

І. ПЕТИК, О. МАЗАЄВА, З. ФЕДЯКІНА, Д. СЕМЕНОВА, Н. СИДОРОВА

Український науково дослідний інститут олій та жирів Української академії аграрних наук, м. Харків, Україна

К ВОПРОСУ ЭКСТРАГИРУЕМОСТИ СОПУТСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЭТАНОЛЬНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Подана стаття має за ціль, по-перше, показати сутність екстрагуємості супутніх речовин в процесі етанольної екстракції, зокрема, вилучення фенольних сполук з соняшникового шроту з використанням етилового спирту в якості розчиннику; по-друге, стаття містить висновки щодо робіт з визначання жирнокислотного складу «вичерпної» та «залишкової» масличності соняшникового шроту та отриманого з нього білку та інших робіт.

Presented article has the purpose, first, to show essence extraction of accompanying substances in process extraction of ethanol, in particular, extraction of phenolic connections from sunflower solvent cake with use of ethyl spirit as solvent; secondly, article contains conclusions on works about definition of fatty-acid composition structure "settling" and "residual oiliness sunflower solvent cake and the fiber received from it and to other works.

В последние годы усилия специалистов и ученых направлены на разработку технологии производства растительных масел с использованием в качестве растворителя этилового спирта, который Украина может вырабатывать в достаточном количестве.

Имеющаяся на сегодняшний день информация позволяет выявить ряд преимуществ этанола как растворителя по сравнению с углеводородными растворителями. Прежде всего, улучшается качество экстракционного масла. По таким показателям как кислотное число, содержание фосфолипидов, неомыляемых и воскоподобных веществ, цветности масло спиртовой экстракции выгодно отличается от масла, полученного с использованием углеводородных растворителей. Еще одной важнейшей стороной процесса спиртовой экстракции является качество шрота. Шрот, как перспективный источник растительного белка кормового и пищевого назначения, в условиях постоянно растущего его дефицита имеет первостепенное значение для отрасли. Шрот спиртовой экстракции имеет более светлую окраску и высокую биологическую ценность белков.

По литературным источникам это объясняется тем, что вещества с низкой молекулярной массой, такие, как полифенолоксиолы, моносахариды, минеральные кислоты и др. в процессе экстракции частично переходят в спиртовой раствор.

Получение светлых белковых продуктов из шротов подсолнечника затруднено из-за присутствия в нем биологически активных полифенольных соединений, частиц лузги, меланоидиновых и других окрашенных, или принимающих окраску при тепловом воздействии соединений.

Проведенные ранее в УкрНИИМЖ УААН исследования показали, что фенольные соединения могут быть извлечены из подсолнечного шрота путем продолжительной обработки исходного сырья (ядра, шрота) 70 % раствором этанола и 50 % раствором изопропанола. При этом содержание фенольных кислот (в составе

которой 90 % хлорогеновой кислоты) в белковых продуктах, извлеченных из такого сырья, снизилась от 0,8-1,0 до 0,05-0,055. Полученные данные согласуются с результатами исследований Л.Д. Корганашвили, Г. Содини, М. Канелла и др. Для получения светлых подсолнечных белковых продуктов возможно использование комбинированных растворителей, например, азеотропных смесей (гексан-этанол). При этом полученные результаты соответствуют строго определенным интервалам температур, концентраций, гидромодулей [1,2,3].

В состав неомыляемой фракции подсолнечного масла входят соединения, очень разнообразные по своему химическому строению: фитостеролы, токоферолы, каротиноиды, углеводы, воска и ряд веществ, определяющих ароматические и вкусовые качества масла. Содержание неомыляемых в зрелых семенах 0,8-1,5 %.

Липиды семенной оболочки и околоплодника содержат большое количество неомыляемых веществ, соответственно 7,6-9,9 и 22,5-24,5 %. В состав неомыляемой фракции липидов околоплодника входят следующие вещества: парафиновые углеводороды, воска, алифатические спирты, стерины и каротиноиды. Содержание восков составляет примерно 40-45 % к сумме неомыляемых веществ, что к весу лузги составляет в среднем 0,45 % [3].

