

Экстракция фенольных соединений из продуктов механического фракционирования подсолнечного шрота

**И. В. Крылова**

ВНИИЖиров , Санкт-Петербург, Россия

Национальный исследовательский университет ИТМО , Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 27.01.2025

e-mail: irinakrylova1987@gmail.com

Принята после рецензирования: 13.03.2025

© И. В. Крылова, 2025

Принята к публикации: 05.08.2025

**Аннотация.**

Подсолнечник – масличная культура мирового значения, широко перерабатываемая и являющаяся ценным источником белка (содержание сырого протеина до 40 %). Для повышения содержания сырого протеина в растительном сырье применяют механическое фракционирование, но для продуктов переработки подсолнечника оно изучено недостаточно. Фенольные соединения, составляющие до 4 % подсолнечного шрота, придают ему выраженные антиоксидантные свойства, но способны вызывать нежелательное окрашивание. Целью данной работы являлось получение белковых препаратов подсолнечника со сниженным содержанием фенольных соединений.

Объектами исследования послужили фракции подсолнечного шрота, полученные при механическом фракционировании и отличающиеся повышенным содержанием сырого протеина. Для снижения содержания фенольных соединений фракции обрабатывали растворами этилового спирта. В полученных белковых препаратах определяли антиоксидантные свойства методом поглощения радикалов DPPH.

Содержание фенольных соединений в продуктах фракционирования подсолнечного шрота варьировалось от 2,81 до 3,31 % и коррелировало с содержанием сырого протеина (от 41,98 до 43,87 %). Во фракциях с одинаковым размером частиц (до 0,25 мм) содержание сырого протеина и фенольных соединений было схожим, независимо от состава исходного образца (до измельчения) и способа его измельчения. Кроме того, полученные фракции отличались повышенными антиоксидантными свойствами (от 51,08 до 54,52 % DPPH). Максимальный выход фенольных соединений (73 %) достигнут при однократной экстракции 80 % этиловым спиртом при температуре 60 °C и гидромодуле 1:10. Эти результаты сопоставимы с выходом фенольных соединений 76 % при трехкратной экстракции.

Полученные белковые препараты, благодаря повышенному содержанию сырого протеина и пониженному содержанию фенольных соединений, могут использоваться в пищевой промышленности, в частности, для обогащения белком и антиоксидантами мучных изделий.

Ключевые слова. Подсолнечный шрот, механическое фракционирование, сырой протеин, фенольные соединения, антиоксидантные свойства, водно-спиртовая экстракция

Для цитирования: Крылова И. В. Экстракция фенольных соединений из продуктов механического фракционирования подсолнечного шрота. Техника и технология пищевых производств. 2025. Т. 55. № 4. С. 833–844. <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-4-2612>

Extracting Phenolic Compounds from Products of Mechanically Fractionated Sunflower Meal



Irina V. Krylova

All-Russian Research Institute of Fats VNIIZhivotv, St. Petersburg, Russia
ITMO University, St. Petersburg, Russia

Received: 27.01.2025

e-mail: irinakrylova1987@gmail.com

Revised: 13.03.2025

© I.V. Krylova, 2025

Accepted: 05.08.2025



Abstract.

Sunflower is an oilseed crop of global significance. It is a valuable source of protein with a crude protein content of up to 40%. Mechanical fractionation increases the yield of crude protein content from plant raw materials, but it remains understudied for sunflower meal. Sunflower meal contains up to 4% phenolics, which renders it with strong antioxidant properties. However, phenolics may cause coloration. This article describes sunflower protein preparations with low phenolic content.

The study featured sunflower meal fractions obtained by mechanical fractionation with high crude protein content. To reduce the phenolic content, the fractions were treated with ethyl solutions. The antioxidant properties of the resulting protein preparations were determined using the DPPH radical scavenging method.

The phenolic content of sunflower meal fractionation products ranged from 2.81 to 3.31% and correlated with the crude protein content (41.98–43.87%). Fractions with the same particle size (≤ 0.25 mm) had similar crude protein and phenolic contents, regardless of the original sample composition and the grinding method. The obtained fractions demonstrated enhanced antioxidant properties (51.08–54.52% DPPH). The highest phenolic yield (73%) belonged to the procedure that involved a single extraction with 80% ethanol at 60°C and a hydromodulus of 1:10. This result was comparable to the yield (76%) obtained by three extractions.

The resulting protein preparations were rich in crude protein but low in phenolics. The method could be used to fortify flour products with proteins and antioxidants.

Keywords. Sunflower meal, mechanical fractionation, crude protein, phenolic compounds, antioxidant properties, water-ethanol extraction

For citation: Krylova IV. Extracting Phenolic Compounds from Products of Mechanically Fractionated Sunflower Meal. Food Processing: Techniques and Technology. 2025;55(4):833–844. (In Russ.) <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2025-4-2612>

Введение

Антиоксиданты – биологически активные вещества, поддерживающие окислительно-восстановительное равновесие в организме человека. Механизм их действия заключается в нейтрализации свободных радикалов, активных форм азота и кислорода. Эти соединения образуются не только в ходе обмена веществ, но и под влиянием внешних факторов, таких как загрязнение окружающей среды. Окислительный стресс, обусловленный этими соединениями, вызывает повреждение клеток и способствует развитию диабета, сердечно-сосудистых и других хронических заболеваний. Чтобы нейтрализовать активные вещества и предотвратить окислительное повреждение клеток, необходимо поступление антиоксидантов в организм [1].

Природные антиоксиданты подразделяются на ферментативные и неферментативные (витамины, полифенолы и флавоноиды) [1]. В работе А. В. Табакаева и О. В. Табакаевой показано, что предпочтительнее использование натуральных антиоксидантов, а не син-

тетических, благодаря их безопасности и эффективности [2]. В рационе человека основными антиоксидантами являются полифенолы, включающие несколько классов соединений, в том числе флавоноиды и фенольные кислоты [3]. Фенольные соединения по механизму действия относятся к антирадикальным ингибиторам, то есть способны при химическом взаимодействии ингибировать окисление, вызванное свободными радикалами [4]. Полифенолы преимущественно содержатся в растительном сырье, однако в нем они присутствуют в связанном виде, что может снижать их биологическую доступность. Преобразование растительного сырья путем расщепления его компонентов способствует повышению доступности фенольных соединений. В работе A. Silva *et al.* выявлено, что после гидролиза растительного сырья, например при изготовлении напитков, повышается растворимость и усвоемость фенольных соединений [5].

