

# Успешное применение декстраназы на свеклоперерабатывающих заводах

**Д. ЭГГЛСТОН, Э. ДИЛКЗ, М. БЛОУЭРС, К. УИНТЕРС,**

Министерство сельского хозяйства США, Служба сельскохозяйственных исследований,

Южный региональный исследовательский центр (Новый Орлеан), British Sugar plc., Великобритания

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Декстраназы иногда применяются в сахарном производстве для гидролиза полисахарида декстрана в случае бактериальной порчи (в основном лейконостомом). К сожалению, по сравнению со многими другими используемыми в промышленности ферментами, рынок и объёмы продаж декстраназы невелики. Как следствие, не предпринимались и в ближайшее время не предвидятся попытки исследования и разработки свойств декстраназы с целью её приспособления для специфических условий свеклосахарного производства. Практика применения оставляла желать лучшего из-за отсутствия ясного понимания, куда в заводском цикле добавлять декстраназу и какую именно использовать. Рассмотрен широкий спектр активности коммерчески доступных в США, европейских и других странах мира неконцентрированной и концентрированной декстраназ, а также стандартный метод титриметрического анализа, используемый для измерения активности декстраназы. Этот метод измерения в данный момент является пробным методом ICUMSA (Международного комитета по общепринятым методам анализа сахара). В работе описывается его оптимизация путём добавления концентрированной декстраназы в сок в качестве рабочего раствора. Результаты и выводы на основе эксперимента по добавлению декстраназы в диффузионный сок

на фабрике «Виссингтон» в Великобритании рассматриваются в первую очередь с точки зрения влияния на объём переработки и другие ключевые рабочие параметры. Эксперимент показал значительное улучшение фильтрования сока 2-й сатурации, что привело к росту объёма переработки, снижению расхода реагентов, улучшению технологического режима, уменьшению содержания солей кальция и воды, поступающей на очистные сооружения завода. Концентрированная декстраназа оказалась более выгодной по эксплуатационным затратам, поскольку была достигнута дозировка ниже рекомендуемой поставщиками, что значительно удешевило процесс при использовании продукта.

Дополнительные ключевые слова: свёкла обыкновенная, декстраназа, оптимизация производства, осадок  $\text{CaCO}_3$  (PCC).

## ВВЕДЕНИЕ

**Общие сведения о декстраназах.** Распространённой причиной порчи сахарной свёклы и сахарного тростника являются инфекции *Leuconostoc mesenteroides* (De Bruijn, 2000, Eggleston and Monge, 2005), особенно во влажных и тёплых условиях. *L. mesenteroides* образуют декстраны ( $\alpha$ -(1→6)- $\alpha$ -D-глюканы) и другие продукты распада, включая маннит и D-молочную кислоту, что в случаях средней и тяжёлой степени может нарушить нормальный производственный процесс.

Декстраны по своей природе полидисперсны, т.е. встречаются в молекулярном весе широкого спектра. Высокая вязкость, ассоциированная с порциями декстрана с высоким молекулярным весом (> 1000 кДа), в основном влияет на переработку. Декстраны обладают в большой степени линейной структурой (Khalikova et al. 2005), на ~95% состоящей из единиц глюкозы, соединённых (1→6) гликозидными связями, но имеют также ~5% разветвления через (1→4), (1→3) и несколько связей (1→2).

Заморозки и последующее оттаивание повреждают сахарную свёклу и делают её уязвимой для заражения микробами, особенно *L. mesenteroides*, если затем следует тёплая погода. Образование высокомолекулярного декстрана оказывает пагубное влияние на кристаллизацию (образование) карбоната кальция в процессе осветления. В результате формируются более мелкие частицы карбоната кальция, которые, увеличивая фильтрационное давление, отрицательно влияют на фильтрование сока 2-й сатурации. Это, в свою очередь, ведёт к сокращению объёма переработки свёклы. Повышенная вязкость, наблюдаемая при высоких концентрациях декстрана, также может привести к проблемам с кристаллизацией сахара, однако чаще это происходит на производстве с сахарным тростником. Коммерческие декстраназы (1→6)- $\alpha$ -глюканогидролазы,

## КОМПЛЕКСНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ САХАРНЫХ ЗАВОДОВ

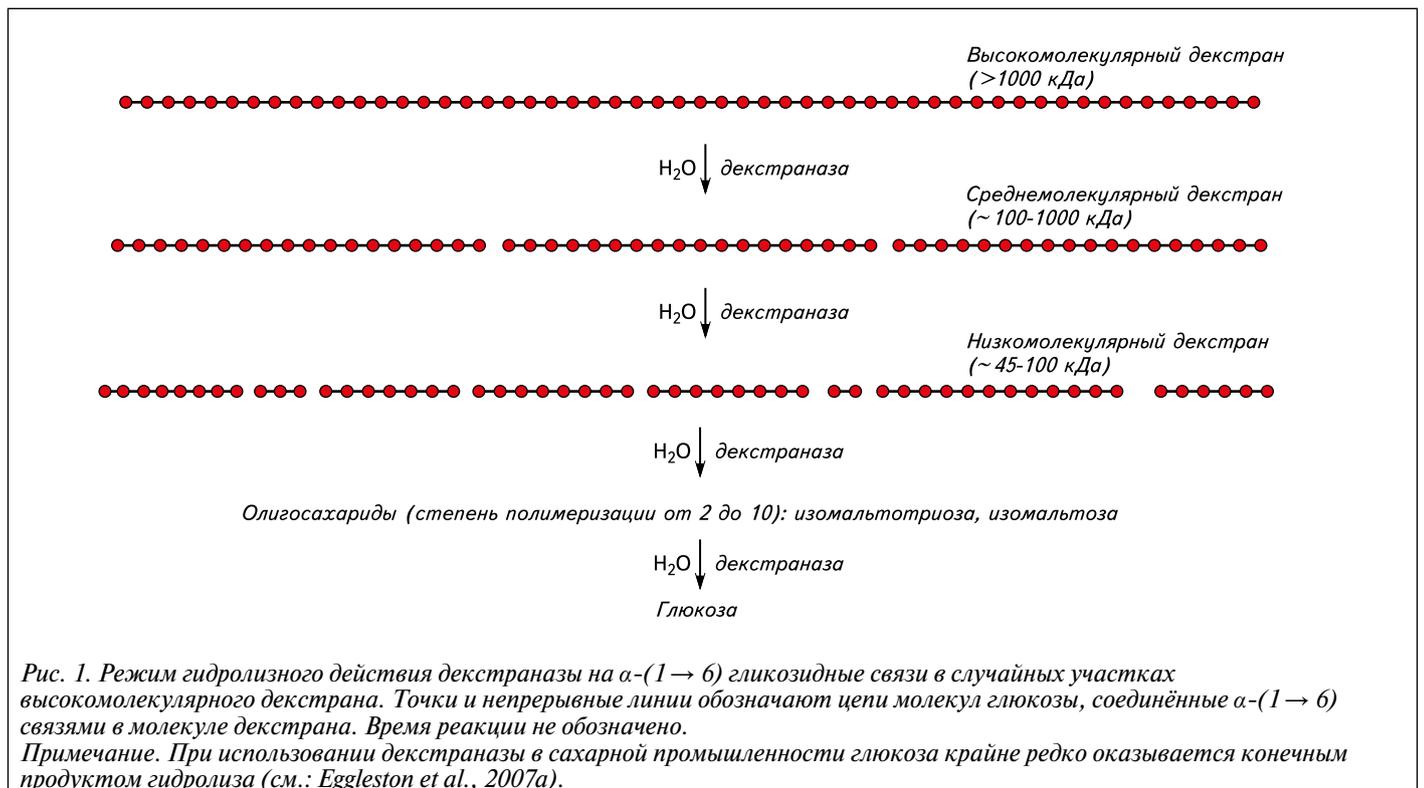
ЕС 3.2.1.11) использовались на свекловичных и тростниковых заводах для расщепления декстрана при помощи гидролиза  $\alpha$ -(1→6) связей в случайных эндогенных участках (Khalikova и др. 2005). Большинство коммерческих декстраназ в США производятся из грибов *Chaetomium gracile* и *Chaetomium erraticum*, выпускаемых в жидком виде и признанных безопасными (статус GRAS). Некоторые коммерческие декстраназы производятся из грибов вида *Penicillium*, но в США они запрещены по соображениям безопасности. Гидролиз декстрана с помощью декстраназы не работает по принципу «всё или ничего». Происходит постепенное снижение среднего молекулярного веса различных фрагментов декстрана, продуцируемых изначальным высокомолекулярным декстраном, а затем гидролиз продолжается в самих фрагментах (рис. 1).

