

УДК 615.36.332:612.392.398

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ШРОТА ПОДСОЛНЕЧНИКА С ПОЛУЧЕНИЕМ БЕЛКОВОГО КОНЦЕНТРАТА И СОРБЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

A.A. Павлова, Ю.А. Смятская

Институт биомедицинских систем и биотехнологий. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург. Россия.

Шрот подсолнечника является многотоннажным и перспективным вторичным сырьем масложировой промышленности, ценным свойством которого является высокое содержание белка и сравнительно низкая себестоимость. При этом высокая концентрация хлорогеновой кислоты (ХГК) в подсолнечном шроте и ее способность образовывать темноокрашенные комплексы с белками при их экстракции ограничивает использование растительного белка подсолнечного шрота в пищевой промышленности. В данной работе были изучены процессы дефенолизации шрота подсолнечника янтарной кислотой в мягких условиях (температурный режим, время, концентрация), а также экстракции белка шрота подсолнечника с использованием протеолитического ферментного препарата (ФП). Показано, что промывка шрота подсолнечника раствором янтарной кислоты позволила снизить содержание массовой доли ХГК в белковой вытяжке до $2,35\pm0,47\%$, а использование протеолитического ФП для интенсификации процесса щелочной экстракции в мягких условиях позволило увеличить степень экстракции белковых соединений шрота подсолнечника до $60,0\pm4,5\%$. Химическая активация, при экстракции белка, создала пористую структуру и функциональные группы на поверхности сорбента, которые послужили основой для использования отхода глубокой переработки шрота (ОГПШ) в качестве сорбента. Подобранный режим (температура, pH, время) позволил увеличить эффективность сорбции для Zn^{2+} – 99,9%, Cd^{2+} - 89%, Pb^{2+} - 80%, Cu^{2+} - 65%.

Проведённые исследования явились основой для разработки ресурсосберегающей экономически целесообразной технологии комплексной переработки возобновляемого растительного сырья – подсолнечного шрота – с получением продуктов пищевого назначения, а также сорбента для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (ИТМ).

Ключевые слова: шрот подсолнечника, дефенолизация, хлорогеновая кислота, экстракция белка, сорбент, сорбционная емкость, ионы тяжелых металлов

COMPLEX TECHNOLOGY OF PROCESSING SUNFLOWER MEAL TO PRODUCE PROTEIN CONCENTRATE AND SORPTION MATERIAL

A. Pavlova, Yu. Smyatskaya

Institute of Biomedical Systems and Biotechnologies. Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg. Russia.

Sunflower meal is a multi-tonnage and promising secondary raw material of the fat and oil industry, the valuable property of which is a high protein content and relatively low cost. At the same time, the high concentration of chlorogenic acid (CGA) in sunflower meal and its ability to form dark-colored complexes with proteins during their extraction limits the use of vegetable protein of sunflower meal in the food industry. In this work, the processes of defenolization of sunflower meal with succinic acid under mild conditions (temperature, time, concentration), as well as the extraction of sunflower meal protein using a proteolytic enzyme preparation (EP) were studied. It was shown that washing sunflower meal with succinic acid solution allowed reducing the content of the mass fraction CGA in the protein extract to $2.35\pm0,47\%$, and the use of proteolytic EP to intensify the alkaline extraction process under mild conditions allowed to increase the degree of extraction of protein compounds of sunflower meal to $60\pm4.5\%$. Chemical activation, during protein extraction, created a porous structure and functional groups on the surface of the sorbent, which served as the basis for the use of waste from deep processing

of meal (WFPOМ) as a sorbent. The selected mode (temperature, pH, time) allowed to increase the sorption efficiency by Zn²⁺ – 99,9%, Cd²⁺ - 89%, Pb²⁺ - 80%, Cu²⁺ - 65%.

The conducted research was the basis for the development of a resource-saving economically feasible technology for the complex processing of renewable plant raw materials - sunflower meal - to produce food products, as well as a sorbent for wastewater treatment from heavy metal ions (HMI).

Keywords: sunflower meal, defenolization, chlorogenic acid, protein extraction, sorbent, sorption tank, heavy metal ions

Введение. Подсолнечный шрот представляет собой остаток после экстракции масла из семени подсолнечника и является ценным вторичным ресурсом. Благодаря своему химическому составу шроты масличных культур привлекательны для производства экологически чистых ингредиентов. Основной интерес представляют белки, извлекаемые из семян подсолнечника, которые являются запасными и выполняют уникальную функцию источника свободных аминокислот [2].

