
APLIKÁCIA BETA CHMEĽOVÝCH KYSELÍN POČAS EXTRAKČNÉHO PROCESU V CUKROVARNÍCTVE
APLICACION OF BETA HOPS ACIDS DURING SUGAR EXTRACTION PROCESS

Marek Bennár, Tatiana Bojňanská, Ester Betoret, Noelia Betoret, Pedro Fito

ABSTRACT

Microbial contamination in the extractor is a very important point of control in the sugar beet industry. This contamination is connected with losses of sugar during the extraction process, higher production of molasses and also a decrease in the quality of by-products (juices) during the processing of sugar beet. A new kind of product for disinfection based on hop has been compared with the traditional one (formalin). In order to determine the effect of application of the new product versus the traditional one the lactic acid and the sugars have been determined and the losses of the sugar in the process have been calculated. In the extractor, a high number of combination of the doses and the places of the dosing of the disinfection products have been tried to find the friendlier results from processing and economy point of view. The application of new disinfection product based on hop under the trademark "BetaStab 10A®" has been investigated in DDS extractor during experiment. The relationship between activity of microbial metabolism and losses of sugar in the extractor has been observed. Obtained results showed that it is possible to optimize the extraction process using the hop beta – acids as a disinfection product in industrial extraction process of sugar from sugar beet.

Key words: extraction, DDS extractor, microbiological contamination, lactic acid, losses of sugar, sugar industry

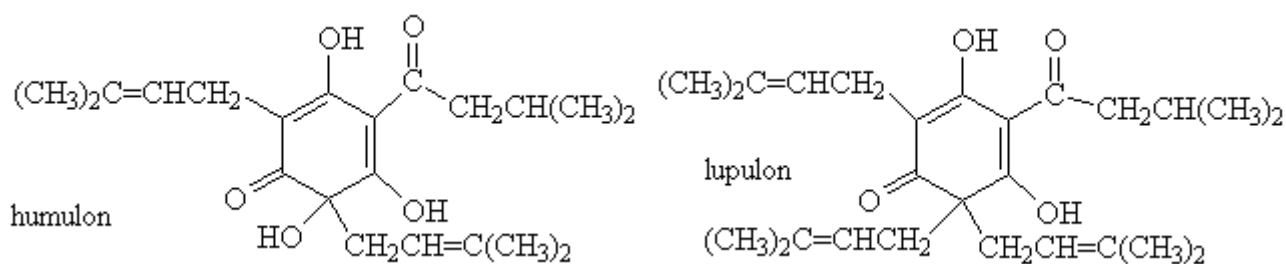
ÚVOD

V sladkých rezkoch počas extrakčného procesu prebiehajú nežiaduce mikrobiálne procesy, ktoré sú vážnym problémom pri kontinuálnej prevádzke extraktorov. Z uvedených dôvodov sa odporúča použiť vhodné dezinfekčné látky a dostatočne vysoké teploty, aby boli vytvorené nepriaznivé podmienky pre činnosť mikroorganizmov, ktorých nežiaducou aktivitou dochádza k znižovaniu pH a zvyšovaniu obsahu organických kyselín v difúznej šťave (Arpai a Bartl, 1997).

Organické kyseliny sa dostávajú do difúznej šťavy buď priamo z repy, alebo môžu vznikáť počas spracovania. V repe sú obsiahnuté väčšinou v malých koncentráciách ako prechodné alebo konečné produkty metabolizmu sacharidov. Medzi kyseliny, ktoré sa vyskytujú priamo v cukrovej repe patrí kyselina citrónová, šľavelová, jablčná, jantárová, adipová, vinná, mliečna, octová, mravčia (Bretschneider, 1980). Počas spracovania vznikajú v difúznej šťave ďalšie organické kyseliny rozkladom sacharózy alebo invertného cukru vplyvom pH a teploty, činnosťou mikroorganizmov a rozkladom prítomných necukrov (Van der Poel et al., 1998).

