

# **Výroba, vlastnosti a použitie kyseliny citrónovej**

**Predmet: Biotechnológia**

E. Kulichová

# Z histórie

Kyselinu citrónovú poznali arabskí alchymisti už v 8. storočí (Jabir Ibn Hayyan) ako súčasť šťiav citrusových plodov. Aj európski chemici opisovali kyslú chuť ovocia a pripisovali ho prítomnosti kyseliny, ale až v roku 1784 izoloval kyselinu citrónovú C. W. Scheele kryštalizáciou z citrónovej šťavy.

V priemyselnom meradle sa začala vyrábať v roku 1860 izoláciou z citrusových plodov.

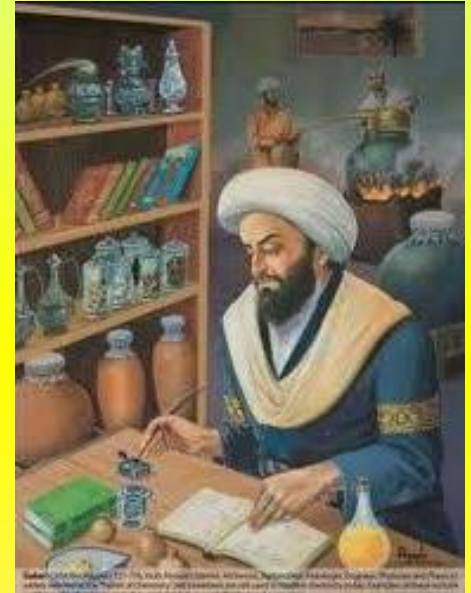
V roku 1893 sa podarilo realizovať biochemický spôsob výroby kyseliny citrónovej z cukru, účinkom niektorých plesní z rodu *Penicillium*.

Biochemický postup výroby nadobudol väčší význam počas 1. svetovej vojny

Aktuálne používaný produkčný kmeň

*Aspergillus niger*

objavil James Currie v roku 1917 a priemyselne sa využil v roku 1919 vo firme Pfizer.



# Fyzikálne vlastnosti kyseliny citrónovej

- Kyselina citrónová je pri biela, kryštalická látka. Morfológia jej kryštálov závisí od teploty kryštalizácie.
- Vyskytuje sa buď ako bezvodá alebo ako monohdrát. Bezvodá kryštalizuje z horúcej vody, zatiaľ čo jej monohdrát kryštalizuje za studena. Monohdrát sa môže transformovať na bezvodú kyselinu sušením pri 74 °C.
- Kyselina citrónová je veľmi dobre rozpustná vo vode (rozpustnosť 133 g/100 g vody pri 20 °C). Dobré sa rozpúšťa tiež v etanole.



# Chemické vlastnosti kyseliny citrónovej

**Chemický názov:**

**kyselina 2 hydroxy-propán 1,2,3 trikarboxylová**

Kyselina citrónová je trojsýtna karboxylová

hydroxykyselina, preto môže tvoriť (s alkalickými kovmi a s kovmi alkalických zemín) tri typy solí:

- normálne soli,
- hydrogénsoli,
- dihydrogénsoli.

Dokáže tvoriť chelátové komplexy s viacerými prechodnými kovmi.

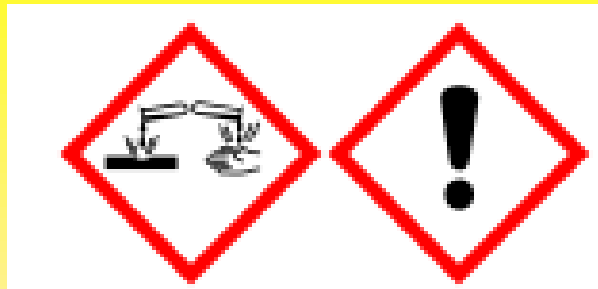
S alkoholmi tvorí estery.

