

Optimierung der Milchproteinfraktionierung mittels Mikrofiltration: Einfluss von Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke auf die Effizienz des Verfahrens



Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e. V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle(n):	Technische Universität München Zentralinstitut für Ernährungs- und Lebensmittelforschung (ZIEL) Abt. Technologie, Freising Prof. Dr. Ulrich Kulozik/M. Sc. Simon Schiffer
Industriegruppe(n):	Fachverband Nahrungsmittel- und Verpackungsmaschinen e.V. (VDMA), Frankfurt Deutsche Gesellschaft für Membrantechnik e.V. (DGTM), Essen Vereinigung zur Förderung der Milchwissenschaftlichen Forschung an der TUM e.V.
Projektkoordinator:	Dr. Robert Pospiech Müller Service GmbH, Leppersdorf
Laufzeit:	2017 – 2019
Zuwendungssumme:	€ 248.560,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation

Die Fraktionierung von Caseinen und Molkenproteinen aus Magermilch mit Hilfe von Mikrofiltrationsmembranen ist ein in der Milchwirtschaft z. T. bereits etablierter Prozess. Er gewinnt wegen des breiten Anwendungsspektrums der Fraktionate stetig an Bedeutung. In der Mikrofiltration mit einer Trenngrenze von ca. 0,1 µm wird Casein durch die Membran im Retentat selektiv zurückgehalten, wohingegen Molkenproteine permeieren können. Der Filtrationsprozess wird derzeit noch häufig bei einer Temperatur von ca. 50°C betrieben, wobei das Wachstum thermophiler Mikroorganismen sowie Calciumphosphatausfällungen die Standzeit der Produktionsanlagen auf 6-8 h begrenzen. Kurze Produktionszyklen bedeuten jedoch nicht nur einen geringen Output, sondern auch einen hohen Wasser- und Reinigungsmittelverbrauch.

Aus diesem Grund geht der Trend hin zur Fraktionierung bei Temperaturen von ca. 10 °C, wodurch sich deutlich längere Standzeiten realisieren lassen. Gleichzeitig führt dies aber zu einer Verminderung des Flux. Es ist zusätzlich bekannt, dass bei 10 °C aufgrund von Veränderungen bei der Protein/Proteinwechselwirkung verstärkt β -Casein, aber auch andere Caseine, aus der Caseinmicelle in die Serumphase übertreten. Serumcaseine haben eine mit Molkenproteinen vergleichbare Größe und permeieren die Membran, was zum Produktverlust im Retentat führt und, viel entscheidender noch, zur Vermischung der Molkenproteinfraktion mit Teilen der Caseinfraktion. Das kann bei der Herstellung hochreiner Molkenproteinisolate (WPI) einen kostenintensiven nachgeschalteten Reinigungsschritt erforderlich machen bzw. zu unterschiedlichen Funktionalitäten der WPI-Präparate führen. Voruntersuchungen von am Markt erhältlichen WPI ergaben einen Caseinanteil von knapp

10 % am Gesamtproteingehalt, obwohl die Trockenprodukte von den Herstellern als caseinfrei deklariert waren. Diese Befunde zeigen den Bedarf an einer Optimierung des Filtrationsprozesses auf.

Ziel des Forschungsvorhabens war es, die Prozessführung und Milieuzusammensetzung bei der Fraktionierung von Magermilch mittels Mikrofiltration bei niedrigen Filtrationstemperaturen zu optimieren.

Forschungsergebnis

Bei der Trennung von Caseinmicellen ($\varnothing \sim 50-400$ nm) und Molkenproteinen (MP $\varnothing \sim 4-8$ nm) mittels Mikrofiltration mit einer nominellen Trenngrenze (Porengröße) von ca. $0,1 \mu\text{m}$ werden die großen Caseinmicellen zurückgehalten, während die kleineren MP in das Filtrat gelangen. Diese Trennung wird bisher aus mikrobiologischen Gründen bei Temperaturen $< 10 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. In diesem Temperaturbereich setzen die Caseinmicellen das im Inneren gebundene und hydrophobe β -Casein ($\varnothing \sim 10$ nm) frei, das somit zusammen mit den MP in das Filtrat überführt wird. In der Folge vermindern sich die Ausbeute an Casein im Retentat und die Proteinreinheit des MP-Filtrats. Im Rahmen des Vorhabens wurde das Diffusionsverhalten von micellar gebundenem Casein in die Serumphase von Magermilch aufgeklärt. Zudem wurde untersucht, wie sich dieses beeinflussen lässt.

Es wurde eine Methode zur vollständigen Abtrennung von micellarem Casein entwickelt, so dass in nachfolgenden Untersuchungen die Bestimmung des relativen Gehaltes zwischen gebundenem und gelöstem Casein möglich war. Für eine verbesserte quantitative Analytik im Bereich der RP-HPLC wurde ein Verfahren zur präparativen Aufreinigung von Caseinen entwickelt. Des Weiteren wurde die relative Serumcaseinkonzentration als Funktion von der Temperatur ($6 - 20 \text{ }^\circ\text{C}$) und Temperierungsdauer ($0 - 75$ min) untersucht. Diese Ergebnisse wurden genutzt, um für die jeweilige Temperatur im Gleichgewichtszustand der Caseine die Einflüsse einer Calciumanreicherung sowie einer pH-Wertänderung zu ermitteln. Eine systematische Untersuchung des Einflusses einer Zwischenerhitzung auf die relative Serumcaseinkonzentration mit und ohne Calciumanreicherung ergab eine Reduzierung der relativen Serumcaseinkonzentration sowohl im Labor- als auch im Technikumsmaßstab. Des Weiteren wurde der Einfluss des Membranmaterials bei keramischen Mehrkanalmembranen auf die Filtrationseffizienz bestimmt. Im Nachfolgenden wurde der Einfluss der Temperatur auf die Filtrationseffizienz untersucht. Durch eine Calciumanreicherung wie auch durch eine pH-Wertänderung konnte eine Optimierung der Mikrofiltration als Funktion der Temperatur ermittelt werden. Im Zuge dessen wurde festgestellt, dass eine Zugabe von 1 mM Calcium im Bereich niedriger Temperaturen eine Reduktion des Caseinmassenstroms bewirkt, ohne den Massenstrom der Molkenproteine zu verringern. Zur Ermittlung der maximalen Anlagenlaufzeit als Funktion von der Filtrationstemperatur wurde das Mikroorganismenwachstum während eines Feed-and-Bleed-Modus ermittelt. Diese Ergebnisse können individuell auf unterschiedliche Prozesskonfigurationen angepasst werden.

