

УДК 615.322:547.913(571)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ УГЛЕКИСЛОТНОЙ ЭКСТРАКЦИИ ЖМЫХА АМАРАНТА НА ВЫХОД ЭКСТРАКТА И СОДЕРЖАНИЕ В НЕМ СКВАЛЕНА

© *А.И. Саноев**, *Ш.К. Хидоятова*, *Н.И. Мукаррамов*, *Р.К. Рахманбердыева*, *М.Х. Маликова*,
Л.Г. Межлумян, *Ш.Ш. Сагдуллаев*, *С.Д. Гусакова*

*Институт химии растительных веществ им. акад. С.Ю. Юнусова АН РУз,
ул. Мирзо Улугбека, 77, Ташкент, 100170 (Узбекистан),
e-mail: sanoev.a85@mail.ru*

Изучены содержание и составы масла, углеводов и протеина жмыха амаранта универсального сорта «Харьковский-1». Установлено, что жмых содержит до 4.5% масла с 5.4% сквалена, 65.95% сырых углеводов с преобладанием (50,55%) водорастворимых полисахаридов и 27.7% белка. Изучено влияние давления 80–200 бар и времени экстракции 30–120 мин при CO₂-экстракции на выход сырого экстракта, масляной фазы экстракта и содержания в них сквалена. Найдено, что оптимальными условиями являются давление 90 бар и время экстракции 30 мин при температуре 50 °С, в этих условиях получено 6.6% сырого CO₂-экстракта с 17.8% сквалена.

Опытами сверхкритической углекислотной экстракции жмыха, пропитанного этанолом при гидромодуле сырье : соразворитель 2 : 1, установлено, что этанол не оказывает существенного влияния на содержание сквалена в масляной фазе CO₂-экстракта. В шроте после CO₂-экстракции жмыха нашли более 62.4% сырых углеводов, состоящих из 3.0% спирторастворимых сахаров, 42.2% водорастворимых полисахаридов, 7.8% пектиновых веществ, 2.4% гемицеллюлоз и 7.0% клетчатки. Содержание белка в шроте амаранта после CO₂-экстракции составило 22.6%.

Ключевые слова: жмых амаранта, сверхкритическая флюидная экстракция, масло, сквален, жирные кислоты, полисахариды, протеин.

Введение

В последние годы на мировом рынке появился новый источник сырья для ряда отраслей промышленности – растение амарант (род *Amaranthus* L., сем. Amaranthaceae), обладающее уникальным химическим составом, широким спектром биологически активных веществ, высокой пищевой и кормовой ценностью фитомассы.

Во многих странах мира амарант культивируется и интенсивно изучается как источник высоколизинового белка [1], ценных пектиновых полисахаридов [2], физиологически активного масла с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот, токоферолов специфического состава [3], терпеноидного углеводорода сквалена и фитостеролов [4].

Семена амаранта по содержанию белка со сбалансированным аминокислотным составом, биологически активного сквалена и других ценных липофильных веществ превосходят семена всех известных традиционных агрокультур [5, 6], вследствие чего являются перспективным сырьем для получения функциональных пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и биологически активных добавок для пищевых и косметических целей.

Саноев Акбар Исомиддинович – базовый докторант, младший научный сотрудник, e-mail: sanoev.a85@mail.ru

Хидоятова Шахноза Комиловна – младший научный сотрудник, e-mail: shaxnoza_karimova_80@mail.ru

Мукаррамов Нуриддин Исомиддинович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией химии алкалоидов, e-mail: sanoev.a85@mail.ru

Рахманбердыева Рано Каримовна – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией высокомолекулярных растительных веществ, e-mail: rakhmanberdieva@mail.ru

Маликова Мавджуда Хафизовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: sanoev.a85@mail.ru

Окончание на С. 316.

* Автор, с которым следует вести переписку.

В Узбекистане с 2013 г. ведутся работы по интродукции зарубежных сортов амаранта на почвах с низким бонитетом (включая засоленные почвы), а также по использованию его в качестве культуры для второго посева после уборки зерновых. Для интродукции использованы несколько зерновых и кормовых сортов амаранта вида *Amaranthus hypochondriacus* L. селекции Харьковского национального аграрного университета [7]. Эти работы были предприняты в республике для решения вопросов производства кормов, создания лекарственных препаратов и функциональных пищевых продуктов на основе фитомассы и семян этого растения.

По нашим данным, масличность семян интродуцированного сорта «Харьковский-1» составляет 6.9%, жмыха – 4.8%, содержание сквалена в прессовом масле – 5.5% [8].