Pri vyšších teplotách dekarboxyluje, pričom vzniká kyselina akonitová



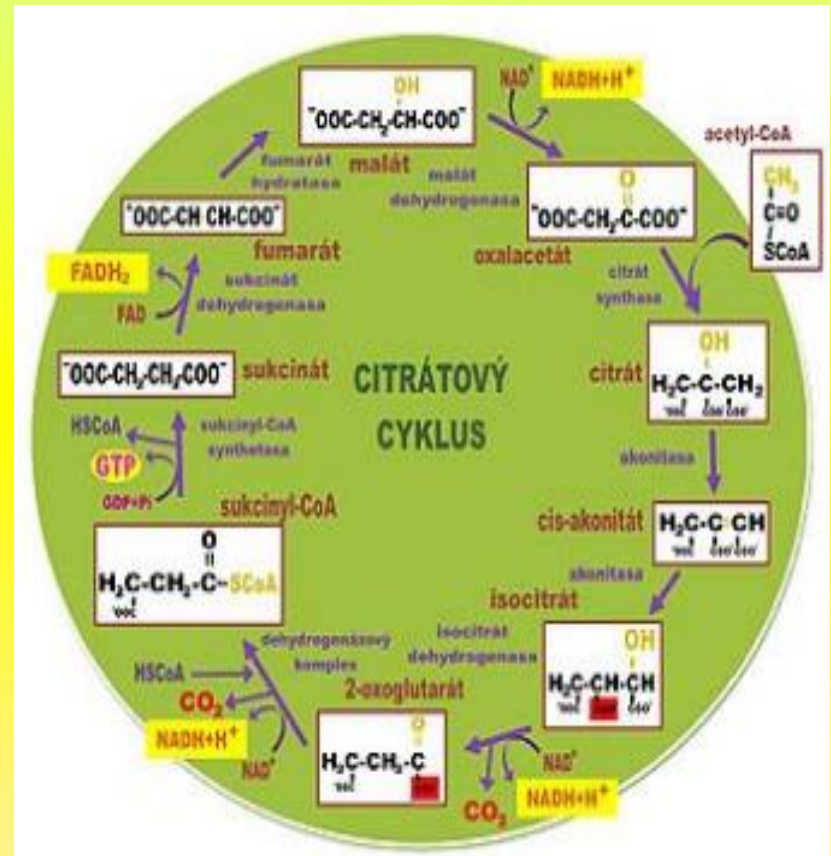
# Chemické vlastnosti kyseliny citrónovej

- kyselina citrónová sa správa ako slabá kyselina,
- všeobecne sa považuje za bezpečnú chemikáliu,
- má mierne dráždivý účinok na pokožku,
- má intenzívny dráždivý účinok na oči,
- pri nadmernom používaní môže poškodzovať zubnú sklovinu,
- v koncentrovanej forme má mierne žieravý účinok.



# Biochemický význam kyseliny citrónovej

- Je medziproduktom Krebsovho cyklu – ústrednej metabolickej dráhy zvierat, rastlín i baktérií.
- Hoci kyselinu citrónovú produkujú prakticky všetky mikroorganizmy, ktoré majú aktívny citrátový cyklus, pre priemyselnú výrobu sú vhodné len tie, ktoré ju tvoria extracelulárne (mimo buniek) a dosahujú pritom potrebný stupeň premeny sacharidov.
- Môže sa transportovať z mitochondrií do cytoplazmy a regulovať aj iné biochemické procesy (napríklad rozklad acetylkoenzýmu A, sprostredkované tiež glykolýzu)
- V kostiach dokáže regulovať veľkosť fosfátových kryštálov



# Výskyt kyseliny citrónovej

- Kyselina citrónová sa nachádza prakticky vo všetkých rastlinách, v ovocí aj v zelenine, najmä však v citrusových plodoch: v citrónoch, limetkách, pomarančoch, mandarínkach, grepfuitoroch a pomelách.
- Koncentrácia kyseliny citrónovej v plodoch môže byť až 8 % hmotnosti sušiny.
- Koncentrácia závisí od kultivaru, ale aj od štádia zrelosti plodu.
- Koncentrácia kyseliny citrónovej v šťavách je zvyčajne v rozsahu od 0,005 mol/L po 0,3 mol/L .