Jedným z hlavných produktov metabolizmu *Bacillus stearothermophilus* (tvorí 95 % celkovej mikroflóry prítomnej v cukrovarníckej technológii) je kyselina mliečna, ktorej obsah v difúznej šťave je ukazovateľom miery infekcie a predikuje výšku strát cukru. *Bacillus stearothermophilus* je termofilná baktéria, pre ktorú je optimálna teplota rozvoja v rozmedzí 55° C až 65° C, dokonca pre niektoré kmene až 80° C (Baryga, 2006).

Jednou z možností eliminácie činnosti mikroorganizmov je aplikácia dezinfekčných prostriedkov. Medzi klasicky používané dezinfekčné prostriedky patrí formalín, čo je vodný roztok s formaldehydom v koncentrácii 30 % až 40 % používaný na dezinfekciu, ktorý sa v súčasnej dobe postupne vytráca z technologických postupov a je nahrádzaný novými dezinfekčnými prostriedkami. Jedným z moderných prostriedkov používaných v súčasnosti je produkt BetaStab®, ktorého zloženie je založené na beta chmeľových kyselinách: humulon a lupulon.



V súvislosti s používaním novodobých dezinfekčných prostriedkov je k dispozícii viacero publikácií poukazujúcich na nové možnosti dezinfekcie počas extrakčného procesu, ako aj v priebehu ďalších etáp výroby v cukrovarníctve (**Pollach et al. 2002, Pollach et al. 2004; Hein et al. 2006**).

Jednou z príčin strát cukru (sacharózy) je jej rozklad na glukózu a fruktózu (invertný cukor). Invertný cukor sa nachádza v kvalitnej cukrovej repe v malých množstvách, avšak pri nekvalitne skladovanej repe sa jeho obsah zvyšuje. Pri extrakčnom procese prechádza invertný cukor z cukrovej repe do difúznej šťavy. V dôsledku mikrobiálnej aktivity počas extrakcie dochádza k syntéze invertázy, ktorá následne štiepi sacharózu na invertný cukor, čím sa jeho obsah v difúznej šťave ďalej zvyšuje. Invertný cukor sa počas čistenia štiav degraduje na kyseliny a tak bezprostredne vplýva na straty cukru (**Van der Poel et al. 1998**).

Z uvedeného vyplýva, že hlavnou príčinou strát cukru je prítomnosť mikroorganizmov tvoriacich kyselinu mliečnu a invertázu. Na základe toho **Baryga (2006)** uvádza, že skutočné straty cukru vyvolané činnosťou mikroorganizmov sú väčšie než uvádza literatúra, autori ktorej ich vypočítavajú z obsahu zistenej kyseliny mliečnej bez ohľadu na množstvo invertného cukru (glukózy a fruktózy), vznikajúceho práve v dôsledku rozvoja mikroorganizmov. **Sargent a Spencer (1995)** tvrdia, že tvorba kyselín je závislá od úrovne mikrobiálnej aktivity a typu extrakčného zariadenia. Pri vysokej mikrobiálnej aktivite je až do 95 % kyselín tvorených zo sacharózy bez súvislosti s teplotou extrakcie a hodnotami pH.

Cieľom práce bolo potvrdiť vzťah medzi mikrobiálnou kontamináciou, stratami cukru, zhoršením technologických parametrov a porovnať nový produkt na dezinfekciu založený na chmeľových kyselinách s formalínom.

MATERIÁL A METODIKA

V prezentovanom príspevku sú analyzované výsledky získané v cukrovare v Seredi, Slovenské cukrovary s.r.o., počas kampane v roku 2008/2009. Bola hodnotená mikrobiálna kontaminácia a jej vplyv na straty cukru v cukrovarníckej technológii pri použití rôznych variantov dezinfekčného ošetrovania materiálu realizovaných pri extrakcii cukru:

- A – bez mikrobiálnej dezinfekcie,
- B – formalín 80 dm³ do 1., 2., 3. komory extraktora,
- C – formalín 50 dm³ do 1., 2., 3. komory extraktora,
- D – formalín 70 dm³ do 1., 2., 3. komory extraktora,
- E – formalín 70 dm³ do 3. komory a rezkolisovej vody,
- F – BetaStab 30 dm³ do 1., 2., 3. komory extraktora,
- G – BetaStab 30 dm³ do 3. komory a rezkolisovej vody,
- H – BetaStab 25 dm³ do 1. a 3. komory extraktora a raz denne do rezkolisovej vody.