Для получения белкового сырья научным сообществом предложены следующие методы: щелочная экстракция (NaOH), солевая экстракция (NaCl) и солевая экстракция в щелочной среде. Предложенные методы имеют ряд недостатков. Так, экстракция солевыми и щелочными растворами вызывает связывание фенольных соединений, таких как хлорогеновая кислота, с амино- и тиольными группами аминокислот, что в свою очередь приводит к образованию темноокрашенных продуктов; а использование концентрированных солевых растворов для экстракции связано с рядом технологических трудностей и должно включать трудоемкие стадии очистки от ионов натрия. Также использование кислотных растворов для экстракции белка связано с трудностями по утилизации отработанных кислотных растворов и ограничивает технологическое использование полученного белка [1].

Несмотря на то, что белки семян подсолнечника обладают высокой питательной ценностью, их широкое применение ограничено присутствием вторичных продуктов, а именно фенольных веществ, в основном представленных хлорогеновой кислотой. В ряде случаев термин «хлорогеновые кислоты» рассматривается как обобщённое название продуктов этерификации хинной кислоты кофейной. Обычно при проведении количественного анализа хлорогеновой кислоты в растительных образцах определяют суммарное содержание её изомеров: 3-кофеилхинная (3-CQA), 4-кофеилхинная (4-CQA) и 5-кофеилхинная (5-CQA) кислоты. [2] В литературных источниках содержится информация о многочисленных подходах, в которых экстракции подсолнечного белка предшествуют, комбинируются или сопровождаются единичными операциями, которые отделяют фенолы от семян в основном это дорогостоящая процедура промывки шрота спиртами до истощения [1,3].

Также при экстракции белка из шрота подсолнечника будет образовываться многотоннажное побочное сырье – отход глубокой переработки шрота подсолнечника. Существующие способы утилизации твердых растительных отходов могут наносить вред экологии. Так, например, в результате сгорания органической части отходов (способ утилизации подсолнечного шрота - «сжигание твердых отходов») образуются диоксид углерода, пары воды, оксиды азота и серы, аэрозоль, оксид углерода, бенз(а)пирен и диоксины [4]. Внедрение комплексной переработки подсолнечного шрота позволит снизить экологические риски.

Актуальность: проблема дефицита белка требует поиска дополнительных пищевых ресурсов, актуальным решением которых является использование растительных белков для создания продуктов высокой пищевой и биологической ценности. Разработка малоотходных технологий имеет важное экономическое значение – сорбенты, изготовленные из побочного сырья экстракции белка, могут решить помимо проблемы очистки воды от ИТМ и другую задачу, а именно, утилизацию отходов.

Цель: разработка комплексной технологии переработки шрота с получением белоксодержащего сырья и сорбционного материала.

Методы исследования

Определение массовой доли хлорогеновой кислоты в белке подсолнечного шрота:

использовали спектрофотометрический метод на спектрофотометре с УФ-видимого диапазона *SHIMADZU* («UVmini-1240», Япония) с расчетом концентрации ХГК из градуированного графика [1].

Методы экстракции белка: щелочной, солевой, солевой в щелочной среде, ферментативный в щелочной среде [1].

Методика качественного анализа белка. Для качественного анализа белка использовали спектрофотометрическое измерение УФ-поглощения на (*SHIMADZU* («UVmini-1240», Япония)): анализ по Бредфорду [1].

Эффективность сорбции ионов тяжелых металлов (модельный раствор Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} с концентрацией 10 мг/дм³) определяли на анализаторе вольтамперометрическом TA-Lab; расчет результатов проводился с помощью программного обеспечения TA-Lab.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли эффективность извлечения (Э, %) ионов тяжелых металлов в растворе по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} * 100 \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов (мг/дм³), C_k – конечная концентрация (мг/дм³).

Микроструктурные исследования морфологии поверхности сорбента проведены на базе «Центра коллективного пользования (ЦКП) «Материаловедение и диагностика в перспективных технологиях» Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН (Институт им. А. Ф. Иоффе). Этот объект коллективного пользования создан на базе Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе, финансируемого Минобрнауки России (номер проекта RFMEFI62117X0018). Режим получения фото: вторичные электроны, ток пучка 12 пкА, ускоряющее напряжение - 5кэВ.

