



11

Erfbungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

630 244

(21) Gesuchsnummer: 6665/76

(73) Inhaber:
Stauffer Chemical Company, Westport/CT (US)

(22) Anmeldungsdatum: 26.05.1976

(72) Erfinder:
Pei Kung Chang, Montrose/NY (US)
Mary Candace Concilio-Nolan, New York/NY (US)

(24) Patent erteilt: 15.06.1982

(74) Vertreter:
Brühwiler & Co., Zürich

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1982

(54) Verfahren zur Herstellung eines Eiweissersatzes.

(57) Eiweissersatz wird aus einer Molkenprotein enthaltenden Lösung hergestellt. Den pH-Wert der Lösung stellt man zuerst auf 11 bis 13 und danach auf 4,0 bis 6,0 ein. Man erhält eine wässrige Lösung des gewünschten modifizierten Molkenproduktes und einen Niederschlag, der unlösliche Molkenfeststoffe enthält. Die wässrige Lösung wird vom modifizierten Molkenprodukt abgetrennt.

Der Niederschlag kann durch alkalische Hydrolyse in ein weiterverwertbares Produkt übergeführt werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Eiweissersatz, dadurch gekennzeichnet, dass man den pH-Wert einer Molkenprotein enthaltenden Lösung auf 11 bis 13 einstellt, dann auf 4,0 bis 6,0 senkt, wobei man eine wässrige Lösung eines modifizierten Molkenproduktes und unlösliche Molkenfeststoffe erhält, und die wässrige Lösung des modifizierten Molkenproduktes abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei der ersten Einstellung den pH-Wert auf 12 bis 13 bringt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Molkenprotein ein Käsemolkenprotein verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Käsemolkenprotein die erste Fraktion verwendet, die man beim Hindurchleiten partiell von Lactose befreiter Käsemolke durch die Schicht eines Molekularsiebes erhält.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Molkenprotein ein Pflanzenmolkenprotein verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den pH-Wert bei der zweiten Einstellung auf 4,2 bis 5,0 senkt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Eiweissersatz herstellt, der in wässriger Lösung 20 bis 30 Gew.-% Protein enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die unlöslichen Molkenfeststoffe bei einem pH-Wert von 11 bis 13 erneut hydrolysiert.

9. Zur Verwendung als Eiweissersatz geeignete, ein modifiziertes Molkenprodukt enthaltende wässrige Lösung, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 1.

10. Lösung nach Anspruch 9 mit einem Proteingehalt von 20 bis 30 Gew.-%, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 7.

11. Lösung nach Anspruch 10, enthaltend ein modifiziertes Käsemolkenprodukt, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 7.

12. Lösung nach Anspruch 10, enthaltend ein modifiziertes Pflanzenmolkenprodukt, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 7.

13. Lösung nach Anspruch 9, hergestellt nach dem Verfahren gemäss Anspruch 8.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Eiweissersatz und ein verfahrensgemäss erhältliches Produkt.

Zahlreiche Verfahren zur Herstellung von Eiweissersatz aus Molkenproteinen wurden bereits vorgeschlagen. So werden zum Beispiel gemäss der NL-PA 72/14 837 (Abstrakt in Derwent Nr. 37 726 V), laut «Whipping Studies with Partially Delactosed Cheese Whey», von P. Jelen, Journal of Dairy Science, Bd. 56, Nr. 12, S. 1505 bis 1511, und in der US-PS 3 583 968 Wärmebehandlungen und pH-Werteinstellungen zur Bildung derartiger Produkte herangezogen. Gemäss der US-PS 1 787 754 erfolgt Zusatz von Calciumhydroxid zu einer Molkenlösung, wobei zwei flüssige Fraktionen gebildet werden. Nach der US-PS 2 695 235 wird der pH-Wert der Molkenlösung auf etwa 9 bis 10,5 eingestellt, worauf man filtriert. Jedes dieser Verfahren besitzt gewisse Nachteile. Die ersten drei Verfahren erfordern eine Erhitzung mit entsprechendem Energieverbrauch, während bei den letzteren zwei Verfahren ein Produkt geringerer Qualität, insbesondere im Hinblick auf eine Verwendung in Eiermeringen, resultiert.

Das erfindungsgemäss Verfahren besteht darin, dass man den pH-Wert einer Molkenproteinlösung auf einen Wert von 11 bis 13 einstellt und anschliessend auf einen Wert von 4,0 bis 6,0, wobei man eine wässrige Lösung eines modifizierten Molkenproduktes und unlösliche Molkenfeststoffe erhält, und die wässrige Lösung des modifizierten Molkenproduktes abtrennt.

Dieses Verfahren wird ohne Wärmebehandlung durchgeführt. Die überstehende Lösung kann als Eiweissersatz verwendet werden. Werden die unlöslichen Anteile bei einem alkalischen pH-Wert von 11 bis 13 erneut hydrolysiert, so kann man sie ebenfalls als Eiweissersatz verwenden.