# Produkčný kmeň *Aspergillus niger*

Zaradenie: *Ascomycota*,

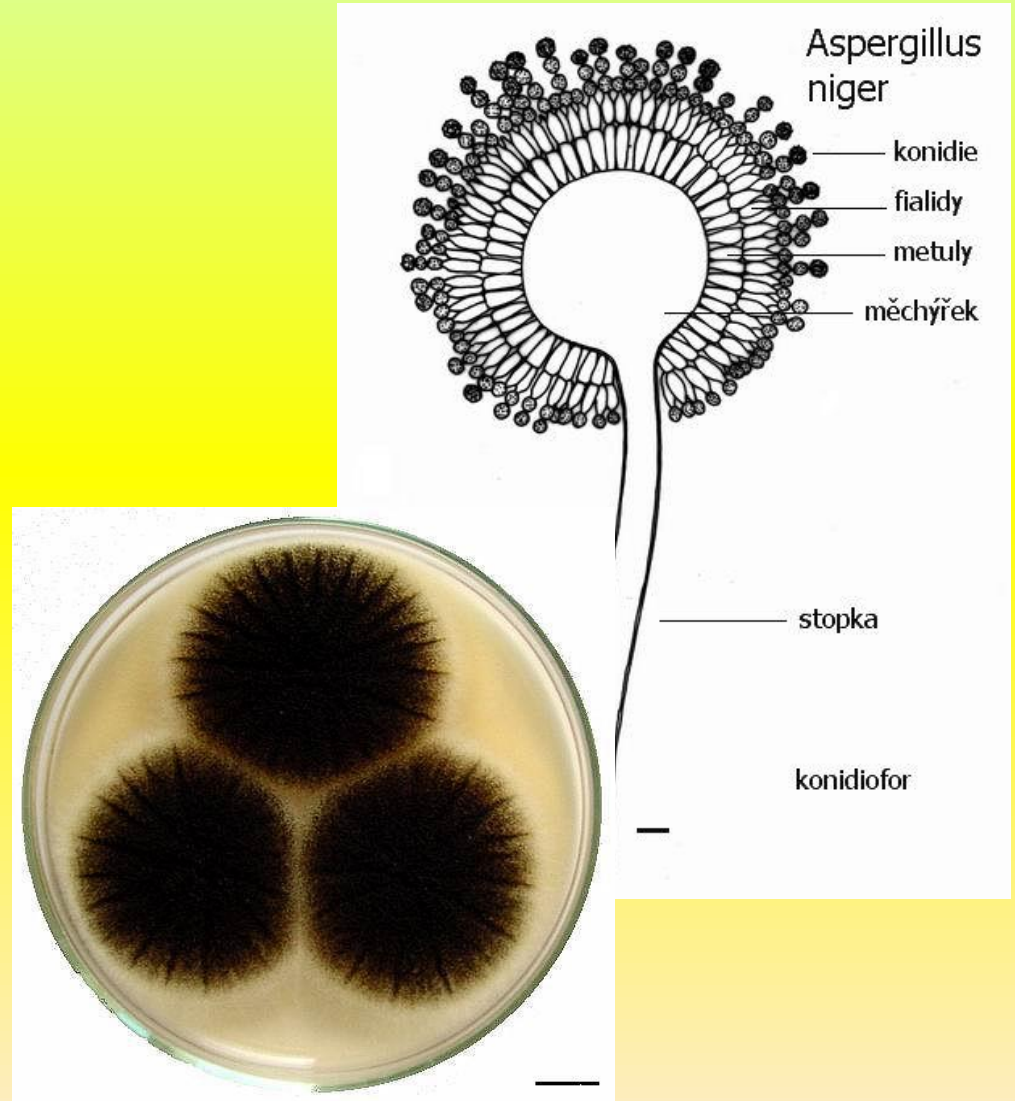
Rozmnožovanie: Nepohlavne -  
konídiami

Znaky : Rýchle rastúce kolónie ,  
hrubo zrnité , hnedej až čiernej  
farby

Podmienky pestovania: teplota okolo  
35-37 °C, dobré zásobovanie  
substrátom

Výskyt a význam: Vyskytuje hojne  
všade vo svete, často je príčinou  
plesní na povrchu ovocia a  
potravín s vyšším obsahom cukru

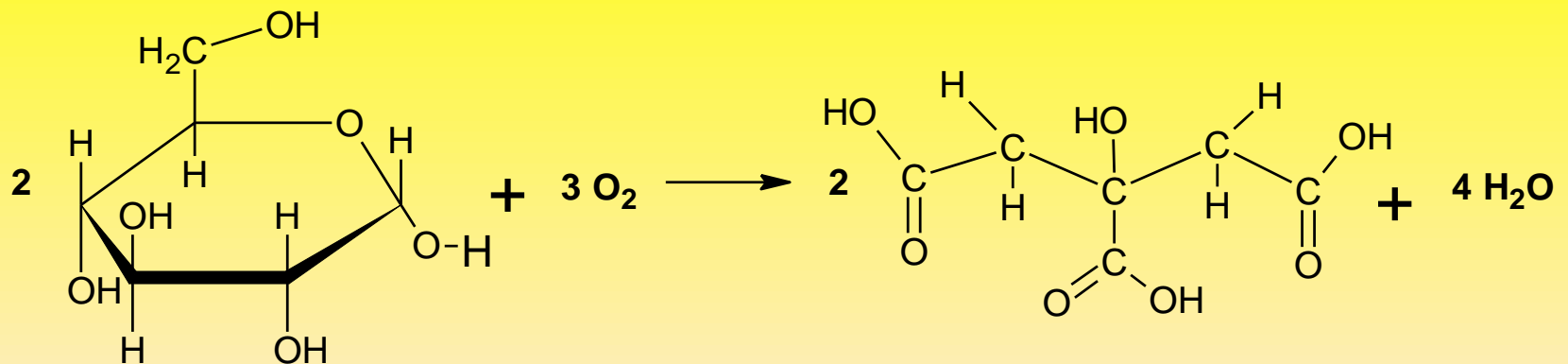
**V súčasnosti sa s veľmi dobrými  
výsledkami používajú geneticky  
modifikované produkčné kmene**





