



Свободные аминокислоты, бетаин, нитраты и нитриты в процессе производства высококачественного сахара

Источник: «International Sugar Journal»

Использовано перевод из журнала «Сахарный бизнес» №3-2018

Свободные аминокислоты, бетаин, нитраты и нитриты - это растворимые соединения азота, задействованные в процессе производства сахара из сахарной свеклы. Эти соединения препятствуют эффективному производственному процессу и негативно влияют на количество и качество произведенного сахара, а также на качество мелассы и жома, которые являются ценными кормовыми добавками. Обычно при определении качества и пригодности сахарной свеклы для промышленной переработки учитывается только содержание свободных аминокислот, хотя другие растворимые соединения азота также оказывают значительное влияние на производство сахара.

Поэтому в данной статье взяты за основу общеизвестные знания об отобранных соединениях азота и нерешенные проблемы на этом этапе, а также знания, которые требуют более детального осмотра и обновления.

Все растворимые соединения азота, содержащиеся в сахарной свекле, невозможно удалить при очистке корней. Они негативно влияют на процесс производства сахара и называются «вредным азотом». Важнейшими компонентами растворимых соединений азота, которые влияют на производственный процесс, это свободные аминокислоты, бетаин, нитраты и нитриты.

Растворимый азот негативно влияет на количество и качество производимого сахара, а также на качество побочных продуктов, таких как меласса и свекловичный жом, которые являются ценными кормовыми добавками. Компоненты растворимого азота также приводят к сокращению значения pH сахарных сиропов, что вызывает снижение их термостойкости и негативно влияет на производственный процесс.

Содержание растворимого азота в сахарной свекле зависит от агрономических факторов, среди которых особое значение имеет коэффициент азотных удобрений, реализованная сельскохозяйственная практика, а также условия окружающей среды, которые сложились во время роста и развития сахарной свеклы, включая погодные условия в определенном сезоне и в определенной местности.

Высокая концентрация свободных аминокислот и бетаина может быть результатом осмотической стресс-реакции сахарной свеклы во время вегетационного периода.

Чрезмерное или позднее применения азотных удобрений также приводит к увеличению содержания свободных аминокислот, бетаина и нитратов в сахарной свекле.

Разница в химическом составе и содержания растворимого азота обусловлена, главным образом, прогрессом в выращивании и выведении новых сортов сахарной свеклы, а также изменениями коэффициента использования азотных удобрений растениями. Содержание растворимого азота в головке корня в несколько раз выше, чем в самом корне, и зависит, главным образом, от листьев, оставшихся после обрезки ботвы.

Эффективность производства сахара во многом зависит от качества сырья. Хорошее технологическое качество сахарной свеклы означает высокую концентрацию сахарозы и низкую концентрацию несахаров, которые влияют не только на количество и качество производимого сахара, но и на качество побочных продуктов.

Все растворимые компоненты азота, содержащиеся в сахарной свекле, негативно



вливают на процесс производства белого сахара. Однако, при определении качества сахарной свеклы и ее пригодности для переработки учитывается только содержание свободных аминокислот, при том что другие растворимые соединения азота также оказывают значительное влияние на процесс производства сахара. Поэтому для точного определения качества сахарной свеклы к основным параметрам оценки качества сырья также необходимо отнести бетаин или общий растворимый азот. Кроме того, это имеет очень важное значение при определении качества сахарной свеклы, которая выросла в условиях, вызывающих осмотический стресс, например, при засухе. Если определение пригодности такой свеклы для промышленной переработки основывается лишь на содержании свободных аминокислот и соединений азота, то это может вызвать неточное определение технологической ценности сырья.

Содержание свободных аминокислот можно рассматривать как способ определения общего содержания растворимого азота в сахарной свекле, поскольку существует значительная корреляция между этими двумя параметрами, но только при оценке технологического качества сахарной свеклы, которая не хранилась либо не была выращена в условиях осмотического стресса. Только в этом случае содержание свободных аминокислот характерно для общего растворимого азота.

