

## Technische Gewinnung von $\beta$ -, $\alpha$ - und $\kappa$ -Caseinfraktionen aus boviner Milch

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Universität Hohenheim Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie FG Milchwissenschaft und -technologie Prof. Dr. Dr. J. Hinrichs
<b>Industriegruppe:</b>	Milchindustrie-Verband e.V. (MIV), Berlin
	Projektkoordinator: Dr. Hans-Arist Mehrens Molkerei Meggle Wasserburg GmbH & Co. KG, Wasserburg
<b>Laufzeit:</b>	2015 - 2018
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 285.850,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Die Fraktionierung der Milch in die beiden Hauptproteinfraktionen Casein und Molkenprotein mittels Mikrofiltration (Trenngrenze ca. 0,1  $\mu\text{m}$ ) ist bereits in zahlreichen Unternehmen etabliert. Beide Fraktionen werden inzwischen erfolgreich vermarktet: zum Beispiel enthält das Mikrofiltrationspermeat native Molkenproteine, die in Babyformula eingesetzt werden, und das Mikrofiltrationsretentat mit dem darin enthaltenen micellarem Casein wird zur Proteinstandardisierung in der Käseherstellung eingesetzt oder zu technofunktionellen Pulvern weiterverarbeitet. Ebenfalls wurde die Isolierung und Fraktionierung verschiedener Proteine der Molke, wie  $\beta$ -Lactoglobulin und  $\alpha$ -Lactalbumin, von Hydrolyseprodukten, wie Caseinomacropепtid oder Lactoferrin, wegen ihrer Bio- oder Technofunktionalität tiefergehend erforscht und Technologien zu deren Gewinnung entwickelt. Verschiedene Produkte sind heute kommerziell erhältlich. Eine Lücke stellen bisher aber die Caseinfraktionen (oder daraus gewonnene Peptide) dar, zu denen sich zwar zahlreiche experimentelle Arbeiten bezüglich funktioneller Eigenschaften finden, deren technische Gewinnung bisher allerdings nicht realisiert

wurde. Für experimentelle Studien sind ausschließlich hochpreisige, gelchromatographisch aufgereinigte Caseine verfügbar. Für den späteren Einsatz in Lebensmitteln wären höhere Ausbeuten und die Verwertung aller Caseinfraktionen notwendig, um sie z. B. in Infantformula oder zur Verkapselung pharmazeutischer Wirkstoffe zu verwenden.

Aktuell existiert keine etablierte industrielle Technologie, mit der die drei Caseinhauptfraktionen  $\beta$ -,  $\alpha$ - und  $\kappa$ -Casein getrennt gewonnen werden können. Allerdings konnte in Vorarbeiten der Forschungsstelle gezeigt werden, dass

- micellares Casein als Ausgangsstoff für eine Caseinfraktionierung besser geeignet ist als Caseinate,
- $\beta$ -Casein im halbtechnischen Maßstab mit wenig optimierter Trenntechnik in einer Reinheit von > 80 % gewonnen werden kann,
- die anderen Caseinfraktionen dabei nur mit geringer Reinheit erhalten werden,
- sich über Temperatur, pH-Wert und Calciumkonzentration die Löslichkeit/Präzipitation der einzelnen Caseine modulieren lässt.

Problematisch ist, dass die batchweise Zentrifugation mit vorgeschalteter Fällung einzelner Caseinfraktionen, wie sie üblicherweise im Labor durchgeführt wird, für die technische Produktion nicht wirtschaftlich ist. Vorversuche zeigten allerdings die prinzipielle Machbarkeit einer kontinuierlichen  $\beta$ -Caseingewinnung im halbtechnischen Maßstab. Eingesetzt wurde dazu ein Quarkseparator, sowohl zum Trennen nach der  $\text{CaCl}_2$ -Fällung der micellaren Caseinlösung, als auch nach der kalten Extraktion des Präzipitats ( $\alpha_s$ - $\beta$ -CN).

In der industriellen Säure-Caseinat-Produktion werden Dekanter seit Jahrzehnten eingesetzt; sie erlauben eine effiziente und wirtschaftliche Separation der präzipitierten Caseine von den Molkenproteinen. Auch andere Proteine, wie z. B. Eigelb, können mittels Dekanter wirtschaftlich in eine technofunktionelle Granulafraktion und in eine Plasmafraktion getrennt werden.

