

Національний університет харчових технологій

Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Жупанова Діана Олександрівна

УДК.665.3:577.15-044.337(043.5)

ДИСЕРТАЦІЯ

Удосконалення технології ензимного дегуммінгу рослинних олій

181 «Харчові технології»

18 «Виробництво та технології»

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 Д. О. Жупанова

Науковий керівник Носенко Тамара Тихонівна доктор технічних наук
професор



Київ 2024

С.В. Токмачук

АНОТАЦІЯ

Жупанова Д.О. Удосконалення технології ензимного дегуммінгу рослинних олій

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 181 «Харчові технології» - Національний університет харчових технологій, Київ 2024

Метою роботи є удосконалення технології дегумування рослинних олій із використання нових ферментних препаратів та знежирення олійних фузів із використанням сучасних ферментних препаратів з фосфоліпазною активністю.

Використання ферментних препаратів є одним із перспективних напрямів у технологіях рафінування рослинних олій та підставою для його удосконалення. Наразі ферментні препарати із активністю фосфоліпаз використовують у технології вилучення фосфоліпідів для одержання олії із мінімальним залишковим вмістом фосфоліпідів.

Актуальність проблеми дослідження. Основним напрямом переробки рослинних олій є їх рафінування. З метою рафінування олій використовують гідро-механічні, фізико-хімічні та біохімічні методи. Традиційні схеми хімічної та фізичної рафінації рослинних олій передбачають використання високих температур та хімічних реагентів, що може спричиняти збільшення кислотності олії, ініціювання пероксидного окиснення олії та погіршення її органолептичних властивостей. Перевагою використання ферментативних технологій є можливість проведення технологічних операцій при м'яких режимах (низькі температури, атмосферний тиск тощо). Використання ультразвукової обробки у поєднанні з використанням ферментативних препаратів, дозволяє скоротити тривалість процесу ферментативної обробки. Проте впровадження нових ферментних препаратів у технологію рафінування рослинних олій потребує додаткових досліджень щодо раціональних параметрів застосування кожного препарату. Додаткових досліджень потребує також можливість застосування фосфоліпаз для вилучення нейтрального жиру із гідратаційних осадів.

Таким чином, дослідження, присвячені використанню новітніх ферментних препаратів для удосконалення технології дегуммінгу соняшникової олії, використанню ультразвукової обробки у поєднанні із використанням новітніх ферментативних препаратів для удосконалення технології дегуммінгу соняшникової олії, а також застосування фосфоліпаз для вилучення нейтрального жиру із гідратаційних осадів є актуальними та складають наукове завдання, яке вирішує дана дисертаційна робота.

Основний зміст роботи складається з вступу, шести розділів, висновків, списку використаних літературних джерел та додатків.

У **першому розділі** дисертаційної роботи проведено аналіз літературних джерел за тематикою дослідження. Розглянуто сучасні тенденції розвитку технології рафінування рослинних олій. Виявлено, що технології ензимного дегуммінгу рослинних олій досліджуються протягом тривалого часу, а також впроваджені у промислове виробництво. У той же час сучасні досягнення біотехнології дають можливість одержувати нові фосфоліпазні препарати із різними активностями та специфічністю, що, в свою чергу, ставить на порядок денний необхідність проведення досліджень щодо технологічних параметрів використання нових ферментних препаратів. Проведений аналіз підтверджує актуальність удосконалення ензимного дегуммінгу. Виявлено також, що для інтенсифікації процесів рафінування рослинних олій використовували ультразвукову обробку.

У **другому розділі** дисертації розроблено загальний план досліджень, надана характеристика ферментних препаратів, обґрунтовані методики для аналізу сировини та готової продукції. Використані препарати - фосфоліпаза A1 Lecitase® Ultra (Novozymes), фосфоліпаза A1 Quara® Low P (Novozymes) та фосфоліпаза C Quara® Boost (Novozymes). Визначення вмісту фосфору в олії та фузі олійному соняшковому проводили фотометричним методом. Для визначення групового складу фосфоліпідів використовували метод тонкошарової хроматографії. Оцінку якісних показників олії та фузу проводили відповідно до ДСТУ. Оцінка виходу гідратованої олії, та виходу олії із фузу проводилася об'ємним методом після розділення фаз. Антиоксидантну

активності олії досліджували методом гасіння радикалів 2,2-дифеніл-1-пікрілгідралізу (DPPH).

У **третьому розділі** дисертаційної роботи проведено дослідження з метою визначення найбільш ефективного препарату для раціоналізації процесу гідратації соняшникової олії.

Першим етапом цього дослідження було визначення впливу ферментів на залишковий вміст фосфоровмісних сполук у олії. Проведено пробну гідратацію із використанням ферментних препаратів з активністю фосфоліпази A1 Lecitase® Ultra та Quara® LowP, а також ферментного препарату з активністю фосфоліпази C Quara® Boost. Доведено, що використання ферментних препаратів є більш ефективним порівняно з водним дегуммінгом. Зокрема, використання 0,005 % розчину ферментного препарату від маси зразку олії для дегуммінгу соняшникової олії призводить до одержання олії із залишковим вмістом фосфоліпідів 0,08 – 0,04 %. Найбільш ефективним препаратом виявився новий фосфоліпазний препарат з активністю фосфоліпази C Quara® Boost, за його використання залишковий вміст фосфоліпідів в олії становив 0,04 %.

У **четвертому розділі** дисертаційної роботи проведено дослідження динаміки ензимного дегуммінгу із використанням різних ферментних препаратів та ензимного дегуммінгу соняшникової олії із використанням ферментного препарату Quara® Boost методом математичного планування експерименту для раціоналізації процесу гідратації. Встановлено, що раціональними параметрами ензимного дегуммінгу соняшникової олії із використанням ферментного препарату Quara® Boost були: масова частка ферментного препарату 0,005 %, вміст вологи 5 %, температура 40 ° C.

Встановлено також, що використання фосфоліпаз сприяє підвищенню антиоксидантної активності олії.

У **п'ятому розділі** було проведено визначення впливу ультразвукової обробки на процес ензимного дегуммінгу олії. Використання ультразвукової обробки для ензимного дегуммінгу олії дозволило скоротити тривалість процесу з 60 до 10-12 хв, при чому не відбувалося суттєвих змін у якісних показниках олії.

У шостому розділі проведено визначення впливу ферментних препаратів на вилучення олії з олійних фузів. Доведено, що використання ферментних препаратів є ефективним способом знежирення олійних фузів, а саме збільшення виходу рослинної олії до 42 % у порівнянні із контролем.

Розроблено апаратурно-технологічну схему ферментативної обробки фузу олійного соняшникового.

Сформульовано **висновки** дисертаційного дослідження.

В дисертаційній роботі визначено **наукову новизну одержаних результатів** :

Вперше:

- **встановлено**, що нові ферментні препарати Quara® Boost,(фосфоліпаза С) та Quara® LowP ,(фосфоліпаза А) мають високу ефективність щодо вилучення фосфоровмісних сполук із соняшnikової олії;
- **виявлено**, що застосування ензимного препарату Quara® Boost (фосфоліпаза С) кінцевою концентрацією у зразку 0,005% за температури 40–60 °С, дозволяє одержати максимальний ступінь вилучення фосфоліпідів та залишковий їх вміст у соняшnikовій олії 0,04 %, що відповідає 16 ppm фосфору в олії.
- **виявлено**, що застосування ферментного препарату Quara® Boost,(фосфоліпаза С), дозволяє одержати максимальний вихід олії - на 2% вищий порівняно з водним дегуммінгом;
- встановлено, що обробка ультразвуком із частотою 22 кГц скорочує тривалість вилучення фосфоліпідів із соняшnikової олії з 60 хв. до 9 хв. за використання ферментних препаратів із активністю фосфоліпази А та С;
- **виявлено**, що застосування ензимного препарату Quara® Boost,(фосфоліпаза С), дозволяє вилучити на 42 % більше олії з фузу порівняно з необробленим зразком;
- **з'ясовано**, що застосування ферментного препарату Quara® Boost (фосфоліпаза С) супроводжується підвищенням антиоксидантної активності соняшnikової олії з максимальним збільшенням 15 % порівняно із вихідною олією.

дістало подальшого розвитку

- експериментальне **обґрунтування** факторів, що визначають ефективність ензимного дегуммінгу соняшникової олії, а саме кількість ферменту, кількість внесеної вологи, та температура проведення ензимного дегуммінгу.
- експериментальне **обґрунтування** факторів, що визначають ефективність ензимної обробки фузу олійного соняшникового, а саме кількість ферментного препарату, тривалість проведення ензимної обробки та температура проведення обробки

Ключові слова: соняшникова олія, фосфоліпіди, ензими, ензимний дегуммінг, фосфоліпази, гідратація, фуз олійний, ультразвукова обробка.

Список публікацій здобувача за тематикою дисертаційної роботи

Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дослідження

1. Nosenko T. Zhupanova D. Comparative study of lipase preparations for enzymatic degumming of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*. 2023. 12 (2) p 252 – 264 DOI:10.24263/2304-974X-2023-12-2-8

2. Носенко Т. Т., Жупанова Д. О. Інтенсифікація ферментативного дегуммінгу соняшникової олії ультразвуковою обробкою. *Наукові праці НУХТ*, 29(5), 133—142. DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-5-13

3. Носенко Т. Т., Жупанова Д. О. Використання нових ферментних препаратів для обробки олійних фузів *Наукові праці НУХТ* 29 (6) 122-133 DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-6-11

Патент на корисну модель UA № 154235 Спосіб ферментативного знежирення соняшникового олійного фузу Автори Т.Т. Носенко, Д.О. Жупанова, № и 2023 00904, заявл. 07.03.2023, опубл. 25.10.2023, Бюл. № 43.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертаційного дослідження

1. Жупанова, Д., Т. Носенко (2020) Огляд технології ферментативного рафінування рослинних олій В *Підвищення ефективності харчової та*

переробної промисловості сільськогосподарських та переробних підприємств (Ч.1.С. 53.) НУХТ.

2. Жупанова, Д., Носенко Т., Оцінка впливу різних ферментів на процес рафінації олій (2021) В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції*" (Ч.1.С. 300.) НУХТ.
3. Жупанова, Д., Носенко Т., (2022) Огляд технології ензимного рафінування олій *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті* (Ч.1.С. 342.) НУХТ.
4. Жупанова, Д., Носенко Т., (2022) Вплив ензимного дегуммінгу на кислотність соняшникової олії В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті: (Ч.1.С. 270.)* НУХТ.
5. Жупанова, Д., Носенко Т., (2022) Вплив ензимної гідратації соняшникової олії на показники її складу та якості В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції* (Ч.1.С. 342.) НУХТ.
6. Жупанова, Д., Носенко Т., (2022) Ензимна гідратація соняшникової олії за допомогою нових ліпазних препаратів В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті* (с.329–330.) НУХТ.
7. Жупанова, Д., Носенко Т., (2022) Enzymatic degumming influence on the oxidative stability of sunflower oil В *“Актуальні проблеми хімії та хімічної технології* (с.144–145.) НУХТ.
8. Жупанова, Д., Носенко Т., (2023) Інтенсифікація ферментативного дегуммінгу соняшникової олії ультразвуковою обробкою В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції*, (с.318–319.) НУХТ.
9. Жупанова, Д., Носенко Т., (2023) Інтенсифікація ферментативного дегуммінгу соняшникової олії ультразвуковою обробкою В *Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції*, (с.320–321.) НУХТ.

10. Жупанова, Д., Носенко Т., (2023) Вплив ферментативної обробки олійного фузу на вихід соняшникової олії. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті*, (Ч.1. с.337.) НУХТ.
11. Жупанова, Д., Носенко Т., (2023) Показники якості соняшникової олії, вилученої із фузу шляхом ферментативної обробки. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті*, (Ч.1.с.344) НУХТ.
12. Жупанова, Д., Носенко Т., Ревуцька К., (2024) Вплив термостатування на ефективність ультразвукового дегумування соняшникової олії. В *Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті*, (Ч.1.с.329) НУХТ.
13. Жупанова, Д., Носенко Т., (2024) Вплив термостатування на ефективність ферментативного ультразвукового дегумування соняшникової олії. В *Scientific strategies in the contest of global challenges*, (с 135-136) ISPC-SSCGC

ABSTRACT

Zhupanova D.O. Improvement of the enzymatic degumming of vegetable oil.

Philosophy Doctor degree thesis, specialty 181 "Food Technologies" - National University of Food Technologies, Kyiv 2024. Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 181 "Food Technologies" - National University of Food Technologies, Kyiv 2024

The aim of the work is to improve the technology of degumming vegetable oils using new enzyme preparations and degreasing of oily fumes using modern enzyme preparations with phospholipase activity.

The use of enzyme preparations is one of the promising trends in vegetable oil refining technologies and the basis for its improvement. Currently, enzyme preparations with phospholipase activity are used in phospholipid extraction technology to obtain oil with minimal residual phospholipid content.

Relevance of the research problem. The main direction of vegetable oil processing is their refining. For the purpose of oil refining, hydro-mechanical, physico-chemical and biochemical methods are used. Traditional schemes of chemical and physical refining of vegetable oils involve the use of high temperatures and chemical reagents, which can cause an increase in the acidity of the oil, initiation of peroxide oxidation of the oil and deterioration of its organoleptic properties. The advantage of using enzymatic technologies is the possibility of carrying out technological operations under mild conditions (low temperatures, atmospheric pressure, etc.). The use of ultrasonic treatment in combination with the use of enzymatic preparations allows to reduce the duration of the enzymatic treatment process. However, the introduction of new enzyme preparations into the technology of vegetable oil refining requires additional research on the rational parameters of the use of each preparation. The possibility of using phospholipases to extract neutral fat from hydration sediments also requires additional research.

Thus, studies devoted to the use of the latest enzyme preparations for improving the technology of sunflower oil degumming, the use of ultrasonic treatment in combination with the use of the latest enzyme preparations for the improvement of the

technology of sunflower oil degumming, as well as the use of phospholipases for the extraction of neutral fat from hydration sediments are relevant and constitute scientific the task that this dissertation solves.

The main content of the work consists of an introduction, six chapters, conclusions, a list of used literary sources and appendices.

In the **first chapter** of the dissertation, an analysis of literary sources on the subject of the study is carried out. Modern trends in the development of vegetable oil refining technology are considered. It was found that the technologies of enzymatic degumming of vegetable oils have been studied for a long time, and also implemented in industrial production. At the same time, modern advances in biotechnology make it possible to obtain new phospholipase preparation with different activities and specificities, which, in turn, puts on the agenda the need to conduct research on the technological parameters of using new enzyme preparation. The conducted analysis confirms the relevance of improving enzymatic degumming. It was also found that ultrasonic treatment was used to intensify the refining processes of vegetable oils.

In the **second chapter** of the dissertation, a general plan of research is developed, the characteristics of enzyme preparations are given, and justified methods for the analysis of raw materials and finished products are provided. Preparation used are phospholipase A1 Lecitase® Ultra (Novozymes), phospholipase A1 Quara® Low P (Novozymes) and phospholipase C Quara® Boost (Novozymes). Determination of phosphorus content in sunflower oil and fuze was carried out by the photometric method. The method of thin-layer chromatography was used to determine the group composition of phospholipids. The evaluation of quality indicators of oil and fuze was carried out in accordance with DSTU. The yield of hydrated oil and the yield of oil from the fuzz were estimated by the volumetric method after phase separation. The antioxidant activity of the oil was investigated by the method of 2,2-diphenyl-1-picryl hydrolysis (DPPH) quenching of radicals.

