

SPÔSOB POUŽITIA SACHARÁTU VÁPENATÉHO, ZÍSKANÉHO VYCUKORŇOVANÍM MELASY, NA VÝROBU KYSELINY MLIEČNEJ

J. VAŠÁTKO, M. GÄRTNER, A. KLEINERTOVÁ

Oddelenie glycidov a biochémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Úvod

Na sjazde chemikov v Banskej Štiavnici r. 1953 zapodieval sa Gärtner [1] hlavnými čistiacimi spôsobmi pri výrobe kyseliny mliečnej. Pripomenul metódy, ktoré v kolektívnej spolupráci s technikmi istého závodu čiastočne vypracoval, čiastočne preskúšal podľa údajov literatúry. Ako východisková surovina použila sa predovšetkým melasa; sme presvedčení, že z národohospodárskeho stanoviska práve melasa má slúžiť ako surovina na výrobu kyseliny mliečnej. Akosť kyseliny mliečnej, ktorá sa vyrába z melasy kryštalizáciou mliečnanu vápenatého, plne zodpovedá požiadavkám potravinárskeho priemyslu, avšak výťažok pri tomto postupe výroby je nízky. Vplýva na to čiastočne tvar kryštálov mliečnanu vápenatého, najmä však vysoký obsah balastových látok v melase, ktoré sa dajú zo surového mliečnanu vápenatého vymyť len veľkým množstvom pracej vody. Pritom sa však rozpustí značná časť mliečnanu vápenatého, ktorá sa pre výrobu potravinárskeho produktu stratí.

Práce, ktoré sa týkajú zdokonalenia pracovného postupu, najmä afinácie mliečnanu vápenatého, ešte nie sú dokončené. Možno, že na tomto úseku výroby sa dá ešte dosť zlepšiť. Ale skutočnosť, že v normálne vykvasenej melasovej zápare pripadá na 100 dielov kyseliny mliečnej najmenej 75 dielov nečistôt, ktoré treba hocijakým spôsobom od kyseliny mliečnej oddeliť, bude vždy prekážkou na dosiahnutie dobrých výťažkov potravinárskeho produktu.

Výroba kyseliny mliečnej z melasy fermentáciou je príliš drahá, a preto Chadwick, Thompson a Wiggins [2] sa pokúsili pripraviť kyselinu mliečnu zahriatím melasy s vápnom. Na jeden mól cukru používali tri móly vápna pri reakčnej teplote 220—235 °C. Najvyšší výťažok kyseliny mliečnej v podobe jej butylesteru bol však iba 44 %. Za použitia čistej sacharózy dosiahli výťažok 71 % vo forme zinočnatej soli. Podobné pokusy pri použití čistého cukru opisujú Wolf [3] a DRP 713 852 [4]. Chemickú prípravu kyseliny mliečnej z melasy uvádza i Montgomery [5], avšak upozorňuje aj na nízky výťažok.

American Maize-Products Co. vyrába potravinársku a technickú kyselinu mliečnu z glukózy [6]. Vzhľadom na čistotu východiskovej suroviny možno pracovať podľa jednoduchej schémy, čím je zaistený dobrý výťažok.

V ďalších našich pokusoch sme melasu pred kvasením čistili, aby sme na kvasenie mali k dispozícii čistejší substrát než doteraz. Najdôkladnejší čistiaci spôsob je priame vycukorňovanie melasy (podľa Steffena), lebo najväčšia časť necukrov z melasy prejde pri tom do odpadového lúhu. Saturáciou sacharátu vápenatého kyslíčnikom uhlíčitým sa potom získa pomerne čistá sladká zápara a uhličitan vápenatý. Časť rezultujúceho uhličitanu vápenatého sa používa na neutralizáciu kyseliny mliečnej priebehom kvasenia a zvyšok sa suší alebo sa zužitkuje na výrobu plavenej V—K kriedy [7, 8].

A. Pokusy

I. Príprava sladkej zápary

1. Vycukorňovanie melasy

Melasa použitá na pokusy mala zloženie: S = 80,5, P = 50,2, Q = 62,4, slabo alkalická reakcia.

Na vycukorňovanie sa upotrebil čerstvo vypálené vápno, ktoré sa rozmelňovalo na prach a preosievalo cez sito o hustote 900 ôk na 1 cm². Až do používania sa vápno odložilo do prachovnice, ktoré boli proti karbonizácii vápna zaliate voskom.

Melasu sme v podstate vycukorňovali podľa údajov J. Vašátka a R. Kohna [9, 10], ktorí opisujú spôsob použitia sacharátu vápenatého na čerenie štiav. Vycukorňovanie melasy podrobne opisujú Silin [11, 12], Golovin [13], Claassen [14], Mc Ginis [15] a Clark [16].

Melasový roztok obsahujúci ca 6 % cukru sme ochladili vodou pretekajúcou medeným chladiacim hadom. Za prudkého miešania sme potom pridali pomaly v malých dávkach pripravené práškové vápno cez sito o hustote 144 ôk na 1 cm². Tak sme dosiahli rovnomerné rozmiešanie vápna v melasovom roztoku. Po pridaní celého množstva vápna sme po niekoľkých minútach vyzrážaný „studený sacharát“ odfiltrovali na Büchnerovom lieviku s filtračnou tkaninou a premyli sme ho studenou vodou. Filtrát sme zahriali na 90 °C a pri tejto teplote sme po niekoľkých minútach vyzrážaný „horúci sacharát“ odfiltrovali a premyli horúcou vodou. Odpadový lúh sme odložili. Efekt vycukorňovania sme vypočítali z polarizácie odpadového lúhu a melasového roztoku. Údaje o vycukorňovaní melasy zachycuje tab. 1. Obidva sacharáty — „studený“ i „horúci“ — sme pre ďalšie spracovanie spojili.

2. Saturácia sacharátu vápenatého

Sacharát vápenatý sme v horúcej vode rozmiešali na riedku kašu a pri 80—85 °C vysaturovali kyslíčnikom uhlíčitým na pH 10,9. Saturaný kal sme odfiltrovali na Büchnerovom lieviku a vymyli horúcou vodou. Bol znateľne alkalický. Preto sme ho rozmiešali vo vode a vysaturovali kyslíčnikom uhlíčitým. Po odfiltrovaní sme ho vysušili pri 110 °C.