Способы извлечения фенольных соединений из растительного сырья зависят от их локализации, а также

от состава и свойств сырья. Обычно фенольные соединения экстрагируют различными органическими растворителями, в том числе метанолом [6, 7], этанолом [8, 9], изопропанолом [10] и ацетоном [6]. При этом ацетон, как более полярный растворитель, способен извлекать большее количество фенольных соединений, чем этанол и метанол. Однако 80 % водный раствор этанола был выбран как наиболее безопасный для применения в пищевой промышленности [6]. Кроме того, экстракция водными растворами этанола с концентрацией до 60 % при температуре до 50 °C способствует сохранению нативных свойств белка [8]. Исследования также проводились с меньшими концентрациями, например 30 % [11], при этом гидромодуль составлял 1:86, а экстракция длилась 4 ч. В результате, выход фенольных соединений при экстракции водными растворами этанола определялся в основном его концентрацией и температурой процесса [12].

Ранее выполнялись работы по извлечению фенольных соединений из зеленого чая [13], жмыха подсолнечника [8] и выжимок винограда [9]. При экстракции зеленого чая водными растворами этанола [13] на выход фенольных соединений повлияло соотношение растворителя к массе сырья. При извлечении жмыха подсолнечника [8] также использовали водный раствор этанола, причем экстракцию проводили в три стадии. Виноградные выжимки экстрагировали также водным раствором этанола, но с применением ультразвукового и микроволнового воздействия [9]. Таким образом, экстракция фенольных соединений этанолом эффективна для различных видов растительного сырья.

В последние годы во многих странах Европы разрабатываются технологии утилизации масличных шротов, в том числе шрота подсолнечника – одной из главных масличных культур стран Европы. Масличные семена и продукты их переработки отличаются высокой энергетической ценностью, высоким содержанием белка и клетчатки [14]. Количество белка и клетчатки в шроте зависит от степени удаления лузги семян, которая определяется методом экстракции масла. При отжиме получают жмых, а при экстракции растворителями – шрот с низким содержанием масла [14]. Широкая доступность и низкая стоимость масличных шротов делают их перспективным сырьем для валоризации и получения белка. Полезными компонентами шрота, помимо протеина, являются остаточные количества липидов (преимущественно триглицериды), составляющие клетчатку (целлюлоза, лигнин) и другие вещества [15].

Семена подсолнечника отличаются высоким содержанием фенольных соединений, которых насчитывается более десяти. Основная их часть концентрируется в ядре семян, поэтому при переработке подсолнечника на масло фенольные соединения остаются в шроте. Подсолнечный шрот содержит до 4 % фенольных соединений в сухом веществе, причем до 70 % этого количества приходится на хлорогеновую кислоту и ее производные. В сухом обезжиренном веществе семян

содержание хлорогеновой кислоты варьируется от 0,5 до 4,5 % в зависимости от сорта подсолнечника, условий его выращивания и хранения [16]. Семена подсолнечника также содержат ферулоилхинную и дикафеилхинную кислоты. В подсолнечном шроте, помимо хлорогеновой кислоты, присутствует кофейная кислота, составляющая до 19 % от общего количества фенольных соединений [17]. Тем не менее, именно хлорогеновая кислота является основным фенольным соединением подсолнечного шрота.

Хлорогеновая, или 5-O-кофеилхинная кислота, относящаяся к гидроксикоричным кислотам, выделена из экстрактов чая и кофе. Известны такие свойства кислоты, как антиоксидантные, кардиопротекторные, гепатопротекторные и противовоспалительные [18]. Кроме того, antimикробная активность хлорогеновой кислоты против широкого спектра микроорганизмов позволяет использовать ее для продления срока хранения пищевых продуктов [18]. Таким образом, изучение содержания хлорогеновой кислоты в растительном сырье и способов ее выделения является перспективным для ее применения в пищевой промышленности.

Целью данного исследования являлось получение белковых препаратов подсолнечника со сниженным содержанием фенольных соединений.

Объекты и методы исследования

Исследуемые образцы. В данной работе для получения белковых фракций выбраны два образца подсолнечного шрота российского производства. Первый образец содержал на 4,6 % больше сырого протеина и на 10 % меньше клетчатки, чем второй, отличаясь также более высоким уровнем фенольных соединений (табл. 1).

Сухое фракционирование подсолнечных шротов включало измельчение образцов тремя способами:

Таблица 1. Состав образцов подсолнечного шрота

Table 1. Composition of sunflower meal samples

Показатель	Образец 1	Образец 2
Массовая доля влаги, %	9,91	9,59
Содержание сырого протеина, % абсолютно сухого вещества	39,44	34,75
Массовая доля жира, % абсолютно сухого вещества*	1,89	1,81
Остаточное количество растворителя, %*	0,02	0,02
Посторонние и металлические примеси*	—	—
Содержание фенольных соединений, % абсолютно сухого вещества	2,81	2,20

Примечание: * – по данным производителя.

Note: * – based on official data.

на роторно-ножевой мельнице марки ЭМ-ЗА, на кулачковой мельнице и на измельчителе ударно-активаторного действия марки Desi-15 – с последующей классификацией полученного материала. Измельчение проводили таким образом, чтобы размер частиц не превышал 2,00 мм. Классификацию осуществляли на ситах с размерами ячеек 0,25 мм и 1,00 мм, что позволило получить три фракции: с размерами частиц до 0,25 мм, от 0,25 до 1,00 мм и от 1,00 до 2,00 мм.

Определение физико-химического состава. Гранулометрический состав фракций определяли методом статического рассеяния света в лазерном анализаторе размеров частиц (Bettersizer 2600, Bettersize) при воздушной диспергации образцов. Массовую долю влаги определяли методом высушивания до постоянного веса при 105 ± 2 °C. Содержание сырой клетчатки анализировали методом Геннеберга-Штомана с применением промежуточной фильтрации. Содержание сырого протеина определяли по методу Кельльдаля (анализатор KjelFlex-360, Buchi); содержание фенольных соединений – с помощью реактива Фолина-Чокальтеу с последующим измерением на фотоколориметре КФК-2 [6, 7]. Антиоксидантную активность спиртовых экстрактов белковых фракций измеряли методом DPPH (2,2-дифенил-1-пикрилгидразил, $C_{18}H_{12}N_5O_6$, $M = 394,33$) с последующим определением коэффициента пропускания при 517 нм на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 [7].

