

SAT-LCR-P-2-BFT(R)-06

CHEMICAL COMPOSITION OF PROCESSED FENNEL FRUITS AND THEIR APPLICATION IN FEED MIXTURES.

1. PROTEIN AND AMINOACIDS

Assoc Prof. Milen Dimov, PhD

Department of Food Technologies,
Trakia University, Faculty of Technics and Technologies,
8600 Yambol, Bulgaria
E-mail: midimow@abv.bg

Chief Assist. Prof. Milena Nikolova, PhD

Department of Environmental Engineering
University of Food Technologies Plovdiv, Bulgaria
E-mail: milena_nikolova86@abv.bg

Abstract: The fruits of fennel (*Anethum graveolens* L.) are mainly processed to obtain essential oil, which is used in the food industry, medicine and cosmetics. After separating the essential oil, the distilled fruits can also be processed to extract the glyceride oil, which is mainly used in cosmetics and technology. The spent fruits also contain various biologically active substances, which is why they are a suitable additive to feed mixtures. The aim of the present work is to determine the content of protein and amino acids in them and follow the possibilities of their application. In this way, a "closed circle" is obtained, as the waste raw material does not pollute the environment. The spent fennel fruits are high in protein (18.3%), aspartic acid (24.26 mg/g), histidine (21.17 mg/g), serine (18.19 mg/g) and glutamic acid (17.98 mg/g). They also contain significant amounts of essential amino acids, which makes them a suitable addition to various feed mixtures.

Key words: processed dill fruits, protein, amino acids, feed mixtures.

ВЪВЕДЕНИЕ

При преработката на етеричномаслените суровини чрез дестилация и екстракция остава отработена суровина, която се използва за различни цели – за органичен тор, фураж, пълнители в строителни плоскости, субстрат за фуражни дрожди, за изолиране на различни биологично активни вещества, като източник на биогаз (Kalcheva-Karadzhova, K., Shikov, V., Mihalev, K., Dobrev, G., Ludneva, D. & Penov, N., 2014; Kumar, M. & Swapnavahini, K., 2012; Mollov P., Mihalev, K., Shikov, V., Yoncheva, N. & Karagyozev, V., 2007.; Onursal, E. & Ekinici, K., 2015 ; Schieber A., Mihalev, K., Berardini, N., Mollov, P. & Reinhold, C., 2005; Shikov V., Kammerer, D., Mihalev, K., Mollov, P. & Carle, R., 2008; Shikov, V., Kammerer, D., Mihalev, K., Mollov, P. & Carle, R., 2012; Slavov, A., Kiyohara, H. & Yamada, H., 2013). По този начин се получава един „затворен кръг“, като отпадъчната суровина не замърсява околната среда.

Плодовете на копър (*Anethum graveolens* L.) се преработват основно за получаване на етерично масло чрез парна дестилация. Етеричното масло намира основно приложение в хранително-вкусовата промишленост, в медицината и в козметиката, поради съдържанието на различни ароматични вещества, повечето от които са и с биологично действие. В отдестилираните плодове обаче остава глицеридно масло, което също може да се отдели чрез екстракция с неполярни разтворители. Това масло се използва в техниката, но може да намери приложение и в козметиката или ароматерапията (Georgiev, E., 1995).

В отработените плодове, така нар. шрот, се съдържат различни полезни както за хората, така и за животните вещества – протен, полизахариди, минерални вещества и много други биологично активни субстанции. Това е предпоставка за приложението им във фуражни смеси, независимо че досега отработените плодове на копър не са включени в официалните

справочници като подходяща добавка (Georgiev, E., & Stoyanova, A., 2007; Damianova, S., 2015; Stoyanova, A., 2022; Todorov N., Krachunov, I., Juvinov, D., & Alexandrov, A., 2007).

Целта на настоящия материал е определяне съдържанието на протеин и аминокиселини в отработени плодове от копър с оглед използването им като суровинен ресурс във фуражни смеси.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи

Използвани са плодове от копър, реколта 2017 г. преработени чрез дестилация – за извличане на етерично масло, както и чрез екстракция – за получаване на глицеридно масло.