Das Projekt basierte auf der Annahme, dass bei entsprechender Vorbehandlung der micellaren Caseine aus der Mikrofiltration unter Nutzung der Dekantertechnologie eine  $\beta$ -Caseinfraktion gewonnen werden kann, die eine zumindest vergleichbare Reinheit wie die mit dem Quarkseparator (> 80 %) gewonnene  $\beta$ -Caseinfraktion aufweist.

Durch Einsatz der Dekantertechnologie könnten auch die Nebenströme  $\alpha_s$ - und  $\kappa$ -Caseinfraktionen mit erhöhter Reinheit gewonnen werden. Bisher fehlten allerdings Erkenntnisse zu geeigneten Vorbehandlungsprotokollen und Prozessparametern, mit denen die Partikelgröße und -dichte der Präzipitate eingestellt werden können, um einen Dekanter effizient zu betreiben. Im Projekt sollten daher diese Grundlagen für die Übertragung auf einen Dekanterprozess erarbeitet werden.

Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines technischen Prozesses mittels Dekantertechnologie zur technischen Gewinnung der  $\beta$ -,  $\alpha_s$ - und  $\kappa$ -Caseinfraktionen.

#### Forschungsergebnis:

Um den Prozess auf den Dekanter anzupassen, wurde die Calciumpräzipitation auf einen erhöhten Proteingehalt angepasst und die Auswirkung auf die Reinheit und

Ausbeute der gewonnenen Fraktionen untersucht. Die Wiederholung der Kaltextraktion als Möglichkeit, die Reinheit der gewonnenen  $\alpha_s$ -Caseinfraktion zu verbessern und die Ausbeute der gewonnenen  $\beta$ -Caseinfraktion zu erhöhen, wurde ebenfalls untersucht.

Erste Versuche für die Separation von Caseinen mittels Dekanter wurden an einem Standardgerät der Firma Lemitec durchgeführt. Anhand dieser Erkenntnisse wurde für das Projekt ein Dekanter mit Doppelmantel entwickelt, um konstante Versuchsbedingungen zu gewährleisten und den Dekanter während der Kaltextraktion zu kühlen.

Für die Gewinnung der drei Caseinfraktionen wurden die gewonnenen Erkenntnisse aus den Laborversuchen und den Vorversuchen des Standardgeräts zusammengeführt und auf den neuen Dekanter übertragen. Der Einfluss der Arbeitsparameter auf die Trockenmasse des gewonnenen Präzipitats konnte bestätigt werden; der Einfluss auf Ausbeute und Reinheit wurde untersucht.

Die Durchführbarkeit des Prozesses bzgl. der Gewinnung von Caseinfraktionen wurde gezeigt. Die  $\alpha_s$ -Caseinfraktion kann mit einer Reinheit von 47 % und einer Ausbeute von bis zu 73 % gewonnen werden. Die  $\beta$ -Caseinfraktion weist mit bis zu 95 % die höchste Reinheit und mit bis maximal 17 % die niedrigste Ausbeute auf.  $\kappa$ -Casein kann mit einer Reinheit von 55 % und einer Ausbeute von bis zu 80 % gewonnen werden.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Im Jahr 2016 erwirtschaftete der milchverarbeitende Sektor in Deutschland mit 36.335 Beschäftigten an über 150 Betriebsstandorten ein Umsatzvolumen von mehr als 22 Mrd. €. Be- und verarbeitet wird darin die Milch von fast 80.000 KMU-Milcherzeugerbetrieben, für die im 2015 die EU-weit geregelte Milchmengenproduktionsbeschränkung („Milchquote“) auslief. In den letzten Jahren stiegen die produzierten Milchmengen jährlich um mehr als 4 % auf nunmehr 31,3 Mio. t. Aufgrund des stagnierenden bis sinkenden inländischen Verbrauchs wird damit der Export von Milchprodukten immer bedeutsamer. Standardprodukte, wie Magermilchpulver, stehen



allerdings im starken internationalen Wettbewerb, so dass darüber in Deutschland kein kostentragender Milchpreis zu sichern ist. Nur mit neuen, auf spezielle Applikationen ausgerichteten Milchprodukten, die sich über einen technologischen Vorsprung von den Standardmilchprodukten absetzen, können höhere Erlöse generiert werden.

