

Aplikace amarantu pro zvýšení ekologických vlastností různých produktů

Milada Slavotínková

Diplomová práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav potravinářského inženýrství a chemie

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Milada SLAVOTÍNKOVÁ**
Studijní program: **N 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie a ekonomika výroby tuků, detergentů
a kosmetiky**

Téma práce: **Aplikace amaranthu pro zvýšení ekologických
vlastností různých produktů**

Zásady pro vypracování:

Vzhledem k přebytku potravinářských produktů obsahujících škrob se hledá uplatnění mimo potravinářskou oblast. Amaranthová mouka obsahuje kolem 15 % bílkoviny, která může být například potenclálním sorbentem volného formaldehydu, který je obsažen ve výrobcích dřevařského průmyslu.

Úkolem diplomové práce je připravit různé druhy hydrolyzovaných bílkovin z amarantové mouky a jejich testování reaktivity se zbytkovým formaldehydem.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Dle doporučení vedoucího DP.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Karel Kolomazník, DrSc.
Ústav automatizace a řídicí techniky

Datum zadání diplomové práce:

10. října 2005

Termín odevzdání diplomové práce:

31. května 2006

Ve Zlíně dne 20. dubna 2006


prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
Hoza




prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.
ředitel ústavu

Poděkování

Děkuji panu Prof. Ing. Karlu Kolomazníkovi, DrSc. a všem asistentům za odbornou pomoc a cenné rady, které mi poskytli při vypracování této diplomové práce.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 30. 05. 2006

Milada Slavotínková

Abstrakt

abstrakt česky

Hlavním úkolem práce je separace bílkovinné části amarantové hmoty a vedlejších surovin při jejich komplexním zpracování. Byl rovněž proveden návrh bilančních vztahů pro třístupňový proces hydrolyzy amarantové suroviny v případě odstranění transportní bariéry pro difundující enzym. Tam, kde je tato bariéra zpracovatelskou technologií odstraněna, byla navržena metodika studia kinetiky enzymové hydrolyzy. Zároveň bylo provedeno naměření experimentálních dat a jejich vyhodnocení z hlediska stanovení rychlostní konstanty hydrolyzy katalyzované proteolytickým enzymem. Byla též navržena separace reakční směsi odstředováním a stanoveny její optimální podmínky.

abstrakt ve světovém jazyce

The main purpose of the thesis is separation of the proteinaceous part of the amaranth material and other raw-materials during their complete processing. A proposal of the balance relationships for a three-step hydrolysis has also been carried out for the case that the transport barrier for the diffusing enzyme is removed. In the cases where this barrier is removed by the processing technology, a methodology of the study of the kinetics of enzymatic hydrolysis has been proposed. Simultaneously, measurements of the experimental data have been carried out as well as evaluation of the data to determine the speed constant of the hydrolysis catalyzed by a proteolytic enzyme. There also has been proposed a method of separation of the reaction mass by centrifugation, and the optimal conditions for the centrifugation determined.

OBSAH

ÚVOD	7
1 LITERÁRNÍ STUDIE	9
1.1 PŘEHLED LITERÁRNÍ STUDIE	9
1.1.1 Popis rostliny amarantu.....	11
1.1.2 Popis semene amarantu	12
1.1.3 Složení amarantu	13
1.1.4 Význam a využití amarantu.....	18
1.1.5 Zpracování amarantu	20
1.1.6 Výrobky z amarantu	22
1.1.7 Potravinové doplňky	25
1.1.8 Kosmetický průmysl	26
1.1.9 Amarant v jiných oborech	28
1.2 ZHODNOCENÍ LITERÁRNÍ STUDIE.....	30
2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	31
3 TEORETICKÁ ČÁST	32
3.1 MATEMATICKOFYZIKÁLNÍ MODEL EXTRAKCE AMARANTOVÝCH ZRN	32
3.2 BILANCE.....	36
3.2.1 Bilanční schéma	36
3.2.2 Bilanční rovnice.....	37
3.2.3 Odhad molární hmotnosti	41
3.3 POPIS KINETIKY EXTRAKCE BEZ BRZDÍCÍHO VLIVU VNITŘNÍ DIFÚZE.....	42
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	44
4.1 POUŽITÉ METODY A MATERIÁLY	44
4.1.1 Chemikálie.....	44
4.1.2 Přístrojové vybavení.....	44
4.1.3 Použité suroviny	45
4.1.4 Použité metody	47
4.1.5 Stanovení titračních křivek.....	51
4.2 ZÍSKANÉ HODNOTY	56
4.2.1 Stanovení kalibrační křivky	56
4.2.2 Experimentální kinetika hydrolýzy amarantové mouky při konstantním množství alkalázy a teplotách 50, 55, 60°C	57
4.2.3 Vyhodnocení experimentálního měření.....	58
4.2.4 Stanovení rychlostní konstanty pro teplotu 60°C.....	60
4.2.5 stanovení rychlostní konstanty pro teplotu 55°C	63
4.2.6 Stanovení rychlostní konstanty pro teplotu 50°C.....	66
4.2.7 Separace reakční směsi po hydrolýze.....	69
5 DISKUZE VÝSLEDKŮ.....	70
ZÁVĚR.....	72
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	74
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	76
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	78
SEZNAM TABULEK	79

ÚVOD

Amarant, latinským jménem *Amaranthus*, česky též laskavec, patří mezi nepravé obilniny, neboli pseudocereálie. Je to květina z čeledi laskavcovitých.

Jedním z perspektivních potravinových doplňků třetího tisíciletí jsou rostlinné bílkoviny. Vedle sóji a ostatních luštěnin se velmi nadějným zdrojem rostlinné bílkoviny jeví amarant. Pro amarant je charakteristický mimořádný obsah bílkoviny a výborná schopnost asimilace. Značný je rovněž podíl vysoce hodnotných rostlinných tuků.

Pro vyspělé země řeší obohacení potravin o složení napomáhající prevenci proti civilizačním chorobám, jako jsou vysoká hladina cholesterolu, choroby srdce, nádorová onemocnění, snížení imunity či poruchy trávení. Pro rozvojové země představuje amarant šanci k pěstování plodiny odolné extrémním klimatickým podmínkám a dávající nutričně vydatnou potravinu. Charakteristický pro amarant je mimořádně vysoký obsah bílkovin, významné je zastoupení lyzinu, leucinu a tryptofanu důležitých pro vývoj mozkových buněk. Zaručuje vyváženou stravu co se týče minerálních látek, jako jsou vápník, hořčík, železo a vitamínů B, C a E. Ze zrna amarantu se získává vysoce hodnotný rostlinný olej využívaný v potravinářství, ale i v oblasti výroby kosmetických přípravků nebo zdravotních preparátů. Olej obsahuje vysoké procento (70%) nenasycených mastných kyselin zejména kyselinu linolovou, olejovou a jednu z nejcennějších látek – skvalen. Amarant poskytuje kvalitní vlákninu a škrob. Neobsahuje lepek a proto je vhodný také pro lidi trpící celiakií.

Tato plodina je navíc nenáročná na pěstování a kvalitu půdy, je velmi odolná vůči negativním vnějším vlivům a odolává i nepříznivým klimatickým podmínkám, zejména suchu. Amarant je tedy právem nazýváme rostlinnou třetího tisíciletí.

Jedním z hlavních úkolů při využití amarantu jako suroviny rostlinné bílkoviny je separace zejména celulosové složky od bílkoviny nebo naopak. Princip této separace spočívá ve ztekucení jedné z výše uvedených složek. Úkolem diplomové práce je separace proteinu ve formě roztoku, který se obdrží enzymovou hydrolyzou amarantové suroviny.

Při komplexním zpracování amarantové hmoty odpadají produkty, které však mají relativně velký obsah bílkovin (až 20%) . Jedná se zejména o suchou amarantovou slámu případně kaly produkované při izolaci olejů nebo přírodních barviv. Tyto odpady obsahují značné množství vysokomolekulárních sacharidů (škrob, celulóza), které působí jako bariéra proti transportu (difúzi) enzymu, katalyzující hydrolyzu obsažených bílkovin. Z tohoto důvodu je třeba narušit tuto bariéru, což se děje silně alkalickými činidly jako jsou například hydroxidy alkalických kovů či hydroxidy alkalických zemin.

Prvním úkolem mé práce je odvodit bilanční vztahy pro dvoustupňovou hydrolyzu. Z hlediska kinetiky je druhým úkolem sledovat enzymovou hydrolyzu amarantové mouky, kdy bariéra neexistuje. Zároveň i nalézt vhodnou metodu separace výsledné reakční směsi.

1 LITERÁRNÍ STUDIE

1.1 Přehled literární studie

Existující archeologické záznamy ukazují, že rod *Amaranthus L.* (laskavec) má svůj nejpravděpodobnější původ na americkém kontinentu, kde je diverzita jeho druhů a forem největší. Z více než 60 druhů jsou nejvýznamnější *Amaranthus cruentus*, *Amaranthus hypochondriacus* a *Amaranthus caudatus*, které se pěstují pro produkci semen. Ostatní jsou plané a plevelné druhy, z nichž některé se využívají jako listová zelenina. Semenné druhy byly domestikovány před 5000 – 7000 let ve vysokých polohách hor tropické a subtropické Ameriky.

Původní obyvatelé vybírali pro pěstování především mohutnější typy s kompaktnějším květenstvím a vyšším výnosem semen z rostliny. V průběhu evoluce nebyla změněna velikost semen. Jako zdroj barviv byly vyselektovány především zářivě červené dekorativní typy.

Produkce zrna byla největší ve střední Americe v období Mayů a Aztéků. Amarant byl pro ně základní potravinou, kterou označovali za svaté zrna a jeho hodnotu přirovnávali k hodnotě zlata. Nejzácnější pro ně bylo zrna, které se dalo skladovat celoročně. Kromě jeho důležitosti ve výživě byla krvavě červená barva rostlin často mysticky spájena s různými rituály a posvátnými obřady.

Když Španělé obraceli Inky a Maye na křesťanskou víru, součástí tohoto snažení byla likvidace rostliny. Důvodem zničení všech porostů a zákazem dalšího pěstování amarantu byly právě rituální obřady. Snažili se však zlikvidovat rostlinu, která už před šesti tisíci lety byla pro Aztéky jedním z nejdůležitějších zdrojů potravy. Mladé rostlinky byly zeleninou, starší krmivem pro hospodářská zvířata a semena mleli na mouku. A tak amarant upadl obecně v zapomnění, tajemství pěstování však zůstalo zachováno mezi lidovými vrstvami.

Současnost amarantu je také zajímavá. Studium amarantu, zejména jeho zrna, bylo zjištěno, že jeho uctívání bylo zcela oprávněné nejméně ze dvou důvodů. Složení zrna je mimořádné a jeho používání v potravinách může řešit spoustu zdravotních problémů, hlavně však nutričně obohatí potraviny. Druhou předností amarantu je jeho mimořádně velká odolnost vůči extrémním klimatickým podmínkám, zejména suchu a nenáročnost na kvalitu půdy.

Amarant se znovu pěstuje ve větším rozsahu ve své původní pravlasti - Jižní Americe, dále v Asii, Austrálii a Novém Zélandě a některé odrůdy se pěstují i v České republice [1].



Obr.1 Rostlina amarant [2]

1.1.1 Popis rostliny amarantu

Amarant je jednoletá, dvouděložná a širokolistá rostlina. Většina forem vytváří hluboko pronikající kulový kořen s četným postranním větvením. Příčný nebo rozložitý stonek, který se více nebo méně větví, může dosahovat délky až 2 m. Barva stonku je zelená nebo různě pigmentovaná. Listy jsou střídavé, stopkaté, lysé, nejčastěji vejčité, s výraznou špičkou na konci. Mají většinou zelenou barvu, u některých odrůd s fialovou kresbou ve tvaru podkovy nebo na okraji listů. Fialové zbarvení řapíků a žilkování na listech i na lodyhách je charakteristické pro některé odrůdy. Květy jsou jednopohlavní, seskupené v klubičkách, která jsou složena v podlouhlý latnatě rozvětvený vzpřímený lichoklas. Plod je nejčastěji vejčitá tobolka, v níž jsou okrouhle elipsovitá čočkovitá semena s hladkým lesklým povrchem [3]. Morfologický popis rostliny laskavce (*A. cruentus*) uvádí obr. 2. [4]:

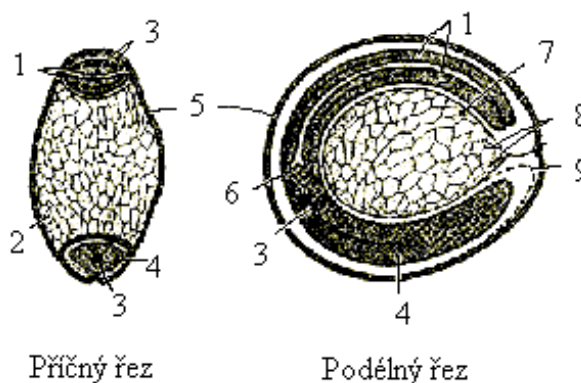


Obr. 2. Morfologický popis rostliny amarantu

1.1.2 Popis semene amarantu

Amarant je většinou samosprašná plodina s velkým rozmnožovacím potenciálem. Jedna rostlina vyprodukuje obrovské množství (200 až 500 tisíc) malých semen čočkovitého tvaru s průměrem 1 - 2 mm a hmotností 0,2 až 1,1 mg.

Příčný a podélný řez semenem amarantu je znázorněn na obr. 3. [1]:



Legenda:

1 děložní lístky	6 vzrostný vrchol
2 perisperm	7 škrobový perisperm
3 procambium	8 cévní svazky
4 kořínek	9 endosperm
5 osemení	

Obr. 3. Příčný a podélný řez semenem amarantu

Relativně velké embryo je centrálně uložené v perispermu a je bohaté na bílkoviny a tuk. Vnější obalová vrstva semene je tenká a obsahuje pigmenty různé barvy (bílé, krémové, žluté, červené, hnědé, černé). Obalové vrstvy hnědých a černých semen obsahují taniny.

Pro semenné druhy je více typická bledá barva (smetanově bílá, světle žlutá a žlutá) [1].

1.1.3 Složení amarantu

Kvalitativní chemické složení zrn amarantu je pro všechny druhy typické, ale absolutní kvantitativní hodnota v závislosti na řadě podmínek může být variabilní.

Amarantové zrno má velmi malé rozměry, v průměru 1 až 1,5 mm, malou váhu (1000 semen $\cdot g^{-1}$), barvy od bělavé do béžové, hnědavé až černé. U užitkových druhů se preferuje barva světlá [5].

Tab.I. Průměrné chemické složení amarantového zrna [6]

Obsah v g /100 g (v sušině)	
Bílkoviny	18
Tuky	8
Sacharidy	57
Vláknina	2,2
Popel	2,9

Průměrný energetický obsah amarantového zrna je 1550 kJ /100g. Listy amarantu obsahují proteiny s výhodným složením esenciálních aminokyselin. Jsou bohaté na složku minerální a zejména na antioxidační vitamín C a betakarotén. Z minerálů můžeme jmenovat sodík, draslík, fosfor, hořčík, vápník, měď, železo, zinek a mangan. Ze stopových prvků pak nikl a křemík. Jsou také bohaté na vitamíny skupiny B [7].

Nutriční charakteristika

Mimořádný zájem o amarant pramení především z vysoké nutriční hodnoty jeho semen i listů. Z dietetického hlediska je významný vysoký podíl kvalitních bílkovin v semenech, dobrá skladba aminokyselin, především vysoký podíl lyzinu.

Zelené části rostlin bohaté na bílkoviny, minerální látky a vitamíny mohou být konzumovány jako zelenina, nebo se z nich poměrně snadno získávají proteinové extrakty vysoké nutriční hodnoty. Amarant má ve srovnání s obilovinami vyšší nutriční hodnotu.

Srovnání chemického složení semene amarantu s kukuřicí, rýží a pšenicí je uveden v tab.II. [1]:

Tab.II. Srovnání chemického složení semene amarantu s kukuřicí, rýží a pšenicí

Charakteristika	Laskavec	Kukuřice	Rýže	Pšenice
Vlhkost (%)	11,1	13,8	11,7	12,5
Hrubé bílkoviny (%)	17,9	10,3	8,5	14
Tuk (%)	7,7	4,5	2,1	2,1
Vláknina (%)	2,2	2,3	0,9	2,6
Popel (%)	4,1	1,4	1,4	1,9
Škrob (%)	57,0	67,7	75,4	66,9

Bílkoviny

Z hlediska kvality bílkovin je pozoruhodný vyvážený aminokyselinový profil s vysokým obsahem lysinu. Po škrobu jsou bílkoviny druhou největší složkou semene. Až 65 % proteinu v amarantu je koncentrováno v klíčku. V zrnech amarantu je obsah proteinů vyšší ve srovnání s proteiny běžných cereálií.