In the **third chapter** of the dissertation, a study was conducted to determine the most effective enzyme for rationalizing the process of sunflower oil hydration.

The first stage of this study was to determine the effect of enzymes on the residual content of phosphorus-containing compounds in the oil. Trial hydration was

carried out using enzyme preparations with phospholipase A1 activity Lecitase® Ultra and Quara® Low P, as well as enzyme preparation with phospholipase C activity Quara® Boost. It has been proven that the use of enzyme preparations is more effective compared to aqueous degumming. In particular, the use of 0.05% of the enzyme solution by weight of the oil sample for sunflower oil degumming leads to obtaining oil with a residual phospholipid content of 0.08-0.04%. The most effective preparation was the new phospholipase preparation with phospholipase C activity Quara® Boost, when using it, the residual content of phospholipids in the oil was 0.04%.

In the **fourth chapter** of the dissertation, a study of the dynamics of enzymatic degumming using various enzyme preparations and enzymatic degumming of sunflower oil using the Quara® Boost enzyme preparation was carried out by the method of mathematical planning of the experiment to rationalize the hydration process. It was established that the rational parameters of enzymatic degumming of sunflower oil using the Quara® Boost enzyme preparation were: enzyme mass fraction 0.05%, moisture content 5%, temperature 40°C.

It was also established that the use of phospholipases helps to increase the antioxidant activity of the oil.

In the **fifth chapter**, the influence of ultrasonic treatment on the process of enzymatic degumming of oil was determined. The use of ultrasonic treatment for enzymatic oil degumming made it possible to reduce the duration of the process from 60 to 10-12 minutes, while there were no significant changes in the quality indicators of the oil.

In the **sixth chapter**, the effect of enzyme preparations on the extraction of oil from oil fuzes is determined. It has been proven that the use of enzyme preparations is an effective way of degreasing oil fuzes, namely, an increase in the yield of vegetable oil up to 42% compared to the control.

An apparatus-technological scheme for the enzymatic processing of oil sunflower fuzz has been developed.

The **conclusions** of the dissertation research are formulated.

The scientific novelty of the obtained results is determined in the dissertation work:

For the first time:

- it was **established** that the degumming of sunflower oil with the new enzyme preparations Quara® Boost, (phospholipase C) and Quara® Low P, (phospholipase A) leads to practically complete removal of phosphorus-containing compounds from the oil;

- it was **found** that the use of the enzymatic preparation Quara® Boost, (phospholipase C) with a final concentration of 0.05% in the sample at a temperature of 40–60 °C, allows obtaining the maximum degree of extraction of phospholipids and their residual content in sunflower oil of 0.04%, which corresponds to 16 ppm of phosphorus in oil.

- it was **found** that the use of the enzyme preparation Quara® Boost (phospholipase C) allows to obtain the maximum yield of oil - 2% higher compared to water degumming.

- it was **found** that the use of the enzymatic preparation Quara® Boost, (phospholipase C), allows to extract 42% more oil from the fuzz compared to the untreated sample;

- it was **found** that the use of the enzyme preparation Quara® Boost (phospholipase C) is accompanied by an increase in the antioxidant activity of sunflower oil with a maximum increase of 15% compared to the original oil.

received further development

experimental **substantiation** of the factors that determine the effectiveness of enzymatic degumming of sunflower oil, namely the amount of enzyme, the amount of added moisture, and the temperature of enzymatic degumming.

- experimental **substantiation** of the factors that determine the effectiveness of the enzymatic processing of the oil sunflower fuzz, namely the amount of enzyme, the duration of the enzymatic processing and the temperature of the processing

Key words: oil, phospholipids, enzymatic degumming, phospholipases, hydration, oil gums, oil sludge, ultrasonic treatment

List of publications of the recipient by the subject of the dissertation

Scientific works in which the main scientific results of the research are published

1. Nosenko T. Zhupanova D. Comparative study of lipase preparations for enzymatic degumming of sunflower oil. *Ukrainian Food Journal*. 2023. 12 (2) p 252 – 264 DOI:10.24263/2304-974X-2023-12-2-8
2. Nosenko T.T., Zhupanova D.O. Intensification of enzymatic degumming of sunflower oil by ultrasonic treatment. *Scientific works of NUHT*, 29(5), 133—142. DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-5-13
3. Nosenko T. T., Zhupanova D. O. The use of new enzyme preparations for the processing of oil fuzes. *Scientific works of NUHT* 29 (6) 122-133 DOI: 10.24263/2225-2924-2023-29-6-11
4. Utility model patent UA No. 154235 Method of enzymatic defatting of sunflower oil fuzz Authors T.T. Nosenko, D.O. Zhupanova, No. u 2023 00904, application 03/07/2023, publ. 25.10.2023, Bul. No. 43.

Scientific works that certify the approval of the materials of the dissertation research

1. Zhupanova, D., T. Nosenko (2020) Overview of the technology of enzymatic refining of vegetable oils In *Increasing the efficiency of the food and processing industry of agricultural and processing enterprises* (Part 1. P. 53.) NUFT.
2. Zhupanova, D., Nosenko, T., Evaluation of the influence of various enzymes on the oil refining process (2021) In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration* (Part 1. P. 300.) NUFT.
3. Zhupanova, D., Nosenko T., (2022) Overview of enzymatic oil refining technology. In *Scientific achievements of youth - solving the problems of human nutrition in the 21st century* (Part 1. P. 342.) NUFT.
4. Zhupanova, D., Nosenko T., (2022) The effect of enzymatic degumming on the acidity of sunflower oil In *Scientific achievements of youth - solving the problems of human nutrition in the XXI century*: (Part 1. P. 270.) NUFT.
5. Zhupanova, D., Nosenko T., (2022) Effect of enzymatic hydration of sunflower oil on indicators of its composition and quality In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration* (Part 1. P. 342.) NUFT.

6. Zhupanova, D., Nosenko T., (2022) Enzymatic hydration of sunflower oil with the help of new lipase preparations In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context* (p.329–330.) NUFT.
7. Zhupanova, D., Nosenko T., (2022) Enzymatic degumming influence on the oxidative stability of sunflower oil In *Actual problems of chemistry and chemical technology* (pp. 144–145.) NUFT.
8. Zhupanova, D., Nosenko T., (2023) Intensification of enzymatic degumming of sunflower oil by ultrasonic treatment In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration*, (p.318–319.) NUFT.
9. Zhupanova, D., Nosenko T., (2023) Intensification of enzymatic degumming of sunflower oil by ultrasonic treatment In *Scientific problems of food technologies and industrial biotechnology in the context of European integration*, (p.320–321.) NUFT.
10. Zhupanova, D., Nosenko, T., (2023) Effect of enzymatic processing of oil fuzz on the yield of sunflower oil. In *Scientific achievements of youth - solving the problems of human nutrition in the 21st century*, (Part 1. p. 337.) NUFT.
11. Zhupanova, D., Nosenko, T., (2023) Quality indicators of sunflower oil extracted from fuzz by enzymatic processing. In *Scientific achievements of youth - solving the problems of human nutrition in the 21st century*, (Part 1.p.344) NUFT.
12. Zhupanova, D., Nosenko, T., Revutska, K., (2024) Influence of thermostating on the effectiveness of ultrasonic degumming of sunflower oil. In *Scientific achievements of youth - solving the problems of human nutrition in the 21st century'*, (Part 1. p. 329) NUFT.
13. Zhupanova, D., Nosenko, T., (2024) Influence of thermostating on the effectiveness of enzymatic ultrasonic degumming of sunflower oil. In *Scientific strategies in the contest of global challenges*, (p. 135-136) ISPC-SSCGC

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ВИКОРИСТАННЯ ЕНЗИМНИХ ТЕХНОЛОГІЙ У ПЕРЕРОБЦІ РОСЛИННИХ ОЛІЙ.	
1.1. Характеристика компонентного складу рослинних олій та обґрунтування необхідності рафінування олії.....	24
1.1.1. Особливості фракційного складу фосфоліпідів соняшникової олії.....	25
1.1.2. Технології традиційної гідратації фосфоліпідів рослинних олій.....	31
1.1.3. Напрями використання гідратаційних осадів та олійних фузів.....	38
1.2. Сучасні концепції і тренди у технологіях рафінування жирів.	
Обґрунтування актуальності наукового дослідження за обраним напрямом....	39
1.2.1. Ензимний дегуммінг рослинних олій.....	39
1.2.2. Аналіз сучасних фосфоліпазних препаратів для дегумігу рослинних олій.....	44
1.2.3. Використання ультразвукової кавітації у технологіях рафінування жирів	
Висновки за Розділом 1.....	48
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	
2.1. Загальна схема досліджень.....	49
2.2. Матеріали дослідження.....	51
2.3. Методи дослідження.....	52
2.3.1. Визначення фізико-хімічних показників олії.....	52
2.3.2. Методи дослідження фізико-хімічних показників бакових відстоїв.....	56
2.3.3. Математично-статистична обробка результатів досліджень.....	58
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДЕГУМІНГУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПІД ВПЛИВОМ НОВИХ ЛІПАЗНИХ ПРЕПАРАТІВ	
3.1. Вплив препаратів з активністю фосфоліпази A1 на вихід олії та ефективність вилучення фосфатидів із соняшникової олії.....	62

3.2. Вплив препарату з активністю фосфоліпази С на вихід олії та ефективність вилучення фосфатидів із соняшникової олії.....	65
3.3. Дослідження впливу фосфоліпаз на кислотність соняшникової олії	67
3.4. Фізико-хімічні показники гідратованої олії.....	68
3.5. Вплив ензимного дегуммінгу на фракційний склад фосфоліпідів соняшникової олії.....	72
Висновки за розділом 3.....	74

РОЗДІЛ 4. УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕГУММІНГУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПІД ВПЛИВОМ НОВИХ ЛІПАЗНИХ ПРЕПАРАТІВ

4.1. Обґрунтування вибору ензимних препаратів та технологічних параметрів дегуммінгу соняшникової олії.....	75
4.2. Дослідження динаміки водного та ензимного дегуммінгу на ефективність вилучення фосфоліпідів соняшникової олії	77
4.3. Дослідження динаміки фізико-хімічних показників соняшникової олії залежно від тривалості водного та ензимного дегуммінгу.....	82
4.4 Оптимізація параметрів дегуммінгу соняшникової олії з використанням ензимного препарату фосфоліпаза С.....	93
Висновки за розділом 4.....	107

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕНЗИМНОГО ДЕГУММІНГУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ

5.1. Дослідження впливу ультразвукової обробки на ефективність дегуммінгу соняшникової олії.....	110
5.2. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на ефективність вилучення фосфатидів із соняшникової олії.....	118
5.3. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на якість та властивості гідратованої соняшникової олії.....	121
5.4. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на фракційний склад фосфоліпідів соняшникової олії.....	130
Висновки за розділом 5.....	132

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ БАКОВИХ ОСАДІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ФОСФОЛІПАЗНИХ ПРЕПАРАТІВ

6.1. Дослідження впливу фосфоліпазних препаратів на вилучення олії із бакових осадів.....	134
6.2. Вивчення якісного складу, фосфоліпідів фузу олійного соняшникового..	137
6.3. Вивчення складу, якості та властивостей соняшnikової олії, вилученої із бакового осаду.....	140
6.4. Дослідження параметрів ферментативної обробки фузу олійного соняшникового фосфоліпазою С за допомогою планування трьох факторного експерименту.....	143
6.5. Технологія ензимного вилучення соняшникової олії із бакових осадів.....	156
Висновки за розділом 6.....	158
ВИСНОВКИ.....	160
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	163
ДОДАТКИ	
Додаток А.....	191
Додаток Б.....	216
Додаток В.....	223
Додаток Г.....	225

ВСТУП

Актуальність теми дослідження

Основним напрямом переробки рослинних олій є їх рафінування з метою рафінування олій використовують гідро-механічні, фізико-хімічні та біохімічні методи. Традиційні схеми хімічної та фізичної рафінації рослинних олій передбачають використання високих температур та хімічних реагентів, що може спричиняти збільшення кислотності олії, ініціювання пероксидного окиснення олії та погіршення її органолептичних властивостей. Перевагою використання ферментативних технологій є можливість проведення технологічних операцій при м'яких режимах (низькі температури, атмосферний тиск тощо). Використання ультразвукової обробки у поєднанні використанням ферментативних препаратів, дозволяє скоротити тривалість процесу ферментативної обробки. Проте впровадження нових ферментних препаратів у технологію рафінування рослинних олій потребує додаткових досліджень щодо раціональних параметрів застосування кожного препарату. Додаткових досліджень потребує також можливість застосування фосфоліпаз для вилучення нейтрального жиру із гідратаційних осадів.

Таким чином, дослідження, присвячені використанню новітніх ферментних препаратів для удосконалення технології дегуммінгу соняшникової олії, використанню ультразвукової обробки у поєднанні із використанням новітніх ферментативних препаратів для удосконалення технології дегуммінгу соняшникової олії, а також застосування фосфоліпаз для вилучення нейтрального жиру із гідратаційних осадів є актуальними та складають наукове завдання, яке вирішує дана дисертаційна робота.

Зв'язок теми дисертації з державними програмами, науковими напрямами університету та кафедри. Дисертаційна робота виконувалася в рамках наукової держбюджетної роботи кафедри технології жирів, хімічних

технологій харчових добавок та косметичних засобів «Удосконалення технології переробки олійної сировини та рослинних олій в концепції забезпечення сталого розвитку олійної та косметичної галузі» (Державний реєстраційний номер 0223U005714 (2023 р) та українсько-австрійського науково-дослідного проекту «Удосконалення ензимного дегуммінгу соняшникової олії» (Державний реєстраційний номер 0123U103866 (2023р) (Договір з МОН №М25 від 31.07.2023 на виконання наукової-дослідної роботи в рамках білатерального міжнародного наукового співробітництва з Республікою Австрія та Наказ МОН №335 від 15.03.24)

Мета і завдання роботи. Метою дисертаційної роботи було удосконалення технології дегуммування рослинних олій із використання нових ферментних препаратів та знежирення олійних фузів із використанням сучасних ферментних препаратів з фосфоліпазною активністю.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні завдання :

- провести теоретичні дослідження та сформулювати робочу гіпотезу щодо можливості підвищення ефективності технології ензимного рафінування рослинних олій;
- оцінити ефективність ферментних препаратів із активністю фосфоліпази А та С обробки щодо дегуммінгу соняшникової олії та дослідити їх вплив на підвищення виходу олії;
- шляхом експериментальних досліджень та математичного моделювання визначити раціональні технологічні параметри ензимного дегуммінгу соняшникової олії
- дослідити вплив ензимного дегуммінгу на фізико-хімічні показники якості, вміст фосфоровмісних речовин та антиоксидантні властивості отриманої соняшникової олії;
- дослідити вплив ультразвукової обробки на ефективність водного та ензимного дегуммінгу соняшникової олії;
- дослідити можливість застосування нових ферментних препаратів із фосфоліпазною активністю для обробки олійних фузів з метою вилучення нейтрального жиру;

- розробити апаратурно-технологічну схему ферментативної обробки фузу олійного соняшникового.

Об'єкт дослідження - технологія вилучення фосфоліпідів із рослинних олій та олії із олійного фузу.

