



Вільні амінокислоти, бетаїн, нітрати та нітрити у процесі виробництва високоякісного цукру

Джерело: «International Sugar Journal»

Використано переклад з журналу «Цукровий бізнес» №3-2018

Вільні амінокислоти, бетаїн, нітрати та нітрити - це розчинні сполуки азоту, задіяні в процесі виробництва цукру з цукрових буряків. Ці сполуки перешкоджають ефективному виробничому процесу та негативно впливають на кількість та якість виробленого цукру, а також на якість меляси та жому, які є цінними кормовими добавками. Зазвичай при визначенні якості та придатності цукрових буряків для промислової переробки враховується тільки вміст вільних амінокислот, хоча інші розчинні сполуки азоту також мають значний вплив на виробництво цукру.

Тому в даній статті взято за основу загально відомі знання про відібрані сполуки азоту та невирішені проблеми на цьому етапі, а також знання, які потребують детальнішого огляду та оновлення.

Усі розчинні сполуки азоту, які містяться в цукрових буряках, неможливо видалити під час очищення коренів. Вони негативно впливають на процес виробництва цукру та називаються «шкідливим азотом». Найважливішими компонентами розчинних сполук азоту, які впливають на виробничий процес, є вільні амінокислоти, бетаїн, нітрати та нітрити.

Розчинний азот негативно впливає на кількість та якість виробленого цукру, а також на якість побічних продуктів, таких як меляси та бурякового жому які є цінними кормовими добавками. Компоненти розчинного азоту також призводять до скорочення значення рН цукрових сиропів, що викликає зниження їх термостійкості та негативно впливає на виробничий процес.

Вміст розчинного азоту в цукрових буряках залежить від агрономічних чинників, серед яких особливе значення відіграє коефіцієнт азотних добрив, реалізована сільськогосподарська практика, а також умови навколишнього середовища, що склалися під час росту та розвитку цукрових буряків, включаючи погодні умови у певному сезоні та у певній місцевості.

Висока концентрація вільних амінокислот та бетаїну може бути результатом осмотичної стрес-реакції цукрових буряків під час вегетаційного періоду.

Надмірне або пізнє застосування азотних добрив також призводить до збільшення вмісту вільних амінокислот, бетаїну та нітратів у цукрових буряках.

Різниця у хімічному складі та вмісту розчинного азоту зумовлена, головним чином, прогресом у вирощуванні та виведенні нових сортів цукрових буряків, а також змінами коефіцієнту використання азотних добрив рослинами. Вміст розчинного азоту у головці кореня у декілька разів вищий, ніж у самому корені, що залежить, переважно, від листя, яке залишилося після зрізання гички.

Ефективність виробництва цукру багато в чому залежить від якості сировини. Хороша технологічна якість цукрових буряків означає високу концентрацію сахарози та низьку концентрацію нецукрів, які впливають не лише на кількість і якість виробленого цукру, а й на якість побічних продуктів.

Всі розчинні компоненти азоту, які містяться в цукрових буряках, негативно



впливають на процес виробництва білого цукру. Проте, при визначенні якості цукрових буряків і їх придатності для переробки враховується лише вміст вільних амінокислот, при тому що інші розчинні сполуки азоту також мають значний вплив на процес виробництва цукру. Тому для точнішого визначення якості цукрових буряків до основних параметрів оцінки якості сировини також необхідно віднести бетаїн або загальний розчинний азот. Окрім того, це має дуже важливе значення при визначенні якості цукрових буряків, які виростили в умовах, що викликають осмотичний стрес, наприклад, при посусі. Якщо визначення придатності таких буряків для промислової переробки ґрунтується лише на вмісті вільних амінокислот та сполук азоту, то це може викликати неточне визначення технологічної цінності сировини.

Вміст вільних амінокислот можна розглядати як спосіб визначення загального вмісту розчинного азоту в цукрових буряках, оскільки існує значна кореляція між цими двома параметрами, але лише при оцінці технологічної якості цукрових буряків, які не зберігалися або не були вирощені в умовах осмотичного стресу. Тільки у цьому випадку вміст вільних амінокислот є характерним для загального розчинного азоту.