Unikátní je zastoupení lysinu, leucinu a tryptofanu, které jsou v bílkovině obilnin zastoupeny v menší míře. Množství aminokyselin uvádí tab.III.

Tab.III. Obsah a množství aminokyselin

aminokyselina	množství (g/100g)	aminokyselina	množství (g/100g)
tryptofan	0,181	threonin	0,558
isoleucin	0,582	leucin	0,879
lysin	0,747	methionin	0,226
cystin	0,191	fenylalanin	0,542
tyrosin	0,329	valin	0,679
arginin	1,06	histidin	0,389
alanin	0,799	aspargová kys.	1,261
glutamová kys.	2,259	glycin	1,639
prolin	0,698	serin	1,148

Bílkovina amarantu je tím proto velmi podobná bílkovině živočišné [8].

U dětí je amarantová bílkovina doporučována jako příměs tzv. „odvykacích“ kaší pro kojence (dětem do 9. až 12. měsíce věku není doporučován lepek ve stravě proto, že sliznice střeva není ještě plně vyzrálá a propouští větší molekuly, tak může dojít k tvorbě protilátek proti Iliadinu a vzniku celiakie v pozdějším věku) [9].

Sacharidy

Obsah **polysacharidů** v amarantovém zrně je v rozmezí 50 - 65 %. Škrob představuje majoritní složku.

Škrob je nejrozsáhlejší strukturní složkou semene amarantu. Je uložen v perispermu a hlavní složkou je amylopektin. Obsah amyulózy se pohybuje od 0 do 22 %. Velikost škrobových zrn (1 - 3 μm) je ve srovnání s rýžovými (3 - 8 μm) nebo běžným bramborovým škrobem (100 μm) velmi malá.

Pro amarant a další pseudocereálie (pohanka, quinoa) je charakteristické, že škrobová zrna mají schopnost vytvářet shluky.

Škrob amarantu se vyznačuje specifickými fyzikálně - chemickými vlastnostmi. Ve srovnání s pšeničným a kukuřičným má větší rozpustnost ve vodě, bobtnavost, váže větší množství vody a je lépe stravitelný než škrob z běžných obilnin či brambor. Tento typ škrobu se většinou hodí jako plnivo do léků nebo kosmetických přípravků. Je rezistentní k mechanickému namáhání a je stabilní při zmrazování i rozmrazování.

Kromě škrobu jsou v malém množství v semenech amarantu zastoupeny ostatní sacharidy - sacharóza, rafinóza, maltóza, stachyóza.

Tuky

Tuky a složení mastných kyselin jsou další důležitou nutriční hodnotou amarantu. U semenných druhů se obsah tuku pohybuje v rozmezí 5 - 8 %. Největší koncentrace tuku je soustředěna v embryu. Olej amarantu má menší stravitelnost, což pravděpodobně souvisí s větším obsahem (7 - 8 %) skvalenu [1, 10].

Skvalen

Skvalen se v přírodě vyskytuje vzácně a v malých koncentracích. Ve větším množství je pouze v játrech hlubinného žraloka, některých mořských ryb a v semeni rostliny amarant. Skvalen je přírodní látka typu isoprenoidů, která je prekurzorem v syntéze steroidů (stresových hormonů nadledvinek) a důležitých antioxidačních látek jako je koenzym Q10 (ubichinom). Skvalen je látka, která je přirozenou součástí buněčných membrán, určuje jejich kvalitu a odolnost vůči tepelnému a chemickému poškození [11].

Skvalen snižuje účinky jedovatých výfukových plynů v místech s hustým automobilovým provozem. Aktivní formy kyslíku vznikají v ovzduší, vodě i potravinách vlivem chemických látek a radioaktivity. Takto vzniklé aktivní formy kyslíku poškozují vnitřní orgány a jsou příčinou celé řady tzv. „onemocnění z kyslíkových radikálů“ jako je poškození mozku, arterioskleróza, nádorová onemocnění. Skvalen velmi účinně potlačuje vznik volných kyslíkových radikálů a je tak důležitým prostředkem v prevenci těchto chorob. Také zvyšuje odolnost proti radioaktivnímu a rentgenovému záření [12].

Pravidelné užívání skvalenu zlepšuje duševní výkonnost, paměťové funkce a zlepšuje i odolnost proti psychickému stresu. V období zvýšeného výskytu infekcí zvyšuje skvalen imunitní funkce a tím odolnost proti infekcím. Při zevním i vnitřním použití zlepšuje biologické vlastnosti kůže, zamezuje projevům její stárnutí a vzniku vrásek [12].

Vláknina v semenech

Vláknina je komplexní látka tvořená především glycidy. Jde vlastně o nestrávitelný sacharidový materiál tvořící kostru rostlin a slupky semen, zrnin, hrachu, fazolí, ovoce apod. Nemá žádnou výživnou hodnotu.

Rozpustná vláknina se skládá z rostlinných buněk, které mají schopnost ve vodě bobtnat, zvětšovat objem stolice a změkčovat ji. Také váže cholesterol a tím snižuje jeho hladinu v krvi. Nerozpustná vláknina sice vodu váže, ale nebobtná. Podporuje střevní funkci, váže rakovinotvorné látky, toxiny a cholesterol a usnadňuje jejich vylučování z těla. Rozpustnou vlákninu obsahuje hlavně ovoce, zelenina, luštěniny, ořechy a nerozpustnou obilniny a zrna.

Její konzumace je nezbytná nejen pro regulaci trávicího procesu, ale také pro normalizování mnohých metabolických procesů. Lidé, kteří pravidelně zařazují do své stravy potraviny obsahující vlákninu, trpí méně často kardiovaskulárními chorobami, rakovinou tlustého střeva a konečníku [13].

Semena amarantu jsou na vlákninu bohatší než ostatní cereálie (pšenice, ječmen, žito, rýže, kukuřice) [5].

Minerální látky

jsou rovněž důležitou složkou semene amarantu. Obsahují až 85 % ze všech nutričně definovaných minerálních makroelementů (sodík, draslík, vápník, fosfor, hořčík, síra) a 50% mikroelementů (zinek, měď, mangan, železo). Ze stopových prvků byl prokázán křemík a nikl.

Ve srovnání s obilovinami (pšenice, oves, rýže, kukuřice, sója) obsahuje amarant více fosforu, vápníku, draslíku a hořčíku. Z nutričního hlediska je významný relativně vysoký obsah železa, který je vyšší než u obilnin. Amarantové zrno obsahuje více vápníku než mléko.

Vitamíny

Jsou koncentrovány hlavně v klíčku zrna. Z vitamínů stojí za zmínku vitamín C (kyselina L-askorbová), jehož hodnota je u ostatních cereálií nulová. Amarant je také zdrojem důležitých antioxidantů α - tokoferolu a β - a γ - tokotrienolů.

1.1.4 Význam a využití amarantu

Využití laskavce je mnohostranné. Je využíván k přímé konzumaci nebo je součástí mnoha potravinářských výrobků. Nachází uplatnění v krmivářství a je surovinou pro další průmyslové odvětví [14].

Využití amarantové bílkoviny

Aplikace amarantové bílkoviny je možná jako dietikum přidávané do tekutých výživ k zlepšení bílkovin rovnováhy těžce nemocných, pacientů v rekonvalescenci, jedinců trpících potravinovými alergiemi, dětí i dospělých s glutenovou enteropatií. Výhodné je použití pro vegetariány a sportovce zejména tam, kde je nutné vzhledem k nekompletní výživě, k velké fyzické zátěži a výjimečným podmínkám zajistit dobrou výživu bílkovinami [15].

Využití amarantové vlákniny

Vlákninu z amarantu lze využít jako dietikum při léčbě zácpy, prevence rakoviny tlustého střeva a konečníku, prevence vzniku a zánětů střevních divertikulů [15].

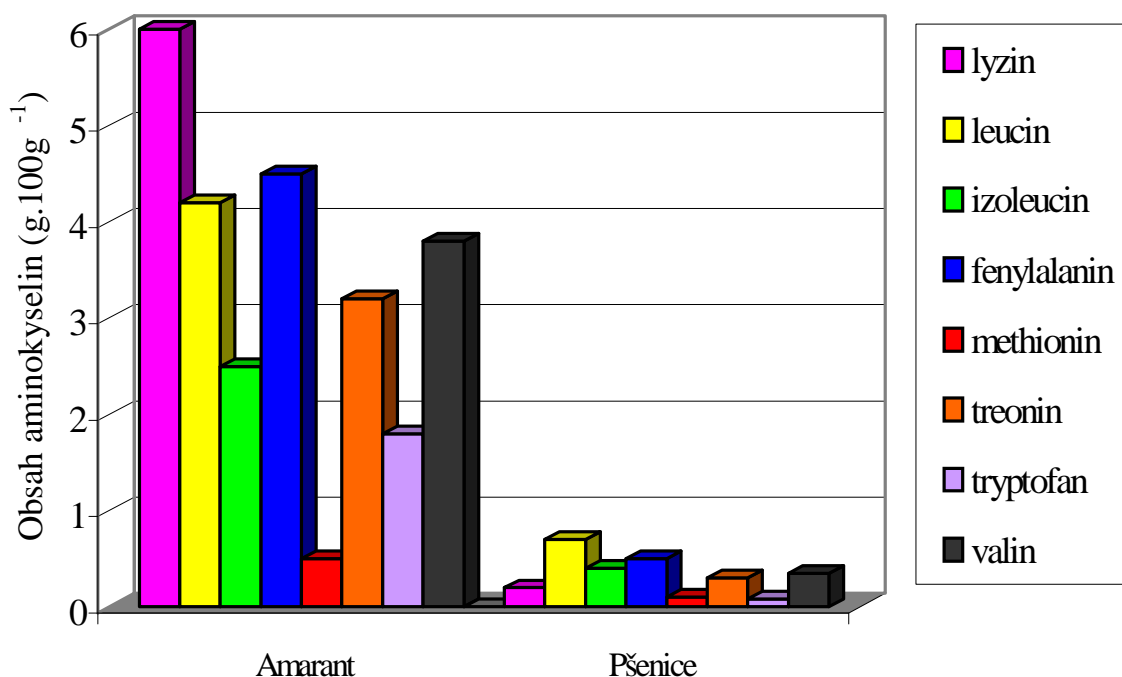
Využití amarantového škrobu

Vzhledem k dobré rozpustnosti, stravitelnosti a malému rozměru škrobových zrn je možné použití v potravinářském průmyslu jako zahušťovač pokrmů. Přidává se do šťáv, omáček i polévek kvůli relativně nízké teplotě želatinace a dobré stabilitě při zmrazování. Amarantový škrob má také větší mazlavost a lepkavost a proto je vhodnou přísadou do pudinků a salátových dresinků. Je především vhodný pro osoby s poruchami trávení. Dále nachází své uplatnění v dermatologii a kosmetice [15].

Srovnání s pšeničnou moukou

Mouka amarantu je charakteristická mnohem vyšší koncentrací bílkovin než mouka pšeničná.

U amarantu je několikanásobně více esenciální aminokyseliny lyzinu jakožto i jiných aminokyselin než u pšenice, což je znázorněno na obr. 4. [16].



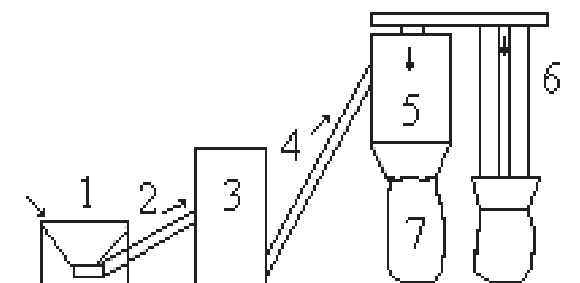
Obr. 4. Srovnání obsahu bílkovin v amarantu a pšenici

1.1.5 Zpracování amarantu

Výroba amarantové mouky

Úkolem mletí je co nejúčinněji oddělit slupku od endospermu a rozmělnit endosperm na předepsanou granulaci. Zrnitost je dána velikostí ok v sítu 250 až 180 μm , přičemž propad musí činit 70 až 75 %.

Vlastní mlecí proces probíhá v kladívkovém mlýně odkud se melivo přepravuje pomocí pneumatického dopravníku k třídění a následnému pytlování (obr.5.) [17].



Obr. 5. Schéma výroby mouky

Legenda:

- 1 nasyпка kladívkového mlýnu
- 2 šnekový dopravník
- 3 kladívkový mlýn
- 4 pneumatický dopravník
- 5 cyklon
- 6 rukávové filtry
- 7 mletý produkt

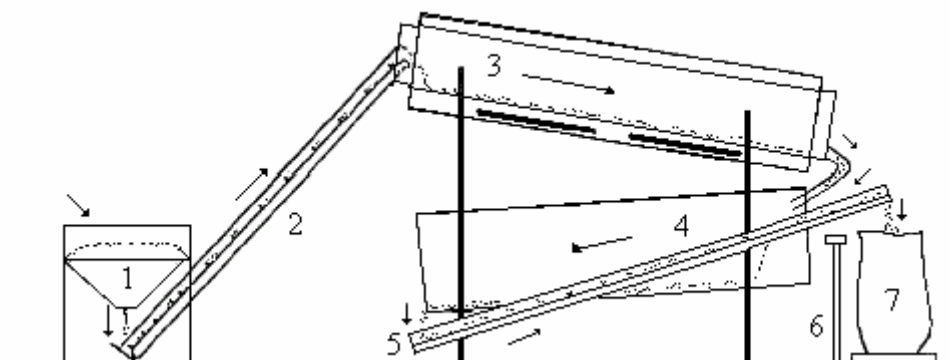
Výroba tepelně upraveného amarantového zrna

Princip spočívá v tom, že navlhčené amarantové zrna tepelným šokem pukne a zároveň zvětší svůj objem.

Do násypky se stavitelným otvorem umožňujícím přesné regulované dávkování zrna se manuálně nasype odvážené množství amarantového zrna I. kvality a pomocí pásového dopravníku se přemístí do sušárny vyhřáté na 250 °C. Napopované zrna padá do chladicího bubnu a z něj pomocí pásového dopravníku se sype do pytle umístěného na váze (obr.6.).

Výše uvedeným postupem vznikne polotovar popovaného zrna, který se dále třídí následujícím postupem. Do násypky rovinného vysévače se postupně vysypávají pytle s polotovarem popu a pod zapnutým rovinným vysévačem se jímají jednotlivé vytříděné frakce, a to:

- nadsítná frakce, tj. popované amarantové zrna
- podsítná frakce, tj. pražené amarantové zrna [17].



Obr.6. Schéma výroby tepelně upraveného amarantového zrna

Legenda:

- 1 násypka s regulovaným otvorem
- 2 pásový dopravník I.
- 3 vyhřívání bubny
- 4 chlazení bubny
- 5 pásový dopravník II.
- 6 digitální váha
- 7 přepravní obal

1.1.6 Výrobky z amarantu

Potravinářský průmysl

Využití amarantu je mnohostranné. V potravinářském průmyslu se zrna zpracovávají různými způsoby na požadovaný výrobek. Je možné jej přímo konzumovat (extrudované křupky, müsli) nebo přidávat do mnoha potravinářských výrobků (amarantová mouka, extrudáty - směsi). Nachází rovněž uplatnění v krmivářství a cennou surovinou je i pro další průmyslová odvětví.

Potraviny z amarantu

V některých státech Střední a Jižní Ameriky, Afriky a Asie jsou mladé rostliny a listy amarantu konzumovány buď v čerstvém stavu, nebo jako vařená listová zelenina ochucená kořením. Listy upravené jako špenát se používají k plnění tortil nebo omelet. V západní Africe jsou používány pouze jako ingredience do zeleninových polévek, semena jsou odpadem.

V Holandsku se cca 45 % produkce využívá k tepelnému zpracování. Získá se produkt podobný popcornu, ale menšího rozměru. S oblibou je konzumován v kombinaci s cukrem či medem jako sladká tyčinka s oříškovou příchutí.

V mnoha dalších státech se využívají především semena, a to buď celá, neupravená zrna, expandovaná nebo vařená zrna, nebo jako amarantová mouka. Některé tradiční amarantové produkty jsou uvedeny v tab.IV. [1].