Предмет дослідження – соняшникова олія, олійний фуз, ферментні препарати Lecitase® Ultra, Quara® Low P Quara® Boost

Методи дослідження . Вологість олії та фузу визначали відповідно до ДСТУ 4603:2006 та ДСТУ ISO 662:200 методом висушування до постійної маси. Кислотне та пероксидне числа олії - згідно ДСТУ 4350:2004 та ДСТУ ISO 3960:2019. Число омилення олії визначали методом титрування. Антиоксидантну активність олії досліджували за швидкістю гасіння радикалів 2,2-дифеніл-1- пікрілгідралізу (DPPH). Визначення вмісту фосфорвмісних сполук в рослинних оліях та фузі проводили фотометричним методом. Груповий склад фосфоліпідів визначали методом тонкошарової хроматографії. Масову частку нежирових домішок у фузі визначали відповідно ДСТУ 5063:2008. Визначення раціональних параметрів ензимного дегуммінгу соняшникової олії та ферментативної обробки фузу олійного соняшникового здійснювали шляхом побудови математичних моделей цих процесів за планом повного факторного експерименту. Обробку отриманих даних проводили за допомогою програмного пакету Statistica. Експериментальні дослідження проводили в науково-дослідних лабораторіях кафедри технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів Національного університету харчових технологій (Київ, Україна) та у лабораторіях кафедри харчової науки і технології Віденського Інституту біотехнології Університету Природних ресурсів і природничих наук (BOKU) (Відень, Австрія).

Наукова новизна одержаних результатів :

Вперше:

- **встановлено**, що дегуммінг соняшникової олії новими ферментними препаратами Quara® Boost,(фосфоліпаза C) та Quara® LowP ,(фосфоліпаза A) призводить до практично повного вилучення фосфоровмісних сполук із олії;

- **найвищу ефективність щодо вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії мав** ферментний препарат Quara® Boost з активністю фосфоліпаза С за концентрації 0,005%, вмісті води 5 % та температури 40°C, максимальний при цьому ступінь виведення фосфоліпідів був на 30 % вищим порівняно із зразком водним дегуммінгом.
- **виявлено**, що при застосуванні ферментного препарату Quara® Boost (фосфоліпаза С) вихід гідратованої олії був на 2% вищим порівняно з водним дегуммінгом.
- **експериментально підтверджено**, що застосування ензимного препарату Quara® Boost (фосфоліпаза С), не супроводжується підвищенням кислотності соняшникової олії та підвищує її антиоксидантну активність.
- **встановлено**, що застосування ферментних препаратів із фосфоліпазною активністю є ефективним для вилучення олії із олійного фузу, при цьому препарати Quara® Boost та A Lecitase® Ultra були більш ефективними, їх використання дозволяє збільшити вихід олії з фузу на 27-42 %, відповідно, порівняно з контрольним зразком.

дістало подальшого розвитку:

- експериментальне **обґрунтування** факторів, що визначають ефективність ензимного дегуммінгу соняшникової олії, а саме масова частка ферментного препарату, кількість внесеної води, та тривалість ензимного дегуммінгу.
- **Практичне значення отриманих результатів** для олієжирової галузі полягає у розробленні рекомендацій щодо використання нового препарату Quara® Boost із фосфоліпазною активністю для ензимного дегуммінгу соняшникової олії, розробленні технології та раціональних технологічних параметрів ферментативної обробки фузу олійного соняшникowego та можливості скорочення відходів соняшникової олії із олійним фузом. Одержані в роботі результати впроваджені у навчальний процес здобувачів освітнього ступеню «магістр» освітньої програми «технології рослинних олій, жирів і косметичних продуктів» кафедри «технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів»

Особистий внесок здобувача. Полягає у обробленні літературних джерел згідно тематики дисертації, планування основних роботи схеми досліджень, підготовка публікацій за результатами досліджень, обговорення, аналіз та узагальнення результатів досліджень, проведення математично-статичної обробки одержаних експериментальних результатів для оптимізації технологічного процесу; формулювання основних висновків дисертації. Планування досліджень впливу ензимного дегуммінгу, ензимного дегуммінгу з використанням ультразвуку та ферментативної обробки фузу олійного соняшникового було виконано разом з доцентом кафедри харчової науки і технології Віденського Університету природних ресурсів і природничих наук (BOKU) Тсу Ха Нгуен, в рамках спільного українсько-австрійського науково-дослідного проекту. Постановка мети та завдань досліджень, обговорення та аналіз одержаних результатів, підготовка наукових публікацій були виконані разом з науковим керівником.

Апробація результатів дисертаційного дослідження. Результати були представлені на науково-технічних конференціях 87 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (м. Київ , 2021. р.), X Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції» (м. Київ , 2021. р.), IX Всеукраїнській науково-практичній конференції (м. Київ , 2022. р.), 88 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у XXI столітті» (м. Київ , 2022. р.), XI Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції» (м. Київ , 2022. р.), XII Міжнародній науково-технічній конференції «Наукові проблеми харчових технологій та промислової біотехнології в контексті Євроінтеграції» (м. Київ , 2022. р.), I Міжнародній науково-практична конференція “Актуальні проблеми хімії та хімічної технології (м. Київ , 2022. р.), 89 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем

харчування людства у ХХІ столітті» (м. Київ , 2023. р.), 90 Міжнародній науковій конференції молодих учених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки молоді – вирішенню проблем харчування людства у ХХІ столітті» (м. Київ , 2024. р.), I Міжнародній науково-практичній конференції «Наукові стратегії в контексті глобальних викликів » (м. Варшава , 2024. р.).

Публікації. Результати теоретичних та експериментальних досліджень, основні наукові положення і висновки по дисертаційній роботі викладено у 17 наукових працях, у тому числі 3 наукових статті, із них 1 у журналі що індексується в науко метричних базах даних Scopus та Web of Science та 2, що входять до переліку фахових видань України, 1 патент на корисну модель, та 12 тез доповідей у збірниках міжнародних наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційну роботу викладено на 226-ти сторінках, що містить 30 таблиць та 49 рисунків. Робота складається зі змісту, вступу, 6-ти розділів, висновків, списку використаних джерел та чотирьох додатків на 35-ти сторінках.

РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ ЕНЗИМНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ УДОСКОНАЛЕННЯ ДЕГУММІНГУ РОСЛИННИХ ОЛІЙ.

1.1. Характеристика компонентного складу рослинних олій та обґрунтування необхідності рафінування олій.

Рослинні олії та жири є важливими складовими харчових продуктів і неодмінними компонентами щоденного раціону [16, 78, 174, 175]. Рослинні олії одержують пресуванням або екстракцією олійного насіння (соя, ріпак, соняшник тощо) або олійних плодів, таких як пальма та олива [15, 158]. Рослинні олії є сумішами триацилгліцеролів та супутніх речовин, що містяться в незначній кількості (рис. 1) [15, 217]. Деякі з них, такі як вітаміни, фітостероли, токофероли та поліфеноли, мають користь для здоров'я людини, тому їх не доцільно вилучати під час переробки. Інші сполуки, відомі своїм негативним впливом на якість і стабільність олій, зокрема, вільні жирні кислоти, воски, пігменти, продукти окиснення (пероксида, альдегіди, кетони, спирти).

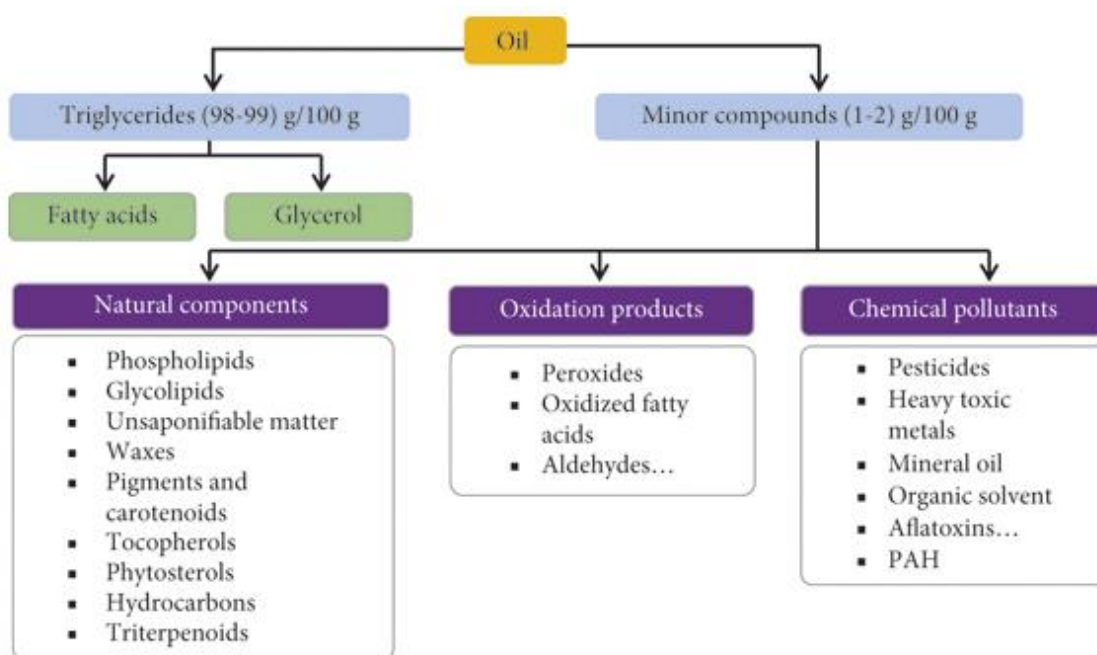


Рисунок 1 Загальний огляд хімічного складу рослинних олій [15].

Ці сполуки мають негативний вплив на якість та зберігання олії. Зокрема, ці молекули можуть надавати олії неприємний смак і запах, та впливати на функціональні властивості олії [17, 78, 154, 202, 204]. Рослинні олії також можуть містити деякі домішки: пестициди, сліди металів, мінеральні олії, ароматичні вуглеводні (МОАН), афлатоксини, діоксини, поліциклічні ароматичні вуглеводні (РАН) [18] і сліди органічних розчинників [19]. Вміст цих забруднюючих речовин може бути зумовленим впливом добрив та пестицидів під час вирощування олійних культур, навколишнього середовища під час транспортування і зберігання насіння, а також переробки і зберігання сирової олії [20, 216]. На разі існує глобальний тиск як з боку споживачів, так і виробників харчових продуктів щодо якості та безпеки рослинних олій та жирів, [21, 15, 214, 215].

1.1.1. Особливості фракційного складу фосфоліпідів соняшnikової олії.

Серед супутніх сполук триацилгліцеролів найбільш цінними речовинами є фосфоліпіди, вони мають високу біологічну та технологічну цінність і містяться в найбільш значній кількості. Залежно від природи рослинної олії і способу її отримання рослинна олія містить 0,3-5,0% фосфоліпідів. Екстрагована олія містить більше фосфоліпідів, ніж пресо́ва олія. Фосфоліпіди є важливими метаболітами росту та функціонування рослинних клітин, основою структури всіх біологічних мембран.

Молекули фосфоліпідів складаються з залишку ацилгліцеролу та фосфатної групи, яка зазвичай знаходиться в положенні *sn*-3 (рис. 3). Найпростішим фосфоліпідом є фосфатидна кислота (ФК) [15, 171]. Інші групи фосфоліпідів називають відповідно до назв групи, яка приєднана до фосфатної групи. Наприклад, якщо групою, приєднаною до фосфатної групи, є холін, цей

фосфоліпід називається фосфатидилхоліном (ФХ) [121, 122, 172]. Інші групи заміщення у фосфатній групі включають етаноламін, серин, інозит тощо, Ці групи фосфоліпідів називаються фосфатидилетаноламіни (PE), фосфатидилсерини (PS) фосфатидилінозити (PI), відповідно. Внаслідок гідролізу фосфоліпідів утворюються лізофосфоліпіди, у яких залишок жирної кислоти вилучений в положенні sn-1 або sn-2 [22, 125, 126, 174].

Рослинні олії містять два типи фосфоліпідів: гідратовані та негідратовані [23, 75, 127, 148]. Фосфоліпіди часто пов'язані з важкими металами, які є каталізаторами в реакціях окиснення і іноді можуть діяти як прооксиданти в рослинних оліях [24].

Жирно кислотний склад фосфоліпідів змінюється залежно від їх походження. Загалом, насичені жирні кислоти частіше знаходяться в положенні sn-1, тоді як ненасичені жирні кислоти, як правило, етерифікуються в положенні sn-2. Оптимальне співвідношення насичених і ненасичених жирних кислот фосфоліпідів є важливим для живих клітин, оскільки ступінь насичення визначатиме фізичний стан (наприклад, плинність) клітинної мембрани [123].

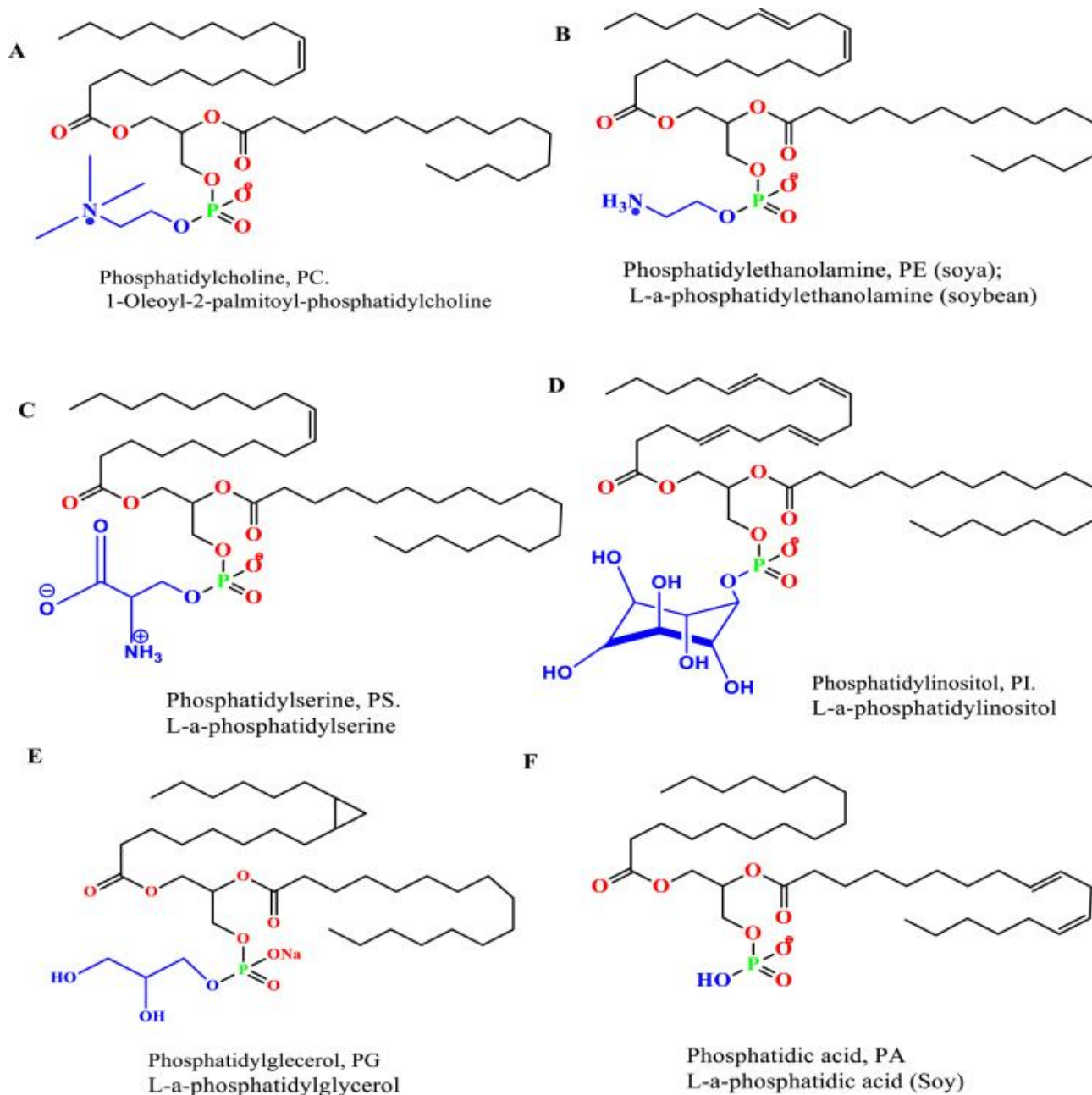


Рисунок 2 Структура фосфоліпідів, А) Фосфатидилхолін В)
Фосфатидилетаноламін С) Фосфатидилсерин D) Фосфатидилінозит Е)
Фосфатидилглицерин F) Фосфатидна кислота [123]

Гліцерофосфоліпіди - це похідні гліцеролфосфорної кислоти, в яких наявний принаймні одна група, яка зв'язана з гліцирином. Гліцерофосфоліпіди можуть включують фосфатидну кислоту (РА), фосфатидилетаноламін (РЕ), фосфатидилхолін (РС), фосфатидилінозитол (PI), фосфатидилсерин (PS) або фосфатидилгліцерин (PG). Характеристика Особливістю цих сполук є те, що

вони не розчиняються в ацетоні, на відміну від інших ліпідів. Жирні кислоти, що містяться в рослинних гліцерофосфоліпідах, в основному включають пальмітинову кислоту, олеїнову кислоту і лінолева кислота [72].

