulverformet foder indeholdende en væsentlig mængde lactulose med høj renhed yderst dyrt. Som det er almindelig kendt, fremstilles lactulose med høj renhed ved tilsætning af et alkalisk middel til en vandig opløsning af rensed lactose og opvarmning af opløsningen til isomerisering af lactosen. Imidlertid er lactose, anvendt som råmateriale til fremstilling af lactulose, af U.S.P. kvalitet, spiselig kvalitet, teknisk kvalitet eller kommerciel kvalitet. Lactulose fremstillet ud fra sådan lactose er for dyr til at kunne udnyttes som foder.

Da endvidere lactoseopløsningen mangler puffervirkning, dekomponeres den ved isomeriseringsreaktionen fremstillede lactulose let til galactose og fructose, og den sidstnævnte dekomponeres yderligere til sukkersyre, som hurtigt sænker reaktionsopløsningens pH-værdi til under 7,0. Derfor er det vanskeligt at hæve produktionshastigheden for lactulose (ud fra lactose) og holde pH-værdien i det alkaliske område på 7,0-9,0 i en vandig opløsning af lactose. Desuden forøges opløsningens viskositet ved koncentreringen og tørringen af reaktionsopløsningen, og fast materiale hænger ved opvarmningsvæggen i tørreapparatet, således at det er meget vanskeligt at tørre opløsningen ved hjælp af et almindeligt tørreapparat. Selv hvis det kunne tørres, er det således opnåede pulver så hygroskopisk, at det let agglomereres og danner kage, efterhånden som tiden går, og til sidst bliver tyktflydende. Derfor er et lactulosepulver med høj renhed vanskeligt ikke blot at tørre, men også at håndtere, og derfor er det teknisk vanskeligt at blande et sådant lactulosepulver med andre næringsmaterialer til fremstilling af et lactuloseholdigt foder. Af de ovenfor beskrevne grunde er der hidtil

ikke blevet fremstillet og solgt et fritstrømmende foderadditiv indeholdende lactulose i høj koncentration, som kan fremstilles til en moderat pris.

Formålet for den foreliggende opfindelse er at angive en fremgangsmåde til fremstilling af et fritstrømmende lactuloseholdigt pulver til foder med lave omkostninger, hvilket pulver har et højt lactuloseindhold og ikke agglomereres og danner kage.

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte.

Det råmateriale, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er en biproduktopløsning fra mejerivirksomheder, hvilken opløsning overvejende indeholder lactose. Biproduktopløsningen inkluderer ostevalle, caseinvalle eller en valleopløsning opnået ved koncentreret af disse vallearter til delvis udvinding af lactose derfra, eller et permeat, opnået ved filtrering af disse vallearter eller skummetmælk til udskillelse og udvinding af protein. Disse opløsninger er hidtil ikke blevet tilstrækkeligt udnyttet, men nogle af dem er tværtimod blevet smidt væk, og således er der behov for et middel til at undgå miljøskader. Valleopløsningerne inkluderer ostevalle, løbecaseinvalle, sur caseinvalle, kvarkvalle og lignende. Det totale faststofindhold i valle er fra omkring 6,0 til omkring 6,4%, og omkring 70% af faststofindholdet er lactose. Disse vallearter, som anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, koncentrerer fortrinsvis til 25-50%, især 30-40% totalt faststofindhold. Sammensætningen og pH-værdien af ultrafiltrater af skummetmælk og valle er f.eks. som vist i tabel 1.

TABEL 1

	Ultrafiltrat af skummetmælk	Ultrafiltrat af valle
Total faststof, vægt pct.	5,4	5,2
Lactose	4,5	4,3
Total nitrogen	0,1	0,1
(Ikke-proteinisk nitrogen)	(0,01)	(0,02)
Aske	0,5	0,5
Citrat, lactat og andre	0,3	0,3
pH	6,6	6,5

Som det fremgår af tabellen har begge filtrater et totalt faststofindhold på omkring 5%. De koncentrerer fortrinsvis så kraftigt som muligt til brug. Da imidlertid koncentrering til over 21% frembringer skældannelse på opvarmningsfladen i inddamperen, hvilket gør yderligere koncentrering vanskeligere, koncentrerer filtraterne mest ønskeligt til en koncentration på under 21%.

Det alkaliske middel, som anvendes til isomeriseringsreaktionen af lactose ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, er calciumhydroxid. Det tilsættes råmaterialeopløsningen, d.v.s. den ovenfor beskrevne valle eller ultrafiltrat, i form af pulver eller en vandig suspension på 1-20%. Der kan ved hjælp af calciumhydroxid fremstilles et lactuloseholdigt pulver til foder med et lactuloseindhold på fra omkring 6 til omkring 25%, selv om det varierer med lactoseindholdet i råmaterialeopløsningen som skal forarbejdes. Et specifikt træk ved anvendelsen af calciumhydroxid som isomeriseringsmiddel er strømningsvevnen af det opnåede pulverformede produkt. På grund af anvendelsen af calciumhydroxid som isomeriseringsmiddel kan mere end 90% af fosforsyren, citronsyren og mælkesyren i råmaterialeopløsningen udfældes som uopløselige calciumsalte, og næsten alle proteiner i råmaterialeopløsningen kan let varmekoaguleres. Eftersom de således

koagulerede proteiner kan homogeniseres, kan det opnåede pulver gøres frit strømmende. En anden virkning af anvendelsen af calciumhydroxid som isomeriseringsmiddel er, at suspensionen indeholdende de ovenfor beskrevne uopløselige calciumsalte og varme-koaguleret protein kan koncentreret til et højere faststofindhold, fordi suspensionens viskositet sænkes betydeligt ved homogenisering, hvorved tørringsomkostningen kan reduceres og fremstillingsprisen for foderet således nedbringes. Ligeledes kan den koncentrerede opløsning let tørres uden vanskelighed, da dannelsen af de ovennævnte calciumsalte har den virkning at nedsætte pulverets hæfteevne til tørreapparatets indervæg. Og ved anvendelsen af calciumhydroxid som isomeriseringsmiddel kan der fremstilles et foder, der overvejende indeholder calcium, som er uundværligt for dyrs vækst.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen skal beskrives nærmere i rækkefølgen af de enkelte trin som følger:

(1) Tilsætning af calciumhydroxid

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen indstilles vallens eller filtratets pH-værdi inden for et bestemt område ved tilsætning af calciumhydroxid. Og indstillingen af pH-værdien har en nær sammenhæng med det efterfølgende opvarmningstrin.