Сквален, природный ациклический тритерпен с шестью двойными ненасыщенными связями, по результатам медицинских исследований признан важнейшим биологически активным компонентом в продуктах питания, выполняющим в организме человека роль регулятора обмена липидов и стероидов. Благодаря антиоксидантным свойствам он обладает высокой способностью предотвращать развитие перекисного окисления липидов, активировать клеточный и гуморальный иммунитет. На основе сквалена зарубежными учеными создан ряд медицинских препаратов.

В настоящее время сквален в промышленных масштабах получают из жира печени глубоководных акул. Семена и жмых амаранта являются возобновляемым источником сквалена при условии разработки высокоэффективного способа переработки этого сырья. Показано, что флюидная экстракция семян позволяет получить извлечение, которое содержит наибольшее количество сквалена, токоферолов и фитостеролов по сравнению с таковым, выделенным экстракцией органическими растворителями или холодным прессованием [9].

Получен CO₂-экстракт из семян амаранта сорта *Amaranthus hybridus* на опытно-промышленной установке экспериментального завода КНИИХП. Процесс извлечения масла вели при температуре 20–22 °С и давлении 5.8–6.0 МПа. Выход экстрактивных веществ в этих условиях составляет 3.5% [10]. Проведена экстракция амарантового масла жидкой двуокисью углерода на камеральной экстракционной установке периодического действия при следующих технологических параметрах: давление – 5.8 МПа, температура экстракции – 18 °С. Массовая доля экстрактивных веществ составила 5.41%, а массовая доля сквалена – 7.08% [11]. CO₂-экстракцией при температуре 50 °С и давлении 300 атм получено амарантовое масло с содержанием сквалена не менее 8% [12].

Следует отметить, что положительное фармакологическое действие имеет амарантовое масло с содержанием сквалена не менее 6%, поскольку такое масло эффективно нормализует обмен холестерина и сравнимо с действием класса медицинских препаратов статинов, но не имеет побочных явлений [13].

В литературе нет единого мнения о размере частиц помола сырья для CO₂-экстракции. P. R. Venskutonis и P. Kraujalis [14] установили, что для эффективного экстрагирования наряду с давлением и временем процесса размер частиц сырья имеет решающее значение. Однако авторы работ [15, 16] нашли, что основными факторами, влияющими на выход амарантового масла и сквалена при ЭСК CO₂, являются только давление и время экстракции.

Цель нашей работы заключается в подборе условий экстракции жмыха амаранта сверхкритической CO₂ (ЭСК CO₂) без использования и с использованием соразработчика для последующей разработки малоотходной технологии комплексной переработки семян этой культуры.

Экспериментальная часть

Получение жмыха. Из семян амаранта универсального сорта (кормовой и зерновой) «Харьковский-1» холодным прессованием на прессе марки «КОМЕТ Single Screw Vegetable Oil Expeller CA 59 G» (Германия) выделили масло с выходом 35–40% от содержания в сырье (осуществлено в Центре внедрения передовых технологий, г. Андижан, Узбекистан).

Межлумян Лариса Гайковна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, e-mail: mejlumyan@mail.ru

Сагдуллаев Шамансур Шахсаидович – доктор технических наук, профессор, директор, e-mail: sanoev.a85@mail.ru

Гусакова Светлана Дмитриевна – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией химии липидов, e-mail: s.gusakova@mail.ru

Жмых, остающийся после прессования семян амаранта, содержит остатки масла, углеводы, протеин и клетчатку. Мы определили в жмыхе содержание и состав масла, углеводов, протеина.

Выделение и анализ масла. Масло выделили из жмыха исчерпывающей экстракцией гексаном в аппарате Сокслета. Качественный состав масла

установили методом аналитической ТСХ на силикагеле марки «Сhemapol» (Чехия) с размером частиц 5/40 μ и на пластинках Silufol в системе растворителей гептан : метилэтилкетон : уксусная кислота, 47.5 : 7.5 : 0.5. Для идентификации пятен использовали литературные [17] и собственные данные [18] о хроматографической подвижности и характере проявления пятен классов растительных липидов, а также модельные образцы. Сквален идентифицировали сравнением с его стандартным образцом 97% чистоты (Sigma-Aldrich).

Содержание сквалена определяли методом ВЭЖХ (Shimadzu) марки «LC-20». Анализ проводили на колонке «Supelco» (150×4.6 mm) с неподвижной фазой C_{18} с размером частиц 5 мкм. УФ-детектирование сквалена проводили при длине волны 247 nm. Его массовую концентрацию устанавливали по сумме площадей пиков методом внешнего стандарта, в качестве которого служил стандартный образец сквалена (Sigma-Aldrich). Подвижной фазой являлась смесь растворителей метанол : ацетонитрил, 1 : 1.

Из масла известным методом [17] выделили жирные кислоты (ЖК). Метилловые эфиры получали обработкой ЖК свежеприготовленным диазометаном. Состав ЖК масла в виде метиловых эфиров установили методом ГХ на приборе Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором по методу FAMES.M, используя капиллярную колонку 30 м×0.32 мм с неподвижной фазой HP-5, газ-носитель – гелий, температуру программирования 150–270 °С.

