

Zhodnocení řepných melas pro výrobu kyseliny citrónové z kampaně 1963

A. ČEJKOVÁ, J. RYBÁŘOVÁ, M. ŠESTÁKOVÁ,

Výzkumný ústav lihovarského a konzervářského průmyslu, Praha

661.734

Přehled o jakosti melasy, základní suroviny kvasného průmyslu, je získáván z rozborů průměrných vzorků melas, prováděných od r. 1960 ve Výzkumném ústavu cukrovarnickém [3, 4, 5].

Vhodnost melas pro citrónové kvašení je sledována od r. 1962 u průměrných kampaňových vzorků z 24 cukrovarů ze 16 řepářských oblastí [1]. Maximální výtěžnost kyseliny citrónové byla dosažena na melase z kampaně r. 1962 ze závodů Sladkovičovo (72,93 %), Beroun (72,01 %), Smiřice (71,76 %) a Prosenice (70,99 %). Nejnížší výtěžnosti, odpovídající 35,37 %, 35,35 % a 34,73 % poskytovaly melasy ze závodů Opava, Mělník a Uničov.

Průměrné vzorky melas ze stejných cukrovarů a řepářských oblastí byly hodnoceny pro citrónové kvašení také v kampani 1963.

Materiál a metodika

Kvasné pokusy a analytické metody jsou popsány v předešlé práci [1].

Výsledky a diskuse

Maximální výtěžnosti kyseliny citrónové, dosažené na jednotlivých melasách za optimálního přídatku ferrokyanidu, uvádí *tabulka 1*.

Nejvyšší produkce kyseliny citrónové byla dosažena na melase ze závodu Brodek (84,41 %), poněkud nižší ze závodu Litol (75,98 %), Beroun (73,53 %), Mělník (72,47 %) a Český B od (70,56 %). Nejnížší výtěžnost, 42,96 %, byla zjištěna na melase ze závodu Předměřice. Podle výsledků chemické analýzy nelze zjistit mezi těmito melasami typického rozdílu v obsahu sacharózy, dusíku a popelovin (podle údajů analýzy Výzkumného ústavu cukrovarnického), alfa-aminového dusíku, betainového dusíku a těkavých kyselin [12], které uvádí *tabulka 2*. Značný rozdíl mezi melasami udává hodnota pufracího indexu.

Obsah sacharózy a celkového dusíku se u všech melas pohybuje podobně jako v minulé kampani v rozmezí koncentrací, vhodných pro citrónové kvašení.

Obsah alfa-aminového dusíku v melasách neovlivňuje, jak vyplývá ze získaných výsledků, průběh citrónového kvašení: melasa s nejvyšším obsahem alfa-aminového dusíku ze závodu Dobruška (45,52 mg/100 g) poskytuje dobrý výtěžek kyseliny citrónové (64,29 %), zatímco na melase s vysokým obsahem alfa-aminového dusíku (192,95 mg/100 g) ze závodu Předměřice bylo dosaženo nejnížší výtěžnosti (42,96 %). Melasy s nejvyšším obsahem alfa-aminového dusíku ze závodu Trenčianská Teplá (274,70 mg/100 g) a ze závodu Litol (272,68 mg/100 g) poskytují 58,88 %, resp. 75,98 % kyseliny citrónové.

Podobně nebyla zjištěna závislost mezi obsahem betainového dusíku a výtěžností kyseliny citrónové.

Jedním z limitujících faktorů citrónového kvašení jsou těkavé kyseliny obsažené v melase [10]. Kvas-

ný proces je podle Kovatse a Niestrawského [6] inhibován koncentrací vyšší 1,7%, ale podle Fedosejeva, Kogose a Gezenko [2] již koncentrací 1,0%. Obsah těkavých kyselin ve sledovaných melasách nedosáhl žádné z těchto uváděných hodnot. Maximální koncentrace těkavých kyselin [12] odpovídá 0,887 g na 100 ml (Sladkovičovo) a 0,885 g/100 ml (Mělník). Výtěžek kyseliny citrónové na těchto melasách odpovídal 51,96 %, resp. 72,47 %. Nejnížší obsah těkavých kyselin byl zjištěn v melase ze závodu Prosenice (0,542 g/100 ml) a Brodce (0,590 g na 100 ml). Výtěžnosti kyseliny citrónové odpovídají na těchto melasách 66,89 %, resp. 57,34 %.