Tab.IV. Tradiční produkty z amarantu

Název produktu	Stát	Charakteristika produktů
Alegria	Mexiko	cukrovinky z pukanců laskavce s melasou nebo sirupem
Atole	Mexiko	nápoj nebo kaše z mletých pražených semen, sirup, voda
Bollos	Peru	cukrovinky z mletých pukanců a sirupu
Laddoos	Indie	cukrovinky
Sattoo	Nepál	kaše z pražených semen a vody
Chapatti	Himaláje	plochý chléb, placky z amarantové mouky
Pinole	Mexiko	mouka z pukanců
Alboroto	Guatemala	cukrovinky podobné alegria z amarantu a čiroku
Chicha	Peru	alkoholický nápoj nebo pivo připravené z fermentovaných semen

Amarantová mouka

Obsahuje 16 – 18 % kvalitní bílkoviny, která obsahuje esenciální aminokyseliny (jež si organismus nedokáže vytvořit), zvláště lyzin, leucin, tryptofan, dále 50 - 65% polysacharidů (převážně složených cukrů - škrobu), 5 - 8 % tuků s vysokým zastoupením nenasycených mastných kyselin a 2 - 8 % vlákniny.

Bílkovina amarantu je svou kvalitou podobná bílkovině živočišné avšak neobsahuje skrytý tuk, resp. nasycené mastné kyseliny a cholesterol.

Díky obsahu tuků s nenasycenými mastnými kyselinami je amarantová mouka vhodná v prevenci aterosklerózy a jejich komplikací - ischemické choroby srdeční, angíny pectoris či infarktu myokardu, ischemické choroby dolních končetin či mozkové mrtvice.

Unikátní je zastoupení cukrů v amarantové mouce. Díky obsahu složených cukrů - škrobu amylopektinu a výhodnému glyke-mickému indexu je vhodná v diabetické dietě u pacientů s cukrovkou a u obézních pacientů.

Vzhledem k obsahu vlákniny a škrobu je vhodná v prevenci a léčbě zácpy a jejich komplikací - divertikulózy a divertikulitidy. Vzhledem k tomu, že škrob s velmi malými zrnky velmi dobře váže vodu, je možno aplikovat amarantovou mouku při léčbě průjmovitých a zánětlivých onemocnění střeva [18].



Obr.7. Výrobky z amarantu

Amarantové zrno

Amarantové zrno lze použít jako přísadu do salátů, přesnídávek, polévek, přičemž je vhodné nejdříve nechat zrno nabobtnat (u polévek stačí vložit zrnka při začátku vaření). Je vhodné jej přidávat k rýži v množství 10 - 15 % nebo jako součást rizota se zeleninou, masem atp.

Tato úprava zrna a rýže nevyžaduje žádný zvláštní způsob přípravy, neboť zrna změknou během vaření stejně jako rýže.

Amarantové zrno je ideálním doplněním potravy chudé na kvalitní bílkovinu pro vyšší obsah lyzinu a tryptofanu, nenasycených mastných kyselin, vitamínů (zvláště vitamín B₁, B₂, C, E) a minerálních látek (zejména Na, K, Ca, P, S, Zn, Cu, Mn, Fe, Si, Ni) [19].

Amarantové pečivo

Pekárenské výrobky s přidavkem amarantové mouky se vyznačují zvýšeným obsahem rostlinných bílkovin, minerálních látek, vlákniny, nenasycených mastných kyselin a vitamínů B₁ a B₂. Obvykle se přidává 7 - 10 % amarantové mouky.

Z výrobků můžeme jmenovat amarantové koláčky, sýrové amarantové pečivo, preclíčky sypané mákem a grahamky [20].

Extrudované křupky

Amarantové křupky jsou výborné po přimíchání do jogurtů a omáček po jejich rozdrčení. Vhodné jsou však především samotné, k pivu, vínu. Ocení je lidé, kteří trpí potravinovou alergií, či celiakií [21].

Amarantové zrno pop

Amarantové zrno P O P je tepelně upravené amarantové zrno - pufované, a proto již není třeba tepelně upravovat. Zachovává si základní složení amarantového zrna. Vhodné pro přípravu slaných i sladkých pokrmů [22].

1.1.7 Potravinové doplňky

Vláknina z amarantového zrna

Zrno amarantu obsahuje až několikanásobně více vlákniny než běžně užívané obiloviny. Tak zvané dietní vlákniny má až 15%. Vedle tohoto je amarant bohatý na v potravě nedostatkové minerály (zejména vápník, hořčík, fosfor a železo). Po oddělení oleje z amarantové mouky je odtučněná mouka možnou surovinou pro další oddělování složek - bílkovin a škrobu a vzniká vlákninový koncentrát - potravina pro zvláštní určení, který vedle vysokého podílu vlákniny je bohatý pro zdraví důležité přírodní minerály.

Dostatečné množství vlákniny ve stravě způsobuje pocit sytosti, čímž snižuje pravděpodobnost obezity, zabraňuje zácpě a snižuje pravděpodobnost výskytu křečových žil a hemeroidů [23].



Obr.8. Potravinové doplňky

1.1.8 Kosmetický průmysl

Amarantový olej obsahuje vysoké procento (až 70 %) nenasycených mastných kyselin zejména kyselinu linolovou, olejovou a jednu z nejcennějších látek důležitých v oblasti kosmetických výrobků - skvalen.

Skvalen je přírodní látka, která je přirozenou součástí buněčných membrán, určuje jejich kvalitu a odolnost vůči tepelnému a chemickému poškození. Vzhledem k tomu, že je skvalen jednou z nejdůležitějších tukových složek přirozeného ochranného kožního filmu pokožky přispívá k zachování jejího kvalitního, přirozeného vzhledu. Přípravky, které jsou určeny a testovány pro vysoce citlivou pleť, ji dokáží chránit před škodlivými paprsky slunečního i rentgenového záření. Nepodléhá tak silně necitlivému a nešetrnému ozáření a snižuje se dehydratace pokožky. Při zevním i vnitřním použití skvalen zlepšuje biologické vlastnosti kůže, zamezuje projevy stárnutí kůže a vznik vrásek. Příznivě preventivně působí proti stárnutí kůže zejména u osob, jejichž kůže je vystavena povětrnostním vlivům a agresivnímu zevnímu prostředí.

Přehled kosmetických přípravků

Níže uvedené výrobky vyrábí kosmetická firma RYOR, s.r.o. pod obchodním označením Ryamar.

Krém pro velmi citlivou pleť

Krém (obr.9.) obsahuje amarantový olej s vysokým obsahem nenasycených mastných kyselin a účinnou přírodní látkou skvalen, které jsou přirozenou součástí ochranného kožního filmu pokožky.

Má výrazné regenerační a antioxidační účinky, chrání pleť před nepříznivými účinky slunečního záření a před působením volných radikálů. Zvyšuje odolnost pleti vůči radioaktivnímu a rentgenovému záření.



Obr.9. Krém pro velmi citlivou pleť

Glycerinové mýdlo s amarantovým olejem pro velmi citlivou pokožku

Jemné glycerinové mýdlo (obr.10.) určené k použití pro velmi citlivou pokožku. Amarantový olej obsahuje aktivní látky, které jsou přirozenou součástí kožního filmu.



Obr.10. Glycerinové mýdlo
s amarantovým olejem pro velmi
citlivou pokožku

Tekuté mýdlo s amarantovým olejem pro velmi citlivou pokožku

Mýdlo obsahuje přírodní amarantový olej s vitamínem E a účinnou látkou skvalen. Jemné neagresivní tenzidové složky, které mýdlo obsahuje, pokožku šetrně myjí [24].

1.1.9 Amarant v jiných oborech

Lihovarnictví

Zrna amarantu jsou vhodnou surovinou pro lihovary, obzvlášť pro technologii beztlakového uvolňování škrobu. Zrna amarantu lze snadno rozmělnit. Aplikací technologie beztlakového uvolňování škrobu, tj. bez působení tlaku a tepla na surovinu, lze dosáhnout zvýšení výtěžnosti na hodnotu kolem 2,7 litru na 100 kg amarantového škrobu (1,4 litru etanolu ze 100 kg suroviny).

Přídavek 10 % amarantu do žitné záparty zvýší výtěžnost etanolu o cca 0,6 - 0,7 litru ze 100 kg žitného škrobu. Zároveň vliv neškrobových komponent amarantu způsobuje vyšší růst produktivnosti a energie fermentace měřené množstvím uvolněného CO₂, zejména ve fázi zakvašení a na počátku hlavního kvašení.

Alkohol získaný z amarantu je v porovnání s žitným charakteristický 9x vyšším obsahem metanolu a cca 4x vyšším obsahem 1-butanolu, obsah dalších vedlejších produktů je srovnatelný [25].

Léčiva

Jako lék se používá amarantový olej obsahující skvalen v podobě oleje (obchodní označení Amarantol SQ[®] - L) nebo želatinových kapslí (obchodní označení Amarantol SQ[®] - C). Zpomaluje obecně procesy stárnutí a snižuje nepříznivé účinky toxických a rakovinotvorných látek z vnějšího prostředí v oblastech s vysokou koncentrací výfukových plynů a průmyslových exhalací.

Vláknina z amarantového zrna se užívá v podobě želatinových tobolek (obchodní označení Amarantfibre®). Nejrozšířenější role vlákniny ve stravě je poskytovat objemný materiál pro práci střevních svalů. To napomáhá jídlu projít střevy rychleji bez jejich namáhání. Tento efekt je způsoben schopností vlákniny udržovat vodu, a tím zvyšovat objem materiálu ve střevech [5].

1.2 Zhodnocení literární studie

Z vypracované literární studie je zřejmé, že amarantová surovina obsahuje celou řadu vysoce cenných složek, které mohou obohatit nejen lidskou výživu, ale i přispět k ochraně zdraví a života lidské populace. Touto skutečností se stává amarantová surovina a její komponenty předmětem vysokého zájmu potravinářského průmyslu, farmacie a lékařství. Aby tato aplikace byla úspěšná a hlavně dostupná pro běžné použití, je třeba jednotlivé složky separovat s cílem získat produkty vysoké čistoty a samozřejmě hlavně po stránce ekonomické najít takové procesní podmínky, aby náklady na jednotlivé technologie byly optimální.

Celá řada prostudovaných a uvedených publikací popisuje chemickofyzikální složení jednotlivých komponent, jejich vlastnosti a možnosti použití v uvedených odvětvích.

Práce, zabývající se separací, jsou publikovány v menším počtu a rozsahu a velmi zřídka se publikují práce pojednávající o optimalizaci jednotlivých technologií pomocí teoretických nástrojů procesního inženýrství. V tomto smyslu mám na mysli zejména využití teorii transportních procesů a kinetiky heterogenních reakcí.

Předkládaná diplomová práce se tedy bude zabývat možností aplikace procesního inženýrství, tedy zejména navržením matematickofyzikálních modelů, jejichž řešením a následnou experimentální verifikací umožní najít optimum hlavních provozních nákladů specifických technologií, a tím uskutečnit ekonomicky přijatelnou výrobu vysocejakostních produktů.

2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

- Vypracovat literární studii o vlastnostech amarantu
- Provést bilanční výpočty podle daných hydrolyzačních schémat.
- Navrhnout laboratorní výzkum kinetiky hydrolyzy amarantové mouky za účelem ztekucení obsahu bílkovin.
- Provést optimalizaci separace bílkovinných hydrolyzátů.
- Provést zhodnocení, závěr a návrh na další postup výzkumných prací.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Matematickofyzikální model extrakce amarantových zrn

V prvním přiblížení budeme předpokládat, že tvar amarantových zrn je sférický. Dále, že transportní vlastnosti, tj. zejména difúzní koeficient extrahované složky není funkcí polohy ani času. To znamená, že vlastnosti tuhé fáze jsou izotropní. Další zjednodušující předpoklad spočívá v zanedbání botnání během extrakčního procesu.

Za těchto předpokladů je matematickofyzikální model extrakce amarantových zrn podle následující rovnice:

$$\frac{\partial c}{\partial t}(t, x) = D \Delta c(t, x) \quad (1)$$

kde:

$c(t, x)$ značí koncentraci extrahované složky v čase $t > 0$ a bodě $x = (x_1, x_2, x_3)$,

$$x_1 + x_2 + x_3 \leq R^2,$$

R je poloměr uvažované koule,

D je potom difúzní koeficient.

Rovnice je doplněna počáteční podmínkou :

$$c(0, x) = c_p \quad (2)$$

kde konstanta c_p udává počáteční koncentraci extrahované látky v zrně.

Během procesu budeme předpokládat dokonalé míchání heterogenní směsi, takže kvantitativně aplikujeme „podmínku prvního druhu sdílení hmoty“:

$$c(t, R) = e c_0(t) \quad (3)$$

kde:

R značí bod na povrchu sférického zrna,

$c_0(\tau)$ je koncentrace extrahované látky v okolním roztoku v čase τ (o kterém předpokládáme, že není funkcí prostorové souřadnice, protože je okolní roztok dobře míchán),

ε je poréznost tuhé fáze.

Pro uzavřený systém, který reprezentuje limitovaný objem použitého rozpouštědla, bude platit rovnice látkové bilance, která slovně vyjadřuje, že rychlost akumulace extrahované složky v definovaném objemu rozpouštědla je rovna difúznímu toku na povrchu amarantového zrna. Tedy platí:

$$-SD \frac{\partial c}{\partial u}(t, R) = V_0 \frac{\partial c_0}{\partial t}(t) \quad (4)$$

kde:

S je povrch amarantového zrna,

ν je jednotkovou vnější normálou k povrchu zrna,

V_0 je objem okolního roztoku.

Počáteční koncentrace extrahované látky v okolním roztoku je nulová, což modelujeme podmínkou:

$$c_0(0) = 0 \quad (5)$$

Laplaceův operátor koncentrace lze přepsat do sférických souřadnic, kde bude rovnice (1) mít tento tvar:

$$\frac{\partial c}{\partial t}(t, r) = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}(t, r) + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}(t, r) \right) \quad (6)$$

kde:

r je vzdálenost bodu od středu příslušné koule.

Tedy platí $0 \leq r \leq R$.

Navíc platí podmínka symetrie ve středu koule

$$\frac{\partial c}{\partial r}(t,0) = 0 \quad (7)$$

Pro praktické řešení se zavádějí následující bezrozměrné proměnné:

$$P = \frac{r}{R}$$

$$F_0 = \frac{Dt}{R^2}$$

$$C(F_0, P) = \frac{c(t, r) - c_p}{c_p}$$

$$C_0(F_0) = \frac{e c_0(t) - c_p}{c_p}$$

Aplikací uvedených bezrozměrných veličin na předcházející model dostaneme jeho vyjádření v bezrozměrném tvaru:

$$\frac{\partial C}{\partial F_0}(F_0, P) = \frac{\partial^2 C}{\partial P^2}(F_0, P) + \frac{2}{P} \frac{\partial C}{\partial P}(F_0, P) \quad (B1)$$

pro $F_0 > 0$ a $0 \leq P \leq 1$

$$C(0, P) = 0 \quad (B2)$$

$$C(F_0, 1) = C_0(F_0) \quad (B3)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial P}(F_0, 1) = N \frac{\partial C_0}{\partial F_0}(F_0) \quad (B4)$$

kde:

$N = \frac{N_a}{3e}$ je bezrozměrná spotřeba extrakčního činidla.

$$C_0(0) = -1 \quad (\text{B5})$$

$$\frac{\partial C}{\partial P}(F_0, 0) = 0 \quad (\text{B6})$$

Řešení uvedených rovnic lze nalézt například v literatuře [26].

V případě, že surovinou bude amarantová mouka, budou koncentrační gradienty zanedbatelné a matematický popis v tomto případě chemické extrakce mnohem lehčí.

3.2 Bilance

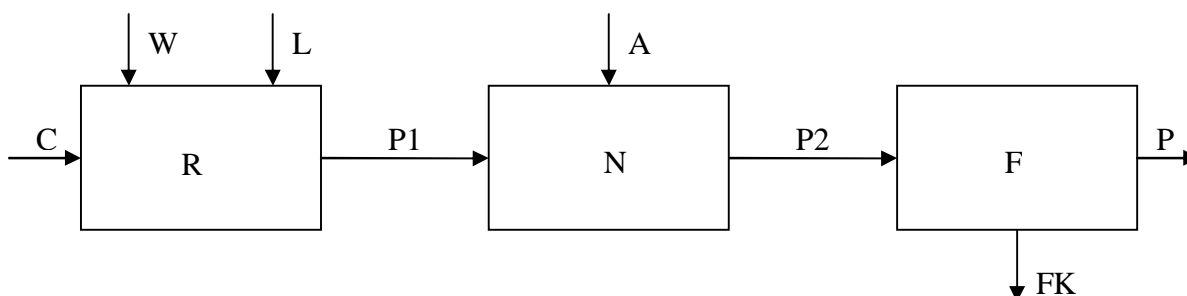
Při praktické hydrolyze amarantové suroviny se setkáváme s problémem dlouhodobé difúze enzymu přes transportní bariéru. Tato bariéra je ve většině případů tvořena celulosovou slupkou, kterou je třeba odstranit. Toto odstranění je možno provést v prvním případě chemickým působením silné alkálie, která provede její částečnou destrukci a tím umožní difúzi proteolytickému enzymu, čímž se stane reakční doba akceptovatelná.