След екстракцията отработените смлени плодове са обработени с водна пара за отстраняване на екстрагента, след което са изсушени на стайна температура ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) до влага $10 \pm 1\%$.

Отработените плодове са анализирани за съдържание на:

- Влага, чрез сушене до постоянна маса при 105°C , съгласно АОАС, 2005.

- Протеин по Келдал (%), съгласно БДС EN ISO 5983-1:2005.

- Аминокиселини (mg/g). Хидролизата е осъществявана чрез заливане на 300 mg сух материал с 5 cm^3 6N HCl в стъклена ампула, след което тя е запоявана и оставяна в сушилна камера при 105°C за 24 h. След това съдържанието на ампулата е прехвърляно в кристализатор и изпарявано във вакуум сушилня при $40 - 50^\circ\text{C}$. Остатъкът е разтварян напълно в 10 cm^3 20 mM HCl и разтворът е филтриран през хартиен хилтър. 20 μl от филтрата е дериватизиран с AccQ-Fluor kit (WATO52880, Waters Corporation, USA). Първоначално към филтрата са прибавяни и хомогенизирани 60 μl AccQ-Fluor боратен буфер, след което са прибавяни 20 μl от реагента AccQ-Fluor и сместа е повторно хомогенизирана за 30 s. Преди инжектиране, разтворът е загряван на водна баня до 55°C . Сепарирането на получените AccQ-Fluor деривати на аминокиселините е на HPLC хроматограф ELITE LaChrome (Hitachi), снабден с DAD и C 18 AccQ-Tag (3,9 mm x 150 mm). Обемът на инжектираната проба е 20 μl , като подвижните фази при градиентното елуиране са: А – буфер (WATO52890, Waters) и В – 60% ацетонитрил. Определянето на аминокиселините е при дължина на вълната 254 nm и температура на колоната 37°C .

Съдържанието на всички анализирани вещества е приведено към абсолютно суха маса.

Всички опити са повтаряни три пъти, като са представени средните стойности със съответните им отклонения.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Растителните фуражи, в зависимост от съдържанието на протеини, се разделят на високобелтъчни и нискобелтъчни. Известно е, че съдържанието на протеин е от значение при храненето на различните видове животни, като най-богати са фуражите от люцерна (22,4 g/kg), соя (49,0 g/kg), слънчоглед (44,8 g/kg), фий, както и шровете и кюспетата от маслопреработващата промишленост (Murgov, I., Ploshtakova, M & Denkova, Z., 1995; Todorov N., Krachunov, I., Juvinov, D., & Alexandrov, A., 2007).

Влагата на отработените плодове е 7%.

Количеството на протеина в отработените плодове от копър е $18,38\% \pm 0,18$. То е високо от това на основните зърнени култури – пшеницата (14,2%), ръж (12,7%), ечемик (12,3%), царевица (1,07%), и се доближава до това при грах (20 – 36%) (Murgov, I., Ploshtakova, M & Denkova, Z., 1995).

Известно е, че растителният и животинският протеин се различават съществено по своя аминокиселинен състав. В основните зърнени житни храни (пшеница, ръж, царевица и сорго) съдържанието на незаменимата аминокиселина лизин е от два до три пъти по-ниско в сравнение с животинския протеин. Изключение правят бобовите растения (грах, соя, боб, леща и др.), които се характеризират с високо съдържание на тази аминокиселина, което

се доближава до количеството му в животинския протеин на месото, млякото и яйцата. Поради това лизинът се определя като лимитираща аминокиселина за зърнените растения с определящо значение за ефективното усвояване на тази група протеини. Всички зърнено-житни протеини се отличават с ниско съдържание на метионин, поради което тя се приема като втората лимитираща аминокиселина. Протеините на царевичата имат ниско съдържание на триптофан, поради което той е третата лимитираща аминокиселина за растителните протеини (Murgov, I., Ploshtakova, M & Denkova, Z., 1995).