Hodnoty pufracího indexu studovaných melas leží v rozmezí, udávaném Vergnaudem a Niquetem [9] pro citrónové kvašení. Podle výtěžností kyseliny citrónové je však možné u některých melas považovat vysokou hodnotu pufracího indexu za limitující faktor syntézy, třebaže jeho hodnota se nachází ještě v udávaném rozmezí. Vysoká hodnota pufracího indexu může ovlivnit kvasný proces např. u melasy ze závodu Sladkovičovo (11,57 g HCl/l), poskytující 51,96 % kyseliny citrónové. Podobně je tomu v případě melasy ze závodu Židlochovice (11,24 g HCl/100 ml) s výtěžností 53,68 % kyseliny citrónové.

Testovací kmen *Aspergillus niger* K 10 vytváří na standardní melase pouze kyselinu citrónovou bez vedlejších kyselin. Výlučná tvorba kyseliny citrónové byla zjištěna podle chromatografické analýzy u většiny studovaných melas za optimálního přídatku ferrokyanidu. Vyšší přídatek ferrokyanidu než optimální, podmiňoval u těchto melas tvorbu kyseliny glukonové s výjimkou melas ze závodu Modřany, Beroun a Předměřice, na nichž se ve všech případech vytvářela pouze kyselina citrónová. Kyselina šťavelová byla zjištěna na melasách ze závodu Louny a Žatec za všech studovaných koncentrací ferrokyanidu. Tvorba kyseliny 5-keťoglukonové byla pozorována na všech melasách Severomoravského kraje a melasách slovenských. Kyselina 2-keťoglukonová se vytvářela ve stopách na melase ze závodu Smiřice, Trenčianská Teplá a Sladkovičovo za všech přídatků ferrokyanidu. Na melase ze závodu Hr. Týnec, Hrušovany, Uherské Hradiště a Bedihošť byla její tvorba pozorována pouze za přídatku žluté krevní soli, vyššího než optimální.

Tabulka 2

Melasy		Alfa-aminový dusík (mg/100 g*)	Betainový dusík (% N*)	Těkavé kyseliny (g/100 ml*)
Závod	Výtěžnost kyseliny citrónové (%)			
Brodek	84,41	237,92	0,592	0,611
Litol	75,98	272,68	0,568	0,759
Beroun	73,53	227,69	0,680	0,614
Mělník	72,47	130,04	0,446	0,885
Český Brod	70,56	194,22	0,492	0,759
Předměřice	42,96	192,95	0,515	0,759

*) údaje analýzy: [12].