В процессе извлечения масла семена подсолнечника подвергаются действию тепла, влаги, кислорода воздуха, а также механическому воздействию (давление, силы трения и т.д.), в результате чего происходит ряд химических реакций, приводящих к образованию новых веществ, например:

1) взаимодействие аминокислот, белковых веществ и фосфатидов с сахарами с образованием меланоидиновых соединений различных типов;

2) взаимодействие белковых веществ с глицеридами, свободными жирными кислотами и неомыляемыми веществами с образованием непрочных адсорбционных соединений липопротеиновых комплексов;

3) внутримолекулярные изменения белковых веществ, приводящие к накоплению продуктов денатурации и расщепления денатурированных молекул до водорастворимых веществ;

4) расщепление инвертирующих сахаров до редуцирующих и разложение последних до оксиметилфурфурола, фурфурола и других веществ.

В производстве все эти процессы оказывают то или иное влияние на качество растительных масел и шротов.

Реакция взаимодействия сахаров с белковыми веществами и аминокислотами оказывает большое влияние на качество и выход продуктов, получаемых при нагревании. В результате этой реакции у продуктов может появиться специфический запах и вкус. Продукты темнеют, происходит взаимное уничтожение сахаров и некоторых незаменимых аминокислот, часть сухих веществ переходит в H_2O и CO_2 , снижается растворимость белков в щелочах.

Ряд авторов отмечают, что потери сухих веществ семенами при их влаготепловой обработке тем больше, чем выше в них содержание протеина. Снижение реальных выходов жмыхов и шротов при этом может достигать 2,5 % к весу перерабатываемых семян [5,6].

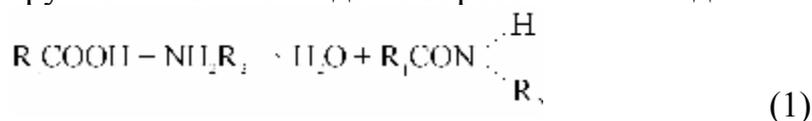
Таким образом, сахароаминная реакция, проходящая при интенсивном нагревании в ходе переработки масличных семян, не только отрицательно влияет на качество жмыхов и шротов, но и приводит к снижению выхода белковых концентратов. Эту реакцию, очевидно, следует принимать во внимание при изыскании оптимальных способов и режимов переработки масличных семян.

Считается, что существует три типа взаимодействия белков, содержащихся в подсолнечнике, с липидами в условиях ведения процесса с применением интенсивных влаготепловых воздействий на материал (5-6). По прочности удержания белками эти взаимодействия условно делят на три группы: 1) «сорбционные»; 2) «связанные» ковалентными связями; 3) «прочно связанные» ковалентными связями в липопротеиновые соединения, разрушаемые лишь водной или спиртовой щелочью.

При сорбционном взаимодействии белковых веществ с липидами получают непрочные соединения, которые распадаются при длительной экстракции липидов из хорошо измельченных семян, жмыхов и шротов гидрофобными растворителями. Этот тип взаимодействия, по-видимому, обуславливает селективное извлечение липидов при переработке семян прессовым и экстракционным способами, т.к. энергия сорбционного взаимодействия отдельных групп липидов с белковыми веществами неодинакова.

Более сильно, чем глицериды, удерживаются белковыми веществами такие полярные вещества, как свободные жирные кислоты, неомыляемые вещества, фосфатиды и глицериды, содержащие окисленные остатки жирных кислот. Поэтому при извлечении масла не только прессованием, но и экстракцией гидрофобными растворителями, например, бензином они извлекаются с меньшей скоростью, чем глицериды. С увеличением глубины извлечения масла относительное содержание глицеридов в нем уменьшается, а содержание свободных жирных кислот, неомыляемых веществ, фосфатидов и продуктов окисления жира закономерно возрастает.

Сродство свободных жирных кислот к белковым веществам может обуславливаться алифатическим радикалом $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, этиленовой группой -CH=CH- и карбоксильной группой -COOH . Последняя, по уравнению (1), может взаимодействовать при соответствующих температурах с боковыми и концевыми аминоклассами полипептидов с образованием соединений типа алкиламидов:



Сродство глицеридов к белковым веществам может обуславливаться радикалами жирных кислот $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$, группами -CH=CH- , группировкой -COOR .

Направленный синтез липопротеиновых соединений представляет существенный интерес с точки зрения возможности получения ряда новых пищевых продуктов. Поэтому исследование взаимодействия липидов с белковыми веществами в различных условиях имеет помимо научного и большое практическое значение.

Взаимодействие белковых веществ с глицеридами, свободными жирными кислотами и другими сопутствующими жирам веществами [4,5] может осуществляться посредством слабых водородных связей, дисперсионного эффекта, за счет проникновения молекул липидов между пептидными цепями, образования липидами центров мисцелл, обволакиваемых белками, и других процессов.