Dient flüssige Käsemolke als Ausgangsmaterial des erfindungsgemässen Verfahrens, so kann man hier unter verschiedenen Molken, sowohl süßen wie sauren Molken, wählen. Beispiele sind Molken von Cheddarkäse, Hüttenkäse, Cremekäse, Schweizerkäse, Ricotta und Mozzarella. Unter die Bezeichnung «Käsemolke» fallen auch verschiedene Molkenprotein-Konzentrate. Diese Konzentrate werden nach

verschiedenen Verfahren hergestellt, z.B. durch Elektrolyse (siehe z. B. Stribley, R. C., Food Processing, Bd. 24, Nr. 1, S. 49, 1963), durch Umkehrosmose, durch Ultrafiltration (siehe z. B. Horton, B. S. et al., Food Technol., Bd. 26, S. 30, 1972), durch Fällung mit Alkohol (siehe z. B. Morr et al., J. Dairy Sci., Bd. 53, S. 1162, 1970) oder durch Gelfiltration. Im Falle des letzteren Verfahrens kann das erfindungsgemäss vorgesehene Ausgangsmaterial das teilweise von Lactose und Mineralstoffen befreite Produkt sein, das bei der Behandlung der Käsemolke mit einem zweiwertigen Metallion, Einstellung des pH-Wert auf einen Wert oberhalb 6 bei einer Temperatur unterhalb 60 °C entsprechend der Lehre der US-PS 3 560 219 und einer Konzentrierungsstufe zum Kristallisieren der Lactose resultiert. Diese partiell von Lactose befreite Flüssigkeit kann auch gemäss dem U.S. Reissue

Patent 27 806 durch die Schicht eines Molekularsiebharzes geleitet werden, wobei man zwei Fraktionen erhält, die gegebenenfalls als Ausgangsmaterialien eingesetzt werden können. Die erste Fraktion besteht hauptsächlich aus Protein und restlicher Lactose und Mineralstoffen, sie ist unter der

Handelsbezeichnung «ENRPRO» (Stauffer Chemical Company, Food Ingredients Division, Westport, Connecticut) zugänglich. Sie besteht aus 40 bis 80 Gew.-% Protein (NX 6,38), 10 bis 30% Lactose, 3 bis 15% Asche, 0,5 bis 4% Fett, 0,7 bis 3,3% Lactat und 0,6 bis 1,7% Citrat. Die zweite

Fraktion enthält hauptsächlich Lactose und Mineralstoffe und restliches Protein. Sie ist unter der Handelsbezeichnung «ENR-EX» (Stauffer Chemical Company, Food Ingredients Division, Westport, Connecticut) erhältlich. Sie besteht aus 40 bis 50% Lactose, 25 bis 35% Mineralstoffen, 15 bis 20% Protein (NX 6,38), 7 bis 10% Milchsäure, 3 bis 6% Zitronensäure, weniger als 1% Fett und weniger als 5% Feuchtigkeit.

Auch pflanzliche Molke kann verwendet werden, wobei man von verschiedenen Molken einschliesslich Sojamolke, Baumwollsamenmolke oder Kokosnussmolke, die bevorzugt werden, ausgehen kann. Weitere Molken basieren auf Sesamsamen, Rapssamen, Sonnenblumensamen, Mungbohnen (mung beans) und Pferdebohnen (Great Northern beans).

Damit man aus den Molkenproteinen einen Eiweissersatz erhält, ist es erfindungsgemäss erforderlich, die gewöhnlich saure Lösung der Molkenproteine mit einer wirksamen Menge einer Base oder eines Ionenaustauscherharzes in Hydroxylform zu behandeln, so dass man einen pH-Wert der Lösung von 11 bis 13 und vorzugsweise von 11 bis 12 erzielt.

Die am meisten bevorzugten pH-Werte liegen bei 11,5 bis 11,9. Die Einstellung erfolgt vorzugsweise bei Raumtemperatur, zum Beispiel von 15 bis 25 °C, und die Molkenlösung bleibt vorzugsweise bei diesem pH 60 bis 180 Minu-

ten stehen. Der Gesamtfeststoffgehalt der Lösung beträgt 5 bis 25 Gew.-%. Zur Einstellung des pH-Werts kann man jede Base für Nahrungsmittelzwecke, wie zum Beispiel Natriumhydroxid, die bevorzugte Base, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid oder Ammoniumhydroxid, verwenden.