Z tohoto důvodu se budu zabývat bilancí amarantové suroviny a příslušných hmotových proudů. Dále určím bilanční kvantitativní rovnice, ze kterých je možno odhadnout nejen požadovanou potřebu reakčních chemikálií, ale i maximálně možný výtěžek příslušných hydrolyzátů.

Druhý způsob je mechanický, kdy je tato bariéra odstraněna mletím amarantových zrn a separací celulosových složek. V tomto případě můžeme předpokládat, že brzdící vliv transportního procesu je zanedbatelný.

3.2.1 Bilanční schéma

Pro odhad mezních reakčních podmínek jsme použili kvantitativních vztahů odvozených z celkových bilancí a bilancí reakčních složek. Proces přípravy nízkomolekulárních hydrolyzátů probíhá ve třech krocích: vlastní alkalická hydrolyza, neutralizace za vzniku nerozpustné vápenaté soli a filtrace. Bilanční schéma je ukázáno na následujícím obr.12.



Obr.11. Bilanční schéma

Hmotové proudy (kg):

C	-kolagenní odpad
L	-hydroxid vápenatý
W	-voda
P1	-reakční směs po hydrolýze
A	-kyselina sírová
P2	-reakční směs po neutralizaci
FK	-filtrační koláč
P	-produkt (filtrát)
R	-hydrolyzační reaktor
N	-neutralizátor
F	-filtr

3.2.2 Bilanční rovnice

$A + W + L + C = P + FK$ (x_1)	celková bilance	(8)
$C a_{S,C} + L a_{S,L} = (C + W + L) a_{S,P1}$ (x_2)	bilance sušiny v reaktoru	(9)
$C + W + L = P1$ (x_3)	celková bilance v reaktoru	(10)
$C a_{SH,C} + L a_{SH,L} = (C + W + L) a_{SH,P1}$ (x_4)	bilance popela v reaktoru	(11)
$L a_{CAO,L} = (C + W + L) a_{CAO,P1}$ (x_5)	bilance CaO v reaktoru	(12)
$L a_{CAO,L} = (C + W + L + A) a_{CAO,P2}$ (x_6)	bilance CaO v neutralizátoru	(13)
$C + W + L + A = P2$ (x_7)	celková bilance reaktoru a neutralizátoru	(14)

$$(C + W + L + A) a_{CAO,P2} (x_6) = P a_{CAO,P} (A + W + L + C - P) a_{CAO,FK} (x_3)$$

balance CaO filtru (15)

$$C a_{S,C} + L a_{S,L} + A a_{A,A} \frac{M_{CaSO_4}}{M_{H_2SO_4}} = P a_{S,P} + (A + W + L + C - P) a_{S,FK} (x_9)$$

balance sušiny komplexní (16)
technologie (reaktor,neutra-
lyzátor, filtr)

$$C a_{SH,C} + L a_{SH,L} + A a_{A,A} \frac{M_{CaSO_4}}{M_{H_2SO_4}} = P a_{SH,P} + (A + W + L + C - P) a_{SH,FK} (x_{10})$$

balance popela komplexní
Technologie (17)

Řešení (18) – (27) obdržíme:

$$FK = A + W + L + C - P = x_1 \quad (18)$$

$$a_{S,PI} = \frac{Ca_{S,C} + La_{S,L}}{C + W + L} = x_2 \quad (19)$$

$$PI = C + W + L = x_3 \quad (20)$$

$$a_{SH,PI} = \frac{Ca_{SH,C} + La_{SH,L}}{C + W + L} = x_4 \quad (21)$$

$$a_{CAO,PI} = \frac{L \cdot a_{CAO,L}}{C + W + L} = x_5 \quad (22)$$

$$a_{CAO,P2} = \frac{L \cdot a_{CAO,L}}{C + W + L + A} = x_6 \quad (23)$$

$$P2 = C + W + L + A = x_7 \quad (24)$$

$$a_{CAO,FK} = \frac{L \cdot a_{CAO,L} - Pa_{CAO,P}}{C + W + L + A - P} = x_8 \quad (25)$$

$$a_{S,FK} = \frac{Ca_{S,C} + La_{S,L} + Aa_{A,A} \left(\frac{M_{CaSO_4}}{M_{H_2SO_4}} \right) - Pa_{S,P}}{(A + W + L + C - P)} = x_9 \quad (26)$$

$$a_{SH,FK} = \frac{Ca_{SH,C} + La_{SH,L} + Aa_{A,A} \left(\frac{M_{CaSO_4}}{M_{H_2SO_4}} \right) - Pa_{SH,P}}{(A + W + L + C - P)} = x_{10} \quad (27)$$

Výpočet vstupních proudů:

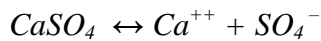
$$L = \frac{\left(1 - \frac{M_P}{M_C} \right) a_{N,C} \cdot M_{Ca(OH)_2}}{2M_N} \quad (28)$$

$$W = \frac{L}{a_{nCa(OH)_2}} \quad (29)$$



$$A = \frac{L \cdot M_{H_2SO_4}}{a_{A,A} \cdot M_{Ca(OH)_2}} \quad (31)$$

Výpočet koncentrace oxidu vápenatého v produktu (P):



$$K_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{SO}_4^{-}] = [\text{Ca}^{++}]^2$$

$$a_{\text{CaO},P} = \frac{m_{\text{CaO},P}}{m_P} = \frac{n_{\text{CaO},P} \cdot M_{\text{Ca}} \cdot M_{\text{CaO}}}{r_P \cdot V_P \cdot M_{\text{Ca}}} = \frac{[\text{Ca}^{++}] \cdot M_{\text{CaO}}}{r_P} = \frac{M_{\text{CaO}} \sqrt{K_{\text{CaSO}_4}}}{r_P} \quad (32)$$

Význam symbolů:

$a_{i,j}$	-hmotový zlomek složky i v hmotovém proudu j
S	-sušina
SH	-popel
CaO	-oxid vápenatý
A	-kyselina sírová 100%
M_I	-molární hmotnost složky I
N	-dusík
$a_{n\text{Ca}(\text{OH})_2}$	-hmotový zlomek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ v nasyceném roztoku
$[\text{Ca}^{++}]$	-rovnovážná molární koncentrace vápenatých iontů v produktu P (mol/l roztoku P)
K_{CaSO_4}	-součin rozpustnosti CaSO_4
$m_{i,j}$	-hmotnost složky i v proudu j
m_P	-hmotnost produktu
$n_{i,j}$	-látkové množství i v proudu j
V_P	-objem produktu P
ρ_P	-hustota produktu P

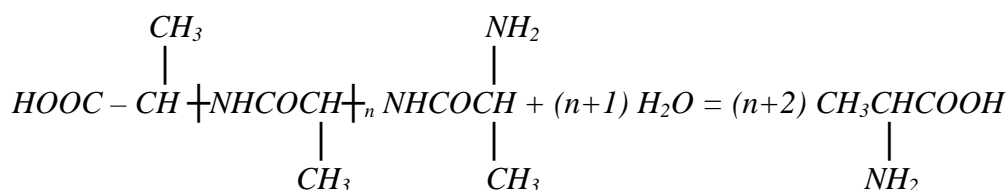
3.2.3 Odhad molární hmotnosti

Jednou z možností aplikací bílkovinných hydrolyzátů je jejich eliminace potenciálních karcinomů. Jako příklad uvedeného použití tedy aplikace amarantu pro zvýšení ekologických vlastností různých produktů je snížení obsahu volného formaldehydu v produktech dřevozpracovatelského průmyslu, tj. při výrobě dřevotřísek a překližek.

Uvolněný formaldehyd se váže na proteinový hydrolyzát a tím se jeho negativní vliv na lidské zdraví podstatně sníží. Účinnost tohoto snížení je dána obsahem volných aminokyselin, jejichž obsah vzrůstá se vzrůstajícím stupněm hydrolyzy, kdy se snižuje molární hmotnost proteinových hydrolyzátů. Z tohoto důvodu jsem se také zabývala stanovením molární hmotnosti s využitím titračních křivek, které jsem stanovila pro různé hydrolyzáty připravené za specifických reakčních podmínek (teplota, čas).

Jde však o velmi hrubý odhad nicméně i on má užitečnou vypovídající hodnotu.

Z elementární analýzy vychází vzorec C_3H_5NO , což lze modelovat jako polymer α alaninu, jehož hydrolyzu lze popsat následovně:



$$m_{PH} = \frac{M_{PH} s f_{HCl} N}{1000} \Rightarrow M_{PH} = \frac{m_{PH} 1000}{s f_{H_2SO_4} N} \quad (33)$$

$$m_{aA} = \frac{M_{aA} s f_{HCl} N}{1000} \quad (34)$$

$$\frac{m_{PH}}{m_{aA}} = \frac{M_{PH}}{M_{aA}} \Rightarrow M_{PH} = \frac{m_{PH}}{m_{aA}} M_{aA} \quad (35)$$

3.3 Popis kinetiky extrakce bez brzdícího vlivu vnitřní difúze

Jak bylo řečeno v předchozí kapitole 3.1, můžeme zanedbat brzdící účinek difúze reagujících složek a popsat časový průběh rozpustného (hydrolyzovaného) proteinu totálními diferenciálními rovnicemi. V této práci budeme předpokládat, že v řadě následných reakcích je nejpomalejším, tedy rychlost určujícím krokem vlastní chemická reakce hydrolyzy vysokomolekulárního proteinu. A dále budeme předpokládat, že chemická reakce hydrolyzy lze popsat mechanismem prvního řádu vzhledem k nezreagovanému bílkovinnému podílu amarantové mouky.

Tedy platí, že okamžitá rychlost reakce je úměrná rozdílu rovnovážné koncentrace a okamžité koncentrace tekutého proteinu.

Tento předpoklad vyjádříme následující jednoduchou rovnicí č.46

$$\frac{dc_N(t)}{dt} = k \cdot (c_r - c_N(t)) \quad (36)$$

kde c_N je okamžitá koncentrace tekutého proteinu a c_r je rovnovážná koncentrace.

Integrací rovnice 46 obdržíme rovnici 49

$$\int \frac{dc_N(t)}{c_r - c_N(t)} = \int k dt \quad (37)$$

$$-\ln(c_r - c_N(t)) = t k + B \quad (38)$$

$$c_r - c_N(t) = A e^{-tk} \quad (39)$$

integrační konstantu A určíme z následující okrajové podmínky

$$c_N(0) = 0 \quad (40)$$

$$A = c_r$$

potom

$$c_N = c_r (1 - e^{-tk}) \quad (41)$$

Rovnice 51 nám umožňuje nejen odhadnout časový průběh tekutého proteinu, ale i určit rychlostní konstantu k . V tomto případě vycházíme z rovnice (39) a po úpravě obdržíme (44).

$$c_r - c_N = c_r e^{-tk} \quad (42)$$

$$\frac{c_r - c_N}{c_r} = e^{-tk} \quad (43)$$

$$\ln\left(\frac{c_r - c_N}{c_r}\right) = -t k \quad (44)$$

Vynesením přirozeného logaritmu levé strany rovnice (54) oproti času získáme přímku procházející počátkem, jejíž směrnice je rovna konstantě k .

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité metody a materiály

4.1.1 Chemikálie

- Biuretovo činidlo (připravený zásobní roztok)
- 3 M roztok kyseliny trichloroctové
- koncentrovaná H_2SO_4
- H_2O_2
- 2% HBO_2
- 30% NaOH
- MgO
- 0,1 % roztok alkalázy
- amarantová mouka technická

4.1.2 Přístrojové vybavení

- elektronické váhy, Sartorius Basic, SRN
- odstředivka laboratorní
- spektrofotometr Spekol
- Parnas-Wagnerův přístroj
- termostat Thermo Haake P5, typ 003-5009, SRN
- hydrolyzační reaktor
- elektronická míchačka MM2A, Praha, ČR
- exsikátor
- digestoř
- mineralizační aparatura
- pipeta 200 μl , 500 μl , 5 ml

- nálevka malá
- odměrné válce
- zkumavky do odstředivky se zátkami
- odměrná baňka 10 ml (4x)
- mineralizační baňka
- stojan na zkumavky
- titrační baňka

4.1.3 Použité suroviny

Technická amarantová mouka

Dodána firmou AMR Amaranth, a.s., Hradec Králové. Chemické složení technické amarantové mouky je uvedeno v Tab.V.

Tab.V. Chemické složení technické amarantové mouky

Parametr	Hodnota (%)
Sušina	86,91
Popel v sušině	3,57
Dusík (celkový podle Kjeldahla) v sušině	2,82
Bílkoviny (N*5,7) v sušině	16,07
Tuk v sušině	9,81
Škrob v sušině	67,79

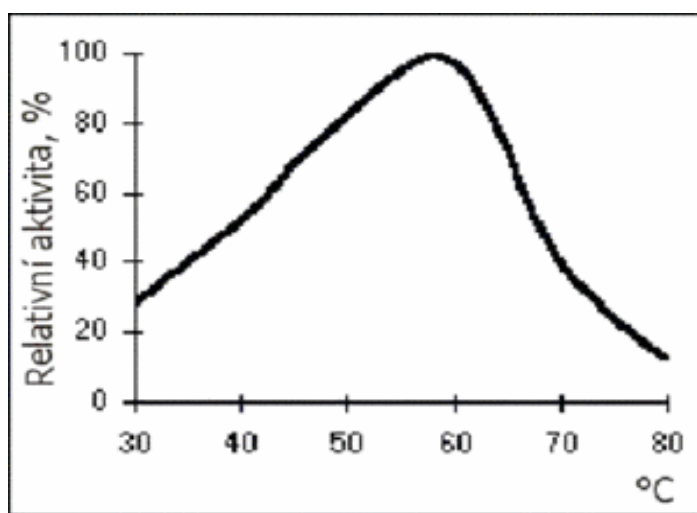
Enzym alkaláza

Alcalase je proteináza serinového typu, charakterizovaná výbornou účinností při zvýšené teplotě a mírné alkalitě. Alcalase je produkována submerzní fermentací mikroorganismu *Bacillus*.

Alcalase je snadno rozpustná v roztocích detergentů při všech koncentracích, teplotách a pH, které se mohou vyskytnout při běžném použití.

Obrázek 12 a 13 ukazují aktivitu Alcalase při různých teplotách a pH hodnotách. Alcalase je zvláště vhodná do detergentů s nízkou alkalitou.

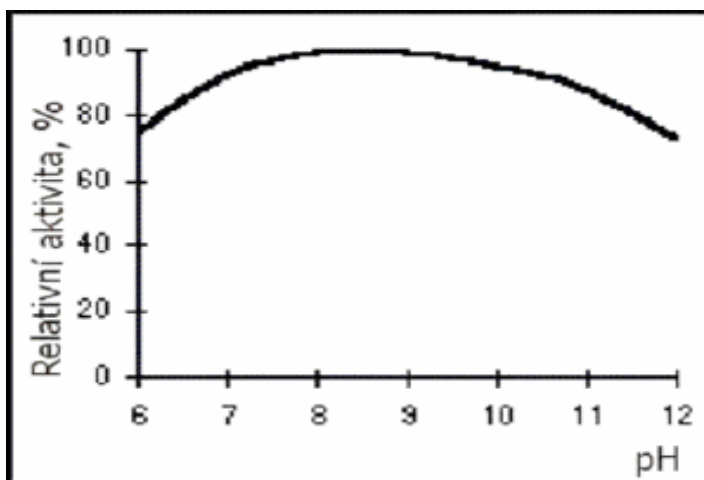
Mělo by být zdůrazněno, že křivky aktivity se vztahují k specifickým podmínkám, používaných při laboratorních pokusech. U jiných substrátů než denaturovaný hemoglobin jsou očekávány odchylky od těchto křivek.