Cukorný roztok sme znovu vysaturovali kyslíčnikom uhlíčitým pri 85—90 °C na pH 9,1 a vyzrážaný uhličitan vápenatý sme odfiltrovali. Získaný cukorný roztok sme polhodinovým varením sterilizovali pre ďalšie spracovanie. Čistota takto pripravených cukorných roztokov bola 88—91.

3. Bilancia cukru

Celý pracovný postup, predovšetkým spracovanie sacharátu vápenatého, je spojený so stratami. Preto v tab. 1 uvedený teoreticky vypočítaný efekt vycukorňovania nesmieme

považovať za výťažok. Toto číslo správne udáva stupeň vycukorňovania melasy, ale neprihliada na straty pri ďalšom spracovaní. Preto sme pokusy F a J, uvedené v tab. 1, sledovali kvantitatívne a zostavili sme ich do tab. 2.

Tabuľka 1
Vycukorňovanie melasy

Pokus	A	B	C	D	E	F	G	H	J	Priemer*
Polarizácia melasového roztoku	6,05	6,00	6,00	5,85	6,05	6,00	5,95	6,00	6,20	6,01
Používané množstvo vápna v percentách na sacharózu	132	100	80	103	99	105	101	99	103	101
Teplota pri studenom vycukorňovaní °C	6	6	4	3	4	4	4	5	5	4,4
Reakčná doba pri studenom vycukorňovaní — minúty	25	28	17	33	30	25	20	26	25	27
Teplota pri horúcom vycukorňovaní °C	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
Polarizácia odpadového líhu	0,15	0,10	1,95	0,35	0,45	0,15	0,40	0,60	0,20	0,32
Efekt vycukorňovania %	97,5	98,3	67,5	94,0	92,6	97,5	93,3	90,0	96,8	94,7

* Priemer neobsahuje údaje z pokusov A a C. Pri pokuse A sa použilo nadmerne veľké množstvo vápna, kým pri pokuse C množstvo vápna, ktoré nepostačovalo na vycukorňovanie.

V poslednom stĺpci tab. 2 vidíme, že zo 100 dielov cukru, ktoré boli podrobené vycukorňovaniu, sme priemerne získali len 74,2 dielu cukru o koncentrácii vhodnej na ďalšie spracovanie (postup 8), stratilo sa 7,7 dielu cukru (postup 4 + 6 + 9) a 18,1 dielu cukru (postup 2 + 3 + 5 + 7) sme získali o koncentrácii nevhodnej na ďalšie spracovanie.

Ak namiesto vody používame na rozriedenie melasy pracie líhy, stúpa výťažok cukru, pričom konštantné množstvo cukru je v kolobehu. V našom prípade, pri vrátení položiek z postupov 2 + 3 + 7, možno výťažok cukru v sladkej zápore očakávať $74,2 + 17,7 = 91,9\%$.

Tabuľka 2

Bilancia cukru

Po- stupy	Pokus Produkt	F				G			
		váha g	Pol.	cukor		váha g	Pol.	cukor	
				g	%			g	%
1	melasový roztok	8000	6,00	480	100	8000	5,95	476	100
2	prvá časť pracieho lúhu zo studeného sacharátu	3150	0,65	20	4,2	3210	0,80	26	5,4
3	druhá časť pracieho lúhu zo studeného sacharátu	3300	0,40	13	2,7	3100	0,35	11	2,3
4	odpadový lúh	4410	0,15	7	1,5	4610	0,40	18	3,8
5	prací lúh z horúceho sacharátu	1840	0,10	2	0,4	1870	0,10	2	0,4
6	saturačný kal	1390	0,45	6	1,2	1390	0,50	7	1,5
7	výslad zo saturačného kalu	3180	1,50	48	10,0	2060	2,10	43	9,0
8	získaný cukorný roztok	5180	7,25	376	78,3	5490	6,40	351	73,8
9	neznáme straty	—	—	8	1,7	—	—	18	3,8
spolu, $\Sigma_2^2 =$ postup 1		—	—	480	100	—	—	476	100

* Z toho 447 g cukru v melase a 76 g cukru v pracích lúhoch z pokusu G

** Z toho 453 g cukru v melase a 97 g cukru v pracích lúhoch z pokusu H

Pokrač. tab. 2

H				J				Priemer			
váha g	Pol.	cukor		váha g	Pol.	cukor		váha g	Pol.	cukor	
		g	%			g	%			g	%
8720	6,00	* 523	100	8880	6,20	** 550	100	8400	6,04	507	100
3370	1,05	35	6,7	3270	0,80	26	4,7	3250	0,83	27	5,3
3100	0,55	17	3,3	3300	0,65	21	3,8	3200	0,48	15	2,9
5240	0,60	31	5,9	4830	0,20	10	1,8	4772	0,35	17	3,3
1720	0,15	3	0,6	1530	0,15	2	0,4	1740	0,12	2	0,4
1540	0,45	7	1,3	1850	1,15	21	3,8	1542	0,64	10	2,0
1910	2,55	49	9,4	1790	3,00	54	9,8	2235	2,15	48	9,5
4910	7,55	371	70,9	4780	8,45	404	73,5	5090	7,39	376	74,2
—	—	10	1,9	—	—	12	2,2	—	—	12	2,4
—	—	523	100	—	—	550	100	—	—	507	100

(postup 2, 3, 7).

(postup 2, 3, 7).

4. Výťažok cukru pri vrátení pracích lúhov

V pokusoch H a J sme na rozriedenie melasy používali pracie lúhy. Pri pokuse H sme melasu rozriedili v pracích lúhoch z pokusu G. Pri pokuse J sme pracie lúhy z pokusu H pred pridaním melasy neutralizovali kyselinou sírovou, na čo sme spotrebovali 55 g 90 % kyseliny sírovej. Pokusné údaje ukazujú diagram 1, ktorý slúžil ako základ pre diagram 2.

