

С. Б. Германович, В. Я. Самарик, М. І. Нагорняк, Н. Г. Носова
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра органічної хімії

РОЗРОБЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ЕКСТРАКЦІЙНОГО РОЗДІЛЕННЯ ГЛЮТЕНУ

© Германович С. Б., Самарик В. Я., Нагорняк М. І., Носова Н. Г., 2018

Проведено дослідження із переробки кукурудзяного глютену спиртовою екстракцією та визначено оптимальні умови процесу. Запропонована схема екстракції дає змогу отримувати зеїно-жирову фракцію зі ступенем вилучення 95 %. Встановлено умови проведення вторинної екстракції для розділення зеїно-жирової фракції з одержання чистого зеїну та жиро-каротиноїдної фракції. Описано комплекс досліджень з метою ефективного використання кукурудзяного глютену для одержання з нього продуктів технологічного та комерційного застосування.

Ключові слова: глютен, екстракція, зеїн, каротиноїди.

S. B. Hermanovych, V. Ya. Samaryk, M. I. Nagornyak, N. G. Nosova

DEVELOPMENT OF THE PROCESS OF EXTRACTION OF CORN GLUTEN

© Hermanovych S. B., Samaryk V. Ya., Nagornyak M. I., Nosova N. G., 2018

Were conducted an investigation on corn gluten processing using alcohol extraction and were defined the optimal conditions of the process. The proposed extraction scheme allows to obtain a zein-fat fraction with a degree of extraction of 95 %. Were established the conditions for realization of the secondary extraction for separation of the zein-fat fraction with the obtaining of pure zein and fat-carotenoid fractions. Thus, the work describes a complex of studies that allows the efficient use of corn gluten for obtaining the products for technological and commercial applications

Key words: gluten, extraction, zein, carotenoids.

Постановка проблеми. Сьогодні велику увагу науковців привертають проблеми переробки відходів різноманітних виробництв з метою отримання нових матеріалів і речовин. При переробці кукурудзяного зерна з метою отримання крохмалю та патоки утворюється ще і глютен. Його використовують для подальшого виробництва комбикормів для птахів та тварин, а також як білково-вітамінну добавку та наповнювач преміксів. Проте таке застосування не дає змоги використати увесь глютен, оскільки в Україні врожайність кукурудзи сягає 30 мільйонів тонн, що передбачає отримання 3,5 мільйонів тонн глютену, який через недовготривалі терміни зберігання потребує використання як корму або ж подальшої переробки. Одним з шляхів використання кукурудзяного глютену є екстракційне його розділення, за якого отримують зеїн та каротиноїди. Продукти екстракції кукурудзяного глютену – зеїн та каротиноїди – використовують у різних галузях промисловості. Зеїн після модифікації можна використовувати для виробництва біодеградабельних пластиків, волокон, клеїв, фарб, косметики. Каротиноїди кукурудзи є цінним поживним середовищем для синтезу β -каротину (харчової добавки Е-160а). Тому створення нових технологій переробки кукурудзяного глютену з отриманням зеїну та каротиноїдів є актуальним завданням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Більшу частину кукурудзяного глютену використовують для годівлі сільськогосподарських тварин та птиці. Склад глютену (в % на суху речовину): вуглеводи (20–45); білок (40–65), в якому альбуміни (9,6), глобуліни (4,7), проламіни (29,9), глютеліни (40,3), склеропротеїни (15,5); жир (5–8); зола (0,8÷–,5); клітковина (2–4); розчинні

вуглеводи (0,5–2); каротиноїди (0,25–0,35); інші речовини (4–6) [1]. Є багато публікацій, присвячених проблемам використання кукурудзяного глютену, але переважна більшість з них присвячена питанням переробки його на комбікорми [2, 3]. Однак є ряд публікацій щодо екстракційного розділення кукурудзяного глютену з вилученням з нього ряду речовин, зокрема і зеїну, і каротиноїдів. Відомо, що для екстракції зеїну використовували як екстрагенти етанол, метанол та 2-пропанол, а також водно-етанольну суміш [4–7]. Однак в літературі не приведено порівняльної ефективності використання як екстрагентів цих спиртів, не вивчена залежності ступеня вилучення зеїнової фракції залежно від гранулометричного складу глютену.

Мета роботи – одержання зеїну та каротиноїдів спиртовою екстракцією кукурудзяного глютену та оптимізація умов проведення екстракційного розділення.

Виклад основної інформації та обговорення результатів. Перед викладом основної інформації наведемо експериментальну частину з описом методів синтезу та методик їх виконання.

