

ПРОЦЕСИ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ МАКУХИ АМАРАНТУ

Ружицька Н.В., к.т.н., асистент, Сиротюк І.В., PhD, асистент,
Акімов О.В., аспірант, Молчанов М.Ю.
Одеський національний технологічний університет, м. Одеса, Україна

Анотація. В статті розглядаються підходи до переробки макухи амаранту, як основного відходу виробництва амарантової олії. Проаналізовано хімічний склад макухи амаранту. Показано, що макуха амаранту є джерелом рослинного білка, який характеризується дуже високою засвоюваністю, крохмалю та клітковини. Пропонуються три шляхи виробництва білкового концентрату амаранту. Концентрати з найбільшим вмістом протеїну та ізоляти одержали шляхом екстрагування розчинами гідроксиду натрію із залученням технологій адресної доставки енергії та вакууму. Досліджено кінетику вилучення залишків олії з макухи та вплив попереднього знежирення макухи на вихід білку.

Окрім протеїну з макухи амаранту вилучено дрібнозернистий, багатий на амілопектин крохмаль, вміст якого у сировині близько 65 %. Наведено показники якості крохмалю амаранту. Розглядаються також альтернативні підходи до переробки, які передбачають розділення протеїну та крохмалю без екстрагування білків лугом. Один з підходів передбачає гідромеханічну обробку подрібненої макухи за температури навколишнього середовища. В результаті отримано білковий концентрат, продукт, що містить клітковину та протеїн та нативний крохмаль амаранту. Також розглянуто схему, яка передбачає водне екстрагування крохмалю з твердої фази у вигляді клейстеризованого розчину. Ця схема передбачає денатурацію білку та обробку сировини при температурах до 90 °C. Наведено результати дослідження статички екстрагування клейстеризованого крохмалю з макухи амаранту.

В результаті одержано тверду фазу-концентрат білку та клітковини та клейстеризований крохмаль. Проаналізовано вміст протеїну у продуктах високотемпературної обробки макухи: білкового концентраті та клейстеризованому крохмалі.

Ключові слова: макуха амаранту, протеїн, екстрагування, адресна доставка енергії, крохмаль

Вступ. Україна є виробником олії та інших продуктів з амаранту [1]. Після віджиму одного з найцінніших продуктів – олії, залишаються великі обсяги відходів - макухи. Оскільки макуха амаранту містить велику кількість білка, харчових волокон, крохмалю та деяку кількість олії, розглядаються різноманітні шляхи її подальшого використання [1, 2].

Формулювання завдань досліджень. Макуха амаранту є складною капілярно-пористою сировиною, яка містить термолабільні білки, дрібнозернистий крохмаль, в основному зосереджений у кулеподібних гранулах ендосперму зерна, та клітковину. Завданням дослідження є енерго- та ресурсоефективне розділення макухи на окремі складові: білковий концентрат або ізолят, крохмаль та клітковину.

Характеристика об'єкту дослідження. Макуха амаранту після віджиму олії являє собою гранули часток клітковини (оболонки зерна), білку (частинки зародку), та зерна майже не зруйнованого при пресуванні ендосперму, якій містить основну частину крохмалю. Вміст білків коливається від 15 до 22%, вуглеводів – в межах 57...78 %, жирів – 2...8 % [2, 3].

У досліджуваних зразках макухи амаранту вміст олії складав 2,3...2,8 %, білку - 16 %, вуглеводів - 78 %. Крохмаль в макусі амаранту міститься близько 60...65 %, з нього близько 48 % - дрібнозернистого, з розміром часток 1 – 3 мкм [1, 4 – 6]. Особливістю амарантового крохмалю є дуже високий вміст амілопектину (88...98 %), і цим зумовлена його стійкість до процесів деградації (черствіння), здатність утворювати стійкі до заморожування-розморожування клейстери та гелі. Драглеутворення у розчинах амарантового крохмалю відбувається за температур 62...76 °C [4 – 6].