К сожалению, по сравнению с многими другими используемыми

в промышленности ферментами, рынок и объёмы продаж декстраназы невелики. Как следствие, не предпринимались и в ближайшее время не предвидятся попытки исследования и разработки свойств декстраназы с целью её приспособления для специфических условий свеклосахарного производства. Практика применения до сих пор оставляла желать лучшего из-за отсутствия ясного понимания, куда в заводском цикле добавлять декстраназу и какую именно использовать. Неясность добавляет и то, что активность коммерческой декстраназы указывается производителями или поставщиками в разных единицах, что не позволяет заводу-потребителю проводить непосредственное сличение активности. Кроме того, рынок коммерческой декстраназы очень динамичен — степень активности и цена постоянно меняется. Чтобы разрешить эту проблему, Эгглстон (2004) выбрала простой метод титрования и

модифицировала его для измерения декстраназы в заводских условиях (ед/мл). Этот метод сейчас применяется несколькими заводами, работающими на сахарном тростнике и на сахарной свёкле, в США и других странах. Он прост в использовании и не требует специального оборудования и приготовления стандартных растворов (Eggleston. 2004; Eggleston and Monge. 2004).

Несмотря на то, что титриметрический метод измеряет активность декстраназ в более благоприятных условиях, чем при добавлении в диффузионный сок, он весьма схож со спектрофотометрическим методом, а высокие производственные температуры не влияют на относительные изменения (Eggleston and Monge. 2005). В 2010 г. метод в статусе пробного был принят ICUMSA под маркировкой GS7-8 (2010) и названием «Стандартное измерение активности декстраназы на заводах по переработке сахарного тростника



или сахарной свёклы методом простого титрования» (Huet. 2011). Неотложная необходимость введения стандартного метода измерения декстраназ на заводах подчёркивается замеренным разбросом активности (до 20-кратной величины) коммерческих декстраназ, которые не всегда отражают себестоимость единицы активности фермента (Eggleston and Monge. 2004). Спектр активности коммерческих декстраназ очень велик, и Эгглстон (2004) разделяет их на неконцентрированные (<25,000 ед/мл, но как правило <6,000 ед/мл) и концентрированные (25,000–58,000 ед/мл, но как правило 48,000–58,000 ед/мл) формы (табл. 1).

Мониторинг активности при хранении также чрезвычайно важен, так как характеристики сохранности коммерческих декстраназ сильно разнятся (Eggleston and Monge. 2005). Хранимые при комнатной (~25 °С) и даже пониженной (4 °С) температуре неконцентрированные декстраназы теряют активность в течение дней и недель, тогда как концентрированная декстраназа при 4 °С сохраняет активность несколько лет и при комнатной температуре теряет её совсем незначительно. Стремительная потеря активности

неконцентрированных декстраназ происходит из-за того, что вода в большем количестве деактивирует и денатурирует белковую структуру фермента и увеличивает его конформационную подвижность. Более того, поскольку неконцентрированные декстраназы так быстро теряют активность, на неё могут повлиять и условия транспортировки (особенно температура): были отмечены случаи, когда декстраназа прибывала на завод полностью деактивированной (Eggleston и др. 2006). Следовательно, активность уже доставленных на завод партий также должна контролироваться.

Другой проблемой сахарного производства является нерегулярная доступность коммерческой декстраназы. Поскольку проблемы с декстраном появляются спорадически, т.е. не в каждую свеклоуборочную кампанию, рынок декстраназ мал и имеет ограничения. Так, существует проблема спроса и предложения. Но как было упомянуто выше, концентрированную декстраназу (в канистрах или бочках) можно с успехом хранить несколько лет, а значит, неизрасходованную за одну кампанию декстраназу можно оставить для последующих. Другой способ преодоления нехватки – строительство

одной централизованной холодильной камеры хранения сразу на несколько заводов.

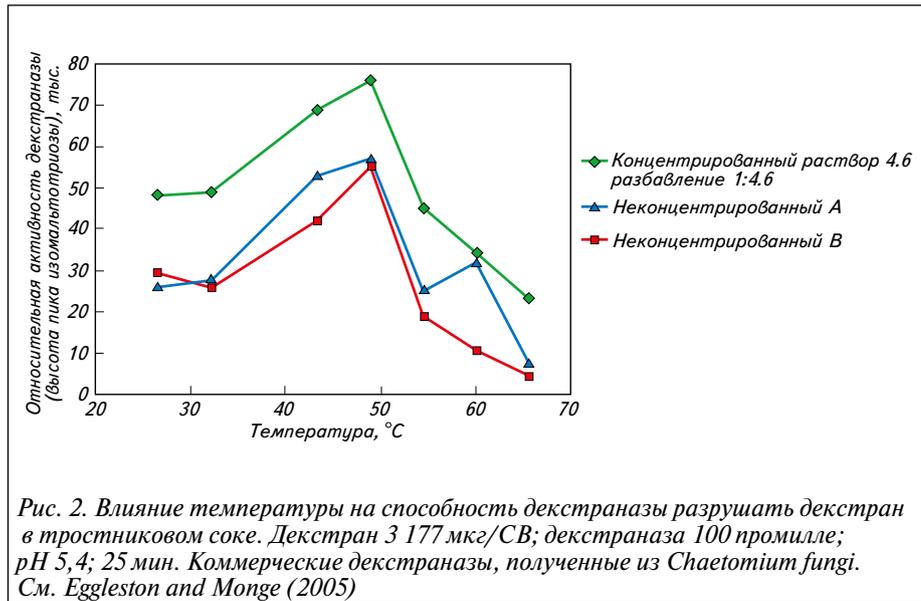
**Производственные условия, влияющие на эффективность декстраназ.** Эффективность декстраназы на заводе зависит от кислотности, содержания сухих веществ (СВ), температуры, времени взаимодействия (Rt), перемешивания, концентрации декстрана и источника, активности и дозировки используемой декстраназы (Eggleston и др. 2007b). Оптимальный диапазон кислотности для активности декстраназы составляет 5,0–6,0. Причём предпочтительны более низкие значения в этом диапазоне. Крупные соединения декстрана разбиваются легче, чем мелкие, благодаря усиленному контакту декстрана с молекулами декстраназы (Eggleston и др. 2006). Это вызывает особенное беспокойство при переработке сахарной свёклы, поскольку значительно меньшая концентрация декстрана влияет на процесс производства (например, сока 2-й сатурации), чем при переработке сахарного тростника.

На рис. 2 показано влияние температуры на коммерческие декстраназы. Как неконцентрированная (5,999 ед/мл), так и концентрированная (52,000 ед/мл) декстраназы при рН 5,4 сока показали сходную максимальную активность при ~50 °С. Наименьшая активность отмечена при 65,5 °С из-за частичной денатурации декстраназы. При 26–32 °С – обычных средних температурах сока – активность декстраназы также оказалась низкой, но всё равно выше, чем при 65,5 °С (Eggleston and Monge. 2005).

Поскольку активность многих коммерческих декстраназ достигает максимума при ~50 °С, нагрев сока до этой температуры может улучшить эффективность декстраназы (см. рис. 2) и до какой-то степени компенсировать недостаточное время взаимодействия.

