

التمور و إنتاج حامض الستريك (حامض الليمون) Citric Acid from Dates

حامض الليمون أحد الحوامض العضوية التي تستخدم على نطاق واسع في حياتنا اليومية خصوصاً في المطبخ و في الصناعات الغذائية و الدوائية وهي بشكل عام مادة حافظة (إضافة لاضفاء نكهة سحرية جميلة على الاغذية .



وقد اكتشف حامض الليمون في القرن الثامن من قبل العالم العربي جابر ابن حيان من الحمضيات و في القرن الثالث عشر استطاع العالم فنست من تسجيل أول صورة للحامض وتلاة العالم السويدي كارل الذي استطاع من عزلة وتشخيصه وقد تم بلورة هذا الحامض سنة 1784 .

وفي سنة 1860 أنتج الحامض من الليمون في ايطاليا وفي عام 1893 استطاع العالم C.wehmer من أكتشاف انتاج الحامض من الفطر بنسليم *Pencilium* والنامي على وسط سكري ولكن انتاجه ضل على نطاق محدود (مختبري) إلى سنة 1917 حيث استطاع العالم الأمريكي جيمس كيور من تصنيع الحامض من الفطر اسبركلس نايجر على مستوى صناعي ثم تطور التكنيك بعد ذلك سنة 1929 حيث تم انتاج الحامض بواسطة الفطر *A.niger* صناعيا على أوساط بيئية مختلفة (سكروز ، كلوكوز ، عصير الذرة ، المولاس ، النشاء المتحلل و أخيراً التمور التي تعتبر من أهم المصادر و أرخصها في وطننا العربي إذا علمنا أن العالم يستهلك 350 ألف طن سنوياً سنة 1986 و أن السوق العالمية احتاجت إلى أكثر من 600 ألف طن وفي سنة 2000 ارتفع الطلب اكثر من 6 X 10⁶ طن / سنة و أن 70 % من الحامض المنتج يستخدم في المشروبات الغازية و 18 % في الصناعات المختلفة الأخرى 12 % لأغراض أخرى وجميعها من مصادر تخميرية و عموماً فأن حامض الليمون ينتج بالطرق التالية :

- 1) من الحمضيات وتشتهر بها كل من المكسيك ودول جنوب أمريكا ونسبتها 1 % من إنتاج العالم حيث يعتبر إنتاج الليمون من الحمضيات اقتصادياً في هذه الدول .
- 2) الطريقة الكيماوية التاليفية وهي طريقة ليست رخيصة .
- 3) الطرق التخمرية وهناك ثلاثة طرق مستخدمة وأن 4.5 X 10⁶ طن حامض ليمون ينتج سنوياً بواسطة عمليات التخمر *A.niger* .

أ) الطريقة اليابانية كوجي Koji : وهي الطريقة اليابانية التي تم استخدامها سنة 1966 حيث لا يكون التفاعل سائلاً و إنما يحتوي على مقدار من الرطوبة ومواد هذه الطريقة هي النشويات ، الياف ، بطاطا ، نخالة الرز ، والقمح .
 ب) الطريقة السطحية .
 ج) الطريقة المغمورة
 و أفضلها الطريقة المغمورة بسبب بساطتها و اقتصاديتها

الاحياء المنتجة لحمض الليمون

أ) بكتيريا مثل

Bacillus Sp -1
Brevibacterium flavum -2
Arthobacter -3
Corynebacterium spp -4

ب) الأعفان مثل :

Mucor ، *A. foetidus* ، *A. awamori* ، *A. niger* -1

ج) خمائر Yeast مثل :

Candida lipolytica (1
C. citrica (2
S. cerevisiae (3
 و أفضل نتيجة لانتاج ا لحمض هو العفن *A. niger*

التمور و أنتاج حامض الستريك بواسطة *A. niger*

تعتبر التمور مورداً مهماً في العراق و الأقطار العربية الأخرى وكمياتها تزداد يوماً بعد يوم نتيجة الاهتمام المتزايد من قبل القطاع الحكومي و الخاص في تطوير ثروة النخيل و التمور عموماً تتباين في استهلاكها فهناك التمور للاستهلاك المباشر و هناك تمور صناعية و من أهم هذه التمور هي التمور الزهدي في العراق وكذلك تمور الدرجة الثالثة للأنواع الأخرى أن هذه التمور تتمتع بنسبة رطوبة 18