Nach der Behandlung mit Base wird die Lösung auf einen pH von 4,0 bis 6,0 und vorzugsweise von 4,2 bis 5,0 (besonders bevorzugt etwa 4,6) angesäuert, wobei man eine nichttoxische und für Nahrungsmittelzwecke annehmbare Säure verwendet. Die bevorzugte Säure ist Salzsäure. Auch die Säureeinstellung erfolgt vorzugsweise bei einer Temperatur von 15 bis 25 °C. Hierbei erzielt man eine überstehende Lösung, die das gewünschte modifizierte Molkenprodukt enthält, sowie einen Niederschlag. Beide Anteile können leicht voneinander getrennt werden, indem man absitzen lässt und abdekantiert abzentrifugiert oder in anderer konventioneller Weise vorgeht. Zentrifugieren wird bevorzugt, da es schneller vor sich geht und einen höheren Trennungsgrad ergibt.

Das modifizierte Molkenprodukt in der überstehenden Flüssigkeit unterscheidet sich im Proteingehalt sowohl von einem Produkt, das man durch Basenbehandlung allein erzielt, wie auch von dem erfundungsgemäss erzeugten unlöslichen Material.

Das modifizierte Molkenprodukt weist vorzugsweise einen Proteingehalt von 20 bis 30 Gew.-% auf. Es ist, wie aus den folgenden Beispielen ersichtlich, als Eiweissersatz ausgezeichnet brauchbar.

Das beim erfundungsgemässen Verfahren resultierende unlösliche Produkt kann in ein als Eiweissersatz brauchbares Produkt überführt werden, zum Beispiel zur Verwendung in weichen Meringen und Kuchen, indem man es anschliessend bei einem alkalischen pH von 11 bis 13 hydrolysiert. Die dabei resultierende Lösung ist schlagfähig, zeigt jedoch nicht die Zuckeraufnahme, die man bei bestimmten Produkten wie zum Beispiel Hartmeringen benötigt. Man kann es jedoch verwenden zur Herstellung von Produkten wie Weichmeringen, Kuchen und dergleichen. Der unlösliche Anteil sollte längere Zeit beim alkalischen pH verbleiben, beispielsweise 3 bis 24 Stunden bei einer Temperatur von 20 bis 40 °C, damit man dieses gebrauchsfähige Produkt erhält, das ein modifiziertes Molkenprodukt enthält, dessen Struktur bisher nicht voll erkannt ist. Will man dieses Produkt in Nahrungsmitteln verwenden, zum Beispiel in Meringen, bei denen der Fettgehalt niedrig sein muss, zum Beispiel unterhalb etwa 1 bis 2 Gew.-%, so empfiehlt sich die Vermin-

derung des Fettgehalts, beispielsweise durch Extraktion mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Petroläther oder auf andere konventionelle Weise.

Beispiel 1

Etwa 800 g eines modifizierten Molkenprodukts, welches aus der ersten Fraktion gewonnen ist, die man beim Hindurchleiten partiell von Lactose befreiter Käsemolken-Mutterflüssigkeit durch ein Molekularsiebharz gemäss U.S. Reis 10 sue Patent 27 806 erhält (im Handel zu beziehen unter der Bezeichnung «ENRPRO 50», Stauffer Chemical Company, Food Ingredients Division, Westport, Connecticut) werden zu etwa 4200 ml Wasser zugegeben, wobei man eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von etwa 16 Gew.-% erzielt. Diese Dispersion wird bei 24 bis 25 °C mit 1n-Natriumhydroxidlösung auf pH etwa 11,7 eingestellt und 90 Minuten bei diesem pH-Wert stehengelassen. Dann wird die Lösung neutral gestellt. Das dabei gewonnene Produkt wird als Ersatzprodukt I (RP I) in der folgenden Tabelle bezeichnet.

Zwei weitere Ersatzprodukte werden hergestellt, nämlich der Niederschlag (beim Neutralstellen) (RP II) und die überstehende Fraktion (ohne pH-Einstellung) (RP III), die man durch Zentrifugieren isoliert, nachdem das erste Ersatzprodukt (RP I) auf pH etwa 4,6 eingestellt worden ist. Das 25 dritte Ersatzprodukt stellt somit das erfundungsgemäss Produkt dar. Sämtliche drei Ersatzprodukte werden gefriergetrocknet, ehe man sie als Ersatz für Trockeneialbumin zur Herstellung von Meringen verwendet.

Eiermeringen werden hergestellt, indem man entweder 30 Eialbumin und/oder die Ersatzprodukte in entsprechender Wassermenge löst und eine Stunde hydratisieren lässt. Die jeweils angegebene Menge an wasserfreiem Monocalciumphosphat wird zugesetzt, und das Gemisch wird 15 Minuten gerührt. Es wird dann in einen Hobart-Mischer C-100 überführt, der mit einer Schale von 2,85 l Inhalt ausgestattet ist, und mit der Geschwindigkeit 3 geschlagen. Nach einer ersten Schlagzeit von 30 Sekunden wird der Zucker in Esslöffelportionen alle 15 Sekunden während des Schlagens zugesetzt, bis man eine Gesamtzeit von 6 Minuten erreicht hat. 40 Bei der Geschwindigkeit 3 wird noch weiter geschlagen, bis die steifste Stufe des Schnees erreicht ist. Jede Probe wird dann 90 Minuten lang bei 135 °C gebacken.