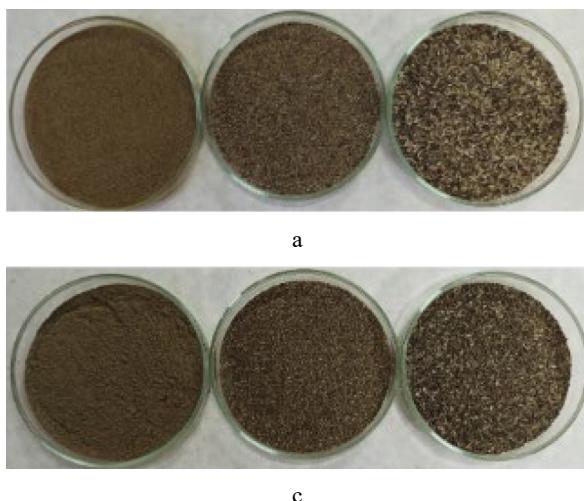
Результаты и их обсуждение

Сухое (механическое) фракционирование – безреагентный способ разделения сухих сыпучих продуктов различного происхождения, не требующий применения воды или растворителей. Это позволяет

избежать не только расхода воды, но и затратного процесса сушки готового продукта, а также использования агрессивных химических веществ и высоких температур. В контексте современных экологически ориентированных производств, возможность обойтись без воды и растворителей является значительным преимуществом этого способа [19, 20]. Наиболее частыми объектами сухого фракционирования являются семена бобовых и отруби. Среди масличных культур данный метод применялся для обезжиренной муки сои, решая задачи снижения уровня крахмала [19], обогащения пищевыми волокнами [20, 21], снижения содержания клетчатки [22]. В качестве методов фракционирования преимущественно использовалась пневмоклассификация, а в ряде случаев [22, 23] – электростатические методы. Анализ литературных данных показал, что фракционирование подсолнечника и продуктов его переработки остается малоизученным.

Состав и свойства продуктов фракционирования зависят как от состава самого сырья, так и от параметров процесса фракционирования. Оба этих фактора были изучены на первой стадии исследования. Для этого выбраны два образца подсолнечного шрота различного состава, измельченные разными способами. Для изучения брали белковые фракции этих шротов, полученных после рассева на ситах, с размером частиц не более 0,25 мм. На рисунке 1 показан внешний вид белковых фракций подсолнечного шрота, полученных при различных параметрах фракционирования.

Мелкая фракция представляла собой однородный порошок, напоминающий муку, средняя – однородную крупку, а крупная фракция состояла преимущественно из частиц лузги. Эти частицы также присутствовали в средней фракции, но в значительно меньшем коли-



а – образец 1, измельченный на роторно-ножевой мельнице; б – образец 1, измельченный на кулачковой мельнице; в – образец 2, измельченный на роторно-ножевой мельнице; г – образец 2, измельченный на измельчителе ударно-активаторного действия

Рисунок 1. Фракции подсолнечного шрота

Figure 1. Fractions of sunflower meal

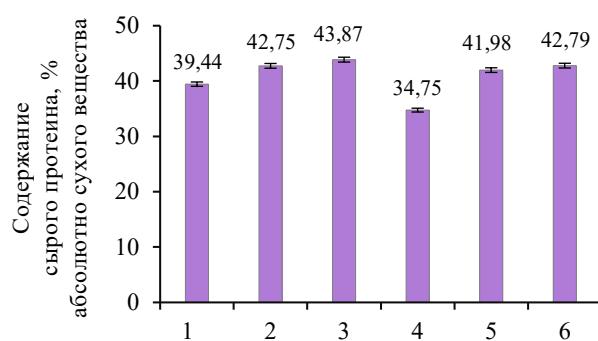
Таблица 2. Гранулометрический состав фракций

Table 2. Granulometric composition of fractions

Образец	Размер частиц, мм				
	d10	d50	d90	d(4,3)	(d90-d10)/d50
Образец 1, измельченный на кулачковой мельнице	41,50 ± 0,01	142,40 ± 0,01	278,50 ± 0,01	154,30 ± 0,01	1,66 ± 0,01
Образец 1, измельченный на роторно-ножевой мельнице	52,12 ± 0,01	153,60 ± 0,01	277,90 ± 0,01	161,00 ± 0,01	1,47 ± 0,01
Образец 2, измельченный на измельчителе ударно-активаторного действия	30,01 ± 0,01	106,50 ± 0,01	228,00 ± 0,01	120,20 ± 0,01	1,86 ± 0,01
Образец 2, измельченный на роторно-ножевой мельнице	14,07 ± 0,01	65,98 ± 0,01	182,00 ± 0,01	85,03 ± 0,01	2,55 ± 0,01

честве, тогда как видимые частицы лузги в мелкой фракции отсутствовали. Это свидетельствовало о том, что ядро семян при измельчении раздробилось до состояния порошка и сконцентрировалось в мелкой фракции, тогда как более твердая лузга поддавалась измельчению в меньшей степени. Как видно из рисунка 2, белковые фракции, полученные из образца 1, были светлее, чем из образца 2. Кроме того, фракции образца 1 проявляли большую склонность к комкованию, особенно то, что получена после размола на роторно-ножевой мельнице. Напротив, фракции образца 2 не склонны к образованию комков при обоих способах измельчения.

Образование комков в мелкой фракции объясняется агломерацией мелких частиц шрота. Эта склонность мелких частиц к слипанию, отмеченная и при фракционировании овса [24], обусловлена электростатическим взаимодействием и силами Ван-дер-Ваальса. Агломерация может происходить как между мелкими частицами, так и между мелкими и крупными частицами, что приводит к тому, что размер частиц во фракции оказывается больше, чем при измерении физическими методами. Размер частиц также существенно влияет на экстракцию биологически активных соединений: снижение размера увеличивает площадь поверхности и дисперсность материала, делая его более доступным для экстрагента [25]. Интенсивное измельчение, в свою очередь, способствует разрушению клеточных стенок, улучшая высвобождение экстрагируемых компонентов. Однако, слишком мелкие частицы могут затруднять последующее отделение проэкстрагированного материала от экстракта (например, фильтрованием или осаждением) [25]. В связи с этим, для тонких фракций подсолнечного шрота, полученных в данном исследовании, дополнительно изучен их гранулометрический состав (табл. 2). Значения процентиелей d10, d50 и d90 отражают долю частиц, размер которых меньше заданного (например, d90 = 228,00 мм означает, что 90 % частиц имеют размер менее 228 мм). Средневзвешенный диаметр частиц d(4,3) характеризует количественно преобладающий размер частиц во фракции. Кроме того, рас-



1 – образец 1 исходный (до измельчения); 2 – образец 1, измельченный на роторно-ножевой мельнице; 3 – образец 1, измельченный на кулачковой мельнице; 4 – образец 2 исходный (до измельчения); 5 – образец 2, измельченный на роторно-ножевой мельнице; 6 – образец 2, измельченный на измельчителе ударно-активаторного действия

Рисунок 2. Содержание сырого протеина во фракциях

Figure 2. Crude protein in fractions

считан относительный диапазон (d90-d10)/d50, который демонстрировал разброс частиц по размерам.

