

Denitrifikation von Molke und Molkeprodukten - Kombination von Chromatographie und biologischem Nitratabbau

Koordinierung:	Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI), Bonn
Forschungsstelle:	Universität Hannover Institut für Technische Chemie Prof. Dr. T. Scheper/Prof. Dr. R. Ulber*
Industriegruppe:	Milchindustrie-Verband e.V., Bonn
	Projektkoordinator: Dipl.-Chem. H.-J. Denzler Biolac GmbH, Harbarnsen
Laufzeit:	2004 – 2006
Zuwendungssumme:	€ 148.200,-- (Förderung durch BMWi via AiF/FEI)

Ausgangssituation:

Bei der Herstellung von Schnittkäse werden der Käsereimilch bis zu 0,25 g Nitrat pro Liter zugesetzt, um eine Spätblähung zu vermeiden. Bei diesem Fermentationsfehler, auch Buttersäuregärung genannt, wird Milchsäure durch *Clostridium tyrobutyricum* zu Buttersäure, Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid abgebaut. Durch Zusatz von Salpeter wird das Wachstum dieses Mikroorganismus unterdrückt. Die Nitrat anionen verbleiben nach Abtrennung des Käsebruchs aufgrund ihrer guten Löslichkeit in dem Molkeüberstand und können bei dessen Verwertung als Lebensmittelzusatz gesundheitsschädigend wirken. Die Folge sind erhöhte Nitratgehalte in der als Nebenprodukt anfallenden Molke, die abhängig vom Herstellungsverfahren zwischen etwa 60–250 mg pro Liter liegen können. Um die Verwendung dieser Molke zur Produktion von Diätetika, Süßwaren, Nutraceutical und Functional Food zu ermöglichen, ist eine Abreicherung des Nitratgehaltes auf unter 10 mg pro Liter von großer Bedeutung. Mit der in der Milchindustrie vorhandenen Techniken der Ionenaustauschchromatographie ist aber nur eine Abreicherung auf unter 50 mg pro Liter möglich.

Ziel des Forschungsvorhabens war die spezifische chromatographische Bindung des Nitrats in Molkekonzentrat. Bei diesem Prozess sollte die Matrix „Molke“ nicht weiter verändert werden. Das gebundene Nitrat sollte vom chromatographischen

Material eluiert und der Eluent anschließend biologisch zu Stickstoff abgebaut werden.

Forschungsergebnis:

Im Rahmen der Arbeiten wurden Untersuchungen zum Trennverhalten des Anionenaustauschers in Bezug auf Parameter wie z. B. pH-Wert und Temperatur durchgeführt. Als Folge wurden Regenerationen mit einem Eluenten einer Natriumchloridkonzentration von 35 g pro Liter bei Volumenströmen zwischen 7–11 BV pro Stück und Raumtemperatur durchgeführt. Weiterhin wurden Untersuchungen zum Einfluss des chromatographischen Verfahrens auf das Molkekonzentrat (in Hinblick auf Rückhaltung von Proteinen und die Mikrobiologie) durchgeführt. Es konnte festgestellt werden, dass das Molkekonzentrat nahezu unverändert die chromatographische Stufe verlässt, wobei allerdings eine Proteinanreicherung im Eluenten während längerer Betriebszeiten beobachtet werden konnte. Die Eignung des mikrobiellen Nitratabbaus durch *Paracoccus denitrificans* für die Nitratentfernung im Eluenten aus der chromatographischen Stufe wurde untersucht. Dafür mussten Kultivierungsbedingungen der Mikroorganismen und die Reaktionsbedingungen für die Denitrifikation optimiert werden. Für die Abtrennung des Eluenten von den Mikroorganismen wurden unterschiedliche Crossflow-Systeme, besonders in Bezug auf die Vitalität und Lebensdauer der Zellen, untersucht.

Anhand der gewonnenen Daten wurde ein Prozessmodell der chromatographischen Stufe als Grundlage für die Übertragung auf den Technikummaßstab entwickelt und kontinuierliche Denitrifikationsanlagen unterschiedlicher Skalierung aufgebaut. Für eine Bewertung des Prozesses hinsichtlich seiner Durchführbarkeit im technischen Maßstab wurde die Kinetik der Reaktion unter diesen Bedingungen bestimmt. Abschließend wurde eine Kombination beider Verfahren zu einem kontinuierlich laufenden Prozess in zwei Pilotierungsgrößen etabliert und ununterbrochen über Zeiträume von bis zu 11 Tagen betrieben.