Den mængde calciumhydroxid, som skal tilsættes råmaterialeopløsningen, blev bestemt ved det følgende forsøg:

Forsøg 1

Gauda-ostevallepulver fra Norge (1% fedtstof, 76% lactose, 13% protein, 7,5% aske og 2,5% vandindhold) blev opløst i varmt vand til fremstilling af 200 kg af en råmaterialeopløsning med et faststofindhold på 30% og en pH-værdi på 5,85. 10 kg af råmaterialeopløsningen fyldtes i hver af 10 tønder af rustfrit stål, og de blev opvarmet til 90°C på et vandbad, hvorefter der sættes henholdsvis 15 g, 30 g, 40 g, 45 g, 60 g, 75 g, 90 g, 120 g, 150 g og 180 g calciumhydroxid-pulver til tønderne, som blev holdt ved den nævnte temperatur i 20 minutter og derpå afkølet til 50°C.

pH-værdien og lactulose- og galactose-indholdene af hver blandet opløsning blev målt til opnåelse af en relation mellem den tilsatte mængde calciumhydroxid og produktionsgraden af lactulose. Efter omrøring i 5 minutter blev pH-værdien målt med et pH-meter (type M-7, fremstillet af Horiba Seisakusho), og lactulose- og galactose-indholdene blev målt ved den gaskromatografiske metode beskrevet af Sweeley et al. (Journal of the American Chemical Society, 85, 2497, 1963), og produktionsgraderne af lactulose og galactose blev udregnet som procent af det totale lactoseindhold i råmaterialeopløsningen.

TABEL 2

Tilsat mængde calciumhydroxid	15 g	30 g	40 g	45 g	60 g	75 g	90 g	105 g	120 g	150 g	180 g
pH i blandet op- løsning før op- varmning	6,30	7,60	9,00	9,40	10,20	10,70	10,95	11,10	11,20	11,30	11,35
pH i blandet op- løsning efter opvarmning	6,00	6,75	7,10	7,50	8,12	8,00	8,50	8,51	8,53	8,58	8,60
Produktionsgrad af lactulose (%)	0,5	1,0	3,6	8,4	15,4	19,6	22,1	25,3	28,7	26,1	25,2
Produktionsgrad af galactose (%)	0,1	0,2	0,2	0,6	1,5	2,6	6,2	8,3	9,3	12,7	21,9

Af tabel 2 fremgår følgende:

- (a) Hvis den tilsatte mængde calciumhydroxid er lille, og pH-værdien af den opvarmede blandede opløsning er mindre end 9,4, er isomeriseringsgraden af lactose lav, således at produktionen af lactulose kun er under 8% af lactosen i råmaterialeopløsningen.
- (b) Hvis den opvarmede blandede opløsning har en pH-værdi på over 11,2, er produktionen af lactulose, selv hvis den tilsatte mængde calciumhydroxid bliver stor, ikke blot begrænset, men den dannede lactulose dekomponeres også til galactose og fructose, og galactoseindholdet forøges drastisk, medens den producerede mængde lactulose formindskes.
- (c) Hvis pH-værdien er mellem 9,4 og 11,2, produceres lactulose effektivt med en produktionsgrad af lactulose på 8,4 - 28,7 % og en produktionsgrad af galactose på 0,6 - 9,3 %.

Det ses klart af de ovenstående resultater, at når calciumhydroxid sættes til råmaterialeopløsningen, således at opløsningens pH-værdi indstilles inden for området 9,4 - 11,2, og opløsningen derefter opvarmes, isomeres fra omkring 8,0 til omkring 30,0 % af lactosen i råmaterialeopløsningen til lactulose. Det samme forsøg blev gentaget med cheddar-ostevall, kvark-vall sur kasein-vall og delvis delactoseret vall, hvor resultaterne svarede til dem i tabel 2.

Der anvendes calciumhydroxid til isomeriseringen af lactose, men der er forskellige slags vall med forskellig sammensætning og forskellige egenskaber, og derfor forbruges det tilsatte calciumhydroxid delvis til neutralisering af syre og udfældning af protein og lignende. Men selv i betragtning af de herved forbrugte mængder calciumhydroxid kan den ønskede isomerisering af lactose til lactulose gennemføres for vall med ethvert lactoseindhold, hvis blot calciumhydroxid tilsættes således, at den blandede opløsnings pH-værdi er inden for området 9,4 - 11,2.

(2) Opvarmning af den blandede opløsning

Den blandede opløsning opvarmes chargevis eller kontinuerligt til en temperatur på 60 - 95 °C under sådanne betingelser, at opløsningens pH-værdi målt efter afkøling til 40 °C er 7,5 - 9,0. Opvarmningsbetingelserne bestemmes ved at holde den blandede opløsningens pH-værdi inden for et bestemt område ved afslutningstidspunktet for opvarmningen, da betingelserne varierer med den blandede opløsningens pH-værdi, opvarmningstemperaturen og opvarmningstiden. På grund af denne opvarmning agglomereres de fleste nitrogenforbindelser og protein, og samtidig udfældes phosphorsyre, citronsyre og eddikesyre som uopløselige calciumsalte. Imidlertid suspenderes og dispergeres disse stoffer i den blandede opløsning uden udfældning ved kraftig omrøring af opløsningen.