– 25% أما السكريات فتكون بحدود 65 – 75% أما ما تبقى فهي الألياف و الفيتامينات و الأحماض الأمينية و المعادن ويمكن إجمالها بالجدول التالي :

رطوبة 16 – 25%

سكريات كلية 65 – 75%

ألياف 6%

بروتينات 1.5%

رماد 1.5%

مركبات أخرى 8%

و تعتبر التمور مصدراً مهماً لكثير من الصناعات المختلفة كالمعجنات ، المشروبات الغازية ، الكحول ، الخل ، السكر السائل ، الدبس ، الايس كريم ، الكرميل ، بروتين الخلية الواحد ، و أخيراً حامض الستريك لأن التمور تحتوي

على التركيز العالي للمصدر الكربوني وهو السكريات أما حامض الستريك فهو أحد الأحماض العضوية التي يحتاجها السوق العالمي بشكل كبير كما أشرنا إليه لأنه يدخل في الكثير من الصناعات الغذائية و الكيماوية .

عملية إنتاج الحامض (حامض الستريك من التمور)

لأجل إنتاج حامض الليمون من التمور يجب أن تتوفر الأمور التالية

- 1- توفر التمور بأسعار اقتصادية وتوفر وحدة إنتاجية لإنتاج عصير التمر النقي من المعادن .
- 2- توفر السلالة الانتاجية من الفطر اسبريجلس نيجر .
- 3- توفر الخبرة المايكروبيولوجية (مايكولوجي) و المختبر الجديد .
- 4- اعداد البيئة الغذائية اللازمة للفطر .
- 5- توزيع البيئة الغذائية .
- 6- عملية تثبيت الظروف اللازمة للإنتاج .
- 7- عملية أستخلاص الحامض من الوسط البيئي الغذائي .

أولاً : توفر السلالة الفطرية المنتجة بكفاءة عالية وهذا يلزم من اجراء مسح لكافة ظروف السلالة المتوفرة في المنطقة وتحديد الأكفاء منها وذلك بتحويل السكر الى حامض أو شراء السلالة من البنوك المنتشرة والمتوفرة في العالم بعد تثبيت المواصفات المطلوبة لها و السلالة المرغوبة هي السلالة التي تكون نتيجة طفرة وراثية و الاسبريجلس فطر هوائي يتميز عموماً بالنمو على السطوح البيئية و الفطر ملوث شاع للأغذية النشوية و الكربوهيدراتية .

إعداد البيئة الغذائية مختبرياً لنمو الفطر

1- زراعة الفطر على وسط Potato Dextrose Agar وعند درجة حرارة 4 م°

2- عمل زراعات مستديمة لمدة 15 – 30 يوم عند درجة حرارة 30 م° إلى أن يكون ما يسليوم بحجم 4 ملم ثم ينقل بشكل معقم إلى دورق عصير تمر معامل ومعقم و لمدة (5) ايام .

3- تحضير العصير (عصير التمر) بأستخدام كغم تمر لكل 3 لتر ماء و عملية الاستخلاص تتم عند درجة حرارة 60-70 م°

وبجهاز خلاط ولمدة 1/2 ساعة إلى 45 دقيقة ثم يجنس العصير وتجري عملية ترشيح عبر مرشحات ومن ثم نجري عملية التخفيف إلى تركيز 25 % ومن ثم يوزع العصير بعد تعقيمه و ترشيحه و المعامل بأزاله المعادن الثقيلة في دوارق حجم 250 لتر يحتوي كل دورق على 50 مل من العصير بعد تعديل PH ثم يعقم تحت 121 م°



ولمدة 15 دقيقة وتجري بعد ذلك تلقيح الدوارق بالسلالة Slant وتحضن الدوارق عند درجة حرارة 30 م .