Die folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung der verschiedenen Proben, die aus den drei Ersatzprodukten hergestellt wurden. Die Zahlen bedeuten die Mengen der einzelnen Bestandteile in Gramm.

Tabelle

Bestandteil	Probe Nr. 1	2*	3*	4*	5***	6****	7**	8**
Trockeneialbumin (Henningsen, Typ P-11)	15	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	—	—
Monocalciumphosphat wasserfrei	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52	0,26	0,26
R.P. I	—	12,2	—	—	—	—	—	—
R.P. II	—	—	8,04	—	—	—	—	—
R.P. III	—	—	—	22,7	—	—	—	—
R.P. III	—	—	—	—	7,5	—	—	—
R.P. III (auf pH = 7,0)	—	—	—	—	—	15,3	—	—
R.P. III	—	—	—	—	—	—	15,3	—
R.P. III (auf pH = 7,0)	—	—	—	—	—	—	—	15,2
Zucker	297	297	297	297	297	297	297	297
Wasser	135	135	135	135	135	135	135	135

* Die Menge des Ersatzproduktes entspricht einem 50%igen Ersatz des Proteingehalts des Albumins.

** Die Menge des Ersatzproduktes entspricht einem 100%igen Ersatz, bezogen auf das Gewicht des Eialbumins.

*** Die Menge des Ersatzproduktes entspricht einem 50%igen Ersatz, bezogen auf das Gewicht des Eialbumins.

**** Die Menge an Ersatzprodukt entspricht einem 57%igen Ersatz des Proteingehalts des Eialbumins.

Folgende physikalische Eigenschaften wurden ermittelt:

Probe Nr.	Mischzeit (Min.)	Spez. Gew. des Schnees	Spez. Volumen	pH
1	10	0,369	7,21	5,9
2	30	0,463	5,89	6,0
3	30	0,569	4,93	5,9
4	10	0,281	7,21	4,8
5	15	0,350	6,94	5,0
6	10	0,356	6,92	6,0
7	8,5	0,250	6,89	4,8
8	6,0	0,250	9,09	6,0

Eine Bewertung der Eiermeringen ergab folgendes:

Nr. 1. Die Probe zeigte feste Kämme, kein Zusammenfallen oder Reissen, sehr weiss. Es handelte sich um eine gute harte Schalenmeringe (Vergleich).

Nr. 2. Die Probe war nicht über das Stadium eines weichen Schnees zu schlagen und ergab beim Backen eine flache braune Schale ohne Kämme. Sie kann nicht als Meringe bezeichnet werden (RP I).

Nr. 3. Die Probe war nicht schlagfähig. Sie blieb wässrig und erreichte nicht den Zustand eines weichen Schnees. Sie behielt keine Form und ergab beim Backen eine sehr flache braune Schale. Sie ist nicht brauchbar zur Herstellung einer Hartmeringe (RP II).

Nr. 4. Die Probe besitzt ein sehr starkes Schaumvermögen und schlägt sich schneller und zu grösserem Volumen als die Vergleichsprobe Nr. 1. Beim Backen entsteht eine harte Schalenmeringe von etwa gleichem Volumen wie die Vergleichsprobe. Die Probe behält steife Kämme bei und ist weiss gefärbt (RP III).

Nr. 5. Die Probe bildet eine harte Schalenmeringe von hohem Volumen (etwas weniger als Probe Nr. 1 und 4), ist jedoch braun gefärbt und verliert einen Teil der Kämme. Die restlichen Kämme bleiben steif (RP III).

Nr. 6. Die Probe besitzt ein grosses Volumen, ist jedoch braun und flach. Etwa gerissene Oberfläche, wenige Kämme. Meringe geringer Qualität (RP III, auf pH 7 eingestellt).

Nr. 7. Die Probe lässt sich schneller als Probe Nr. 1 zu einem steifen Schnee schlagen. Sie ergibt beim Backen eine harte Schalenmeringe von gutem Volumen, steife Kämme, sehr weiss (RP III).

Nr. 8. Die Probe besitzt ein sehr grosses Volumen, ist jedoch braun, (pH 6,0), flach und fällt zusammen, wobei im Inneren ein Hohlraum entsteht. Sehr schwach gerissene poröse Aussenseite, wenige Kämme, keine Ähnlichkeit mit einer harten Eiermeringe (RP III, auf pH 7 eingestellt).

Von sämtlichen getesteten Proben ergaben nur diejenigen aus der wässrigen Lösung der modifizierten Molke mit einem pH-Wert von etwa 4,5 bis 6,0 annehmbare Meringen. Diese Produkte besitzen gutes Schaumvermögen, so dass sie beim Schlagen Luft aufnehmen, und sie ergeben beim Backen eine gute harte Eiermeringe von grossem Volumen.