Методика спиртової екстракції глютену

Наважку глютену поміщали у мішечок, виготовлений з тканини, який завантажували в екстрактор. У колбу завантажували відповідний розчинник і проводили процес екстрагування при температурі кипіння реакційної суміші протягом 8 годин. Після завершення екстракції проводили відгонку 2/3 об'єму розчинника, після чого екстракт зеїну упарювали. Надалі проводили висадження зеїну водою, декантували зеїн та сушили. Використовували розчинники: етанол, метанол, 2-пропанол.

Методика очищення зеїну

Наважку зеїну масою поміщали у мішечок, виготовлений із металевої сітки, який завантажували в екстрактор. У колбу завантажували відповідний розчинник і проводили процес екстрагування при температурі кипіння реакційної суміші протягом 6–13 годин. Після завершення екстракції проводили відгонку 2/3 об'єму розчинника, після чого екстракт каротиноїдів та жирів упарювали до постійної маси. Використовували розчинники: гексан, тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець), трихлорметан (хлороформ).

У дослідженні використовували зразки кукурудзяного глютену з ПрАТ “Дніпровський КПК” трьох фракцій з різним гранулометричним складом, що були одержані фракціонуванням на наборі стандартних сит розмірами понад 0,315 мм, 0,315–0,08 мм та 0,08–0,04 мм.

Результати і обговорення. При дослідженні процесу екстракції кукурудзяного глютену основними факторами, що вивчались, були ефективність екстрагенту, час проведення екстракції, залежність ефективності екстракції від фракційного складу глютену. На рис. 1 наведено схему екстракційного розділення кукурудзяного глютену.

Для визначення часу екстракції кукурудзяного глютену використовували глютен з різним гранулометричним складом. У порівняльних умовах (витрата екстрагенту 4–5 дм³/г у розрахунку на 1 дм³ об'єму екстрактора) проводили 6, 8 та 13 годин. Результати досліджень наведено на рис. 2.

За цими даними можна зробити висновок, що найшвидше зеїн екстрагується із фракції з розмірами частинок 0,08–0,04 мм – 26–28 % виходу досягається за час, менший за 8 годин. Для фракції розміром частинок 0,315–0,08 мм оптимальний час екстракції 7,5–9 годин. Подальше збільшення часу екстракції не приводить до суттєвого збільшення виходу зеїново-жирової фракції. Екстракція для фракції з розміром частинок, більших за 0,315 мм, завершується за часу екстракції понад 13 годин. Отже, проведені дослідження показали, що найефективнішим (за найменший час, а відповідно, з найменшою витратою екстрагенту) є проведення екстракції з використанням фракції глютену з розмірами частинок 0,08–0,04 мм. Але використання цієї фракції супроводжується технологічними утрудненнями. Зокрема: фракція злежується, і спостерігається значна втрата глютену через винесення екстрагентом. Тому доцільно рекомендувати для проведення екстракції використовувати фракції глютену розміром 0,315–0,08 мм та проводити екстракцію протягом 8 годин.

Наступним питанням, що вирішувалось під час досліджень, було питання вибору екстрагенту. В межах цих досліджень розглядали два варіанти проведення екстракції. Як зазначено вище, глютен є продуктом переробки кукурудзи, з якої видалено більшу частину крохмалю та куку-

рудзяної олії. Разом з тим у складі глютену залишається частина вуглеводів різної природи та 5÷8 % (від загальної маси) жирів залежно від способу їх вилучення.

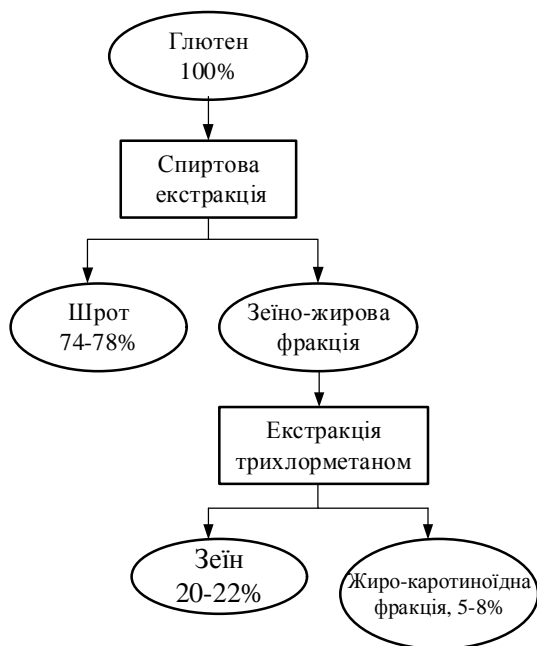


Рис. 1. Схема екстракційного розділення кукурудзяного глютену

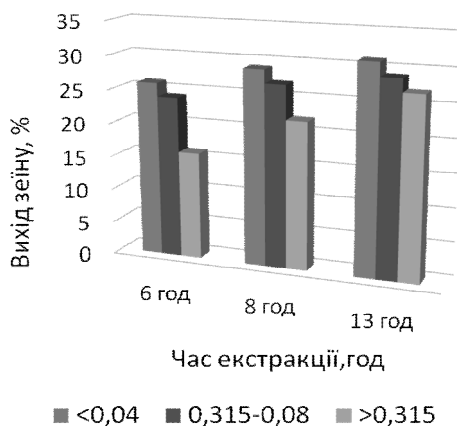


Рис. 2. Залежність виходу зеїново-жирової фракції від часу екстракції кукурудзяного глютену різного гранулометричного складу