Из приведенных данных (табл. 2) можно отметить, что распределение по размерам частиц заметно отличалось для фракции образца 2, измельченного на роторно-ножевой мельнице. В этой фракции 90 % частиц меньше 182 мм, тогда как для других фракций значение d90 составляло 228–279 мм. Другие показатели процентиелей (d10, d50) и средневзвешенный размер частиц в этой фракции также оказались меньше. При этом разброс размеров частиц в ней оказался заметно выше (коэффициент вариации – 2,55). Так как задачей механического фракционирования является получение фракций с повышенным содержанием сырого протеина, было изучено его содержание в полученных фракциях (рис. 2).

Как видно из представленных на графике данных, содержание сырого протеина в исходных образцах (до измельчения) мало повлияло на его содержание в продуктах фракционирования. Во всех исследуемых фракциях уровень белка находился в пределах

42–44 %, несмотря на разность в 5 % между исходными образцами. При этом максимальное содержание сырого протеина (43,87 %) получено во фракции образца 2, изначально с более низким белком. Таким образом, содержание белка после фракционирования было повышенено на 9 %, по сравнению с исходным образцом. Это повышение зависит как от способа фракционирования, так и от состава сырья. Так, при воздушной классификации подсолнечного шрота [26] содержание белка было на 6 % выше, чем в исходном сырье, для люпина и гороха [19, 27] – соответственно на 20 и на 3 % выше. Следовательно, результаты механического фракционирования подсолнечного шрота в данном исследовании сравнимы с результатами пневматической классификации [26] аналогичного сырья.

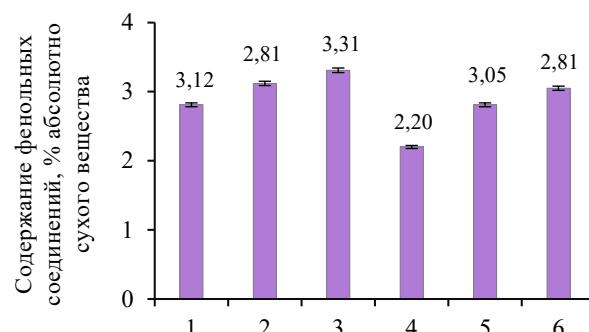
В соответствии с поставленной целью работы, в полученных фракциях определяли суммарное содержание фенольных соединений (рис. 3).

Приведенные данные (рис. 3) показывали тенденцию к повышению уровня фенольных соединений в белковых фракциях. Он оказался близок во всех полученных фракциях, несмотря на их различное содержание в исходных образцах (до измельчения). При этом во фракциях образца 2, содержащего меньше фенольных соединений, их уровень оказался ниже, чем во фракциях образца 1. В частности, максимальный уровень фенольных соединений (3,31 %) выявлен во фракции, полученной из образца 1 и был на 0,5 % выше, чем в образце 1 до измельчения (2,81 %). Такое повышенное содержание фенольных соединений в белковых фракциях согласовывалось с литературными данными об их распределении в семенах подсолнечника. В исследованиях [28, 29], посвященных проблеме переработки подсолнечника, неоднократно указывалось, что значительная часть фенольных соединений находится в белковой части семян. При этом фенольные соединения образуют с белками комплексы посредством ковалентных и водородных связей, а также гидрофобных взаимодействий [28]. В частности, хлорогеновая кислота может быть ассоциирована как с 2S альбуминами, так и с 11S глобулинами, то есть запасными белками подсолнечника [29] и сосредоточена в ядре семени. При фракционировании частицы ядра семени отделяются от частиц лузги и концентрируются в мелких фракциях, поэтому фенольные соединения оказываются также сосредоточены в мелких фракциях. Приведенный график уровня фенольных соединений во фракциях (рис. 3) можно сопоставить с графиком уровня сырого протеина (рис. 2), в котором отражалась та же тенденция. Это свидетельствовало о том, что при механическом фракционировании одновременно с увеличением уровня сырого протеина во фракциях повышался и уровень фенольных соединений.

Увеличение количества фенольных соединений, несомненно, должно влиять и на антиоксидантные свойства фракций. Поэтому в полученных фракциях определяли антиоксидантную активность, выраженную

в степени поглощения DPPH (табл. 3). Данный метод основан на определении количества свободных радикалов реагента DPPH [2, 4]. Широкое применение метода в исследовании пищевых продуктов и сырья объясняется его быстротой и доступностью. Также показано, что определение антиоксидантной активности методом DPPH дает результаты, сопоставимые с другими методами [4, 30].

Среди полученных фракций (табл. 3) максимальной антиоксидантной активностью (54,52 %) отличалась фракция образца 1 после измельчения на кулачковой мельнице, а наименьшей (51,08 %) – фракция образца 2, полученная после измельчения на роторно-ножевой мельнице. Во всех изученных фракциях наблюдалась корреляция между содержанием фенольных соединений и антиоксидантной активностью: чем выше было содержание фенольных соединений, тем выше была активность. Максимальное содержание фенольных соединений отмечено во фракции образца 1, а минимальное – во фракции образца 2 (рис. 3). Эти результаты согласовывались с литературными данными [31],



1 – образец 1 исходный (до измельчения); 2 – образец 1, измельченный на роторно-ножевой мельнице; 3 – образец 1, измельченный на кулачковой мельнице; 4 – образец 2 исходный (до измельчения); 5 – образец 2, измельченный на роторно-ножевой мельнице; 6 – образец 2, измельченный на измельчителе ударно-активаторного действия

Рисунок 3. Содержание фенольных соединений во фракциях

Figure 3. Phenolics in fractions

Таблица 3. Антиоксидантная активность фракций

Table 3. Antioxidant profile of fractions

Образец	Антиоксидантная активность, % DPPH
Образец 1, измельченный на роторно-ножевой мельнице	53,37 ± 0,01
Образец 1, измельченный на кулачковой мельнице	54,52 ± 0,01
Образец 2, измельченный на роторно-ножевой мельнице	51,08 ± 0,01
Образец 2, измельченный на измельчителе ударно-активаторного действия	53,52 ± 0,01

что антиоксидантная активность семян подсолнечника и продуктов его переработки обусловлена присутствием в них фенольных соединений. Полученные данные также можно сравнить с антиокислительной активностью микроводорослей [4], составившей 58,16 %. Таким образом, повышение содержания фенольных соединений в результате механического фракционирования одновременно способствовало увеличению антиоксидантной активности фракций. Благодаря этому продукты механического фракционирования подсолнечного шрота могут быть использованы в рецептурах функциональных мучных изделий.

Несмотря на это, избыток фенольных соединений в полученных ингредиентах нежелателен для включения данных продуктов в мучные изделия из-за возможного изменения окраски. Поэтому на следующем этапе исследования изучена экстракция фенольных соединений из продуктов фракционирования подсолнечного шрота. Для проведения экстракции выбран образец 1, измельченный на роторно-ножевой мельнице. Именно при фракционировании этого образца получена мелкая фракция с максимальным содержанием сырого протеина (39,44 %) и фенольных соединений (3,31 %).