Tabulka 1

Analýza melas										Analýza melasových záper												
Analýza melas							Charakteris- tika neupravených 15% melas			před pokusem			po 9 dnech kvašení									
podnik	závod	tech- nolo- gie	sacha- rizace (%g)	polarizace (%)	Cler- get (%)	popel na 100 g melasy (g)	dusík (%)	pu- frac- ní index g HCl na l	pH	cukry %	opti- mální konc. K ₂ Fe (CN) ₆ g/l	pH	cukry %	sušina g na 100 ml	titr. aci- dita %	kys. citrónová kom- plexo- metr. %	výtěž- nost % ^{*)}	vedlejší organické kyseliny chromatograficky	gluko- nová	šlavo- lová	5-keto- gluko- nová	2-keto- gluko- nová
Kollínské cukrovary	Dobrovice Brodce	SM SU	79,6 81,1	54,3 51,6	53,6 50,8	8,8 10,3	1,23 1,54	7,95 9,60	6,70 7,35	17,70 15,80	1,20 0,75	3,20 2,80	0,88 0,75	2,43 2,68	11,17 9,87	11,38 9,06	64,29 57,34	— —	— —	— —	— —	— —
	Litol Čes. Brod	SU SM	82,0 81,8	52,8 52,6	52,4 51,8	10,2 9,6	1,65 1,46	9,75 9,60	7,85 6,20	15,57 15,32	0,75 1,20	2,43 2,90	1,29 1,13	2,25 1,82	11,40 10,83	11,83 10,81	75,98 70,56	— —	— —	— —	— —	— —
	Mělník Úžice	SM SU	78,8 79,2	51,8 52,4	51,3 51,9	9,1 9,6	1,28 1,53	9,07 9,13	7,15 8,70	15,04 15,49	1,20 0,75	2,47 2,40	1,77 1,63	1,90 2,67	10,87 10,60	10,90 10,57	72,47 66,23	— —	— —	— —	— —	— —
Severočeské cukrovary	Modřany Beroun	SM SU	81,4 78,6	53,2 50,0	52,7 49,9	9,7 9,8	1,48 1,68	9,75 10,40	8,72 8,40	15,14 15,23	1,20 1,20	2,83 2,37	0,94 0,77	1,88 1,79	10,73 10,83	10,42 11,20	68,82 73,53	— —	— —	— —	— —	— —
	Louny Zatec	SM SU	78,8 81,5	51,6 50,9	51,2 50,6	9,1 9,3	1,37 1,59	6,47 6,35	6,90 6,40	15,30 14,59	1,65 1,20	2,87 2,97	2,08 1,63	1,21 1,53	9,45 8,26	8,69 7,59	58,79 52,02	S S	S S	— —	— —	— —
Východočeské cukrovary	Smítice Předmítice	SU SM	82,8 81,8	53,1 53,8	52,4 52,7	10,9 10,5	1,57 1,41	6,82 6,00	7,42 7,04	13,44 19,20	1,20 1,65	2,57 2,97	0,77 0,97	1,64 1,71	8,92 8,25	8,79 7,99	65,77 42,96	— —	— —	S —	— —	— —
	Slatiňany Hr. Týnec	SM SU	81,2 81,6	53,9 54,4	52,5 53,8	10,1 10,1	1,48 1,60	7,27 6,26	6,50 8,30	14,92 15,27	1,65 1,20	2,57 2,55	1,35 0,82	1,73 1,87	8,43 9,00	7,71 8,57	51,67 56,11	— —	— —	— —	— —	— —
Jihomoravské cukrovary	Hrušovany Židlochovice	SM SU	86,0 82,0	55,2 53,3	54,1 53,2	11,3 10,3	1,74 1,46	8,48 11,24	8,15 6,35	15,11 18,05	0,75 0,75	2,77 2,80	1,13 0,60	2,30 2,05	8,38 9,60	8,29 9,69	54,86 53,68	— —	— —	— —	— —	— —
	Uh. Hradiště Bedihošť	SM SU	83,1 83,4	54,8 54,4	53,8 53,1	10,7 10,4	1,49 1,57	7,13 7,06	5,80 6,40	15,77 13,13	0,75 1,20	2,47 2,67	1,19 1,90	1,96 1,70	9,25 8,31	9,06 8,57	57,45 65,19	— —	— —	— —	— —	— —
Severo- moravské cukrovary	Uničov Opava	SM SM	81,9 78,7	53,5 52,3	53,1 51,4	10,2 9,6	1,55 1,38	10,58 10,37	8,10 7,80	17,95 17,68	1,20 0,75	2,30 2,50	0,70 0,66	1,85 1,66	12,74 10,30	12,07 9,91	67,23 56,05	S —	— —	— —	— —	— —
	Brodek Prosenice	SM SM	84,0 78,4	53,5 52,0	53,1 51,5	11,2 9,8	1,64 1,39	11,38 10,16	8,05 6,25	12,00 17,40	1,65 0,75	2,60 2,50	1,18 1,04	2,08 2,10	10,47 11,64	10,13 11,63	84,41 68,69	S —	— —	— —	— —	— —
Slovenské cukrovary	Trenč. Teplá Sladkovičovo	SM SM	84,8 83,1	55,6 53,4	53,5 53,1	10,3 10,2	1,50 1,57	11,01 11,57	5,70 6,60	17,49 16,57	0,75 1,20	2,80 2,90	1,38 1,37	2,11 1,13	10,40 10,24	10,30 8,61	58,88 51,96	— —	— —	— —	— —	S —
	Trebišov	SM	83,4	52,3	52,2	10,6	1,64	10,75	5,87	16,94	0,75	2,83	0,20	2,55	10,20	9,96	58,20	—	—	—	—	—
standardní melasa																						