Аминокиселинният състав на преработените плодове от копър е представен на табл. 1. От данните се вижда, че преобладават аспарагинова киселина, хистидин, серин и глутаминова киселина. Съдържанието на незаменимите аминокиселини в сравнение с други маслодайни култури се доближават до соя и слънчоглед, но е по-ниско от памук и рапица, докато това на лимитиращите аминокиселини лизин и метионин е много по-ниско. Съотношението на незаменими : останалите аминокиселини е приблизително 1 : 1, поради което отработените плодове на копър могат да се отнесат към групата на растителните суровини с пълноценност на протеините (Murgov, I., Ploshtakova, M & Denkova, Z., 1995).

Таблица 1. Аминокиселинен състав на шрот от плодове с различен произход.

№	Аминокиселини	mg/g	№	Аминокиселини	mg/g
1.	Аспаргинова киселина	24,26 ± 0,20	10.	Цистин	2,38 ± 0,02
2.	Серин	18,19 ± 0,17	11.	Тирозин	8,99 ± 0,08
3.	Глутаминова киселина	17,98 ± 0,15	12.	Валин*	11,21 ± 0,10
4.	Глицин	5,86 ± 0,05	13.	Метионин*	3,23 ± 0,03
5.	Хистидин*	21,17 ± 0,20	14.	Лизин*	14,26 ± 0,13
6.	Аргинин*	11,40 ± 0,10	15.	Изолейцин*	12,42 ± 0,11
7.	Треонин*	9,79 ± 0,09	16.	Лейцин*	1,93 ± 0,01
8.	Аланин	16,78 ± 0,15	17.	Фенилаланин*	13,68 ± 0,12
9.	Пролин	12,67 ± 0,12			

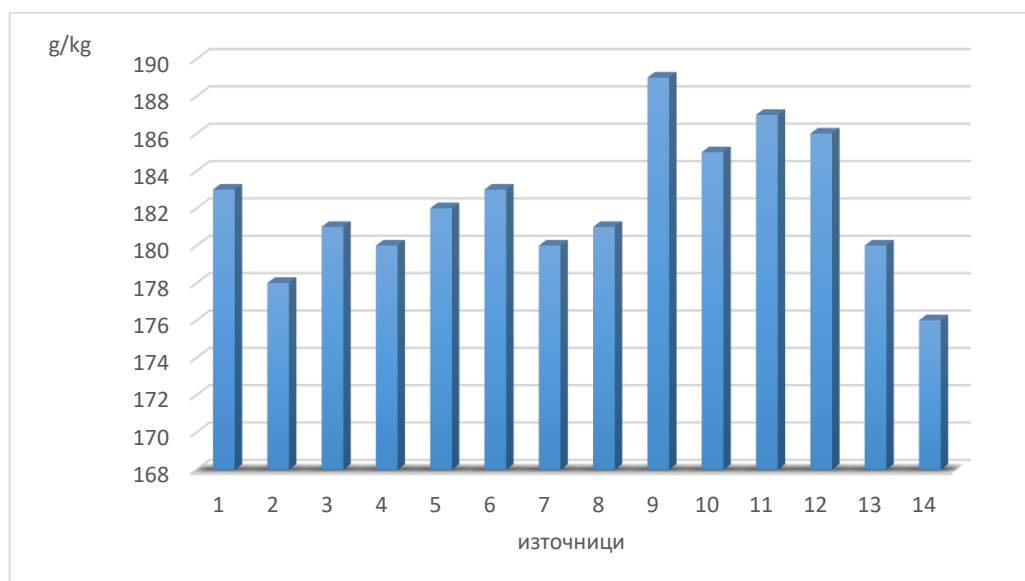
* незаменими аминокиселини

Направен е сравнителен анализ с различни групи суровинни източници, които се включват във фуражните смеси (Todorov N., Krachunov, I., Juvinov, D., & Alexandrov, A., 2007) за съдържание на протеин (фиг. 1), на аргинин (фиг. 2), на изолейцин (фиг. 3) и на лизин (фиг. 4).