Качественный состав масляной части CO_2 -экстракта устанавливали методом ТСХ аналогично маслу в системах растворителей: 1) гептан : метилэтилкетон : уксусная кислота (47.5 : 7.5 : 0.5); 2) гептан : бензол (9 : 1) (сквален).

Выделение и состав углеводов. Сырые углеводы и их фракции выделяли из жмыха по известной схеме [19], были выделены спирторастворимые сахара (СРС), водорастворимые полисахариды (ВРПС), пектиновые вещества (ПВ) и гемицеллюлозы (ГМЦ).

Моносахаридный состав полисахаридов установили методом полного кислотного гидролиза. Гидролиз проводили 1н H_2SO_4 при 100 °С в течение 8 ч для ВРПС, для ПВ и ГМЦ – 2н H_2SO_4 24 ч. Гидролизаты обрабатывали и анализировали, как описано в [19].

Анализ протеина. Содержание общего протеина в жмыхе определяли методом Калькара и Кьельдаля [20]. Для определения аминокислотного состава белка провели его кислотный гидролиз 5.7н соляной кислотой в вакуумных условиях при температуре 110 °С в течение 24 ч. Состав аминокислот гидролизата анализировали методом ТСХ на пластинках Silufol в системе растворителей бутанол : уксусная кислота : пиридин : вода, 15 : 3 : 10 : 12, проявителем служил 1%-ный раствор нингидрина в ацетоне. Для идентификации компонентов использовали смесь 10 стандартных незаменимых аминокислот: лизина, валина, метионина, изолейцина, лейцина, треонина, тирозина, фенилаланина, гистидина, аргинина («Химреактив», Россия). Количественное определение белковых фракций зерна амаранта проводили по методу Осборна [21].

Сверхкритическая флюидная экстракция (ЭСК CO_2). Флюидную экстракцию жмыха проводили в экстракционной системе компании Deyang Strong Tech. Ltd (КНР) (рис. 1). Жмых перед экстракцией измельчали на лабораторной мельнице. Измельченный жмых разделяли на лабораторных ситах, отбирая фракцию с размером частиц 0.2–5.0 мм.

Фракцию массой 1000 г помещали в специальный патрон с сетчатым дном с размером ячеек 0.05 мм, который загружали в экстрактор. После загрузки экстрагируемым материалом все емкости и коммуникации системы промывали диоксидом углерода при небольшом избыточном давлении, после

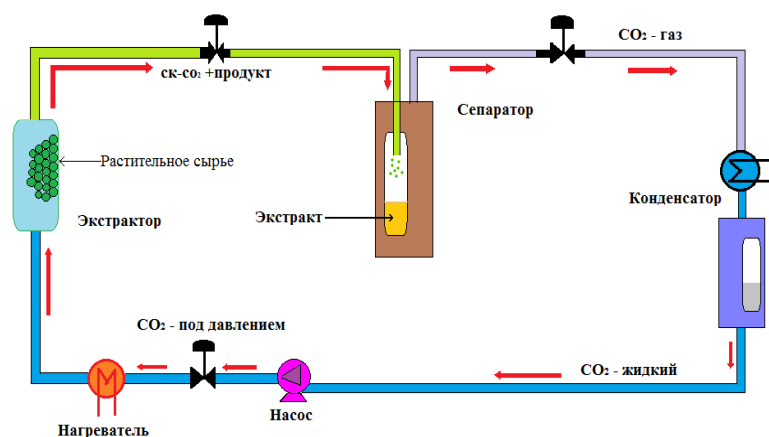


Рис. 1. Схема сверхкритической флюидной экстракционной установки

чего в экстракторе устанавливали рабочее давление и запускали систему жидкостного термостатирования. Экстракцию проводили при следующих условиях: давление 80–200 бар, температура – 50 °С, время экстрагирования – 30–120 мин.

Полученные СО₂-экстракты, представляющие собой двухфазную систему вода – масло, взвешивали для определения выхода сырого экстракта. Сырой экстракт трехкратно обрабатывали гексаном (гидромодуль 3 : 1) для извлечения масляной фазы, объединенные гексановые вытяжки фильтровали через бумажный фильтр, сушили над безводным сульфатом натрия, гексан удаляли на роторном испарителе и определяли выход масляной фазы экстракта и содержание в масле сквалена.

Обсуждение результатов

С целью характеристики сырья определили содержание в жмыхе масла, углеводов и протеина и установили качественный и количественный состав компонентов.