**Таблица 1.** Различия активности и активности на единицу себестоимости коммерческих декстраназ, доступных в мире для свеклосахарной промышленности

Коммерческая декстраназа	Активность декстраназы ед/мл (активность единицы декстраназы в долларах)				Классификация
	2003	2004	2008	2009	
A	52 000 (2 832)	51 920 (2 828)	52 000 (2 814)	52 000 (2 814)	Концентрированная
B	5 499 (917)	6 500 (583)	2 500 (417)		Неконцентрированная
C	4 786	2 750			Неконцентрированная
D 5X				8 000 (491)	Неконцентрированная
D				3 000 (735)	Неконцентрированная

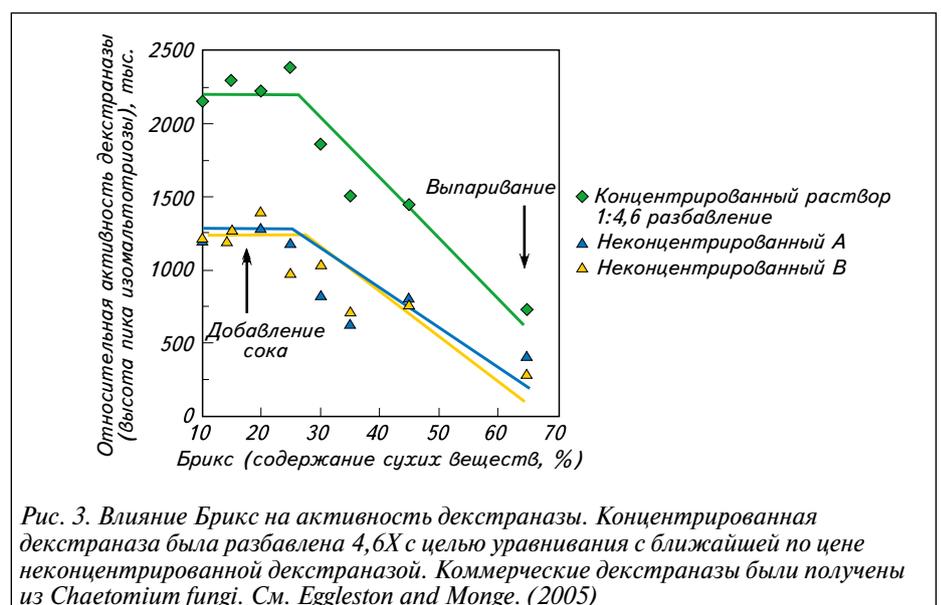


**Улучшение контакта декстраназы с декстраном в заводских условиях.** Работы Эгглстон и др. (2006, 2007а) продемонстрировали большую экономическую эффективность концентрированных декстраназ по сравнению с неконцентрированными и то, что концентрированные декстраназы нужно добавлять в меньших объемах. Из-за этого дисперсия декстраназы в сборнике сока проходит дольше. Чтобы гарантировать достаточный контакт между концентрированной декстраназой и декстраном, необходимо применять рабочий раствор декстраназы (Eggleston и др. 2006; Eggleston и др. 2007b). Рабочие растворы приготавливаются на заводе и содержат такую же конечную концентрацию декстраназы, но в большем объеме, с целью улучшения контакта. (Примечание: использование рабочих растворов концентрированной декстраназы гораздо более экономически эффективно, чем добавление неконцентрированной неразбавленной декстраназы.) Чтобы применение рабочих растворов концентрированных декстраназ себя оправдало, они должны быть стабильными. Сахароза — известный стабилизатор

Температура ~50 °С — выше оптимальной для роста лейконостока и формирования декстрана. Если производители всё же обеспокоены размножением микробов при этой температуре, в исследовании Эгглстон и Монге (2005) было продемонстрировано, что декстраназа работает в присутствии бактерицидной добавки карбаматных соединений натрия до 20 промилле. Эксперимент на заводе по переработке сахарного тростника (Eggleston и др. 2007b) показал, что только с помощью нагрева сока с 27 до 37 °С удалось кардинально улучшить гидролиз декстрана — с 50,8 до 83,8%. Кроме того, обычно улучшение происходило независимо от начальной концентрации декстрана. Хотя из-за нагревания сока можно было бы ожидать роста потребляемой заводом энергии и затрат на неё, последние станут пренебрежимо малыми, если перенаправлять уже нагретый диффузионный сок на сборник или в соковый трубопровод непосредственно. Кроме того, поскольку нагрев сока снизит дозировку декстраназы, любые расходы из-за повышенного энергопотребления и бактерицидов будут

значительно ниже по сравнению с расходами на относительно дорогую декстраназу.

Активность декстраназы также сильно зависит от содержания сухих веществ (Eggleston and Monge. 2005), что проиллюстрировано на рис. 3. Она остаётся стабильной до 25–30% СВ, а затем стремительно падает из-за низкой концентрации питательной воды. В целом рН, температура и СВ в заводских испарителях не оптимальны для реакций с участием декстраназы.



многих промышленных ферментов (Davidson. 2001) и, что удобно, уже имеется на заводе в виде сахара. Концентрированная декстраназа (52,000 ед/мл), пятикратно разведённая в сахарном растворе 24% СВ, эффективно стабилизировала активность декстраназы в течение пяти дней; активность снизилась всего на ~2% по прошествии ~140 часов (Eggleston и др. 2006). Более того, концентрированная декстраназа, разведённая в два раза с дистиллированной или водопроводной водой, остаётся стабильной до 48 часов, и даже пятикратные растворы стабильны в течение суток. Поскольку наименее дорогой и наиболее доступной на заводе является водопроводная вода, традиционно рекомендуется готовить рабочий раствор с её использованием и хранить его от 12 до 24 часов при комнатной температуре (Eggleston и др. 2006). На усмотрение персонала рабочий раствор также может храниться до 60 часов, если он приготовлен на основе раствора 24% СВ. В данной работе рассматриваются испытания декстраназы на заводе «Виссингтон» компании British Sugar в Великобритании, проведённые в 2009/10 г. Концентрированные декстраназы добавлялись в виде рабочего раствора, результаты представлены ниже. Испытания были запланированы с целью найти выгоды использования декстраназы при переработке как подмороженной свёклы, так и порченной естественным образом из-за длительности кампании. Ранее декстраназа в British Sugar (Великобритания) не использовалась из-за высокой себестоимости и традиционно более мягких зим, чем в других североевропейских странах.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

**Активность декстраназы.** Активность декстраназы измерялась по модифицированному методу титрования Эгглстон (2004). Одна

единица декстраназы (ед/мл) — это единица фермента, разлагающего декстран T2000TM и образующая редуцирующий сахар, в соответствии с редуцирующей способностью в 1 мкмоль тиосульфата натрия за одну минуту при температуре 37 °С и кислотности 5,8 рН. Эти значения являются средними из всех повторённых опытов.

**Определение декстрана в заводских испытаниях.** Уровень декстрана в фильтрованном соке 2-й сатурации замерялся методом METHOD-CF-098 компании British Sugar, основанном на методе компании Nordic Sugar, который, в свою очередь, представляет собой модификацию метода GS1/2/9-15 (2009) ICUMSA «Определение декстрана в сахарах модифицированным методом следов спирта». Образец диффузионного сока подкисляется до 2,0 рН с помощью концентрированной соляной кислоты; после фильтрации декстран осаждается путём добавления чистого этанола. Концентрацию определяли, измеряя мутность в результате поглощения при длине волны 720 нм.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

**Испытания декстраназы на заводе «Виссингтон» (Великобритания) во время свеклоуборочной кампании 2009/10 г.** В период кампании 2009/10 г. в Великобритании была очень холодная зима: в январе 2010 г. несколько дней подряд температура держалась ниже нуля, затем последовало постепенное потепление. Это, а также большой объём урожая и длительность кампании (до 180 дней) создало очень сложные условия для переработки свёклы и усложнило фильтрование сока 2-й сатурации, ограничив возможности переработки свёклы на всех заводах British Sugar UK (BSUK). На заводе «Виссингтон» проблемы из-за фильтрации сока 2-й сатурации начались с середины января 2010-го и значительно

снизили скорость переработки свёклы.