Relationerne mellem produktionsgraden af lactulose, opvarmningstemperaturen og opvarmningstiden påvises ved de følgende forsøg 2 og 3.

Forsøg 2

Seks ml af en blandet opløsning (faststofindhold 30%, tilsat calciumhydroxid 3%), fremstillet på samme måde som ved forsøg 1, blev fyldt i hver af 20 reagensglas med diameter 1 cm og længde 12 cm. Et af dem blev anvendt som kontrol, der ikke blev opvarmet, og de resterende 19 blev neddyppet i et vandbad, indstillet til 90°C og opvarmet i henholdsvis 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 15, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 120, 180 og 240 minutter, og umiddelbart efter taget op af vandbadet og neddyppet i isvand til hurtig afkøling. Derpå blev pH-værdien af lactulose- og galactoseindholdene af hver blandet opløsning målt ved den samme metode som ved forsøg 1 til opnåelse af en relation mellem opvarmningstiden og produktionshastighederne af lactulose og galactose. Resultaterne er anført i tabel 3.

TABEL 3

Opvarmningstid (minutter)	0*	1	2	3	4	5	6	7	10	15	20	25
pH af blandet opløsning ef- ter opvarmning (%)	10,70	9,85	9,60	9,45	9,35	9,20	9,05	9,00	8,85	8,60	8,50	8,35
Produktions- grad af lactu- lose (%)	0	17,4	19,6	20,6	21,0	21,2	22,3	22,6	22,7	22,6	22,4	22,3
Produktions- grad af galac- tose (%)	0	0,9	1,9	2,1	2,9	3,4	4,7	5,4	5,8	6,0	6,20	6,30

30	40	50	60	75	90	120	180	240
8,25	8,00	7,75	7,50	7,30	7,10	6,80	6,10	5,60
22,0	21,4	21,8	21,6	20,1	19,3	18,4	17,2	16,0
6,60	7,00	8,60	9,10	12,3	14,7	16,9	18,4	20,9

* ikke opvarmet som kontrol

Af tabel 3 fremgår, at produktionsgraden af lactulose i en prøve, opvarmet således, at den blandede opløsnings pH-værdi bliver 9,0, når næsten den højeste værdi, medens lactuloseproduktionen i en anden prøve, opvarmet således, at pH-værdien bliver mindre end 7,5 synker hurtigt. Og i prøver, opvarmet således, at den blandede opløsnings pH-værdi ligger inden for området 9,0 - 7,5, er produktionsgraden af lactulose konstant 21,4 - 22,7%. Det er klart, at når den blandede opløsning opvarmes i lang tid, sænkes den blandede opløsnings pH-værdi, og derfor sænkes produktionsgraden af lactulose, og produktionsgraden af galactose forøges. Således er det ikke fordelagtigt at opvarme den blandede opløsning i lang tid. Det er derimod nødvendigt for at holde et højt lactuloseindhold ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, at opvarme den blandede opløsning således, at pH-værdien kommer inden for området 9,0 - 7,5.

Derpå gennemførtes forsøg 3 for at give en relation mellem opvarmningstemperaturen, opvarmningstiden og den blandede opløsnings pH-værdi.

Forsøg 3

Der fremstilledes en råmaterialeopløsning med et faststofindhold på 30% ved anvendelse af det samme Gauda-ostevallepulver fra Norge som ved forsøg 1 på samme måde som ved forsøg 1. Calciumhydroxidpulver sættes til råmaterialeopløsningen i en mængde på 90 g (3% beregnet på faststofindholdet) calciumhydroxid til 10 kg råmaterialeopløsning, og den blandede opløsning blev opvarmet til den temperatur og i den tid, som er angivet i tabel 4. Den blandede opløsnings pH-værdi blev målt på samme måde som ved forsøg 1 (korrigeret til pH ved 40 °C), og variationen af den blandede opløsnings pH-værdi med opvarmningstemperaturen og opvarmningstiden blev undersøgt.

TABEL 4

Opvarmningstid (minutter)	0*	5	10	20	30	40	60	90	120	180	240
pH ved opvarmnings- temperatur 60°C	10,70	10,50	10,25	10,00	9,75	9,55	9,35	9,10	8,80	8,50	8,20
pH ved opvarmnings- temperatur 70°C	10,70	9,90	9,65	9,25	9,00	8,80	8,60	8,20	8,10	7,65	7,30
pH ved opvarmnings- temperatur 80°C	10,70	9,45	9,10	8,75	8,50	8,30	8,05	7,75	7,60	7,30	6,80
pH ved opvarmnings- temperatur 90°C	10,70	9,20	8,85	8,50	8,25	8,00	7,50	7,30	7,10	6,80	6,50
pH ved opvarmnings- temperatur 95°C	10,70	8,90	8,55	8,10	7,60	7,40	7,25	7,05	6,70	6,40	6,10

*ikke opvarmet som kontrol

Det ses af tabel 4, at en relation mellem opvarmningstemperaturen og opvarmningstiden, som er tilstrækkelig til at holde den blandede opløsnings pH-værdi inden for området 7,5 - 9,0, er 120 - 240 minutter ved 60°C, 30 - 180 minutter ved 70°C, 20 - 120 minutter ved 80°C, 10 - 60 minutter ved 90°C og 5 - 30 minutter ved 95°C. Derfor er det ønskeligt at opvarme den blandede opløsning til en så høj temperatur som muligt for at forkorte behandlingstiden, selv om den kan opvarmes under alle de ovenfor beskrevne betingelser.