Масличность жмыха составила 4.2–4.5%. В масле жмыха обнаружили следующие классы липидов: парафиновые углеводороды, сквален, сложные эфиры жирных кислот (ЖК) с фитостеролами и жирными спиртами, триацилглицерины, токоферолы, свободные ЖК, свободные фитостеролы, 3 класса – не идентифицировали. Содержание сквалена в масле составило 5.4%. Жирные кислоты масла включали 7 компонентов: (% от массы кислот): 16:0 – 19.61; 18:0 – 4.06; 18:1 – 33.82; 18:2ω6 – 40.13; 18:3ω3 – 1.2; 20:0 – 0.78; 22:0 – 0.4, где сумма насыщенных жирных кислот составила 24.85%, а ненасыщенных – 75.15%.

Жмых содержал 67.95% сырых углеводов. В углеводном комплексе найдено (% от массы): спирторастворимых сахаров (СРС) – 3.5; водорастворимых полисахаридов (ВРПС) – 50.55; пектиновых веществ (ПВ) – 4.1; гемицеллюлоз (ГМЦ) – 2.8 и клетчатки – 7.0.

В гидролизатах всех полисахаридов установили доминирование глюкозы. Гидролизаты СРС дополнительно содержали фруктозу и сахарозу; ВРПС – примеси ксилозы и арабинозы, а в гидролизатах ПВ и ГМЦ присутствовали минорные количества уроновых кислот, арабинозы, ксилозы и галактозы. Следует отметить, что наличие глюкозы в гидролизатах ВРПС характеризует их как полисахариды глюканового типа. Таким образом, в комплексе углеводов жмыха амаранта преобладают водорастворимые полисахариды глюканового типа.

По результатам анализа в жмыхе амаранта содержится 27.7% белка, в котором идентифицированы все незаменимые аминокислоты с преобладанием лизина, треонина и фенилаланина. Фракционный состав белков характеризуется высоким содержанием водосолерастворимой фракции (альбумины и глобулины) – 46% от общего содержания белка. Щелочерастворимая фракция белка составляет 28%.

Эксперименты по влиянию давления проводили при значениях давления 80, 90, 100, 150, 200 бар в течение 120 мин. Полученные экстракты обрабатывали, как описано. Результаты опытов приведены в таблице 1.

Из данных таблицы 1 видно, что при давлении 90 бар получено 6.8% экстракта с наиболее высоким содержанием сквалена – 12.85%. Если давление ниже 90 бар, то выход экстракта и содержание в нем сквалена снижаются. С повышением давления до 100 бар выход экстракта несколько увеличивается (6.8–7.4%), но падает содержание в нем сквалена (12.85–10.2%). Более высокое давление (150–200 бар) практически не меняет выход экстрактивных веществ (7.6–7.8%), однако содержание сквалена в получаемых экстрактах снижается почти в 2–4 раза.

Факт увеличения выхода масла и снижения содержания в экстракте сквалена при увеличении давления объясняется тем, что в этих условиях экстрагируется больше сопутствующих БАВ [12, 22].

Следующие опыты проводили при давлении 90 бар и температуре 50 °С, варьируя длительность процесса от 30 до 120 мин. В этих опытах 1000 г фракции загружали в экстрактор, сливы проводили последовательно с интервалом 30, 60, 90 и 120 мин. Результаты этой серии опытов показаны в таблице 2.

Таблица 1. Влияние давления при флюидной экстракции жмыха амаранта на выход сырого экстракта и содержание в нем сквалена

| Давление, бар | Выход сырого экстракта, % | Сквален в экстракте, % |
|---------------|---------------------------|------------------------|
| 80 | 5.4 | 9.20 |
| 90 | 6.8 | 12.85 |
| 100 | 7.4 | 10.20 |
| 150 | 7.6 | 5.10 |
| 200 | 7.8 | 2.88 |

Таблица 2. Влияние времени флюидной экстракции жмыха амаранта на выход сырого экстракта и содержание в нем сквалена

| Время экстракции, мин | Выход сырого экстракта, % | Сквален в экстракте, % |
|-----------------------|---------------------------|------------------------|
| 30 | 6.6 | 17.80 |
| 60 | 3.6 | 6.80 |
| 90 | 1.3 | 1.43 |
| 120 | 1.2 | 0.88 |

Известно, что ЭСК CO₂ имеет два периода: быстрый и короткий период, в ходе которого извлекается основное количество липофильных веществ, находящихся на поверхности сырья, и медленный – более длительный, когда извлекается оставшееся количество вещества, содержащихся в микрокапиллярах и внутри неразрушенных клеток [23].

Как видно из данных таблицы 2, при ЭСК CO₂ жмыха в течение 30 мин и давлении 90 бар получен наиболее высокий выход сырого экстракта (6.6%) с содержанием сквалена 17.8%. Избирательное извлечение сквалена в начальный период ЭСК CO₂ описано ранее [14].