С практической точки зрения ни бетаин, ни общий растворимый азот не определяются на сахарных заводах, чтобы вычислить технологическое качество сахарной свеклы, несмотря на их значительное влияние на производственный процесс, а, следовательно, и на качество сахара и побочной продукции.

Свободные аминокислоты

Аминокислоты содержатся в сахарной свекле или в свободной форме, или связаны в белок. Количество аминокислот в свободной форме варьируется и зависит от климатических условий, сложившихся во время роста и развития сахарной свеклы (солнечная радиация, осадки) и примененных агрономических мероприятий (внесение удобрений, СЗР). При увеличении подачи азота, а также в ответ на осмотический стресс, который возникает при развитии сахарной свеклы, содержание свободных аминокислот существенно возрастает.

С течением времени доля свободных аминокислот в содержании растворимого азота изменилась, и поэтому в химическом составе имеет аминокислоты. Изменения химического состава и объемов свободных аминокислот обусловлены, главным образом прогрессом в выращивании и выведении новых сортов свеклы, а также изменениями коэффициента использования азотных удобрений растениями. Сахарная свекла имеет наибольшую концентрацию глутамина, за ним попеременно следуют γ -аминомасляная кислота, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота и аспарагин. В высококачественном сырье содержание свободных аминокислот должно быть настолько низким, насколько это возможно.

Степень увеличения содержания аминокислот при хранении сахарной свеклы зависит от продолжительности и температуры хранения, а также сорта сахарной свеклы. Чем длиннее продолжительность и высокая температура хранения, тем больше содержание свободных аминокислот. В настоящее время все больше новых сортов сахарной свеклы имеет низкий уровень свободных аминокислот, что улучшает ее технологическое качество. Содержание свободных аминокислот увеличивается в той или иной степени при хранении сахарной свеклы после гидролиза (расщепления) белков.



Во многих странах содержание свободных аминокислот, а также содержание натрия и калия являются основными показателями технологической ценности и пригодности сахарной свеклы для промышленной переработки.

Для определения качества сырья используется много разных формулировок, которые базируются на различных значениях и параметрах, но все они учитывают содержание свободных аминокислот. Соответственно, применение различных формулировок приводит к получению разных значений одного и того же сырья. Исходя из содержания свободных аминокислот, определяют такие параметры, как чистота сока, потери сахара в мелассе и выход сахара.

Около 95% свободных аминокислот переходят из сахарной свеклы в диффузионный сок во время экстракции. Свободные аминокислоты вступают в реакцию с инвертным сахаром, в результате чего образуются окрашенные соединения (меланоидины) в реакции Майяра. Формирование меланоидина может начинаться уже тогда, когда свекла нарезана на стружку, после чего скорость реакции Майяра значительно возрастает при последующих этапах процесса: экстракции, дефекации, испарения и кристаллизации. Тип промежуточных продуктов и продуктов реакции Майяра, в общем, зависит от таких факторов, как температура, значение pH, время нагрева, содержания воды и тип реагентов. Все свободные аминокислоты по-разному влияют на процесс производства сахара. После депротонирования глютаминовой и аспарагиновой кислот, вызванного изменением pH от 6 до 9, от диффузного до сатурационного сока, щелочность сиропов снижается, что приводит к ухудшению их качества. Щелочная деструкция серина и треонина в процессе очистки вызывает образование глицина и, как следствие, повышение его уровня в сахарном сиропе.

Глутамин имеет особое значение, поскольку он способствует образованию красителей в сахарном сиропе при испарении и кристаллизации. Во время очистки 75% глутамин превращают в пироглутаминовую кислоту, а остальные (25%) превращаются в глютаминовую кислоту. Гидролиз глутамин и аспарагин приводит к высвобождению аммиака, который накапливается в конденсатах, образуются кислоты - глютаминовая и аспарагиновая, соответственно.

Если эти реакции происходят в испарительных кристаллизаторах, а не при очистке сока, то значение pH и щелочность снижаются, вследствие чего сатурационный сок, который поступает в кристаллизаторы, теряет свою устойчивость к высоким температурам. Поэтому, во время основного известкования необходимо как можно лучше уменьшить содержание глутамин. Основное сокращение содержания α -аминокислот происходит во время процесса основного известкования.