Obr.12. Aktivita Alcalase při různých teplotách

pH: 8,5

doba reakce: 10 minut



Obr.13. Aktivita Alcalase při různých pH hodnotách

Teplota: 25°C

Doba reakce: 10 minut

Produkt je vyráběn nepatogenním mikroorganismem a je klasifikován jako netoxický. Výrobky jsou biodegradovatelné [27].

4.1.4 Použité metody

Stanovení bílkovin Biuretovou reakcí

Pracovní postup:

Do zkumavky odpipetujeme 850 μ l analyzovaného vzorku a přidáme 300 μ l 3M kyseliny trichloroctové a dobře promícháme. Odstředujeme při 5000 ot./min po dobu 10 minut. Roztok nad vzniklou sedimentací se odstraní. K sedimentaci se přidá 5 ml Biuretova činidla a obsah zkumavky se dobře promíchá. Zkumavky se nechají stát v klidu po dobu 30 minut ve tmě. Obsah zkumavky se převede do 10 ml dměrné baňky, doplní se vodou po značku a dobře se promíchá. Absorbanci zbarveného roztoku změříme proti slepému pokusu při vlnové délce 546 nm (v 1 cm kyvetě)

Slepý pokus: Do 10 ml zkumavky odpipetujeme 5 ml Biuretova činidla, doplníme vodou po značku a dobře promícháme.

Stanovení dusíku podle Kjeldahla

Pracovní postup:

Navází se asi 0,1 – 0,4 g vzorku do mineralizační baňky, přidá se 5 ml H₂SO₄. Mírně se při 450°C zahřívá až roztok přestane pění, poté se intenzivně vaří. Po přidání 5 ml peroxidu vodíku se vzorek vyčeří a vymizí poslední zbytky uhlíku. Potom se ochladí a opatrně přejeje do 50 ml odměrné baňky a doplní vodou.

Postup na Parnas-Wagnerově přístroji

Překontroluje se množství vody ve varné baňce Parnas-Wagnerova přístroje a po případném doplnění se uvede do varu. Do chladiče se pustí voda a pod ústí chladiče se postaví titrační baňka s asi 50 ml 2% kyseliny borité. Ústí chladiče musí být ponořeno pod hladinou kyseliny. Do destilační baňky přístroje se odpipetuje 25 ml vzorku a přidá se 30 ml 30% roztoku NaOH, po opláchnutí nálevky a uzavření všech kohoutů se uvolněný amoniak předestiluje s vodní parou. Baňka s vodou se zahřívá a vodní pára přechází do reakční baňky, kde se roztok uvede do varu. Destilát se chytá v titrační baňce s 50 ml roztoku kyseliny borité. Destilace trvá 15 minut od počátku varu v destilační baňce. Ústí chladiče se před vyjmutím titrační baňky opláchnou vodou a přidají se 3 kapky indikátoru. Titruje se 0,1 N roztokem kyseliny sírové do vzniku stálého červenofialového zbarvení.

Výpočet obsahu dusíku v % hmotnosti

$$\%N = \frac{a \cdot c \cdot f \cdot Mn \cdot ft \cdot fz \cdot 0,001}{n} \cdot f \cdot 100 \quad (45)$$

kde:

- a spotřeba 0,1N kys. Sírové (ml)
- f faktor roztoku kys. Sírové – 1,0191
- fz zředění – 50/25 = 2
- n navážka vzorku (g)
- c koncentrace 0,1N kys.sírové – 0,05 mol/l
- Mn molární hmotnost dusíku – 14,01 g/mol
- ft titrační faktor – 2
- 0,001 přepočet spotřeby z ml na l

f přepočítávací faktor na sušinu – 1

Stanovení kalibrační křivky

Pracovní postup:

Do zkumavky se odpipetovalo 0,85 ml analyzovaného vzorku, přidalo 0,6 ml kyseliny trichloroctové a dobře promíchalo. Poté se odstředilo při 6000 ot./min. po dobu 10 minut. Roztok nad vzniklou sedimentem se odstraní. K sedimentu se přidalo (pipetou) 5 ml Biuretova činidla a obsah zkumavky se dobře promíchá. Zkumavky se nechaly stát v klidu po dobu 30 minut ve tmě. Poté se obsah převedl do 10 ml odměrné baňky, doplnil vodou po značku a promíchá. Následně se změřila absorbance zbarveného roztoku proti slepému pokusu při vlnové délce 546 nm (v 1 cm kyvetě).

Hydrolyza amarantové mouky

Pracovní postup:

10g amarantové mouky se dispergovalo v 50 ml destilované vody. Poté bylo přidáno 0,5 g MgO, aby bylo dosaženo pH v alkalické oblasti s hodnotou 9. Směs se umístila do míchaného reaktoru a vyhřívala se při teplotě 70 °C. Po 1 hodině hydrolyzy se ke směsi přidalo různě zvolené množství alkalázy. Hydrolyza probíhala též různou dobu.

Po hydrolyzování směsi se část odfiltrovala a část se odstředila.

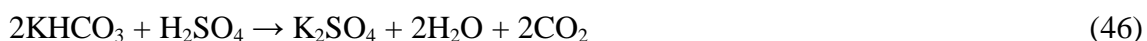
Stanovení faktoru

Zjištění faktoru 0,1N H₂SO₄

Postup:

- z 0,2N H₂SO₄ připravit 0,1N H₂SO₄
- stanovit faktor na KHCO₃

stanovení probíhalo podle rovnice:



výpočet teoretické navážky KHCO_3

$$m_{\text{KHCO}_3} = \frac{M_{\text{KHCO}_3} \cdot 0,1 \cdot 15 \cdot f_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1000}$$

$$m_{\text{KHCO}_3} = \frac{100,12 \cdot 0,1 \cdot 15 \cdot 1}{1000} = 0,15 \text{ g}$$

(47)

- skutečná navážka $\text{KHCO}_3 = 0,15 \text{ g}$
- $M_{\text{KHCO}_3} = 100,12 \text{ mol/l}$
- spotřeba H_2SO_4 při titraci:
 - 1. spotřeba $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 = 15,8 \text{ ml}$
 - 2. spotřeba $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 = 15,3 \text{ ml}$
- pro zpětný výpočet faktoru použijeme zjištěnou spotřebu H_2SO_4 :

$$f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{m_{\text{KHCO}_3} \cdot 1000}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot 0,1 \cdot \text{spotř. } 0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4} \quad (48)$$

výpočet faktoru:

$$1. f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,15 \cdot 1000}{100,12 \cdot 0,1 \cdot 15,8} = 0,948$$

$$2. f_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{0,15 \cdot 1000}{100,12 \cdot 0,1 \cdot 15,3} = 0,9792$$

- průměrný faktor $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ je $0,9636$

Zjištění faktoru $0,1 \text{ N NaOH}$

Postup:

- příprava $0,1 \text{ N NaOH} \rightarrow 4 \text{ g NaOH} + 1000 \text{ ml H}_2\text{O}$
- skutečná navážka $\text{NaOH} = 4,02 \text{ g NaOH}$
- spotřeba $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ při titraci:
 - 1. spotřeba $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 = 24,5 \text{ ml}$
 - 2. spotřeba $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4 = 24,7 \text{ ml}$

výpočet faktoru:

$$f_{0,1N NaOH} = \frac{\text{spotř.} \cdot f_{H_2SO_4}}{25} \quad (49)$$

$$f_{0,1N NaOH} = \frac{24,5 \cdot 0,9636}{25} = 0,9443$$

$$f_{0,1N NaOH} = \frac{24,7 \cdot 0,9636}{25} = 0,952$$

- průměrný faktor 0,1N NaOH je 0,9482

4.1.5 Stanovení titračních křivek

Kontrolní stanovení – účelem bylo nejen zjistit konkrétní titrační křivky silná zásada, silná kyselina; slabá kyselina, silná zásada; silná kyselina, slabá zásada, ale i seznámit se a otestovat titrační zařízení

Vlastní stanovení – ze stanovených titr. křivek odhad bodů ekvivalence. Obojí je ukázáno v názorných a podrobných tabulkách a obrázcích.

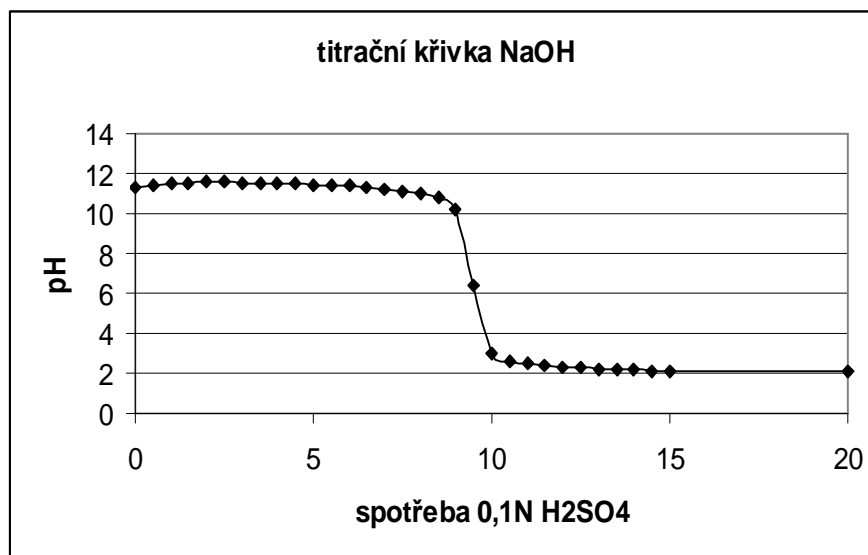
Titrační křivky

1. 10 ml 0,1N NaOH + 50 ml H₂O → titrovat 0,1N H₂SO₄
2. 10 ml hykolu + 50 ml H₂O → titrovat 0,1N H₂SO₄
3. 10 ml hykolu + 50 ml H₂O + 10 ml 0,1N H₂SO₄ → titrovat 0,1N NaOH

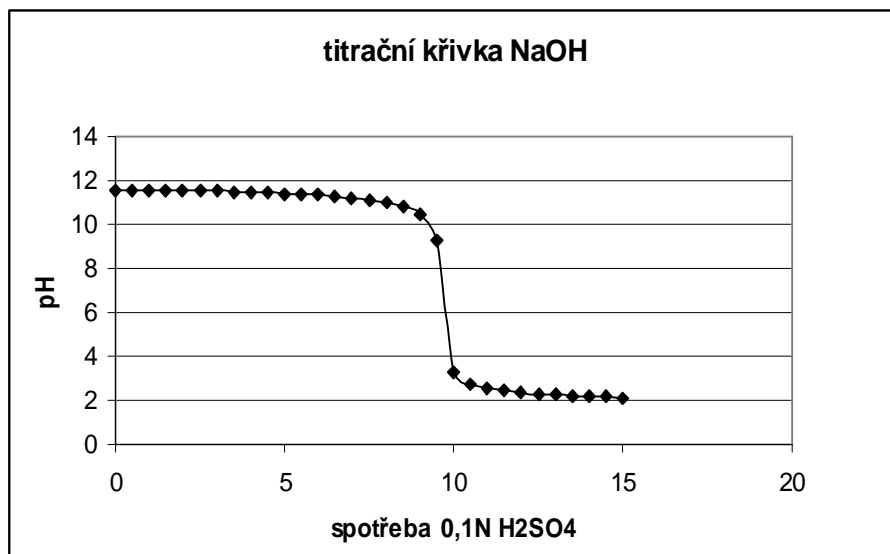
Titrace č.1

Tab.VI. Spotřebovaná množství 0,1N H₂SO₄ při titraci roztoku NaOH

spotřeba 0,1N H ₂ SO ₄ (ml)	pH	spotřeba 0,1N H ₂ SO ₄ (ml)	pH	spotřeba 0,1N H ₂ SO ₄ (ml)	pH	spotřeba 0,1N H ₂ SO ₄ (ml)	pH
0	11,28	0	11,57	8	10,98	8	11
0,5	11,43	0,5	11,56	8,5	10,76	8,5	10,81
1	11,5	1	11,56	9	10,25	9	10,5
1,5	11,55	1,5	11,56	9,5	6,37	9,5	9,24
2	11,56	2	11,55	10	2,96	10	3,23
2,5	11,56	2,5	11,53	10,5	2,63	10,5	2,75
3	11,55	3	11,52	11	2,49	11	2,52
3,5	11,53	3,5	11,5	11,5	2,38	11,5	2,41
4	11,51	4	11,48	12	2,31	12	2,33
4,5	11,48	4,5	11,45	12,5	2,26	12,5	2,27
5	11,45	5	11,4	13	2,22	13	2,23
5,5	11,41	5,5	11,37	13,5	2,19	13,5	2,19
6	11,36	6	11,32	14	2,17	14	2,16
6,5	11,31	6,5	11,26	14,5	2,15	14,5	2,14
7	11,22	7	11,19	15	2,14	15	2,12
7,5	11,12	7,5	11,1	20	2,06		



Obr.14. Titrační křivka NaOH

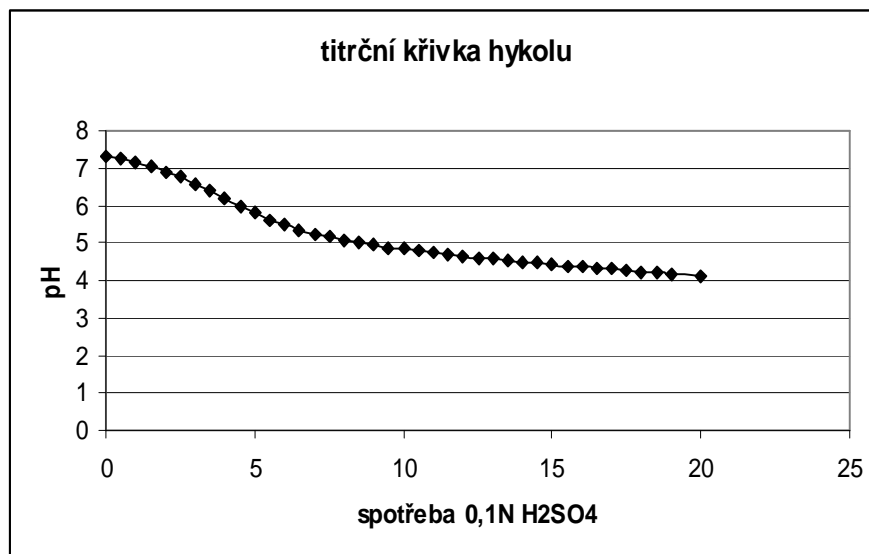


Obr.15. Titrační křivka NaOH

Titrace č.2

Tab.VII. Spotřebovaná množství 0,1N H₂SO₄
při titraci roztoku hykolu

spotřeba 0,1N H ₂ SO ₄ (ml)	pH	spotřeba 0,1N H ₂ SO ₄ (ml)	pH
0	7,31	10	4,83
0,5	7,23	10,5	4,78
1	7,13	11	4,73
1,5	7,02	11,5	4,69
2	6,89	12	4,65
2,5	6,75	12,5	4,6
3	6,58	13	4,57
3,5	6,4	13,5	4,53
4	6,21	14	4,49
4,5	5,99	14,5	4,46
5	5,81	15	4,43
5,5	5,62	15,5	4,39
6	5,48	16	4,36
6,5	5,36	16,5	4,33
7	5,25	17	4,3
7,5	5,16	17,5	4,26
8	5,06	18	4,24
8,5	5,01	18,5	4,21
9	4,95	19	4,18
9,5	4,88	20	4,12