Сообщалось, что использование при ЭСК CO₂ сорастворителя этанола позволяет увеличить выход из растительного сырья таких малополярных липофильных соединений, как каротиноиды [24]. Поэтому следующие опыты по получению экстракта, обогащенного скваленом, мы провели с использованием этанола. Измельченный жмых амаранта пропитывали этанолом с помощью распылителя при соотношении сырье : этанол 2 : 1. Эту смесь выдержали 12 ч для набухания, затем загрузили в экстрактор. Экстракцию вели при давлении 90 бар, температуре 50 °С в течение 100 мин, отбирая через 30, 60 и 100 мин получившиеся сырые экстракты. Из сырых экстрактов отгоняли спирт на роторном испарителе при температуре 40–50 °С и давлении (-0.6...-0.4 кгс/см²), из остатка выделили масляную фазу и определили ее выход и содержание сквалена. Результаты показаны в таблице 3.

Как видно из данных таблицы 3, в условиях ЭСК CO₂ жмыха, пропитанного этанолом, выход масляной фазы экстракта был в 6 раз меньше по сравнению с ЭСК CO₂ без этанола (табл. 2), что можно объяснить концентрацией в сыром экстракте этанола через 30 мин процесса. Содержание сквалена в двух экстрактах (при продолжительности экстракции 30 мин, табл. 2, 3) было сопоставимо (17.8 и 18.2%). Таким образом, предварительная пропитка сырья этанолом не повышает степень извлечения сквалена.

В составе масляной части экстракта, кроме сквалена, качественно обнаружили парафиновые углеводороды, сложные эфиры жирных кислот, токоферолы, свободные жирные кислоты, тритерпенолы и фитостеролы. Состав ЖК экстракта показан в таблице 4.

Таблица 3. Влияние времени флюидной экстракции жмыха, пропитанного этанолом, на выход масляной фазы экстракта и содержание в ней сквалена

| Время экстракции, мин | Выход масляной фазы, % | Сквален в масляной фазе, % |
|-----------------------|------------------------|----------------------------|
| 30 | 1.12 | 18.2 |
| 60 | 3.55 | 4.2 |
| 100 | 0.49 | 0.7 |

Данные таблицы 4 показывают, что ЖК CO₂-экстракта жмыха амаранта по составу и содержанию близки к таковым, полученным из жмыха экстракцией бензином [8]. Уникальный состав липофильных соединений и высокое содержание ω-6 линолевой кислоты в составе CO₂-экстракта жмыха амаранта обеспечивает его высокую биологическую активность, сходную с таковой амарантового масла холодного прессования [25].

В CO₂-шроте нашли 62.4% сырых углеводов, состоящих из 3.0% спирторастворимых сахаров, 42.2% водорастворимых полисахаридов, 7.8% пектиновых веществ, 2.4% гемицеллюлоз и 7.0% клетчатки. Содержание белка в шроте амаранта после CO₂-экстракции составило 22.6%.

Таблица 4. Состав жирных кислот CO₂-экстракта жмыха амаранта, ГХ % от массы

| Жирная кислота | Содержание |
|----------------------|------------|
| Пальмитиновая, 16:0 | 22.76 |
| Стеариновая, 18:0 | 3.75 |
| Олеиновая, 18:1 | 35.58 |
| Линоленовая, 18:3 | 36.17 |
| Линолевая, 18:2 | 1.00 |
| Арахидовая, 20:0 | 0.49 |
| Бегеновая, 22:0 | 0.35 |
| Лигноцериновая, 24:0 | 28.25 |
| ∑ насыщенных ЖК | 71.75 |
| ∑ ненасыщенных ЖК | |

Выводы

1. Исследованы содержание и составы масла, углеводов и протеина жмыха амаранта универсального сорта «Харьковский-1». Установлено, что жмых содержит до 4.5% масла с 5.4% сквалена, 65.95% сырых углеводов с преобладанием (50.55%) водорастворимых полисахаридов и 27.7% белка.

2. Изучено влияние давления 80–200 бар и времени экстракции 30–120 мин при CO₂-экстракции на выход сырого экстракта, масляной фазы экстракта и содержания в них сквалена. Найдено, что оптимальными условиями являются давление 90 бар и время экстракции 30 мин при температуре 50 °С, в этих условиях получено 6.6% сырого CO₂-экстракта с 17.8% сквалена.

3. Опытами сверхкритической углекислотной экстракции жмыха, предварительно пропитанного этанолом, при соотношении сырье : этанол 2 : 1 установлено, что этанол не оказывает существенного влияния на содержание сквалена в масляной фазе CO₂-экстракта.

4. В шроте после CO₂-экстракции жмыха нашли более 62.4% сырых углеводов, состоящих из 3.0% спирторастворимых сахаров, 42.2% водорастворимых полисахаридов, 7.8% пектиновых веществ, 2.4% гелицеллюлоз и 7.0% клетчатки. Содержание белка в шроте амаранта после CO₂-экстракции составило 22.6%.