Выяснение возможности и условий взаимодействия липидов с белковыми веществами в процессе маслосебявания имеет важное практическое значение, так как такое взаимодействие может в значительной степени оказывать влияние на величину потерь масла в производстве.

Существует ряд методов извлечения связанных с белками глицеридов и свободных жирных кислот. Наиболее удовлетворительные результаты получают при обработке обезжиренных остатков горячим спиртом, который, как известно, легко разрушает водородные связи.

Извлечение вещества условно называют «остаточной масличностью».

Вопрос о влиянии остатков масла на вкусовые достоинства пищевых подсолнечных белковых продуктов не изучен. Не ясна также роль в формировании вкусовых качеств подсолнечного белка группы липидов, определяемых под названием «остаточной масличности шрота».

В связи с вышеуказанным целесообразно изучить влияние глубины обезжиривания подсолнечных шротов, а также влияние остатка масла в шротах, «остаточной масличности» на формирование вкусовых качеств пищевого белка, в частности, на наличие в белке привкуса подсолнечного масла.

С этой целью в УкрНИИМЖ была проведена работа по определению жирнокислотного состава «исчерпывающей» и «остаточной» масличности подсолнечного шрота и полученного из него белка. Исходный шрот экстрагировали эфиром; затем этот шрот обработали горячим этанолом и снова экстрагировали для определения «остаточной» масличности. Белок, полученный из исходного шрота, в заводских условиях также был проэкстрагирован для определения «исчерпывающей» и «остаточной» масличности.

В таблице 1 показан жирнокислотный состав, определенный на хроматографе.

Как видно из таблицы, в составе «остаточных» масел и шрота, а также белка присутствуют те же кислоты, что и в маслах «исчерпывающей» экстракции, содержание маргариновой кислоты C_{16} по сравнению с маслом «исчерпывающей» экстракции больше на 70%, а содержание линолевой кислоты – на 2%, т.е., очевидно, что в составе липидов белка присутствует еще достаточное количество ненасыщенных кислот. Липиды, состоящие преимущественно из ненасыщенных жирных кислот, являются предшественниками ряда алифатических карбонильных соединений с характерным запахом. Эти липиды часто ассоциируются с белками, в первую очередь за счет гидрофобных связей [7].

Это очевидно, и придает готовому продукту – запах и вкус подсолнечного масла.

Кроме вышеперечисленных компонентов, в семенах подсолнечника содержатся углеводы. По данным А.М. Голдовского и Н.И. Боженко в семенах преобладают

Таблица 1 - Жирнокислотный состав масла

№№ пп	Сод.	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{16}^{1-}	C_{18}	C_{18}^{1-}	C_{18}^{2-}	C_{20}	C_{20}^{1-}
1		0.1	сл.	9.0	0.6	4.8	24.0	59.4	1.1	1.0
2		0.2	сл.	15.0	0.6	5.5	15.1	61.7	1.1	0.7
3		0.2	сл.	9.1	0.4	4.9	24.6	59.0	1.0	0.7
4		0.2	сл.	13.1	0.4	5.7	19.3	60.3	0.6	0.7

1 – масло исчерпывающей экстракции шрота; 2 – масло остаточной экстракции шрота; 3 – масло исчерпывающей экстракции белка; 4 – масло остаточной экстракции белка.

подвижные углеводы – 4,9 – 5% (58% от суммы всех углеводов), в основном это сахара – 3,8-4,0% к весу сухого ядра.

Малоподвижные углеводы – гемицеллюлоза и пектиновые вещества – составляют 18% к сумме углеводов и неподвижные – 23,8-24,0%.

Качественный состав подвижных углеводов (сахаров) в семенах высоко- и низкомасличных сортов подсолнечника изучен П.С. Поповым [8]. По его данным в состав семян (ядро) входит моносахара (глюкоза и фруктоза), дисахарид (сахароза) и

трисахарид (рафиноза), причем преобладает сахароза (62-76%) к сумме подвижных углеводов.

Качественный состав растворимых сахаров в околоплоднике (лузге) тот же, что и в семенах, но количественно преобладают моносахариды.

Содержание пентозанов в лузге по данным С.В. Рушковского находится в пределах 28,4-31,1%. Общее содержание полисахаридов в подсолнечной лузге превышает 70% сухого вещества (до 30% пентозанов и свыше 40% целлюлозы) [4].