Beispiel 2

Sprühgetrocknete süsse Molke (Handelsprodukt «Kraffen» der Kraftco) wurde als ein Ausgangsmaterial verwendet. 100 g, in 300 ml Wasser dispergiert, wurden durch Zusatz von Natriumhydroxid auf pH 11,4 eingestellt und 90 Minuten bei Raumtemperatur bei diesem pH-Wert gehalten. Dann wurde der pH-Wert auf 4,6 gesenkt und die resultierende Aufschämmung wurde zentrifugiert, wobei man die überstehende Lösung gewann, die gefriergetrocknet wurde.

Das getrocknete Produkt wurde verwendet, um Trockeneialbumin bei der Herstellung einer Meringe teilweise zu ersetzen. 7,5 g Henningsen-Eialbumin (Typ P-11), 0,52 g

wasserfreies Monocalciumphosphat, 27,8 g des Trockenprodukts aus der überstehenden Lösung, 297 g Zucker und 135 g Wasser werden wie in Beispiel 1 beschrieben vermischt. Die Mischzeit beträgt 20 Minuten, der Schnee weist das spezifische Gewicht 0,344 g/cm³ und den pH 4,7 auf. Die Probe wird in einem Rotationsofen bei 135 °C 90 Minuten gebakken und dann bewertet. Die Meringe besitzt ein spezifisches Volumen von 5,98 cm³/g und eine braune harte Schale mit steifen Kämme, eine schwach gerissene Oberfläche und ist innen hohl.

Beispiel 3

Dieses Beispiel zeigt, dass eine Alkalibehandlung des Molkenproteins allein nicht zu einem Produkt führt, welches als Eiweissersatz gut brauchbar ist, im Gegensatz zu den beim pH 4,6 erhaltenen löslichen und unlöslichen Fraktionen gemäss Beispiel 1.

Das in Beispiel 1 verwendete modifizierte Molkenprodukt wurde unter Bildung einer 10 bis 20 gewichtsprozentigen Dispersion in Wasser gegeben. Der pH-Wert dieser Dispersion wurde auf verschiedene Höhen eingestellt, indem man sie entweder durch ein Anionenaustauscherharz (Duolite A-102D, Hydroxylform) leitete oder direkt mit 1n-Natriumhydroxidlösung behandelte. Die Dispersionen wurden beim erreichten pH-Wert während verschiedener Zeiträume gehalten. Der Prozentanteil an denaturierten Proteinen im Nahrungsmittelprodukt wurde ermittelt in bezug auf den Gesamtproteingehalt (mit 15% Trichloressigsäure fällbares Protein), wobei die Menge fällbarer Proteine beim pH 4,6 bestimmt wurde. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Probe Nr.	pH	Temp.	Zeit (Min.)	Mittel z. Einstellen des pH	Denaturiertes Protein
1	11,0	24-25 °C	60	NaOH	32,8
2	11,4	24-25 °C	80	Harz	49,9
3	11,75	24-25 °C	60	Harz	45,7
4	11,7	24-25 °C	90	NaOH	48,1

Mit den Proben Nr. 1, 2 und 4 wurden harte Eiermeringen hergestellt, wobei 50% des erforderlichen Eialbumins, bezogen auf das Proteingewicht, durch die Proben ersetzt wurden. Dabei wurden die Produkte A bis C erhalten. Sämtlichen Formulierungen wurde wasserfreies Monocalciumphosphat als Quelle zweiwertiger Calciumkationen zugegeben, um die Coagulierbarkeit der Produkte in der Hitze zu verbessern.

In folgender Tabelle werden die zur Herstellung der Meringen erforderlichen Bestandteile in Gramm aufgeführt:

Bestandteil	Ver- gleich	1	2	3
Trockeneialbumin (Henningsen, P-11)	15	7,5	7,5	7,5
Produkt AS	-	12,24	-	-
Produkt B	-	-	12,17	-
60 Produkt C	-	-	-	12,24
Monocalciumphosphat wasserfrei	0,52	0,52	0,52	0,52
Zucker	297	297	297	297
Wasser	135	135	135	135

Die Meringen werden wie folgt hergestellt:

1. Albumin oder das Gemisch aus Albumin und modifiziertem Molkenprodukt werden in Wasser gelöst und 1

Stunde stehengelassen. Dann wird das Monocalciumphosphat zugegeben und das Gemisch wird 15 Minuten gerührt.

2. Die Lösung wird in die Schale (2,85 l) eines Hobart-Mischers C-100 (mit Schneebesen) eingefüllt und 30 Sekunden bei Geschwindigkeit Nr. 3 geschlagen. Dann wird der Zucker in Esslöffelmengen in Abständen von 15 Sekunden während einer Mischzeit von insgesamt 6 Minuten zugegeben.

3. Bei hoher Geschwindigkeit wird weiter geschlagen, bis die Meringe die besten Kämme zeigt, dann wird

4. 90 Minuten bei 135°C.