Список литературы

1. Чернов И.А., Земляной Б.Я. Амарант – фабрика белка. Казань: Изд-во Казанского университета, 1991. 91 с.
2. Миндубаев А.З. Выделение и структурная идентификация амаранта, сквалена и полисахаридов из новых сортов растений рода *Amaranthus* L. Химическая модификация пектиновых полисахаридов: дисс. ... канд. хим. наук. Казань, 2005. 200 с.
3. Soriano-Santos J. Características químicas del aceite de la semilla de amaranto (*Amaranthus cruentus* tipo mexicano) // *Ciencia*. 1992. Vol. 45. N2. P. 113
4. Офицеров Е.Н. Амарант – перспективное сырье для фармацевтической промышленности // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. 2001–2002. Т. 2. №5–8. С. 1–5.
5. Caselato-Sousa V.M., Amaya-Farfan J. State of Knowledge on Amaranth Grain: A Comprehensive Review // *J. Food Science*. 2012. Vol. 77. N4. R93–R104.
6. Высочина Г.И. Амарант (*Amaranthus* L.): химический состав и перспективы использования (обзор) // *Химия растительного сырья*. 2013. №2. С. 5–14. DOI: 10.14258/jcrpm.1302005.
7. Лиманская С.В., Гопций Т.И. Анализ внутривидовой изменчивости коллекционных образцов амаранта (*Amaranthus* L.) по морфологическим признакам // *Вісник Харківського національного аграрного університету. Серія біологія*. 2013. Вып. 1(28). С. 85–94.
8. Хидоятова Ш.К., Юлдашева Н.К., Ульченко Н.Т., Кораблева Н.В., Гусакова С.Д., Сагдуллаев Ш.Ш., Тахтаханов К.А., Муминов М.М. Влияние интродукции на состав масла и жмыха зерновых сортов *Amaranthus hypochondriacus* // *Химия природных соединений*. 2017. №5. С. 717–719.
9. Czaplicki S., Ogrodowska D., Zadernowski R., Derewiaka D. Characteristics of Biologically-Active Substances of Amaranth Oil Obtained by Various Techniques // *Pol. J. Food Nutr. Sci*. 2012. Vol. 62. N4. Pp. 235–239. DOI: 10.2478/v10222-012-0054-8.
10. Касьянов Г.И., Бутто С.В., Лопатин С.Н. CO₂-Экстракт из семян амаранта // *Пищевая промышленность*. 2000. №5. С. 37.
11. Быков Ю.В. Разработка технологии извлечения масла из семян амаранта с высоким содержанием биологически ценных компонентов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 1999. 24 с.
12. Патент 2309977 (РФ). Способ получения амарантового масла, обогащенного скваленом / В.Ф. Миронов, Р.Н. Максудов, А.И. Коновалов, Е.Н. Трemasов, С.Т. Минзанова, А.Е. Новиков, А.Н. Карасева, В.В. Карлин, Л.Г. Миронова. 10.11.2007.
13. Соболев С.Н. Разработка способа получения амарантового масла методом прессования: дисс. ... канд. техн. наук. Воронеж, 2007. 153 с.
14. Venskutonis P.R., Kraujalis P. Nutritional Components of Amaranth Seeds and Vegetables: A Review on Composition, Properties, and Uses // *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2013. Vol. 12, N4. Pp. 381–412. DOI: 10.1111/1541-4337.12021.
15. Bhattacharjee P., Chatterjee D., Singhal R.S. Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Squalene from *Amaranthus paniculatus*: Experiments and Process Characterization // *Food and Bioprocess Technology*. 2012. Vol. 5(6). Pp. 2506–2521. DOI: .10.1007/s11947-011-0612-9.
16. Ixtaina V.Y., Vega A., Nolasco S.M., Tomás M.C., Gimeno M., Bárzana E., Tecante A. Supercritical carbon dioxide extraction of oil from Mexican chia seed (*Salvia hispanica* L.): Characterization and process optimization // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010. Vol. 55(1). Pp. 192–199.
17. Kates M. *Techniques of Lipidology. Isolation, Analysis and Identification of Lipids*. New York, 1972. 311 p.
18. Ульченко Н.Т., Гусакова С.Д., Хидоятова Ш.К. Липиды кожуры плодов *Lycopersicon esculentum* // *Химия природных соединений*. 2014. №1. С. 67–70.