Із практичної точки зору ні бетаїн, ні загальний розчинний азот не визначаються на цукрових заводах, щоб вирахувати технологічну якість цукрових буряків, незважаючи на їх значний вплив на виробничий процес, а отже, і на якість цукру та побічної продукції.

Вільні амінокислоти

Амінокислоти містяться в цукрових буряках або у вільній формі, або зв'язані в білок. Кількість амінокислот у вільній формі варіюється та залежить від кліматичних умов, що склалися під час росту та розвитку цукрових буряків (сонячна радіація, опади) та застосованих агрономічних заходів (внесення добрив, ЗЗР). При збільшенні подачі азоту, а також у відповідь на осмотичний стрес, який виникає під час розвитку цукрових буряків, вміст вільних амінокислот суттєво зростає.

Із плином часу частка вільних амінокислот у вмісті розчинного азоту змінилася, і тому в хімічному складі має амінокислоти. Зміни хімічного складу та обсягів вільних амінокислот обумовлені, переважно прогресом у вирощуванні та виведенні нових сортів буряків, а також змінами коефіцієнту використання азотних добрив рослинами. Цукрові буряки мають найбільшу концентрацію глутаміну, за ним поперемінно слідує γ -аміномасляна кислота, аспарагінова кислота, глутамінова кислота та аспарагін. У високоякісній сировині вміст вільних амінокислот повинен бути настільки низьким, наскільки це можливо.

Ступінь збільшення вмісту амінокислот під час зберігання цукрових буряків залежить від тривалості та температури зберігання, а також сорту цукрових буряків. Чим довша тривалість та вища температура зберігання, тим більший вміст вільних амінокислот. У даний час все більше нових сортів цукрових буряків мають низький рівень вільних амінокислот, що покращує їх технологічну якість. Вміст вільних амінокислот збільшується у тій чи іншій мірі при зберіганні цукрових буряків після гідролізу (розщеплення) білків.



У багатьох країнах вміст вільних амінокислот, а також вміст натрію та калію є основними показниками технологічної цінності та придатності цукрових буряків для промислової переробки.

Для визначення якості сировини використовуються багато різних формулювань, які базуються на різних значеннях та параметрах, але всі вони враховують вміст вільних амінокислот. Відповідно, застосування різних формулювань призводить до отримання різних значень однієї і тієї ж сировини. Виходячи з вмісту вільних амінокислот, визначають такі параметри, як чистота соку, втрати цукру в мелясі та вихід цукру.

Близько 95% вільних амінокислот переходять з цукрових буряків у дифузійний сік під час екстракції. Вільні амінокислоти вступають в реакцію з інвертним цукром, у результаті чого утворюються забарвлені сполуки (меланоїдини) в реакції Майяра. Формування меланоїдин може починатися вже тоді, коли буряки нарізані на стружку, після чого швидкість реакції Майяра значно зростає під час наступних етапів процесу: екстракції, дефекації, випаровування та кристалізації. Тип проміжних продуктів та продуктів реакції Майяра, загалом, залежить від таких факторів, як температура, значення рН, час нагрівання, вміст води та тип реагентів.

Усі вільні амінокислоти по різному впливають на процес виробництва цукру. Після депротонування глютамінової та аспарагінової кислот, викликаного зміною рН від 6 до 9, від дифузійного до сатураційного соку, лужність сиропів знижується, що призводить до погіршення їх якості. Лужна деструкція серину та треоніну в процесі очищення викликає утворення гліцину і, як наслідок, підвищення його рівня у цукровому сиропі.

Глутамін має особливе значення, оскільки він сприяє утворенню барвників у цукрових сиропіях під час випаровування та кристалізації. Під час очищення 75% глютаміну перетворюють у піроглютамінову кислоту, а решта (25%) перетворюються на глютамінову кислоту. Гідроліз глютаміну та аспарагіну призводить до вивільнення аміаку, який накопичується у конденсатах, утворюються кислоти - глютамінова кислота та аспарагінова кислота, відповідно.

Якщо ці реакції відбуваються у випарних кристалізаторах, а не при очищенні соку, то значення рН та лужність знижуються, внаслідок чого сатураційний сік, що надходить до кристалізаторів, втрачає свою стійкість до високих температур. Тому, під час основного вапнування необхідно якнайкраще зменшити вміст глютаміну. Основне скорочення вмісту α -амінокислот відбувається під час процесу основного вапнування.