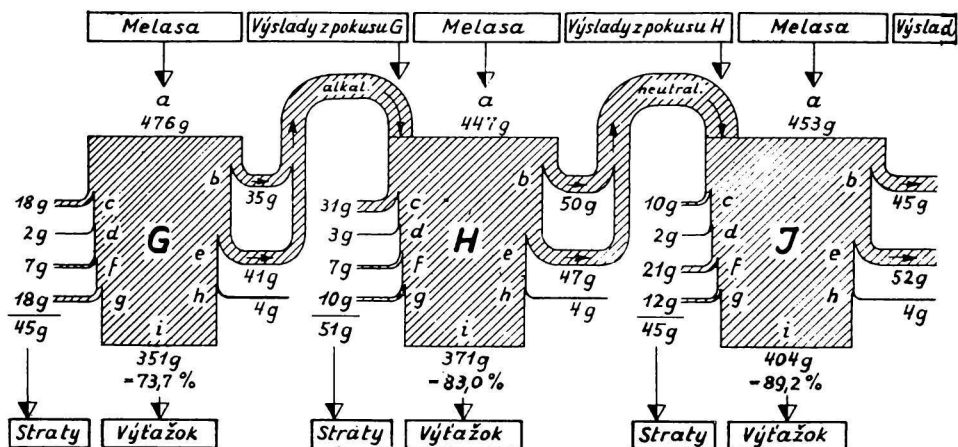


Diagram 1. Grafické znázornenie výsledkov pokusu G—H—J.

- | | |
|--|--|
| a = cukor v melase | f = cukor v saturačnom kale |
| b = cukor v pracom lúhu zo studeného sacharátu | g = neznáme (zvyškové) straty cukru (incl. straty pri II. saturácii) |
| c = cukor v odpadovom lúhu | h = cukor v roztokoch pre rozbory |
| d = cukor v pracom lúhu z horúceho sacharátu | i = cukor v získanom cukornom roztoku |
| e = cukor vo výslade zo saturačného kalu | |

Koncentrácia získaného cukorného roztoku závisí samozrejme od množstva vody, ktoré sa používa na zriedenie sacharátu vápenatého pred saturáciou kyslíčnikom uhličitým. Shafor [17] uvádza koncentráciu získaného cukorného roztoku ca 14 %. Zriedené roztoky sa kyslíčnikom uhličitým rýchlejšie saturujú než koncentrovanejšie. Pri našich pokusoch sme sa uspokojili s 8 % polarizáciou (minimum = 6,3 %, maximum = 10,1 %, priemer = 8,0 %). Pri sterilizácii koncentrácia stúpla na ca 10 % a pri tejto koncentrácii sme roztoky zakvasili.

II. Kvasenie

1. Očkovacia zápara (zákvas)

Pre kvasné pokusy sme úmyselne použili očkovací materiál, aký používajú bežne vo výrobní kyseliny mliečnej (zákvas z prevádzky). Predpokladáme, že len takýmto spôsobom môžeme zistiť prednosti výroby potravinárskej kyseliny mliečnej zo sacharátu

vápenatého v porovnaní s terajšou výrobou priamo z melasy. Ako kritérium berieme konečný výťažok kyseliny mliečnej, za predpokladu, že kvasný a čeriaci postup urobíme tak, ako sa uskutočňuje pri terajšej výrobe kyseliny mliečnej priamo z melasy. Keby sme použili čisté kultúry, ťažko by sme mohli posúdiť, akým podielom na dosiahnutom vyššom konečnom výťažku sa zúčastňuje čistá kultúra a aký podiel pripadá na sacharát vápenatý ako surovinu pre kvasenie. Pri použití očkovacej záparty z prevádzky môžeme zvýšenie

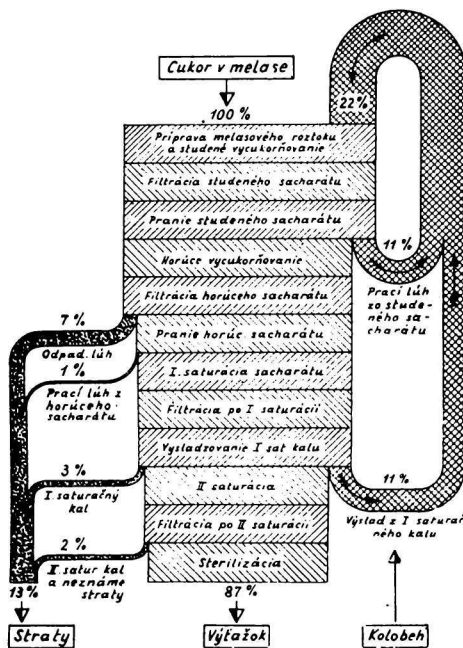


Diagram 2. Pracovný postup a bilancia cukru pri príprave sladkej záparty vycukorňovaním melasy (Steffen) a saturáciou sacharátu vápenatého.

konečného výťažku pričítať výlučne navrhovanému technologickému postupu výroby kyseliny mliečnej zo sacharátu vápenatého (včítane aj s lepším kvasným výťažkom).

Z 10 kvasiacich zápar vybrali sme tie s najlepšou produkciou kyseliny, pri ktorých i produkčný kmeň mliečnych baktérií vykazoval dobrý mikroskopický obraz. Zmesou týchto vybraných zápar zaočkovali sme sterilnú záparu, ktorú sme získali rozpustením melasy a sacharózy v pomere 2 : 1. Zápara obsahovala 10 % cukru. Po troch dňoch sme ju preočkovali na 10 % roztok sacharózy, do ktorej sme pridali kriedu na neutralizáciu kyseliny mliečnej priebehom kvasenia a výživné látky podľa nasledujúceho zostavenia na 1 liter záparty:

zahustený kukuričný výluh	: 1,50 g
sladový kvet	: 1,50 g
$\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$: 0,50 g
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: 0,50 g
superfosfát	: 0,50 g

KH_2PO_4	. 0,10 g
NaCl	. 0,25 g
$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mg} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. 0,10 g
$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. 0,02 g
$\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. 0,01 g

Táto zmes výživných látok sa nám osvedčila pri iných našich pokusoch s čistejšími cukornými roztokmi, a preto sme ju použili aj pri terajších pokusoch, hoci sa nedá hovoriť o špecifickej pôde pre rozmnožovanie, keďže vlastnosti použitej prevádzkovej kultúry neboli známe.