Результаты и обсуждения

1. Дефенолизация шрота подсолнечника. С целью сохранения физико-химических характеристик подсолнечного шрота определена оптимальная концентрация янтарной кислоты – 7%, в результате обработки которой зафиксировано снижение содержания хлорогеновой кислоты на 68% от её изначального содержания в подсолнечном шроте. (табл.1)

Таблица 1

Содержание хлорогеновой кислоты в белке подсолнечного шрота

Образец	Спектры поглощения, полученные для белкового концентрата ($\lambda_{max} = 320$ нм)	Масса ХГК в навеске белка, г	Массовая доля ХГК в белковой вытяжке, %
Шрот без обработки	1,83	0,30±0,06	7,27±1,45
Шрот + 1% р-р ЯК	1,38	0,22±0,04	5,49±1,10
Шрот + 3% р-р ЯК	1,38	0,22±0,04	5,47±1,10
Шрот + 5% р-р ЯК	0,88	0,14±0,03	3,47±0,69
Шрот + 7% р-р ЯК	0,58	0,09±0,02	2,35±0,47
Шрот + 10% р-р ЯК	0,31	0,05±0,01	1,24±0,25

При этом увеличение времени и температуры нецелесообразно, так как по результатам исследования при повышении температуры процесс дефенолизации замедляется, а при увеличении времени наблюдается денатурация белка до аминокислотных групп.

Подобран следующий режим дефенолизации подсолнечного шрота: концентрация янтарной кислоты – 7%, гидромодуль 1:10, время экстракции 20 мин., при $T = 22\pm 2$ °С. Разработанный способ позволяет сократить содержание массовой доли хлорогеновой кислоты в белковой вытяжке до $2,35\pm 0,47\%$.

2. Экстракция белка из дефенолизированного шрота. Была поставлена серия экспериментов со сравнением различных методов экстракции белка из дефенолизированного подсолнечного шрота (солевая, щелочная, солевая экстракция в щелочной среде и ферментативная экстракция) по результатам которой определено, что ферментативная экстракция позволяет получить целевой продукт с наибольшим содержания белка – $60,0 \pm 4,5\%$. (рис. 1)

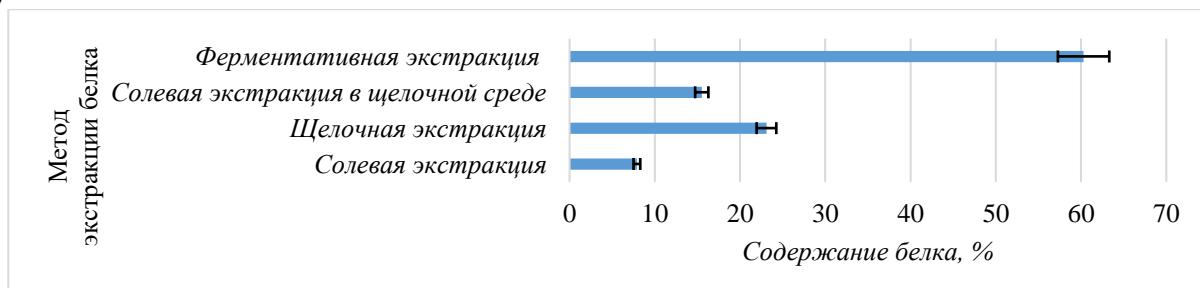


Рис. 1. Влияние метода экстракции на содержание белка

Подобран режим ферментативной экстракции белка из дефенолизированного подсолнечного шрота: соотношение фермент/субстрат – 0,3%, щелочная среда ($\text{pH}=9.5$), гидромодуль 1:10, время экстракции на водяной бане 40 мин., при $T = 37 \pm 2^\circ\text{C}$. Разработанный способ получения белкового концентрата из подсолнечного шрота позволяет получить целевой продукт светлого цвета с высоким содержанием белка и наибольшим удалением из него фенольных соединений без использования токсичных реагентов.