**Практическое применение декстраназы во время испытаний.** В рамках испытания была использована декстраназа двух видов. Первая — концентрированная декстраназа А с рекомендованной производителем дозировкой 4 промилле к объёму диффузионного сока (в среднем 15–16% СВ). Вторая — декстраназа В с рекомендованной дозировкой 2–3 промилле к объёму диффузионного сока. Заявленная активность декстраназы В была 100 к ед-А/г, декстраназы А — 30,000 ед/мл. Таким образом, если принять единицы активности за эквивалентные, то при добавлении 3 промилле декстраназы А и 1 промилле декстраназы В результаты должны были быть одинаковыми. Однако этого не произошло. В результате независимого анализа активности декстраназ А и В пробным методом ICUMSA (Эгглстон. 2004) активность декстраназы В была определена в 54,302 ед/мл, тогда как активность декстраназы А составила 52,000 ед/мл. То, что реальная активность декстраназы В оказалась близка к активности декстраназы А, означало, что затраты на первую были несколько выше, чем предполагалось ранее. В обычной практике использования декстраназ при переработке свёклы фермент добавляется в смесь свекловичной стружки и диффузионного сока, направляющейся на диффузионный аппарат, однако для оптимального воздействия фермента требуется понижение температуры на этом отрезке производственной цепочки. При другом подходе фермент добавляется в диффузионный сок (холодный сок после предварительного ошпаривания или мешалки-ошпаривателя и направляющийся на сатурацию через серию подогревателей и буферных резервуаров). Главный недостаток такого способа в том, что на

**КОМПЛЕКСНАЯ РЕКОНСТРУКЦИЯ  
САХАРНЫХ ЗАВОДОВ**

большинстве британских заводов ограничено время контакта перед повышением температуры свыше 65 °С или рН свыше 6,0. Перепланировка на заводе «Виссингтон» с включением в цепочку дополнительного слабого нагрева привела к значительному увеличению времени контакта сока при температуре ниже 65 °С, что позволило осуществлять добавку декстраназы так, как показано на рис. 4.

До начала испытания фильтрация сока 2-й сатурации не ограничивала выработку завода. Тем не менее для поддержания её на желаемом уровне в значительных объёмах требовалась химическая очистка фильтров сока 2-й сатурации (рис. 5). Пики на рисунке отражают скачки уровня расхода в баке чистящих реагентов и означают, что фильтр был химически очищен. Таким образом, количество пиков показательно для оценки хода фильтрации сока 2-й сатурации. В среднем каждый фильтр требовал очистки раз в четыре часа. Кроме того, завод

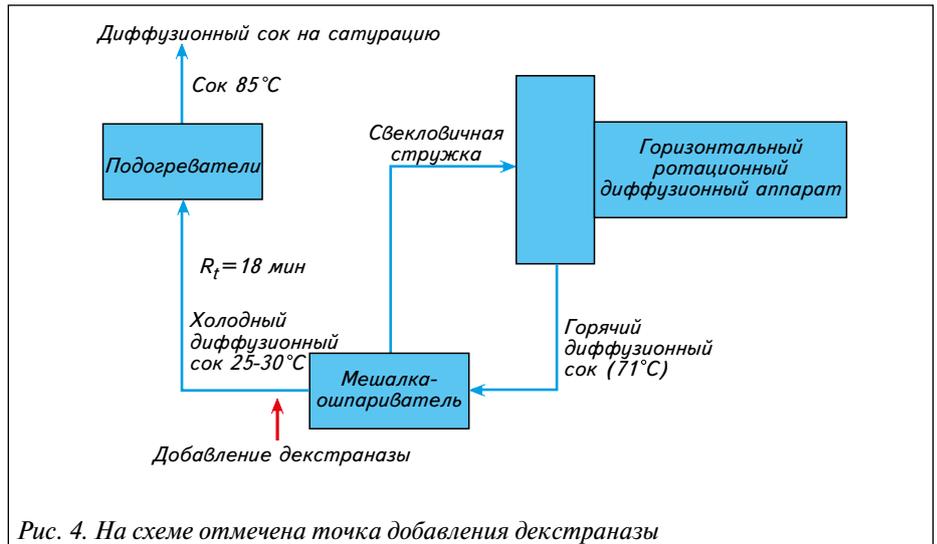


Рис. 4. На схеме отмечена точка добавления декстраназы

не мог обеспечить добавление необходимого количества карбоната натрия (кальцинированной соды) в сатуратор 2-й сатурации для буферизации сатурационного сока и контроля кальциевых солей. Для контроля рН в соке при 2-й сатурации добавлялся гидроксид натрия из-за его менее негативного влияния на размер частиц кристаллического осадка. Содержание кальциевых

солей после фильтрации сока 2-й сатурации >0,110 г СаО/100 СВ приводили к переработкам станции декальцинации.

Испытание началось с добавления 4 промилле концентрированной декстраназы А в поток сока, выходящий из предошпаривателей (подогревателей, в которых при помощи горячего диффузионного сока нагревается стружка,

