

Elektrodialyse mit bipolaren Membranen

Verfahren, die aus der Pharmazie und chemischen Industrie bekannt sind, finden auch in der Lebensmittelindustrie zunehmend Anwendung.

Katrin Schreier

Forschungsanstalt Agroscope Liebefeld-Posieux ALP, Dipl. Lm-Ing. TUM

Für die Gewinnung von speziellen ernährungsphysiologisch wertvollen oder funktionellen Bestandteilen aus Nebenprodukten finden neuere – aus der Pharmazie und chemischen Industrie schon bekannte – Verfahren vermehrt Einsatz in der Lebensmittelindustrie.

Eines davon ist die Elektrodialyse, bei der zwischen einem Paar von Elektroden abwechselnd Kationen- und Anionenaustauschermembranen angeordnet sind. Dieser sogenannte Membranstapel bildet das Herz einer Elektrodialyse-Anlage. Die Kationen (+) aus der Feedlösung wandern entsprechend ihrer Ladungszahl in Richtung Kathode, die Anionen (-) in Richtung Anode. Je nach Selektivität der Membran werden bestimmte Ionen bevorzugt durchgelassen und andere zurückgehalten. Somit ergibt sich eine Anreicherung von Ionen (Konzentrat) in jeder zweiten Kammer (Konzentratkammer), während die Ionenkonzentration in den verbleibenden Diulatkammern immer weiter abnimmt (Diulat). Eine Kationenaustauschermembran beispielsweise lässt bevorzugt Kationen passieren, während nur wenige Anionen die Membran durchqueren können. Für die Kationen erfolgt der migrative Stofftransport vom verdünnten Diulat zum Konzentrat, also entgegen der natürlichen Diffusionsrichtung. Mittels der Elektrodialyse können somit Flüssigkeiten entsalzt werden.

Prinzip der bipolaren Membranen. Die Elektrodialyse mit bipolaren Membranen (EDBM) ist eine spezielle Variante der Elektrodialyse, bei der zusätzlich zu den Ionenaustauschermembranen bipolare Membranen im Membranstapel eingesetzt werden (Abb. 1). Eine Bipolarmembran besteht aus einer anionen- und einer kationenselektiven Schicht, zwischen denen sich ein infinitesimal (unendlich) dünner Flüssigkeitsfilm befindet. Die Kombination beider Schichten bildet eine effektive Barriere gegen den Ionentransport durch die Membran. Wenn die Bipolarmembran mit der Kationenaustauschenseite zur Kathodenseite und der Anionenaustauschenseite zur Anodenseite zwischen den Elektroden angeordnet und eine Gleichspannung zwischen den beiden Elektroden angelegt wird, so wird der sehr dünne Flüssigkeitsgrenzfilm wegen seiner geringen Dimension sehr schnell von Salzionen (Na^+ , Cl^-) befreit. Zurück bleibt reines Wasser. Um den Stromfluss weiterhin aufrechtzuerhalten, übernehmen die Protonen H^+ und Hydroxidionen OH^- , die kontinuierlich durch die Dissoziation von Wasser nachgeliefert werden, den Transport des elektrischen Stromes. Die Protonen werden im elektrischen Feld über die Kationenaustauscherschicht der Bipolarmembran zur Kathode abgezogen

und die Hydroxidionen wandern durch die Anionenaustauscherschicht zur Anode. Währenddessen können die elektrisch neutralen Wassermoleküle durch beide Membranschichten nachdiffundieren. Somit ist der Stromfluss sichergestellt, auch wenn die zentrale Kammer vollständig von Salzionen befreit ist. Dieser Effekt, mit der traditionellen Elektrodialyse kombiniert, erlaubt, beispielsweise Salz in die korrespondierenden Säuren und Basen zu trennen (Abb. 2).