Сира соняшникова олія містить різноманітні групи фосфоліпідів (табл.1), серед яких найвищий вміст фосфатидилхолінів (лецитин) [36, 174].

Таблиця 1. Вміст фосфоліпідів соняшникової олії [128]

Назва	Вміст, %
Фосфатидилхоліни	19,0 -52,0
Лізофосфатидилхоліни	16,0 – 25,0
Фосфатидилетаноламіни	15,0 -25,6
Фосфатидилсерини	13,0-17,0
Фосфатидилінозити	15,8 -30,5
Фосфатидні кислоти	14,8 -36,7
Поліфосфатидні кислоти	10,0 -16,0

Фосфатидилхоліни, є найпоширенішим класом фосфоліпідів у клітинних мембранах рослин та тварин у яких виконують як метаболічні, так і структурні функції. Вони також складають основний клас фосфоліпідів, що містяться в ліпопротеїнах. Фосфатидилхоліни складаються з двох жирних кислот, ковалентно зв'язаних із фрагментом гліцерину складноефірними зв'язками в положеннях sn-1 і sn-2. Третій вуглець гліцерину етерифікований до фосфорилхоліну [145].

Лізофосфатидилхоліни, також звані лізолецитини, є класом хімічних сполук, які є похідними фосфатидилхолінів, даний клас сполук присутній у мембранах клітин та виконує сигнальні функції [143]. Також лізофосфатидилхоліни є більш гідрофільним ніж фосфатидилхоліни, та мають вищу емульсійну здатність [144].

Фосфатидилетаноламін або 1,2-діацил-sn-гліцero-3-фосфoетаноламін зазвичай є другим за поширеністю фосфоліпідом у тваринних і рослинних

ліпідах після фосфатидилхоліну, і він часто є основним ліпідним компонентом мікробних мембран [142].

Фосфатидилетаноламін (PE) — це клас фосфоліпідів, які містяться в біологічних мембранах [138]. Вони синтезуються приєднанням цитидиндифосфат-етаноламіну до дигліцеридів, вивільняючи цитидинмонофосфат. S-Аденозилметіонін може згодом метилювати амін фосфатидилетаноламінів з утворенням фосфатидилхолінів. Фосфатидилетаноламіни містяться у всіх живих клітинах і складають 25% усіх фосфоліпідів [139].

Фосфатидилетаноламіни відіграють важливу роль у злитті мембран і в розбиранні скорочувального кільця під час цитокінезу при діленні клітин. Крім того, вважається, що фосфатидилетаноламін регулює кривизну мембрани. Фосфатидилетаноламін є важливим попередником, субстратом або донором у кількох біологічних шляхах [140].

Як лецитин, фосфатидилетаноламін складається з комбінації гліцерину, етерифікованого двома жирними кислотами, і фосфорної кислоти. У той час як фосфатна група поєднується з холіном у фосфатидилхоліні, вона поєднується з етаноламіном у фосфатидилетаноламін. Дві жирні кислоти можуть бути ідентичними або різними і зазвичай знаходяться в положеннях 1,2 (рідше в положеннях 1,3) [141].

Фосфатидилсерини є гліцерофосфоліпідами, котрі складається з двох жирних кислот, приєднаних складноефірним зв'язком до першого та другого вуглецю гліцерину, і серину, приєданого через фосфодієфірний зв'язок до третього вуглецю гліцерину, і є компонентом клітинних мембрани. Вони відіграють ключову роль у передачі сигналів клітинного циклу [137].

Фосфатидилінозитиди в рослинах та інших еукаріотах складають невелику частку мембранних ліпідів. Фосфатидилінозитиди є аніонним гліцерофосфоліпідом, який міститься в плазмі та внутрішніх мембранах [135]. У рослин фосфатидилінозитиди беруть участь у передачі внутрішньо клітинних та міжклітинних сигналів [136].

Фосфатидна кислота найпростіший гліцерофосфоліпід, який зустрічається в природі в живих організмах і є другорядним мембранним гліцероліпідом, що складається з гліцерин-3-фосфату та двох ланцюгів жирних кислот. ПА є проміжним продуктом і регулятором обміну гліцероліпідів у дріжджів, тварин і рослин [130, 131, 132, 133].

У клітинних мембранах молекули фосфатидних кислот неоднорідні за своїм складом. Вони представлені різними класами молекул (молекулярними видами) залежно від довжини та ступеня десатурації фрагментів жирних кислот, які вони включають [134].

Фосфоліпіди класифікують на гідратовані та негідратовані фосфоліпіди (солі кальцію та магнію, а також фосфатидна кислота) [1, 2, 15]. Фосфатидилхолін і лізофосфоліпіди, зокрема, завжди повністю гідратуються, тоді як фосфатидна кислота і фосфатидилетаноламін не гідратуються. Враховуючи, що фосфоліпіди містять гідрофобні та гідрофільні фракції у своїх молекулярних структурах, вони широко використовуються як емульгатори [3, 28, 29, 66, 93] в харчовій, косметичній, фармацевтичній та хімічній промисловості.

Зокрема фосфатидні концентрати можна отримати на етапі дегуммінгу під час рафінування сирової соєвої, ріпакової, соняшnikової, та кукурудзяної олій, [66, 67, 81, 124, 208, 210]. Такий товарний продукт ще називають лецитином, зважаючи на високий вміст в ньому фосфатидилхолінів (лецитинів).

Лецитин широко застосовувався в емульсіях для полегшення утворення дрібнодисперсної емульсії, зменшення міжфазного натягу [69] і забезпечення негативного заряду поверхні в широкому діапазоні рН [66, 68, 70].

Фосфоліпіди також іноді використовуються як антиоксиданти в харчових продуктах [15, 30, 90, 207], зв'язуючи проокислювальні метали, утворюють антиоксидантні сполуки через реакції Майяра під час окислення ліпідів, змінюють місце розташування інших антиоксидантів і регенерують первинні антиоксиданти, такі як токофероли. [31]. Однак фосфоліпіди також можуть служити як субстрати окислення. Завдяки їх високому ступеню не насиченості, негативного заряду, який притягує прооксидантні метали, великій площі

поверхні, коли вони утворюють дисперсії, вони можуть бути важливим субстратом для окиснення в харчових продуктах, утворюючи асоціативних колоїди, такі як зворотні міцели [30].

1.1.2 Технології традиційної гідратації фосфоліпідів рослинних олій.

Для вилучення небажаних та токсичних компонентів із сирової олії використовують технології рафінування [14, 83, 188, 189, 203]. Рафінування є обов'язковим для сирих олій, які не можна споживати як олії першого віджиму, щоб забезпечити продукту привабливий зовнішній вигляд, нейтральний смак і більшу стійкість до окиснення. Крім того, це дозволяє отримувати олії, які більш придатні для різноманітних промислових цілей, і позбавлятися від небажаних речовин, таких як залишки пестицидів, сліди металів, поліциклічні ароматичні вуглеводні, діоксини, а також мінімізувати втрати олії під час обробки [8, 15, 195, 197]. На кожній стадії рафінування олії вилучається певний клас сполук. Дегуммінг є першою стадією рафінування рослинних олій і здійснюється з метою вилучення фосфоліпідів, залишкових кількостей білків, слизових речовин та інших гідрофільних сполук [12, 15, 73, 74, 77 89, 177]. На стадії нейтралізації олії обробляють лужними розчинами для вилучення вільних жирних кислот (ВЖК) [22, 191, 192, 193, 198]. Адсорбційна рафінація здійснюється з метою вилучення пігментів, пероксидів, залишків жирних кислот, солей, фосфоліпідів [118, 119, 163, 190, 194, 196, 205]. Метою виморожування олії є вилучення восків. Останнім етапом рафінування є дезодорація, яка дозволяє видалити леткі речовини, каротиноїди та вільні жирні кислоти [15, 186, 187, 199].

У процесі рафінування рослинні олії піддаються впливу високої температури, розчинів лугів (гідроксид натрію) і кислот (активовані вибільні глини, фосфорна або лимонна кислота). Ці впливи можуть призвести до чисельних змін у хімічному складі обробленої олії, що впливає на її окиснювальну стабільність [22]. Таким чином, тривають зусилля щодо вдосконалення процесу рафінування олії, щоб зберегти споживчу якість рафінованих рослинних олій [33, 153].

Дегуммінг є початковим етапом як фізичної, так і хімічної рафінації жиру і має на меті видалити фосфоліпіди з рослинних олій. Це, в свою чергу, необхідне для збереження таких цінних сполук, як фосфоліпіди, і дає можливість отримувати харчові та кормові фосфоліпідні концентрати. Крім того, під час зберігання олії фосфоліпіди мають здатність втрачати свою розчинність і утворювати осад у рослинних оліях. Нарешті, фосфоліпіди негативно впливають на наступні етапи переробки олії - нейтралізацію, адсорбційну рафінацію, гідрогенізацію [15, 45, 167].

Рафінування зазвичай починається зі стадії дегуммінгу. Оскільки фосфоліпіди є цінними сполуками, то їх вилучення із рослинних олій дає можливість одержувати фосфоліпідні харчові та кормові концентрати. Крім того, в процесі зберігання олій, присутні в ній фосфоліпіди мають здатність втрачати свою розчинність та утворювати осад. Нарешті, фосфоліпіди негативно впливають на успішність проведення наступних стадій переробки – нейтралізацію, адсорбційну рафінацію, гідрогенізацію [120, 169].

Вилучення фосфоліпідів із рослинних олій, в першу чергу, необхідне для забезпечення ефективності наступних стадій рафінування. Неповне видалення фосфоровмісних сполук під час лужної нейтралізації сприяє створенню стійкої емульсії і, відповідно, збільшує кількість відходів жиру в соапсток та призводить до утворення темного забарвлення соапстоку. [4, 15]. Етап дегуммінгу складається з усунення всіх сполук, які мають здатність до гідратації та можуть стати нерозчинними внаслідок неї (фосфоліпіди, гліколіпіди, білки тощо) [25, 65].

На разі існують різні способи проведення процесу дегуммінгу, а саме - водний дегуммінг, кислотний дегуммінг, кислотно-лужний, мембранний сухий дегуммінг та ферментативний дегуммінг. Для підвищення ефективності дегуммування олії використовують попереднє кондиціонування, яке полягає у змішуванні олії з невеликою кількістю кислоти, такої як фосфорна або лимонна, для дисоціації негідратованих фосфоліпідів [6, 26].

Водний дегуммінг — це традиційний процес вилучення гідратованих форм фосфоліпідів. Під час водного дегуммінгу олія змішується з невеликою кількістю

воли при цьому гідратовані фосфатиди стають більш щільними, ніж тригліцериди, і випадають в осад. Встановлено, що це супроводжується самоскладанням в пластинчасту рідкокристалічну мезофазу [13]. Такий осад легко відділяється від олії центрифугуванням. Ефективність розділення фаз дегуммінгу залежить від кількості утриманих нейтральних ліпідів у фосфоліпідному осаді. Внаслідок асоціації нейтральної олії з пластинчастими мезофазами фосфоліпідів ефективність розділення фосфоліпідного осаду після водного дегуммінгу є низькою [13].

Водний дегуммінг у промисловості може проводитися на лініях періодичної та безперервної водної дії, принципи їх роботи подібні, основні відмінності полягають у безперервному потоці проти дозування. Для періодичних систем олію, яку потрібно дегумувати, нагрівають до $65 \pm 5^{\circ}\text{C}$, додають воду та перемішують протягом 30 хв. Кількість доданої води повинна складати 75% від вмісту фосфатидів в олії. При надто малій кількості води фосфатиди утворюють темний і в'язкий гідратаційний осад і мутну олію, тоді як надлишок води викликає надмірні втрати олії через гідроліз. Температура гідратації важлива, оскільки дегуммінг чутливий до температури; процес менш повний при більш високих температурах через підвищену розчинність фосфатидів, а підвищена в'язкість при більш низьких температурах ускладнює розділення фосфатидів. Після гідратації олія і гідратаційний осад відокремлюють за допомогою центрифуги. Для безперервних систем олію, попередньо нагріту до 65°C , обробляють водою та змішують в гідратаційній ємності, 45 хвилин. Цей час можна скоротити до 1 хв за допомогою вбудованих мішалок, але наявний але це збільшує ризик утворення емульсії. Після гідратації олію центрифугують, щоб відокремити гідратаційний осад від олії. Гідратаційний осад надходить у плівковий випарник, де перетворюється на лецитин або може бути доданий до корму для тварин. Дегумовану олію сушать у вакуум випарниках [129]. Процес водного дегуммінгу простий, але якість сирової олії, зокрема вміст у ній негідратованих фосфоліпідів має значний вплив на ефективність процесу.

Фосфоліпіди, що не піддаються гідратації, можна відокремити за допомогою кислотного дегуммінгу, яке ґрунтується на додаванні фосфатної або

лимонної кислоти для перетворення негідратованих фосфоліпідів у гідратовані форми і подальшого їх розділення за допомогою додавання води.

Основними закономірностями процесів дегуммінгу є:

- Утворення міцел фосфоліпідів у полярних розчинниках
- Швидка гідратація фосфоліпідів при вищій температурі
- Перетворення негідратованих фосфоліпідів шляхом підкислення з наступною нейтралізацією [75].

Процес кислотного дегуммінгу можна вважати різновидом процесу водного дегуммінгу, оскільки в ньому використовується комбінація кислоти та води. Кислотний дегуммінг дозволяє гідратувати негідратовані фосфоліпіди до гідратованих форм. Фосфорна і лимонна кислоти використовуються, оскільки вони є харчовими, та досить сильними для зміни форм фосфоліпідів а також хелатують іони двовалентних металів. Зазвичай краще використовувати лимонну кислоту, оскільки вона не підвищує вміст фосфору в олії. Дисперсія кислот є критичною важливою для їх максимального контакту з негідратованими фосфатидами. Гідратаційні осади, виділені за допомогою кислотного дегуммінгу, не підходять для стандартного лецитину, оскільки фосфатиди мають більш високий вміст фосфатидної кислоти. Процес кислотного дегуммінгу можна розробити на кілька процесів, щоб досягти вмісту фосфору нижче 5 ppm, необхідного для високоякісних фізично очищених олій. У процесі супердегуммінгу Unilever використовуються м'які температури зі складним процесом, що складається з кількох етапів витримки. Олію нагрівають до 70°C , додають міцний розчин лимонної кислоти для розкладання негідратованих фосфатидів. Після реакції суміш охолоджують до температури нижче 40°C і додають воду для сприяння дисоціації вільної фосфатидної кислоти та фосфатидилетаноламіну. Додатковий 3-годинний час витримки забезпечує утворення рідких кристалів фосфатиду при цій зниженій температурі, які видаляються за допомогою центрифуги [129].