Das Vergleichsprodukt ergab eine harte Schalenmeringe mit steifen, sehr weissen Kämmen. Es gab keine Anzeichen eines Zusammenfallens oder Reissens. Alle anderen Proben ergaben Meringenmasse, die nicht sehr gut zu schlagen war. Alle Proben blieben weich und keine erreichte das Stadium eines steifen Schnees, auch nicht bei Verlängerung der Schlagzeit. Sämtliche Proben ergaben flache, gerissene braune Schalen ohne Kämme. Sie waren als Hartmeringen nicht annehmbar.

Die folgende Tabelle gibt Mischzeiten, spezifisches Gewicht, pH-Wert der Schäume und spezifisches Volumen der Meringen aus der Vergleichsprobe und den drei Versuchspuren an:

Probe Nr.	Mischzeit (Min.)	Spez. Gew.	Spez. Vol.	pH
Vergleich	10	0,369	7,21	5,9
1	30	0,463	5,42	5,9
2	30	0,450	5,40	5,9
3	30	0,463	5,89	6,0

Beispiel 4

Dieses Beispiel illustriert die Unterschiede im Proteingehalt zwischen drei verschiedenen Fraktionen, die man bei Verwendung des modifizierten Molkenprodukts gemäss Beispiel 1 als Ausgangsmaterial erhält. Die erste Fraktion (Fraktion 1) wurde erhalten durch Behandeln des Molkenprodukts mit Base bis zum pH 11,7. Die Fraktion 2 ist der lösliche Anteil, erhalten bei der erfundungsgemässen Behandlung des Molkenprodukts. Die dritte Fraktion besteht aus dem erfundungsgemäss erhaltenen unlöslichen Anteil, der als Eiweissersatz nicht brauchbar ist, es sei denn, er werde erneut hydrolysiert.

Fraktion	Gesamt-Protein (%) (NX 6,38)	Proteinfreier Anteil**
1	46,4	—
2*	26,2	14,9
3	72,6	2,4

* erfundungsgemässes Produkt

** in 15% Trichloressigsäure löslicher Stickstoff X 6,38.

Beispiel 5

Aus diesem Beispiel wird ersichtlich, dass man bei Anwendung eines bekannten Verfahrens, beispielsweise des Verfahrens der US-PS 1 787 754, auf sprühgetrocknete süsse Molke ein Produkt erhält, das als Eiweissersatz nicht brauchbar ist. 100 g sprühgetrockneter süßer Molke («Kraffen», der Kraftco) werden trocken mit etwa 3,5 Gew.-%, bezogen auf das Molkengewicht, Kalk und etwa 1 Gew.-% Kaliumnitrat vermischt. Dann wird Wasser zugesetzt unter Bildung einer Dispersion mit 25% Feststoffgehalt, die milchig weiss wird. Diese Dispersion wird zentrifugiert, und die überstehende Flüssigkeit vom pH 11,4 wird abgetrennt. Sie

enthält Albumin und Lactose. Sie wird über Nacht im Kühlschrank und 90 Minuten bei Raumtemperatur stehengelassen. Diese Lösung wird in 3 Portionen unterteilt, von denen eine auf pH 4,6 (Portion 1), eine auf 7,0 (Portion 2) und eine auf 11,0 (Portion 3) eingestellt wird.

Alle drei Portionen werden gefriergetrocknet und nach der Vorschrift von Beispiel 4 in harten Eiermeringen bewertet. Zu deren Herstellung wurden folgende Bestandteile (in Gramm) verwendet, wobei die Probe Nr. 1 zum Vergleich diente und nur Trockeneialbumin enthielt:

	Probe Nr.				
	1	2	3	4	5
15 Trockeneialbumin (Henningsen, P-11)	15	7,5	7,5	7,5	7,5
Monocalciumphosphat wasserfrei	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
Portion 1	—	26,7	—	—	—
Portion 2	—	—	26,7	—	—
20 Portion 3	—	—	—	26,7	—
erf. gem. Produkt*	—	—	—	—	27,8
Zucker	297	297	297	297	297
Wasser	135	135	135	135	135

* Hergestellt durch Einstellen einer Lösung, welche sprühgetrocknete süsse Molke enthält, auf pH 11,4 mit Natriumhydroxid, 90minütiges Stehenlassen bei diesem pH-Wert und Raumtemperatur, Einstellen des pH auf 4,6, Zentrifugieren und Isolieren der überstehenden Lösung, die ebenfalls den pH 4,6 aufweist.

25 Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Die Probe Nr. 1 zeigt feste Kämme, kein Zusammenfallen oder Reissen. Sie ergab eine gute harte Schalenmeringe, die sehr weiss war.

Die Probe Nr. 2 ergab eine braune harte Schalenmeringe mit weichen Kämmen, grossen Rissen, einem Hohlraum im Inneren und schlechter Struktur.