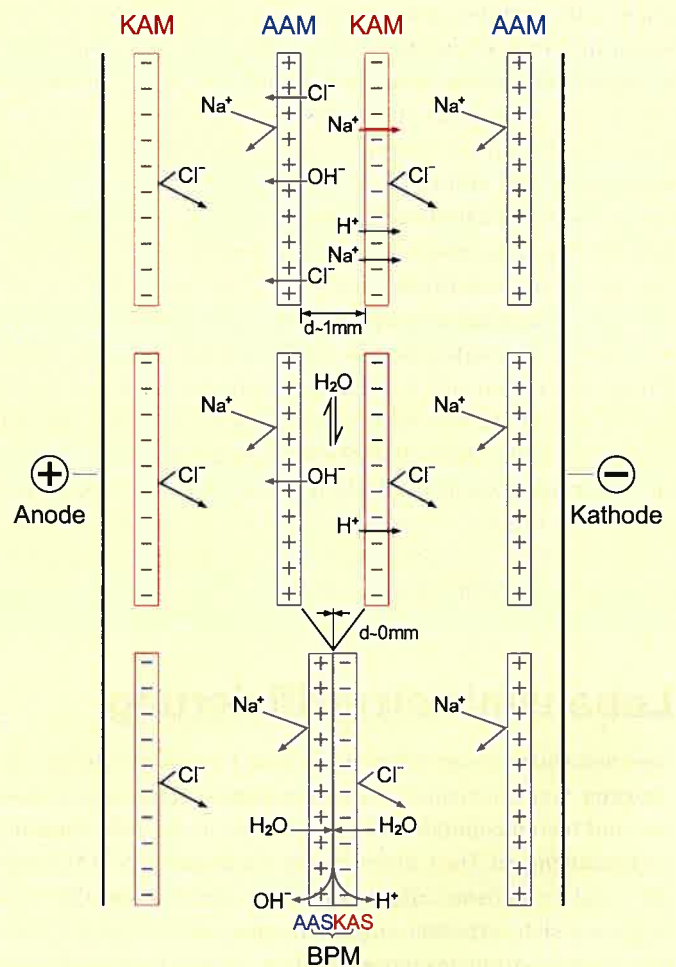


Abb. 1: Funktionsprinzip einer Bipolarmembran (KAM: Kationenaustauschermembran, AAM: Anionenaustauschermembran, BPM: Bipolarmembran, AAS: Anionenaustauscherschicht, KAS: Kationenaustauscherschicht)

Anwendungen in der Lebensmittelindustrie. Für den Einsatz in Lebensmitteln können mittels EDPM HCl oder NaOH aus hochwertigem lebensmitteltauglichem Kochsalz hergestellt werden. Der Vorteil liegt in der Kontrolle des Ursprungs dieser Chemikalien, was letztlich zu einem höheren

Produktwert führt. Auch andere Säuren und Basen können in Lebensmittelqualität durch die Spaltung ihrer Salze zurückgewonnen werden, wodurch die Kontrolle des Säuren- und Basen-Ursprunges gewährleistet ist. Das Verfahren ist vor allem für die Getränkeindustrie interessant, da der pH-Wert ohne Zugabe von chemischen Zusatzstoffen geändert werden kann. So lässt sich beispielsweise die enzymatische Bräunung von naturtrübem Apfelsaft mittels EDBM inhibieren. Mit dem Verfahren kann eine sehr präzise pH-Senkung von Wein, Most oder auch Grapefruitsaft erreicht werden. Mit einer speziellen Anordnung der Membranen werden aus dem Wein nur die Kationen (vor allem Kalium) entfernt. Der Gehalt an organischen Säuren, Zuckern und Alkohol bleibt dabei unverändert. Die Getränke behalten ihre Qualität bezüglich Flavour und Farbe. Weitere Vorteile der Weinsäuerung ohne chemische Zusätze sind ein geringerer Bedarf an Schwefeldioxid. Zudem kann die entstehende verdünnte Base (KOH) zur Reinigung des Tanks verwendet werden.

Mittels EDBM lässt sich auch der pH-Wert eines Saftes erhöhen. Der Membranstapel besteht dafür aus sich wiederholenden Einheiten von einer Bipolarmembran, zwei Anionenaustauschermembranen, welche den Produktstrom abtrennen, und einer weiteren Bipolarmembran. Die organischen Anionen aus dem Saft wandern zur Anode und passieren die Anionenaustauschermembran. Somit wird der Saft von Tartrat, Malat und Lactat befreit. Die zweite Anionenaustauschermembran ist nötig, um das Ausfallen von mehrwertigen Kationen oder organischen Stoffen aus dem Saft wegen des sehr hohen pH-Wertes an der Oberfläche der Bipolarmembran zu vermeiden. So kann beispielsweise die Säure in Passionsfrucht-, Maulbeer-, Lulo- oder Arazasaft reduziert und damit der pH-Wert erhöht werden. Zudem können als Nebenprodukt Zitronen- oder Apfelsäure gewonnen werden. Da die EDBM ein kontinuierlicher Prozess ist, entfallen Zugaben von Zusatzstoffen wie beispielsweise dem Säureregulator Calciumhydroxid. Zudem ist das Verfahren pro-

duktschonend. Im Vergleich zu nicht entsäuertem Saft zeigten Passionsfrucht-, Lulo- und Arazasaft nur eine geringe Farbabweichung. Des Weiteren sind die sensorischen Eigenschaften bis auf eine leichte Abnahme in der Geruchsintensität nicht beeinflusst.