Vo variantoch A – H sa dezinfekčné činidlo dávkovalo počas 8 dní, každých 6 hodín až na výnimku pri variante H. Vo všetkých prípadoch bola mikrobiálna kontaminácia zisťovaná na biochemickom analyzátore YSI 2700 SELECTTM, ako indikátor slúžila prítomnosťou kyseliny mliečnej a glukózy v difúznej šťave, rezkolisovej vode, v šťave z druhej a tretej komory difúznej stanice. Počas extrakcie bolo stanovované pH. Ku koncu kampane bola použitá HPAEC-PAD pre absolútne presné stanovenie glukózy v difúznej šťave a v rezkolisovej vode, pretože ku koncu kampane dochádza k najväčšej mikrobiálnej záťaži počas extrakcie. Betastab® je registrovaná obchodná značka vlastnená spoločnosťou Betatec Hopfenprodukte GmbH. V poslednom desaťročí Betatec

spolupracuje s cukrovarom v Tullne (Rakúsko) a postupne sa usadzuje na trhu v rámci cukrovarníctva ako producent prírodných biocídnych výrobkov.

Straty cukru počas extrakcie boli počítané podľa **Krúgera (1957)**, **van der Poela (1975)** a **Oikawa et al. (1993)** nasledovne:

Meranie poklesu pH (**Krúgera (1957)**)

$\Delta\text{pH} = 0,3$ pod „normálnou hodnotou pH difúznej šťavy“ znamená stratu cukru $Z_1 = 0,02$ až $0,03$ % na repu.

Determinácia kyseliny mliečnej (**van der Poela (1975)**)

Straty cukru Z_2 (g sacharózy/t repy) = $[(m_{\text{RJ}} + m_{\text{PP}})] \cdot [(w_{\text{L,RJ}} - w_{\text{L,PP}}) \cdot 1,38 - 1,7] / 70$

m_{RJ} – hm. odťah difúznej šťavy v % na repu,

m_{PP} – produkcia rezkolisovej vody v % na repu,

$w_{\text{L,RJ}}$ – obsah L – Lactate v difúznej šťave v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

$w_{\text{L,PP}}$ – obsah L – Lactate v rezkolisovej vode v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

Determinácia kyseliny mliečnej (**Oikawa et al. (1993)**)

Straty cukru Z_3 (% na repu) = $w_{\text{L,RJ}} \cdot 2 \cdot m_{\text{RJ}}$, pracujúc bez formalínu ~ 0,1 % na repu.