Нітрати та нітриди

Вміст нітратів у цукрових буряках залежить переважно від коефіцієнту використання азотних добрив рослинами та кліматичних умов, що склалися під час вегетаційного періоду (сонячна радіація, опади). Нітриди містяться у цукрових буряках у невеликих обсягах, але активність термофільних бактерій, здатних зменшити кількість нітратів відносно нітритів, може призвести до збільшення вмісту нітритів.



Активні мікроорганізми	Умови існування мікроорганізмів	Наявність мертвих мікроорганізмів
Ошпарювання	Зберігання буряків	Теплообмінник
Екстракція	Миття буряків	Випаровування
Віджим жому	Нарізання буряків	Фільтр для цукрового сиропу
Попередня дефекація	Вапнування	
Декальцинація	Перша карбонація	
Кристалізація	Фільтрація	
-	Демінералізація	
-	Транспортне пристосування	
-	Сушіння, охолодження	
-	Зберігання у кагаті	

Табл. 1 Мікробіологічна активність термофільних бактерій у процесі виробництва бурякового цукру

Бурякова стружка, що проходить процес екстракції, є джерелом як нітратів, так і термофільних бактерій, активність яких може призвести до скорочення обсягів нітратів відносно нітритів. Зменшення обсягів нітратів із залученням термофільних бактерій відбувається переважно під час екстракції - в екстракторі та в ошпарювачі стружки. Хід цього процесу залежить в основному від якості та хімічного складу сировини, кількості, активності та типу бактерій бурякової стружки, задіяних у процесі екстракції, типу та параметрів системи екстракції.

Окрім екстракції, в процесі виробництва цукру нітрити також можуть бути сформовані в процесі попередньої дефекації, декальцинації та фільтрації. Залежно від режиму роботи окремих етапів процесу виробництва цукру (температура, значення рН, вмісту сухої речовини), термофільні бактерії відрізняються мікробною активністю (Табл. 1).

Активність термофільних бактерій під час екстракції може бути пригнічена комбінацією бактеріостатів (викликають тимчасову втрату бактеріями можливості до розмноження), доданих до процесу екстракції, і відповідним температурним режимом. Протягом багатьох років формалін був основним і часто єдиним біоцидом, що застосовувався у цукровому виробництві. Оскільки в даний час підозрюється його канцерогенний ефект, доцільніше буде обрати інші біоциди. Тому в процесі виробництва цукру для придушення активності термофільних бактерій все частіше використовується екстракт хмелю, що містить β -кислоти: лупулон, колупулон та адлупулон. β -кислоти хмелю мають інгібуючий ефект на грам-позитивні бактерії. Грам-негативні бактерії та спори грам-позитивних бактерій, за деякими винятками, стійкі до цих кислот.

Більшість бактерій у цукрових сиропях є грам-позитивними. β -кислоти хмелю ускладнюють активність плазматичної мембрани грам-позитивних бактерій, тим самим пригнічуючи активний перехід цукру та амінокислот через плазматичну мембрану, що ускладнює ріст та активність цих бактерій.



Інші речовини, такі як смоляні кислоти, міристинова кислота, лауринова кислота, ундецилова кислота, деканова кислота, пальмітинова кислота, олеїнова та стеаринова кислоти, а також хлор, діоксид сірки, пероцтова кислота, глутаральдегід, перекис водню також були досліджені для визначення їх бактеріостатичних властивостей та потенційного використання у процесі виробництва цукру з метою пригнічення активності термофільних бактерій.

Деякі з досліджених сполук показали свою здатність кристалізуватися спільно з сахарозою, впливаючи на органолептичні властивості білого цукру, інші не мали ніяких гальмівних впливів на утворення нітритів або показали лише короточасний ефект. Крім того, використання більшості з цих досліджених сполук значно збільшило витрати виробництва.

Меляса та буряковий жом є цінними продуктами у виробництві кормів для тварин. Дуже часто у тварин відбувається отруєння нітритами через споживання кормів із надмірним вмістом нітритів та нітратів, а також через напування худоби забрудненою нітратами водою.

