

## Milchproteinfraktionierung mittels Mikrofiltration: Einfluss des Diafiltrationsmediums auf Deckschichtbildung, Transmission und Funktionalität der Proteinfraktionen

<b>Koordinierung:</b>	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
<b>Forschungsstelle:</b>	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL) Abt. Technologie Prof. Dr. U. Kulozik/Dipl.-Ing. Michael Reitmaier
<b>Industriegruppen:</b>	Vereinigung zur Förderung der Milchwissenschaftlichen Forschung an der TU München e.V. Freising VDMA-Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e.V., Frankfurt Deutsche Gesellschaft für Membrantrenntechnik e.V. (DGMT), Essen
	Projektkoordinator: Dr. Alan Wolfschoon, Mondeléz Deutschland GmbH, München
<b>Laufzeit:</b>	2015 - 2018
<b>Zuwendungssumme:</b>	€ 250.000,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

### Ausgangssituation:

Mit Milchproteinen lassen sich Lebensmittelstrukturen bzw. -eigenschaften differenzieren und zielgerichtet erzeugen. Vielfach werden Milchproteine bis hin zum Einzelmolekül fraktioniert. Das Marktsegment zur separaten Nutzung einzelner Milch- bzw. Molkenproteinfraktionen (z.B. Sportlernahrung, klinische Ernährung, Babynahrung) hat sich weltweit lukrativ entwickelt und ist zu einem bedeutenden Wirtschaftszweig der Milchindustrie geworden.

Die Gewinnung von mizellarem Kasein und nativem Serumproteinkonzentrat kann unter Einsatz von Membrantrennverfahren (Mikrofiltration) gekoppelt mit einer Ultrafiltration, erfolgen. Während der Mikrofiltration wird die Kaseinfraktion im Retentat angereichert, die Transmission der Molkenproteine erfolgt konvektiv im Filtratstrom. Neben dem Kasein bleibt auf der Retentatseite zunächst auch die Molkenproteinfraktion in der ursprünglichen Konzentration erhalten. Wenn ein bestimmter

Konzentrierungsgrad der Kaseinfraktion durch Mikrofiltration erreicht ist, wird zur vollständigen Trennung der Retentate ein mehrstufiger Auswaschprozess (Diafiltration) ausgeführt. Durch die Zugabe von Diafiltrationsmedium zur Magermilch auf der Mikrofiltrationsseite werden die Molkenproteine sukzessiv ausgewaschen und auf die Ultrafiltrationsseite überführt. Inwiefern unterschiedliche Diafiltrationsmedien zum Zweck der Wassereinsparung Einfluss auf den Fraktionierungsprozess und auf die Funktionalität der Proteine ausüben, ist dabei derzeit ungeklärt. Die Bandbreite der potentiell zur Verfügung stehenden Diafiltrationsmedien reicht von Leitungswasser unterschiedlicher Härtegrade, Ultrafiltrations-, Umkehrosmose- oder Nanofiltrationspermeat (jeweils aus Magermilch, Süß- oder Sauermolke) bis zum Eindampfkondensat dieser Produkte.

Milchverarbeitende Unternehmen streben aus wirtschaftlichen Gründen bzw. aus Umweltschutzgründen geschlossene Stoffströme (Zero Fluid Discharge) an und wollen wässrige

Medien aus anderen Produktionsbereichen für die Diafiltration einsetzen. Diese potentiellen Medien sind bislang unzureichend charakterisiert, so dass keine Kriterien für deren Auswahl vorhanden sind. Ionenmilieu, pH und die Präsenz von Begleitstoffen üben aber Einfluss auf die Struktur der unvermeidlichen Deckschicht auf Mikrofiltrationsmembranen (und damit auf die Transmission der Molkenproteine) aus, wie auch auf die Reinheit und Funktionalität der Proteinisolate.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, den Einfluss der Verwendung unterschiedlicher Diafiltrationsmedien auf den Filtrationsvorgang selbst, auf die Funktionalität der Kaseinfraktion und die Reinheit der Molkenproteinfraktion zu charakterisieren sowie Empfehlungen für die Praxis zur gezielten Beeinflussung dieser Vorgänge bzw. Eigenschaften abzuleiten.