Wirtschaftliche Bedeutung:

Der etablierte Prozess dient der Veredelung von Molkekonzentrat. Eine Wertsteigerung des Produktes ist in den Bereichen Diätetik, Süßwaren und Functional Food, besonders im Bereich der Kleinkindernahrung, zu erwarten. Das im Rahmen des Vorhabens entwickelte Verfahren erlaubt es, Nitrat aus Molkekonzentrat zu Stickstoff abzubauen, ohne dabei große Mengen an Abwasser und Salzfrachten zu produzieren. Die Möglichkeit der Abwasserverringerung steigert die Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit von Unternehmen und wirkt sich besonders für kleine Unternehmen in einer beträchtlichen Reduzierung des Verwaltungsaufwands in Bezug auf die Salzfrachmentsorgung aus.

Die chromatographisch-biologische Denitrifikation ist in Größenordnungen bis zu 450 l(Konzentrat) pro Tag untersucht worden und kann aus kommerziell erhältlichen Modulen für Chromatographie und Filtration konstruiert werden. Somit ist der Forschungsaufwand für die Etablierung einer Denitrifikationsanlage in einem KMU, welches sich Forschungseinrichtungen gewöhnlich nicht leisten kann, gering. Somit wird auch die dezentrale Einrichtung von Denitrifikationsanlagen in kleinen Betrieben möglich.

Die Möglichkeit, mit nitratfreien Produkten neue Märkte für sich zu erschließen, kann mit dazu beitragen, den zurzeit stattfindenden Verdrängungsprozess gerade kleiner und mittlerer molkeverarbeitender Betriebe zu verringern. Der erfolgreiche kontinuierliche Einsatz des Prozesses mit unterschiedlichen Molkechargen, die verhältnismäßig viskos und feststoffreich sind, legt darüber hinaus die Erweiterung des Prozesses auf andere nitrathaltige Lebensmittel nahe.

Publikationen (Auswahl):

1. FEI-Schlussbericht 2007.
2. Ulber, R.: Innovative Verfahren in der Molkeaufbereitung zur Gewinnung neuer Produkte. Tagungsband 66. FEI-Jahrestagung 2008, 13-24 (2009).
3. Ulber, R., Tippkötter, N., Buchholz, H., Demmer, W. und Scheper, T.: Innovative Verfahren in der Molkeaufbereitung zur Gewinnung neuer Produkte. Deutsche Milchwirtschaft 59, 704-706 (2008).
4. Tippkötter, N., Roikaew, W. und Ulber, R.: Removal of nitrate from whey concentrate with biotechnological regeneration of the waste water. Eur. Dairy Mag. 1, 30-32 (2008).
5. Scheper, T. und Ulber, R.: Molke zur optimalen Weiterverarbeitung – Neuentwickeltes Verfahren verringert Nitratgehalt in Molke. LVT Lebensmittelindustrie 4, 54-55 (2007).
6. Tippkötter, N., Roikaew, W. und Ulber, R.: Nitratentfernung aus Molkekonzentrat mit biotechnologischer Regeneration der Abwässer. Deutsche Milchwirtschaft 15, 540-542 (2007).
7. Ulber, R., Tippkötter, N., Roikaew, W. und Deterding, A.: Nitratanreicherung in Molke und Molkekonzentrat. Chem. Ing. Tech. 77, 1182-1183 (2005).

Weiteres Informationsmaterial:

Technische Universität Kaiserslautern
Lehrgebiet Bioverfahrenstechnik
Gottlieb-Daimler-Str. 44
Tel.: 0631/2054043, Fax: 0631/2054312
E-Mail: ulber@mv.uni-kl.de

Universität Hannover
Institut für Technische Chemie
Callinstr. 3, 30167 Hannover
Tel.: 0511/762-2269, Fax: 0511/762- 5885
E-Mail: scheper@iftc.uni-hannover.de

Forschungskreis der Ernährungsindustrie e.V. (FEI)
Godesberger Allee 142-148, 53175 Bonn
Tel.: 0228/372031, Fax: 0228/376150
E-Mail: fei@fei-bonn.de