Den samme pH-indstilling og de samme opvarmningsbetingelser som beskrevet ovenfor kan anvendes på et filtrat opnået ved ultrafiltrering af valle eller skummetmælk til udvinding af protein. I det følgende beskrives pH-indstillingen og opvarmningsbetingelserne på et filtrat, opnået ved ultrafiltrering af emmental-ostevallé ved forsøg 4.

Forsøg 4

Et filtrat (med den samme sammensætning som vallefiltratet i tabel 1) opnået ved ultrafiltrering af emmental-ostevallé, blev koncentreret til 19,7% faststofindhold ved hjælp af en inddamper af pladetype (fremstillet af APV Co., England) til opnåelse af omkring 20 kg koncentreret filtrat.

Sammensætningen var som følger:

Lactose	16,5 vægtprocent
Total nitrogen	0,4 vægtprocent
Ikke-proteinbundet nitrogen	0,1 vægtprocent
Askeindhold	1,8 vægtprocent
Andet	1,0 vægtprocent
pH	6,0

Hver af de i tabel 5 angivne mængder calciumhydroxid sættes til det koncentrerede filtrat, og den blandede opløsning holdtes ved 80°C i 30 minutter under omrøring og blev derefter afkølet hurtigt

til 40°C, hvorefter pH-værdien og lactulose- og galactose-indholdene blev målt til opnåelse af en relation mellem den tilsatte mængde calciunhydroxid og produktionsgraden af lactulose. Resultaterne er som anført i tabel 5.

TABEL 5

Tilsat mængde calciumhydroxid (g)	0,25	0,30	0,40	0,50	0,75	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	3,00
pH af blandet opløsning før opvarmning	6,85	7,20	8,10	9,40	10,60	10,80	11,00	11,10	11,20	11,30	11,50
pH af blandet opløsning ef- ter opvarmning	6,60	6,95	7,30	8,70	8,90	9,00	9,00	9,00	9,00	9,10	9,10
Produktions- grad af lac- tucose (%)	0,2	1,0	4,2	8,9	20,6	26,3	27,6	28,5	28,1	27,8	26,2
Produktions- grad af ga- lactose (%)	0	0,1	0,3	1,3	2,6	4,0	6,0	8,2	9,3	15,0	21,5

Det fremgår af tabel 5, at produktionsgraden af lactulose i en prøve, hvori den blandede opløsnings pH-værdi før opvarmningen er mindre end 9,4, er så lav som under 8 %, medens den i en prøve, hvori pH-værdien er over 11,2, ikke forøges, men nærmere formindskes, medens produktionsgraden af galactose forøges radikalt. En tilsætning af calciumhydroxid i en sådan mængde, at den blandede opløsnings pH-værdi er over 11,2, forøger således ikke produktionsgraden af lactulose, men formindsker den. Derfor er det på samme måde nødvendigt at sætte calciumhydroxid til vallepermeatet i en sådan mængde, at den blandede opløsnings pH-værdi før opvarmningen indstilles inden for området 9,4 - 11,2, fortrinsvis 10,8 - 11,1.

Når det samme forsøg udførtes på et filtrat af skummetmælk, blev der opnået de samme resultater som i tabel 5.

Den blandede opløsning af vallepermeat og calciumhydroxid opvarmes til en temperatur på 70 - 130°C under sådanne betingelser, at den blandede opløsnings pH-værdi bliver 7,5 - 9,0 (ved 40°C). Det er muligt at opvarme permeatet ved hjælp af en pladevarmer, fordi proteinet er fjernet derfra, og derfor kan der påføres en højere temperatur, end det er tilfældet ved behandlingen af valle. Selv om isomeriseringen af lactose ved opvarmning varierer med den blandede opløsnings pH-værdi, opvarmningstemperaturen og opvarmningstiden, skal opvarmningen nødvendigvis gennemføres således, at den blandede opløsnings pH-værdi efter opvarmningen er inden for området 7,5 - 9,0 (ved 40°C).

Forsøg 5

Der anvendtes samme koncentrerede filtrat som ved forsøg 4, og produktionsgraden af lactulose og den blandede opløsnings pH-værdi blev målt med tiden på samme måde som ved forsøg 4. Resultaterne er som angivet i tabel 6.

TABEL 6

Opvarmningstid (minutter)	0*	1	2	3	4	5	7	10	15	20	25	30
pH af blandet op- løsning efter op- varmning	11,0	10,00	9,80	9,50	9,30	9,20	9,00	8,80	8,60	8,50	8,35	8,15
Produktionsgrad af lactulose (%)	0	12,3	16,4	20,1	26,3	26,9	28,3	28,5	28,4	28,7	28,5	28,1
Produktionsgrad af galactose (%)	0	1,2	1,9	2,4	4,0	5,3	6,2	7,4	8,1	9,4	11,0	11,7

Som det fremgår af tabel 6, når produktionsgraden af lactulose i en prøve, opvarmet således, at den blandede opløsnings pH-værdi bliver 9,0, næsten den højeste værdi, medens den synker i en anden prøve, opvarmet således, at pH-værdien bliver mindre end 7,5. I prøver, opvarmet således, at den blandede opløsnings pH-værdi bliver inden for området 7,5 - 9,0, er produktionsgraden af lactulose konstant ved 27,8 - 28,7%. Det ses også af tabel 6, at den blandede opløsnings pH-værdi synker med en gradvis mindre hastighed i pH-området under 9,0, selv om pH-værdien umiddelbart efter opvarmningen falder betydeligt. Dette er forskelligt fra faldet i pH-værdien ved opvarmning af en ren lactoseopløsning tilsat alkali og skyldes en puffer-virkning af den blandede opløsning. Puffer-virkningen tilbageholder nedbrydningen af lactulose i en vis grad, selv i en blandet opløsning med pH 7,5 - 9,0.