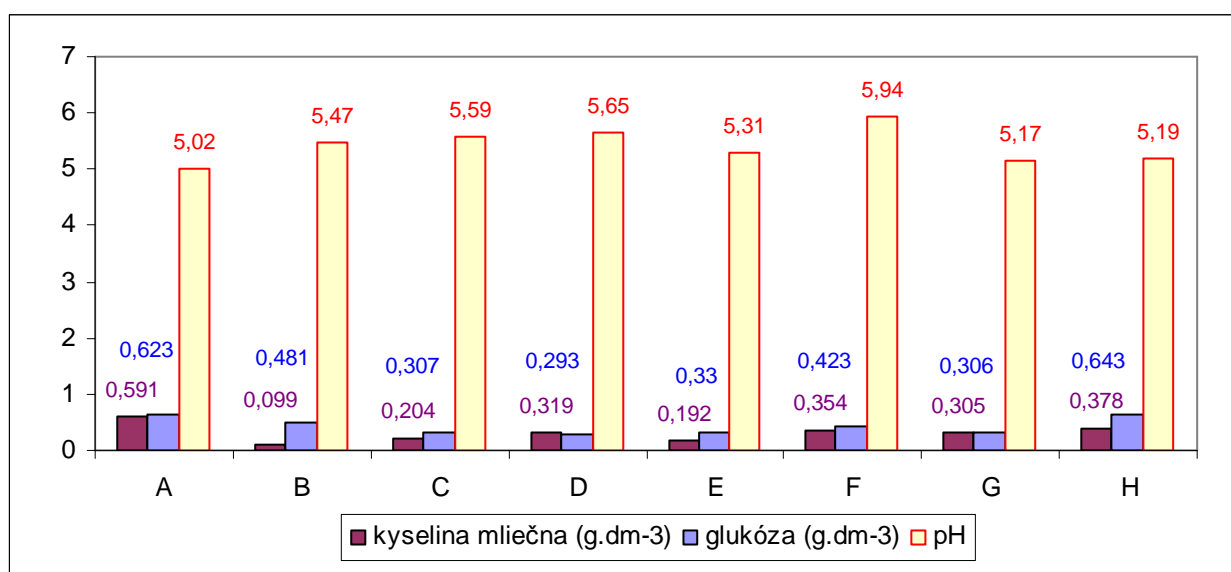
m_{RJ} – hm. odťah difúznej šťavy v % na repu,

$w_{\text{L,RJ}}$ – obsah L – Lactate v difúznej šťave v $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

VÝSLEDKY A DISKUSIA

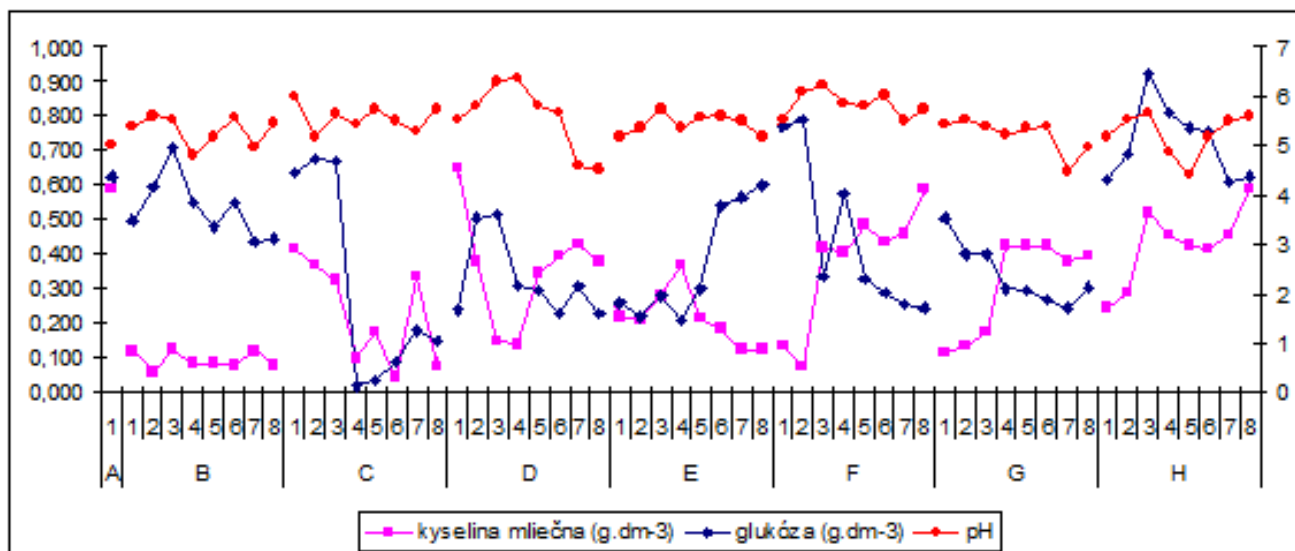
Cieľom aplikácie dezinfekčných prostriedkov počas extrakcie cukru je zabrániť rozmnožovaniu baktérií, prostredníctvom ktorých dochádza k stratám cukru a taktiež k tvorbe nežiaducich zlúčenín, ktoré v ďalšom priebehu spracovania cukrovej repy môžu nepriaznivo vplyvať na kvalitu procesu. V súčasnosti je trendom minimalizovať aplikácie dezinfekčných prostriedkov, ktoré môžu negatívne vplyvať na ľudský organizmus, napr. formalínu (v niektorých krajinách EÚ je jeho používanie v potravinárskej výrobe zakázané). Využívaním nových dezinfekčných prostriedkov na prírodnej báze má byť zaručená minimalizácia potenciálnych nežiaducich vplyvov. Medzi nové dezinfekčné prostriedky patrí aj BetaStab®. Zmenou používania zaužívaných dezinfekčných prostriedkov sa vytvoril priestor pre jeho aplikáciu aj v cukrovarníctve.