При рассеве данного образца получены фракции с размерами частиц 0,01–0,25 мм, 0,25–1,00 мм и 1,00–2,00 мм (рис. 1). Благодаря перераспределению час-

тиц ядра семян и частиц лузги, фракции различались по составу. Максимальным содержанием сырого протеина, превышавшим исходный образец (43,87 %), отличалась фракция с размером частиц 0,01–0,25 мм. В остальных фракциях содержание сырого протеина было ниже, чем в исходном образце (рис. 4).

На рисунке 4 отражено распределение белка, характерное для сухого фракционирования растительного сырья. Например, при фракционировании ячменя [18] мелкие фракции содержали больше протеина, жира и золы, чем крупные, в которых было больше β -глюканов и клетчатки. Схожие результаты получены при фракционировании рапса [32], где выявлена зависимость между размером частиц и содержанием сырого протеина во фракциях. Таким образом, полученные результаты сопоставимы с данными других исследований, несмотря на различия в способах фракционирования (пневмоклассификация [18], трибоэлектрическое разделение [32] и рассев на ситах в данной работе).

Представленное выше распределение белка во фракциях необходимо сопоставить с распределением фенольных соединений (рис. 5).

Из данных, представленных на рисунке 5, видно, что фенольные соединения во фракциях распределялись аналогично сырому протеину. Максимальный уровень

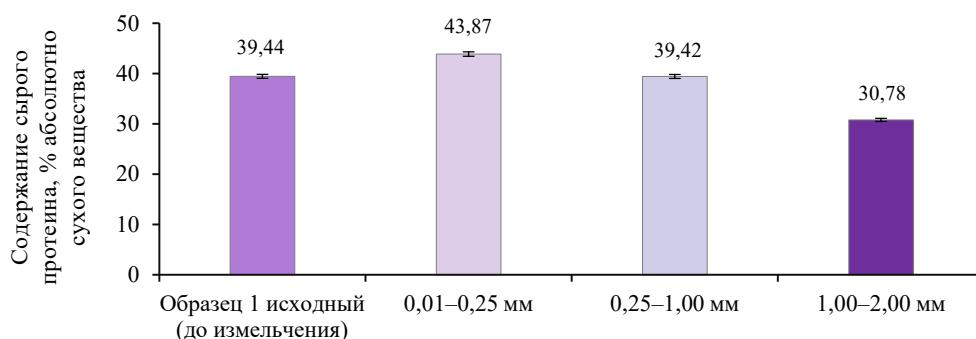


Рисунок 4. Содержание сырого протеина в рассеве образца 1

Figure 4. Crude protein in Sample 1 (sieved)

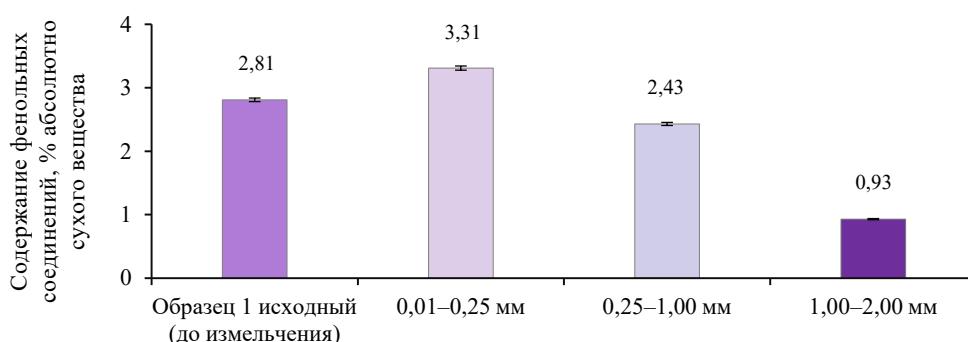


Рисунок 5. Содержание фенольных соединений в рассеве образца 1

Figure 5. Phenolics in Sample 1 (sieved)

Таблица 4. Антиоксидантная активность фракций образца 1

Table 4. Antioxidant activity of fractions in Sample 1

Образец / фракции	Антиоксидантная активность, % DPPH
Образец 1 исходный (до измельчения)	11,12 ± 0,01
0,01–0,25 мм	54,52 ± 0,01
0,25–1,00 мм	5,16 ± 0,01
1,00–2,00 мм	1,14 ± 0,01

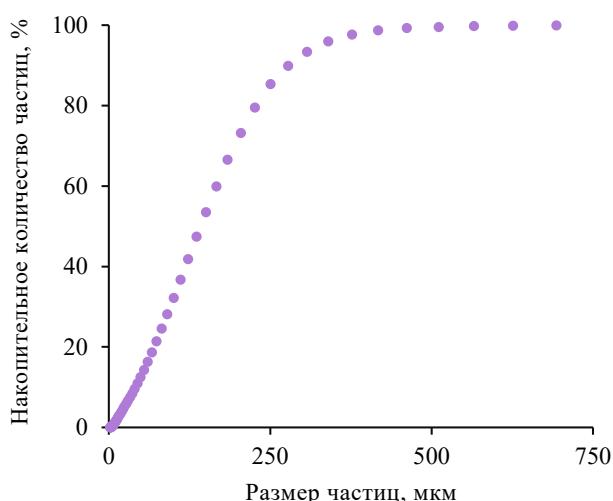


Рисунок 6. Гранулометрический состав фракции образца 1, измельченного на кулачковой мельнице

Figure 6. Granulometric composition of fraction in Sample 1 (ground in a bruising mill)

фенольных соединений достигнуто во фракции с размером частиц 0,01–0,25 мм, а с увеличением размера частиц их содержание уменьшалось. Эта закономерность может быть связана с преобладанием фенольных соединений подсолнечника в белковой части семян [29]. Для фракций, полученных при рассеве, также определены антиоксидантные свойства по методу с применением реагента DPPH (табл. 4).

Приведенные в таблице 4 данные показывают, что антиоксидантная активность заметно (в 5 раз) возросла во фракции с размером частиц 0,01–0,25 мм, по сравнению с исходным шротом. При этом антиоксидантная активность двух других фракций была ниже, чем у исходного шрота. Сопоставление этих значений с данными рисунка 5 демонстрирует, что изменение антиоксидантной активности во фракциях проявляло аналогичную тенденцию, что и распределение фенольных соединений, но более выражено. Биологическая активность фенольных соединений растительного сырья во многом определяется их взаимодействием с другими компонентами. В растительном сырье фенольные соединения могут образовывать растворимые и нерастворимые комплексы с белками,

изменяя при этом пространственную структуру белковой молекулы. Эти взаимодействия влияют на биологическую активность и биодоступность как белков, так и самих фенольных соединений, причем могут приводить к повышению активности [28].