Тому можливо проводити спиртову екстракцію глютену з попереднім видаленням залишкового жиру шляхом екстракції трихлорметаном та без такого видалення. Для встановлення впливу природи екстрагенту та наявності стадії попереднього видалення жиру було проведено ряд досліджень. Результати цих досліджень наведено у табл. 1 та на рис. 3. З одержаних даних (табл. 1 і рис. 3) можна зробити однозначний висновок, що найбільш ефективним екстрагентом з тих, що проходили тестування, є етанол. З його використанням можна виділити з глютену 95–100 % зеїново-жирової фракції в обох випадках проведення процесу.

Ефективність 2-пропанолу та метанолу приблизно однакова: в порівняльних умовах вони вилучають лише до 50–65 % фракції. Крім того, етиловий спирт є найбільш ефективним щодо виділення з глютену залишків жирів. Використання цього екстрагенту дає змогу практично повністю вилучити жир в тому випадку, якщо його попередньо не вилучали.

**Вихід і характеристики зейново-жирової фракції
під час спиртової екстракції**

Розчинник	Зейново-жирова фракція		Шрот		Вихід зейну, %	Вихід жиру, %
	Вихід фракції, %	Вміст жиру у фракції, %	Вихід шроту в розрахунку на глютен, %	Вміст жиру у шроті, %		
Глютен з попереднім додатковим знежиренням						
Етанол	24±4	15±4	77±4	0,58±0,04	~100	44±4
2-пропанол	11±4	23±4	89±4	0,57±0,03	45±4	32±4
Метанол	16±4	19±4	84±4	0,57±0,03	66±4	37±4
Глютен без попереднього додаткового знежирення						
Етанол	26±4	31±4	74±4	0,1±0,04	92±3	~100
2-пропанол	13±4	18±4	88±4	0,61±0,03	53±4	27±4
Метанол	15±4	28±4	85±4	0,41±0,03	55±4	53±4

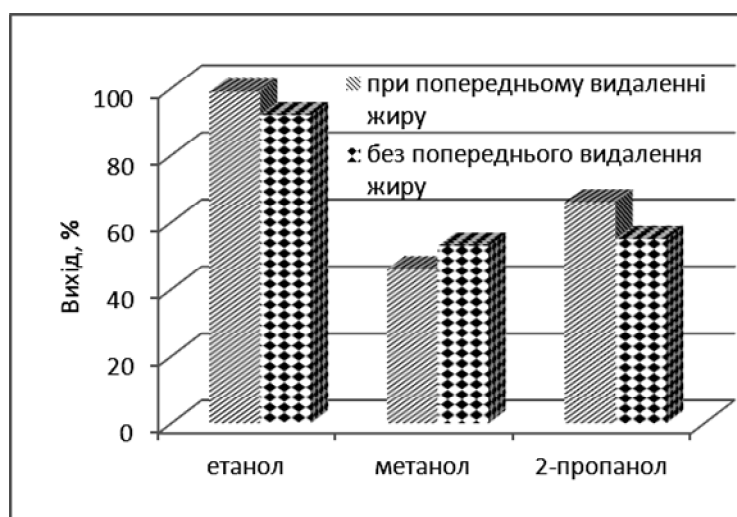


Рис. 3. Залежність виходу зейнові-жирової фракції від природи розчинника і способу проведення екстракції

За попереднього вилучення залишків жиру з глютену ефективність його екстракції етанолом суттєво зменшується, і ця закономірність притаманна як етанолу, так і метанолу. У випадку 2-пропанолу попереднє видалення жиру трихлорметаном у межах точності проведених досліджень не впливає на ефективність екстракції зейну. Отже, екстракцію зейново-жирової фракції доцільно проводити етанолом без попереднього вилучення залишків жиру екстракцією трихлорметаном.