#### Forschungsergebnis:

Die im Rahmen des Vorhabens durchgeführte analytische Charakterisierung der in der Milchindustrie verfügbaren Diafiltrationsmedien zeigen typische Zusammensetzungen und deren prozessabhängige Schwankungsbreite auf. Mit daraus abgeleiteten potentiell geeigneten Diafiltrationsmedien wurden unter Variation der Kontaktbedingungen die Auswirkungen einer während der Diafiltration induzierten Milieuveränderung auf die Kaseinmizelle untersucht. Diese ist sowohl die funktionelle Hauptkomponente im aufgereinigten Endprodukt als auch während des Prozesses maßgeblich an der Deckschichtbildung beteiligt. Milieuaustausch im relevanten Rahmen resultierte in unterschiedlichen Auswirkungen in Abhängigkeit der Medienzusammensetzung, Kaseinkonzentration, Kontakttemperatur und -zeit sowie des Austauschgrades. Die beobachteten Effekte reichen dabei von einer Aggregationsneigung mit saurem Ultrafiltrations- oder Nanofiltrationspermeat über eine Lockerung der Mizellenstruktur mit vollentsalztem Wasser bis hin zu einer Desintegration von Kaseinmizellen mit enthärtetem Wasser. Diese Veränderungen sind temperatur- und z.T. zeitabhängig und liegen mit Ausnahme der Aggregation bei 50 °C nur bei geringer Kaseinkonzentration und hohem Austauschgrad ausgeprägt vor. Bei Filtrationsversuchen

mit unterschiedlichen Medien ergab sich eine Absenkung des Deckschichtwiderstandes sowohl für sich ablagernde als auch bereits abgelagerte Kaseinmizellen mit Reduktion der Calciumaktivität durch das Medium. Eine hierdurch induzierte Erhöhung der Voluminosität und Abstoßungswirkung der Mizellen untereinander konnte als Ursache ermittelt werden. Vollentsalztes Wasser, vergleichbar in der Ionenzusammensetzung mit Umkehrosiosepermeaten oder Brüdenkondensaten, zeigte aufgrund des vollständigen Auswaschens von Calcium aus der Serumphase bzgl. der zur Molkenproteinabreicherung benötigten Filtrationszeit deutliche Vorteile gegenüber anderen Diafiltrationsmedien. Eine Fluxsteigerung zeigte sich bei 10 und 50 °C sowie über unterschiedliche Konzentrierungsstufen an einer keramischen Mehrkanalmembran als auch einem Spiralwickelmodul ohne maßgebliche Kaseinmodifizierung. Die Proteintransmission bleibt bei 50 °C weitgehend unbeeinflusst durch unterschiedliche Medien, für 10 °C ergibt sich mit vollentsalztem Wasser eine höhere Transmission sowohl von Molkenproteinen als auch von  $\beta$ -Kasein. Diafiltration mit saurem Ultrafiltrations-Permeat führte zu einem schnellen Abfall der Fraktionierungsleistung sowie einer bei 50 °C auftretenden Aggregation von Kaseinmizellen. Saures UF-Permeat eignet sich somit nicht als Diafiltrationsmedium zur effizienten Abtrennung von Molkenproteinen, jedoch könnte bei entsprechender Prozessführung eine innovative Funktionalisierung von Kaseinsystemen hinsichtlich Aggregation bei pH-Werten deutlich über 5,0 und Erwärmung auf 50 °C erzielt werden.

Durch Untersuchung der Rehydratisierung erzeugter Pulver sowie der Säuregelbildung von reinen Kaseinkonzentraten bzw. damit für eine Joghurtherstellung angereicherter Magermilch konnten die Auswirkungen unterschiedlicher Diafiltrationsmedium auf die Technofunktionalität für praktische Anwendungen aufgezeigt werden. Die beste Löslichkeit wird von mit Ultrafiltrationspermeat diafiltriertem Kaseinpulver aufgrund des hohen Lactosegehaltes erzielt. Für Mizellen in einem durch Medien mit reduzierter Ionenstärke induzierten Milieu ergaben sich Verschiebungen des für Milch bekannten Gelbildungsverlaufs hin zu deutlich höheren pH-

Werten. Die Funktionalität der reinen Kaseinkonzentrate ist in diesem Punkt also klar durch das Diafiltrationsmedium beeinflusst. In den Joghurtproben zeigten sich Unterschiede in der Gelfestigkeit und Serumbindung in Abhängigkeit des vorhandenen Restionenmilieus im Pulver. Für den Einsatz von mizellarem Kaseinpulver, das mit vollentsalztem Wasser diafiltriert wurde, ergab sich die höchste Gelfestigkeit, aber eine relativ geringe Serumbindung.

#### Wirtschaftliche Bedeutung:

Die Ergebnisse des Vorhabens sind relevant für milchverarbeitende Unternehmen, die sich mit der Fraktionierung von Kaseinen und Molkenproteinen mittels Membrantrennverfahren beschäftigen. Die erzielte systematische Charakterisierung verschiedener Diafiltrationsmedien sowie deren Einfluss auf die Prozesseffizienz und Proteinfunktionalität können als belastbare Entscheidungsgrundlage zur Auswahl anfallender Prozesswässer für die Kasein/Molkenproteinfractionierung dienen. Daraus abgeleitet kann eine zielgerichtete Beeinflussung der Fraktionierungsleistung oder Produkteigenschaften durch Wahl des Mediums und der Prozessführung induziert werden.

Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse können insbesondere Verbesserungen in der Effizienz, kombiniert mit einer Reduktion der Kosten für aufbereitetes Frischwasser, durch innovative Nutzung von Produktnebenströmen erzielt werden. Sowohl durch eine gezielte Leistungssteigerung des Fraktionierungsprozesses mit Kostensenkung und Steigerung der Nachhaltigkeit als auch durch eine innovative Beeinflussung von Produkteigenschaften ist insbesondere für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU) eine Steigerung der Wettbewerbsfähigkeit auf Grundlage der Projektergebnisse möglich.

In Unternehmen, in denen Anlagen zur Fraktionierung bereits vorhanden sind, ist eine schnelle Umsetzung der Ergebnisse nach Projektende möglich. Darüber hinaus ermöglichen optimierte Prozessbedingungen und minimierte Betriebskosten den Einstieg interessierter Unternehmen in dieses neue Geschäftsfeld. Noch zu klären ist unter-

nehmensspezifisch, inwieweit die Verwendung von Prozessteilströmen zu mikrobiologischen oder olfaktorischen Problemen führen kann. Diesen könnte jedoch durch einfache Gegenmaßnahmen, wie z.B. das Erhitzen der Wässer oder die Anwendung bereits am Markt etablierter Aufreinigungsverfahren, begegnet werden. Auch ist zu beachten, dass die Zusammensetzung der Prozesswässer schwanken kann; hier ermöglicht jedoch die vorliegende breite Datenlage eine Einschätzung der zu erwartenden Effekte.

#### Publikationen (Auswahl):

1. Schlussbericht 2018.
2. Reitmaier, M., Barbosa, B., Sigler, S., Heidebrecht, H.-J. & Kulozik, U.: Impact of different aqueous phases on casein micelles: Kinetics of physicochemical changes under variation of water hardness and diafiltration conditions. Intern. Dair. J. 109, <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2020.104776> (2020).
3. Reitmaier, M. & Kulozik, U.: Einfluss unterschiedlicher Diafiltrationsmedien auf die Säuregelbildung von Casein. Jahrb. Milchwiss. Forsch. ZIEL, ISBN 978-3-947492-00-8, 91-93 (2018).
4. Reitmaier, M., Heidebrecht, H.-J. & Kulozik, U.: Einfluss unterschiedlicher Diafiltrationsmedien auf die Effizienz der Mikrofiltration zur Fraktionierung von Casein und Molkenproteinen. Jahrb. Milchwiss. Forsch. ZIEL, ISBN 978-3-939182-93-1, 78-80 (2017).
5. Heidebrecht, H.-J., Kulozik, U., Reitmaier, M. & Meyer, P.: Milchproteinfractionierung mittels Mikrofiltration (Teil 2): Verwendung von Prozessnebenströmen als Diafiltrationsmedium. Molk.-Ind. 3, Moproweb.de, 26-29 (2017).
6. Reitmaier, M., Heidebrecht, H.-J. & Kulozik, U.: Milk protein fractionation by means of microfiltration, Influence of preconcentration and diafiltration medium - part 1. Intern. D. Mag. 8, 16-19 (2017).
7. Dimpler, J., Kieferle, I., Wohlschläger, H. & Kulozik, U.: Milk ultrafiltrate analysis by ion chromatography and calcium activity for SMUF preparation for different scientific purposes and prediction of its supersaturation. Intern. Dair. J. 68, 60-69 (2017).

8. Reitmaier, M., Heidebrecht, H.-J. & Kulozik, U.: Milchproteinfraktionierung mittels Mikrofiltration: Einfluss des Diafiltrationsmediums auf Deckschichtbildung, Transmission und Funktionalität der Proteinfraktionen. Jahresb. Milchwiss. Forsch. ZIEL, ISBN 978-3-939182-89-4, 107-108 (2016).

**Weiteres Informationsmaterial:**

Technische Universität München  
Zentralinstitut für Ernährungs- und  
Lebensmittelforschung (ZIEL)  
Abt. Technologie  
Weihenstephaner Berg 1, 85354 Freising  
Tel.: +49 8161 71-3535  
Fax: +49 8161 71-4384  
E-Mail: ulrich.kulozik@tum.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

... ein Projekt der **Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF)**

gefördert durch/via



Das o. g. IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Godesberger Allee 125, 53175 Bonn, wird/wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.