Несмотря на благоприятные свойства фенольных соединений, их избыток в пищевых ингредиентах нежелателен из-за возможного возникновения темной окраски в щелочной среде или при нагревании [17]. Поэтому на следующем этапе исследования изучена экстракция фенольных соединений из полученной высокобелковой фракции подсолнечного шрота. Для экстракции выбран образец 1, измельченный на кулачковой мельнице, фракция которого с размерами частиц менее 0,25 мм содержала 39,44 % сырого протеина, 3,31 % фенольных соединений и отличалась высокой антиоксидантной активностью (54,52 %).

Процесс экстракции растительного сырья во многом зависит от его физических параметров, в том числе степени измельчения. Для исследуемой фракции подсолнечного шрота изучен гранулометрический состав (рис. 6).

Как показано на графике распределения частиц по размерам (рис. 6), 90 % из них были меньше 275 мкм. Исследователи утверждали, что меньший размер частиц приводит к большему выходу экстракции за счет проникновения экстрагента в частицы [25]. Кроме того, измельчение сырья связано с разрушением клеточных стенок и высвобождением их содержимого. Поэтому выбор именно фракции с мелкими частицами может способствовать лучшему извлечению фенольных соединений.

Кроме особенностей сырья, на выход экстракции влияют и параметры самого процесса: выбор растворителя, его концентрация, температура, количество стадий экстракции, ее продолжительность, скорость перемешивания, соотношение твердой и жидкой фаз. При экстракции фенольных соединений из чайного листа [13] оптимальным соотношением количества сырья к количеству спиртового раствора оказалось 1:60. При экстракции фенольных соединений из подсолнечного жмыха [8] применяли соотношение образца к водно-спиртовому раствору 1:10. В данном исследовании выбраны соотношения растворителя к навеске в пределах 1:20, поскольку большее соотношение непрактично из-за высокого расхода растворителя (рис. 7). Экстракцию проводили 70 % водным раствором этанола при температуре 50 °C и скорости перемешивания 1000 об/мин в течение 30 мин. Экстракты отделяли от осадка центрифугированием при 2500 об/мин в течение 15 мин и определяли в них содержание фенольных соединений методом Фолина-Чокалтеу.

При увеличении соотношения растворителя к навеске содержание фенольных соединений в экстрактах заметно возрастало, затем рост становился менее резким. Характер этой зависимости был близок к квадратичной: $Y = 1,33 + 0,276X - 0,0321X^2$ ($R^2 = 0,971$). Таким образом, оптимальными признаны гидромодули

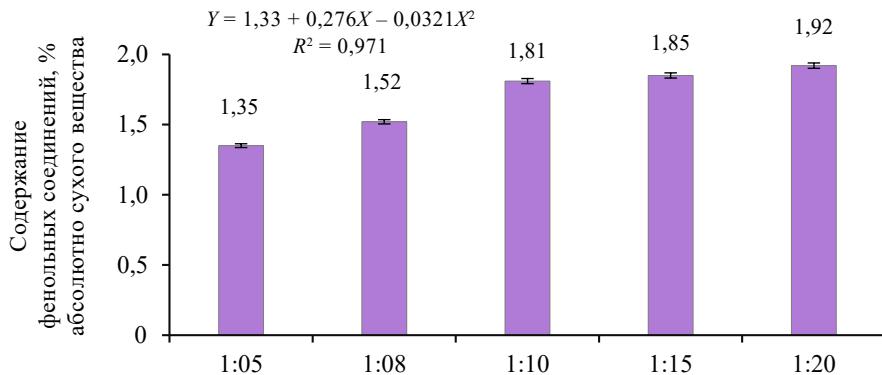


Рисунок 7. Содержание фенольных соединений экстрактах

Figure 7. Phenolics in extracts

Таблица 5. Выход фенольных соединений при различных гидромодулях

Table 5. Phenolic yields at different hydromodules

Гидромодуль	Выход фенольных соединений, %
1:5	41 ± 2
1:8	46 ± 2
1:10	55 ± 2
1:15	56 ± 2
1:20	58 ± 2

Таблица 6. Уровни и интервалы варьирования факторов

Table 6. Levels and units of variation across factors

Уровень и интервал	Температура, °C	Концентрация, %	X ₁	X ₂
Верхний уровень	60	80	+1	+1
Основной уровень	50	70	0	0
Нижний уровень	40	60	-1	-1
Интервал	10	10	—	—

Таблица 7. Выход фенольных соединений при различных условиях экстракции

Table 7. Phenolic yields under different extraction conditions

X ₁	X ₂	Фенольные соединения, %	Выход фенольных соединений, %
-1	-1	2,10 ± 0,01	63 ± 2
-1	+1	2,17 ± 0,01	66 ± 2
+1	-1	2,17 ± 0,01	66 ± 2
+1	+1	2,40 ± 0,01	73 ± 2

1:10, 1:15 и 1:20, так как дальнейшее его увеличение не оправдано. Дополнительно рассчитан массовый выход фенольных соединений, исходя из их содержания в навеске – 3,05 % (табл. 5).

Как видно из таблицы 5, максимальный выход фенольных соединений составил 58 % от их содержания в навеске и достигнут при гидромодуле 1:20. В исследовании [8] получен выход фенольных соединений 76 %. При этом экстракция проводилась также при гидромодуле 1:10, но с использованием 40 % этанола, при температуре 90 °C и в три стадии. Предположительно, именно трехкратная экстракция способствовала более высокому выходу фенольных соединений, по сравнению с данной работой.

В предыдущих исследованиях экстракции фенольных соединений [12] установлено, что наиболее значи-

мыми параметрами растворителей на основе этанола являлись их концентрация и температура. При этом концентрация (соотношение воды и этанола) определяет полярность растворителя, от которой зависит как выход фенольных соединений, так и потери белка [8]. Авторами сообщалось, что повышение температуры экстракции нарушало нативные свойства белка, а также способствовало его потерям [8]. Поэтому на следующей стадии исследования изучено влияние температуры и концентрации на извлечение фенольных соединений.

Эти факторы выбраны для планирования эксперимента (табл. 6). Основной уровень факторов соответствовал их значениям в предыдущем эксперименте, где определялось значение гидромодуля (1:15).

Выходным параметром было содержание фенольных соединений в полученных после центрифugирования экстрактах. Кроме того, вычисляли процентный выход фенольных соединений по отношению к их содержанию во фракции подсолнечного шрота (табл. 7).