Таблиця 2

Вихід та характеристики жиро-каротиноїдної фракції під час очищення зейну

Розчинники	Вихід зейну, %		Вміст жиру в зейні після екстракції жиру, %	Вихід жиро-каротиноїдної фракції в розрахунку на глютен, %	Вміст жиру в жиро-каротиноїдній фракції, %
	на зейно-жирову фракцію	на глютен			
Гексан	71±4	89÷93	1±0,3	8.3÷8.6	94÷96
Тетрахлорметан	63±6	83÷88	--		
Трихлорметан	64±4	84÷89	~0		

За даними табл. 2, в результаті такої екстракції отримують шрот глютену, з якого практично повністю видалено зеїн та залишки жиру, та зеїново-жирову фракцію, яка містить зеїну 65–70 %, жиру – 28–35 % та каротиноїдів – 3,0–3,5 %.

Для промислового використання представляють інтерес каротиноїди, які після етанольної екстракції глютену знаходяться в зеїно-жировій фракції. Крім того, використання зеїну у вигляді зеїно-жирової фракції, в якій вміст жиру за даними табл. 1 може сягати 28–35 %, є неможливим. Як було показано вище, попереднє знежирення глютену перед спиртовою екстракцією зеїну є неефективним. Цим шляхом повністю позбавитись жиру в зеїно-жировій фракції не вдається, вміст жиру зменшується (див. табл. 1) лише в 1,5–2 рази. Тому залишається актуальним очищення зеїново-жирової фракції від жиру для виділення зеїну в чистому вигляді. Для вирішення цього завдання проводили дослідження з видалення жиру та каротиноїдів з зеїно-жирової фракцією екстракції різними розчинниками. Природу екстрагентів вибирали з огляду на їх спроможність екстрагувати жир і водночас мінімально вилучати з фракції протеїни. Враховуючи це, у цьому дослідженні використовували гексан, трихлорметан та тетрахлорметан. Основні результати цих досліджень наведено в табл. 2. З них можна зробити висновок, що найбільш ефективними екстрагентами є трихлорметан та тетрахлорметан. За допомогою цих розчинників із зеїно-жирової фракції вдається практично повністю екстрагувати жир. При екстракції гексаном у виділеному зеїні залишається близько 1 % жиру, що негативно впливає на подальше використання зеїну. Після екстракції зеїно-жирової фракції трихлорметаном або тетрахлорметаном та дезодоруванням його від залишків екстрагенту одержують для подальшого використання чистий зеїн та жиро-каротиноїдну фракцію. Вихід його в розрахунку на вихідний глютен після обох екстракцій становить 83–89 % від вмісту зеїну в глютені. Вихід жиро-каротиноїдної фракції становить 8,3–8,6 % у перерахунку на вихідний глютен. Тому, ця фракція переважно містить жир (94–96 %), решта – каротиноїди (переважно α - та β -каротин). Вміст каротиноїдів у цій фракції є в 3–5 разів більшим ніж їх вміст у глютені. Тому ця фракція є привабливою як основний компонент живильного середовища для синтезу β -каротину (харчової добавки E-160a) пігментними мікроорганізмами, де сьогодні як таке середовище використовують вихідний глютен.

Висновки. Розроблено метод екстракційного розділення кукурудзяного глютену, який дає змогу отримувати зеїн та жиро-каротиноїдну фракцію. Визначено умови проведення такого екстракційного розділення. Встановлено, що використання як екстрагенту етанолу дає змогу виділити з глютену 95–100 % зеїно-жирової фракції. Крім того, етанол є найбільш ефективним щодо виділення з глютену залишків жирів та разом з ними каротиноїдів. Екстракцію жиро-каротиноїдної фракції та одержання чистого зеїну найефективніше проводити трихлорметаном. У результаті цього одержано вихід жиро-каротиноїдної фракції 8,3–8,6 % у перерахунку на вихідний глютен та зеїн, вихід якого в розрахунку на вихідний глютен після обох екстракцій становить 83÷89 % від вмісту зеїну в глютені.

1. Нечаев А. П., Траубенберг С. Г., Кочеткова А. А. Пищевая химия // Издание 2-е, перераб. и испр. – СПб.: ГИОРД, 2003. – 640 с. 2. Тюрин О.В. Новые виды кормовых продуктов // Комбикормовая промышленность. – 1998. – № 1. – С. 36–37. 3. Lawton, John W. Zein: A History of Processing and Use // American Association of Cereal Chemists. – November 1, 2002. 4. Rishi Shukla, Munir Cheryan, Richard E. DeVor. Zein: the industrial protein from corn // An international journal of Industrial Crops and Products. – 2001. № 13 p. 171–192. 5. Zhang H., Mittal G. Biodegradable protein-based films from plant resources: A review. Environ. Prog. Sustain. Energy. – 2010. No. 29 p. 203–220. 6. Yao C., Li X., Song T. Electrospinning and crosslinking of Zein nanofiber mats // J. Appl. Polym. Sci. – 2007. No. 103 p. 380–385. 7. Biswas A., Selling G.W., Woods K.K., Evans K. Surface modification of zein films // Ind. Crops Prod. – 2009. No. 30 p. 168–171.