Pomer očkovacej zápary k sladkej zápare bol 1 : 10. Kvasná teplota bola 52°C. Kvasiace zápary sme denne 3 krát dobre premiešali. Po štvrtcm precčkovaní za rovnakých podmienok bol mikroskopický obraz dobrý. Tieto kvasiace cukorné roztoky slúžili ako očkovací materiál pre zakvasenie sladkej zápary získanej zo sacharátu vápenatého, ktorá bola sterilizovaná polhodinovým varením. 10 % cukorné roztoky vykvasili asi za 7 dní.

Tým, že sme pri pokusoch použili kultúry z prevádzky, nechceme nijako podceňovať význam kvasenia čistými kultúrami. Význam čistých kultúr pri kvasení nepovažujeme za podstatnejší než všetky ostatné pracovné postupy, ktoré predovšetkým ovplyvňujú konečný výťažok. Jeden pokus sa nám síce zvrhol (pozri tab. 5, nečisté kvasenie), čo však nesúvisí s čistotou kultúry, ale ide predovšetkým o vplyv kvasných podmienok. Nečisté kvasenie zapríčinil pokles teploty v termostate (vyššia teplota v našom prípade bola jedinou ochranou proti rozmnožovaniu infekcie v technickej kultúre). V prevádzke, kde kvasné zariadenie zaručuje sterilitu alebo aspoň prísnu čistotu, má čistá kultúra rozhodne značný vplyv na konečný výťažok. Pri použití čistej suroviny, ako je napr. glukóza [6], kde čistenie medziproduktov nie je potrebné, je prirodzené, že *len čisté kultúry* zaručujú kvalitný výrobok (potravinárska kyselina mliečna) a dobrý výťažok.

2. Kvasenie sladkej zápary získanej zo sacharátu vápenatého

Reakciu 2 litrov cukorného roztoku získaného zo sacharátu vápenatého sme niekoľkými kvapkami kyseliny sírovej upravili na pH 6,5, pridali sme výživné látky a varili 1/2 hodiny. Obsah cukru v roztoku sme pridaním steriilnej vody nastavili na 10 %. Na neutralizáciu kyseliny mliečnej vzniknutej pri kvasení sme používali kriedu, ktorú sme získali saturáciou sacharátu vápenatého. Túto kriedu sme po sterilizovaní dvojhodinovým zahrievaním pri 160 °C pridali do sterilnej zápary. Krieda obsahovala 95,9 % CaCO_3 . Záparu sme ochladili na 50 °C a zaočkovali 200 ml kvasiaceho sacharózového roztoku. Nádobu sme uzatvorili buničitou zátkou a postavili do termostatu, ktorý bol nastavený na 52 °C. Po štvordňovom kvasení sme záparu v množstve 1910 g ďalej používali ako očkovaciu záparu pre pokusy s 18 kg sladkej zápary. Množstvo zápary vyjadrujeme, výlučne z dôvodov bilančných, váhove. Kvasný pokus sme vykonali v šestnásobnom opakovaní.

Záparu každého pokusu sme zostavili takto:

cukorný roztok (Pol. 10,02)	
zo sacharátu vápenatého	. . . 3000 g
zmes výživných solí	5 g
sladový kvet	5 g
zahustený kukuričný výluh	5 g
suchý saturačný kal	195 g
očkovacia zápara	300 g

Pre výživu baktérií odporúča Severin [18] sladový kvet, kým Zelinka a spolupracovníci [19] odporúčajú kukuričný výluh. Cukorné roztoky získané vycukorňovaním melasy o čistote asi 85 % kvasia dobre aj bez pridania organických výživných látok.

Keď váha záparsy už neklesla, považovali sme kvasenie za skončené. Štyri pokusy kvasili normálne, dva kvasili nečisto (maslové kvasenie). Priemerná kvasná doba bola pri normálne vykvasených záparách 6 1/2 dňa. Zvyškového cukru bolo priemerne 0,20 %.

III. Spracovanie vykvasenej záparsy

Pre ďalšie spracovanie sme spojili vykvasené záparsy po dvoch kvasných pokusoch, takže spracovanie sme uskutočnili v troch pokusoch.

1. Čistenie vykvasenej záparsy vápnom

Na 1 kg vykvasenej záparsy o hustote 18—19°Bg (merané v kalnom roztoku), zahriatej na 95 °C, sme za stáleho miešania pridali 50 ml vápenného mlieka o hustote 18°Bé a 3 g karborafinu. Množstvo vápenného mlieka potrebné na čerenie sa zistí z optimálnej filtračnej rýchlosti [1]. Teplotu sme 1/4 hodiny udržiavali pri 95 °C a potom sme kal od-filtrovali (na Büchnerovom lieviku s tkaninovú vložkou). Odfiltrovaný kal sme premyli horúcou vodou. Filtrát spolu s pracím lúhom sme za zníženého tlaku zahustili priemerne na 23,3°Bg.

2. Kryštalizácia a afinácia mliečnanu vápenatého

Zahustený filtrát (vyčerenú zahustenú záparsu) sme ochladili na 15 °C, zaočkovali 0,5 g zrnitého mliečnanu vápenatého a nechali kryštalovať v pokoji. Po dvoch dňoch sme vykryštalovaný mliečnan vápenatý odnučovali a premyli studenou vodou (afinovali). Koncentrácia kryštalizačného lúhu bola v priemere 11,2°Bg. Filtráciu a afináciu laktátu sme urobili postupne po dávkach, a to tak, aby po odsávaní kryštalizačného lúhu koláč nebol hrubší než 2—2,5 cm. Koláč sme premyli studenou vodou a odsali do „sucha“. Bol rovnomerne afinovany.

Získaný laktát sme sušili v termostate pri 52 °C. Kryštalizačný a afinačný lúh sme spojili a podobne ako čerenú vykvasenú záparsu zahustili asi na polovicu objemu. Stupeň zahustenia nemá vplyv (zahusťujeme kryštalizačný lúh alebo z neho získanú kyselinu).