В данном эксперименте (табл. 7) выход фенольных соединений удалось повысить до 73 %, что сопоставимо с результатами других исследователей [8]. Этот результат получен при концентрации этилового спирта 80 % и температуре 60 °C. При этом содержание фенольных соединений в экстракте составило 2,40 % (табл. 6, 7). Как показано в статье [8], концентрация этанола выше

60 % способствует снижению потерь белка, однако температура более 50 °C не является благоприятной для его сохранения. В то же время, выход фенольных соединений 73 % в данном случае достигнут при однократной, а не трехкратной экстракции, что должно способствовать количественному и качественному сохранению белка.

Выводы

Наличие высокого уровня фенольных соединений является одним из ограничений для пищевого применения шрота подсолнечника и продуктов его переработки. Это связано с их окислением при щелочной экстракции подсолнечного белка и образованием зеленоватой окраски. Фенольные соединения – вторичные метаболиты растений, являющиеся биологически активными веществами [28, 33]. В семенах подсолнечника присутствует более 10 фенольных соединений, преимущественно хлорогеновая кислота и ее изомеры. Основное количество фенольных соединений сосредоточено в ядре семян, поэтому при переработке подсолнечника на масло они остаются в шроте [15, 34].

В данном исследовании показано, что продукты механического фракционирования подсолнечного шрота отличаются не только повышенным содержанием сырого протеина, но и фенольных соединений, что обусловлено особенностями сырья. Также это приводило к высокой антиоксидантной активности полученных фракций, что благоприятно для их применения в рецептурах пищевых продуктов. Однако следует учитывать, что избыток фенольных соединений может быть нежелателен для органолептических показателей пищевых ингредиентов, в частности, их окраски. Поэтому предпринята оптимизация процесса экстракции фенольных соединений водно-спиртовыми смесями. При этом выход фенольных соединений при однократ-

ной экстракции оказался сопоставим с результатами других исследователей при трехкратной экстракции.

Из литературных данных известно, что спиртовая экстракция фенольных соединений может приводить к потерям белка и ухудшению его свойств. Следовательно данные параметры также должны быть изучены в следующих исследованиях. Кроме того, ранее установлено, что продукты механического фракционирования подсолнечного шрота отличаются повышенными функционально-технологическими свойствами. Поэтому необходимо выяснить, как спиртовая экстракция фенольных соединений влияет на эти свойства, что и станет предметом дальнейших исследований. Результатом должна стать разработка технологии получения высокобелковых ингредиентов на основе подсолнечного шрота, применимых для использования в пищевой промышленности, в частности, для включения в мучные изделия.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Благодарности

Автор выражает благодарность Е. И. Самоделкину (ЦНИИ КМ Прометей) за измельчение образца на дезинтеграторной установке, а также А. С. Григорьеву (ООО Лабконцепт) за помощь в определении гранулометрического состава.

Conflict of interest

The author state that there is no conflict of interest.

Acknowledgements

The author would like to express her gratitude to E.I. Samodelkin, Prometey Central Research Institute, for assisting with disintegration and to A.S. Grigoriev, Lab-Concept, for determining the particle size distribution.

Список литературы / References

- Chibuye B, Singh IS, Ramasamy S, Maseka KK. Natural antioxidants: A comprehensive elucidation of their sources, mechanisms, and applications in health. Next Research. 2024;1(2):100086. <https://doi.org/10.1016/j.nexres.2024.100086>
- Табакаев А. В., Табакаева О. В. Характеристика антиоксидантной активности CO₂-экстрактов бурых водорослей и стабилизации липидов. Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 3. С. 585–597. [Tabakaev AV, Tabakaeva OV. Antioxidant activity of brown algae CO₂ extracts and lipid stability. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(3):585–597. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2524>
- Yang C, Liu W, Zhu X, Zhang X, Wei Y, et al. Ultrasound-assisted enzymatic digestion for efficient extraction of proteins from quinoa. LWT. 2024;194:115784. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2024.115784>
- Долганиук В. Ф., Сухих С. А., Каширских Е. В., Ульрих Е. В., Кремлева О. Е. и др. Скрининг и характеристика антиоксидантных свойств психрофильных микроводорослей и цианобактерий Балтийского моря. Техника и технология пищевых производств. 2024. Т. 54. № 2. С. 212–221. [Dolganyuk VF, Sukhikh SA, Kashirskih EV, Ulrikh EV, Kremleva OE, et al. Screening and profiling the antioxidant properties of psychrophilic microalgae and cyanobacteria from the Baltic Sea. Food Processing: Techniques and Technology. 2024;54(2):212–221. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-2-2501>
- Bento-Silva A, Koistinen VM, Mena P, Bronze MR, Hanhineva K, et al. Factors affecting intake, metabolism and health benefits of phenolic acids: Do we understand individual variability? European Journal of Nutrition. 2020;59:1275–1293. <https://doi.org/10.1007/s00394-019-01987-6>