Найбільш цінною складовою макухи амаранту є білок, який за амінокислотним складом наближається до ідеального. Близько 60 % білка складає лгкорозчинна глутелінова фракція, 20% - глобулінова (розчинна у розчинах NaCl), 17 % - водорозчинна альбумінова та близько 2 % - проламінова (спирторозчинна). Такі особливості складу протеїну амаранту необхідно враховувати у виборі екстрагентів [2]. За міжнародною шкалою якості білок насіння амаранту має 75 балів. Для порівняння, білок коров'ячого молока – 72,2 бали, сої – 68 [1]. Вміст незамінної амінокислоти лізин в білку амаранту один з найвищих – 11,7 г/100 г білка. Для порівняння в пшеничному вміст лізину тільки 2 г/100 г білка, в білку коров'ячого молока – 7,8 г/100 г [1].

Олія амаранту характеризується високим вмістом ненасичених жирних кислот, особливо лінолевої (до 45%), олеїнової (близько 28%). Насичені жирні кислоти представлені стеариновою та пальмітиновою кислотами (близько 20%). Також в амарантовій олії міститься до 2% токоферолів, та близько 10% фосфоліпідів. Найбільш цінним компонентом олії є сквален, вміст якого складає 6...8 % [7].

Результати досліджень. Оскільки в макусі амаранту залишається олія, розглядалась можливість вилучення її екстрагуванням. Екстрагування проводилось етанолом у інноваційному екстракторі з адресною доставкою енергії. Кількість підведеної енергії складала 425 Вт/кг продукту, гідромодуль 1:9, температура – 70...75 °С. Одержано кінетичні криві процесу (рис. 1)

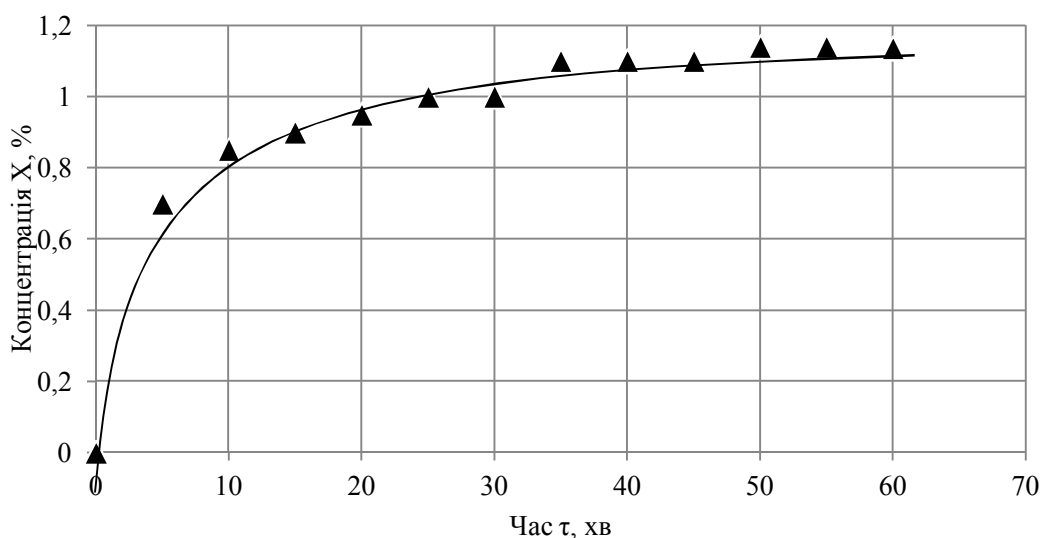


Рис. 1 – Зміна концентрації екстракту в часі

З графіку видно, що концентрація екстракту стає постійною після 35 хвилин процесу, основна кількість (75%) спирторозчинної фракції переходить у екстракт протягом перших 10 хвилин.

Одержана олія відрізняється складним хімічним складом. Фото зразків наведено на рис. 2