3. Rozloženie mliečnanu vápenatého a príprava potravinárskej kyseliny mliečnej

Suchý laktát vápenatý sme rozpustili vo vode teplej ca 70 °C. Potom sme za stáleho miešania pridávali zriedenú kyselinu sírovú (1 obj. diel vody + 1 obj. diel koncentrovanej kyseliny sírovej), až reakčná zmes dosiahla pH 2,2. Po 24 hodinovom státi sa vyzrážaná sadra usadila. Čiru zriedenú kyselinu mliečnu sme skúšali na prítomnosť iónov SO_4^{2-} a Ca^{2+} . Postupovali sme takto:

2 ml skúšanej zriedenej kyseliny mliečnej sme odpipetovali do dvoch skúmaviek. Do jednej sme pridali jednu kvapku 1 M roztoku H_2SO_4 a do druhej jednu kvapku 1 M roztoku CaCl_2 . Súčasne sme obidve skúmavky zahriali do varu. Ak kyselina mliečna obsahuje vápno v nadbytku, sadra sa vyzráža v skúmavke, do ktorej bola pridaná kyselina sírová. Ak kyselina mliečna obsahuje nadbytočnú kyselinu sírovú, sadra sa vyzráža v skúmavke, do ktorej bol pridaný roztok CaCl_2 . Ak je kyselina mliečna správne vyzrovaná, ukáže sa až po dlhšom varení slabé vyzrážanie sadry v obidvoch skúmavkách rovnako intenzívne.

Do rozkladnej zmesi sme pridali toľko ml H_2SO_4 , resp. vápenného mlieka, až vzorky filtrátu vyhoveli vyššie uvedenej skúške. Potom sme pridali 5 g karborafínu neobsahujúceho železo a dobre premiešali. Po 1/4 hodinovom stáíí sme sadru a karborafín odnučovali a premyli studenou vodou.

Zriedený roztok kyseliny mliečnej sme pri zníženom tlaku a pri teplote 50—60 °C zahusťovali asi na obsah 80 % kyseliny mliečnej. Pritom sa opäť vylúčila sadra. Po 24 hodinách sme pridali 1 g karborafínu a zahriali na 60 °C, odfiltrovali a filtračný zvyšok sme premyli menším množstvom vody. Týmto postupom sme získali:

pri pokuse I (nečisté kvasenie) 464 g potravinárskej kyseliny mliečnej 78,9 % -nej
 pri pokuse II (normálne kvasenie) 517 g potravinárskej kyseliny mliečnej 76,2 % -nej
 pri pokuse III (normálne kvasenie) 771 g potravinárskej kyseliny mliečnej 55,8 % -nej

Tieto hodnoty sme použili pre výpočet výťažku.

Na skvalitnenie produktu sme pri zníženom tlaku zahusťovali kyselinu mliečnu asi na 90%. Po 24 hodinách sme železo odstránili ferokyanidom vápenatým, pridali 1 g karborafínu, filtrovali a filtrát zriedili vodou asi na 80 % kyselinu mliečnu.

Rozbor hotovej potravinárskej kyseliny mliečnej, ktorá pochádza z normálne vykvasenej záparty, je uvedený v tab. 3. Pre porovnanie uvádzame v tejto tabulke aj rozbor kyseliny mliečnej z továrenskej výroby (exportný výrobok).

Tabuľka 3
 Rozbor potravinárskej kyseliny mliečnej

	Pokus	Exportný produkt továrenskej výroby
Kyselina mliečna v %	81,96	80,55
Špecifická váha	1,200	1,198
Čistota*	99,7	99,0
Popol v %	0,25	0,26
°f na 100 d. kyseliny mliečnej*	1,3	1,5
Fe ³⁺	+	+
Ca ²⁺	+	+
SO ₄ ²⁻	±	±
Zápach po prchavých kyselinách	—	—

— negatívna reakcia
 ± veľmi slabá reakcia
 + slabá reakcia

* čistota a farebnosť stanovená podľa Gärtnera [20, 21]

Poznámka: Uvedené kyseliny zodpovedajú podnikovej norme kyseliny mliečnej potravinárskej.

4. Rozloženie mliečnanu vápenatého v kryštalizačnom lúhu a príprava technickej kyseliny mliečnej

Do zahusteného kryštalizačného lúhu z kryštalizácie mliečnanu vápenatého sme za stáleho miešania pridali koncentrovanú kyselinu sírovú, až rozkladná zmes dosiahla

pH 2,3. Po 24 hodinovom státi sme vyzrážanú sadru odnučovali. Zriedenú kyselinu mliečnu sme podľa vyššie uvedeného spôsobu skúšali na nadbytok kyseliny sírovej, resp. na nadbytok vápna, načo sme ju zahustili za zníženého tlaku pri teplote 60—70 °C. Po 24 hodinovom státi sme zahustenú kyselinu prefiltrovali. Získali sme kyselinu v nasledujúcich množstvách a koncentráciách:

pri pokuse I	342 g technickej kyseliny mliečnej 44,7 %-nej
pri pokuse II	349 g technickej kyseliny mliečnej 62,6 %-nej
pri pokuse III	225 g technickej kyseliny mliečnej 60,8 %-nej

Kyselinu mliečnu (technickú) sme zo všetkých troch pokusov spojili a zriedili vodou na koncentráciu 50 %, ktorá je obvyklá v obchode. Dvojnásobná aplikácia dávky 0,5 % karborafínu (počítaná na 100 % kyselinu mliečnu) znížila farbu kyseliny na ca 1/3 pôvodnej farby.

Rozbor pripravenej technickej kyseliny mliečnej, ako aj technickej kyseliny mliečnej z továrenskej výroby ukazuje tab. 4.