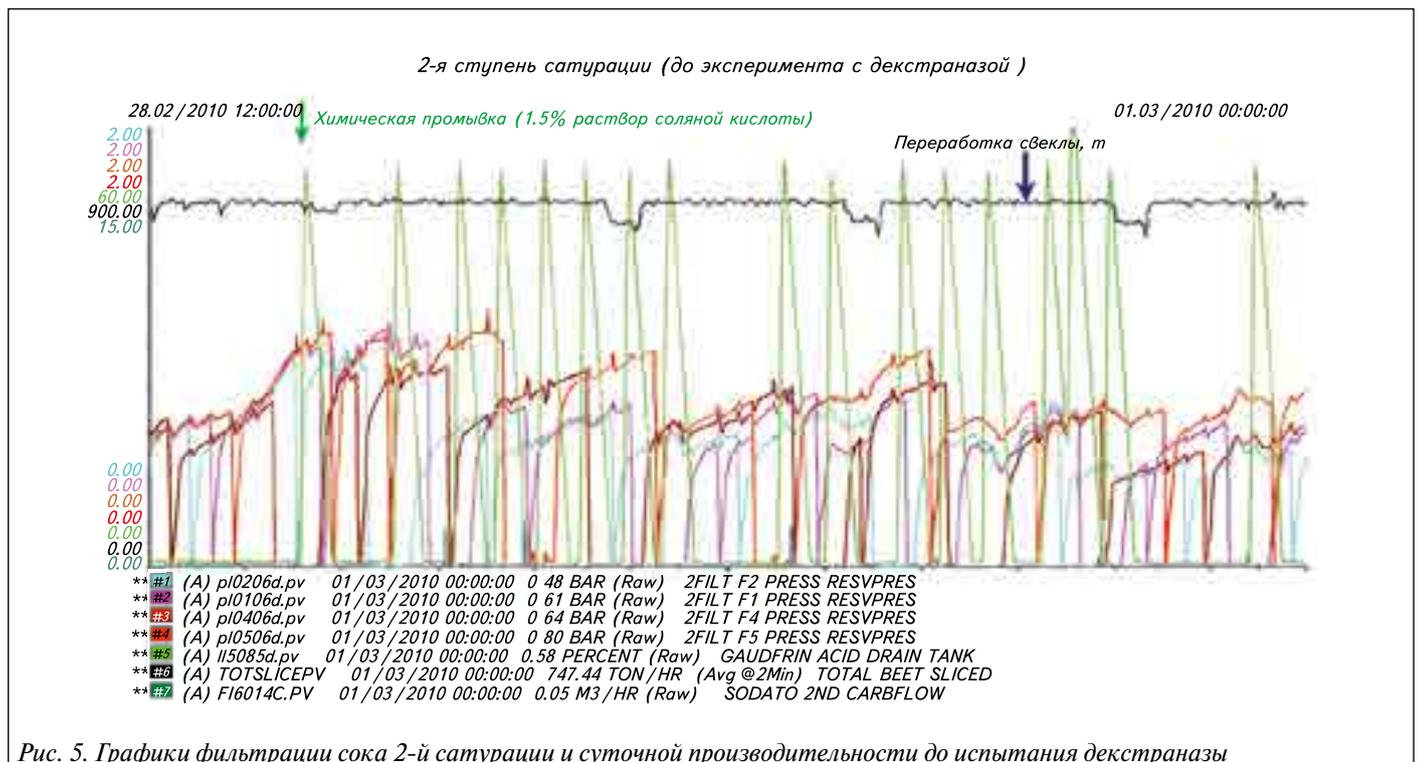


Рис. 5. Графики фильтрации сока 2-й сатурации и суточной производительности до испытания декстраназы

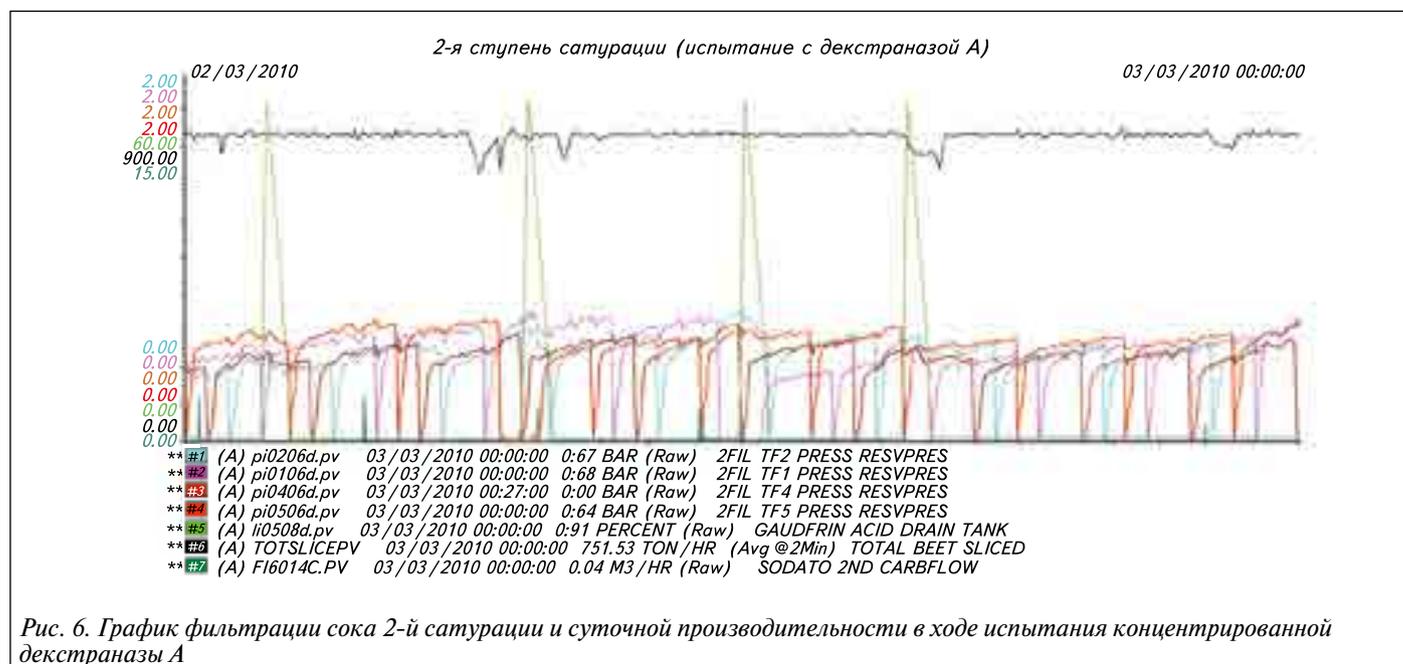
поступающая на диффузионный аппарат; таким образом, диффузионный сок охлаждается и затем снова разогревается при более слабом нагреве – рис. 4). Декстраназа А, будучи концентрированной, добавлялась в виде рабочего раствора (1:4 с водопроводной водой) согласно рекомендации Эгглстон (2006). Первые результаты были положительными: так, снизившаяся нагрузка на фильтры сока 2-й сатурации привела к удлинению промежутков между химической чисткой, поэтому дозировка была снижена до 3 промилле, что показано на рис. 6. Для обеспечения эффективной переработки фильтры сока 2-й сатурации требуют очистки с применением ~1,5%-ного раствора соляной кислоты. После очистки содержание фильтров вымывается и перекачивается в систему обработки стоков через опустевший резервуар для слива чистящих реагентов. В ходе испытания количество фильтров, подвергающихся химической чистке, значительно сократилось: с примерно 30 до 8 в сутки, что заметно при сравнении рис. 5 и 6. Выработка на данном этапе испытания

не была увеличена в связи с существующими пропускными лимитами диффузионных аппаратов.

Первое испытание с концентрированной декстраназой А завершилось 5 марта 2010 г., после чего снова возросла нагрузка на фильтры сока 2-й сатурации и их потребность в кислотном промывании. Испытание возобновилось с использованием коммерческой декстраназы В, причём изначально, приняв во внимание успех концентрированной декстраназы А, и чтобы проверить, может ли продукт быть использован в меньшей дозировке, чем та, что рекомендована производителем, была установлена дозировка 1 промилле. Поскольку декстраназа В, также как и А, была концентрированной, её также добавляли в виде рабочего раствора (1:4 с водопроводной водой). Однако условия фильтрации не улучшились при дозировке 1 промилле, и образовались длительные периоды, в которые проходная способность была снижена. Кроме того, во время этой начальной стадии заводской фильтр получения осадка CaCO<sub>3</sub> засорился и был выведен из

эксплуатации, соответственно подача осадка CaCO<sub>3</sub> в аппарат 2-й сатурации была приостановлена. Как видно из рис. 7, прекращение подачи осадка CaCO<sub>3</sub> намного ухудшило фильтрацию сока 2-й сатурации, что привело к снижению пропускной способности завода. Так, становится понятно, что проблемы фильтрации не были решены одним только добавлением декстраназы, – в итоге понадобилась комбинация из декстраназы и осадка CaCO<sub>3</sub>.

Дозировка декстраназы В была повышена до 2,1 промилле (рис. 8). Условия фильтрования при этой дозировке улучшились, что позволило выровнять пропускную способность. С улучшением условий фильтрования стало возможным увеличить добавление щёлочи в аппарат 2-й сатурации с целью контроля солей кальция (см. рис. 8). Подобные попытки не предпринимались во время первого испытания, так как концентрированная декстраназа А была доступна в ограниченном количестве. Добавление карбоната натрия было увеличено в четыре раза без негативных последствий для