Промисловий процес кислотного дегуммінгу може призвести до активації таких канцерогенних сполук як ефіри 3-хлорпропан-1,2-діолу [27, 161, 200, 201]. Таким чином, звичайний дегуммінг варто замінити іншими процесами, які мають

низку переваг, таких як більш висока ефективність, більш м'якіші умови реакції, робота при температурі навколишнього середовища, низьке споживання енергії, зменшення забруднюючих речовин і збереження біологічно активних компонентів.

Лужно-кислотний дегуммінг — це обробка, яка включає в себе переваги гідратації та нейтралізації, та використовується як правило при фізичному рафінуванні олії (рис. 2)

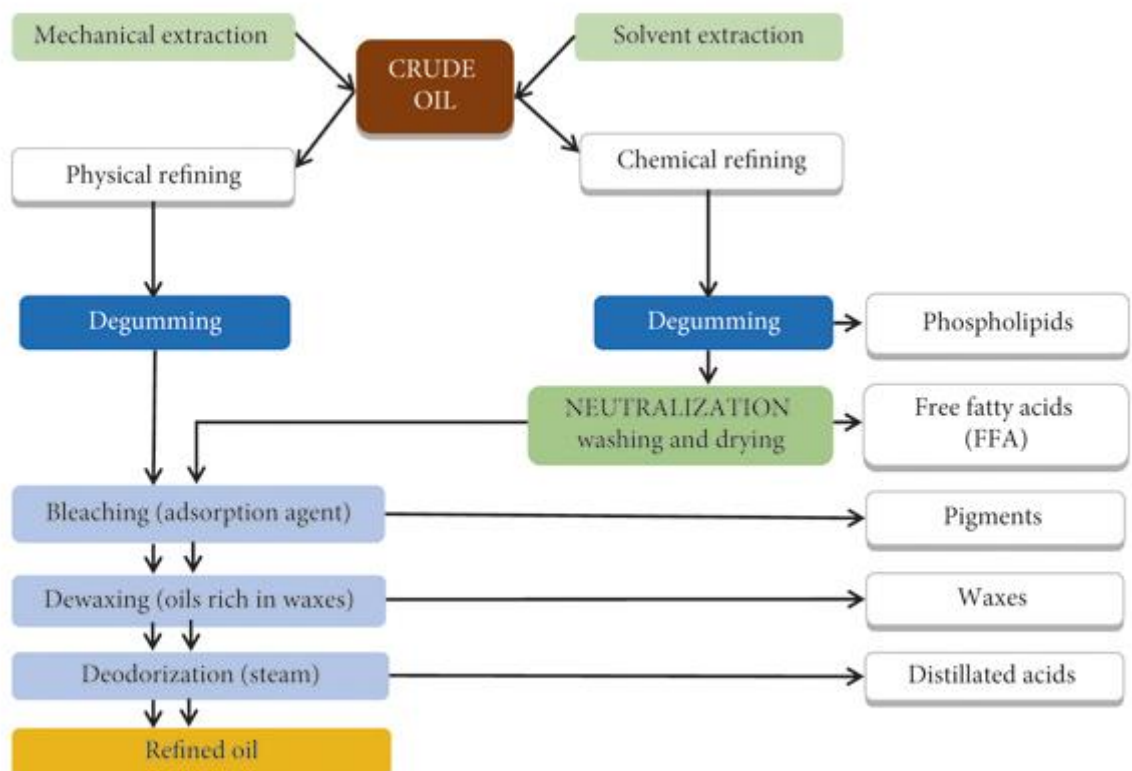


Рисунок 3 Структурна схема фізичної рафінації олії [15].

У цьому підготовчому процесі фізичного рафінування олія обробляється розчином кислоти, а потім частково нейтралізується розчином NaOH. Кількість використовуваного NaOH обмежена, щоб запобігти утворенню мила. Метало фосфоліпідні комплекси розщеплюються кислотою на нерозчинні солі металів і фосфоліпіди в їх кислотній формі, які все ще розчинні в олії. Додавання NaOH підвищує рН і перетворює фосфоліпіди в солі натрію, здатні до гідратації.

Гідратовані солі можна центрифугувати для поділу або висушити з утворенням агломератів для адсорбції на кремнеземі для видалення за допомогою фільтрації.

Кислотне дегуммінг зазвичай знижує вміст фосфору до 25-35 ppm. Нейтралізація NaOH після обробки кислотою повинна знизити вміст фосфору до 15–25 ppm. Ці обробки з подальшим промиванням водою або використанням кремнеземного адсорбенту додатково знижують вміст фосфору до максимуму 5 ppm, необхідної для фізичного очищення. Кремнеземні адсорбенти додають на окремому етапі змішування перед відбілюванням і видаляють окремою фільтрацією або за допомогою відпрацьованої відбільної глини. Деякі вважають лужно-кислотний дегуммінг проміжним між кислотним дегуммінгом і хімічним рафінуванням. Цей процес має бути застосовним до всіх типів олій, сирих або попередньо дегумованих [129].

Процес сухого дегуммінгу рекомендований для олій з низьким вмістом фосфоліпідів. У цій технології використовується концентрована кислота (фосфорна або лимонна) у поєднанні з відбільною глиною (від 1 до 3 г/100 г). Кислота (від 0,005 до 1,2 г/100 г) диспергується в олії при 80°C та зниженому тиску 700 мм рт ст, що супроводжується дисоціацією негідратованих фосфатидів на фосфатидну кислоту, яка видаляється із гідратаційним осадом. Залишок фосфатидів додатково адсорбується відбільною глиною. Сухий дегуммінг було розроблено для пальмової, пальмоядрової та кокосової олій, що містять невелику кількість фосфоліпідів. Такий дегуммінг поєднує стадію кислотного дегуммінгу з процесом відбілювання, таким чином усуваючи додавання води та центрифугування осаду. Його головною перевагою є відсутність утворення стічних вод, за винятком того, що вода використовується у вакуумній системі [15].

Для максимально повного виведення фосфоліпідів як правило, після проведення водного або кислотного гідратування використовують розчини комплексонів або хелаторів, які витісняють іонізмінної валентності з негідратованих фосфоліпідів, роблячи їх гідрофільними. Комплексони утворюють із металами (дво-, тривалентними) набагато більш стійкі комплекси, ніж кислоти, тому більш ефективно взаємодіють із негідратованих фосфоліпідів

Для виведення НГФ часто використовують один із найбільш сильних хелаторів— сіль ети-лендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА, трилон Б, комплексон III). При цьому забираються метали з негідратованих фосфоліпідів і утворюється міцний п'ятичленний хелат кальцію. Найчастіше використовують емульгатор для уповільнення зрощення крапельноводною фазою, і, таким чином, продовжується тривалість реакції між ЕДТА і негідратованих фосфоліпідів (застосовують дуже малі кількості ЕДТА, вартість якої є високою). З використанням м'якого дегуммінгу можна отримати гідратовану олію із вмістом фосфору не більше 5 ppm [4].

Мембранна обробка була застосовується для видалення фосфоліпідів із суміші сирової олії/гексану, а також із самої сирової олії без додавання органічного розчинника. Мембранний дегуммінг знижує вміст фосфоліпідів у соєвій олії в до 20–58 ppm. При чому рівень відновлення мембрани був високим що вказує на те, що з соєвої олії були видалені гідратовані та негідратовані фосфоліпіди. [129].

Ферментативне рафінування є різновидом біотехнологічного процесу, при якому фосфоліпази перетворюють негідратовані фосфоліпіди в лізо форми фосфоліпідів [7, 17, 152, 155, 157, 164, 168, 172], які нерозчинні в олії і потребують вилучення центрифугуванням [15]. Ферментативний дегуммінг є відносно новою технологією, яка з'явилася в останні 30 років. Ця технологія вперше була використана німецькою компанією Lurgi в 1990-х роках, в проекті «Enzy Max Process» [8, 11]. Відтоді наступні роботи були зосереджені на використанні та розробці нових ферментів для оптимізації процесу та зниження залишкового вмісту фосфору. Даний процес передбачає попередню обробку сирової олії послідовно розчином лимонної кислоти та каустичної соди. Потім олію змішують з водою та ферментом (Lecitase Ultra) за допомогою міксера з високим зусиллям зсуву. Це створює дуже стабільну емульсію, яку можна зруйнувати центрифугуванням, а потім розділити на фосфоліпідну та олійну фази [8]. Ферментативний дегуммінг є унікальним процесом, котрий дозволяє вилучити як гідратовані, так і негідратовані фосфоліпіди, присутні в олії, які гідролізуються до відповідних лізофосфоліпідів [15].

Метою оптимізованого процесу дегуммінгу для кожної рослинної олії є максимальне вилучення небажаних сполук і мінімальне руйнування бажаних компонентів (фенольних сполук, токоферолів і фітостеролів) та мінімальні втрати олії [24].

1.1.3. Напрями використання гідратаційних осадів та олійних фузів.

Зберігання та переробка рослинних олій супроводжуються утворенням значної кількості жирових відходів. У таких відходах, як правило, міститься частка рослинної олії, супутні рослинним оліям ліпіди та речовини нежирової природи. До жирових відходів олійної галузі відносяться фузи олійні, відходи гідратації олії, соапстоки, відпрацьовані фільтраційні порошки та відбільні глини, відходи дезодорації тощо. Відходи гідратації олії використовуються для збагачення кормів, соапстоки — для виробництва мила, відпрацьовані фільтраційні порошки — для вилучення восків, деодистиляти — для одержання токоферолів і фітостеролів.

Під час зберігання в баках сирої олії утворюється фуз олійний — осад, що складається з фосфатидів (до 15%), вологи, нежирових домішок та олії (до 95%). Масова частка олійного фузу може досягати до 10% від маси нерафінованої олії.

До складу олійних фузів входять фосфоліпіди, які в процесі зберігання олії втрачають розчинність у триацилгліцерилах, внаслідок чого випадають в осад. Основними групами фосфоліпідів у рослинних оліях є фосфатидилхоліни (PC), фосфатидилетаноламіни (PE), фосфатидилсерини (PS) і фосфатидилінозитолі (PI) [23]. Співвідношення окремих груп фосфоліпідів у різних олій різне і залежить як від видових, так і сортових особливостей.

Фосфоліпіди рослинних олій мають високі емульгувальні властивості і таким чином перешкоджають розділенню олійного фузу на фракції та вилученню олії. Одним із методів зміни емульгувальних властивостей фосфоліпідів є їх частковий гідроліз. Як правило, внаслідок гідролізу утворюються лізофосфати та вільні жирні кислоти. Каталізаторами реакцій

гідролізу фосфоліпідів є кислоти або луги. Крім того, гідроліз фосфоліпідів може відбуватись під дією фосфоліпаз.

Крім ензимного дегуммінгу рослинних олій, ферментні препарати також можуть використовуватися для вилучення олії з і переробки інших жирових відходів [102]. Так, зокрема, компанія DeSmet Ballestra запропонувала використання ферментного препарату Lecitase® Ultra (Novozyme, Данія) для вилучення олії із гідратаційних осадів [65]. Для цієї мети запропоновано використовувати фосфоліпази A1, A2, та C як індивідуально, так і їх суміші. Вилучення олії з гідратаційного осаду соєвої олії за допомогою фосфоліпази A1 або A2 призводило до збільшення виходу олії на 1,1—1,2% від маси сирової олії. У той же час застосування суміші фосфоліпаз A та C надає можливість збільшити вихід олії на 1,4—1,5%.

Переробка олійних фузів на олійних підприємствах, зазвичай, не здійснюється. Під час тривалого зберігання фузів на підприємствах значна частка олії вилучається з осаду. Проте внаслідок тривалого зберігання та високого вмісту вологи така олія має низьку якість і використовується як технічна. Крім того, олійні фузи відповідної якості безпосередньо використовуються для збагачення комбікормів. Зважаючи на значний вміст олії у фузах, вилучення та використання олії з них може зменшити кількість жирових відходів на підприємствах олійної галузі та підвищити рентабельність виробництва рослинних олій.

1.2 Сучасні концепції і тренди у технологіях дегуммінгу рослинних олій.

1.2.1. Ензимний дегуммінг рослинних олій

Традиційний дегуммінг, яке включає водне, м'яке, кисло-лужне та кислотний дегуммінг, не може гарантувати низький вміст фосфору, необхідні для фізичного рафінування (<10 мг/кг), і ці методи не підходять для олій з високим вмістом негідратованих фосфоліпідів. (NHP) [6, 11, 91]. До того ж деякі

корисні мінорні компоненти, такі як токоферолі та стеролі, втрачаються під час лужного рафінування .

В останні роки дослідники вивчали ферментативний дегуммінг в лабораторних і пілотних установках в умовах виробництва [8]. Порівняно з традиційним дегумуванням ферментативний дегуммінг має кілька переваг. Окрім зменшення кількості кислоти, луку та стічних вод, що використовуються під час процесу, також спостерігалось підвищення виходу продукту та зниження експлуатаційних витрат [9].

Для ензимного дегуммінгу використовують фосфоліпази, які є гетерогенною групою ферментів, що мають здатність гідролізувати один або більше складно ефірних зв'язків гліцерофосфоліпіди [83].

Існує кілька типів ферментів, що представляють інтерес для обробки рослинних олій, таких як фосфоліпаза A1 (PLA1) і фосфоліпаза A2 (PLA2), які видаляють жирну кислоту з положень 1 і 2 відповідно по відношенню до гліцерину, [6, 99, 100]. Фосфоліпаза B (PLB) усуває обидві жирні кислоти з групи гліцерину [95], а фосфоліпаза C (PLC) гідролізує зв'язок між ацилгліцеином і фосфатною групою з вивільненням діацилгліцеролів (DAG) [10, 42, 47].

Ферментативний дегуммінг використовується при переробці соєвої олії [37], ріпакової олії [6], соняшnikової олії [38, 170], кукурудзяної олії [39], олії рисових висівок [35], бавовняної олії [158], та інших рослинних олій. Ферментативний дегуммінг використовувалося з використанням широкого спектру ферментів для гідролізу фосфоліпідів, утворюючи продукти, які легше видаляються центрифугуванням [45, 65, 64]. Крім того, оскільки вміст фосфоліпідів знижується, зменшується також і захоплення ними жиру. Таким чином, при ферментативній обробці загальний вихід підвищується, що є значним економічним ефектом для олійної промисловості, [45]. Використання ензимів фосфоліпази C для дегуммінгу олії останнім часом привернуло значну увагу, оскільки вони можуть давати додатковий вихід рафінованої олії не тільки за рахунок зменшення загальної маси нейтральної олії, що утримується у фосфоліпідних смолах, але й за рахунок утворення діацилгліцерину, який преміщується в олію [59].

Крім того, якщо іммобілізувати на різних матрицях і носіях, ферментні препарати можна повторно використовувати кілька разів, тому це знижує вартість і покращує продуктивність біокатализатору [48]. Загалом використання ензимів у промислових масштабах гарантує енергозбереження та запобігає забрудненню, що є перспективою екологічних та економічно стійких альтернативних стратегій промислових перетворень.