19. Маликова М.Х., Сиддикова А.А., Рахманбердыева Р.К. Сезонная динамика содержания и состава углеводов *Stachys hissarica* (сем. *Lamiaceae*) // Растительные ресурсы. 2016. Т. 52. №3. С. 116–121.
20. Ермаков А.И., Арасимович В.В., Ярош Н.П. и др. Методы биохимического исследования растений. М.: Агропромиздат, 1987. 430 с.
21. Конарев В.Г. Белки пшеницы. М.: Колос, 1980. 351 с.
22. Могилюк В., Добровольный А. Сверхкритическая флюидная экстракция растительного сырья: перспективная технологическая платформа для фармацевтической промышленности // Фармацевтическая отрасль. 2015. №1(48). С. 62–68.
23. Зилфикаров И.Н., Челомбитько В.А., Алиев А.М. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. Пятигорск, 2007. 244 с.
24. Попова А.С., Ивахнов А.Д., Скребец Т.Э., Боголицын К.Г. Сверхкритическая флюидная экстракция хлорофиллов и каротиноидов багульника болотного (*Ledum palustre*) // Химия растительного сырья. 2018. №1. С. 61–66.
25. Хушбактова З.А., Эгамова Ф.Р., Нарбутаева Д.А., Гусакова С.Д., Сыров В.Н. О гипополидемическом действии масла семян *Amaranthus hypochondriacus* // Журнал теоретической и клинической медицины. 2019. №1. С. 40–42.

Поступила в редакцию 10 июля 2019 г.

После переработки 15 ноября 2019 г.

Принята к публикации 9 декабря 2019 г.

Для цитирования: Саноев А.И., Хидоятова Ш.К., Мукаррамов Н.И., Рахманбердыева Р.К., Маликова М.Х., Межлумян Л.Г., Сагдуллаев Ш.Ш., Гусакова С.Д. Влияние условий сверхкритической углекислотной экстракции жмыха амаранта на выход экстракта и содержание в нем сквалена // Химия растительного сырья. 2020. №2. С. 315–322. DOI: 10.14258/jcprm.2020026257.

Sanoev A.I., Khidoyatova Sh.K., Mukarramov N.I., Rakhmanberdyeva R.K., Malikova M.Kh., Mezhlumyan L.G., Sagdullaev Sh.Sh., Guskova S.D. THE EFFECT OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE EXTRACTION OF AMARANTH OIL-CAKE ON THE YIELD OF THE EXTRACT AND ITS SQUALENE CONTENT

Institute of Plant Chemistry named after Acad. S.Yu. Yunusova AN RUz, ul. Mirzo Ulugbeka, 77, Tashkent, 100170 (Uzbekistan), e-mail: sanoev.a85@mail.ru

The contents and compositions of the oil, carbohydrates and protein of oil cake of amaranth of the universal variety «Kharkovsky-1» were studied. It was found that cake contains up to 4.5% oil with 5.4% squalene, 65.95% crude carbohydrates with a predominance (50.55%) of water-soluble polysaccharides and 27.7% protein. The effect of a pressure of 80–200 bar and an extraction time of 30–120 min with CO₂ extraction on the yield of the crude extract, the oil phase of the extract and the content of squalene in them was studied. It was found that the optimal conditions are a pressure of 90 bar and an extraction time of 30 minutes at a temperature of 50 °C; under these conditions, 6.6% crude CO₂ extract with 17.8% squalene was obtained.

Experiments with supercritical carbon dioxide extraction of oilcake impregnated with ethanol with a hydromodule feed: a 2 : 1 co-solvent showed that ethanol does not significantly affect the squalene content in the oil phase of the CO₂ extract. More than 62.4% of crude carbohydrates consisting of 3.0% alcohol-soluble sugars, 42.2% water-soluble polysaccharides, 7.8% pectin substances, 2.4% hemicelluloses and 7.0% fiber were found in meal after CO₂ extraction of oilcake. The protein content in amaranth meal after CO₂ extraction was 22.6%.

Keywords: amaranth oilcake, supercritical fluid extraction, oil, squalene, fatty acids, polysaccharides, protein.

References

1. Chernov I.A., Zemlyanoy B.Ya. *Amarant – fabrika belka*. [Amaranth is a protein factory]. Kazan, 1991, 91 p. (in Russ.).

* Corresponding author.