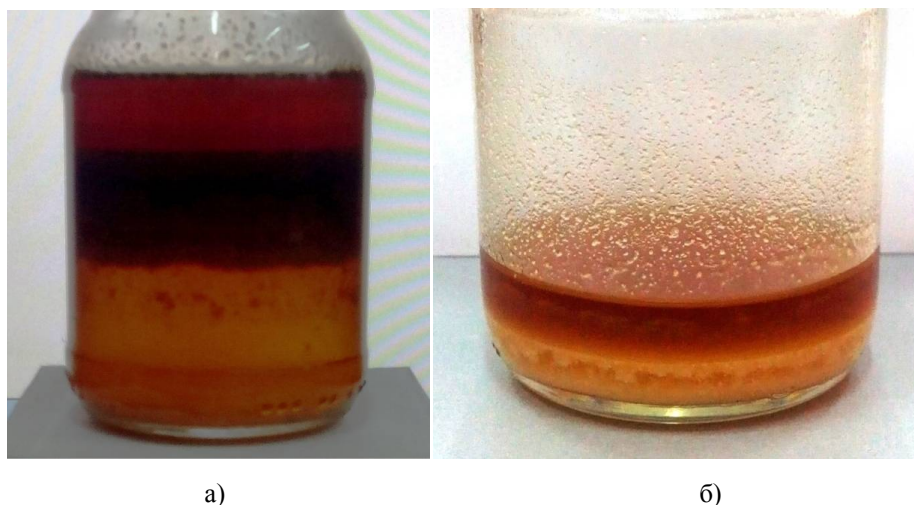


Рис. 2 – Зразки оліїсвітлого продукту з макухи амаранту: а) одержаний при 70...75 °С; б) одержаний при 40...45 °С.

Після знежирення макухи 96 % етанолом при 45 °С, в твердій фазі залишилось 54 % (1,6 % маси макухи) від початкової кількості олії, після знежирення 96 % етанолом при 70 °С – 21 % (0,6 % маси макухи). Проте знежирення макухи перед екстрагуванням білка за температури вище 40...45 °С викликає денатурацію білку, тому не може бути використане у лінії екстрагування білку. З матеріального балансу визначено, що у продукті екстрагування етанолом міститься близько 20 % жирів, решта – невстановлені спирторозчинні речовини.

На стадії вилучення протейну важливою умовою проведення процесу є дотримання температури не вище 40 °С, для запобігання денатурації. У водний екстракт переходять альбумін, цукри та сапоніни. Оскільки етанол, який використовується для вилучення залишків олії у макусі, у високих концентраціях може викликати денатурацію альбуміну, вивчали вплив попереднього знежирення макухи за температури 40...45 °С на вилучення водорозчинної фракції з гідромодулем 1:10 (рис. 3).

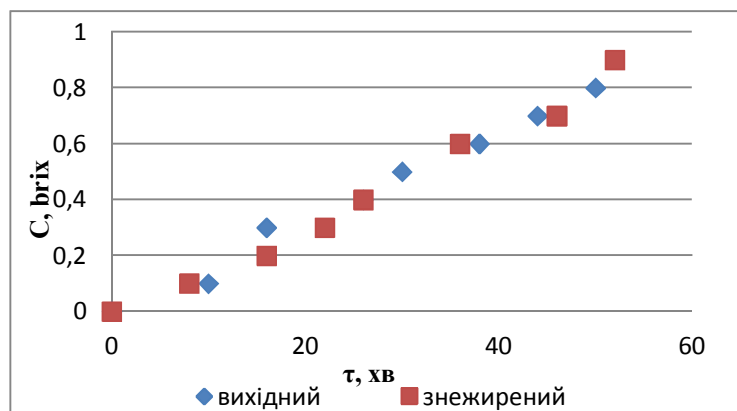


Рис. 3 – Вплив попереднього знежирення макухи амаранту на вилучення альбумінової фракції

Як видно з графіку, попереднє знежирення макухи суттєвого впливу на вилучення альбумінової фракції не спостерігається, отже доцільність попереднього знежирення визначається скоріше економічною доцільністю, ніж технологічною [8].

Оскільки більшу частину білків амаранту складають лугорозчинні глутеліни, екстрагування протеїнів пропонується здійснювати 0,1н розчином NaOH, який забезпечує рН середовища на рівні 11. Для визначення доцільності попереднього подрібнення сировини, досліджувався вплив подрібнення сировини на інтенсивність вилучення білку 0,1н NaOH з гідромодулем 1:10 (Рис. 4).