كيفية التخلص من المعادن في عصير التمر

أولاً :

- 1) تخفيف العصير (عصير التمر)
- 2) تعديل الـ PH إلى (7) بواسطة IN NaOH
- 3) يضاف 1-2% وزن / حجم من ترائي كالسيوم فوسفيت .
- 4) يسخن الخليط إلى 100 م° لمدة 5 دقائق .
- 5) يبرد الخليط .
- 6) يطرد مركزيا عند 4000 دورة / دقيقة ولمدة 20 دقيقة .
- 7) تعديل الـ PH إلى (6.5) بـ IN HCl .

ثانياً :

يعامل عصير التمر أولاً بخفض الـ PH إلى 6.5 ومن ثم يضاف له 25 – 50 مايكروغرام / مل بوتاسيوم فيروسيانيد لترسيب المعادن .

ثالثاً :

يمكن أن يعامل عصير التمر بتراكيز من الميثانول أن احتاجت العملية و الميثانول يضاف في اليوم الثالث لعمليات التخمر .
تركيز السكر لأجل عملية تحضير اللقاح
يستخدم تراكيز مختلفة من السكريات تتراوح من 9-25%

إنتاج الفطر صناعياً من عصير التمر

- 1) تحضير اللقاح :
- 2) هذا يقودنا إلى تحضير اللقاح (حبيبات Pellet) ما بين 10x120 إلى 3 إلى Pellet 3 10 X 280 داخل الملاسك والتي تستخدم كلقاح للمخمرات بأستخدام مستوى 2% و أن الحبيبة المثالية يكون قطرها 1.2-2.5 ملم بعد (5) ايام وتشير الادبيات العلمية إلى أن مزرعة الحبيبات Pellet يجب أن تملك أقل لزوجة بالأعتماد على درجة الخلط و التهوية و أقل كمية من O2 حيث مورفولوجي حبيبات العفن خلال انتاج الحامض والذي يشتمل الـ pellet الدائري (كروية) إلى أجزاء حرة طويلة بالأعتماد على الوسط البيئي وكذلك على التركيب الجيني Genotype للسلالة وكل النموات لها خصائص محدودة بالأعتماد على طاقة النمو و استهلاك المغذيات

النمو النموذجي للفطر *A. niger* لإنتاج حامض الليمون

(1) النمو المتسارع Fast growth phase أن النمو المتسارع للفطر و الذي يتبعه نمو بطيء Slow growth هذا التغيير في معدل النمو هو يشير إلى تغيير في الحالة الفسلجية للميسيليوم من النمو الاعتيادي إلى إنتاج الحامض لذا فإنه يمر بالمراحل الآتية :

- 1- مرحلة نمو الهايفا .
- 2- مرحلة نمو الحبيبية .
- 3- مرحلة النمو الثابت و القوي.
- 4- مرحلة الانتقال بين idio phase و trophophase .
- 5- مرحلة Idiophase growth .
- 6- مرحلة تكوين حامض أستيريك .



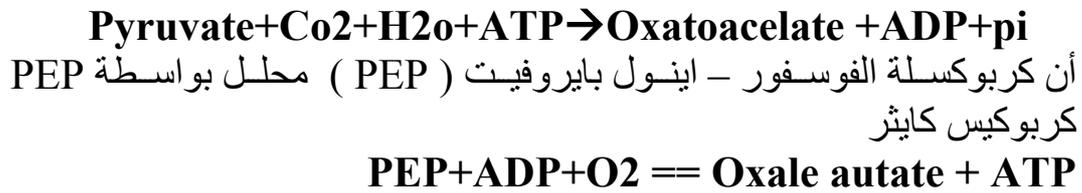
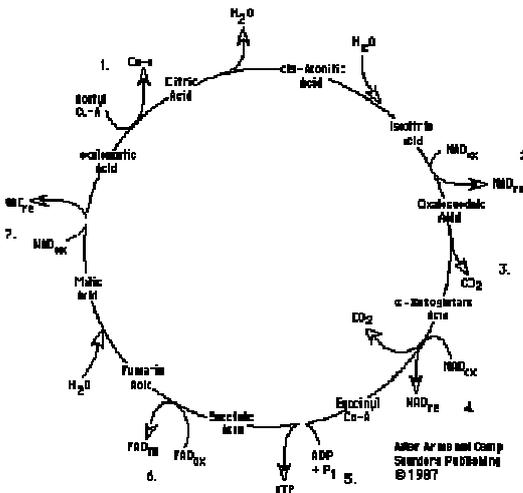
لماذا الزراعة المغمورة

- 1- تعطي أعلى معدل إنتاجي .
- 2- مساحتها أقل حجماً .
- 3- اقتصاديا أكثر .