Imidlertid fremgår det klart af tabel 6, at hvis den blandede opløsning opvarmes i lang tid, synker pH-værdien, og produktionen af lactulose formindskes, medens produktionen af galactose forøges. Således er det ikke fordelagtigt at opvarme den blandede opløsning i lang tid.

Når det ved forsøg 4 anvendte permeat opvarmes til 70 °C, tager det 30 minutter, 100 minutter og omkring 300 minutter (en ekstrapoleret værdi) for den blandede opløsnings pH-værdi at nå henholdsvis 9,0, 8,5 og 7,5. Og når den blandede opløsning opvarmes til 100 °C, når den pH 9,0 på omkring 3 minutter, pH 8,5 på omkring 10 minutter og pH 7,5 på omkring 75 minutter. Hvis opvarmningstemperaturen er 130 °C, tager det omkring 0,2 minutter (antaget værdi), omkring 1 minut (antaget værdi) og 4 minutter for den blandede opløsnings pH-værdi at nå henholdsvis 9,0, 8,5 og 7,5. Jo højere opvarmningstemperaturen er, jo kortere er således den tid, det tager for den blandede opløsning at nå den ønskede pH-værdi.

(3) Homogenisering og koncentrering af den blandede opløsning

Derefter homogeniseres den således opvarmede blandede opløsning. Homogeniseringen udføres inden for temperaturområdet 60 - 90 °C

og ved et homogeniseringstryk på 1,96 - 5,88 MPa, afhængigt af den blandede opløsnings koncentration og pH-værdi og den tilsatte mængde calciumhydroxid, under anvendelse af en konventionel homogenisator. Den opvarmede blandede opløsning indeholder en stor mængde agglomereret bundfald, suspenderet og dispergeret deri, og jo mere calciumhydroxid, der er tilsat, og jo højere faststofindholdet af råmaterialeopløsningen er, jo højere er den blandede opløsnings viskositet efter opvarmningen. På grund af homogeniseringen knuses dette agglomererede bundfald fysisk og dispergeres i findelt tilstand i den blandede opløsning, hvorved viskositeten sænkes. Eftersom den blandede opløsnings viskositet sænkes ved homogeniseringen, er det muligt, hvis den anvendte råmaterialeopløsnings faststofindhold er lavt, at koncentrere råmaterialeopløsningen igen efter homogeniseringen til opnåelse af et faststofindhold på 55 - 60 %. Hvis den blandede opløsning ikke koncentrerer umiddelbart efter homogeniseringen, afkøles den til under 65°C, helst 40 - 50°C, for at forhindre nedbrydning af lactulose.

Da den blandede opløsning kan koncentrerer til det ønskede faststofindhold ved en temperatur på under 70°C i 4-10 minutter ved hjælp af en inddamper af kontinuert type, som konventionelt anvendes inden for mejeriindustrien, er det muligt efter homogeniseringen at koncentrere den blandede opløsning, medens pH-værdien holdes på 7,5 - 9,0 ved anvendelse af inddamperen. Da endvidere protein, citratradikal, phosphatradikal og lignende i valle har en puffer-virkning, dekomponeres lactulosen i den blandede opløsning ikke, selv hvis den koncentrerer ved en temperatur på under 70°C inden for pH-området 7,5 - 9,0. Der må arbejdes omhyggeligt for at forhindre nedbrydningen af lactulose i den blandede opløsning, hvis den blandede opløsning koncentrerer efter homogeniseringen. Fremgangsmåden med tilsætning af kærnemælks-pulver, vallepulver, skummetmælkspulver og lignende er særlig fordelagtig til udførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, da en sådan omhu ikke kræves ved denne procedure.

(4) Tørring af den blandede opløsning

Den således opnåede blandede opløsning med et faststofindhold

på 55 - 60 % tørres i alkalisk tilstand, som den er. Tørringen udføres under de konventionelle betingelser for tørring af valle ved sprøjtetørring, tromletørring og lignende. Tidligere blev ostevalle sædvanligvis koncentreret til et faststofindhold på 50 - 55 % og efter krystallisering af lactose sprøjtetørret centrifugalt, men ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan den sprøjtetørres uden forudgående krystallisering af lactose af følgende grunde:

- (a) Lactose har en høj β -omdannelse og er opløselig i vand, således at den ikke krystalliseres, fordi den blandede opløsning før tørringen holdes ved pH 7,5 - 9,0.
- (b) Omkring 8 - 30 % lactose i den blandede opløsning isomeriseres til lactulose, som ikke krystalliseres, hvorfor den absolutte mængde lactose, som let krystalliseres, formindskes.

Endvidere kan den blandede opløsning, som har et højere faststofindhold end almindelig valle med 5-10%, sprøjtetørres uden nogen af de problemer, som ledsager den konventionelle metode, fordi den blandede opløsnings viskositet formindskes betydeligt på grund af homogeniseringen efter opvarmningen.

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede pulver med højt lactuloseindhold kan blandes med andre næringskilder til anvendelse som råmateriale for fremstilling af næringsrigt foder.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen belyses nærmere ved de efterfølgende udførelseseksempler.

EKSEMPEL 1

Der fremstilledes 20 kg råmaterialeopløsning ved opløsning af gauda-ostevallepulver fra Norge, hvis standardsammensætning er vist i tabel 7, i varmt vand ved 50°C, således at koncentrationen blev 30 %.