Присутствие углеводов при извлечении белков очень существенно. Моносахариды по своему строению являются альдегидами или кетонами многоатомных спиртов, т.е. оксиоксосоединениями. Наличие в этих соединениях карбонильной и спиртовой групп должно обуславливать все реакции, характерные для этих групп.

Поэтому моносахариды обладают свойствами спиртов, образуют алкоголяты, простые и сложные эфиры, а также обладают альдегидными, кетонными свойствами, вступая в реакции, характерные для этих групп.

Указанные процессы имеют место при переработке масличных семян с применением интенсивных влаготепловых воздействий.

Моносахариды весьма чувствительны к действию щелочей. При действии разбавленных щелочей на глюкозу даже при комнатной температуре она частично превращается в маннозу и кетозу (фруктозу). Фруктоза при этих условиях превращается в глюкозу и маннозу.

Маннозы (пентозы и гексозы) содержатся в масличных семенах, жмыхах в свободном и связанном с фосфатидами состоянии или в виде глюкозидов, которые представляют собой сложные вещества, состоящие из углеводной части и неуглеводной, называемой аглюконом. Углеводной частью глюкозидов могут быть моносахариды, дисахариды и олигосахариды. Состав аглюконовой части очень разнообразен. Значительная часть глюкозидов и продуктов их распада остается в жмыхах и шротах. При интенсивной влаготепловой обработке масличных семян и шротов иногда наблюдается увеличение содержания редуцирующих сахаров при соответствующем уменьшении сложных.

Такой распад может происходить одновременно с сахароаминной реакцией.

В УкрНИИМЖ была проведена работа по определению содержания подвижных углеводов в технологической цепочке шрот→белок, полученный из исходного шрота, а также динамику изменения содержания углеводов в шроте, предварительной отмывкой водой и этанолом.

В шроте, промытом разбавленным этанолом, при гидромодуле 1:30, содержание подвижных углеводов уменьшается в 3 раза.

Продукт, полученный из шрота, предварительно промытого этанолом (1:10), содержит в 2 раза меньше подвижных углеводов.

В процессе извлечения белковых веществ из семян подсолнечника возникают большие проблемы, обусловленные наличием фенольных соединений.

В семенах подсолнечника фенольные соединения представлены в основном хлорогеновой и кофейной кислотами, причем хлорогеновая кислота количественно преобладает. Обычно хлорогеновая кислота встречается не в свободном виде, а в виде сложного эфира кофейной и хинной кислот. В экстрактах растений обычно присутствует ряд изомеров хлорогеновой кислоты: изохлорогеновая, неохлорогеновая и псевдохлорогеновая кислоты.

Хлорогеновая и кофейная кислоты играют важную роль в отношении поражения возбудителями и болезнями растений. А.И. Опарин в своих работах показал, что хлорогеновая кислота является дыхательным пигментом и способствует окислению промежуточных веществ.

Важнейшим свойством фенольных соединений является их способность к окислению (ферментативному и не ферментативному).

Ферментативное окисление фенольных соединений осуществляется для растительных тканей полифенолоксидазной и пероксидазной системами.

Это свойство позволяет применять фенольные соединения в качестве антиоксидантов и стабилизаторов жиров и масел. Окисляется хлорогеновая кислота до ортохинонов, которые легко образуют полимерные соединения, окрашенные в коричневый цвет. Состав этих соединений еще достаточно не изучен.

Ферментативное окисление хлорогеновой кислоты имеет большое значение для обмена веществ в растениях.

Известен положительный терапевтический эффект хлорогеновой и кофейной кислот. Оба соединения обладают выраженным желчегонным действием и по силе действия близки к пенициллинам.

Фенольные соединения могут окисляться разнообразными окислителями, атмосферным кислородом.

Окисление атмосферным кислородом резко ускоряется в щелочной среде, а также при интенсивном освещении. Продукты окисления фенольных кислот имеют темную окраску, поэтому, извлекаясь вместе с белковыми продуктами, ухудшают их товарный вид.

Фенольные соединения легко вступают в реакцию с белками, связываясь посредством водородных мостиков.

Большинство фенольных соединений растворимо в воде, спиртах, ацетоне, уксусно-этиловом эфире; хуже в диэтиловом эфире.

Установлено, что фенольные соединения могут быть извлечены путем продолжительной обработки ядра или шрота горячим 50-70% этиловым или изопропиловым спиртом. Они могут быть отделены от белка методом диффузии при обработке ядра 0,001 N раствором соляной кислоты при определенной температуре.

В таблице 2 приведены полученные в УкрНИИМЖ данные по содержанию хлорогеновой кислоты, полученной из предварительно обработанного шрота.