بيوكيمياء إنتاج حامض الليمون

أن عملية بيوكيمياء إنتاج حامض أستيريك بواسطة الفطر *A. niger* هي التالي و التي تعتمد بالأساس على دورة حامض التراي كربوكسيلك TCA و التي تعتمد .

- 1- تكسر الهكسوزات إلى بايروفات و استيل CoA .
- 2- تكون استينات الاوكزاليك .
- 3- تكثيف استيل CoA و الاوكزالوسيت إلى حامض الستريك



عوامل تؤثر على عملية التخمر

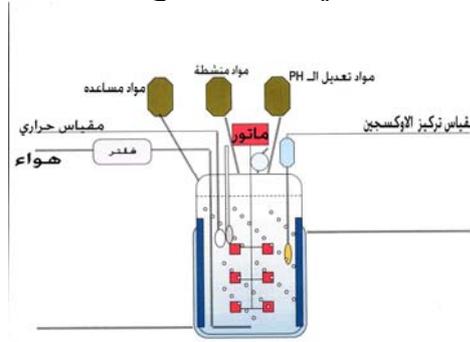
- (1) محتويات البيئة
- شظايا المعادن المغذية لها دور مهم في إنتاجية غم حامض ستريك / غم سكر .

أ) الزنك Zn يجب أن يكون بالكمية الحرجة لأنه عامل مهم في تنظيم ونمو وتراكم السترات وكمية يجب أن لا تتعدى 0.2 mm .
ب) المنغنيز Mn و المنغنيز بلعب دوراً مهماً في تنظيم نمو وتراكم السترات بواسطة *A.niger* وتركيزه المثالي 0.2 mm .
وأن أي تغيير بكمية المعادن يؤثر في إنتاجية الحامض وتخفيضه أو اختزاله بنسبة 10-25% كما أنه يؤثر على كمية الدهون في المايسيليوم .

ج) النحاس Cu هو الآخر له تأثير مهم في اختزال الحامض ويجب أن يكون تركيزه بحدود 40 جزء بالمليون
د) الحديد : هو الآخر مهم في عملية التخمر و إنتاج الحامض
هـ) السكر الابتدائي : أن المصدر الكربوني السكري يجب أن يكون بحدود 15-18% (وزن / حجم) في البيئة الغذائية و أن التركيز العالي للسكريات يقودنا إلى بقايا سكر كبيرة بعد عملية التخمر وهذا غير اقتصادياً
و) ايونات الفيروسيانيد : أن أضافه فيروسيانيد البوتاسيوم لا تؤثر على محتوى الكربوني و النيتروجين و الفوسفور في البيئة الغذائية ولكنه يختزل المحتوى الرمادي علماً أن الفيرو سيانيد لا يضاف خلال طور النمو الأساسي .

ز) زمن التخمر :

أن أفضل حضانة لزمن مثالي لأعلى إنتاجية لحامض الليمون يعتمد على كفاءة الفطر وكذلك ظروف التخمر للزراعة المغمورة و الزمن المثالي هو 4 – 5 يوم بحيث تظهر لنا الكمية الدنيا لحامض الستريك وقد تصل إلى 8-9 أيام
ح) التهوية و التحريك في المزارع المغمورة لا تقودنا فقط إلى الأوكسجين الضروري لأجل النمو لكن أيضاً لتعطينا أكبر كمية من حامض الستريك و أن يكون المصدر الأوكسجيني نقياً و معقماً و أن أي انقطاع في عملية التحريك أو التهوية سيسبب تأثيراً مغايراً لإنتاج الحامض و أن درجة التهوية تكون 0.6 VVM عملية التحريك تكون سرعتها ما بين 400-700 دورة / دقيقة لأن زيادة تؤثر على إنتاج الـ Pallet وبالتالي خفض إنتاج الحامض.