Данните от сравнителния анализ показват, че по съдържание на протеини отработените плодове от копър и аминокиселини се доближават до групите на фуражи, пасищни и ливадни илажи и сено, докато по количество на аминокиселини – до зърнени фуражи, индустриални отпадъци от зърно, семена и плодове.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработените плодове от копър, оставащи след получаване на етерично и глицеридно масло, са с високо съдържание на протеин и аминокиселини, което ги прави подходяща добавка към различни фуражни смеси. По този начин се получава едно пълно оползотворяване на плодовете от копър, като отпадъците от етеричномаслената и маслодобивната промишленост се оползотворяват напълно.



Фиг. 1. Сравнение съдържанието на протеин:

1 – отработени плодове на копър;

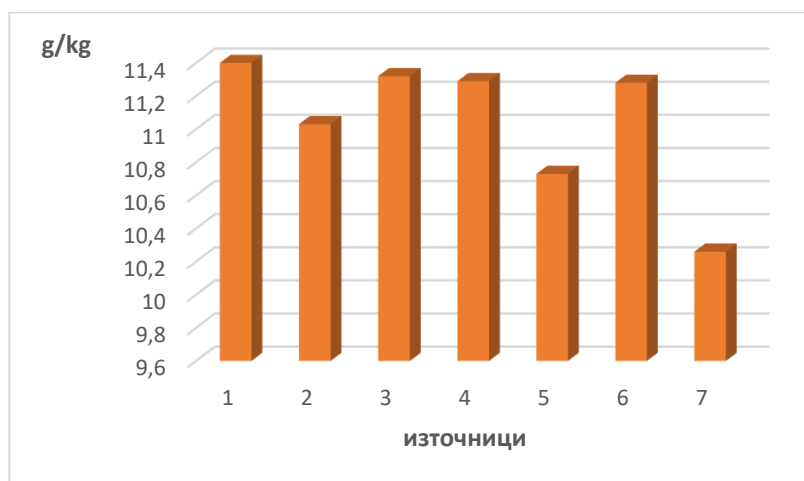
Фуражи: 2 – люцерна пълен цъфтеж; 3 – фий + овес преди цъфтеж;

Пасищни и ливадни зелени фуражи: 4 – пасищна трева; 5 – пасище райграс+детелина; 6 – ливадна отава; 7 – свеж листников фураж май; 8 – ежова главица преди изкласяване;

Силажи: 9 – люцерна начало на цъфтеж; 10 – рапица преди бутонизация;

Сенажи: 11 – люцерна начало на цъфтеж;

Сено: 12 – червена детелина преди цъфтеж; 13 – фий; 14 – соя.

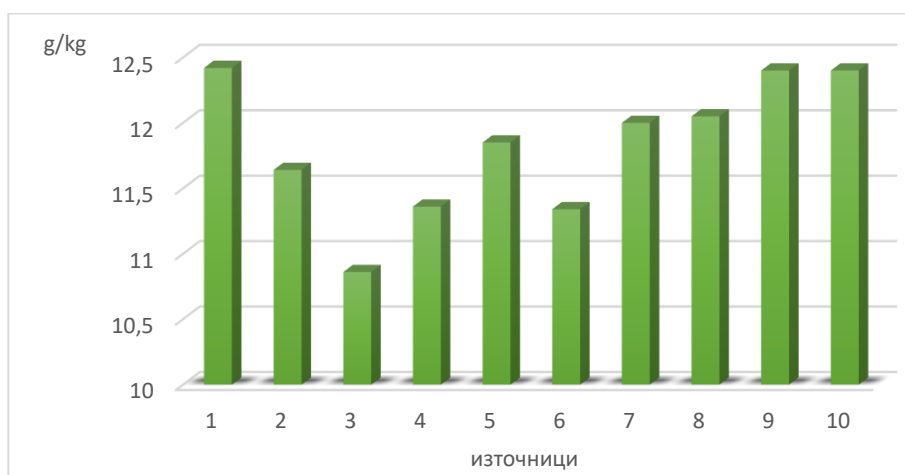


Фиг. 2. Сравнение съдържанието на аминокиселината аргинин:

1 – отработени плодове на копър;

Зелени фуражи: 2- лупина (образуване на семена); 3 – грах, фуражен зимуващ (восъчна зрелост); 4 – фий (образуване на семена);

Индустриални отпадъци от зърно: 5 – пшенични трици; 6 – оризови трици; 7 – ръжени трици.