Wirtschaftliche Bedeutung

Die Milchproteinfraktionierung ist nicht als alleinstehender Prozess in der Wertschöpfungskette zu betrachten, sondern kann eine Vielzahl von Geschäftszweigen eines Unternehmens und die Herstellung von Trockenprodukten im Allgemeinen (z. B. von WPI, von Molkenproteinkonzentrat und Teilfraktionaten sowie die Käse- und Joghurtproduktion) nachhaltig beeinflussen und deren Kosteneffizienz steigern. Die Optimierung dieses Fraktionierprozesses kann zu einer Senkung der Betriebskosten bei gleichzeitiger Steigerung der Produktqualität beitragen. Hierdurch kann das lukrative Geschäftsfeld der Milchproteinfraktionierung, das gerade für kleine und mittelständische Unternehmen aufgrund der Höhe der Investitionskosten derzeit zum Teil noch prohibitiv ist, leichter zugänglich gemacht werden. Im Rahmen des Vorhabens wurden belastbare Daten ermittelt, die auf bestehende oder geplante Filtrationsanlagen übertragen werden können.

Publikationen (Auswahl)

1. FEI-Schlussbericht 2019.
2. Schiffer, S., Adekundle, BT., Matyssek, A., Hartinger, M. & Kulozik, U.: Effect of Pre-Heating Prior to Low Temperature 0.1 μm -Microfiltration of Milk on Casein–Whey Protein Fractionation. *Foods* 10 (5), 1090, DOI: 10.3390/foods10051090 (2021).
3. Schiffer, S., Matyssek, A., Hartinger, M., Bolduan, P., Mund, P. & Kulozik, U.: Effects of selective layer properties of ceramic multi-channel microfiltration membranes on the milk protein fractionation. *Sep. Purif. Technol.* 259, 118050, DOI: 10.1016/j.seppur.2020.118050 (2021).
4. Schiffer, S., Scheidler, E., Kiefer, T. & Kulozik, U.: Effect of Temperature, Added Calcium and pH on the Equilibrium of Caseins between Micellar State and Milk Serum. *Foods* 10 (822), DOI: 10.3390/foods10040822 (2021).
5. Schiffer, S., Vannieuwenhuyse, L., Susianto, C., Hartinger, M. & Kulozik, U.: Influence of pH and calcium concentration on milk protein fractionation by 0.1 μm microfiltration at low temperatures. *Int. Dairy J.* 118, DOI: 10.1016/j.idairyj.2021.105048 (2021).
6. Schiffer, S., Hartinger, M., Matyssek, A. & Kulozik, U.: On the reversibility of deposit formation in low temperature milk microfiltration with ceramic membranes depending on mode of adjustment of transmembrane pressure and wall shear stress. *Sep. Purif. Technol.* 247, 116962, DOI: 10.1016/j.seppur.2020.116962 (2020).
7. Schiffer, S. & Kulozik, U.: Effect of Temperature-Dependent Bacterial Growth during Milk Protein Fractionation by Means of 0.1 μm Microfiltration on the Length of Possible Production Cycle Times. *Membranes* 10 (326), DOI: 10.3390/membranes10110326 (2020).
8. Schiffer, S.: Effizienz der Milchproteinfraktionierung mittels Mikrofiltration in Abhängigkeit von der Temperatur. *Jahresb. 2020, Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-16-9, 70-71 (2020).
9. Schiffer, S. & Matyssek, A.: Milchproteinfraktionierung mit keramischen Mehrkanalmembranen bei niedrigen Temperaturen. *Jahresb. 2018 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-10-7, 90-92 (2019).
10. Schiffer, S., Schopf, R., Hartinger, M. & Kulozik, U.: Fraktionierung komplexer Lebensmittel durch Membrantrenntechnik am Beispiel von Milch. In: *Global Guide 2018-2020 - Filtrieren und Separieren*, ISBN 978-3-00-059320-8, 265-272 (2018).
11. Schiffer, S., Schopf, R., Hartinger, M. & Kulozik, U.: Fractionation of complex foods through the use of membrane separation technology using milk as an example. In: *Global Guide 2018-2020 - Filtration and Separation, Global Guide of the Filtration and Separation*, ISBN 978-3-00-059320-8, 196-203 (2018).
12. Schiffer S.: Optimierung der Milchproteinfraktionierung mittels Mikrofiltration bei niedrigen Temperaturen. *Jahresb. 2017 Milchwiss. Forsch. ZIEL*, ISBN 978-3-947492-00-8, 96-97 (2018).

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

Förderhinweis

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

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages



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.

Bildnachweis - Seite 1: © Toh Kheng Guan - stock.adobe.com #8412359

Stand: 13. Dezember 2021