Досягнення біотехнології дозволили використовувати ферментні препарати у переробці олійного насіння [94]. Розробка ензимного дегуммінгу, дала можливість досягти таких самих, якщо не кращих, результатів, ніж традиційні хімічні методи, при значному підвищенні продуктивності та зменшенні хімічних речовин, відходів, енергії та загальних витрат [95].

Ферментативний дегуммінг — це метод перетворення негідратованих фосфоліпідів у гідратуєму форму. Для ензимного дегуммінгу використовуються такі ферменти, як фосфоліпаза А (PLA) і С (PLC), суміші фосфоліпази С і А₂ (PLC/PLA₂). PLC перетворює фосфоліпіди в діацилгліцероли, що призводить до збільшення виходу олії та подальшого утворення ефірів фосфорної кислоти. Під впливом PLA утворюються лізоформи фосфоліпідів і вільні жирні кислоти.

Ензимний дегуммінг вперше було впроваджено німецькою компанією Lurgi [96]. Спочатку лише два види ферментних препаратів, такі як Lecitase® 10L (панкреатична фосфоліпаза А₂) і Lecitase® Novo (мікробна ліпаза), використовувалися для дегуммінгу олії в промисловості.

Останнім часом на ринку з'явилися більш ефективні PLA, які дозволяють значно збільшити вихід гідратованої олії. Таким чином, технологія ферментного дегуммінгу може забезпечити дуже низький вміст залишкового фосфору в олії.

Ферментний препарат Lecitase® Ultra — це мікробна ліпаза (E.C. 3.1.1.3) з *Thermomyces lanuginosus/Fusarium oxysporum*, отримана зануреною ферментацією генетично модифікованого *Aspergillusoryzae*. Lecitase® Ultra (NovozymesCo) широко використовується в промисловості, проявляє активність фосфоліпази А₁ з максимумом при pH=5,0 і може гідролізувати фосфоліпіди, а також тригліцериди. При температурі вище 40 °C активність фосфоліпази переважає, а активність ліпази частково пригнічується [96]. Показано, що

дегуммінг ріпакової та соєвої олії Lecitase®-Ultra протягом 5 годин при 50 °C призводить до вмісту фосфатидів менше 10 мг/кг. Ферментативний дегуммінг тієї ж олії (соєвої та ріпакової) за допомогою мікробної фосфоліпази A1 (Lecitase Ultra®) також було виконано в [11]. Автори отримали дегумовану олію з вмістом фосфору < 10 мг/кг при застосуванні дози ферментного препарату 30 мг/кг і тривалості контакту 10–120 хв. Хоча хороша ефективність дегуммінг може бути досягнута вже після відносно короткої тривалості реакції, було помічено, що довша тривалість реакції (1–2 год) необхідний для повної деградації фосфоліпідів (PL), що призводить до збільшення продуктивності. Було показано, що Lecitase Ultra® не має специфічності для даного PL, але швидкість перетворення залежить від складу PL сирової олії. Через 60 хв 80% фосфатидилетаноламіну (PE) було розкладено до його лізоформи, тоді як лише 40% фосфатидилінозиту (PI) було перетворено за той самий проміжок часу.

Всупереч поширеній думці, Dijkstra [23] припускає, що ферментні препарати не здатні каталізувати гідроліз негідратованих фосфатидів у промислових умовах. Отже, стадії промислового ензимного дегуммінгу має передувати етап хімічного дегуммінгу, щоб отримати дегумовану олію з достатньо низьким вмістом залишкового фосфору, яку можна фізично очистити.

Але наступні дослідження не підтвердили це припущення та продемонстрували зниження вмісту фосфору в сирій олії до < 10 мг/кг під час випробування ензимного дегуммінгу.

Ферментативний дегуммінг соєвої олії проводили потужністю 400 тонн/добу із застосуванням мікробної фосфоліпази A1 з *Thermomyces lanuginosus/Fusarium oxysporum* [39]. Коли рН підтримувався в діапазоні 4,8–5,1, було отримано менше 10 мг/кг вмісту фосфору, а втрати олії були мінімальними за умов процесу. Показано, що вміст гліцерофосфоліпідів і лізофосфоліпідів у камеді становив 45,7 і 54,3% відповідно.

Подібні результати були отримані для ріпакової олії на заводі дегуммування [96]. Для отримання бажаних даних при оптимізації процесу ензимного дегуммінгу була використана методологія поверхні відгуку. Дозування ферменту, температура та рН були важливими визначальними

факторами, що впливають на дегуммінгу олії. Оптимальним набором змінних була доза ферменту 39,6 мг/кг, температура 48,3°C і рН 4,9. Вміст фосфору можна було знизити до 3,1 мг/кг за оптимальних рівнів перевірених факторів. На заводі ензимного дегуммінгу, коли рН становив 4,6–5,1, відповідний вміст фосфору в дегумованій ріпаковій олії можна було знизити до менш ніж 10 мг/кг, що відповідало вимогам процесу фізичного рафінування [23].

Ефективність ензимного дегуммінгу оцінювали з використанням тієї самої Lecitase®-Ultra з різною якістю сирової олії рисових висівок. Вміст фосфору в олії знизився до ~10 мг/кг з початкового рівня 390 мг/кг через 2 години інкубаційного періоду при 50 °C [17].

Порівняння ензимного дегуммінгу сирової пресової олії ятрофи Lecitase Ultra (фосфоліпаза A1) і Lyso Max (фосфоліпаза A2) продемонструвало, що дегуммінг фосфоліпазою A2 було менш ефективним, ніж дегуммінг фосфоліпазою A1 [97]. Фосфоліпаза A1 продемонструвала найвищу швидкість реакції при 50 °C, 700 об/хв перемішування, 3 мл води на 100 г олії, і з додаванням 75 ppm фосфоліпази рН було доведено до 5. Лабораторні експерименти показали, що ферментативний дегуммінг олії ятрофи з фосфоліпазою A1 при адаптованих параметрах дозволяє знизити вміст фосфору до рівня нижче 4 ppm.

Для промислового застосування ферментативна активність може бути покращена шляхом білкової інженерії. Для модифікації ферменту мутагенез фосфоліпази A1 проводили за допомогою білкової інженерії. Отримані мутанти мали вищу активність фосфоліпази та ідентичне оптимальне значення рН з диким типом, тоді як оптимальна температура була знижена до 50°C і покращено kcat/KM [98]. Модифіковані ліпази знизили вміст фосфору нижче ніж 8,3 мг/кг протягом 3 годин, що було значно покращено порівняно з диким типом. Один мутант знизив вміст фосфору менше ніж на 5 мг/кг протягом 5 годин.

Нещодавно на ринку з'явилися нові препарати ліпази, зокрема Novozyme Quara® Boost (Phosphoinositide Phospholipase C і фосфоліпаза C) і Novozyme Quara® Low P (фосфоліпаза A1).

Необхідно вивчати особливості дегуммінгу олії кожним препаратом ліпази з урахуванням таких властивостей олії, як склад фосфоліпідів.

1.2.2. Аналіз сучасних фосфоліпазних препаратів для дегуммінгу рослинних олій

Комерційно доступні ферментні препарати отримують з тваринних, рослинних і мікроорганізмів [76, 85, 88, 156, 161, 165, 166, 178]. Проте більша частина промислових ферментних препаратів (понад 50%) має мікробне походження [53, 84, 180, 182, 184], оскільки, порівняно з ферментними препаратами тваринного та рослинного походження, вони більш стабільні та охоплюють більшу різноманітність каталітичної активності

Фосфоліпази — це клас ліпідних гідролаз, які специфічно діють на різні складно ефірні зв'язки у фосфоліпідах, які класифікуються на фосфоліпази А, В, С і D відповідно до місць гідролізу [45].

Основними фосфоліпазами є фосфоліпаза A1 (PLA1), фосфоліпаза A2 (PLA2), фосфоліпаза B (PLB), фосфоліпаза C (PLC) і фосфоліпаза D (PLD) [42]. Фосфоліпаза A та фосфоліпаза C зазвичай використовуються для ензимного дегуммінгу. [37, 160] . PLA2 — це фермент, який гідролізує ацильні групи в положенні sn-2 у фосфоліпідах з утворенням sn-1-лізофосфатидів (sn-1-LPA) і вільних жирних кислот [43], але його ферментативна активність нижча, ніж у PLA1[43, 44]. Фосфоліпаза A1 (PLA1) каталізує гідроліз складно ефірного зв'язку Sn-1 у фосфоліпідах, вивільняючи жирні кислоти та лізофосфати. Лізофосфати є гідрофільними і можуть швидко поглинати воду та набухати під час контакту з водою, що дозволяє видаляти NHP центрифугуванням або гравітацією [37, 49].

Фосфоліпази типу C (PLC) — це ферменти, які розщеплюють фосфоліпіди з утворенням діацилгліцерину (DAG) і фосфатних моноєфірів утворюючи sn-1,2-діацилгліцероли (DAG) [50, 101]. Цей клас ферментів, що виробляються багатьма мікроорганізмами, включаючи види *Bacillus*, *Pseudomonas* і *Clostridium* [61], а також широко продукуються клітинами ссавців, рослинами, патогенними

та непатогенними бактеріями, останнім часом привернув значну увагу у зв'язку із їх використання для ензимного дегуммінгу харчових олій у промислових масштабах. Цей екологічно чистий процес видаляє фосфоліпіди та збільшує вилучення олії. Додатковий вихід досягається в результаті: (i) утворення DAG, що змішується з триацилгліцеридами (TAG), і (ii) меншої кількості TAG, захоплених через зменшення емульгування олії фосфоліпідами [60].

PLC широко зустрічаються у тварин, рослин і мікроорганізмів [52]. Порівняно з джерелами, отриманими з рослин і тварин, перевагу надають мікробним джерелам через їх велику універсальність, невибагливість до умов середовища, простоту генетичних маніпуляцій та умов культивування [53]. На сьогоднішній день різноманітні PLC були виділені з різних мікроорганізмів, більшість з них належать до роду бактерій, включаючи *Clostridium* [54], *Bacillus* [55, 181], *Pseudomonas* [56, 57], *Streptomyces* [39] і *Acinetobacter* [6] , повідомлялося лише про обмежені грибові PLC [45]. Вільні PLC чутливі до температури та pH, легко денатуруються, складні та дорогі для очищення, їх важко відокремити та вилучити з реакційної системи. Щоб подолати ці недоліки, можна знерухомити вільний PLC [58]. Серед різноманітних систем білка *P. pastoris* широко використовувався як широкомасштабний засіб ферментації для виробництва рекомбінантних білків [59, 60]. На даний момент кілька генів PLC були клоновані та експресовані в *P. pastoris*, і було досягнуто найвищого виходу (з *Bacillus cereus*) [50, 185]. Оскільки PC і PE є двома найпоширенішими фосфоліпідами, присутніми в рослинних оліях [60, 47, 48], його специфічність робить BC-PLC цікавим кандидатом для використання в процесах дегуммінгу олії [61].

Першими ферментними препаратами, які були використані для гідратації фосфоліпідів, були Lecitase® 10L (панкреатична фосфоліпаза A2) та Lecitase® Novo — фосфоліпаза A1 мікробіологічного походження, продуцентами якої є *Fusarium oxysporum* та *Thermomyces lanuginosus*, котрі гідролізували фосфоліпіди до лізофосфатидів, котрі переходили у водну фазу . Розвиток біотехнології сприяв появі на ринку нових ферментних препаратів із фосфоліпазною активністю [98, 208]. Зокрема, доступними стали такі ферментні препарати, як

фосфоліпаза С (Purifine®) й ацилтрансфераза LysoMax® з активністю фосфоліпази А2. Особливістю препарату LysoMax® є те, що продуктами реакції є лізофосфати та стеролові естери жирних кислот. Компанія Novozymes (Данія) розробила цілу низку ферментних препаратів з фосфоліпазною активністю. Зокрема, препарат Lecitase® Ultra представлений на ринку з 2003 р. і є генетично модифікованою фосфоліпазою з використанням мікроорганізмів *Thermomyceslanuginose* та *Fusariumoxysporum*[71].

На практиці широко використовують ферментний препарат Lecitase® Ultra із активністю фосфоліпази А1 — це мікробна ліпаза (E.C.3.1.1.3) з *Thermomyceslanuginosus/Fusariumoxysporum*. Встановлено, що дегуммінг ріпакової олії ферментним препаратом Lecitase® Ultra протягом 5 годин при 50 °С суттєво зменшувало вміст фосфору, залишковий вміст становив менше 10 мг/кг [71]. Подібні результати були отримані також у роботі [11] під час ензимного дегуммінгу тієї самої олії за допомогою Lecitase Ultra®. Вміст фосфору в дегумованій олії становив менше 10 мг/кг при дозуванні ферментного препарату 30 мг/кг і тривалості обробки 10–120 хв. Висока ефективність дегуммінгу може бути досягнута вже після відносно короткої тривалості реакції.

У 2016 р. Novozymes був представлений новий термостабільний і кислотостійкий препарат Quara® Low P з активністю фосфоліпази А1, вилученої із *Talaromycesleycettanus*, має часткову активність також щодо естерного зв'язку у положенні sn-2. У 2020 р. на ринку з'явився новий препарат компанії Quara® Boost з активністю фосфоінозітол фосфоліпази С та фосфоліпази С, отриманий ферментацією генетично модифікованого мікроорганізму *Bacilluslicheniformis*. Препарат специфічний до трьох із чотирьох основних груп фосфоліпідів, присутніх у рослинних оліях: фосфатидилхолінів, фосфатидилетаноламінів і фосфатидилінозитолів.

1.2.3. Використання ультразвукової кавітації у технологіях рафінування жирів

Інтерес до вивчення екологічно стійкого процесу рафінування призвів до застосування ультразвукових хвиль для створення ефекту кавітації в процесі рафінування харчових олій. Ультразвук високої інтенсивності — це звукові хвилі з частотою понад 20 кГц, що є межею частот людського слуху [24].

З бурхливим розвитком харчової промисловості ультразвук розглядається як ефективний і екологічно чистий метод, який можна використовувати в харчових продуктах обробки [101, 211, 212, 216].

Ультразвукова обробка, замість електромагнітної хвилі, це альтернативний метод збільшення такої міжфазної площі в ферментативних реакціях [36]. Хоча кавітація мало ймовірна в олії через низький тиск пари, ультразвук може спричинити кавітацію у водно-олійних емульсіях. Коли кавітаційні бульбашки колапсують поблизу межі розділу фаз двох не змішуваних рідин, результуюча ударна хвиля може забезпечити дуже ефективне перемішування/змішування шарів, що призводить до посилення гетерогенних реакцій і утворення перехідних реактивних форм слуху [37, 206].

Ультразвукова хвиля—це пружна механічна хвиля з діапазоном частот 104 ~ 1012 Гц. Коли ультразвукова хвиля поширюється в середовищі, вона створює хвилю тиску, яка утворює в середовищі область високого тиску (область стиснення) і область низького тиску (розріджену область). В області високого тиску і низького тиску молекули середовища стискаються і розширюються відповідно. У процесі розширення молекули розриваються, утворюючи крихітні порожнини або мікро бульбашки. Коли критичний радіус досягається, через імплізію виділяється дуже висока локальна щільність енергії, що називається ефектом кавітації. У момент колапсу ультразвукової кавітаційної бульбашки навколо неї генеруються локальна висока температура, високий тиск і супутня сильна ударна хвиля, а також генеруються високо енергетичні проміжні продукти [40, 41]. Механічні впливи, такі як ударна хвиля, зсув і вібрація, посилюють рух макромолекул, частинок і зв'язаних клітин у середовищі, а також значно збільшують швидкість масообміну, що дуже важливо для хімічних реакцій у гетерогенних системах. Jiang та ін. [14, 36, 92] виявили, що порівняно з системою механічного перемішування ультразвукова обробка може

прискорити швидкість ферментативної реакції протягом перших 2 годин, а вміст залишкового фосфору в ріпаковій олії можна швидко знизити до менше 10 мг/кг. У системі механічного перемішування швидкість реакції спочатку зросла, а потім знизилася, і знадобилося 4 години, щоб знизити залишковий фосфор до рівня нижче 10 мг/кг. Крім того, More і Gogate [2] помітили, що збільшення потужності ультразвуку з 20 Вт до 40 Вт призвело до збільшення ступеня дегуммінгу (EOD) з 85% до 89%. Подальше збільшення з 60 Вт до 100 Вт призвело до EOD з 96,71% до 98,38%.