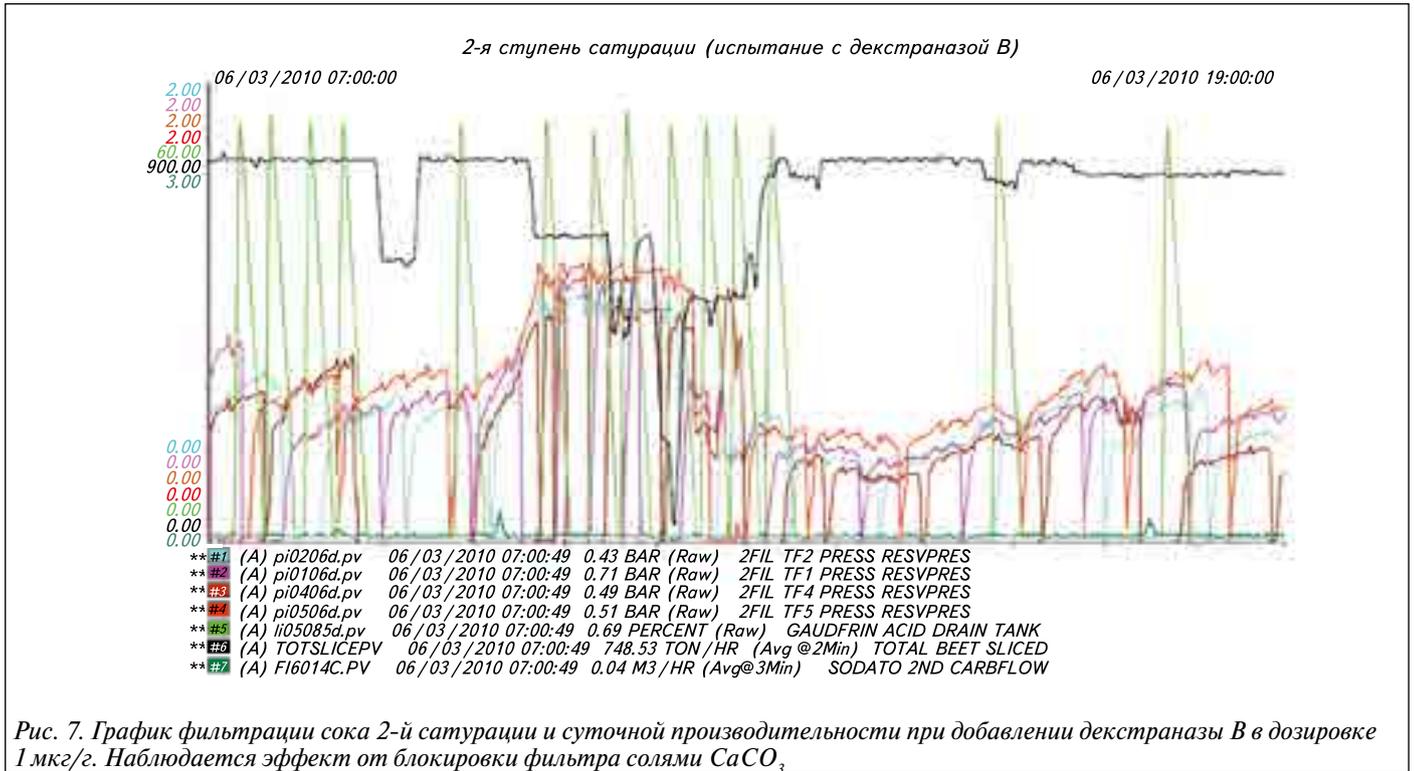


Рис. 7. График фильтрации сока 2-й сатурации и суточной производительности при добавлении декстраназы В в дозировке 1 мкг/г. Наблюдается эффект от блокировки фильтра солями CaCO<sub>3</sub>.

фильтрации сока 2-й сатурации, что позволило снизить количество отфильтрованной после 2-й сатурации извести с ~0,13 до 0,086 г СаО/100 СВ. К концу второго ис-

пытания декстраназы добавление карбоната натрия было существенно снижено из-за его неблагоприятного влияния на фильтрацию сока 2-й сатурации. Предпо-

ложили, что это происходит из-за быстрого образования из карбоната кальция очень маленьких кристаллов в результате добавления натрия. Уменьшение добавленной

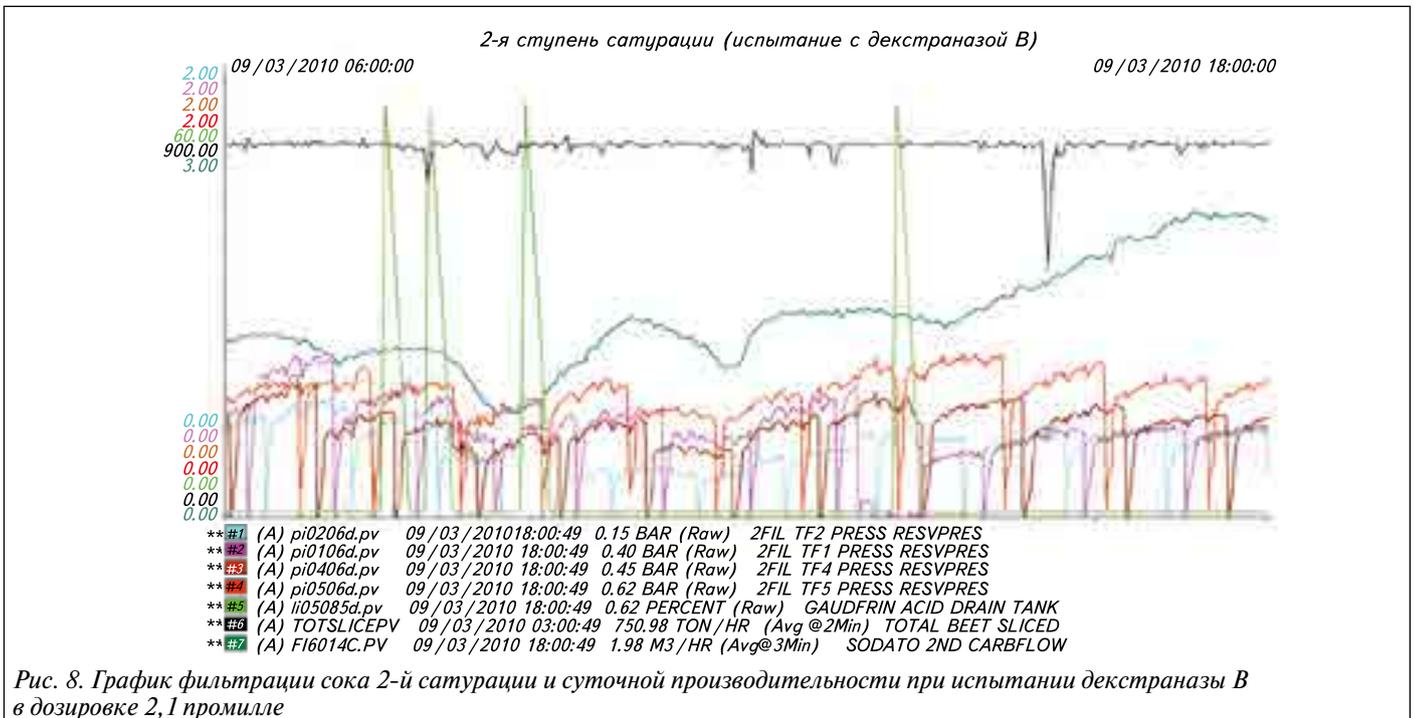


Рис. 8. График фильтрации сока 2-й сатурации и суточной производительности при испытании декстраназы В в дозировке 2,1 промилле

**Таблица 2.** Распределение средних модальных размеров частиц и количество мелкой фракции (<3 мкм) в распределении размеров частиц 2-й сатурации

	Средние модальные размеры частиц /мкм	%<3 мкм
Без осадка CaCO <sub>3</sub> и декстраназы	27,8	7,3
Только с осадком CaCO <sub>3</sub>	24,3	1,9
Только с декстраназой	21,4	5,4
С декстраназой и осадком CaCO <sub>3</sub>	31,8	0,0

щёлочи привело к увеличению концентрации кальциевых солей до ~0,180 г СаО/100СВ. На рис. 8 показано влияние на фильтрацию сока 2-й сатурации и пропускную способность завода к концу испытания. Имел место четырёхкратный рост при химической очистке фильтров сока 2-й сатурации, повлёкший значительное снижение пропускной способности завода (верхняя чёрная линия на рис. 8).