Zahlreiche deutsche und europäische Unternehmen haben bereits in neue Technologien investiert, um neben den Standardmagermilch- und -molkenpulvern auch spezielle Pulver, in denen die Protein-, Lactose- oder Mineralstoffgehalte angereichert oder verringert sind, mit höherer Wertschöpfung anbieten zu können. Sie reagieren damit auf die gestiegene Nachfrage nach Molkenprotein und Molkenproteinfraktionen für den Einsatz in Babyformula im asiatischen Raum. Beispielsweise steigert sich nach Schätzungen der Industrie der Wert des eingesetzten Proteins von Trinkmilch auf das Doppelte im Bereich der Sportlerdrinks und im Segment der Infantformula auf das Vierfache. Vergleicht man die Preise eines bereits mittels Ultrafiltration aufgearbeiteten Molkenpulvers mit 80 % Protein (WPC 80, ca. 7 €/kg) mit dem eines Pulvers, in dem die Molkenproteinfraktion  $\alpha$ -Lactalbumin stark angereichert ist (70 % Reinheit, 90 % Protein, ca. 20 €/kg, Einsatz in Babyformula 3), so stellt dies in etwa den 3-fachen Wert dar. Die große Nachfrage nach Molke hat dazu geführt, dass inzwischen Molkenproteine und Caseine preislich auf etwa gleichem Niveau angekommen sind. Für Milchcasein, das ebenfalls aus verschiedenen Fraktionen besteht, existiert allerdings aktuell kein technisches Verfahren, mit dem eine analoge Wertsteigerung dieses Milchproteins erschlossen werden könnte. Experimentelle Arbeiten zeigen Optionen für die Applikation auf: z. B.  $\beta$ -Casein als Clean-Label-Emulgator oder  $\alpha_s$ -Casein als Verkapselungsmaterial für hydrophobe Wirkstoffe. Eine weitere direkte Anwendung stellen auch in diesem Fall Babyformula dar, denn in Humanmilch ist die majore Caseinfraktion  $\beta$ -Casein enthalten sowie daneben auch  $\kappa$ -Casein;  $\alpha_s$ -Casein hingegen nicht.

Im Rahmen des Vorhabens wurde technologisches und methodisches Know-how er

arbeitet, das insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen die Möglichkeit eröffnet, sich durch innovative Produkte und Verfahren neue Absatzchancen mit einer besseren Wertschöpfung zu erschließen. Profitieren werden von den Ergebnissen insbesondere diejenigen Unternehmen, die Caseinfraktionen erzeugen oder diese für bestimmte Applikationen nutzen und vermarkten.

#### Publikation (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2018
2. Schäfer, J., Schubert, T. & Atamer, Z.: Pilo-scale  $\beta$ -casein depletion from micellar casein via cold microfiltration in the diafiltration mode. Intern. Dair. J. 97, 222-229 (2020).
3. Thienel, K.J.F., Holder, A., Post, A., Schubert, T., Boom, R., Hinrichs, J. & Atamer, Z.: Fractionation of milk proteins on pilot scale with particular focus on  $\beta$ -casein. Intern. Dair. J. 79, 73-77, <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2017.12.006> (2018).
4. Schubert, T., Meric, A., Boom, R., Hinrichs, J. & Atamer, Z.: Application of a decanter centrifuge for casein fractionation on pilot scale: Effect of operational parameters on total solid, purity and yield in solid discharge. Intern. Dair. J. 86, 6-14 (2018).
5. Atamer, Z., Thienel, K.J.F., Holder, A., Schubert, T., Boom, R. & Hinrichs, J.: Isolation of casein protein fractions. Adv. Food Sci. Human Nutr. 1 (1), 1-7 (2017).
6. Atamer, Z., Post, A. E., Schubert, T., Holder, A., Boom, R. M. & Hinrichs, J.: Bovine  $\beta$ -casein: Isolation, properties and functionality. A review. Intern. Dair. J. 66, 115-125 (2017).

#### Weiteres Informationsmaterial:

Universität Hohenheim  
Institut für Lebensmittelwissenschaft und Biotechnologie  
FG Milchwissenschaft und -technologie  
Garbenstraße 21, 70599 Stuttgart  
Tel.: +49 711 459-23792  
Fax: +49 711 459-23617  
E-Mail: [jh-lth@uni-hohenheim.de](mailto:jh-lth@uni-hohenheim.de)

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)  
Godesberger Allee 125, 53175 Bonn  
Tel.: +49 228 3079699-0  
Fax: +49 228 3079699-9  
E-Mail: fei@fei-bonn.de

## der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)

gefördert durch/via



aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



Finanzierung durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) auf Grundlage eines Beschlusses des Deutschen Bundestages.