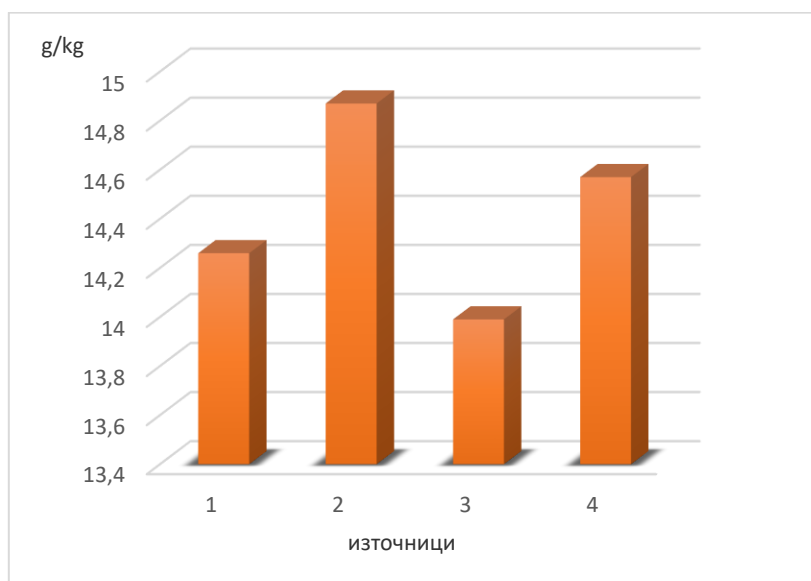
Фиг. 3. Сравнение съдържанието на аминокиселината изoleyцин:

1 – отработени плодове на копър;

Зърнени фуражи: 2 – слънчогледов шрот (неолющен); 3 – царевичен шрот;

Други индустриални отпадъци: 4 – фий; 5 – бакла; 6 – нахут; 7 – фасул; 8 – леща;

Семена и плодове: 9 – ленено семе; 10 – синапено семе.



Фиг. 4. Сравнение съдържанието на аминокиселината лизин:

1 – отработени плодове на копър;

Зърнени фуражи: 2 – слънчогледов шрот (добре олющен); 3 – ленен шрот;

Семена и плодове: 4 – рапично семе;

Acknowledgements

Authors gratefully acknowledge the financial support of the Scientific Research Fund – Bulgaria, under project "Investigation of new possibilities for obtaining multifunctional properties of paper", No 920 (КП-06-Н49/1) and the financial support of the Scientific Research Fund – University of Ruse, Bulgaria, under project "Study of the fruits of fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) and its products, with the aim of their application in practice" (2023-FRz-02).