Ультразвук застосовують для розробки м'яких і спеціалізованих процесів, для інтенсифікації обробки та гомогенізації, забезпечення безпечної обробки харчових продуктів. Дана технологія може бути використана як для удосконалення існуючих процесів, так і для розробки нових [41].

Використання ультразвукової обробки останнім часом впроваджують у різних процесах харчової галузі [40, 213]. Зокрема, і для дегуммінгу різних рослинних олій, таких як соєвої [2, 159], соняшникової [1], ріпакової олії [8], олії, збагаченої арахідоною кислотою [35].

Проте всі дослідження були проведені із різними ензимними препаратами, а тривалість дегуммінгу все ще залишалась високою - 60-120 хв. Тому дослідження, направлені на оптимізацію процесу ультразвукового дегуммінгу олії є актуальними.

Висновки за розділом 1

Аналіз інформаційних джерел щодо інноваційних технологій дегуммінгу рослинних олій свідчить, що використання фосфоліпазних препаратів є перспективним напрямом у технологіях рафінування олії. З огляду на розроблення нових ферментних препаратів із активністю фосфоліпази А та С актуальним завданням є удосконалення технології ензимного дегуммінгу соняшникової олії із використанням даних препаратів, а також дослідження ефективності використання фосфоліпаз для знежирення олійних фузів.

РОЗДІЛ 2

ОРГАНІЗАЦІЯ, ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Загальна схема досліджень

Структурна схема організації теоретичних і експериментальних досліджень, розроблення практичних рекомендацій наведено на рис. 2.1.

Виконання роботи передбачало проведення теоретичних та експериментальних лабораторних досліджень, моделювання ферментативних та фізичних процесів обробки соняшникової олії, узагальнення та висновки із теоретичних і експериментальних результатів, розроблення практичних рекомендацій щодо застосування результатів досліджень.



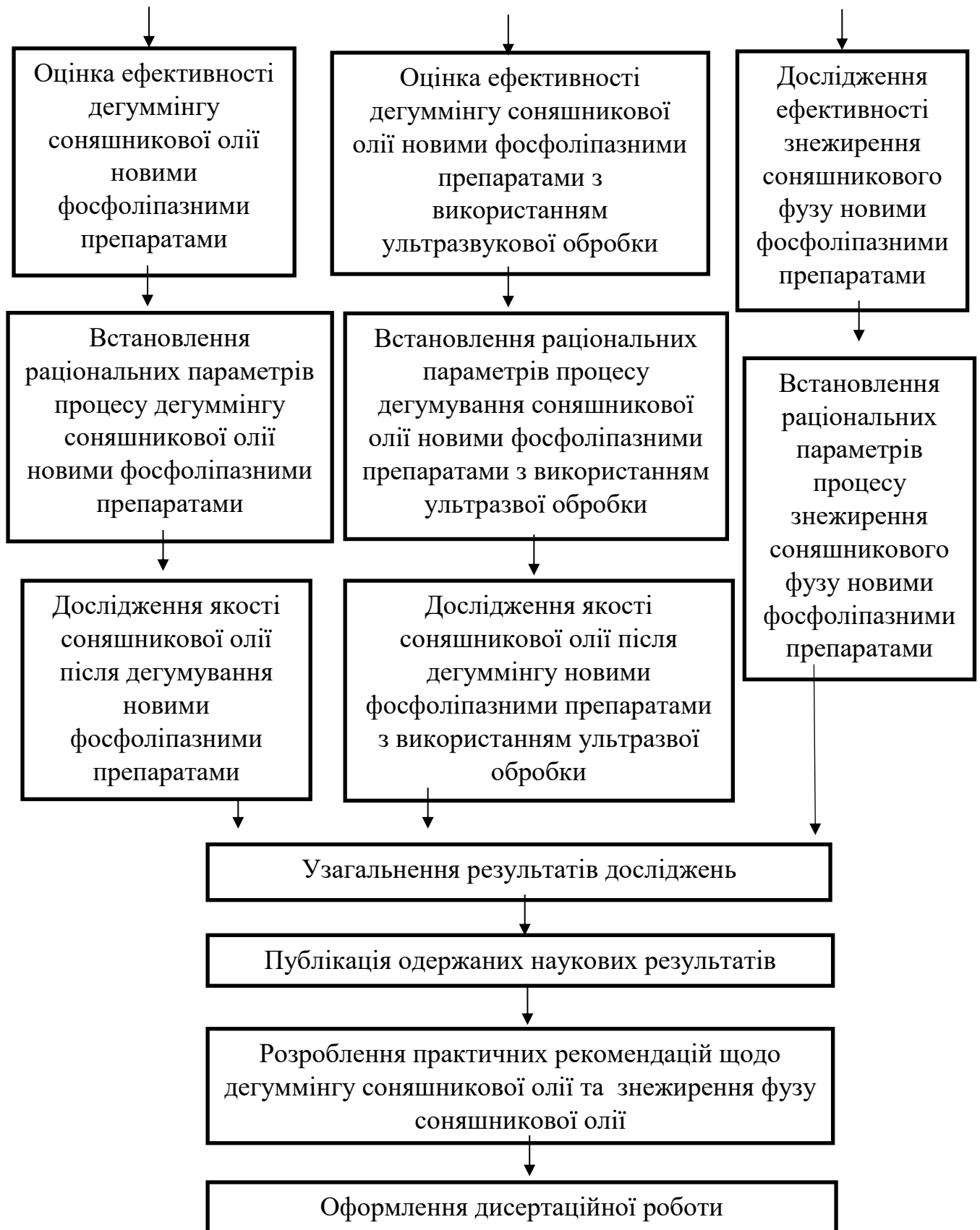


Рисунок 2.1. Структурна схема організації теоретичних і експериментальних досліджень.

2.2. Матеріали дослідження

Для проведення гідратації у лабораторних умовах використовували нерафіновану соняшникову олію місцевого виробництва. У роботі було використано також фуз олійний соняшниковий наданий компанією Olkom (Фуз 1) та фуз олійний соняшниковий з місцевого виробництва (Фуз 2)

Як гідратуючий агент використовували дистильовану воду у кількості 5% від маси олії, температура процесу становила 60 °C, тривалість експозиції 1 година.

Для ензимного дегуммінгу як гідратуючий агент було використано 0,1%-ві водні розчини ферментних препаратів Lecitase Ultra Quara Low P (PLA1), та Quara Boost (PLC), у кількості 5% від маси олії за тих же умов температура 60°, тривалість обробки 1 година.

Для обробки фузів використовували 0,1% водні розчини тих самих ензимних препаратів, Lecitase Ultra Quara Low P (PLA1), та Quara Boost (PLC), котрі були внесені у кількості 5% від маси зразку фузу, температура процесу 20°, час витримки 1 година. За контроль обрано зразок олії отриманий із фузу олійного соняшникового без ферментативної обробки, методом осадження.

Для ензимного ультразвукового дегуммінгу соняшnikової олії були використані водні розчини тих же ферментних препаратів компанії Novozyme (Данія) Lecitase® Ultra, Quara® Boost (фосфоінозитол фосфоліпаза С та фосфоліпаза С) та Quara Low P (фосфоліпаза A1) у кількості 5% від маси зразку, концентрація 0,5% . Ультразвукову обробку здійснювали в ультразвукових апаратах МЕДІТОН (Україна) із частотою 22 кГц протягом 5, 8 та 11 хв та ультразвуковій водяній бані Bandelin Sonorex (Австрія) із частотою 28 кГц протягом 3, 6, 9, та 12 хв Після дегуммінгу ферментні препарати інактивували за температури 80 °C протягом 10 хв. Після цього реакційну суміш витримували 30 хв при кімнатній температурі. 10 см³ реакційної суміші поміщали в градуйовану центрифужну пробірку і фосфоліпідний осад відокремлювали від олії центрифугуванням при 2000 об/хв протягом 10 хв.

Інактивацію ферментних препаратів у всіх зразках проводили за температури 80 °C протягом 10 хвилин.

Для ензимного дегуммінгу олії та обробки олійного фузу використовували нові ферментні препарати компанії Novozymes (Копенгаген, Данія). Ферментний препарат Phospholipase A Lecitase® Ultra— це препарат, який виробляється Novozymes з 2003 року. Lecitase® Ultra є сконструйованою білковою інженерією гідролазою карбоксильного ефіру з злиття генів ліпази з *Thermomyces lanuginose* та генів фосфоліпази з *Fusarium oxysporum* [71].

У 2016 році Novozymes був представлений новий термостабільний і кислотостійкий ферментний препарат під назвою Quara® Low P. Ця PLA1, походить від термофільного мікроорганізму *Talaromyces leycettanus* має гідролітичну активність щодо жирних кислот у положенні sn-1 і часткову активність у положенні sn-2; [71].

Ферментний препарат Quara® Boost Novozymes (Копенгаген, Данія) був представлений компанією у 2020 році не дивлячись на складнощі пов'язані з пандемією COVID-19. Quara® Boost містить два сконструйовані білки-ферменти фосфоліпази C, отримані зануреною ферментацією генетично модифікованого *Bacillus licheniformis*. Має активність щодо трьох із чотирьох основних груп фосфоліпідів, присутніх у рослинних оліях: фосфатидилхолінів, фосфатидилетаноламінів і фосфатидилінозитів [148].

2.3 Методи дослідження

2.3.1 Визначення фізико-хімічних показників олії

Визначення вологості олії

Значення вологості олії визначали відповідно ДСТУ 4603:2006 Олії. Методи визначення масової частки вологи та летких речовин [151].

Визначення кислотності олії

Визначали відповідно методики ДСТУ 4350:2004 Олії. Методи визначання кислотного числа [149].

Визначення пероксидного числа олії

Визначали відповідно методики ДСТУ ISO 3960:2019 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення пероксидного числа [150] .

Визначення числа омилення олії.

У колбу місткістю 250 мл поміщали по 2 г жиру, в контрольна проба - 0,5 мл води. В обидві колби додавали по 30 мл спиртового розчину КОН і кип'ятили із зворотним холодильником на водяній бані протягом 60 хвилин до повного омилення гліцеридів та нейтралізації вільних жирних кислот, періодично перемішують вміст колб. Після цього в колби додавали по 10 крапель розчину фенолфталеїну і титрували ще теплі колби, розчином НСІ до зникнення рожевого забарвлення (нейтральна реакція).

Кількість КОН (міліграм) або число омилення (ЧО), що витрачено на нейтралізацію вільних жирних кислот в 1 г жиру, визначали за формулою:

$$\text{ЧО} = (B-A) \cdot f \cdot 28,05/m \text{ (2.1)},$$

де (B-A) - різниця результатів титрування контрольного і дослідного зразків розчином соляної кислоти, мл;

f - коефіцієнт поправки на титр розчину НСІ (0,5 моль/л);

28,05 - кількість КОН в міліграмах, еквівалентна 1 мл розчину КОН.

Визначення антиоксидантної активності олії

Для реакції використовували розчин 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилу концентрацією 3 мг/100 мл в етилацетаті, який мав значення оптичної густини на довжині хвилі 520 нм в межах 0,7-0,9.

Для приготування реакційної суміші до 100 мг олії додавали розчин DPPH в етилацетаті, ретельно перемішували та визначали початкове значення оптичної густини реакційної суміші на довжині хвилі 520 нм (D_0). Реакційну суміш витримували без доступу світла та визначали оптичну густину на 520 нм (D_1) через заданий інтервал часу. Антиоксидантну активність розраховували за зміною оптичної густини протягом 30 хвилин:

$$A = \left[1 - \frac{D_1}{D_0} \right] \cdot 100 \text{ (2.2)}$$

Визначення виходу гідратованої олії

Визначали методом центрифугування після розділу олійної та фосфоліпідної фракцій. Після закінчення процесу обробки, зразки відстоювали протягом 30 хв. при температурі обробки і відділили від осаду центрифугуванням протягом 10 хв із швидкістю 1500 – 2000 об/хв. Для оцінки ступеню обробки визначали вміст фосфоліпідів в олії до обробки і після неї.

Вихід олії (у %) в аналізованій пробі розраховують за формулою:

$$B = \frac{a-b}{a} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

де а - об'єм дослідної проби см³;

б – об'єм фосфатидної емульсії після гідратації см³

Визначення вмісту фосфору в олії та фузі

Наважку обробленого та необробленого фузу та олії (0,7 г) зважували в тиглі на вагах із записом результату до четвертого десяткового знаку. В тиглі із олією зважували 0,75 г оксиду магнію і тигель нагрівали 10 хв, в сушильній шафі при температурі 110 0С щоб зразок адсорбувався оксидом магнію. Тигель із вмістом нагрівали на електроплиті до обвуглення, а залишок прокалювали до білого кольору в муфельній печі при 800 0С (до 1 год).

Після охолодження осад переносили в мірну колбу ємністю 100 мл, доливали 10 – 12 мл дистильованої води, 20 мл 2 Н розчину сірчаної кислоти і нагрівали до повного розчинення оксиду магнію.

Одночасно готували контрольну пробу. Для цього таку ж наважку оксиду магнію розчиняли в 20 мл 2 N розчину сірчаної кислоти і розчин переносили в мірну колбу ємністю 100 мл.

До основної і контрольної проби додавали 20 мл молібденового реагенту і нагрівають протягом 30 хв. на киплячій водяній бані. Після охолодження до кімнатної температури колби наповнювали дистильованою водою до мітки.

Вимірювали оптичну густину аналізованих розчинів відносно контрольного розчину на фотоколориметрі КФК-3. Кювету підбирали так, щоб значення оптичної густини було в інтервалі 0,1 – 0,8. Використовуючи градувальний графік, побудований для відповідної кювети, визначали масову долю фосфору в мікрограмах на 1 мл досліджуваного розчину.

Вміст фосфору (у %) в аналізованій пробі розраховують за формулою:

$$X = 0,01 d/m, \quad (2.4)$$

де d - масова частка фосфору в розчині, визначена за градувальним графіком, мкг/мл;

m - маса проби для аналізу, г.

Масову частку фосфоровмісних речовин X_1 (%) в перерахунку на оксид фосфору розраховують за формулою:

$$X_1 = 0.0229 d/m, \quad (2.5)$$

де 0.0229 - коефіцієнт перерахунку фосфору на оксид фосфору.

Масову частку фосфоровмісних речовин X_2 (%) в перерахунку на стеароолеолецитин розраховують за формулою:

$$X_2 = 0.2544d/m, \quad \text{де} \quad (2.6)$$

0.2544 - коефіцієнт перерахунку на стеароолеолецитин

Ступінь виведення фосфоліпідів (ефективність) визначають за формулою:

$$X_3 = \frac{P - P_1}{P} \times 100 \quad (2.7)$$

де P – вміст фосфоліпідів в олії до гідратації, в %;

P_1 – вміст фосфоліпідів в олії після гідратації, в %.