Die Probe Nr. 3 war in der Mitte zusammengesunken und hatte eine stark gerissene Oberfläche. Sie besass keine Kämme, war braun und von schlechter Struktur.

30 Die Probe Nr. 4 ergab eine harte, flache Schale mit tiefen Rissen. Sie besass einen Hohlraum im Innern, war zusammengefallen und zeigte keine Kämme.

Die Probe Nr. 5 (das erfundungsgemäss Produkt enthaltend) ergab eine braune harte Schalenmeringe, ähnlich der Probe Nr. 2, jedoch von grösserem Volumen und mit steifen Kämmen. Die Oberfläche war schwach gerissen und im Innern befand sich ein Hohlraum.

Alle nach der Vorschrift der US-PS 1 787 754 erhaltenen Proben ergaben Meringen schlechter Qualität. Mit zunehmendem pH der überstehenden Flüssigkeit wurde die Schlagfähigkeit der Proben schlechter. Das erfundungsgemäss Produkt ergab eine wesentlich bessere Meringe als sämtliche nach der US-PS 1 787 754 hergestellten Produkte.

35 Für den Schnee wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

Probe Nr.	Mischzeit (Min.)	Spez. Gewicht	Spez. Volumen	pH
1 (Vergleich)	10	0,369	7,21	5,9
2	25	0,413	5,59	5,1
3	25	0,438	5,83	6,0
4	25	0,438	5,10	10,1
5	20	0,344	5,98	4,7

Beispiel 6

65 Dieses Beispiel vergleicht das erfundungsgemäss Verfahren mit dem Verfahren der US-PS 2 695 235.

Eine 65%ige Dispersion von getrockneter Süßmolke wurde mit Natriumhydroxid auf pH 11 eingestellt. Dann wurde Trockeneis (Kohlensäure) sofort zugesetzt, um den pH auf 8,5 zu senken. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und die überstehende Flüssigkeit wurde mit einem Filterhilfsmittel (Celite 545, Johns-Manville) filtriert und gefriergetrocknet. Mit diesem Produkt wurde wie vorstehend beschrieben eine harte Eiermeringe hergestellt, wobei dieses Produkt das Eialbumin in einer Menge von 100 Gew.-% ersetzte.

Eine zweite Probe wurde ähnlich hergestellt, wobei jedoch hier eine 30%ige Dispersion des modifizierten Molken-

produkts gemäss U.S. Reissue Patent 27 806 (Handelsprodukt «ENRPRO 50») verwendet wurde. Diese Probe Nr. 2 wurde als 100%iger Ersatz für Eialbumin zur Herstellung einer harten Eiermeringe verwendet.

⁵ Zwei weitere Eiermeringen wurden hergestellt, nämlich eine aus erfindungsgemässem Produkt, das heisst der bei pH 4,6 löslichen Fraktion von pH-modifiziertem «ENPRO 50» (Probe Nr. 3), ferner eine Eialbumin enthaltende Vergleichsprobe (Henningsen's P-11) (Probe Nr. 4).

¹⁰ Folgende Ergebnisse wurden an den Meringen beobachtet:

Probe Nr.	Spez. Gew.	Spez. Vol.	pH	Beobachtungen
1	0,625	4,06	8,3	flach, braun, zerbrechlich
2	0,450	3,75	8,6	flach, braun, brüchig, keine Kämme
3	0,256	8,66	4,7	weiss, steife Kämme
4	0,369	7,21	5,9	sehr weiss, feste Kämme

Beispiel 7

Dieses Beispiel erläutert das Verfahren, nach welchem die erfindungsgemäss erhaltene unlösliche Fraktion in ein

²⁵ brauchbares Produkt überführt werden kann.

Die unlösliche Fraktion wird zu 5 Produkten gemäss folgender Tabelle hydrolysiert:

Produkt	pH	Temp. (°C)	Zeit (Std.)
A	11,7	25	8
B	11,7	25	16
C	11,7	35	3
D	11,7	35	5
	11,0	25	21
	+	+	+
E	11,0	35	3
	+	+	+
	11,7	35	2

Nach der hydrolytischen Behandlung werden Spuren unlöslicher Anteile abzentrifugiert. Die überstehende Lösung wird dann auf pH 7,0 neutralisiert und getrocknet. Die dabei erhaltenen Produkte ersetzen 50% Eialbumin in weichen

Meringen.