Нитраты и нитриты

Содержание нитратов в сахарной свекле зависит преимущественно от коэффициента использования азотных удобрений растениями и климатических условий, сложившихся во время вегетационного периода (солнечная радиация, осадки). Нитриты содержатся в сахарной свекле в небольших объемах, но активность термофильных бактерий, способных уменьшить количество нитратов в отношении нитритов может привести к увеличению содержания нитритов.



Активные микроорганизмы	Условия существования микроорганизмов	Наличие мертвых микроорганизмов
Ошпаривание	Хранение свеклы	Теплообменник
Экстракция	Мытье свеклы	Выпаривание
Отжим жома	Резка свеклы	Фильтр для сахарного сиропа
Предварительная дефекация	Известкование	
Декальцинация	Первая карбонация	
Кристаллизация	Фильтрация	
-	Деминерализация	
-	Транспортное приспособление	
-	Сушка, охлаждение	
-	Хранение в буртах	

Табл. 1 Микробиологическая активность термофильных бактерий в процессе производства свекловичного сахара

Свекольная стружка, которая проходит процесс экстракции, является источником как нитратов, так и термофильных бактерий, активность которых может привести к сокращению объемов нитратов относительно нитритов. Уменьшение объемов нитратов с привлечением термофильных бактерий происходит преимущественно во время экстракции - в экстракторе и в ошпаривателе стружки. Ход этого процесса зависит в основном от качества и химического состава сырья, количества, активности и типа бактерий свекловичной стружки, задействованных в процессе экстракции, типа и параметров системы экстракции.

Кроме экстракции, в процессе производства сахара нитриты также могут быть сформированы в процессе предварительной дефекации, декальцинации и фильтрации. В зависимости от режима работы отдельных этапов процесса производства сахара (температура, значение pH, содержание сухого вещества), термофильные бактерии отличаются микробной активностью (табл. 1).

Активность термофильных бактерий при экстракции может быть подавлена комбинацией бактериостатов (вызывают временную потерю бактериями возможности к размножению), добавленных к процессу экстракции, и соответствующим температурным режимом. В течение многих лет формалин был основным и часто единственным биоцидом, который применялся в сахарном производстве. Поскольку в настоящее время подозревается его канцерогенный эффект, целесообразнее будет выбрать другие биоциды. Поэтому в процессе производства сахара для подавления активности термофильных бактерий все чаще используется экстракт хмеля, содержащий β -кислоты: лупулон, колупулон и адлупулон. β -кислоты хмеля имеют ингибирующий эффект на грамположительные бактерии.

Грамотрицательные бактерии и споры грамположительных бактерий, за некоторыми исключениями, устойчивы к этим кислотам.

Большинство бактерий в сахарном сиропе является грамположительными. β -кислоты хмеля осложняют активность плазматической мембраны грамположительных бактерий, тем самым подавляя активный переход сахара и аминокислот через плазматическую мембрану, что затрудняет рост и активность этих бактерий.



Другие вещества, такие как смоляные кислоты, миристиновая кислота, лауриновая кислота, ундециловая кислота, декановая кислота, пальмитиновая кислота, олеиновая и стеариновая кислоты, а также хлор, диоксид серы, перуксусная кислота, глутаральдегид, перекись водорода также были исследованы для определения их бактериостатических свойств и потенциального использования в процессе производства сахара с целью подавления активности термофильных бактерий.

Некоторые из исследованных соединений показали свою способность кристаллизоваться совместно с сахарозой, воздействуя на органолептические свойства белого сахара, другие не имели никаких тормозных влияний на образование нитритов или показали лишь кратковременный эффект. Кроме того, использование большинства из этих исследованных соединений значительно увеличило издержки производства.

Меласса и свекольный жом являются ценными продуктами в производстве кормов для животных. Очень часто у животных происходит отравление нитритами из-за потребления кормов с избыточным содержанием нитритов и нитратов, а также из-за поения скота загрязненной нитратами водой.