REFERENCES

- AOAC (2005) Determination of Moisture, Ash, Protein and Fat. Official Method of Analysis of the Association of Analytical Chemists. 18th Edition, Washington DC. *Food and Nutrition Sciences*, 7(7).
- BDS EN ISO 5983-1:2006. Animal feeding stuffs - Determination of nitrogen content and calculation of crude protein content - Part 1: Kjeldahl method (ISO 5983-1:2005).
- Damianova, S. (2015) *Technology of aromatic products*, Academic ed. of Ruse University "A. Kanchev". (**Оригинално заглавие:** Дамянова, С., 2015. *Технология на ароматичните продукти*, Акад. изд. на Русенски университет „А. Кънчев“.)
- Georgiev, E. (1995). *Technology of natural and synthetic aromatic products*. Sofia, Ed. "Zemizdat". (**Оригинално заглавие:** Георгиев, Е., 1995. *Технология на естествените и синтетичните ароматични продукти*. София: Издателство „Земиздат“.)
- Georgiev, E., & Stoyanova, A. (2007). *Technology of essential oils*, Academic ed. UFT, Plovdiv. (**Оригинално заглавие:** Георгиев, Е., & Стоянова, А., 2007. *Технология на етеричните масла*, Пловдив, Акад. Изд. УХТ Пловдив.)
- Gulfraz, M., Arshad, M., Uzma, N., Kanwal N., & Shabir K. (2005). Composition in various bioactive compounds of leaves and seeds of *Foeniculum vulgare* Mill. *Ethnobotanical Leaflets*, 9, 6-14.
- Kalcheva-Karadzhova, K., Shikov, V., Mihalev, K., Dobrev, G., Ludneva, D. & Penov, N. (2014). Enzyme-assisted extraction of polyphenols from rose (*Rosa damascena* Mill.) petals, *Acta Universitatis Cibiniensis Series E: Food Technology*, 18, 43-53.
- Kaur, G., & Arora, D. (2010). Bioactive potential of *Anethum graveolens*, *Foeniculum vulgare* and *Trachyspermum ammi* belonging to the family Umbeliferae – Current status. *Journal of Medicinal Plants Research*, 4(2), 87-94.
- Kumar, M., & Swapnavahini, K. (2012). Nutrient reduction and biogas production of rose residue by anaerobic digestion in a batch reactor, *International Journal of Advanced Research in Science and Technology*, 1(2), 125-129.
- Mollov, P., Mihalev, K., Shikov, V., Yoncheva, N. & Karagyozev, V. (2007). Colour stability improvement of strawberry beverage by fortification with polyphenolic copigments naturally occurring in rose petals, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 8, 318-321.
- Murgov, I., Ploshtakova, M & Denkova, Z. (1995). Amino acids in food industry, agriculture, medicine and cosmetics, Sofia, ИИ "Агропрес". (**Оригинално заглавие:** Мургов, И., Площактова, М. & Денкова, З. 1995. *Аминокиселините в хранителната промишленост, селското стопанство, медицината и козметиката*, София, ИК „Агропрес“.)
- Onursal, E. & Ekinci, K. (2015). Co-composting of rose oil processing waste with caged layer manure and straw of sawdust: effects of carbon source and C/N ratio on decomposition, *Waste Management Research*, 33(4), 332-338.
- Schieber A., Mihalev, K., Berardini, N., Mollov, P. & Reinhold, C. (2005). Flavonol glycosides from distilled petals of *Rosa damascena* Mill., *Zeitschrift für Naturforschung*, 60, 379-384.
- Shikov, V., Kammerer, D., Mihalev, K., Mollov, P. & Carle, R. (2008). Heat stability of strawberry anthocyanins in model solutions containing natural copigments extracted from rose (*Rosa damascena* Mill.) petals, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 8521-8526.
- Shikov, V., Kammerer, D., Mihalev, K., Mollov, P. & Carle, R. (2012). Antioxidant capacity and colour stability of texture-improved canned strawberries as affected by the addition of rose (*Rosa damascena* Mill.) petal extracts, *Food Research International*, 46(2), 552-556.
- Slavov, A., Kiyohara, H. & Yamada, H. (2013). Immunomodulating pectic polysaccharides from waste rose petals of *Rosa damascena* Mill., *International Journal of Biological Macromolecules*, 59, 192-200.

Stoyanova, A. (2022). *A guide for the specialist in the aromatic industry*. BNAEOPC. Plovdiv. (**Оригинално заглавие:** Стоянова А., 2022. Справочник на специалиста от ароматичната промишленост, БНАЕМПК, Пловдив.)

Todorov N., Krachunov, I., Juvinov, D., & Alexandrov, A. (2007). *Handbook on animal nutrition*. Sofia, Ed. „Matcom”. (**Оригинално заглавие:** Тодоров Н., Крачунов И., Джувинов Д., & Александров А., 2007. Справочник по хранене на животните, София, Изд. „Матком”.)