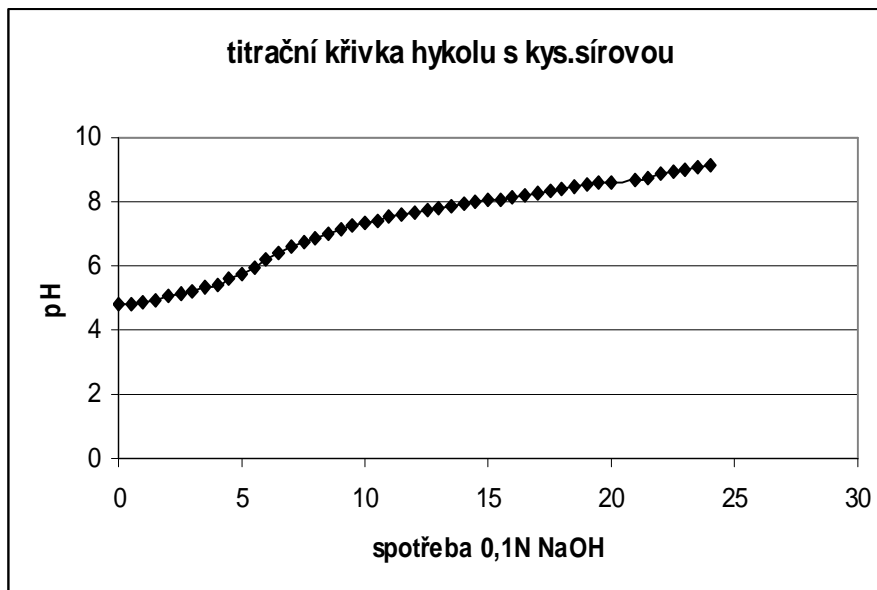
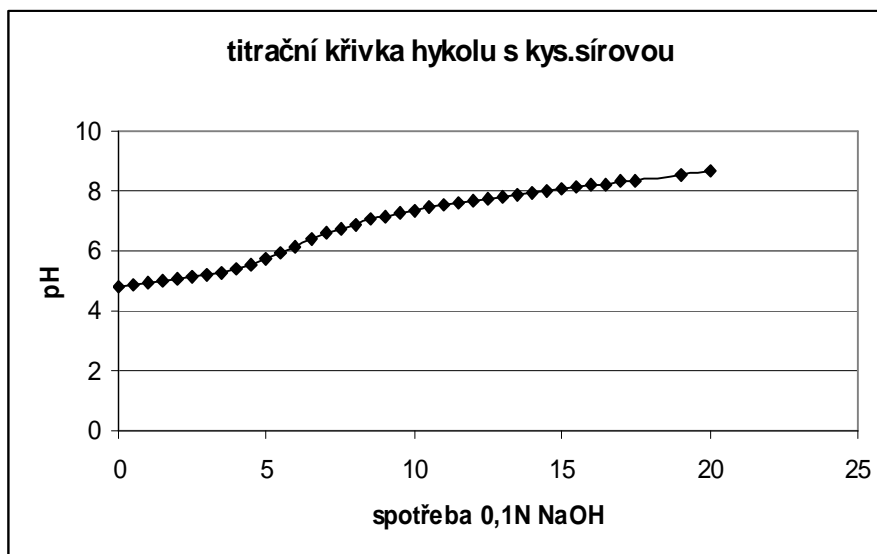


Obr.16. Titrací křivka roztoku hykolu

Titrace č.3Tab.VIII. Spotřebovaná množství 0,1N NaOH při titraci roztoku hykolu s H₂SO₄

spotřeba 0,1N NaOH (ml)	pH	spotřeba 0,1N NaOH (ml)	pH
0	4,77	12	7,66
0,5	4,83	12,5	7,73
1	4,88	13	7,8
1,5	4,94	13,5	7,86
2	5,05	14	7,93
2,5	5,13	14,5	7,99
3	5,21	15	8,04
3,5	5,31	15,5	8,1
4	5,43	16	8,16
4,5	5,58	16,5	8,21
5	5,73	17	8,27
5,5	5,94	17,5	8,32
6	6,17	18	8,39
6,5	6,37	18,5	8,44
7	6,57	19	8,51
7,5	6,76	19,5	8,57
8	6,89	20	8,63
8,5	7,03	21	8,7
9	7,14	21,5	8,76
9,5	7,25	22	8,89
10	7,35	22,5	8,95
10,5	7,43	23	9,01
11	7,51	23,5	9,08
11,5	7,59	24	9,14

spotřeba 0,1N NaOH (ml)	pH	spotřeba 0,1N NaOH (ml)	pH
0	4,79	9,5	7,27
0,5	4,85	10	7,35
1	4,91	10,5	7,45
1,5	4,98	11	7,53
2	5,05	11,5	7,61
2,5	5,13	12	7,68
3	5,21	12,5	7,75
3,5	5,3	13	7,8
4	5,42	13,5	7,87
4,5	5,56	14	7,92
5	5,71	14,5	7,99
5,5	5,95	15	8,07
6	6,16	15,5	8,13
6,5	6,41	16	8,17
7	6,58	16,5	8,23
7,5	6,74	17	8,3
8	6,89	17,5	8,35
8,5	7,04	19	8,54
9	7,16	20	8,67

Obr.17. Titrační křivka roztoku hykolu s H_2SO_4 Obr.18. Titrační křivka hykolu s H_2SO_4

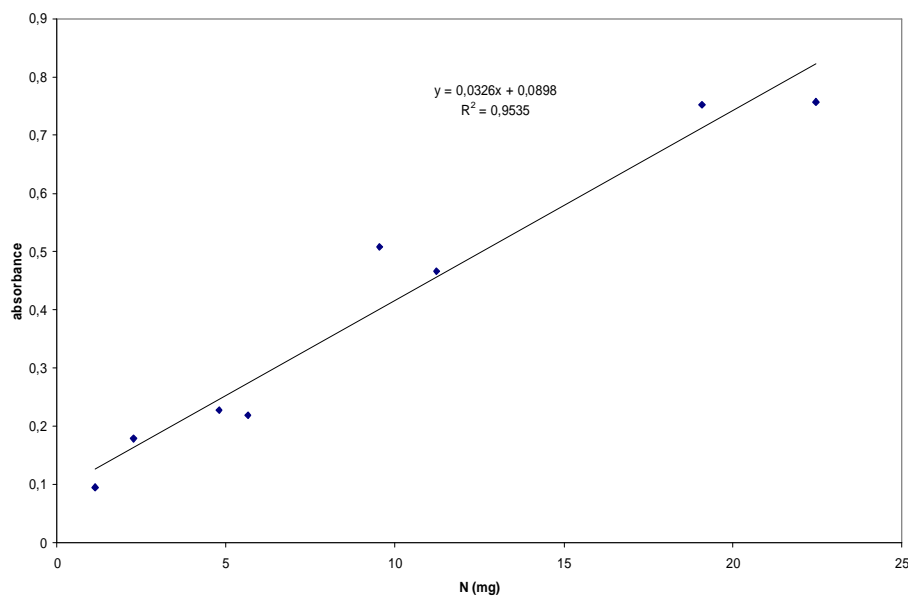
4.2 Získané hodnoty

4.2.1 Stanovení kalibrační křivky

Tab.IX. hodnoty pro kalibrační křivku

navážka (g)/25 ml	pipetované množství (ml)	N (mg)	absorbance
2,513	0,2	1,13	0,095
	0,4	2,26	0,179
	0,85	4,79	0,228
	1	5,65	0,219
4,9978	0,85	9,55	0,508
	1	11,23	0,466
9,9938	0,85	19,08	0,752
	1	22,45	0,757

Kalibrační křivka je znázorněna na následujícím obr.19



Obr.19. Kalibrační křivka

Rovnice kalibrační křivky hykolu má následující tvar:

$$y = 0,0326x + 0,0898$$

(50)

4.2.2 Experimentální kinetika hydrolýzy amarantové mouky při konstantním množství alkalázy a teplotách 50, 55, 60°C

Reakční podmínky:

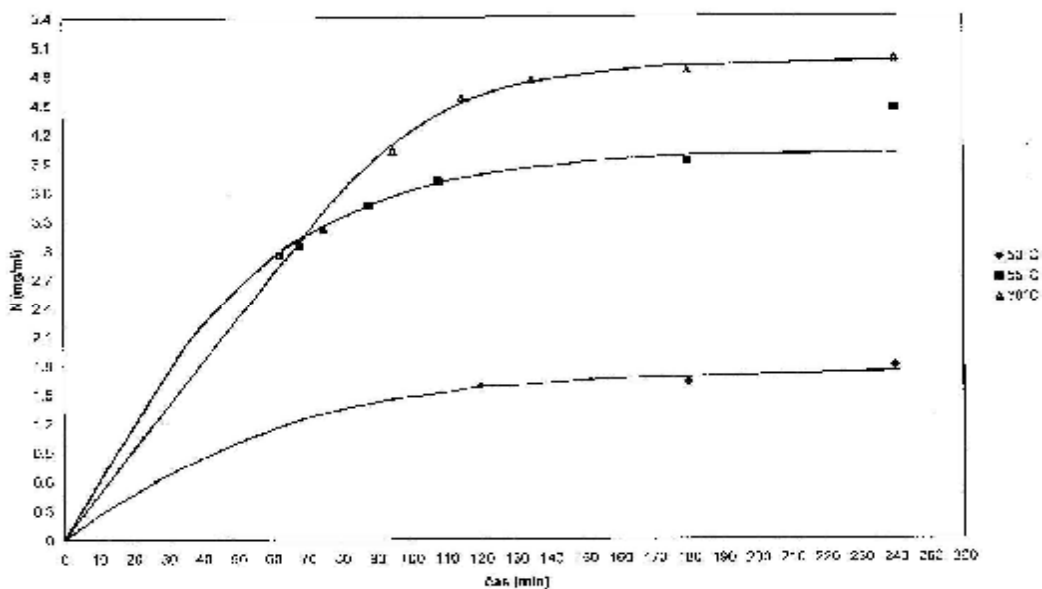
množství alkalázy – 2 ml

doba hydrolýzy – 4 hodiny

Experimentální data jsou ukázána v tabulce.X.

Tab.X. Závislost koncentrace dusíku na době hydrolýzy při teplotách 50, 55, 60°C

pokus	teplota (°C)	doba odběru (min)	N (mg/ml)
1	50	120	1,582
		180	1,616
		240	1,785
2	55	62	2,95
		68	3,04
		88	3,46
		108	3,71
		180	3,91
		240	4,45
3	60	75	3,22
		95	4,025
		115	4,566
		135	4,758
		180	4,843
		240	4,962



Obr.20. Experimentální kinetické křivky hydrolyzy amarantové mouky při teplotách 50, 55, 60°C

4.2.3 Vyhodnocení experimentálního měření

Pro vybrané experimenty jsme po skončení hydrolyzy provedli látkovou bilanci s využitím rovnic v kapitole 3.1. Výsledky jsou ukázány v následujících tabulkách (XI,XII)

Reakční podmínky:

teplota hydrolyzy: 50°C

množství alkalosy: 2 ml

doba hydrolyzy: 4 hodiny

Tab.XI. Bilance vstupu

	Vstup
hm. Mouky (g)	10
sušina mouky (%)	86,91
hm.sušiny mouky (g)	8,691
obsah N v suš. (%)	2,82
hm.N v suš. (g)	0,2451

Tab.XII. Bilance výstupu

	Výstup	
	kapalný podíl	tuhý podíl
hmotnost	62,7	
sušina	1,90	
hm.sušiny	1,1913	7,462
obsah N v suš.	7,61	7,76
hm.N v suš.	0,0907	0,1313
výstup celkem (g)	0,222	

vstup = výstup

0,2451g N = 0,222g N

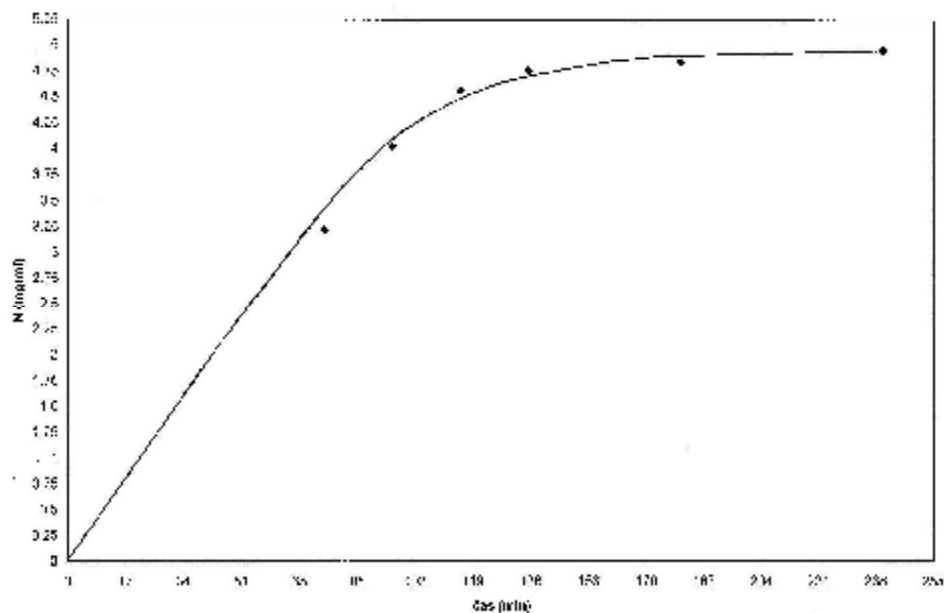
Bilanční chyba: 9,5 %

Zpracování experimentálních dat bylo provedeno jednak bilancí složek a celkovou bilancí po ukončení hydrolyzy, jednak zpracováním experimentálních kinetických křivek za účelem závislosti reakční rychlosti na čase a dále za předpokladu mechanismu prvního řádu jsme vyhodnotili rychlostní konstantu dle vztahu (44).

4.2.4 Stanovení rychlostní konstanty pro teplotu 60°C

Tab.XIII Zjištěný
obsah dusíku v čase

N (mg/ml)	čas (min)
3,22	75
4,025	95
4,566	115
4,758	135
4,843	180
4,962	240



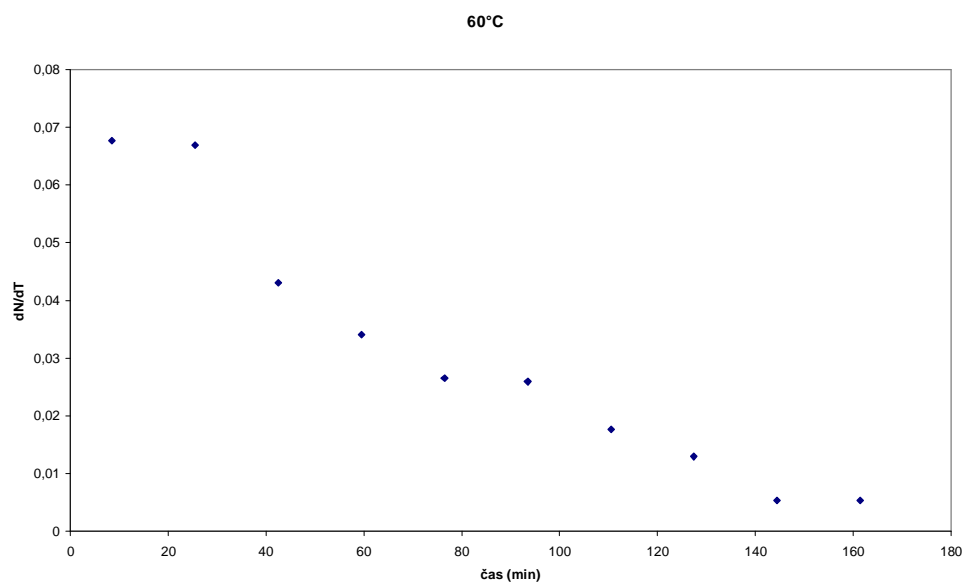
Obr.21. Graf závislosti obsahu dusíku na čase pro 60°C

Stanovení závislosti okamžité reakční rychlosti na čase

Reakční rychlost byla stanovena numerickou derivací kinetických křivek, tj. závislosti koncentrace rozpuštěného proteinu na čase. Uvedená data a vyhodnocení rychlostních konstant jsou uvedena u následujících obrázků (23, 24)

Tab.XIV. Odečtený obsah dusíku a jeho derivace podle času

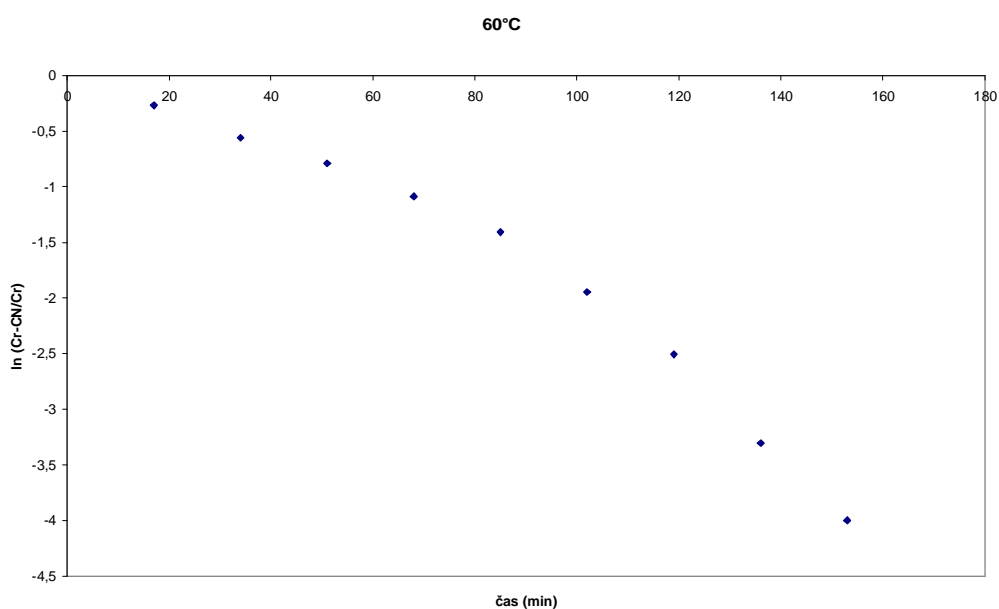
τ (min)	τ'	N (mg/ml)	dN/dT
0	8,5	0	0,0676
17	25,5	1,15	0,0669
34	42,5	2,1	0,043
51	59,5	2,67	0,0341
68	76,5	3,25	0,0265
85	93,5	3,7	0,0259
102	110,5	4,2	0,0176
119	127,5	4,5	0,0129
136	144,5	4,72	0,0053
153	161,5	4,81	0,0053
170		4,9	