Таблица 2 – Содержание красящих веществ в образцах белка, полученных различными способами

№№ ПП	Наименование образца	Содержание хлорогено-вой кислоты, в %, на абс. сухое вещество
1	Белок из обычного шрота	0.822
2	Белок из шрота, промытого этанолом	0.056
3	Белок из шрота, промытого слабой кислотой	0.386

В представленном сообщении кратко изложены данные, касающиеся содержания сопутствующих веществ в семенах подсолнечника, способы их выделения в процессе экстракции масла, различные взаимодействия с липидами и белками, а также их влияние на ход технологических процессов маслодобывания. Эти данные взяты из литературных источников и результатов исследований, проведенных в институте [9-

11], и относятся к процессу экстракции масла из семян подсолнечника углеводородным растворителем. Они имеют большое значение в процессе исследования экстракции масла из семян подсолнечника с использованием этанола. Процесс спиртовой экстракции подсолнечного масла не изучен. Однако, как показали проведенные в институте исследования, вещества, сопутствующие маслу, такие как подвижные углеводы, фенольные кислоты и др., при определенных условиях растворяются в спирте. Не однозначно влияние спиртового растворителя на качество шрота. С одной стороны происходит удаление нежелательных веществ из шрота, как источника пищевого и кормового белка, а с другой – частичная денатурация белковых веществ.

Полученные в результате проведенной работы данные о свойствах исследуемых веществ и типах взаимодействия их с липидами и белковыми веществами необходимо учитывать при изыскании оптимальных способов и режимов переработки семян подсолнечника с использованием в качестве экстрагента – этанола, что и является вторым этапом данной работы.

Список литературы: 1. М. Канелла, Г. Содини. Биохимические исследования семян основных сортов подсолнечника, возделываемых в Италии. Материалы VII Международной конференции по подсолнечнику. Краснодар, 1976г. 2. Карганашвилли Л.Д., Белобородов В.В. Способ получения пищевых изолированных белков для предприятий общественного питания. Труды Ленинградского института советской торговли. 1976, № 62, с 10-16. 3. Sodini G., Canella M. Chlorogenic Acid and oligosaccharides extraction from sunflower meal with a non-denatung solvent. VII «International sunflower conference», June 27 – Juli 3, Krasnodar, 1976 p. 168. 4. Масличные и эфиромасличные культуры (Под редакцией Пустовойта). 5. Ржехин В.П. К изучению взаимодействия липидов с белковыми веществами. «Прикладная биохимия и микробиология». 1965 г, том I, № 6, с 658. 6. Ржехин В.П. Влияние химических процессов при переработке масличных семян на качество и выход продукции. Научно-техн. сборник «Пищевая промышленность», М., 1961, № 1, с 19 – 27. 7. Химия и обеспечение человечества пищей / Под редакцией Шимолта, М., Мир, 1986. 8. Попов П.С. Биохимия и физиология масличных растений. М. 1976. 9. Горшкова Л.М., Рубина Л.В., и др. Фенольные соединения изолятов подсолнечника. «Прикладная биохимия и микробиология», 1974, т. X., выпуск 6. 10. Раковский П.П., Дементий В.А., Горшкова Л.М. Экстракция белков и сопутствующих веществ из подсолнечного шрота. Масложировая промышленность, № 12, 1983. 11. Горшкова Л.М., Рубина Л.В. Получение белковых веществ из семян подсолнечника. Масложировая промышленность, № 12, 1977.

Поступила в редколлегию 03.11.08

УДК 547.96

В.В. КАРАБУТОВ, Л.М. ГОРШКОВА, М.А. ЛАБЕЙКО, З.П. ФЕДЯКИНА,
Український науково дослідний інститут олій та жирів Української академії аграрних наук,
61019, пр. Дзюби, 2 а, м. Харків, Україна

ПОЛУЧЕНИЕ ПИЩЕВЫХ БЕЛКОВЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ СЕМЯН И ШРОТОВ ПОДСОЛНЕЧНИКА И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

В цій статті розглянуті технологічні питання виробництва харчових білків з насіння соняшника. Розглянуті аспекти різних способів отримання харчових білків з олійної сировини. Надані дані по амінокислотному складу та функціональним властивостям отриманих білків. Викладені дані щодо сфери застосування цих білків у харчовій промисловості.

In this article technological questions of reception of food fibers from seeds and шротов sunflower are mentioned. Aspects of various ways of reception of food fibers from olive raw materials are