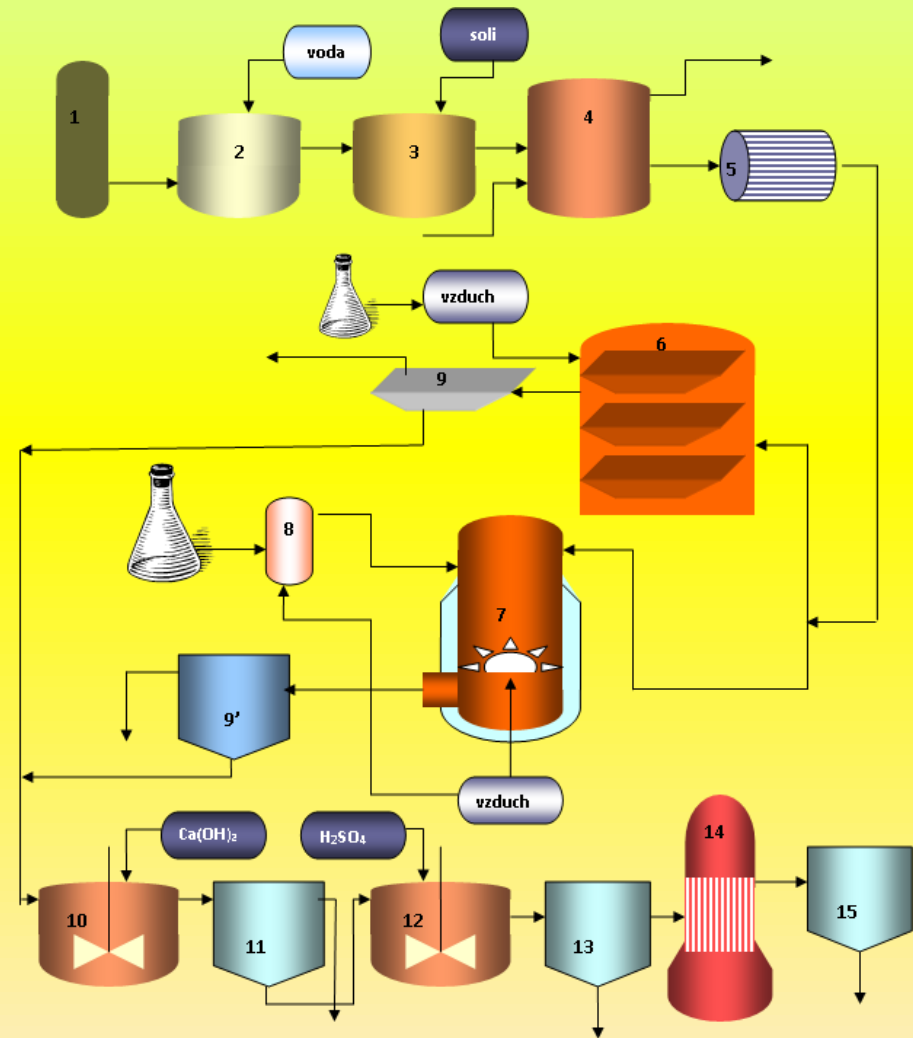
# Výroba kyseliny citrónovej

- V roku 1917 bol objavený produkčný kmeň *Aspergillus niger*, ktorý dokázal produkovať kyselinu citrónovú zo sacharózy, alebo glukózy. Sacharóza sa získavala z cukrovej repy alebo cukrovej trstiny, glukóza sa získava hydrolýzou škrobu. Tento postup výroby sa postupne zdokonaľoval.
- V súčasnosti sa vo svete produkuje okolo 1,6 milióna ton kyseliny citrónovej ročne, z toho okolo 50 % v Číne.
- Staršia technológia využívala fermentáciu živnej pôdy na povrchu – **POVRCHOVÁ** fermentácia
- Novšia **SUBMERZNÁ** technológia využíva fermentáciu v celom objeme živnej pôdy
- Podstatou oboch procesov je parciálna oxidácia cukrov (v príklade je uvedená glukóza) na kyselinu citrónovú