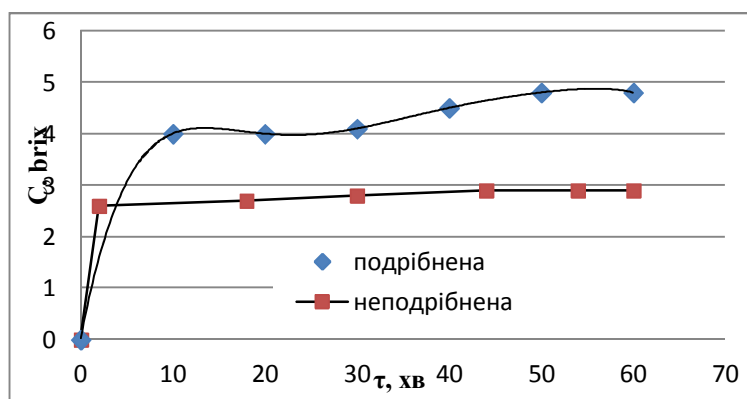


Рис. 4 – вплив подрібнення сировини на інтенсивність вилучення білку з макухи амаранту

Встановлено значний вплив подрібнення сировини. Цілі гранули макухи вкриваються твердою плівкою омиленних сполук та перехід білку зсередини гранули до розчину припиняється.

Також на прикладі вилучення лугорозчинної фракції демонструється вплив адресної доставки енергії на інтенсивність процесу екстрагування (рис. 5).

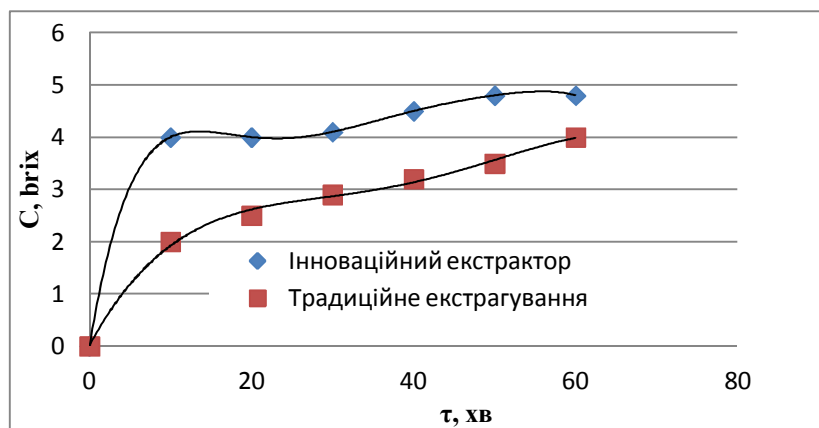


Рис. 5 – Вплив адресної доставки енергії на інтенсивність екстрагування білку та сухих речовин з макухи амаранту

Як видно з графіку, тривалість процесу скорочується в шість разів, а питомі енерговитрати – в 4...5 разів.

Таким чином інтенсифікувати процес екстрагування протеїну з макухи амаранту пропонується за рахунок використання екстракційного обладнання, в якому здійснюється адресна доставка енергії [8].

Подальше вилучення білку передбачає осадження крохмалю з екстракту, оскільки екстракт містить приблизно 70 % крохмалю. Густина екстракту в середньому 1020 кг/м^3 , в'язкість – $7,78 \text{ Па}\cdot\text{с}$. Встановлено, що за такої високої в'язкості для ефективного осадження крохмалю, необхідно забезпечити фактор розділення не менше 3000.

Подальша обробка освітленого білкового екстракту передбачає осадження розчинених глютелінів нейтралізацією лужного середовища розчином HCl , та зневоднення білкового осаду. Отриманий продукт може містити від 60 до 90 % білку, в залежності від якості очищення.

Велика кількість крохмалю яка потрапляє до відходів може бути вилучена як окремий продукт. Процес вилучення крохмалю включає багаторазове промивання крохмального молока (суспензії зерен крохмалю) до $\text{pH} \approx 7$ та осадження крохмалю. Одержаний зразок нативного крохмалю наведено на рис. 6.



Рис. 6 – Нативний крохмаль амаранту

Розділення крохмалю та протеїнової фракції також можливе без використання розчину лугу в якості екстрагенту. Пропонуються дві схеми: холодна (вилучення нативного крохмалю, без клейстеризації) та гаряча (вилучення екстрагування клейстеризованого крохмалю).