Tabuľka 4
Rozbor technickej kyseliny mliečnej

	Zmes kyseliny z pokusov I—III	Kyselina z továrenskej výroby
Kyselina mliečna a iné organické kyseliny v %	51,5	42,8
Špecifická váha	1,199	1,194
Čistota	63,0	53,7
Popol v %	3,07	3,98
°f na 100 d. kyseliny mliečnej	430*	585
Fe ³⁺	±	±
Ca ²⁺	±	±
SO ₄ ²⁻	+	++

* Pri dvojnásobnom pridaní 0,5 % karborafínu (počítané na 100 d. kyseliny mliečnej) sa farba znížila na 145.

± veľmi slabá reakcia

+ slabá reakcia

++ značná reakcia

5. Výťažok kyseliny mliečnej

Pre pokusy sme použili roztok sacharózy získanej zo sacharátu vápenatého nasledujúcej koncentrácie:

a) v pokusoch I a II

6000 g sladkej záparty o polarizácii 10,02	601,2 g sacharózy
600 g očkovacej záparty — ekvivalent	60,1 g sacharózy
	spolu 661,3 g sacharózy

Pri ideálnom kvasení by sme z tohto množstva sacharózy získali $661,3 \times 1,053 = 696,3$ g kyseliny mliečnej.

b) v pokuse III

sladkej záparty rovnako ako pri I a II	601,2 g sacharózy
710 g očkovacej záparty — ekvivalent	71,1 g sacharózy
spolu	672,3 g sacharózy

Toto množstvo sacharózy odpovedá $672,3 \times 1,053 = 707,9$ g kyseliny mliečnej.

Množstvo pripravenej kyseliny mliečnej sme vyjadrili v percentách vypočítaného teoretického množstva kyseliny mliečnej (tab. 5).

Tabuľka 5
Výťažok kyseliny mliečnej

Kvase- nie	Pokus	Získaná kyselina mliečna				Výťažok v per- centách teoretic- kého výťažku	
		druh	váha g	obsah kyseliny mliečnej %	t. j. kyselina mliečna g	z cukru	z melasy *
nečisté	I	potravinárska technická	464 342	78,9 44,7	366,1 152,9	52,6 21,9	45,7 19,1
		spolu	—	—	519,0	74,5	64,8
		II	potravinárska technická	517 349	76,2 62,6	394,0 218,5	56,6 31,4
normál- ne	II	spolu	—	—	612,5	88,0	76,5
		III	potravinárska technická	771 255	55,8 60,8	430,2 155,0	60,8 21,9
	III	spolu	—	—	585,2	82,7	71,9
		II+III	potravinárska technická	1288 604	64,0 61,8	824,2 373,5	58,8 26,6
	II+III	spolu	—	—	1197,7	85,4	74,3

* Výťažok pri vycukorňovaní melasy je 87 %, preto výťažok kyseliny mliečnej z melasy je $0,87 \times$ výťažok z cukru.

6. Bilancia kyselín

Spracovanie normálne vykvasenej záparty (z pokusov II a III) sme sledovali analyticky, aby sme dostali približnú predstavu o rozdelení strát na jednotlivých pracovných úsekoch. Výsledky bilancie kyselín (kyselina mliečna + ostatné organické kyseliny) znázorňuje diagram 3.

IV. Výťažok a straty počítané na východiskovú surovinu (melasu)

Na základe diagramov 2 a 3 uvádzame tento výpočet výťažku a strát pre normálne vykvasené záparty:

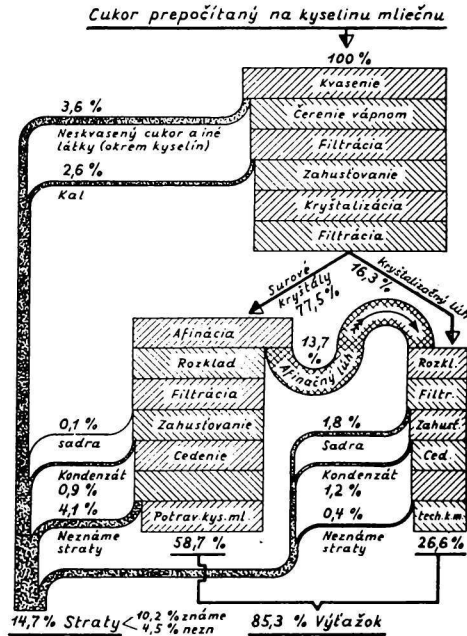


Diagram 3. Pracovný postup a bilancia kyselín pri príprave kyseliny mliečnej zo sacharátu vápenatého.

Výťažok:

potravinárska kyselina mliečna	. 58,7 × 0,87	. . . 51,1 %
technická kyselina mliečna	26,6 × 0,87	. . . 23,1 %
		74,2 %

Straty pri vycukorňovaní melasy:

známe straty	11,0 %
neznáme straty	2,0 %
		13,0 %

Straty pri kvasení a pri spracovaní vykvasenej zápary:

známe straty	. 10,2 × 0,87	. . . 8,9 %
neznáme straty	4,5 × 0,87	. . . 3,9 %
		12,8 %

<i>Celkové straty</i>	25,8 %
-----------------------	-----------	--------

B. Kalkulácia

Preskúšali sme hospodárnosť výroby potravinárskej a technickej kyseliny mliečnej z melasy cez sacharát vápenatý. Vychádzali sme z kalkulácie, ktorá platí pre výrobu potravinárskej kyseliny mliečnej priamo z melasy pri terajšom spôsobe výroby. V súvislosti s našimi pokusmi sme zostavili príslušnú

kalkuláciu, pri ktorej počítame s rovnakým množstvom ročne spracovanej melasy. Takto sa dajú výsledky obidvoch spôsobov dobre porovnať a možno stanoviť aj vplyv výťažku na výrobné náklady.