2. Mindubayev A.Z. *Vydeleniye i strukturnaya identifikatsiya amaranta, skvalena i polisakharidov iz novykh sortov rasteniy roda Amaranthus L. Khimicheskaya modifikatsiya pektinovykh polisakharidov: dis. ... kand. khim. nauk.* [Isolation and structural identification of amaranth, squalene, and polysaccharides from new plant varieties of the genus Amaranthus L. Chemical modification of pectin polysaccharides: diss. ... cand. Chem. of sciences]. Kazan, 2005, 200 p. (in Russ.).
3. Soriano-Santos J. *Ciencia*, 1992, vol. 45, no. 2, p. 113
4. Ofitserov Ye.N. *Khimiya i komp'yuternoye modelirovaniye. Butlerovskiye soobshcheniya*, 2001–2002, vol. 2, no. 5–8, pp. 1–5. (in Russ.).
5. Caselato-Sousa V.M., Amaya-Farfan J. *J. Food Science*, 2012, vol. 77, no. 4, R93–R104.
6. Vysochina G.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2013, no. 2, pp. 5–14. DOI: 10.14258/jcprm.1302005. (in Russ.).
7. Limanskaya S.V., Goptsiy T.I. *Visnik Khar'kivs'kogo natsional'nogo agrarnogo universitetu. Seriya biologiya*, 2013, no. 1(28), pp. 85–94. (in Russ.).
8. Khidoyatova Sh.K., Yuldasheva N.K., Ul'chenko N.T., Korableva N.V., Gusakova S.D., Sagdullaev Sh.Sh., Takhtakhunov K.A., Muminov M.M. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2017, no. 5, pp. 717–719. (in Russ.).
9. Czaplacki S., Ogrodowska D., Zadernowski R., Derewiaka D. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, 2012, vol. 62, no. 4, pp. 235–239. DOI: 10.2478/v10222-012-0054-8.
10. Kas'yanov G.I., Butto S.V., Lopatin S.N. *Pishchevaya Promyshlennost'*, 2000, no. 5, p. 37. (in Russ.).
11. Bykov Yu.V. *Razrabotka tekhnologii izvlecheniya masla iz semyan amaranta s vysokim soderzhaniyem biologicheskikh tsennykh komponentov: avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk.* [Development of a technology for extracting oil from amaranth seeds with a high content of biologically valuable components: abstract. diss. ... cand. tech. sciences]. St. Petersburg, 1999, 24 p. (in Russ.).
12. Patent 2309977 (RU). 10.11.2007. (in Russ.).
13. Sobolev S.N. *Razrabotka sposoba polucheniya amarantovogo masla metodom pressovaniya: diss. ... kand. tekhn. nauk.* [Development of a method for producing amaranth oil by pressing: dis. ... cand. tech. of sciences]. Voronezh, 2007, 153 p. (in Russ.).
14. Venskutonis P.R., Kraujalis P. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2013, vol. 12, no. 4, pp. 381–412. DOI: 10.1111/1541-4337.12021.
15. Bhattacharjee P., Chatterjee D., Singhal R.S. *Food and Bioprocess Technology*, 2012, vol. 5(6), pp. 2506–2521. DOI: 10.1007/s11947-011-0612-9.
16. Ixtaina V.Y., Vega A., Nolasco S.M., Tomás M.C., Gimeno M., Bárzana E., Tecante A. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010, vol. 55(1), pp. 192–199.
17. Kates M. *Techniques of Lipidology. Isolation, Analysis and Identification of Lipids*, New York, 1972, 311 p.
18. Ul'chenko N.T., Gusakova S.D., Khidoyatova Sh.K. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 2014, no. 1, pp. 67–70. (in Russ.).
19. Malikova M.Kh., Siddikova A.A., Rakhmanberdiyeva R.K. *Rastitel'nogo resursy*, 2016, vol. 52, no. 3, pp. 116–121. (in Russ.).
20. Yermakov A.I., Arasimovich V.V., Yarosh N.P. et al. *Metody biokhimicheskogo issledovaniya rasteniy.* [Methods of biochemical study of plants]. Moscow, 1987, 430 p. (in Russ.).
21. Konarev V.G. *Belki pshenitsy.* [Wheat proteins]. Moscow, 1980, 351 p. (in Russ.).
22. Mogilyuk V., Dobrovol'nyy A. *Farmatsevticheskaya otrasl'*, 2015, no. 1(48), pp. 62–68. (in Russ.).
23. Zilfkarov I.N., Chelombit'ko V.A., Aliyev A.M. *Obrabotka lekarstvennogo rastitel'nogo syr'ya szhizhennymi gazami i sverkhkriticheskimi flyuidami.* [Processing of medicinal plant materials with liquefied gases and supercritical fluids]. Pyatigorsk, 2007, 244 p. (in Russ.).
24. Popova A.S., Ivakhnov A.D., Skrebets T.E., Bogolitsyn K.G. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 1, pp. 61–66. (in Russ.).
25. Khushbaktova Z.A., Egamova F.R., Narbutayeva D.A., Gusakova S.D., Syrov V.N. *Zhurnal teoreticheskoy i klinicheskoy meditsiny*, 2019, no. 1, pp. 40–42. (in Russ.).

Received July 10, 2019

Revised November 15, 2019

Accepted December 9, 2019

For citing: Sanoev A.I., Khidoyatova Sh.K., Mukarramov N.I., Rakhmanberdiyeva R.K., Malikova M.Kh., Mezhlumyan L.G., Sagdullaev Sh.Sh., Gusakova S.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 2, pp. 315–322. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2020026257.