*) Údaje analýzy V00; **) počítáno na vnesený cukr; S = stopové množství kyseliny

Morfologie plísň se měnila typem melasy a především ferrokyanidu. Sporulace při nejnižších dávkách ferrokyanidu byla pozorována u melas, poskytujících maximální produkci kyseliny citrónové za vyššího přídavku žluté krevní soli (Dobrovice, Mělník, Modřany, Louny, Žatec, Slatiňany, Bedihošť, Brodek a Sladkovičovo). Výjimku tvoří melasy ze závodů Brodek a Uherské Hradiště, u nichž byl maximální výtěžek kyseliny citrónové doprovázen sporulací mycelu za přítomnosti nejvyšší použité koncentrace ferrokyanidu. Ve všech případech vyšší koncentrace žluté krevní soli potlačily sporulaci mycelu. Žádná ze studovaných melas neinhibovala růst kultury. Sušina biomasy, dosažená za nejvyšší produkce kyseliny citrónové, se u jednotlivých melas podstatně nelišila. Se stoupajícími přídavky žluté krevní soli byl růst kultury na všech melasách postupně inhibován.

Srovnáním výtěžností kyseliny citrónové na melasách ze závodů s různou technologií, tj. ze surovarů (SU) anebo ze závodů, vyrábějících směšené zboží (SM), se nepodařilo stanovit závislost mezi technologií cukrovarenské výroby a vhodností odpovídajících melas pro citrónové kvašení. Zajímavé jsou vyrovnané výtěžnosti na slovenských melasách (58,88 %, 58,20 %, 51,96 %) a na melasách Pražských cukrovarů (73,53 %, 72,47 %, 68,82 %, 68,23 proc.).

Ve srovnání s melasami z kampaně r. 1962 poskytují melasy z kampaně r. 1963 vyšší průměrnou výtěžnost kyseliny citrónové. Maximální výtěžek kyseliny citrónové odpovídal 72,93 % v r. 1962 a 84,41 % v r. 1963. Nejnižší výtěžek — 34,73 % (1962), resp. 42,96 % (1963).

Optimální přídavek ferrokyanidu pro syntézu kyseliny citrónové nedosáhl u žádné ze sledovaných melas z kampaně r. 1963 hodnoty 2,1 g/l záparů; u 4 melas odpovídal 1,65 g/l; 10–1,20 g/l; v r. 1962 dosáhl hodnoty 2,1 g/l u 2 melas; 1,65 g/l — 5 melas; 1,20 g/l — 7 melas. Podle literárních údajů hlavní účinek ferrokyanidu spočívá ve snížení obsahu železa [8], vápníku, křemíku, zinku a dalších minerálních látek, z organických — betainu [11] na hladinu, která neinhibuje syntézu kyseliny citrónové. Průměrný obsah popelovin v melasách z kampaně r. 1963 je vyšší (10,04 %) než z kampaně r. 1962 (9,05 %). Obsah betainového dusíku kolísá mezi 0,44 až 0,69 % N (1963), resp. 0,29 až 0,52 % N (1962) [12]. Tzn., že melasy z kampaně r. 1963 obsahují více popelovin a betainu než v kampani předcházející. Přesto však koncentrace ferrokyanidu, potřebné ke snížení hladiny nepříznivě se uplatňujících látek, jsou v r. 1962 téměř stejné (1,18 g/l) jako v r. 1963 (1,07 g/l). Závislost mezi obsahem popelovin a betainu a optimální koncentrací žluté krevní soli nebyla zjištěna ani u jednotlivých melas obou kampaní. Je zřejmé, že koncentrace ferrokyanidu, potřebná pro tvorbu kyseliny citrónové, je dána ještě dalšími faktory.