Obr.22. Graf závislosti derivace obsahu dusíku na čase pro 60°C

Tab.XV. Stanovení rychlostní konstanty k

τ (min)	C_N (mg/ml)	$\frac{C_r - C_N}{C_r}$	$\ln\left(\frac{C_r - C_N}{C_r}\right)$
17	1,15	0,7653	-0,2675
34	2,1	0,5714	-0,5596
51	2,67	0,4551	-0,7872
68	3,25	0,3367	-1,0885
85	3,7	0,2449	-1,4069
102	4,2	0,1429	-1,9459
119	4,5	0,0816	-2,5055
136	4,72	0,0367	-3,3040
153	4,81	0,0184	-3,9972
170	4,9		

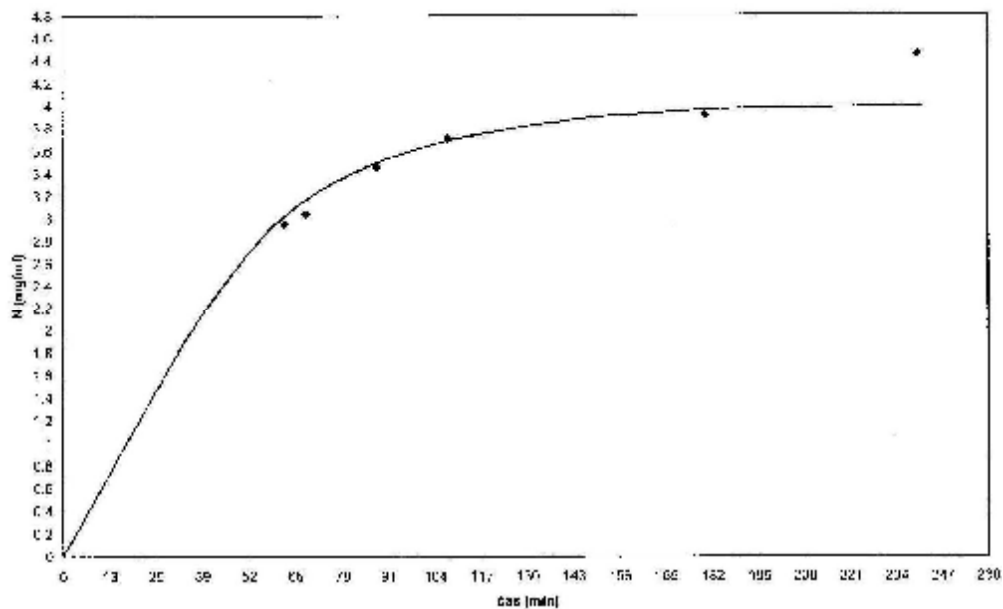


Obr.23. Graf závislosti logaritmu na čase pro 60°C

4.2.5 Stanovení rychlostní konstanty pro teplotu 55°C

Tab.XVI. Zjištěný
obsah dusíku v čase

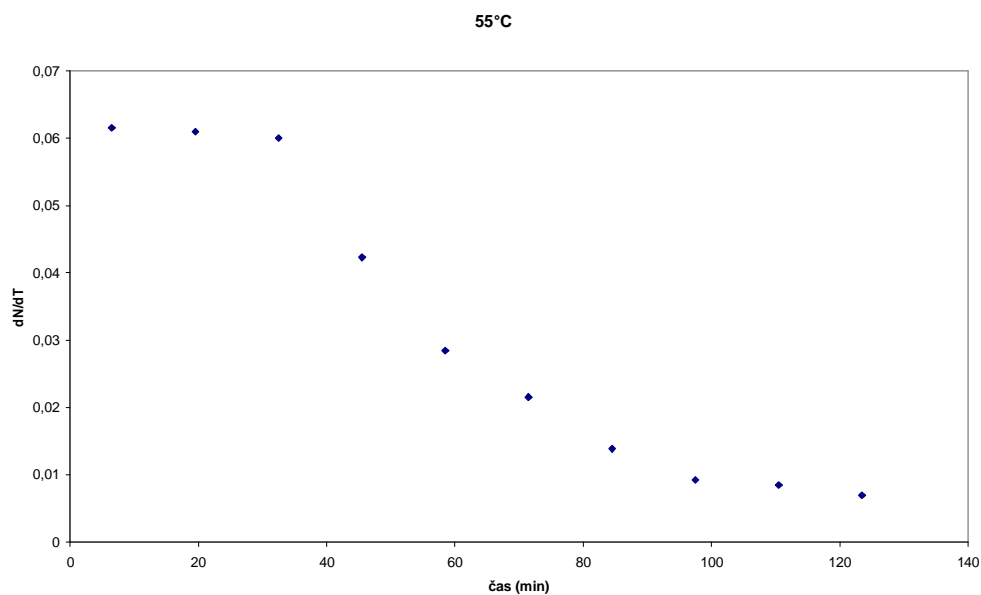
N (mg/ml)	čas (min)
2,95	62
3,04	68
3,46	88
3,71	108
3,91	180
4,45	240



Obr.24. Graf závislosti obsahu dusíku na čase pro 55°C

Tab.XVII. Odečtený obsah dusíku a jeho derivace podle času

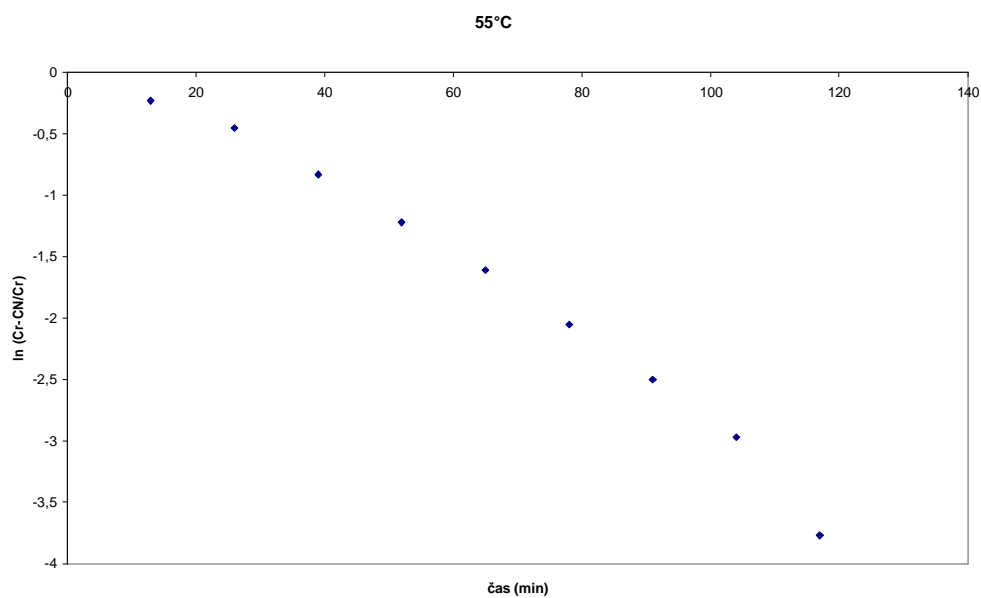
τ (min)	τ'	N (mg/ml)	dN/dT
0	6,5	0	0,0615
13	19,5	0,8	0,061
26	32,5	1,42	0,0600
39	45,5	2,2	0,0423
52	58,5	2,75	0,0285
65	71,5	3,12	0,0215
78	84,5	3,4	0,0138
91	97,5	3,58	0,0092
104	110,5	3,7	0,0085
117	123,5	3,81	0,0069
130		3,9	



Obr.25. Graf závislosti derivace obsahu dusíku na čase pro 55°C

Tab.XVIII. Stanovení rychlostní konstanty k

τ (min)	C_N (mg/ml)	$\frac{C_r - C_N}{C_r}$	$\ln\left(\frac{C_r - C_N}{C_r}\right)$
13	0,80	0,7949	-0,2296
26	1,42	0,6359	-0,4527
39	2,20	0,4359	-0,8304
52	2,75	0,2949	-1,2211
65	3,12	0,2000	-1,6094
78	3,40	0,1282	-2,0541
91	3,58	0,0821	-2,5004
104	3,70	0,0513	-2,9704
117	3,81	0,0231	-3,7689
130	3,90		

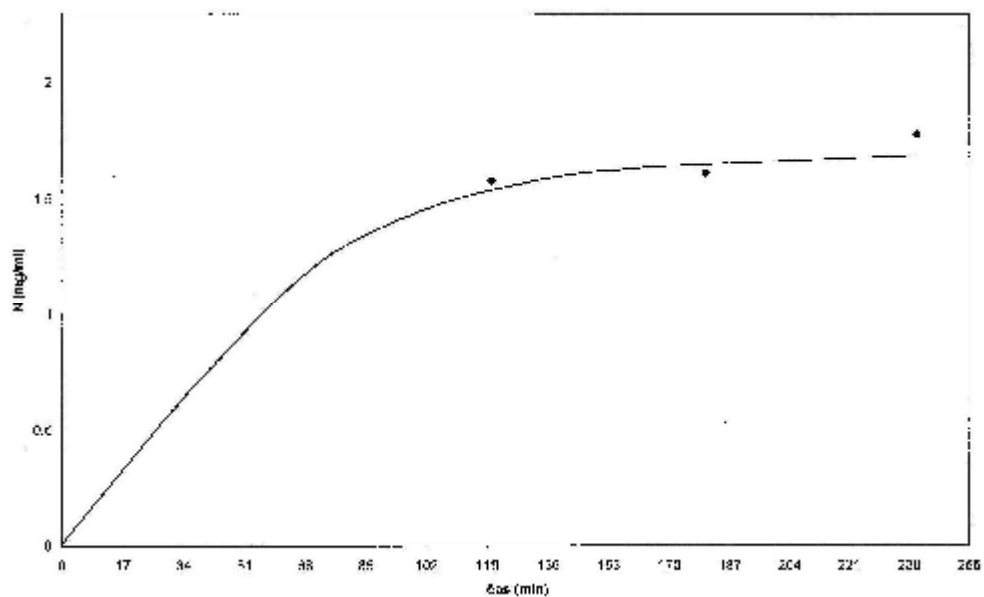


Obr.26. Graf závislosti logaritmu na čase pro teplotu 55°C

4.2.6 Stanovení rychlostní konstanty pro teplotu 50°C

Tab.XIX. Zjištěný
obsah dusíku v čase

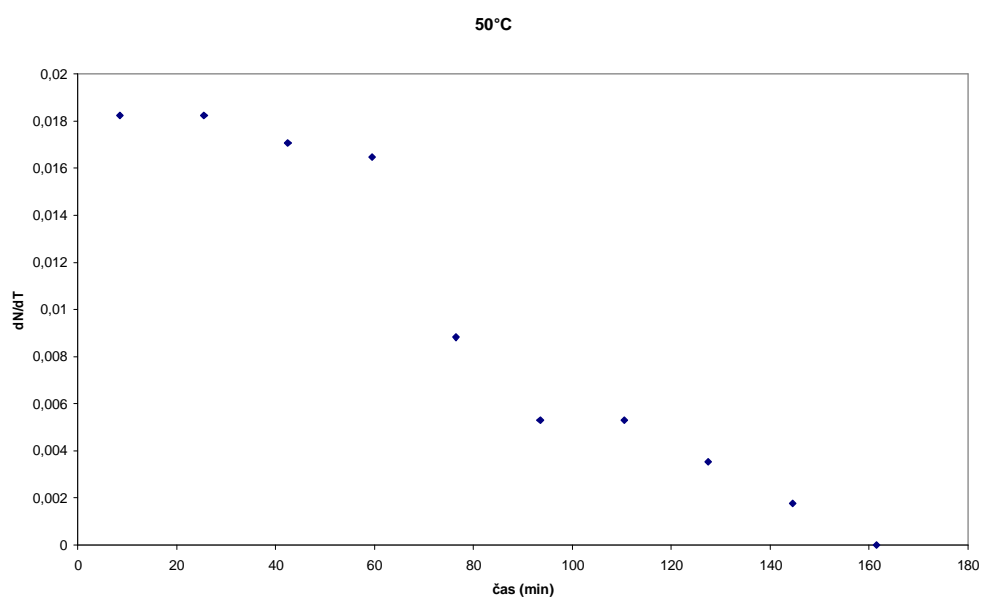
N (mg/ml)	čas (min)
1,582	120
1,616	180
1,785	240



Obr.27. Graf závislosti obsahu dusíku na čase pro 50°C

Tab.XX. Odečtený obsah dusíku a jeho derivace podle času

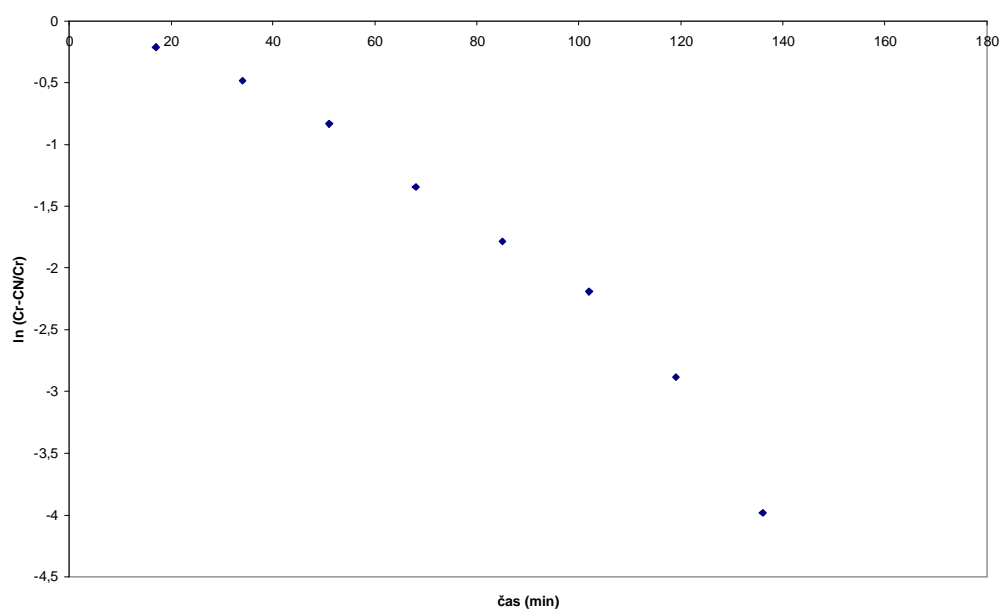
τ (min)	τ'	N (mg/ml)	dN/dT
0	8,5	0	0,0182
17	25,5	0,31	0,0182
34	42,5	0,62	0,0171
51	59,5	0,91	0,0165
68	76,5	1,19	0,0088
85	93,5	1,34	0,0053
102	110,5	1,43	0,0053
119	127,5	1,52	0,0035
136	144,5	1,58	0,0018
153	161,5	1,61	
170		1,61	



Obr.28. Graf závislosti derivace obsahu dusíku na čase pro 50°C

Tab.XXI. Stanovení rychlostní konstanty k

τ (min)	C_N (mg/ml)	$\frac{C_r - C_N}{C_r}$	$\ln\left(\frac{C_r - C_N}{C_r}\right)$
17	0,31	0,8075	-0,2139
34	0,62	0,6149	-0,4863
51	0,91	0,4348	-0,8329
68	1,19	0,2609	-1,3437
85	1,34	0,1677	-1,7856
102	1,43	0,1118	-2,1910
119	1,52	0,0559	-2,8842
136	1,58	0,0186	-3,9828
153	1,61		
170	1,61		



Obr.29. Graf závislosti logaritmu na čase pro 50°C

4.2.7 Separace reakční směsi po hydrolýze

V podstatě jsem zkoušela čtyři možné metody oddělení nebílkovinné (škrobové) části od rozpustného proteinu.