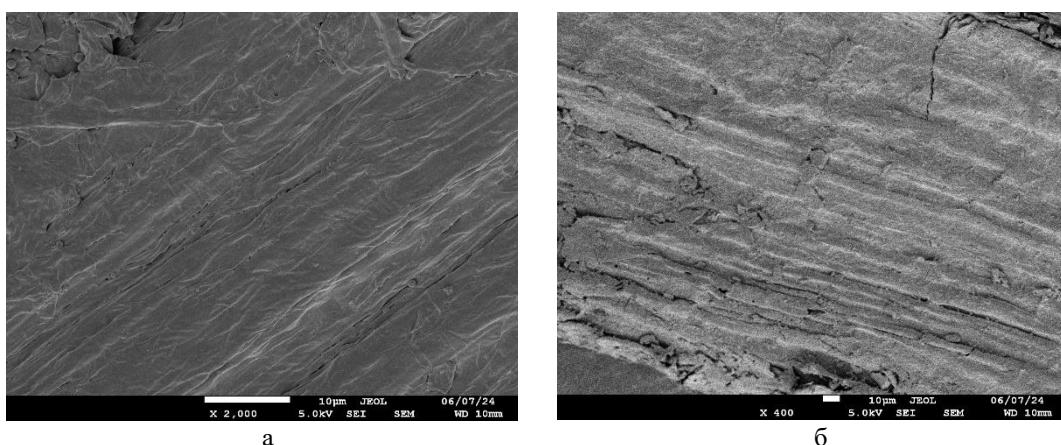


Рис. 2. Микроструктурные исследования до (а) и после (б) ферментной обработки $\times 3000$

3. Морфология поверхности сорбента. Из рис. 2 видно, что микроструктура подсолнечного шрота в нативном состоянии имеет гладкую и ровную поверхность после воздействия ферментного комплекса мы наблюдаем образование неровностей, трещин и пор. Возможно предположить, что за счет, образовавшейся структуры будет протекать процесс физической сорбции, в этом случае ионы металлов будут задерживаться в образовавшихся порах и тем самым будет снижаться концентрация металлов в очищаемом растворе.

Также из микрофотографии видно, что концентрация ферментного препарата была подобрана верно, ферментный комплекс точечно разрушил структуру нативного шрота и сформировал нужную поверхность без полного разрушения.

4. Эффективность сорбции ОГПШ по отношению к ионам тяжелых металлов. Наибольшее влияние на эффективность сорбции среди рассматриваемых параметров оказывает значение pH среды. (табл. 2) Анализ табл. 2 показывает, что наибольшая сорбция наблюдается при $\text{pH} 6$. Повышение температуры раствора мало влияет на сорбцию ИТМ. Это свидетельствует о том, что сорбция идет преимущественно за счет ионного обмена, который практически не зависит от температуры. Увеличение времени сорбции также нецелесообразно.

Таблица 2

Влияние pH среды на эффективность сорбции

ИТМ (C ₀ = 10 мг/дм ³)	Эффективность сорбции, %		
	pH 1	pH 6	pH 12
Zn	41	99	29
Cd	46	89	94
Pb	12	80	94
Cu	-	65	32

Определен режим сорбции ИТМ: t=30 мин., T=22±2°C, pH = 6. Подобранные параметры позволили увеличить эффективность сорбции по Zn²⁺ – 99%, Cd²⁺ - 89%, Pb²⁺ - 80%, Cu²⁺ - 65%.

Заключение

В данной работе разработана комплексная технология переработки шрота подсолнечника с получением белкового концентрата и сорбционного материала. Очистка подсолнечного шрота от фенольных соединений была проведена с помощью выдержки сырья в слабом водном растворе янтарной кислоты. Данная обработка позволяет сократить содержание хлорогеновой кислоты на 68% по сравнению с содержанием ХГК в белковой вытяжке из подсолнечного шрота без предварительной дефенолизации. Проведен сравнительный анализ существующих методик экстракции белка из подсолнечного шрота и обоснован выбор ферментативной экстракции для дефенолизированного шрота, позволяющий получить белковый концентрат кремового цвета с содержанием белка 60,0±4,5%. Побочный продукт получения белка (отход глубокой переработки шрота) был рассмотрен в качестве сорбента для очистки сточных вод – подобранные режимы сорбции, которые позволили увеличить эффективность сорбции для Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺.

Библиографический список

- Лабейко М.А., Гладкий Ф.Ф., Жулинская О.В., Нечитайло Ю.И. Влияние способа экстрагирования на эффективность извлечения хлорогеновой кислоты из подсолнечного шрота. Norwegian Journal of Development of the International Science. 2020. №44. С.23-27.
- Павлова, А. А. Технология получения белоксодержащего сырья с пониженным содержанием фенольных соединений из шрота подсолнечника / А. А. Павлова, Ю. А. Смятская // Бутлеровские сообщения. – 2023. – Т. 76, № 12. – С. 63-72
- Степуро М.В., Лобанов В.Г., Щербаков В.Г. Влияние обработки белковых концентратов из семян подсолнечника раствором янтарной кислоты на их функциональные свойства. Известия вузов. Пищевая технология. 2006. №2-3. С.71-72.
- Shchekoldina T., Aider M. Production of low chlorogenic and caffeic acid containing sunflower meal protein isolate and its use in functional wheat bread making. J. Food Sci. Technol. 2014. Vol.51. No.10. P.2331-2343.