Pri variantoch A až H bol aplikovaný formalín a BetaStab® v rôznych kombináciách s cieľom porovnať ich efektívnosť a možnosť trvalého vypustenia formalínu z procesu získavania cukru z cukrovej repy. Na obrázku 1 sú uvedené priemerné hodnoty kyseliny mliečnej, glukózy a pH počas extrakcie.



Obrázok 1 Priemerné hodnoty kyseliny mliečnej, glukózy a pH pre varianty A až H počas extrakcie.

Na variante A, ktorý slúžil ako kontrola, je obsah kyseliny mliečnej ako indikátora mikrobiálnej kontaminácie najvyšší. Na variantoch B až E, kde bol aplikovaný formalín, je vidieť významne nižší obsah kyseliny mliečnej, rovnako ako aj glukózy, ktorá vzniká štiepením sacharózy v kyslom prostredí spôsobenom prítomnosťou kyseliny mliečnej. Na variantoch F až H s dezinfekčným činidlom BetaStab® je nepatrný nárast obsahu kyseliny mliečnej v porovnaní s variantmi B až E, avšak z hľadiska extrakčného procesu je toto mierne zvýšenie prijateľné, keďže ani na jednom variante obsah kyseliny mliečnej neprevýšil hodnotu $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$.



Obrázok 2 Priemerné hodnoty kyseliny mliečnej, glukózy a pH, počas celej doby pokusu.

Obrázok 2 znázorňuje celkový priebeh aplikácie dezinfekčných prostriedkov počas celého pokusu. Všetky varianty boli testované po dobu 8 dní s výnimkou variantu A (kontrolný variant, v ktorom bolo príliš vysoké riziko kontaminácie extraktora a iných nežiaducich vplyvov na ďalšie procesy v priebehu spracovania cukrovej repy - bol realizovaný ako kontrola po dobu jedného dňa).

Z obrázku 2 je možné vyčítať, že hodnoty pH sa počas pokusu výrazne nelíšili a iba výnimočne a krátkodobo klesli pod $\text{pH} = 6,0$, čo je v literatúre uvádzané ako limitná hodnota pH počas kyslej extrakcie cukru z cukrovej repy (**Bliesener et al. 1992**).

Množstvo kyseliny mliečnej bolo nízke na variante A, na ostatných variantoch boli zistené značné výkyvy v hodnotách, spôsobené pravdepodobne dôsledkom čiastočne zvýšenej kontaminácie spracovávanej alternovanej repy alebo jej nedostatočným práním. Iba výnimočne však obsah kyseliny mliečnej prevýšil hodnotu $0,4 \text{ g.dm}^{-3}$, čo je ešte prípustná hranica pre obsah kyseliny mliečnej v procese extrakcie z hľadiska kvality procesu (**Hein et al. 2006**). Všetky použité varianty je teda možné považovať za vyhovujúce, s lepšími výsledkami (nižším obsahom kyseliny mliečnej) ako na kontrolnom variante. Aj namerané množstvá glukózy sa pohybovali v pomerne širokom rozpätí a za vhodnejšie varianty (s nižším množstvom glukózy) je možné považovať varianty C, D a G. Neboli zistené významné rozdiely medzi použitými dezinfekčnými prostriedkami.