6. Taha FS, Mohamed GF, Mohamed SH, Mohamed SS, Kamil MM. Optimization of the extraction of total phenolic compounds from sunflower meal and evaluation of the bioactivities of chosen extracts. *American Journal of Food Technology*. 2011;6(12):1002–1020. <https://doi.org/10.3923/ajft.2011.1002.1020>
7. Ye F, Liang Q, Li H, Zhao G. Solvent effects on phenolic content, composition, and antioxidant activity of extracts from florets of sunflower (*Helianthus annuus* L.). *Industrial Crops and Products*. 2015;76:574–581. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.07.063>
8. Jia W, Kyriakopoulou K, Roelofs B, Ndiaye M, Vincken JP, et al. Removal of phenolic compounds from de-oiled sunflower kernels by aqueous ethanol washing. *Food Chemistry*. 2021;362:130204. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130204>
9. Drosou C, Kyriakopoulou K, Bimpila A, Tsimogiannis D, Krokida M. A comparative study on different extraction techniques to recover red grape pomace polyphenols from vinification byproducts. *Industrial Crops and Products*. 2015;75(Part B):141–149. <https://doi.org/10.1016/J.INDCROP.2015.05.063>
10. Scharlack NK, Aracava KK, Rodrigues CEC. Effect of the type and level of hydration of alcoholic solvents on the simultaneous extraction of oil and chlorogenic acids from sunflower seed press cake. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2017;97(13):4612–4620. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8331>
11. Величкович Н. С., Степанова А. А., Козлова О. В., Люц В. А., Ларичев Т. А. Подбор параметров экстракции биоактивных веществ из лекарственных растений с применением молочной сыворотки. *Техника и технология пищевых производств*. 2024. Т. 54. № 3. С. 633–644. [Velichkovich NS, Stepanova AA, Kozlova OV, Lutz VA, Larichev TA. Extraction of bioactive substances from medicinal plants with whey: Selecting optimal parameters. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2024;54(3):633–644. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2024-3-2532>
12. Zardo I, Sobczyk AE, Marczak LDF, Sarkis J. Optimization of ultrasound assisted extraction of phenolic compounds from sunflower seed cake using response surface methodology. *Waste and Biomass Valorization*. 2019;10:33–44. <https://doi.org/10.1007/s12649-017-0038-3>
13. Chebbi H, Erol TN, Incedayi B, Sari F. Bioactive compounds of fresh tea shoots plucked in different seasons: Optimization of extraction of polyphenols. *Journal of Food Measurement and Characterization*. 2024;18:4192–4203. <https://doi.org/10.1007/s11694-024-02486-x>
14. Verstringe S, Vandercruyssen R, Carmans H, Rusu AV, Bruggeman G. Alternative proteins for food and feed. In: Galanakis CM, editor. *Biodiversity, Functional Ecosystems and Sustainable Food Production*. Cham: Springer; 2023. pp. 325–353. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07434-9_10
15. Parodi E, La Nasa J, Ribechini E, Petri A, Piccolo O. Extraction of proteins and residual oil from flax (*Linum usitatissimum*), camelina (*Camelina sativa*), and sunflower (*Helianthus annuus*) oilseed press cakes. *Biomass Conversion and Biorefinery*. 2023;13:1915–1926. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01379-z>
16. Slabi SA, Mathé C, Framboisier X, Defaix C, Mesieres O, et al. A new SE-HPLC method for simultaneous quantification of proteins and main phenolic compounds from sunflower meal aqueous extracts. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2019;411:2089–2099. <https://doi.org/10.1007/s00216-019-01635-2>
17. Wildermuth SR, Young EE, Were LM. Chlorogenic acid oxidation and its reaction with sunflower proteins to form green-colored complexes. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2016;15(5):829–843. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12213>
18. Singh SK, Thakur K, Sharma V, Saini M, Sharma D, et al. Exploring the multifaceted potential of chlorogenic acid: Journey from nutraceutical to nanomedicine. *South African Journal of Botany*. 2023;159:658–677. <https://doi.org/10.1016/j.sajb.2023.06.038>
19. Pelgrom PJM, Boom RM, Schutyser MAI. Method development to increase protein enrichment during dry fractionation of starch-rich legumes. *Food and Bioprocess Technology*. 2015;8:1495–1502. <https://doi.org/10.1007/s11947-015-1513-0>
20. Silventoinen P, Rommi K, Holopainen-Mantila U, Poutanen K, Nordlund E. Biochemical and techno-functional properties of protein- and fibre-rich hybrid ingredients produced by dry fractionation from rice bran. *Food and Bioprocess Technology*. 2019;12:1487–1499. <https://doi.org/10.1007/s11947-019-02307-w>
21. Silventoinen P, Kortekangas A, Ercili-Cura D, Nordlund E. Impact of ultra-fine milling and air classification on biochemical and techno-functional characteristics of wheat and rye bran. *Food Research International*. 2021;139:109971. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109971>
22. Kuspangaliyeva B, Konakbayeva D, Tabatabaei S. Towards dry fractionation of soybean meal into protein and dietary fiber concentrates. *Journal of Food Engineering*. 2023;342:111358. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2022.111358>
23. Xing Q, Utami DP, Demattey MB, Kyriakopoulou K, Wit M, et al. A two-step air classification and electrostatic separation process for protein enrichment of starch-containing legumes. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*. 2020;66:102480. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102480>
24. Gu Y, Qian X, Sun B, Ma S, Tian X, et al. Nutritional composition and physicochemical properties of oat flour sieving fractions with different particle size. *LWT*. 2022;154:112757. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112757>
25. Козлова О. В., Величкович Н. С., Фасхутдинова Е. Р., Неверова О. А., Петров А. Н. Методы экстракции иммуномодуляторов растительного происхождения. *Техника и технология пищевых производств*. 2023. Т. 53. № 4.

- C. 680–688. [Kozlova OV, Velichkovich NS, Faskhutdinova ER, Neverova OA, Petrov AN. Methods for extracting immune-response modulating agents of plant origin. *Food Processing: Techniques and Technology*. 2023;53(4):680–688. (In Russ.)] <https://doi.org/10.21603/2074-9414-2023-4-2468>
26. Laudadio V, Bastoni E, Introna M, Tufarelli V. Production of low-fiber sunflower (*Helianthus annuus* L.) meal by micronization and air classification processes. *CyTA – Journal of Food*. 2013;11(4):398–403. <https://doi.org/10.1080/19476337.2013.781681>
27. Pelgrom PJM, Schutyser MAI, Boom RM. Thermomechanical morphology of peas and its relation to fracture behaviour. *Food and Bioprocess Technology*. 2013;6:3317–3325. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-1031-2>
28. Shahidi F, Dissanayaka CS. Phenolic-protein interactions: Insight from in-silico analyses – a review. *Food Production, Processing and Nutrition*. 2023;5:2. <https://doi.org/10.1186/s43014-022-00121-0>
29. Ren J, Sun XH, Lin GP, Zheng XQ, Liu XL. Isolation and characterization of sunflower protein isolates and sunflower globulins. In: Zhu E, Sambath S, editors. *Information technology and agricultural engineering*. Germany: Springer Berlin Heidelberg; 2012. pp. 441–449. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27537-1_54
30. Kedare SB, Singh RP. Genesis and development of DPPH method of antioxidant assay. *Journal of Food Science and Technology*. 2011;48:412–422. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0251-1>
31. Blicharz-Kania A, Pecyna A, Zdybel B, Andrejko D, Marcuk A. Sunflower seed cake as a source of nutrients in gluten-free bread. *Scientific Reports*. 2023;13:10864. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38094-w>
32. Wockenfuss L, Lammers V, Heinz V, Sozer N, Silventoinen-Veijalainen P. Two steps of dry fractionation: Comparison and combination of air classification and electrostatic separation for protein enrichment from defatted rapeseed press cake. *Journal of Food Engineering*. 2023;357:111623. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111623>
33. Pickardt C, Hager T, Eisner P, Carle R, Kammerer DR. Isoelectric protein precipitation from mild-acidic extracts of de-oiled sunflower (*Helianthus annuus* L.) press cake. *European Food Research and Technology*. 2011;233:31–44. <https://doi.org/10.1007/s00217-011-1489-6>
34. Mehryar L, Esmaiili M, Zeynali F, Sadeghi R, Imani M. Evaluation of thermal stability of confectionary sunflower protein isolate and its effect on nanoparticulation and particle size of the produced nanoparticles. *Food Science and Biotechnology*. 2017;26:653–662. <https://doi.org/10.1007/s10068-017-0101-7>

Дополнительная информация об авторе / Additional information about the author

Крылова Ирина Владимировна / Irina V. Krylova ORCID 0000-0002-0132-2189; eLIBRARY SPIN 1118-9840