Холодне вилучення передбачає промивання сировини великою кількістю води та осадження зерен крохмалю. При цьому необхідно визначити, наскільки суттєві втрати сухих речовин з водою після промивання. Встановлено, що після перших чотирьох промивань з водою втрачається до 20% сухих речовин (водорозчинні білки, цукри), причому 17...17,5 % сухих речовин втрачається після першого та другого промивання втрачається. Також встановлено, що швидкість осідання частинок білку амаранту більша за швидкість осідання частинок крохмалю. Зерна крохмалю з частинками білка після осадження з крохмального «молока» утворюють шар осаду сіро-бежевого кольору. Після багаторазового промивання та осадження розділяються білий нативний крохмаль та протеїн. В результаті отримано продукт, що містить клітковину та білок, білковий концентрат з вмістом протеїну 46% та нативний крохмаль (рис. 7).



Рис. 7 – Продукти «холодного» розділення макухи амаранту: а) – білковий концентрат; б) нативний крохмаль

«Гарячий» спосіб розділення макухи амаранту передбачає, що клейстеризований крохмаль вилучається заварюванням макухи амаранту водою температурою 80...90 °С. Статика вилучення сухих речовин з макухи амаранту гарячою водою наведено на рис. 8.

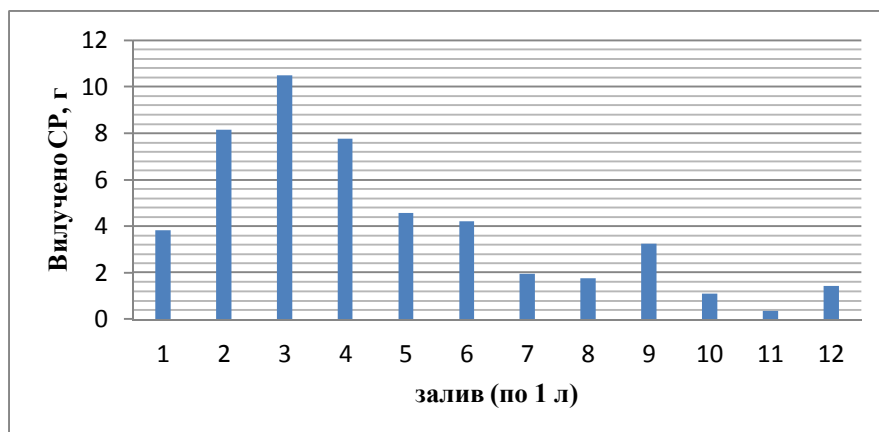


Рис. 8 – Статика вилучення клейстеризованого крохмалю з макухи амаранту

Водорозчинні білки (альбумін) за таких температур денатують і стають нерозчинними. У розчин переходять клейстеризований крохмаль, інші водорозчинні вуглеводи. Найбільша досягнута концентрація сухих речовин у екстракті – 12,5 г/л.

Припускається, що денатурований протеїн в процесі вилучення крохмалю залишається у твердій фазі, і таким чином його відсоток у продукті збільшується.

Для денатурації білків макуху амаранту нагрівали у сушильній шафі до температури 95...100 °С. Крохмаль виварювали як із вихідної макухи, так і зі знежиреного етанолом при 75 °С.

Вміст білка у продуктах після вилучення клейстеризованого крохмалю у різних режимах наведено у табл.1.

Таблиця 1

Вміст протеїну в продуктах «гарячого» розділення макухи амаранту

Продукт	Сировина (макуха)	Температура, °С	Початкова наважка, г	Кінцева маса твердої фази, г	Загальний гідромодуль	Маса протеїну, г
тверда фаза	вихідна, прогрита	вода - 85-90	100	28,5	1:150	7,3
крохмаль						9
тверда фаза	знежирена, прогрита	1) етанол - 75 2) вода - 85-90	100	28,1	1:110	7,8
крохмаль						6,9

Виявлено, що під час знежирення втрачається 1,5...2 % білка (від маси сировини). Також у екстракт переходить до 55 % білка у вигляді тонкодисперсної суспензії. Відокремлення білкової фази можливе методами розділення у полі відцентрових сил, або фільтруванням екстракту.