Належне харчування тварин, що базується на використанні кормів, які гарантують високу ефективність виробництва тваринницької продукції, одночасно забезпечуючи безпеку, є одним із ключових питань в Європейському Союзі. Дуже важливо обмежити вміст нітритів у кормових добавках, тому що надмірні обсяги цих сполук негативно впливають на здоров'я тварин.

Нітрати та нітрити не адсорбуються на карбонаті кальцію під час очищення. Тому вони проходять через процес очищення і накопичуються у мелясі. Нітрити можуть взаємодіяти з діоксидом сірки, утворюючи імідосульфонову кислоту, яка, реагуючи з калієм, виробляє помірно розчинну сіль — імідосульфонат калію. При першій карбонізації цей продукт може розпастися на карбонатне вапно, якщо дифузійний сік піддається сульфатації. Однак, якщо сульфатація застосовується на більш пізній стадії — до сатураційного соку або цукрового сиропу, після перевищення певного рівня концентрації, імідосульфонат калію співкристалізується з білим цукром, значно підвищуючи вміст золи.

Було підтверджено, що навіть при повільній кристалізації імідосульфонат калію вводиться у кристали сахарози. У результаті присутності імідосульфонату калію продукт нижчої кристалізації з високим вмістом золи може знову піддаватися вапнуванню та карбонізації, щоб усунути його шляхом адсорбції карбонату кальцію. Однак, така операція є економічно не вигідною. Ефективніше уникнути цієї проблеми шляхом правильного процесу екстракції, щоб запобігти утворенню нітритів.

Якщо діоксид сірки використовується у реакціях із нітритом, його концентрація зменшується і недостатня для оптимального гальмування утворення кольорових сполук. Навіть невеликі обсяги нітритів, що утворюються у результаті активності термофільних бактерій, можуть викликати суттєве скорочення ефективності сульфатації та істотне збільшення кольоровості цукрових сиропів.



Посилання	Вміст бетаїну
Hoffman et al., 2009	13,8-17,8 ммоль/кг буряків
Hoffmann, 2006 Hoffmann and Marlander, 2005	52,9 ммоль/кг 10-15 ммоль/кг буряків
Weib, 1994	148-253 мг/100 г буряків

Табл. 2. Вміст бетаїну у цукрових буряках

У найвищій концентрації бетаїн присутній в цукрових буряках при зберіганні. У цукрових буряках бетаїн має біологічну доцільність у метаболізмі амінокислот, функціонуючи як донор метильної групи, і допомагає підтримувати осмотичний баланс. Бетаїн високо розчинний у воді, а, отже, швидко потрапляє зі стружки у дифузійний сік. Завдяки високій хімічній стійкості, бетаїн не зазнає жодних змін у процесі виробництва цукру і накопичується переважно в мелясі.

Незначний обсяг бетаїну може траплятися у віджатому жомі та в карбонатному вапні.

Вміст бетаїну в цукрових буряках (Табл. 2) залежить від кліматичних умов, що склалися у процесі росту та розвитку рослин, типу і швидкості внесення азотних, калієвих та натрієвих добрив, сорту цукрових буряків, густоти рослинного покриву. Осмотичний стрес, що виникає внаслідок посухи, вважається однією з основних причин зниження продуктивності виробництва цукрових буряків.

Бетаїн може накопичуватися у великих кількостях у коренях та пагонах, що призводить до зниження якості цукрових буряків. Під час зберігання цукрових буряків вміст бетаїну збільшується, зокрема, через холодні умови зберігання та зневоднення. Надмірна кількість накопиченого бетаїну негативно впливає на виробничий процес, що призводить до збільшення витрат у виробництві білого цукру, погіршення кристалізації та зниження рівня виходу цукру. Рівень бетаїну, а також вміст натрію та калію сильно впливають на чистоту цукрових сиропів та обсяги меляси. Таким чином, при визначенні якості та придатності цукрових буряків для промислової переробки слід враховувати вміст бетаїну. Це особливо актуально, коли розвиток цукрових буряків відбувається в умовах навколишнього середовища, яке викликає осмотичний стрес, наприклад, посуха або якщо цукрові буряки зберігаються протягом тривалого періоду.