- Jednalo se o
1. sedimentaci
 2. prostou filtraci
 3. vakuovou filtraci
 4. usazování v odstředivce

Vzhledem k velmi malým částicím škrobu je usazovací rychlost velmi pomalá a z tohoto důvodu ji nemůžeme běžně použít. Rovněž filtrace za obyčejného atmosférického tlaku i za vakua byly neúspěšné vzhledem ke značně vysoké hodnotě odporu vznikajícího filtračního koláče. Byly neúspěšné také pokusy urychlit filtraci úpravou pH reakční směsi do okolí izoelektrického bodu. Tato metoda byla úspěšně použita při dělení heterogenní reakční směsi jejíž surovinou byla kolagenní hmota.

Z uvedených důvodů jsem pro dělení směsi navrhla usazování v odstředivce a doporučila optimální frekvenci otáček 5000 min^{-1} . Při této frekvenci došlo k oddělení tuhé a kapalné fáze během 10 minut.

5 DISKUZE VÝSLEDKŮ

Hlavním účelem experimentu bylo rozhodnout, zda v prvním přiblížení je možno chemickou extrakci (hydrolyzu amarantové mouky) popsat kinetikou jejíž mechanismus je prvního řádu vzhledem k nezreagované složce. Nutnou, nikoli však dostačující podmínkou je lineární průběh závislosti přirozeného logaritmu koncentrace rozpustného proteinu na čase. Tento průběh není však v celém rozsahu koncentrací v časovém intervalu trvání zkoušky lineární. Tuto omezenou linearitu si můžeme vysvětlit tím, že v řadě následných reakcí jsou minimálně dva stupně rychlostně srovnatelné. V tomto případě není možné popsat celý průběh pouze jednou lineární rovnicí s jednou rychlostní konstantou.

Druhý možný důvod spočívá v tom, že i když použijeme amarantovou mouku, jejíž částice jsou velmi malé, může se částečně uplatnit vliv brzdící difúze. Abychom mohli rozhodnout mezi těmito dvěma důvody, bylo by třeba provést závislost rychlosti chemické extrakce (hydrolyzy) na velikosti částic hydrolyzované amarantové mouky.

Nutná a dostačující podmínka k tomu, že můžeme vyloučit brzdící vliv vnitřní difúze, je nezávislost rychlosti hydrolyzy na velikosti částic. Toto navrhuje jako dílčí program pro další postup prací.

Dalším možným kritériem jak bychom mohli objasnit vliv brzdícího účinku vnitřní difúze je závislost reakční rychlosti vyjádřené jako její limity na nulový čas. Pokud přijmeme předpoklad, že reakce probíhá podle mechanismu prvního řádu, pak v případě brzdícího účinku vnitřní difúze je reakční rychlost závislá na druhé odmocnině teploty. Pokud ne, a splňuje Arrheniův vztah, který vyjadřuje, lineární závislost logaritmu limitní rychlosti na převrácené hodnotě absolutní teploty, je velká pravděpodobnost, že brzdící vliv vnitřní difúze je zanedbatelný. I tuto možnost jsem ve své práci použila. Využila jsem skutečnosti, že aktivita enzymu je velmi vysoká a mění se s teplotou velmi málo [28] pokud nastane interakce enzymu s tvořícím se proteinovým hydrolyzátem.

Prakticky se postupuje tak jak je uvedeno v experimentální části. To znamená, že enzym se dává po jisté době (což byla v praxi 1 hodina). Na rozdíl od hydrolyzy kolagenního proteinu se tato skutečnost nepotvrdila. Naopak při zvyšující se teplotě aktivita enzymu klesala, což se projevilo v závislosti okamžité reakční rychlosti na teplotě. Očekávaná perioda časového horizontálního průběhu reakční rychlosti se objevila při nižších

teplotách. Z tohoto důvodu se také upustilo od zpracování teplotně závislých experimentálních dat, za účelem stanovení aktivační energie.

Dalším problémem bylo vyřešení separace heterogenní reakční směsi po skončení hydrolyzy. Veškeré pokusy jak prosté i vakuové filtrace selhaly pro extrémně vysokou hodnotu měrného odporu filtračního koláče. Ani filtrace v izoelektrickém bodě nevedla k úspěchu narozdíl od filtrace heterogenní reakční směsi pro kolagenní hydrolyzát. Z tohoto důvodu jako jedinou vhodnou metodou byla doporučena sedimentace v odstředivce. Tento závěr je v souladu s technologickou praxí, kdy se separace provádí ve speciálně upravené sedimentační odstředivce.

Domnívám se, že jestliže se použije jako výchozí surovina porézní sférické částice ve formě „pop amaranth“ a relativně nízké pH hydrolyzy, nemusí dojít k destrukci částice během hydrolyzačního procesu a odpor filtračního koláče bude mít reálnou hodnotu. Toto je jeden z návrhů pro další postup prací.

ZÁVĚR

Z vypracované literární studie vyplynula potřeba optimalizovat proces hydrolyzy pomocí nástrojů procesního inženýrství. Konkrétně využití teorie transportních procesů a kinetiky heterogenních reakcí. Byly použity kvantitativní vztahy umožňující stanovit spotřebu chemikálií a maximální výtěžnost proteinového produktu.

Navržením obecného modulu hydrolyzy amarantových částic (amarantových zrn), byla stanovena podmínka zanedbání brzdícího účinku vnitřní difúze a následně odvozeny příslušné kvantitativní vztahy.

V experimentální části byla provedena verifikace navržených kvantitativních vztahů, upřesněn mechanismus hydrolyzy a stanoven současný optimální způsob separace heterogenní reakční směsi po skončení hydrolyzy použitím sedimentační odstředivky. Rovněž byl navržen postup hydrolyzy „amarantového popu“ a částečně bylo uvažováno o dalším postupu výzkumu prací při optimalizaci technologie výroby amarantových produktů.

CONCLUSION

From the elaborated literary study arose the need for optimization of the hydrolysis process with the use of the tools of chemical engineering. Specifically, application of the transport process theory and the kinetics of heterogeneous reactions. Quantitative relations were used that allowed determination of the consumption of chemicals and the maximal yield of the protein product.

Through the proposal of the general module of the amaranth particle (amaranth grain) hydrolysis, the condition of neglecting the inhibiting effect of the inner diffusion was determined, and resultantly the respective quantitative relations were derived.

Within the experimental part, verification of the proposed quantitative relations was carried out, the mechanism of hydrolysis specified, and a contemporary optimal method of separation of the heterogeneous reaction mass after the hydrolysis termination with the use of a sedimentation centrifuge was determined. There was also proposed a method of “amaranth pop” hydrolysis, and partly considered a further research on the optimization of the technology of amaranth product production.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JAROŠOVÁ, J. et. al. *Pěstování a využití amarantu*. 1. vyd. Praha: Ústav zemědělských a potravinářských informací, 1997. 37 s. ISBN 80-7271-042-7
- [2] Fotografie amarantu [online]. [cit. 12. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.amarant.cz/fotogalerie/fotografie/15/>
- [3] JAROŠOVÁ, J. *Jak pěstovat amarant*. 2. vyd. Praha: Úroda, 1997. 19 – 23 s. ISSN 1211-9199
- [4] WILLIAMS, J.T. *Cereals and Pseudocereals*, London: Chapman and Hall, 1995. 304 s. ISBN 0412465701
- [5] Amarant zlato Aztéků [online]. [cit. 15. března 2006]. Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/amarant/vseobecna_informace_o_plodine/
- [6] KŘENKOVÁ, H. Svaté zrna - amarant. *Elektronický magazín MedNet* [online]. [cit. 26. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.medicina.cz/>
- [7] MICHALOVÁ, A. Laskavec-Amarant. *Alternativní plodiny z České republiky* [online]. [cit. 29. března 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.vurv.cz/>
- [8] AMR AMARANTH a.s., Hradec Králové: Informace o složení a možnosti uplatnění produktů získaných ze semen z rostliny amarantu (laskavce), listopad 2000
- [9] JELÍNEK, M.: Amarant – cesta ke zdraví, informační leták firmy AMR AMARANTH a.s., Hradec Králové, únor 2001
- [10] PEREDES – LOPEZ, O. *Amaranth: Biology, chemistry, and technology*. Hardcover. Boca Raton: CRC Press LLC, 1994. 583s. ISBN 0849353742
- [11] RYOR a.s., Kyšice, Karlovarská 207, 27351, Unhošť [online]. [cit. 3. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.ryor.cz/main/main.php?pageid=5lang=2use=207>
- [12] Bartoňová, Š., Amarantový olej, jeho použití a účinky [online]. [cit. 3. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.aromacentrum.cz/>
- [13] ŠINDELÁŘOVÁ, H. Vlákna [online]. [cit. 8. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://vivisimo.com/search?query=%22+historie+amarantu%22site%3Acz&v%3Asources=Web>
- [14] Michalová, A., Opomíjené plodiny a jejich využití ve výživě [online]. [cit. 3. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.bioacnet.uniag.sk/>

- [15] AMR AMARANTH a.s., Hradec Králové [online]. 23.12.2003 [cit. 5. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.amarant.cz>
- [16] JELÍNEK, M. Amarant: Co nám může přinést pro naše zdraví [online]. [cit. 6.dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.tigris.cz/>
- [17] *Podklady k extruzi*. Hradec Králové: AMR Amaranth a.s.
- [18] Amarantová mouka [online]. [cit. 15.března 2006].Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/katalog/potraviny/amarantova_mouka_celozrna/
- [19] Amarantové zrno [online]. [cit. 15.března 2006]. Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/katalog/potraviny/amarantove_zrno/
- [20] Amarantové pečivo [online]. [cit. 15.března 2006]. Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/katalog/potraviny/amarantove_pecivo/
- [21] Extrudované křupky [online]. [cit. 15.března 2006]. Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/katalog/potraviny/extrudovane_krupky/
- [22] Amarantove zrno POP [online]. [cit. 20.dubna 2006]. Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/katalog/potraviny/amarantove_zrno_p_o_p/
- [23] vláknina z amarantového zrna [online]. [cit. 15.března 2006]. Dostupné na WWW: http://www.amarant.cz/stranky/katalog/potravinove_doplanky/vlaknina_z_amarantoveho_zrna/
- [24] Produkty podle typu a použití [online]. [cit. 22.březen 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.ryor.cz/kosmetika.php?produkty/mastna-a-problematicka-plet/>
- [25] OLDŘICHOVÁ, T. Využití amarantu v lihovarech. *Agronavigátor* [online]. [cit. 23.března 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.agronavigator.cz/default.asp?ids=138&ch=1&typ=1&val=11105>
- [26] Carslaw, H.S.; JJaeger, J.C.:Conduction of Heat in Solids, 2nd.ed., oxford press 1959
- [27] Popis enzymu alcalase [online]. [cit. 3. dubna 2006]. Dostupné na WWW: <http://www.ekozym.cz/index.php?id=50>
- [28] Novonordisk ltd. un published result

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

C	-kolagenní odpad
L	-hydroxid vápenatý
W	-voda
P1	-reakční směs po hydrolyze
A	-kyselina sírová
P2	-reakční směs po neutralizaci
FK	-filtrační koláč
P	-produkt (filtrát)
R	-hydrolyzační reaktor
N	-neutralizátor
F	-filtr
$a_{i,j}$	-hmotový zlomek složky i v hmotovém proudu j
S	-sušina
SH	-popel
CaO	-oxid vápenatý
A	-kyselina sírová 100%
M_I	-molární hmotnost složky I
N	-dusík
$a_{nCa(OH)_2}$	-hmotový zlomek Ca(OH) ₂ v nasyceném roztoku
$[Ca^{++}]$	-rovnovážná molární koncentrace vápenatých iontů v produktu P (mol/l roztoku P)
K_{CaSO_4}	-součín rozpustnosti CaSO ₄
$m_{i,j}$	-hmotnost složky i v proudu j
m_P	-hmotnost produktu
$n_{i,j}$	-látkové množství i v proudu j
V_P	-objem produktu P
ρ_P	-hustota produktu P
$c(t, x)$	- koncentrace extrahované složky v čase $t > 0$ a bodě $x = (x_1, x_2, x_3)$
R	- poloměr uvažované koule
D	- difúzní koeficient.

c_p	- počáteční koncentrace extrahované látky v zrně
$c_0(\tau)$	- koncentrace extrahované látky v okolním roztoku v čase τ
ε	- poréznost tuhé fáze
S	- povrch amarantového zrna
Y	- jednotková vnější normála k povrchu zrna
V_0	- objem okolního roztoku
(B)	- bezrozměrné rpnice
C_r	- rovnovážná koncentrace
C_N	- okamžitá koncentrace tekutého proteinu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Rostlina amarant [24]	9
Obr. 2 Morfologický popis rostliny amarantu	10
Obr. 3 Příčný a podélný řez semenem amarantu	11
Obr. 4 Srovnání obsahu bílkovin v amarantu a pšenici.....	18
Obr. 5 Schéma výroby mouky.....	19
Obr. 6 Schéma výroby tepelně upraveného amarantového zrna	20
Obr. 7 Výrobky z amarantu	23
Obr. 8 Potravinové doplňky.....	25
Obr. 9 Krém pro velmi citlivou pleť	26
Obr. 10 Glycerinové mýdlo s amarantovým olejem pro velmi citlivou pokožku	26
Obr. 11 Bilanční schéma	35
Obr. 12 Aktivita Alcalase při různých teplotách	45
Obr. 13 Aktivita Alcalase při různých pH hodnotách.....	46
Obr. 14 Titrační křivka NaOH	51
Obr. 15 Titrační křivka NaOH	52
Obr. 16 Titrační křivka roztoku hykolu.....	53
Obr. 17 Titrační křivka roztoku hykolu s H ₂ SO ₄	54
Obr. 18 Titrační křivka hykolu s H ₂ SO ₄	54
Obr. 19 Kalibrační křivka.....	55
Obr. 20 Experimentální kinetické křivky hydrolýzy amarantové mouky při teplotách 50, 55,60°C.....	57
Obr. 21 Graf závislosti obsahu dusíku na čase pro 60°C.....	59
Obr. 22 Graf závislosti derivace obsahu dusíku na čase pro 60°C.....	60
Obr. 23 Graf závislosti logaritmu na čase pro 60°C.....	61
Obr. 24 Graf závislosti obsahu dusíku na čase pro 55°C.....	62
Obr. 25 Graf závislosti derivace obsahu dusíku na čase pro 55°C.....	63
Obr. 26 Graf závislosti logaritmu na čase pro teplotu 55°C	64
Obr. 27 Graf závislosti obsahu dusíku na čase pro 50°C.....	65
Obr. 28 Graf závislosti derivace obsahu dusíku na čase pro 50°C.....	66
Obr. 29 Graf závislosti logaritmu na čase pro 50°C.....	67

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Průměrné chemické složení amarantového zrna [9]	12
Tab. 2 Srovnání chemického složení semene amarantu s kukuřicí, rýží a pšenicí.....	13
Tab. 3 Obsah a množství aminokyselin.....	14
Tab. 4 Tradiční produkty z amarantu	22
Tab. 5 Chemické složení technické amarantové mouky	44
Tab. 6 Spotřebovaná množství 0,1N H ₂ SO ₄ při titraci roztoku NaOH.....	51
Tab. 7 Spotřebovaná množství 0,1N H ₂ SO ₄ při titraci roztoku hykolu.....	52
Tab. 8 Spotřebovaná množství 0,1N NaOH při titraci roztoku hykolu s H ₂ SO ₄	53
Tab. 9 Hodnoty pro kalibrační křivku	55
Tab. 10 Závislost koncentrace dusíku na době hydrolýzy při teplotách 50, 55, 60°C.....	56
Tab. 11 Bilance vstupu	58
Tab. 12 Bilance výstupu	58
Tab. 13 Zjištěný obsah dusíku v čase 60°C	59
Tab. 14 Odečtený obsah dusíku a jeho derivace podle derivace času	60
Tab. 15 Stanovení rychlostní konstanty <i>k</i>	61
Tab. 16 Zjištěný obsah dusíku v čase 55°C	62
Tab. 17 Odečtený obsah dusíku a jeho derivace podle derivace času	63
Tab. 18 Stanovení rychlostní konstanty <i>k</i>	64