Prednosti nového výrobného spôsobu (zo sacharátu vápenatého) oproti terajšej výrobe kyseliny mliečnej, t. j. priamou fermentáciou z melasy sú tieto:

1. Pri novom spôsobe sa usporí asi 2/3 melasy.
2. Kryštalizačné lúhy sa pri novom spôsobe zhodnocujú tým, že sa z nich vyrába technická kyselina mliečna. Pri terajšom spôsobe výroby potravinárskej kyseliny mliečnej nie je možné vyrábať technickú kyselinu mliečnu, lebo pomer kyseliny mliečnej k nečistotám je už v kryštalizačnom lúhu taký nízky, že sa zahustením nedá dosiahnuť obchodne požadovaná koncentrácia 50 % objemových, t. j. 42—44 % váhových kyseliny mliečnej.
3. Čistota technickej kyseliny mliečnej vyrobenej pri navrhnutom spôsobe je vyššia než čistota produktu, ktorý je vyrobený rozložením vykvasenej melasovej zápary pri terajšom spôsobe výroby (čistota 63 oproti čistote 50—52).
4. Finančné náklady pri výrobe potravinárskej kyseliny mliečnej sa znížia o ca 30 % (ide najmä o úspory melasy a o úspory na mzdách).
5. Hospodárnosť opísaného nového spôsobu výroby kyseliny mliečnej by sa mohla ďalej zvýšiť za predpokladu, že továreň na výrobu kyseliny mliečnej je pridružená k cukrovaru, ktorý čerí surovú repnú šťavu sacharátom vápenatým (podľa metódy J. Vašátka a R. Kohna).
6. Výroba kyseliny mliečnej podľa nášho spôsobu by sa dala kombinovať s výrobou plavenej V—K kriedy.

Na spracovanie vykvasených zápar môžu prísť do úvahy aj iné spôsoby okrem spracovania cez mliečnan vápenatý.

Predpokladáme, že novú výrobu kyseliny mliečnej cez sacharát vápenatý bude možné aplikovať aj na výrobu iných organických kyselín fermentačnou cestou, ako je napr. kyselina citrónová a i. Na pokusoch v tomto smere sa začalo pracovať.

Súhrn

Výťažok pri terajšej výrobe potravinárskej kyseliny mliečnej z melasy je nízky. Príčinou sú balastné látky v melase, v dôsledku čoho aj čistenie vykvasenej melasovej zápary je značne obťažné. Z národohospodárskych dôvodov treba pri výrobe kyseliny mliečnej i naďalej používať melasu. Avšak pre kvasenie je potrebný čistejší substrát, než sa doteraz používa.

Na základe laboratórnych pokusov vykonaných vo väčšom rozsahu a na základe ich vyhodnotení navrhujeme, aby sa melasa najprv vycukorňovala vápnom. Pri tom najväčšia časť necukrov zostane v odpadovom lúhu a sacharózu získame ako sacharát vápenatý. Tento sa saturáciou kyslíčnikom uhliči-

tým rozloží jednak na sacharózu, ktorá sa získa v pomerne čistom roztoku, jednak na uhličitan vápenatý (saturačný kal).

Cukorný roztok sa za použitia *Lactobacillus Delbrückii* skvasí na kyselinu mliečnu. Na neutralizáciu kyseliny mliečnej priebehom fermentácie sa používa časť saturačného kalu. Zvyšok saturačného kalu sa suší alebo sa spracuje na plavenú V—K kriedu.

Vykvasený cukorný roztok sa čerí vápnom. Z filtrovaného roztoku po zahustení a po ochladení vykryštaluje mliečnan vápenatý, ktorý sa oddelí od kryštalizačného lúhu a vymyje sa studenou vodou. Získaný mliečnan vápenatý sa kyselinou sírovou rozloží na kyselinu mliečnu a sadru. Sadra sa odfiltruje a vymyje vodou a zriedená kyselina mliečna sa zahustí na obvyklú koncentráciu potravinárskej kyseliny mliečnej (50 alebo 80 %).

Zahustený kryštalizačný a prací lúh z kryštalizácie mliečnanu vápenatého sa rozloží kyselinou sírovou, odfiltruje a zahustí na 50 % technickú kyselinu mliečnu.

Príslušnou kalkuláciou sme zistili tieto výhody nového spôsobu výroby kyseliny mliečnej oproti terajšej výrobe kyseliny mliečnej priamo fermentáciou melasy:

1. úspora ca 2/3 melasy,
2. zníženie výrobných nákladov potravinárskej kyseliny mliečnej o ca 30 %.

СПОСОБ ПРИМЕНЕНИЯ КАЛЬЦИЕВОГО САХАРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ОБЕССАХАРИВАНИЕМ КОРМОВОЙ ПАТОКИ, ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

И. ВАШАТКО, М. ГЕРТНЕР, А. КЛЕЙНЕРТОВА

Отделение глицидов и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Выводы

Вытяжка пищевой молочной кислоты при досавадных способах производства является низкой. Причиной являются балластные вещества в кормовой патоке. Этим значительно затрудняется и очистка сброженного затора из кормовой патоки. На основании экономических причин необходимо и в дальнейшем для производства молочной кислоты применять кормовую патоку. Но для сбраживания необходимо иметь субстрат чище того, который применяется до сих пор.

На основании лабораторных опытов, которые были проведены в большом масштабе и на основании их оценки, мы предлагаем прежде всего провести обессахаривание кормовой патоки известью. При этом большая часть несхаров останется в отходном щелоке а сахара будет получена в форме сахара кальция. Сахарат кальция при сатурации углекислым газом разлагается на сахарозу, которая получается в сравнительно чистом растворе и на углекислый кальций (фильтрпрессная грязь).

Сахарный раствор сбраживается Лактобациллами *Delbrückii* на молочную кислоту. Для нейтрализации молочной кислоты в течение ферментации применяется часть фильтрпрессной грязи. Остаток фильтрпрессной грязи высушивается или же перерабатывается на В-К мел.

Сброженный сахарный раствор осветляется известью. Из отфильтрованного раствора после загущения и охлаждения выкристаллизовывается кальциевая соль молочной кислоты, которая отделяется от маточного щелока и промывается холодной водой. Полученная соль молочной кислоты разлагается серной кислотой на молочную кислоту

и гипс. Гипс отфильтровывается и промывается водой а разреженная молочная кислота загущивается на обыкновенную концентрацию пищевой молочной кислоты (50 % или же 80 %).

Загущенный маточный и применяемый для промывания щелок после кристаллизации кальциевой соли молочной кислоты разлагается серной кислотой, отфильтровывается и загущается на 50 %-ую техническую молочную кислоту.