أن كمية إنتاج O₂ له علاقة بتأثير ايون Mn على نمو *A.niger* وعلى نوعية الـ Pellet .

ط) درجة حرارة التخمير : أن درجة الحرارة تلعب دوراً مهماً في تطور المايسليوم وكذلك على إنتاجية حامض الليمون و أن الدرجة المثلى هي 25-30 م و أن أعلى من هذه الدرجة تعمل على تثبيط إنتاج الحامض ولكنها تزيد من إنتاج حامض الأوكزاليك

ي) درجة الأس الهيدروجيني (PH)
أن الأس الهيدروجيني في بداية التخمير مهم جداً لعملية التخمير وأن أفضل إنتاجية لحامض الستريك هو في (PH 5.4-6) في وسط بيئي (عصير تمر) وعلى كل حال الفطر هو الذي يحدد الأس الهيدروجيني المثالي وأن PH العالي يعودنا إلى تراكم حامض الأوكزاليك بدلاً عن حامض الليمون و أن PH المنخفض يثبط من نمو *A. niger* والمحافظة على الـ PH المناسب للسلسلة الفطر مهم جداً .

ك) المواد المساعدة على نشاط العملية الإنتاجية
هنالك الكثير من العوامل المساعدة و المنشطة لعملية التخمير ومنها

1- الميثانول

2- بيوتانول – له تأثير عكسي لإنتاج الحامض

3- مضاد الرغوة – يزيد من معدل انتقالية O₂ بواسطة التحريك

أ) زيت صويا

ب) سليكون

ج) بولي بروبيلين كلايكول

وهذه المواد تزيد من إنتاجية الحامض (حامض الليمون) و التركيز المثالي للكحولات 1-4 % حجماً ويعطي نقاوة عالية وإنتاج عالي .

الدهون : لها دور مهم ويزيد إنتاجية 20 % ويضاف حامض الأوليك (v/v) .
الفيتامينات : تضاف الفيتامينات لزيادة إنتاج حامض الأسكوربيك و البنزويك والرايبوفلافين والثيامين وبرتراكيز (10 X 1 °) إلى (10 X 5 °) .

ل) المصدر التيترجيني : له دور مهم أيضاً في عملية نمو و تطور الفطر وإنتاج الحامض وتركيزه يكون 0.5% ومن أهم المركبات (امونيوم سلفيت و نترات الامونيوم بوتاسيوم نايتريت) .

م) الفوسفات : P

له دور مهم أيضاً في عملية نمو و تطور الفطر *A.niger* وأن نسبة في البيئة الغذائية يكون 0.05 % .

ن) الأحماض الأمينية : للأحماض الأمينية دور مهم في عملية الإنتاجية ومن أهم الأحماض هي لستيرين ، لايسين ، اسبارتك ، كلوتامك

المواد السامة للعملية الإنتاجية : هي

- 1- الفينولات
- 2- resorcinol
- 3- ocresol
- 4- naphthol
- 5- hydroquinone

المطفرات

ان العوامل الكيماوية والفيزيائية لها تأثير مطفر للسلالة A.niger وبتراكيثز معينه أو بجرعات معينه ومن أهم هذه هي الآتي :

- | | |
|------|------|
| UV | أشعة |
| X | أشعة |
| كاما | أشعة |

المواد الكيماوية

- 1- أنيل ميثان سلفونيت (EMS)
- 2- داي أنيل سلفونيت (DES)
- 3- N-Methyl
- 4- N-Nitro
- 5- N-ntroso كوالنترين Mnng
- 6- مضادات حيوية .

كيفية حساب الإنتاجية

تحسب عملية انتاج حامض الليمون حسب المعادلة التالية :

$$100 \times \frac{\text{كمية حامض الستريك}}{\text{كمية السكر}}$$

وأن أعلى إنتاجية تم الحصول عليها من عصير التمر كانت بحدود 75 – 89 % حامض الليمون.

د حسن خالد حسن العكيدي