# Výroba kyseliny citrónovej

V prípade povrchovej fermentácie i v prípade submerznej technológie výroby sa cukrová surovina skladuje v zásobníku 1, aby sa zabezpečilo nepretržité zásobovanie procesu. Pridaním potrebného množstva vody v zmiešavacej nádrži 2 sa pripraví zápara, ktorá obsahuje 13 až 20 % sacharózy. Nasleduje čistenie zápary 3 od nežiaducich látok, prípadne prídanie živných solí (zdroje fosforu a dusíka) a sterilizácia 4, ktorou sa potlačí rast konkurenčných mikroorganizmov. Pred vstupom do procesu kultivácie sa upraví teplota melasového média vo výmenníku 5.

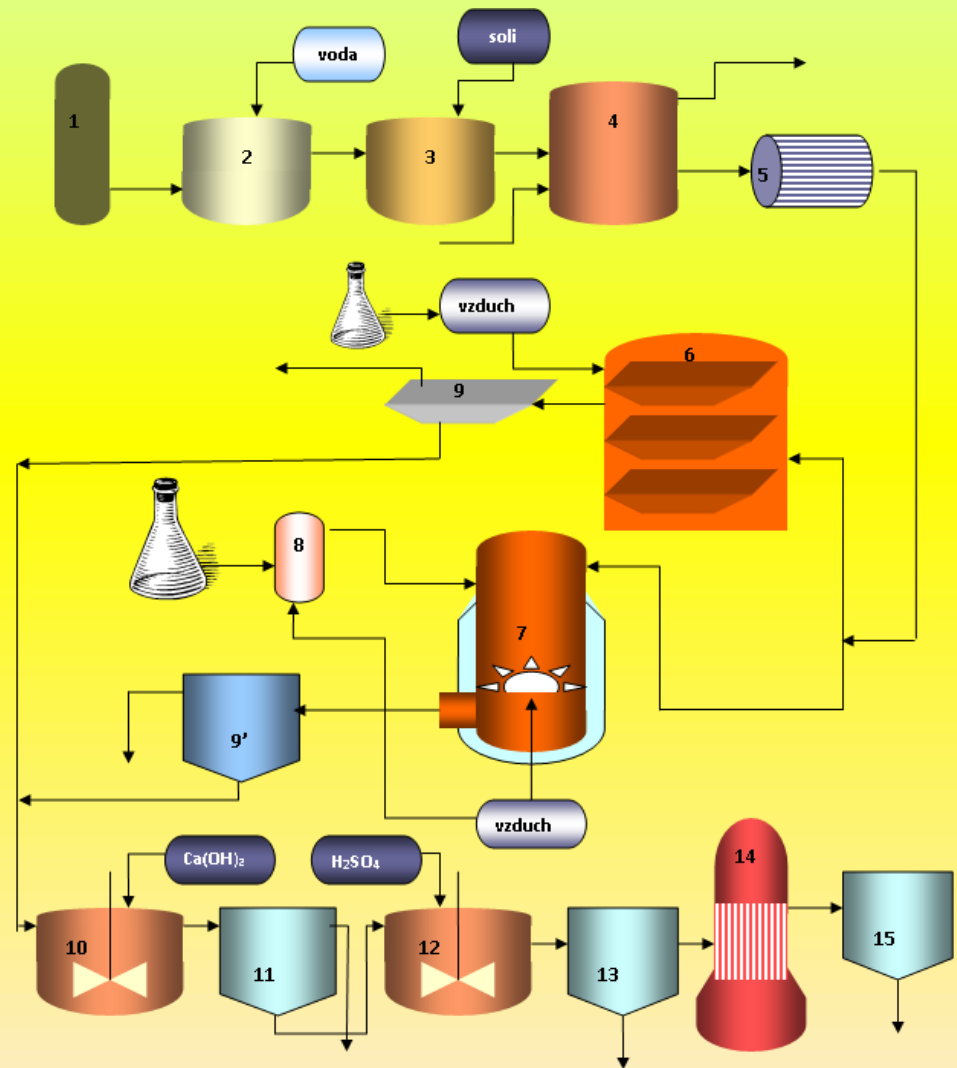


# Výroba kyseliny citrónovej povrchovou fermentáciou

Ak výroba pokračuje **povrchovým spôsobom**, melasové médium sa dávkuje do plochých kultivačných vaničiek, ktoré sa umiestňujú na stojany a do temperovaných kultivačných komôr **6**.