TABEL 7Standard-sammensætning af vallepulver

Fedtstof	1,0 %
Protein	13,0 %
Lactose	76,0 %
Askeindhold	7,5 %
Vandindhold	2,5 %

Til råmaterialeopløsningen sættes 180 g (svarende til 3 % faststofindhold i vollen) calciumhydroxid af fødevarekvalitet til indstilling af pH-værdien til 10,70. Den blandede opløsning blev opvarmet til 80°C i 20 minutter, hvorved pH-værdien blev 8,07, og umiddelbart efter homogeniseret under homogeniseringsbetingelser på 4,90 MPa og 76 °C ved hjælp af en homogenisator og afkølet til 50°C. Den homogeniserede blandede opløsning havde en pH-værdi på 8,05 og en viskositet på 9,0 cP (50°C). Den homogeniserede blandede opløsning blev koncentreret til 56,2 % faststofindhold ved anvendelse af en inddamper af pladetype ifølge den konventionelle metode og tørret ved hjælp af et sprøjtetørreapparat af centrifugaltypen ifølge den konventionelle metode, hvorved der blev opnået cirka 5 g pulver. Den koncentrerede blandede opløsning havde en pH-værdi på 7,75 og en viskositet på 84 cP (50°C), og derfor kunne koncentrationen og tørringen udføres i næsten samme tilstand som ved sædvanlig skummetmælk uden nogen problemer.

Det opnåede pulver var lysebrunt og sødt i smagen. Analyseresultatet af pulversammensætningen er anført i tabel 8.

TABEL 8Sammensætning af pulver

Fedtstof	9,0 %
Protein	13,3 %

TABEL 8 (forts.)

Lactose	53,7 %
Lactulose	16,8 %
Galactose	1,9 %
Andet*	2,0 %
Askeindhold	9,3 %
Vandindhold	2,1 %

* Indeholder carbonhydrater som fructose osv. og forskellige saccharinsyrer dannet ved yderligere nedbrydning af fructose.

I hver af to sække, fremstillet af polyethylen med 0,7 mm tykkelse, fyldtes omkring 2 kg pulver, og sækkene blev forseglet og opbevaret ved henholdsvis stuetemperatur og i en inkubator ved 37°C i 2 måneder. Der blev ikke konstateret sammenbakening, og pulveret var frit strømmende ligesom skummetmælkspulver.

Der fremstilledes fodere indeholdende henholdsvis et lactuloseholdigt pulver, fremstillet ifølge eksempel 1, og et valle-pulver på markedet som en komponent, og foderne blev indgivet 25-45 dage gamle grise til et opfodringsforsøg. Fire 1 måned gamle hangrise på 7,9 kg (nr. 3), 8,5 kg (nr. 1), 9,6 kg (nr. 2) og 10,0 kg (nr. 4), som var faret af en so af landrace, blev brugt som forsøgsdyr. Disse grise blev opdelt i to grupper, en prøvegruppe og en kontrolgruppe. Hver gris blev anbragt separat i en svinesti fremstillet af jern, som er god med hensyn til ventilation, lys og opvarmning, og blev opfodret under sådanne forhold, at vand kunne drikkes frit i 31 dage, medens de blev indgivet de to slags fodere, som er anført i tabel 9, tre gange pr. dag. Foderindtagelsen blev målt hver dag, og den totale foderindtagelse under opfodringsperioden og den gennemsnitlige foderindtagelse pr. dag blev udregnet. Vægten af hver gris blev målt den 15. og den 31. dag efter forsøgets start til sammenligning af vægtforøgelse, tilvækst, gennemsnitlig vægtforøgelse pr. dag og foderaktivitet (vægtforøgelse pr. kg foderindtagelse).

Desuden blev på hver gris målt dens tarmbakterieflora den 15. og 31. dag efter forsøgets begyndelse på følgende måde:

Noget ekskrement blev taget fra grisens endetarm med en steriliseret spatel, som blev anbragt i et flydende medium til transport (Mitsuoka: Journal of Infectious Disease, 45, 408, 1971) og suspenderet. En ml af suspensionen blev blandet med 9 ml steriliseret fysiologisk saltopløsning, fortyndet ifølge den konventionelle metode og inkuberet ved den metode, som er beskrevet af Mitsuoka (Journal of Bacteriology, Japan, 29, 775 (1974) til tælling af bakteriefloraen. Alle grisene var før forsøget fodret med et kommercielt antibioticum-holdigt foder.

Resultaterne er som anført i tabel 10 - 13.

Sammensætningerne af foderne for kontrolgruppen og prøvegruppen er anført i tabel 9. Vægtforøgelse og tilvækst hos prøvedyrene efter indgivningen af foderet, foderindtagelsen og fodereffektiviteten er anført i henholdsvis tabel 10, 11 og 12. Tabel 13 viser resultatet af tællingerne af tarmbakterieflora.

TABEL 9

Komponent	Foder for kontrolgruppe	Foder for prøvegruppen
Majs	24,5 (%)	24,5 (%)
Klid	4,0	4,0
Sukker	5,0	5,0
Affedtet risklid	6,0	6,0
Byg	13,4	13,4
Affedtet soja	14,7	14,7
Fiskemel	7,5	7,5
Ølgær	2,0	2,0
Vallepulver	10	--
Pulveret fra eksempel 1	--	10
Hvede	10	10
Calciumcarbonat	0,4	0,4
Sekundært calciumphosphat	0,9	0,9
Salt	0,5	0,5
Mineraler	0,1	0,1
Vitaminer	1,0	1,0