Соответствующей калькуляцией мы установили следующие выгоды нового способа производства молочной кислоты по сравнению с настоящим производством молочной кислоты прямой ферментацией кормовой патоки:

1. Экономия приблизительно $\frac{2}{3}$ кормовой патоки,
2. Снижение производственных расходов пищевой молочной кислоты приблизительно на 30 %.

Поступило в редакцию 9. 4. 1956 г.

VERFAHREN ZUR VERWENDUNG VON CALCIUMSACCHARAT, GEWONNEN DURCH MELASSEENTZUCKERUNG, FÜR DIE HERSTELLUNG VON MILCHSÄURE

J. VAŠÁTKO, M. GÄRTNER, A. KLEINERTOVÁ

Abteilung Glycide und Biochemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Die Erzeugung von Genussmilchsäure aus Melasse ergibt niedrige Ausbeuten. Ursache dieser niedrigen Ausbeuten sind vor allem die Ballaststoffe der Melasse, welche den Reinigungsprozess erschweren. Aus volkswirtschaftlichen Gründen wird auch in Zukunft mit der Melasse als Rohstoff für die Erzeugung von Milchsäure zu rechnen sein, jedoch ist für die Gärung ein reineres Substrat zu verwenden.

Auf Grund von Laboratoriumsversuchen, die in grösserem Masstab durchgeführt wurden, sowie ihrer Auswertung, wird von den Autoren empfohlen, die Melasse zunächst mit Kalk zu entzuckern. Hierbei gewinnt man die Saccharose als Calciumsaccharat und der grösste Teil der Nichtzuckerstoffe geht in die Ablauge. Das Calciumsaccharat wird durch Kohlensäure in Calciumcarbonat (Saturationsschlamm) und Saccharose zerlegt, die in verhältnismässig reiner Lösung gewonnen wird.

Die Zuckerlösung wird mit Hilfe von *Lactobacillus Delbrückii* zu Milchsäure vergoren. Zur Neutralisation der Milchsäure während der Gärung wird ein Teil des Saturationsschlammes verwendet. Der Rest des Saturationsschlammes wird getrocknet oder auf Schlammkreide V—K verarbeitet.

Die vergorene Zuckerlösung wird mit Kalk geklärt. Nach eventuell vorangegangenen Eindicken kristallisiert aus der filtrierten abgekühlten Lösung Calciumlactat aus, welches von der Mutterlauge getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das Calciumlactat wird mit Schwefelsäure in Milchsäure und Gips zerlegt. Der Gips wird abfiltriert und die verdünnte Genussmilchsäure auf die handelsübliche Konzentration eingedickt. Mit der Mutterlauge (+ Waschlauge) wird ebenso verfahren. Es resultiert eine technische Milchsäure, welche reiner ist als jene, die durch Zersetzung der vergorenen Melassemaische gewonnen wird.

Die Kalkulation ergab folgende Vorteile des vorgeschlagenen Verfahrens gegenüber der Herstellung von Milchsäure direkt aus Melasse:

1. Einsparung von cca $\frac{2}{3}$ der Melassemenge,
2. Erniedrigung der Erzeugungskosten für Genussmilchsäure um ca 30 %.

In die Redaktion eingelangt den 9. 4. 1956

LITERATÚRA

1. Gärtner M., *Čistiace spôsoby pri výrobe kyseliny mliečnej*, Sborník prednášok zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici 1953, V. časť — sekcia biochemicko-potravinárska, Bratislava 1954, 81. — 2. Chadwick D. W., Thompson A. F., Wiggins L. F., *Lactic acid and its derivatives (Production from molasses by a chemical method)*, Proc. B. W. J. Sugar Techn. 1951 Meeting, str. 135. Int. Sugar J. 55, 80 (1953). — 3. Wolf H., Biochem. Z. 458 (1929). — 4. Zuckerfabrik Greifenberg i. Pom.m., DRP 713 852, *Verfahren zur Herstellung von Erdalkalilactaten*, 1941. — 5. Montgomery R., Ronca A., Ind. Eng. Chem. 45, 1136 (1953). — 6. Inskeep G. C., Taylor G. G., Breitzke W. C., Ind. Eng. Chem. 44, 1955 (1952). — 7. Vašátko J., Križan V., Listy cukrovar. 70, 9 (1954). — 8. Križan V., *Výroba kriedy V—K a jej použitie*, Sborník prednášok zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici 1953 — sekcia biochemicko-potravinárska, Bratislava 1954, 49. — 9. Vašátko J., Kohn R., Listy cukrovar. 70, 83 (1954). — 10. Kohn R., *Redukcia výroby melasy vycukorňovaním a použitím sacharátu vápenatého ako čeridla repnej šťavy*, Sborník prednášok zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici 1953 — sekcia biochemicko-potravinárska, Bratislava 1954, 31.

11. Silin P. M., *Technologija sveklosacharnogo proizvodstva I*, Moskva 1945, 95; II. Moskva 1948, 177. — 12. Silin P. M., *Voprosy tehnologii sacharistych veščestv*, Moskva 1950. — 13. Golovin P. V., *Technologija sveklosacharnogo proizvodstva*, Moskva 1949. — 14. Claassen H., *Die Zuckerfabrikation*, Magdeburg 1943. — 15. McGinnis R. A., *Beet sugar technology*, New York 1951, 438. — 16. Clark A. A., Proc. Amer. Soc. Sugar Beet Technologists 769 (1952). *Praktische Anwendung grundlegender Prinzipien bei der Steffenschen Melasseentzuckerung*; citované v Zeitschr. Zuckerind. (Berlin) 4, 120 (1954). — 17. Shafor R. W., USP 2 534 560 (19. 12. 1950); C. A. 45, 2247 (1951). — 18. Severin F., Chem. Obzor 22, 231 (1947). — 19. Zelinka J., Cábová B., Burianková T., Ruttkay G., Halama D., Chem. Zvesti 6, 505 (1952). — 20. Gärtner M., Chem. Zvesti 6, 375 (1952). — 21. Gärtner M., Chem. Zvesti 6, 385 (1952).

Došlo do redakcie 9. 4. 1956