Надлежащее питание животных, основано на использовании кормов, которые гарантируют высокую эффективность производства животноводческой продукции, одновременно обеспечивая безопасность, является одним из ключевых вопросов в Европейском Союзе. Очень важно ограничить содержание нитритов в кормовых добавках, так как чрезмерные объемы этих соединений отрицательно влияют на здоровье животных.

Нитраты и нитриты не адсорбируются на карбонате кальция при очистке. Поэтому они проходят через процесс очищения и накапливаются в мелассе. Нитриты могут взаимодействовать с диоксидом серы, образуя имидосульфоновую кислоту, которая, реагируя с калием, производит умеренно растворимую соль - имидосульфонат калия. При первой карбонизации этот продукт может распасться на карбонатную известь, если диффузионный сок подвергается сульфитации. Однако, если сульфитация применяется на более поздней стадии - до сатурационного сока или сахарного сиропа, после превышения определенного уровня концентрации, имидосульфонат калия кристаллизуется с белым сахаром, значительно повышая содержание золы.

Было подтверждено, что даже при медленной кристаллизации имидосульфонат калия вводится в кристаллы сахарозы. В результате присутствия имидосульфоната калия продукт низшей кристаллизации с высоким содержанием золы может снова подвергаться известкованию и карбонизации, чтобы устранить его путем адсорбции карбоната кальция. Однако, такая операция является экономически невыгодной. Эффективнее избежать этой проблемы путем правильного процесса экстракции, чтобы предотвратить образование нитритов.

Если диоксид серы используется в реакциях с нитритом, его концентрация уменьшается и недостаточна для оптимального торможения образования цветных соединений. Даже небольшие объемы нитритов, образующиеся в результате активности термофильных бактерий, могут вызывать существенное сокращение эффективности сульфитации и существенное увеличение цветности сахарных сиропов.



Ссылка	Содержание бетаина
Hoffman et al., 2009	13,8-17,8 ммоль/кг свеклы
Hoffmann, 2006 Hoffmann and Marlander, 2005	52,9 ммоль/кг 10-15 ммоль / кг свеклы
Beib, 1994	148-253 мг/100 г свеклы

Табл. 2. Содержание бетаина в сахарной свекле

В наивысшей концентрации бетаин присутствует в сахарной свекле при хранении. В сахарной свекле бетаин имеет биологическую целесообразность в метаболизме аминокислот, функционируя как донор метильной группы, и помогает поддерживать осмотический баланс. Бетаин высоко растворим в воде, а, следовательно, быстро попадает из стружки в диффузионный сок. Благодаря высокой химической стойкости, бетаин не претерпевает никаких изменений в процессе производства сахара и накапливается преимущественно в мелассе.

Незначительный объем бетаина может обнаруживаться в отжатом жоме и в карбонатной извести.

Содержание бетаина в сахарной свекле (табл. 2) зависит от климатических условий, сложившихся в процессе роста и развития растений, типа и скорости внесения азотных, калийных и натриевых удобрений, сорта сахарной свеклы, густоты растительного покрова. Осмотический стресс, возникающий в результате засухи, считается одной из основных причин снижения производительности производства сахарной свеклы.

Бетаин может накапливаться в больших количествах в корнях и побегах, что приводит к снижению качества сахарной свеклы. При хранении сахарной свеклы содержание бетаина увеличивается, в частности, из-за холодных условий хранения и обезвоживания. Избыточное количество накопленного бетаина негативно влияет на производственный процесс, что приводит к увеличению затрат в производстве белого сахара, ухудшения кристаллизации и снижению уровня выхода сахара. Уровень бетаина, а также содержание натрия и калия сильно влияют на чистоту сахарных сиропов и объемы мелассы. Таким образом, при определении качества и пригодности сахарной свеклы для промышленной переработки следует учитывать содержание бетаина. Это особенно актуально, когда развитие сахарной свеклы происходит в условиях окружающей среды, которая вызывает осмотический стресс, например засуха, или если сахарная свекла сохраняется в течение длительного периода.