TABEL 10

Gruppe	Prøvning nr.	Emne	Efter indgivning af foder i		
			15 dage	31 dage	Gennemsn.
Kontrolgruppe	1	Målt vægt (kg)	13,1	18,2	15,65
		Vægtforøgelse (kg)	4,6	5,1	4,85
		Tilvækst (%)	54,1	38,9	46,5
		Daglig forøgelse (kg)	0,31	0,34	0,33
	2	Målt vægt (kg)	14,1	19,5	16,80
		Vægtforøgelse (kg)	4,5	5,4	4,95
		Tilvækst (%)	46,9	38,3	42,6
		Daglig forøgelse (kg)	0,30	0,36	0,33
Prøvegruppe	3	Målt vægt (kg)	13,3	19,3	16,3
		Vægtforøgelse (kg)	5,4	6,0	5,70
		Tilvækst (%)	68,4	45,1	56,8
		Daglig forøgelse (kg)	0,36	0,40	0,38
	4	Målt vægt (kg)	15,6	21,9	18,75
		Vægtforøgelse (kg)	5,6	6,3	5,95
		Tilvækst (%)	56,0	40,4	48,2
		Daglig forøgelse (kg)	0,37	0,42	0,40

TABEL 11

Gruppe	Forsøg nr.	Gennemsnitlige foderindtagelse		Total foder- indtagelse (kg)
		0 - 15 dage (kg/dag)	16 - 31 dage (kg/dag)	
Kontrol- gruppe	1	0,86	0,92	26,7
	2	0,83	0,96	26,9
Prøve- gruppe	3	0,88	0,97	27,8
	4	0,93	1,04	29,6

TABEL 12

Gruppe	Forsøg nr.	Fodereffektivitet
Kontrolgruppe	1	0,36
	2	0,37
Prøvegruppe	3	0,41
	4	0,40

TABEL 13

Gruppe	Forsøg nr.	Emne	Før forsøg	Efter forsøg	
				15. dag	31. dag
Kontrolgruppe	1	Total tælling af anaerobe bakterier	$1,5 \times 10^6$	$1,5 \times 10^6$	$1,8 \times 10^{10}$
		Bifidobacterium	$< 10^6$ (0)	$3,4 \times 10^7$	$2,0 \times 10^7$
		Lactobacillus	$9,6 \times 10^9$	$5,0 \times 10^9$	$1,2 \times 10^{10}$
		Enterobacteriaceae	$2,2 \times 10^7$	$9,3 \times 10^6$	$6,3 \times 10^5$
		pH	7,0	7,0	6,8
	2	Total tælling af anaerobe bakterier	$2,3 \times 10^6$	$2,1 \times 10^{10}$	$1,6 \times 10^{10}$
		Bifidobacterium	$< 10^6$	$2,4 \times 10^9$	$3,0 \times 10^9$
		Lactobacillus	$8,8 \times 10^9$	$4,0 \times 10^9$	$9,2 \times 10^9$
		Enterobacteriaceae	$2,4 \times 10^7$	$8,1 \times 10^6$	$7,2 \times 10^6$
		pH	7,0	6,8	6,8
Prøvegruppe	3	Total tælling af anaerobe bakterier	$1,8 \times 10^6$	$3,0 \times 10^9$	$3,1 \times 10^{10}$
		Bifidobacterium	$< 10^6$ (0)	$2,2 \times 10^9$	$9,0 \times 10^9$
		Lactobacillus	$4,3 \times 10^9$	$2,7 \times 10^9$	$3,6 \times 10^{10}$
		Enterobacteriaceae	$5,5 \times 10^6$	$< 10^3$ (0)	$1,0 \times 10^4$
		pH	7,0	6,6	6,4
	4	Total tælling af anaerobe bakterier	$2,1 \times 10^6$	$2,4 \times 10^{10}$	$2,0 \times 10^{10}$
		Bifidobacterium	10^6 (0)	$3,4 \times 10^9$	$2,0 \times 10^{10}$
		Lactobacillus	$5,1 \times 10^9$	$3,1 \times 10^9$	$8,4 \times 10^9$
		Enterobacteriaceae	$6,1 \times 10^6$	10^3	10^3
		pH	7,0	6,4	6,6

Som det fremgår af tabellerne, var de unge grise i prøvegruppen, som fik et foder tilsat det lactulose-holdige pulver, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, bedre end grisene i kontrolgruppen, som fik et foder tilsat valle-pulver, med hensyn til vægtforøgelse og fodereffektivitet, og prøvegruppen var bedre med hensyn til foderindtagelse, hvilket viser, at foderet tilsat det lactulose-holdige pulver havde en god smag. Desuden viser undersøgelsen af tarmbakteriefloraen overvægt af Bifidobacterium og reduktion af Enterobacteriaceae. Således har det lactuloseholdige pulver til foder, fremstillet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, vist sig at være effektivt til forbedring af vægtforøgelse og tarmbakterieflora og absolut nyttigt som foderadditiv.

EKSEMPEL 2

Et vallefiltrat (sammensætning som anført i eksempel 1), fremstillet ved filtrering af 500 kg Emmenthal-ostevallé med et ultrafiltreringsapparat fremstillet af De Danske Sukkerfabrikker, blev koncentreret til 19,4% faststofindhold under anvendelse af en inddamper af pladetype ifølge den konventionelle metode. 20 kg af det koncentrerede filtrat blev fyldt i en balancetank og blev tilsat og blandet med 150 kg calciumhydroxidpulver af foderkvalitet, således at den blandede opløsnings pH-værdi blev indstillet til 11,0 (ved 40°C). Den blandede opløsning blev opvarmet chargevis til 90°C i 20 minutter og hurtigt afkølet til 60°C og derpå homogeniseret under homogeniseringsbetingelser på 2,94 MPa og 60°C ved hjælp af en homogenisator. Den blandede opløsning havde efter homogeniseringen en pH-værdi på 8,30 og en viskositet på 27,2 cP (50°C). Den homogeniserede blandede opløsning blev yderligere koncentreret til et faststofindhold på 55,4 % ved en temperatur under 65°C uden vanskelighed ved hjælp af den ovenfor beskrevne inddamper. Den koncentrerede blandede opløsning havde en pH-værdi på 7,85 og en viskositet på 94 cP (40°C). Umiddelbart efter koncentrereringen blev den blandede opløsning tørret i et sprøjtetørreapparat af centrifugaltypen ifølge den konventionelle metode, hvorved der uden vanskelighed blev opnået 3,6 kg pulver.