Melasy r. 1963 se liší od melas předcházející kampaně nižší hodnotou pufrčního indexu a pH. Jak bylo již uvedeno, zjištěné hodnoty pufrčního indexu leží v rozpětí, vhodném podle citovaného patentu pro citrónové kvašení. Jinak je tomu s hodnotou pH: Těrentjeva [7] udává pro citrónové kvašení nejvyšší limitní pH melas 6,5. Nižší hodnota pH byla zjištěna např. u melasy ze závodu Žatec (6,40), Židlochovice (6,35), Bedihošť (6,40), Prosenice (6,25), Trenčianská Teplá (5,70) a Trebišov (5,87). Výtěžnosti na těchto melasách činí 52,02; 53,68

65,19; 66,89; 58,88; resp. 58,20 %. Podobně ani v předcházející kampani nebyla jednoznačně stanovena závislost mezi hodnotou pH melasy a výtěžkem kyseliny citrónové. Fedosejev, Kogos a Gezenko [2] uvádějí, že mnohé kyselé melasy byly provozně zkvašeny s dobrým výtěžkem kyseliny citrónové.

Tito autoři považují za jedno z kritérií vhodnosti řepné melasy pro citrónové kvašení tzv. „jakost melasy“, která udává procentuální podíl cukru v celkové sušině melasy. Limitující minimální hodnotou je 59 %. Ve sledovaných československých řepných melasách je minimální obsah cukru v sušině melasy vyšší než udávaná hodnota, a nesouvisí s vhodností melasy pro citrónové kvašení.

Získané výsledky poskytují informaci o vhodnosti některých řepných melas z kampaně 1963 pro citrónové kvašení. Srovnáním průběhů kvasných procesů a výtěžností kyseliny citrónové na melasách ze stejných cukrovarů ze dvou za sebou následujících kampaní se nepodařilo určit závislosti mezi chemickým složením melas a jejich vhodností pro citrónové kvašení. V práci byl opět potvrzen názor mnohých autorů, že jediným kritériem výběru melasy pro citrónové kvašení zůstává biochemický test s produkčním kmenem.

Souhrn

Byla sledována vhodnost 25 československých řepných melas z kampaně r. 1963 pro citrónové kvašení s použitím produkčního kmene *Aspergillus niger* K 10 jako testovacího organismu. Maximální výtěžnosti kyseliny citrónové odpovídající 84,41 % bylo dosaženo na melase ze závodu Brodek. Poněkud nižší výtěžnosti (75,98; 73,53; 72,47; 70,56 %) byly dosaženy na melasách ze závodu Litol, Beroun, Mělník a Český Brod. Nejvyšší výtěžnost (42,96 %) byla zjištěna na melase ze závodu Předměřice. Podle obsahu sacharózy, celkového dusíku, alfaamínového dusíku, betainu, popelovin, těkavých kyselin, hodnot pufrčního indexu a pH nebylo zjištěno typického rozdílu mezi produkčními a neprodukčními melasami.

Průměrná výtěžnost kyseliny citrónové byla na sledovaných melasách vyšší než na melasách ze stejných cukrovarů v r. 1962. Rozdíly ve složení melas ze dvou kampaní nejsou ve vztahu k vyšší produkci, zjištěné na melasách r. 1963.

Literatura

- [1] Čeková A., Vojkovská M., Rybářová J.: Zhodnocení řepných melas pro výrobu kyseliny citrónové z kampaně 1962. Kvasný průmysl 9, 259 (1963).
- [2] Fedosejev V. F., Kogos A. J., Gezenko E. N.: Issledovanie melass dlia limonno-kislotogo broženija. Chlebopek. konditer. prom. č. 6, 19 (1964).
- [3] Friml M., Bureš J.: Složení melas z kampaně 1959/60. Listy cukrovarnické 77, 118 (1961).
- [4] Friml M., Bureš J.: Složení melas z kampaně 1960/61. Listy cukrovarnické 76, 1 (1962).
- [5] Friml M., Bureš J.: Složení melas z kampaně 1961/62. Listy cukrovarnické 78, 249 (1962).
- [6] Kovats J., Niestralski Z.: Die Herstellung von Citronensäure aus Rübenmelasse. Z. Zuckerind. 11 (86), 495 (1961).
- [7] Těrentjeva O. F.: K voprosu ustanovlenija režima podgotovki melassy dlia sбраživanja v limonnuju kislotu. Novoje v proizvodstvě limonnoj kisloty: 14, Centr. bjuro techn. inf., Leningrad (1959).
- [8] Underkofler L. A., Hickey R. J.: Brodlinje proizvodstva. Překl. z angl., Piščepromizdat, Moskva, 1959.
- [9] Vergnaud P., Niquet R.: Process for production of citric acid. Pat. USA 2,883,329 (1955).
- [10] Wendel F.: Beobachtungen an schwergärenden Melassen. Brenneri — Ztg. 56, 133 (1939).
- [11] Žuravleva E. I.: Podgotovka melassy k limonno-kislomu broženiju. Trudy VKNII, Piščepromizdat (1958).
- [12] Štros F., Syhorová L.: dosud nepublikováno.