Spóry plesne sa vnášajú do média priamo prúdom vzduchu (adsorbované napr. na aktívnom uhlí). Kultivácia prebieha pri teplotách okolo 31 °C. Už po 2 – 3 dňoch začne na povrchu roztoku rásť mycélium. Fermentácia sa ukončí po 7 – 10 dňoch.

Roztok obsahujúci kyselinu citrónovú sa z vaničiek vypustí a ďalej sa spracuje.

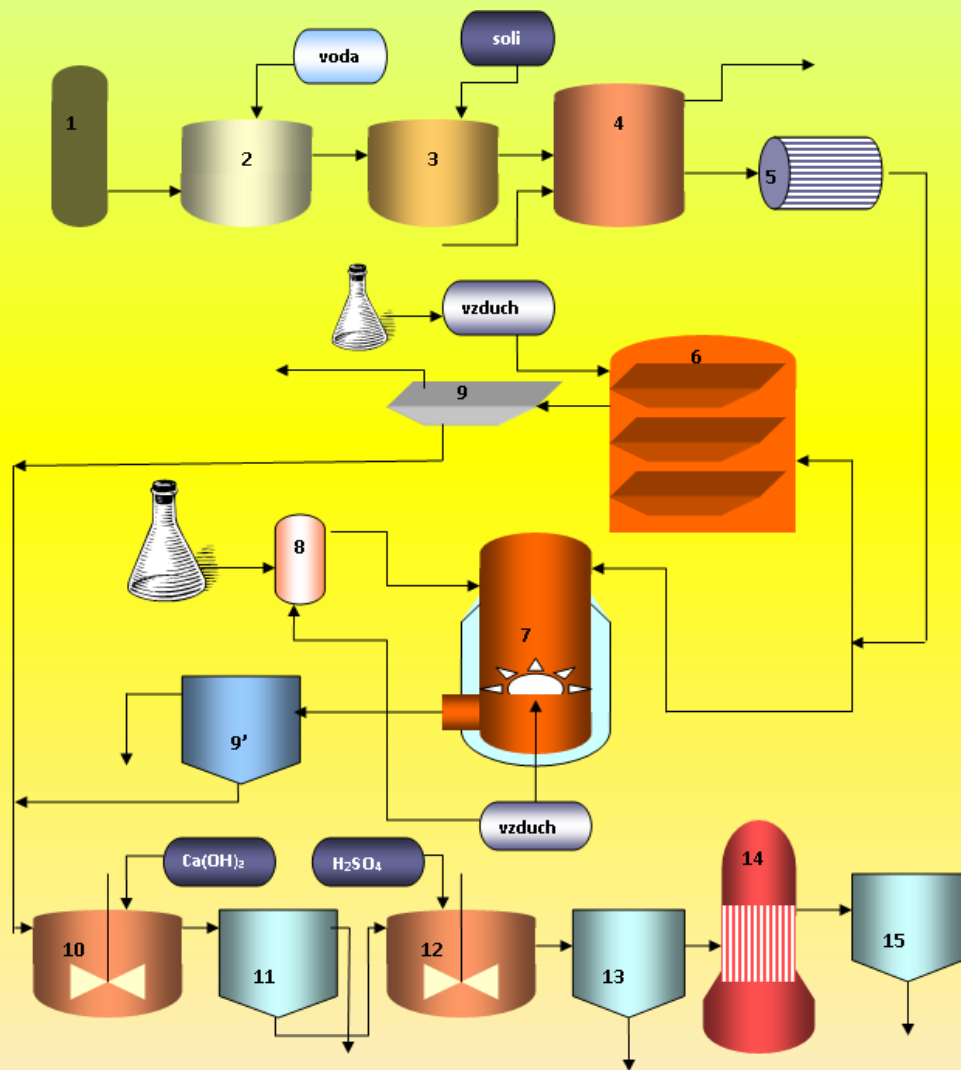


# Výroba kyseliny citrónovej v submerznom reaktore

**Submerzný spôsob** využíva rast mycélia v celom objeme cukrového média. Médium sa po ochladení vo výmenníku 5 vedie do reaktora 7. Inokulum sa pripraví v pomocnom kultivatore 8.