Зразки клейстеризованого крохмалю та білкового концентрату наведено на рис. 9.



Рис. 9 – Продукти «гарячого» способу переробки макухи амаранту: а) – клейстеризований крохмаль; б) – білковий концентрат

Показники якості одержаного крохмалю наведено у таблиці 2.

Таблиця 2

Показники якості крохмалю амаранту

Вологість, %	10,03
Вміст амілози, %	3,20
Вологоутримуюча здатність, %	199,48
Пошкоджений крохмаль, %	8,87
Розмір часток, нм	1373

Таким чином одержаний крохмаль характеризується дуже високою вологоутримуючою здатністю, низьким вмістом амілози, малим розміром зерен. Через низький вміст амілози такий крохмаль більш стійкий до процесів черствіння, ніж інші харчові крохмалі (пшеничний, картопляний, кукурудзяний).

Висновки. В результаті комплексної переробки макухи крохмалю можливе отримання комплексу продуктів: білкових концентратів з різним вмістом протеїну (від 30 до 90 %) та крохмалю (нативного та клейстеризованого). Технології адресної доставки дозволяють значно (до 6 разів за часом) інтенсифікувати процес екстрагування сухих речовин з макухи амаранту лужним розчином. Основною проблемою при розділенні білку та крохмалю амаранту є висока в'язкість екстрактів при відносно невеликій різниці густин часток і середовища, тому виникає потреба у використанні надцентрифуг з високим фактором розділення. Крохмаль з макухи амаранту можна вилучити щонайменше за трьома схемами. Одержаний крохмаль характеризується високою якістю.

References

1. Yanyuk, T., & Hryunval'd, N. (2022). Vyrobnystvo amarantu v Ukrayini: stan i perspektyvy [Amaranth production in Ukraine: state and prospects.]. *Prodovol'chi resursy*, 10(18), 179-192. <https://doi.org/10.31073/10.31073/foodresources2022-18> (in Ukrainian).
2. Naumenko K. I., Chernov N. K., Kapustyan A. I. (2022). Otrymannya ta kharakterystyka bilka z amarantovoyi makukhy [Preparation and characterization of protein from Amaranth cake]. *Zbirnyk tez dopovidey 82-yi naukovoї konferentsiyi vykladachiv universytetu*, 126–127. (in Ukrainian).
3. Hulak O.V., Polishchuk H.Ye., Kalinina H.P., Yanyuk T.I. (2007). Amarantove boroshno – perspektyvna kharchova dobavka u vyrobnystvi morozyva [Amaranth flour - a promising food additive in the production of ice cream]. *Produkty i ingredienty*, 74 – 76. (in Ukrainian).
4. Ruzhyts'ka N. V., Akimov O. V. (2020). Perspektyvy ta mozhlyvosti oderzhannya krokhmalu zi zhmykhu amarntu [Prospects and opportunities for obtaining starch from Amaranth cake]. *Enerhiya. Biznes. Komfort*, 11–12. (in Ukrainian).
5. Urubkov S.A., Khovanskaya S.S., Smirnov S.O. 2019 Comparative Analysis of the Glycemic Index of Amaranth and Other Gluten-Free Products. *Food Processing: Techniques and Technology*, 49(4), 629–634.
6. Halasova G. Et al. (1993). Amaranth as food, forage and medicinal culture papers presented at the int. Symposium, 79-80.
7. Kapetula S. M. (2012). *Kinetyka ekstrakuvannya oliyi iz nasinnya amarantu v mikrokhvyl'ovomu poli* [Kinetics of extracting oil from amaranth seeds in a microwave field]. Odesa : ONAKhT. (in Ukrainian).
8. Terziyev, S., Ruzhyts'ka, N., Shcherbych, M., & Al'khuri, Yu. (2021). Intensyfikatsiya protsesu ekstrakuvannya v tekhnolohiyakh utylizatsiyi vidkhodiv kharchovykh ta oliynykh vyrobnystv [Intensification of the extraction process in food and oilseed waste disposal technologies.]. *Scientific Works*, 85(1). <https://doi.org/10.15673/swonaft.v85i1.2079> (in Ukrainian).