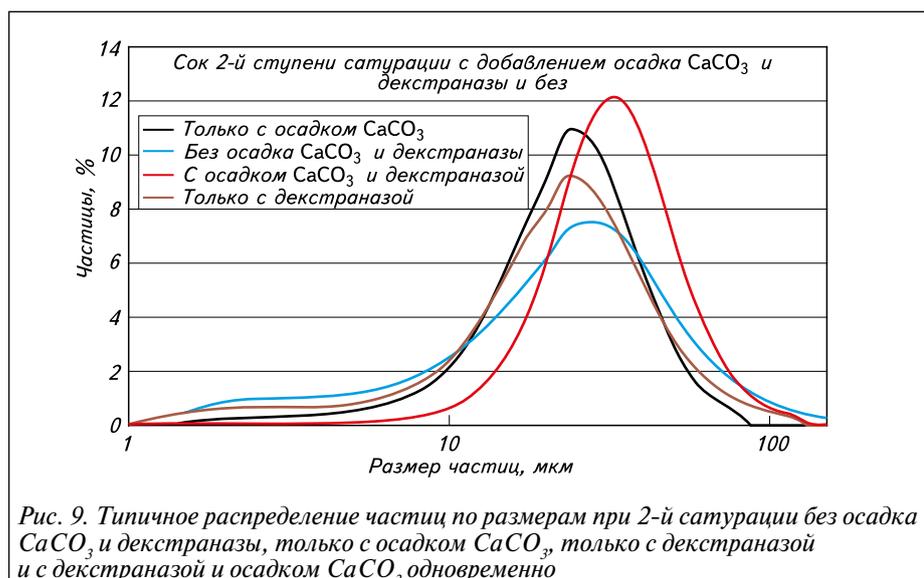
**Воздействие декстраназы на размер кристаллов при фильтрации сока 2-й сатурации.** В ходе кампании 2009/10 г. с целью облегчения процесса фильтрования 2-й сатурации на всех заводах British Sugar были разработаны и успешно внедрены непрерывные отстойники осадка CaCO<sub>3</sub>, который добавляют в аппарат 2-й сатурации с целью катализировать агломерацию мелких кристаллов карбоната кальция, сформированных в аппарате

сатурации. В результате количество очень мелких кристаллов в соке 2-й сатурации уменьшается, что улучшает фильтрационные свойства сока (Burroughs and Wones. 2003). В процессе обработки сока с содержанием декстрана агломерация карбоната кальция ухудшается, и в результате содержание в соке мелких частиц (размером менее 3 мкм) превышает норму (рис. 9). Это явление наблюдалось в британском отделении British Sugar и других местах в течение кампании 2009/10 (De Bruijn. 2000; Nurmi. 2008. Struijs и др. 2009). Измерения, проведённые в ходе испытаний, показали, что добавление декстраназы при наличии осадка CaCO<sub>3</sub> ведёт к дальнейшему уменьшению концентрации мелких частиц в соке 2-й сатурации, как показано на рис. 9 и в табл. 2. Средний размер частиц с добавлением декстраназы

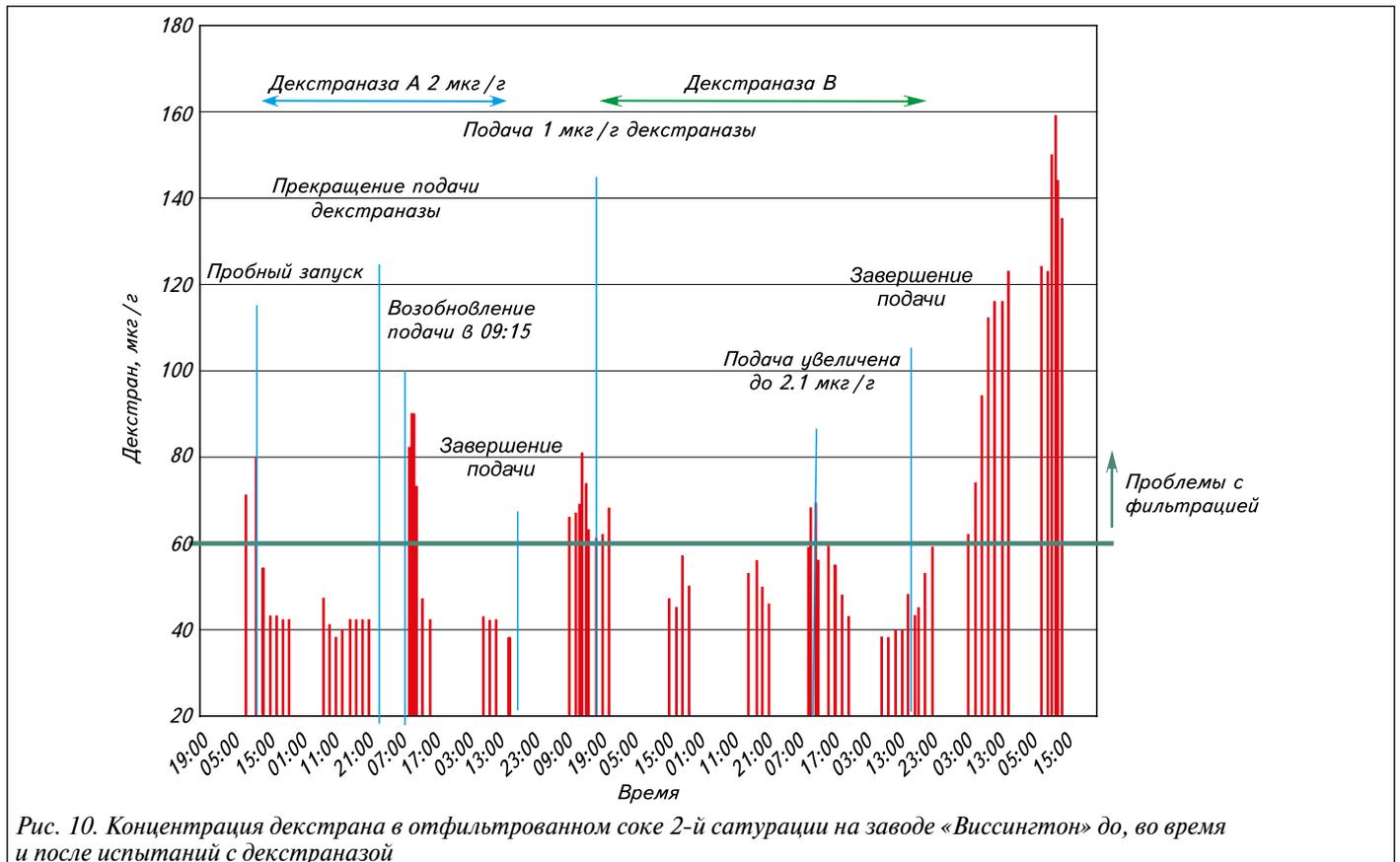
увеличился на ~17%, а количество мелких частиц снизилось в 5,5 раз. Улучшение способности к фильтрованию, наблюдаемое при добавлении декстраназы, привело к улучшению оперативной работы предприятия: благодаря этому стабилизировались пропускная способность продуктового отделения и потребность в паре, снизился объём диффузионного сока, рециркулируемого после очистки фильтров.

**Уровень декстрана в потоке диффузионного сока.** Остаточные количества декстрана в соке 2-й сатурации (от ~60 промилле и выше) спровоцировали затруднение фильтрования (информация от Nordic Sugar). Как видно из рис. 10, остаточные количества декстрана до испытания декстраназы, во время которых возникли эти затруднения, превышали 70 промилле. С добавлением концентрированной декстраназы А уровень декстрана стабильно снижался до менее 45 промилле (этого уровня удалось достичь при дозировке 2 промилле). Для сравнения, декстраназы В для поддержания уровня декстрана ниже 45 промилле требовалось больше 2 промилле.