Došlo do redakce 30. 9. 1964

ОЦЕНКА СВЕКЛОВИЧНЫХ
ПАТОК ПРОИЗВОДСТВА 1963 г.
ДЛЯ ЛИМОННОКИСЛОГО
БРОЖЕНИЯ

Изучено влияние 25 образцов чехословацких свекловичных патоков производства 1963 г. на лимоннокислое брожение с применением производственного штамма *Aspergillus niger* K 10. Наибольший выход лимонной кислоты получен на патоке из сахарного завода Бродек (84,41 %). Более низкие выходы получены на патоках из остальных заводов. Наименьшая продукция установлена на патоке из завода Пржедмержице (42,96 %). По содержанию сахарозы, общего и альфа-минного азота, бетаина, золы, летучих кислот, буферности и величины pH не установлено типического различия между патоками с различными выходами лимонной кислоты. Средний выход лимонной кислоты на исследованных патоках выше среднего выхода, полученного на патоках из тех же самых сахарных заводов, но производства 1962 г.

BEWERTUNG VON ZUCKERRÜBEN-
MELASSEN DES BETRIEBSJAHRES
1963 FÜR DIE ERZEUGUNG DER
CITRONENSÄURE

Es wurde die Zweckmäßigkeit von 25 verschiedenen tschechoslowakischen Zuckerrübenmelassen des Betriebsjahres 1963 für die Citronensäuregärung, unter Anwendung des Betriebsstammes *Aspergillus niger* K 10 als Testorganismus, untersucht. Die maximale Citronensäureausbeute, die 84,41 % entsprach, wurde auf der Melasse der Zuckerfabrik in Brodek erzielt. Etwas geringere Ausbeuten wurden durch Vergären von Melassen aus anderen Zuckerfabriken erreicht. Die niedrigste Ausbeute (42,96 %) wurde bei der Melasse aus der Zuckerfabrik Předměřice gewonnen. Gemäss dem Gehalt an Saccharose, Gesamtstickstoff, dem Stickstoff der Alfa-Aminosäuren, Beatin, Asche, flüchtigen Säuren, der Puffer-Index Werte und des pH Wertes wurden keine typischen Unterschiede zwischen Melassen, die eine hohe Ausbeute, und Melassen die eine niedrige Ausbeute geben, festgestellt. Die durchschnittliche Citronensäureausbeute erwies sich auf den geprüften Melassen höher, als auf Melassen derselben Zuckerfabriken des Betriebsjahres 1962.

EVALUATION OF SUGAR-BEET
MOLASSES OF THE SEASON 1963
FOR THE PRODUCTION OF CITRIC
ACID

The suitability of 25 Czechoslovak sugar-beet molasses of the season 1963 for the citric acid fermentation, employing the industrial strain *Aspergillus niger* K 10 as the testing organism, has been followed up. The maximum yield of citric acid — 84,41 per cent, was gained when molasses from the sugar-beet factory Brodek was fermented. A little lower yields were obtained by fermenting molasses of other the sugar-beet factories. The lowest yield (42,96 %) was given by molasses from the factory at Předměřice. According to the content of sucrose, total nitrogen, the nitrogen of alpha-amino acids, betaine, ash, volatile acids, the buffer-index and pH values no typical difference between the productive and unproductive kinds of molasses has been stated. The average yield of citric acid, when the examined molasses were processed, was higher than when molasses from the same sugar factories of the season 1962 were fermented.