Analyseresultatet for den almene sammensætning af pulveret var som anført i tabel 14.

TABEL 14

Almen sammensætning af pulver (%)

Lactose	44,6
Lactulose	23,4
Galactose	10,8
Andet*	7,1
Total nitrogen	2,1
Ikke-proteinbundet nitrogen	0,4
Askeindhold	9,6
Vandindhold	2,4

* Indeholder carbonhydrater som fructose osv., forskellige saccharinsyrer dannet ved yderligere nedbrydning af fructose, citronsyre og mælkesyre og andet.

Det opnåede pulver er et fritstrømmende pulver af god kvalitet, som er lysebrunt og sødt i smagen. Omkring 500 g pulver fyldtes i hver af to sække fremstillet af polyethylen med 0,8 mm tykkelse, og sækkene blev forseglet og opbevaret ved henholdsvis stuetemperatur og i en inkubator ved 37°C i 2 måneder. Der blev ikke konstateret nogen sammenblanding, og pulveret var frit strømmende ligesom skummetmælkspulver.

EKSEMPEL 3

Et permeat (sammensætning som anført i tabel 1), fremstillet ved filtrering af 500 g frisk skummetmælk med det samme ultrafiltreringsapparat som i eksempel 2, blev koncentreret på samme måde som i eksempel 2 til opnåelse af 20 liter koncentreret filtrat med et faststofindhold på 19,1 % og en pH-værdi på 6,2.

På den anden side sættes varmt vand ved 60°C til 125 g calciumhydroxid af foderkvalitet til opnåelse af 2500 ml af en suspension med en koncentration på omkring 5 %. 1200 ml af filtratet anbragtes i en lille balancetank af ovennævnte type (overløb med 2 liter volumen) (1) forsynet med en varmekappe og omrører og opvarmet til 90°C. Der tilsættes 150 ml calciumhydroxidsuspension under omrøring, og efter opvarmning til 90°C i 10 minutter fyldes kontinuert filtrat og calciumhydroxidsuspension i balancetanken med en hastighed på henholdsvis 200 ml/minut og 25 ml/minut og blev opvarmet til 90°C under kraftig omrøring. Efter 2 minutter og 55 sekunder startede overløbet, og derefter løb den opvarmede blandede opløsning over med en hastighed på omkring 225 ml/min., og overløbet endte efter omkring 95 minutter. Omkring 5 minutter efter at overløbet var afsluttet, blev den totale mængde blandet opløsning i balancetanken (1) overflyttet til en anden balancetank (2) og afkølet til 50°C. Det ovenfor beskrevne koncentrerede filtrat og calciumhydroxidsuspensionen blev delvis fyldt i et bægerglas med den samme blandingshastighed. Den resulterende blandede opløsnings pH-værdi var 10,95. Den gennemsnitlige opholdstid for filtratet i balancetanken (1) var omkring 9 minutter. Den blandede opløsning havde efter opvarmningen en pH-værdi på 9,00, en viskositet på 1,41 cP og et faststofindhold på 18,1 %. Denne blandede opløsning blev homogeniseret på samme måde som i eksempel 2. Den blandede opløsning havde efter homogeniseringen en viskositet på 29,4 cP (50°C). Omkring 20 kg af denne homogeniserede blandede opløsning blev koncentreret til et faststofindhold på 50,5 % på samme måde som i eksempel 2. Den koncentrerede blandede opløsning havde en pH-værdi på 8,40 og en viskositet på 72 cP (50°C). Derpå blev den blandede opløsning tørret på samme måde som i eksempel 2, hvorved der blev opnået 3,6 kg pulver, som var lysebrunt, fritstrømmende og sødt i smagen, og for hvilket der ikke blev fundet nogen sammenblanding ved den samme opbevaringsprøvning som i eksempel 1.

Analysen af pulverets sammensætning er anført i tabel 15.

TABEL 15Sammensætning af pulver (%)

Lactose	50,5
Lactulose	22,5
Galactose	4,9
Andet*	7,2
Total nitrogen	2,4
Ikke-proteinbundet nitrogen	0,2
Askeindhold	10,4
Vandindhold	2,4

* Indeholder carbonhydrater som fructose osv.,
forskellige saccharinsyrer dannet ved yderligere
dekomponering af fructose, citronsyre og mælkesyre
og andet.

P a t e n t k r a v:

1. Fremgangsmåde til fremstilling af et fritstrømmende lactuloseholdigt pulver til foder ud fra valle eller et valleprodukt ved isomerisering af lactose med calciumhydroxid ved forhøjet pH-værdi og temperatur, k e n d e t e g n e t ved, at vallen eller valleproduktet tilsættes calciumhydroxid til indstilling af pH-værdien til 9,4 - 11,2 og derefter opvarmes til en temperatur mellem 60 og 130 °C, indtil pH-værdien er 7,5 - 9,0, hvorpå den dannede suspension homogeniseres ved en temperatur mellem 60 og 90 °C og et tryk mellem 1,96 og 5,88 MPa, og den homogeniserede suspension koncentrerer og tørres, medens pH-værdien holdes ved 7,5 - 9,0.
2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at valleproduktet er delvis delactoseret valle.
3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at valleproduktet er et permeat opnået ved ultrafiltrering af valle eller skummetmælk.

Fremdragne publikationer:

NO patent nr. 96729.