V tabuľke 1 sú uvedené výsledky strát cukru vypočítané na základe pH alebo kyseliny mliečnej v kombinácii s množstvom spracovanej cukrovej repy a množstvom vyprodukovanej difúznej šťavy. Výpočet strát cukru podľa **Krügera (1957)** je založený na hodnotách pH počas extrakcie a touto metódou boli vypočítané najvyššie straty cukru. Tento výpočet môže slúžiť iba ako orientačný pre priebeh extrakcie, pretože na hodnotu pH vplyva viac faktorov ako len mikrobiálna kontaminácia. Hodnoty strát získané podľa **van der Poela (1975)** sú vo všetkých variantoch výrazne nižšie ako straty podľa Krügera, čo je následkom presnejšieho výpočtu strát cukru na základe obsahu kyseliny mliečnej v difúznej šťave a v rezkolisovej vode. **Oikawa (1993)** využil vo svojej formulácii výpočtu strát cukru dvojnásobné množstvo kyseliny mliečnej obsiahnutej vo vyprodukovanej difúznej šťave.

Tabuľka 1 Priemerné straty cukru v % na repu pre jednotlivé varianty podľa rôznych autorov.

Variant	Kruger (1957)	van der Poel (1975)	Oikawa (1993)
A	0,082	0,044	0,014
B	0,044	0,007	0,002
C	0,034	0,017	0,005
D	0,029	0,024	0,007
E	0,058	0,012	0,004
F	0,005	0,036	0,008
G	0,069	0,035	0,007
H	0,068	0,035	0,008

Vo všetkých prípadoch výpočtu strát cukru je preukazné, že aplikáciou dezinfekčných prostriedkov počas extrakcie sa znižujú straty cukru. Hoci medzi jednotlivými výpočtami strát cukru sú rozdiely (v závislosti od parametrov použitých pre výpočet), vždy bola potvrdená nevyhnutnosť mikrobiálnej dezinfekcie počas extrakcie sacharózy z cukrovej repy. Aplikáciou formalínu alebo BetaStabu® bolo docielené, že straty cukru sa minimalizovali. Reálne však nie je možné stratám absolútne zabrániť, je možné ich len udržiavať na minimálnej hodnote počas celého priebehu kampane. Vyhodnotením pokusu bolo potvrdené, že skutočné straty cukru spôsobené činnosťou mikroorganizmov môžu byť oveľa väčšie, než uvádzajú výpočty strát cukru z obsahu zistenej kyseliny mliečnej bez ohľadu na množstvo invertného cukru vznikajúceho v dôsledku rozvoja mikroorganizmov (Baryga 2006). V súvislosti s riešenou problematikou je nevyhnutné hlbšie skúmanie procesov extrakcie cukrovej repy s cieľom maximálne eliminovať a presne kalkulovať straty cukru počas extrakcie a tiež zlepšiť vlastnosti produktov získaných počas extrakcie.

ZÁVER

Na základe zrealizovaných pokusov a ich vyhodnotenia je možné potvrdiť vzťah medzi mikrobiálnou kontamináciou, stratami cukru a zhoršením technologických parametrov, ako je pokles hodnoty pH, vzrast koncentrácie kyseliny mliečnej a glukózy, v difúznej šťave. Zo zistení vyplýva, že aplikáciou nového dezinfekčného produktu BetaStab® v priebehu extrakčného procesu pri získavaní cukru (sacharózy) z cukrovej repy sa zabezpečia rovnaké výsledky ako pri aplikácii formalínu. Straty cukru boli minimalizované a prezentované výsledky potvrdili, že je možné kontrolovať priebeh extrakcie aj použitím nových produktov založených na prírodnej báze (napr. aplikáciou BetaStabu®).