Выводы

Свободные аминокислоты, бетаин, нитраты и нитриты - растворимые соединения азота, поступающие в процесс производства свекловичного сахара. Эти соединения препятствуют производственному процессу, негативно влияя на количество и качество производимого сахара а также на качество побочных продуктов - мелассы и свекловичного жома, которые являются ценными кормовыми добавками.

В данной статье обсуждается необходимость включения бетаина, нитратов и нитритов к основным параметрам, которые указывают на качество сахарной свеклы.

Это имеет особое значение при определении технологического качества сахарной свеклы, которая росла в условиях, вызывающих осмотический стресс, например, засухе или сохранились в течение длительного периода.

Основное внимание также сосредотачивается на проблеме формирования нитритов в процессе производства сахара. В течение многих лет основным и часто единственным биоцидом, который применялся в сахарном производстве, был формалин. Поскольку в настоящее время подозревается его канцерогенный эффект, целесообразно выбирать другие биоциды, которые являются безопасными для человека и окружающей среды, не влияют на качество



произведенного сахара, патоки и свекловичного жома, используемых в качестве корма для животных.

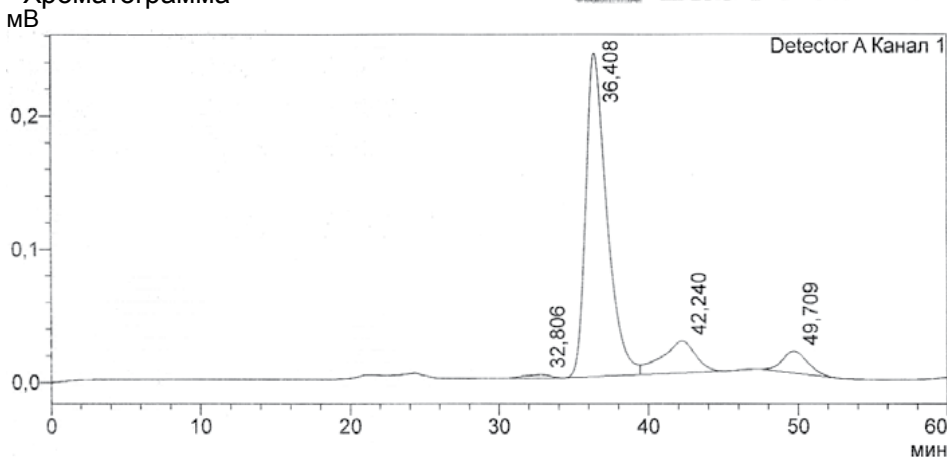
Новые ингибиторы, как из природных, так и из химических источников, или их комбинации должны подавлять бактериальную активность, что вызывает образование нитритов в процессе экстракции, а их остатки не должны присутствовать ни в конечном продукте - сахаре**, ни в побочной продукции - мелассе и жоме. Кроме того, задействованные биоциды имеют ингибирующее действие на другие бактерии. Широко известны природные биоцидные продукты, которые в настоящее время используются для ингибирования активности этих бактерий во время экстракции, являются дорогостоящими, а их частое применение может привести к развитию резистентных бактерий.

Хорошее качество сырья после хранения должно характеризоваться наибольшей концентрацией сахарозы и минимальной концентрацией несахаров**, которые влияют не только на количество и качество производимого сахара но и на качество побочных продуктов сахарного производства.

Справка: ** НПЦ свеклосахарного производства имеет возможность выполнить анализы качества сахарной свеклы и готовой продукции (сахара) в современном жидкостном хроматографе Shimadzu с предоставлением заключений и рекомендаций.



<Хроматограмма>



<Таблица пиков>

Детектор А Канал 1

Пик №	Время удерж.	Площадь	Высота	Конц.	Ед. изм.	Метка	Имя
1	32,806	303738	2656	0,191	мг / мл		Рафиноза
2	36,408	23877565	242528	12,147	мг / мл		Сахароза
3	42,240	3763391	23821	1,802	мг / мл	V	Глюкоза
4	49,709	1953411	16342	0,943	мг / мл		Фруктоза
Сумма		29898105	285347				