Висновки

Вільні амінокислоти, бетаїн, нітрати та нітрити - розчинні сполуки азоту, що надходять у процес виробництва бурякового цукру. Ці сполуки перешкоджають виробничому процесу, негативно впливають на кількість та якість виробленого цукру а також на якість побічних продуктів — меляси та бурякового жому, які є цінними кормовими добавками.

У даній статті обговорюється необхідність включення бетаїну, нітратів та нітритів до основних параметрів, що вказують на якість цукрових буряків.

Це має особливе значення при визначенні технологічної якості цукрових буряків, які росли в умовах, що викликають осмотичний стрес, наприклад, посусі або зберігалися протягом довготривалого періоду.

Основна увага також зосереджується на проблемі формування нітритів у процесі виробництва цукру. Протягом багатьох років основним і часто єдиним біоцидом, який застосовувався в цукровому виробництві, був формалін. Оскільки в даний час підозрюється його канцерогенний ефект, доцільно обирати інші біоциди, які є безпечними для людини та навколишнього середовища, не впливають на якість



виготовленого цукру, меляси та бурякового жому, що використовуються як корм для тварин.

Нові інгібітори, як із природних, так і з хімічних джерел, або їх комбінації повинні пригнічувати бактеріальну активність, що викликає утворення нітритів у процесі екстракції, а їхні залишки не повинні бути присутніми ні в кінцевому продукті — цукрі**, ні в побічній продукції — мелясі та жомі. Крім того, задіяні біоциди мають інгібуєчу дію на інші бактерії. Широко відомі природні біоцидні продукти, які в даний час використовуються для інгібування активності цих бактерій під час екстракції, є дорогими, а їх часте застосування може спричинити розвиток резистентних бактерій.

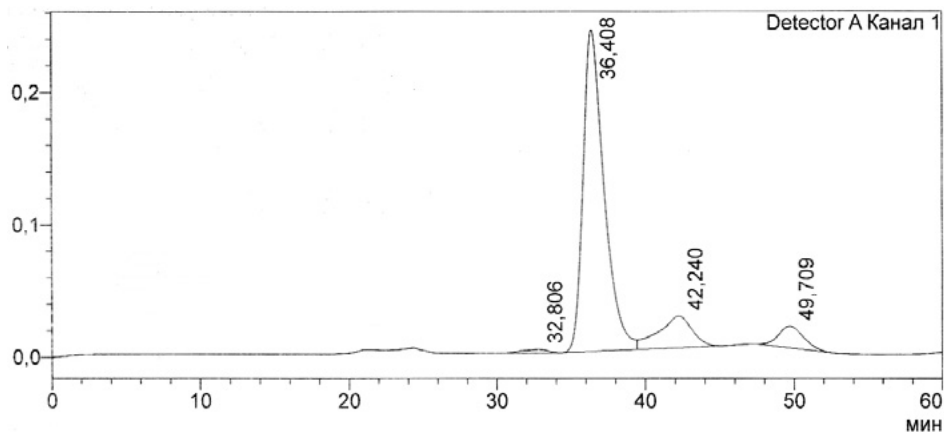
Хороша якість сировини після зберігання повинна характеризуватися найбільшою концентрацією сахарози та мінімальною концентрацією нецукрів**, які впливають не лише на кількість та якість виробленого цукру але і на якість побічних продуктів цукрового виробництва.

Довідково: **НПЦ Цукробурякового виробництва має можливість виконати аналізи якості цукрових буряків та готової продукції (цукру) на сучасному рідинному хроматографі Shimadzu з наданням висновків та рекомендацій.



<Хроматограма>

мВ



<Таблиця піків>

Детектор А Канал 1

Пік №	Час. утрим.	Площа	Висота	Конц.	Од. вим.	Мітка	Им'я
1	32,806	303738	2656	0,191	мг/мл		Рафіноза
2	36,408	23877565	242528	12,147	мг/мл		Цукроза
3	42,240	3763391	23821	1,802	мг/мл	V	Глюкоза
4	49,709	1953411	16342	0,943	мг/мл		Фруктоза
Сума		29898105	285347				