**Последствия применения декстраназы на уровень содержания кальциевых солей.** При переработке порченой свёклы концентрация кальциевых солей, как правило, заметно повышается. На заводе «Виссингтон» их количество увеличилось более чем в три раза по сравнению с обычным при 2-й сатурации, что заметно сказалось на установке декальцинации: ей не удавалось смягчить диффузионный сок настолько, чтобы получилось достаточно материала для замены ионов Са<sub>2</sub> на ионы Na. Добавка в сок декстраназы позволила увеличить количество карбоната натрия, способствующего уменьшению кальциевых солей; хотя измерение известковых



**Рис. 9.** Типичное распределение частиц по размерам при 2-й сатурации без осадка CaCO<sub>3</sub> и декстраназы, только с осадком CaCO<sub>3</sub>, только с декстраназой и с декстраназой и осадком CaCO<sub>3</sub> одновременно



солей показало снижение на 34%, их количество всё ещё превышало норму. Поскольку фильтрование не создавало препятствий во время добавления больших объёмов щёлочи, можно было бы предположить, что её количество можно ещё увеличить с целью уменьшить количество кальциевых солей, поступающих на установку декальцинации, и улучшить выработку суспензии. Из-за краткосрочности испытаний не было возможности, постепенно увеличивая количество добавленного карбоната натрия, определить его максимальную дозировку.

Высокое содержание известковых солей в соке, идущем на установку со смолами, повлечёт снижение пропускной способности завода за счёт воздействия на фильтры. Кроме того, высокое содержание кальциевых солей снизит эффективность работы

продуктового цеха и приведёт к повышенному содержанию сахара в мелассе (потерям), а это, в свою очередь, отразится на работе завода в целом. Хотя период испытания декстраназы был слишком коротким, чтобы сказался положительный эффект на установку со смолами, можно предположить, что использование декстраназы способствует контролю кальциевых солей и минимизации ущерба при переработке. Скорее всего, для эффективного устранения кальциевых солей использование декстраназы должно дополнять другие производственные стратегии.

**Анализ затрат.** Целью оценки эксплуатационных расходов во время испытаний было определить реальную стоимость использования декстраназы, рассчитать экономию финансовых средств и выявить другие преимущества для переработки. Декстраназа В была

закуплена по более высокой цене относительно активности декстраназы на единицу продукции, чем декстраназа А. Из приведённых выше результатов испытания очевидно, что концентрированная декстраназа А показала гораздо более высокую рентабельность. Чтобы узнать, сократится ли количество известки на практике, потребуется более длительный период испытаний. Анализ пропускной способности завода показал, что использование декстраназы позволило получать свековичную стружку с плановой суточной производительностью, но по окончании испытаний это изменилось.

В табл. 3 дана оценка распределения расходов на основе полученных в ходе испытаний данных о декстраназе А при дозировке 3 мкг/г.

В дополнение к финансовым выгодам, перечисленным в табл. 3,

Таблица 3. Распределение расходов во время испытаний декстраназы на примере концентрированной декстраназы А (52000 ЕД/мл). Примечание: показаны цены при курсе 1US\$=0,63 фунта стерлингов 28 января 2011 г.

	% уменьшения	Экономия, \$/день
Стоимость концентрированной декстраназы А	—	-2,741
Стоимость химической очистки	73	—
Фильтры	—	—
СаО для обработки*	11	—
Антрацит	9	—
Расходы на переработку	84	—
Экономия будущих периодов	—	3,180

\*Известь, необходимая для фильтрации

в ходе испытаний обнаружили и другие, в том числе: уменьшение количества воды, поступающей на очистные сооружения, при расходе 418 м<sup>3</sup> кислоты в день. Количество промываний кислотой за одну кампанию ощутимо влияет как на объём воды, нуждающейся в очистке и утилизации, так и на затраты на добавление щёлочи в трубы очистных сооружений для поддержания нейтральной рН. Финансовая выгода уменьшения сброса воды выражалась в US \$ 398 в день.

### ОСНОВНЫЕ ЗАКЛЮЧЕНИЯ

Активность коммерческих декстраназ и их удельная активность в долларовом эквиваленте сильно различаются. Коммерческие декстраназы встречаются в неконцентрированной и концентрированной формах.

Новый пробный метод ICUMSA теперь доступен для простого, унифицированного измерения активности декстраназ в заводских условиях с целью: 1) ценового сравнения активности различных коммерческих декстраназ; 2) отслеживания меняющейся активности находящейся на хранении декстраназы и 3) измерения активности доставленных партий.

Фильтрация сока 2-й сатурации была значительно улучшена добавлением декстраназы в ряде оттошений:

- частота химической очистки фильтра сока 2-й сатурации сократилась на 73%;
- снизился расход химикатов;

— уменьшился объём сточных вод, поступающих на очистные сооружения, при использовании 418 м<sup>3</sup> кислоты в день.

Добавление декстраназы заметно увеличило суточную переработку свёклы.

Декстраназу А (52,000 ед/мл) оказалось возможно добавлять в дозировке меньшей, чем та, которая рекомендована поставщиками, что значительно удешевило её использование.

Благодаря добавлению концентрированной декстраназы А (52,000 ед/мл) в виде рабочего раствора при дозировке 3 промилле на вес сока достигнута экономия \$ 3,180 в день.

### Список литературы

1. *Burroughs, P., Wones, S.* 2003. The effect of frost damaged beet and other factors on Dorr 2<sup>nd</sup> carbonatation juice particle size distribution. Proc. CITS, 237-246.
2. *Davidson, P.S.* 2001. Effect of sucrose/raffinose mass ratios on the stability of co-lyophilized protein during storage above the Tg. Pharm. Res. 18(4):474-479.
3. *De Bruijn, J.M.* 2000. Processing of frost damaged beets at CSM and the use of dextranase. Zuckerindustrie, 125(11):892-902.
4. *Eggleston, G.* 2004. Easy and uniform measurement of the activity of dextranase at the sugarcane factory or refinery. Sugar J. 67:32-33.
5. *Eggleston, G., Monge, A.* 2004. Optimization of factory applications of dextranases in the U.S. Proc. Sugar Proc. Res. Conf. p. 371-394.
6. *Eggleston, G., Monge, A.* 2005. Optimization of sugarcane factory application of commercial dextranases. Process Biochem., 40:1881-1894.
7. *Eggleston, G., Monge, A., Montes, B., Stewart, D.* 2006. Factory trials to optimize the industrial application of dextranase in raw sugar manufacture: Part I. Intern. Sugar J. 108(1293): 528-537.
8. *Eggleston, G., Monge, A., Montes, B., Stewart, D.* 2007a. Factory trials to optimize the industrial application of dextranase in raw sugar manufacture: Part II. Intern. Sugar J., 109(1308): 757-764.
9. *Eggleston, G., Monge, A., Montes, B., Stewart, D.* 2007b. Overcoming practical problems on enzyme applications in industrial processes. Dextranases in the sugar industry. In Industrial Application of Enzymes on Carbohydrate Based Materials. Eds.: Eggleston G and Vercellotti J R., ACS Symposium Series 972, Oxford Univ. Press, Chapter 6, 73-87.
10. *Huet, JM.* 2011. General Subject 8. Beet Sugar Processing. Proc. 2010 Session of ICUMSA, USA, Bartens, Germany, 77-102.
11. *Khalikova, E., Susi, P., Korpela, T.* 2005. Microbial dextran hydrolyzing enzymes: Fundamentals and applications. Microbiol. Mol. Biol. Rev. 69(2): 306-324.
12. *Nurmi, H.* 2008. Experiences in using precipitated calcium carbonate at Danisco sugar. Sugar Industry, 133(8):508-511.
13. *Struijs, J., Jaspers, M., van Dijk, M.* 2009. Methods used in The Netherlands to limit frost damage and to process frost deteriorated beets. Proc. ESST, 33-38.