LITERATÚRA

- ARPAI, J. - BARTL, V. 1997. *Potravinárska mikrobiológia*, ALFA, Bratislava, 1977, s. 226.
- BARYGA, A. 2006. Vliv mikrobiologickej čistoty bieleho cukru na jeho využití v potravinárskom priemysle. In *Listy cukrovarnícké a řeparské*, roč. 122, 2006, č. 12, s. 341 – 343, ISSN 1210-3306
- BRETSCHNEIDER, R. 1980. *Technologie cukru. Surovárna a rafinerie*. Praha : STN/Alfa. 1980, 423s.
- HEIN, W. – POLLACH, G. – EMERSTROFER, F. 2006. 10 years` experience with natural antibacterials within Agrana. In *Zuckerindustrie*, roč. 131, 2006, č. 7, s. 477 – 491, ISSN: 0344-8657.
- KRÜGER, W. 1957. cit: VAN DER POEL, P. W. - SCHIWECK, H. - SCHWARTZ, T. 1998. *Sugar Technology. Beet and Cane Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1120 s., ISBN: 3-87040-065X.
- OIKAWA et al. 1993. cit: VAN DER POEL, P. W. - SCHIWECK, H. - SCHWARTZ, T. 1998. *Sugar Technology. Beet and Cane Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1120 s., ISBN: 3-87040-065X.
- POLLACH, G. – HEIN, W. – BEDDIE, D. 2002. Application of hop β – acids and rosin acids in the sugar industry. In *Zuckerindustrie*, roč. 127, 2002, č. 12, s. 921 – 930, ISSN: 0344-8657.
- POLLACH, G. – HEIN, W. – BEDDIE, D. 2004. The concept of different natural antibacterials for the sugar industry. In *Zuckerindustrie*, roč. 129, 2004, č. 8, s. 555 – 564, ISSN: 0344-8657.

SARGENT, D. – SPENCER, D.E. 1995. cit: VAN DER POEL, P. W. - SCHIWECK, H. - SCHWARTZ, T. 1998. *Sugar Technology. Beet and Cane Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1120 s., ISBN: 3-87040-065X.

VAN DER POEL, P. W. 1975. cit: VAN DER POEL, P. W. - SCHIWECK, H. - SCHWARTZ, T. 1998. *Sugar Technology. Beet and Cane Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1120 s., ISBN: 3-87040-065X.

VAN DER POEL, P. W. - SCHIWECK, H. - SCHWARTZ, T. 1998. *Sugar Technology. Beet and Cane Manufacture*. Berlin: Verlag Dr. Albert Bartens KG, 1998, 1120 s., ISBN: 3-87040-065X.

Kontaktná adresa:

Ing. Marek Bennár, Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, FBP, KSSRP, Trieda Andreja Hlinku 2. Tel.: 037 641 5815, E-mail: bennar@zmail.sk; maben@posgrado.upv.es

doc. Ing. Tatiana Bojnanská, CSc. Slovenská poľnohospodárska univerzita v Nitre, FBP, KSSRP, Trieda Andreja Hlinku 2. Tel.: 037 641 4703, E-mail: tatiana.bojnanska@uniag.sk

prof. Pedro Fito, PhD. Institute of Food Engineering for Development, Department of Food Technology, Polytechnic University of Valencia, Camino de Vera s/N, 46022 Valencia, Spain. Tel. +34 96 387 9371, E-mail: pfito@tal.upv.es

doc. Ing. Noelia Betoret, PhD. Institute of Food Engineering for Development, Department of Food Technology, Polytechnic University of Valencia, Camino de Vera s/N, 46022 Valencia, Spain. Tel. +34 96 387 9371, E-mail: noebeval@tal.upv.es

MSc. Ester Betoret, Institute of Food Engineering for Development, Department of Food Technology, Polytechnic University of Valencia, Camino de Vera s/N, 46022 Valencia, Spain. Tel. +34 96 387 9371, E-mail: mesbeval@doctor.upv.es