Prívod kyslíka sa zabezpečuje neprerušovaným vŕháním vzduchu a intenzívnym miešaním. Prevzdušňovanie má pri submerznom spôsobe taký kľúčový význam, že reaktor je vybavený záložným generátorom, pre prípad výpadku elektrickej energie.

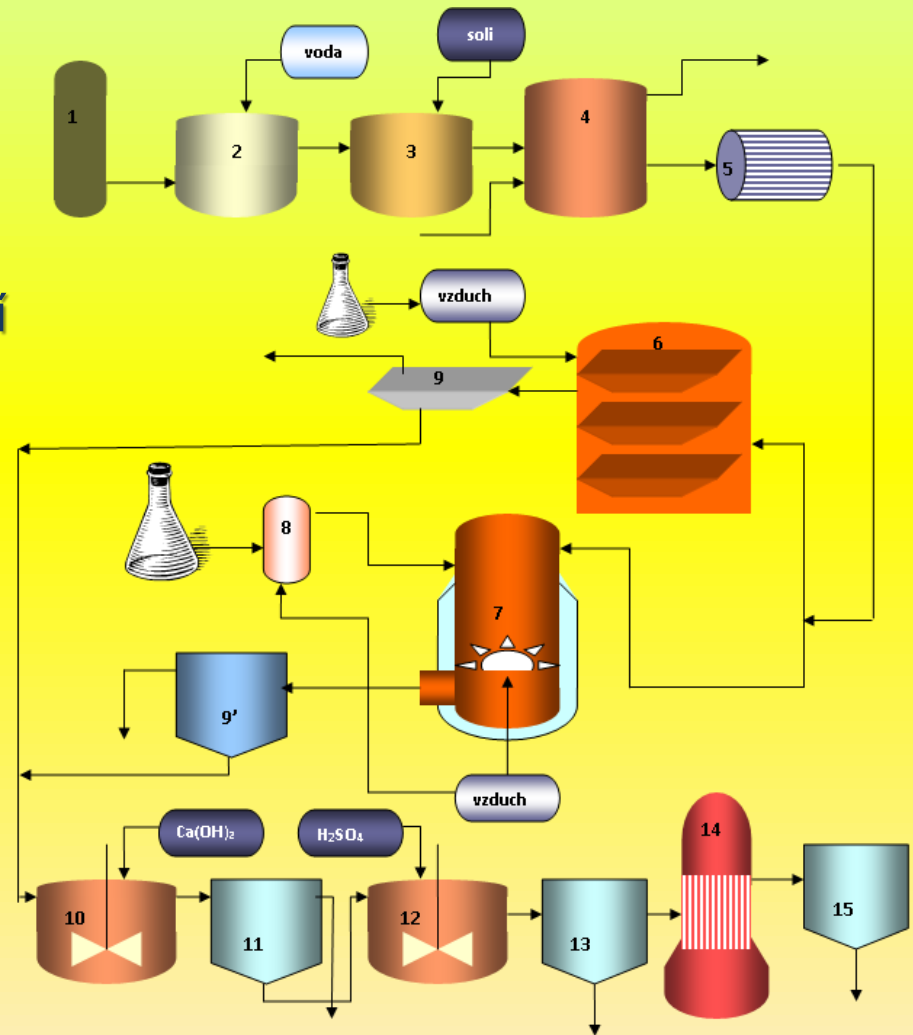
Fermentácia pri teplote okolo 32 °C trvá zvyčajne 4 až 6 dní.



Postup izolácie je rovnaký pre oba postupy:

## Izolácia kyseliny citrónovej

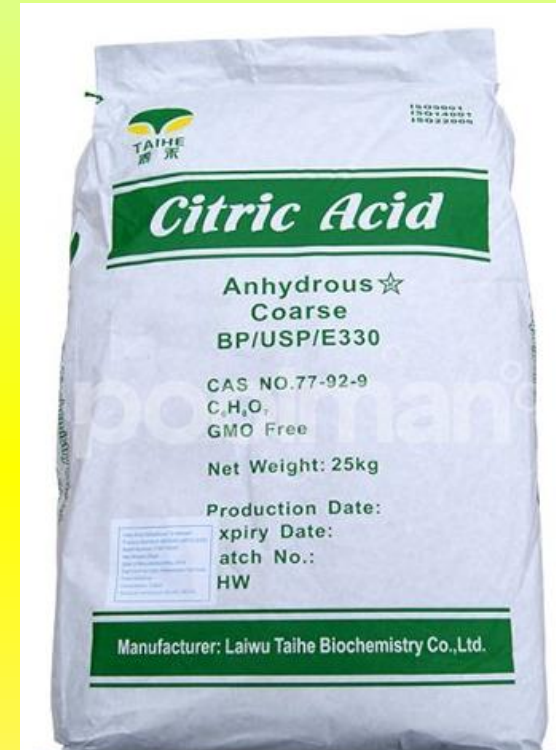
- Mycélium z fermentácie sa oddelí v usadzovači **9**
- Nasleduje zrážanie citrónanu vápenatého účinkom vápenného mlieka **10**
- Vzniknutý citrónan vápenatý sa oddelí filtráciou alebo odstredovaním
- V reaktore **12** sa citrónan vápenatý rozloží kyselinou, sírovou, čím sa získa sadra a roztok kyseliny citrónovej
- Sadra sa oddelí v usadzovači **13**
- Roztok kyseliny sa zakoncentruje v odparke **14**
- V kryštalizátore kyselina citrónová vykryštalizuje a oddelí sa od kryštalizačného roztoku
- Kryštály sa sušia, triedia a balia



# Použitie kyseliny citrónovej

Potravinársky priemysel:

- Aditívum E 330 – ochucovadlo, regulátor kyslosti, výroba nealkoholických nápojov,
- Soli kyseliny citrónovej sú tiež často používané ako prísady:  
citronan sodný E331, citronan draselný E 332, citronan vápenatý E333 a horečnatý E445, citronan amónny E380 a citronan železnato-amónny E381
- Kyselina citrónová sa používa ako emulgátor zabraňujúci oddeleniu tukovej fázy (v krémoch), kryštalizácii (karamel), v pekárskejších výrobkoch,
- Konzervačná látka a stabilizátor



## Fanta pomaranč 1l

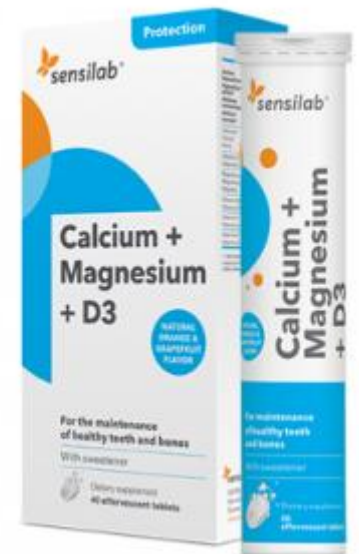
kód:PT200044

Nealkoholický nápoj bez pridaných konzervačných látok a umelých aromatických látok a farbív s obsahom ovocných štiav. Objem 1 l. Balenie 12 x 1 l. Zloženie: Voda, Fruktózo-glukózový sirup, Pomarančová šťava z koncentráту (5%), Oxid uhličitý, Kyselina: kyselina citrónová, Prírodná pomarančová aróma s ďalšími prírodnými arómami, Antioxidant: kyselina askorbo

# Použitie kyseliny citrónovej

## Farmácia a kozmetika:

- Vo výrobe výživových doplnkov, pri regulácii pH, ako ochucovadlo niektorých perorálnych liekových foriem
- Výroba šumivých tabliet (effervetae), ktoré sa využívajú ako lieková forma pre vitamíny, doplnky výživy a tiež pre niektoré antipyretiká
- Regulátor viskozity
- Výroba pracích a čistiacich prostriedkov - odstraňovanie vodného kameňa, zmäkčovanie vody



# Úlohy na opakovanie:



- ❖ Rozhodnite, či je z hľadiska ochrany životného prostredia vhodnejšie používať v pracích prostriedkoch zmäkčovače vody na báze polyfosfátov, alebo na báze solí kyseliny citrónovej.
- ❖ Uvedte názvy aspoň troch ochutených nealkoholických nápojov, obsahujúcich kyselinu citrónovú.
- ❖ Uvedte názvy ďalších organických kyselín, ktoré sa využívajú v potravinárstve a majú – podobne ako kyselina citrónová - konzervačný účinok.
- ❖ Uvedte, ktorá ďalšia surovina je okrem kyseliny citrónovej potrebná pri výrobe šumivých tabliet.
- ❖ Zdôvodnite, prečo sa pri výrobe šumivých tabliet musí dodržiavať maximálna vlhkosť vzduchu 25 %