PROCESSES OF COMPLEX PROCESSING OF AMARANTH CAKE

Ruzhitska N.V., Sirotyuk I.V., Akimov O.V., Molchanov M.Yu.
Odesa National University of Technology, Odesa, Ukraine

Abstract. In current paper the approaches to processing amaranth cake as the main waste product for the production of amaranth oil is discussed. The chemical composition of amaranth cake is analyzed. It has been shown that amaranth cake can be a source of vegetable protein, which is characterized by very high digestibility, starch and fiber. Three ways of producing amaranth protein concentrate are proposed. Concentrates with the highest protein content and isolates were obtained by extraction with sodium hydroxide solutions using targeted energy delivery and vacuum technologies. The kinetics of oil residue extraction from cake and the effect of cake pre-degreasing on protein yield have been studied. In addition to protein, fine-grained, amylopectin-rich starch was extracted from amaranth cake. The content of starch in a raw material is about 65 %. Indicators of the quality of amaranth starch are given. Alternative processing approaches that involve separating protein and starch without extracting proteins with alkali are also considered. One of approaches involves hydro-mechanical treatment of crushed cake at ambient

temperature. As the result a protein concentrate, a product containing fiber and protein, as well as native amaranth starch are obtained. Also a scheme that provides for aqueous extraction of starch from the solid phase in the form of gelatinized solution is considered. This scheme involves denaturation of protein and processing of raw material at temperatures up to 90 °C. The results of a study of the statics of extraction of gelatinized starch from amaranth cake are presented. As the result a solid phase- concentrate of protein and fiber and gelatinized starch are obtained. The protein content of high-temperature cake processing products such as protein concentrate and gelatinized starch has been analyzed.

Keywords: amaranth cake, protein, extraction, targeted energy delivery, starch

Список використаної літератури

1. Янюк, Т., & Грюнвальд, Н. Виробництво амаранту в Україні: стан і перспективи. Продовольчі ресурси, 10(18), 2022, 179-192. <https://doi.org/10.31073/10.31073/foodresources2022-18>
2. Науменко К. І. Отримання та характеристика білка з амарантової макухи / К. І. Науменко, Н. К. Черно, А. І. Капустян // Збірник тез доповідей 82-ї наукової конференції викладачів університету, Одеса, 26–29 квіт. 2022 р. / Одес. нац. технол. ун-т ; під заг. ред. Б. В. Єгорова. – Одеса : ОНТУ, 2022. – С. 126–127.
3. Гулак О.В., Поліщук Г.Є., Калініна Г.П., Янюк Т.І. Амарантове борошно – перспективна харчова добавка у виробництві морозива. Продукты и ингредиенты, 2007, С. 74 – 76.
4. Ружицька Н. В. Перспективи та можливості одержання крохмалю зі жмиху амарнту / Н. В. Ружицька, О. В. Акімов // Енергія. Бізнес. Комфорт – 2020 : матеріали наук.-практ. конф., Одеса, 26 листоп. 2020 р. / Одес. нац. акад. харч. технологій. – Одеса : ОНАХТ, 2020. – С. 11–12.
5. Urubkov SA, Khovanskaya SS, Smirnov SO. Comparative Analysis of the Glycemic Index of Amaranth and Other Gluten-Free Products. Food Processing: Techniques and Technology. 2019;49(4):629–634.
6. Halasova G. and all, Amaranth as food, forage and medicinal culture papers presented at the int. Symposium 19-23.08. 1992, Olomouc, 1993, p. 79-80
7. Кінетика екстрагування олії із насіння амаранту в мікрохвильовому полі: дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.18.12 "Процеси та обладнання харчових, мікробіологічних та фармацевтичних виробництв" / С. М. Капетула ; наук. кер. О. Г. Бурдо ; Одес. нац. акад. харч. технологій. — Одеса : ОНАХТ, 2012. — 153 с.
8. Терзієв, С., Ружицька, Н., Щербич, М., & Альхурі, Ю. Інтенсифікація процесу екстрагування в технологіях утилізації відходів харчових та олійних виробництв. Scientific Works, 85(1). 2021. <https://doi.org/10.15673/swonaft.v85i1.2079>

Отримано в редакцію 09.06.2022

Прийнято до друку 26.09.2022

Received 09.06.2022

Approved 26.09.2022