Spezielle Anwendung in der Milchwirtschaft. Die Elektrodialyse mit Bipolarmembranen ist auch zur wirtschaftlichen Nutzung von Sauermolke oder von Molkereispülwässern einsetzbar. Bei der Abtrennung der hochwertigen Molkenproteine mittels Ultrafiltration entsteht als Nebenprodukt ein Filtrat (Permeat). Der darin enthaltenen Milchzucker wird durch spezielle Milchsäurebakterien in einem unbelüftet betriebenen Bioreaktor in das Salz der Milchsäure (Lactat) umgewandelt. Durch EDBM wird das Lactat direkt in die freie Milchsäure überführt. Die dabei entstehenden Basen können recycelt und zur pH-Einstellung während der Fermentation im Bioreaktor zurückgeführt werden. Mit der EDBM und zusätzlicher Mikrofiltration zur Zellrückführung kann bei optimalen Fermentationsbedingungen eine wirtschaftlich interessante fermentative Milchsäureproduktion erfolgen.

Mittels EDBM kann der pH-Wert exakt auf den isoelektrischen Punkt von Proteinen eingestellt werden, beispielsweise zur Fällung der Caseine. Für die Caseingewinnung gibt es zwei Verfahrensvarianten: zum einen die Caseinfällung ausserhalb der EDBM-Anlage und zum anderen die Fällung direkt in der EDBM-Anlage. a) Bei der herkömmlichen Säurecaseinherstellung fallen durch die Verwendung von Basen und Säuren grosse Mengen chemischer Abwässer an. Die EDBM ist ein vielversprechendes Verfahren für die Abwasserreduktion und das Recycling von Säuren und Laugen bei diesem Prozess. Die Fällung der Caseine in Magermilch erfolgt durch Salzsäure, die mittels EDBM aus Wasser und Kochsalz produziert wurde. Das EDBM-Verfahren entmineralisiert die anfallende Caseinmolke und neutralisiert anschliessend diese mit der bei der EDBM entstehenden Natronlauge. b) Die Anwendung der elektrochemischen Ansäuerung zur Caseingewinnung in der EDBM-Kammer im industriellen Massstab ist begrenzt wegen der fortschreitenden Proteinausfällung in der Kammer. Dies führt zu einer Abnahme der Leistung des Prozesses sowie zu Proteinverlusten. Als Massnahmen zur Foulingverringern der Spacer (Abstandhalter zwischen den einzelnen Kammern) empfiehlt sich eine kombinierte Online-Zentrifuge oder Ultrafiltration.

Ein neuer Prozess zur Herstellung von Molkenprotein-konzentraten mittels EDBM befindet sich noch in der Entwicklung, bietet aber gleich zwei Vorteile: Neben einer phospholipidangereicherten Fraktion entsteht eine aufgereinigte (entmineralisierte und entfettete) und somit wertvollere Proteinfraktion nach der Konzentrierung der Molke. Die EDBM könnte sich als ersten Schritt der Molkenprotein-konzentrat-herstellung etablieren.

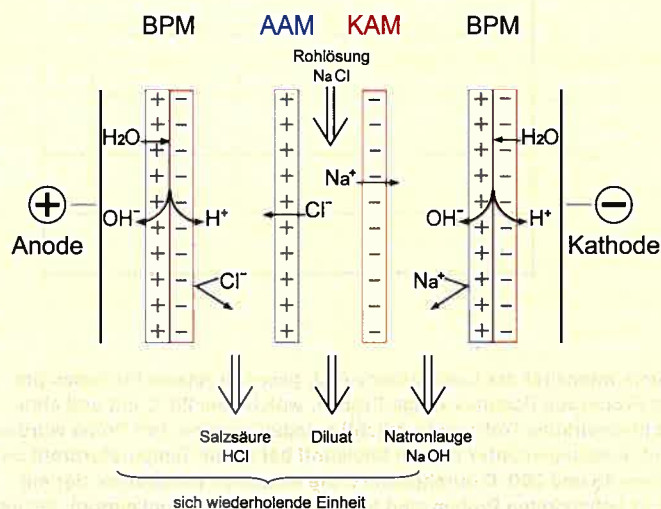


Abb. 2: Elektrodialyse mit bipolaren Membranen zur Herstellung von Säuren und Laugen (KAM: Kationenaustauschermembran, AAM: Anionenaustauschermembran, BPM: Bipolarmembran)

Weitere Informationen:

Katrin Schreier, Forschungsanstalt Agroscope Liebefeld-Posieux ALP

katrin.schreier@alp.admin.ch

www.agroscope.ch