Zur Herstellung der Meringen wurden die aus folgender Tabelle ersichtlichen Formulierungen (Mengenangaben in ⁴⁵ Gramm) verwendet:

Bestandteil (g)	Probe Nr. Vergleich	1	2	3	4	5
Trockeneialbumin (Henningsen, P-20)	11,25	5,625	5,625	5,625	5,625	5,625
Produkt A	—	5,625	—	—	—	—
Produkt B	—	—	5,525	—	—	—
Produkt C	—	—	—	5,625	—	—
Produkt D	—	—	—	—	5,625	—
Produkt E	—	—	—	—	—	5,625
Maisstärke	3,125	3,125	3,125	3,125	3,125	3,125
Salz	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313
Monocalciumphosphat wasserfrei	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313	0,313
Zucker	285	285	285	285	285	285
Wasser (ml)	200	200	200	200	200	200

Folgendes Verfahren wurde angewandt:

1. Albumin bzw. die Produkte A bis E wurden trocken mit Maisstärke, Salz, Monocalciumphosphat und 10 g Zucker in einem Hobart-Mischer C-100 mit Rührschaufel bei Geschwindigkeit Nr. 1 zwei Minuten trocken vermischt.

2. Dann wurde Wasser zugesetzt.

⁶⁵ 3. Das Gemisch wurde mit einem Drahtbesen bei Geschwindigkeit Nr. 2 5 Minuten geschlagen.

4. Dann wurde noch etwa 12 bis 15 Minuten geschlagen, bis ein steifer Schnee erhalten war. Der restliche Zucker

(275 g) wurde während des Schlagens allmählich zugegeben und

5. dann wurde die Formulierung bei 218 °C 6 Minuten gebacken.

In der folgenden Tabelle werden Mischzeiten, spezifisches Gewicht, pH der Schaummassen und spezifisches Volumen der Meringen aufgeführt:

Probe Nr.	Mischzeit (Min.)	Schaum Spez. Gew.	Meringue Spez. Vol.	pH
Vergleich	12	0,225	5,41	6,2
1	14	0,287	4,68	5,8
2	14	0,280	4,68	6,1
3	14	0,312	4,25	6,2
4	14	0,280	8,03	6,2
5	12	0,219	6,26	6,0

Beispiel 8

Dieses Beispiel illustriert die Brauchbarkeit der bei pH 4,6 löslichen und bei pH 4,6 unlöslichen, jedoch erneut hydrolysierten Fraktionen des Produkts von Beispiel 1 in einer Kuchenmasse. Die unlösliche Fraktion wurde bei pH 11,7 und 35 °C 3 Stunden hydrolysiert. Die bei pH 4,6 lösliche

Fraktion war nach 1 $\frac{1}{2}$ Stunden Verweilzeit abgesondert worden.

Ein Gemisch wurde aus folgenden Bestandteilen hergestellt:

5 Gemisch A	
Bestandteil	Menge (g)
Eiweissfeststoffe (Henningsen, P-20)	42,5
10 Griesszucker	80,0
Monocalciumphosphat, wasserfrei	1,2
Salz	2,0
Wasser	296,0

15 Obige Feststoffe wurden trocken vermischt und in einem Mischgefäß mit Wasser von 21 bis 24 °C vermischt. Man arbeitete mit einem Hobart-Mischer C-100 bei der Geschwindigkeit 1 während etwa einer Minute. Dann wurde das Gemisch bei der Geschwindigkeit 2 eine weitere Minute geschlagen, um eine gründliche Benetzung der Bestandteile sicherzustellen. Sodann wurde die Geschwindigkeit 3 eingestellt und es wurde weiter geschlagen, bis man eine Meringenmasse mit steifen Kämmen erhielt, beispielsweise nach 1 bis 2 Minuten.

20 25 Ein zweites Gemisch wurde wie folgt hergestellt:

Gemisch B

Bestandteil	Menge (g)
Griesszucker	248,0
Weizenstärke (Starbake, nicht gelatinisierte Stärke)	16,3
Monocalciumphosphat, wasserfrei	5,0
Bicarbonat	1,45
Kuchenmehl (Sno-sheen)	90,0

Das Gemisch B, dessen Bestandteile vorgängig vermischt und dreimal gesiebt worden waren, wurde dann in etwa 4 gleichen Portionen unter die Meringenmasse gezogen. Das resultierende Gemisch wurde in 25 cm-Kuchenformen 60 Minuten bei 182 °C gebacken. Die folgende Tabelle gibt die

Eigenschaften der Kuchen an, wobei in einem Fall 5% des Eiweisses entfernt und durch die bei pH 4,6 lösliche Fraktion ersetzt wurden, während in den weiteren Fällen 5 bzw. 10% des Eiweisses entfernt und durch die bei pH 4,6 unlösliche und erneut hydrolysierte Fraktion ersetzt worden waren:

Probe	Schlagdauer (Sek.)	Spez. Gew. Schaum	Teig	Kuchen Spez. Vol.
Eialbumin (Henningsen, P-20)	95	0,105	0,295	5,20
Lösliche (pH = 4,6)	160	0,135	0,340	4,63
Rehydrolysierte Unlösliche*	160	0,115	0,295	5,27
Rehydrolysierte Unlösliche**	160	0,110	0,305	4,70

* Ersetzt 5% Eiweiss.

** Ersetzt 10% Eiweiss.