Визначення групового складу фосфоліпідів методом тонкошарової хроматографії (ТШХ).

Видалення нейтральних ліпідів засноване на кристалізації в ацетоні фосфатидного концентрату. Пробу олії масою близько 1 г зважену на лабораторних вагах розчиняли в 30 – 50 мл ацетону і фільтрували через паперовий фільтр, після пробу двічі промивали по 5 мл ацетоном. Колбу закривали пробкою та струшували на механічному струшувачі 1 год, а потім поміщали в холодильник і витримували при температурі 5 °С протягом 72 год. Для виділення фосфоліпідів необхідні низькі температури, оскільки частина із них, особливо фосфатидні кислоти можуть розчинятися у ацетоні. Світлий осад що виділився фільтрували при температурі 5 °С, промивали холодним ацетоном до повного знежирення, котре визначали по відсутності жирної плями на фільтрувальному папері. Пробу концентрували відганяючи розчинник на водяній бані.

Знежирену пробу олії що не містить механічних домішок та нейтральних ліпідів, зважували на аналітичних вагах у кількості 0,05 г розчиняли в 5 мл хлороформу для отримання 1% розчину. На пластинку, пластинку для тонкошарової хроматографії, марки Sorbfil, мікрошприцем наносили пробу отриманого хлороформеного розчину фосфоліпідів так, щоб у плямі містилося близько 100 мкг фосфоліпідів, що приблизно рівне 0,01 мл 1%-вого розчину, тип пластин птсх-п-а-уф на полімерній основі, розмір часток сорбенту 5-17 мкм, розмір пластини 10 на 20, люмінофор 254нм Відстань між точками проби не менше 1,5 см.

Пластину поміщали в хроматографічну камеру, насичену парою суміші розчинників хлороформ – метанол – вода у співвідношенні 65 : 25 : 4

Після закінчення хроматографії пластинку виймали із камери, швидко висушували у витяжній шафі і проявляли парами йоду. Для цього пластинку на 20 – 30 с поміщали у ексикатор насичений парами йоду. Склад фосфоліпідів у пробі визначали відповідно відношення швидкості руху індивідуального компоненту (a) до швидкості руху розчиннику (b) R_f та порівнювали із відомими значеннями :

$$R_f = a/b \quad (2.8)$$

2.3.2. Методи дослідження фізико-хімічних показників бакових відстоїв

Визначення виходу олії із фузу

Визначали методом центрифугування після розділу фузу та олійної фракцій. Після закінчення процесу обробки, зразки відстоювали протягом 30 хв. при температурі обробки і відділили від осаду центрифугуванням протягом 10 хв із швидкістю 1500 – 2000 об/хв.

Частку вилученої з фузу олії (у % від маси фузу) розраховували за формулою:

$$B = \frac{(m - m_0) \cdot 100}{m} \quad (2.9)$$

де m — маса фузу, г;

m_0 — маса осаду, г.

Визначення вологості фузу

Визначали відповідно методики ДСТУ ISO 662:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту води та летких речовин

Масова частка нежирових домішок у фузі

Ваговим відстоєм у фузі називають речовини нерозчинні в петролейному ефірі (частинки мезги, кліткових стінок, оболонки насіння тощо) Для визначення вагового відстою у фузі в конічну колбу на 250 мл поміщали 8-10 г фузу, розчиняли його у 5-100 мл петролейного ефіру, фільтрували осад через висушений при температурі 100-105°C до постійної маси і зважений на аналітичних вагах фільтр, коли фільтрат був повністю профільтрований, промивали його петролейним ефіром та сушили промитий залишок разом із фільтром у бюксі при температурі 100-105°C до постійної маси.

Ваговий відстій (у %) в аналізованій пробі розраховують за формулою:

$$X = (P_1 - P_2) \cdot 100 / P \quad (2.10)$$

де - P_1 вага фільтрату з висушеним осадом, в г

P_2 – вага фільтру без залишку

P – наважка фузу

Визначення групового складу фосфоліпідів методом тонкошарової хроматографії (ТШХ).

Видалення нейтральних ліпідів засноване на кристалізації в ацетоні фосфатидного концентрату. Пробу олійного фузу масою близько 1 г зважену на лабораторних вагах розчиняли в 30 – 50 мл ацетону і фільтрували через паперовий фільтр, після проби двічі промивали по 5 мл ацетоном. Колбу закривали пробкою та струшували на механічному струшувачі 1 год , а потім поміщали в холодильник і витримували при температурі 5°C протягом 72 год. Для виділення фосфоліпідів необхідні низькі температури, оскільки частина із них, особливо фосфатидні кислоти можуть розчинятися у ацетоні. Світлий осад що виділювався фільтрували при температурі 5°C, промивали холодним ацетоном до повного знежирення, котре визначали по відсутності жирної плями на фільтрувальному папері. Пробу концентрували відганяючи розчинник на водяній бані.

Знежирену пробу фузу що не містить механічних домішок та нейтральних ліпідів, зважували на аналітичних вагах у кількості 0,005 г розчиняли в 5 мл хлороформу для отримання 1% розчину. На пластинку, пластинку для тонкошарової хроматографії, марки Sorbfil, мікрошприцем наносили пробу отриманого хлороформеного розчину фосфоліпідів так, щоб у плямі містилося близько 100 мкг фосфоліпідів, що приблизно рівне 0,01 мл 1%-вого розчину, тип пластини птсх-п-а-уф на полімерній основі, розмір часток сорбенту 5-17 мкм, розмір пластини 10 на 20, люмінофор 254нм Відстань між точками проби не менше 1,5 см.

Пластину поміщали в хроматографічну камеру, насичену парою суміші розчинників хлороформ – метанол – вода у співвідношенні 65 : 25 : 4

Після закінчення хроматографії пластинку виймали із камери, швидко висушували у витяжній шафі і проявляли парами йоду. Для цього пластинку на 20 – 30 с поміщали у ексікатор насичений парами йоду. Склад фосфоліпідів у пробі визначали відповідно відношення швидкості руху індивідуального компоненту (a) до швидкості руху розчиннику (b) R_f та порівнювали із відомими значеннями :

$$R_f = a/b \quad (2.11)$$

2.3.3. Математично-статистична обробка результатів досліджень

Кожний експериментальний вимір проводили у трьох повторностях. Отриманні результати обробляли статистично з розрахунком показників варіаційного визначенням середнього арифметичного ($M \pm m$).

Методика планування повно факторного експерименту

Повний факторний експеримент (ПФЕ) реалізує всі можливі неповторювані комбінації рівнів незалежних факторів, кожний із яких варіюється на двох рівнях. Число цих комбінацій $N=2^k$

Знаходження моделі методом ПФЕ складаються з наступних етапів:

- 1) планування експерименту;
- 2) власне експеримент;

- 3) перевірка відтворюваності (однорідності вибірових дисперсій);
- 4) одержання математичної моделі об'єкта з перевіркою статистичної значимості вибірових коефіцієнтів регресії;
- 5) перевірка адекватності математичного опису.

При кодуванні факторів факторний простір лінійно перетворювався - початок координат переноситься в центр експерименту, масштаб по осях вибирається в одиницях варіювання факторів. Кодують фактори за допомогою залежності

$$X_i = (x_i - x_{i0}) / \Delta x_i$$

де X_i - кодоване значення фактора (безрозмірна величина);

x_i - значення фактора в іменованих (натуральних) одиницях;

x_{i0} - натуральне значення фактора на нульовому рівні; Δx_i - натуральне значення інтервалу варіювання [146, 183].

Для визначення оптимальних параметрів гідратації соняшникової олії та проведення ферментативної обробки олійного фузу було створено повнофакторну математичну модель цього процесу .

Вибирали значення вхідних параметрів на верхньому і нижньому рівнях і вносили їх до таблиці 2.3.1

Таблиця 2.3.1 Значення вхідних параметрів на верхньому і нижньому рівнях

Найменування рівнів варіювання	Позначення	X_1 , %	X_2 , %	X_3 , °C
Верхній рівень	+	0,005	5,0	60
Нульовий рівень	0	0,004	3,0	50
Нижній рівень	-	0,003	1,0	40
Інтервал	Δ	0,001	2,0	10

Розраховали кількість дослідів при повному факторному експерименті за формулою:

$$N = 2^n, (2.12)$$

де N– кількість дослідів(N=8), n-кількість факторів(n=3), 2 – кількість рівнів.

Складали план ПФЕ 2^3 та вносили дані до таблиці 2.3.3.2

Таблиця 2.3.2 План повно факторного експерименту

№ досліду, u	X_1	X_2	X_3
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

За результатами поставленого за цим планом експерименту можна розрахувати вісім коефіцієнтів рівняння регресії

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3,$$

В експерименті вивчали вплив трьох факторів X_1 , X_2 , X_3 на вихід процесу y_u . Кожен u-й варіант дослідів проведений три рази. Тобто число повторностей у рядку n=3.

Формули для розрахунку коефіцієнтів регресії в загальному вигляді:

$$b_i=\sum x_{iu} y_u/N, \quad (2.13)$$

$$b_{ij}=\sum x_{iu} x_{ju} y_u/N, \quad (2.14)$$

де x_{iu} - значення змінної у відповідному стовпчику плану експерименту $x_{iu}=\pm 1$;

y_u - результат u-го дослідів;

N- загальна кількість дослідів;

u- номер варіанту дослідів;

i - номер фактора;

j-номер фактора, відмінний від i.

Згідно формулам (2.13) і (2.14), кожен коефіцієнт регресії визначається сумою результатів дослідів зі знаками вектор-стовпчиків відповідних факторів в плані експеримента

Однорідність дисперсії перевіряють за допомогою критерію Кохрена:

$$G_p = S^2(y_{ku})_{\max} / \sum S^2 \quad (2.15)$$

та критерієм Фішера (за необхідності) :

$$F_T = S^2_{ад} / S^2 \quad (2.16)$$

При $F_T < F$ гіпотеза про адекватність одержаної математичної моделі приймається з ймовірністю P

Побудову графічного зображення отриманої моделі було виконано у середовищі програми Statistica

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ДЕГУММІНГУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПІД ВПЛИВОМ НОВИХ ФОСФОЛІПАЗНИХ ПРЕПАРАТІВ

Нерафінована рослинна олія, отримана шляхом пресування або екстракції розчинником, є складною сумішшю тригліцеридів, фосфоліпідів, стеролів, токоферолів, вільних жирних кислот, слідів металів та деяких інших сполук [45]. Процес переробки олії включає кілька етапів, першим з яких є вилучення фосфоліпідів, або «дегуммінгу олії», що спричиняє основні втрати в промисловому процесі переробки олії [45]. Фосфоліпіди можуть бути частково або повністю вилучені з олії за допомогою різних методів, включаючи водний дегуммінг, кислотний дегуммінг або ферментативний дегуммінг [45].

Для ензимного дегуммінгу використовуються різні ферментні препарати, які каталізують гідролізу фосфоліпідів із утворенням продуктів гідролізу, які легше видаляються центрифугуванням [45, 64, 65].

Останнім часом на ринку ензимних препаратів з'явилися нові препарати із фосфоліпазною активністю, зокрема, Novozyme Quara® Boost (фосфоінозитол фосфоліпаза С та фосфоліпаза С) та Novozyme Quara® LowP (фосфоліпаза А1). Необхідно вивчати особливості дегуммінгу олії кожним препаратом ліпази з урахуванням таких властивостей олії, як склад фосфоліпідів.

Таким чином, метою даної роботи було вивчити вплив нового препарату фосфоліпази на дегуммінг соняшникової олії.

3.1 Вплив препаратів з активністю фосфоліпази А1 на вихід олії та ефективність вилучення фосфатидів із соняшникової олії.

Важливим показником ефективності дегуммінгу олії є її кількісний вихід. Нами було досліджено вплив ферментних препаратів Lecitase® Ultra та Quara® Low P із активністю фосфоліпази А на кількісний вихід соняшникової олії порівняно із використанням води як гідратуючого агенту.

Процес обробки олії проводили за температури 60 °С протягом 60 хв, додаючи до олії для вилучення фосфоліпідів воду, або 1,0 % розчин ферментного препарату у кількості 5 % від маси олії. Обробку олії проводили при постійному

перемішуванні. Після закінчення обробки ферментні препарати інактивували за температури 80 °С протягом 10 хв.

Порівняльний аналіз кількісного виходу соняшникової олії після дегуммінгу із різними гідратуючими агентами засвідчив, що вихід олії після водної гідратації становив 96,5 % (рис. 3.1). Використання ферментативних препаратів призвело до збільшення виходу олії, при чому більш високий вихід олії був за використання Lecitase® Ultra, він збільшувався на 1 % порівняно із водною гідратацією У той же час із препаратом Quara Low P збільшення виходу олії становило 0,5 % відносно водної гідратації.

Дегуммінгу соняшникової олії ферментними препаратами із активністю фосфоліпази A1 (Lecitase® Ultra та Quara Low P) призводить до вивільнення вільних жирних кислот та зменшення емульгувальної здатності фосфоліпідів. В наслідок цього зменшується кількість емульгованої олії у фосфатидній емульсії та як результат збільшується вихід олії для обох фосфоліпаз.

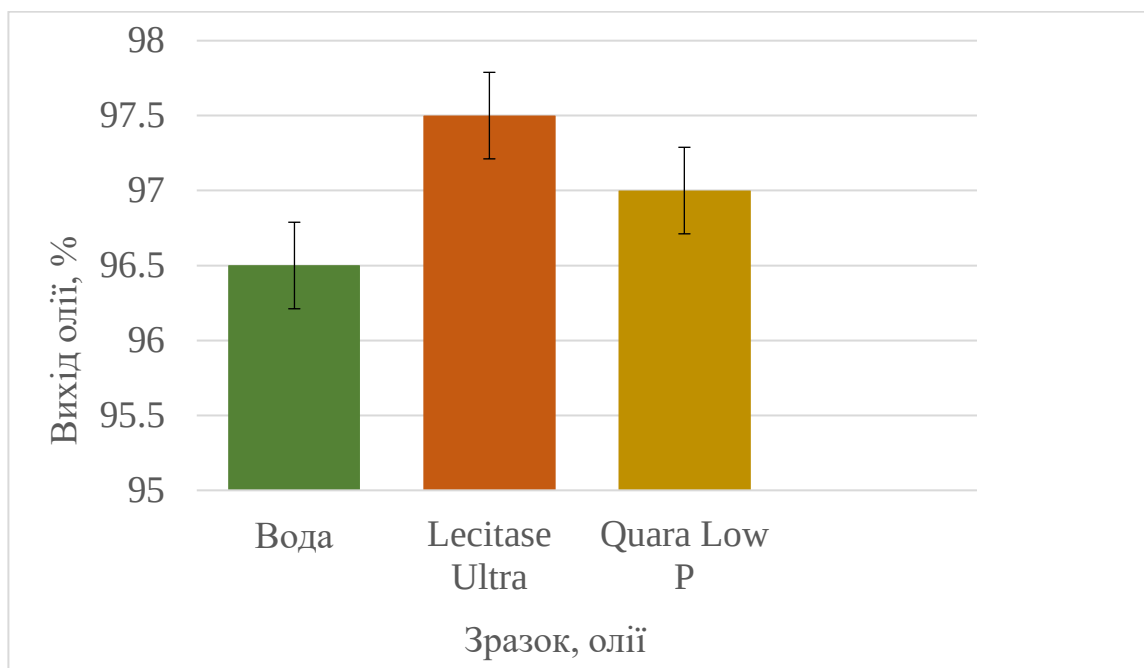


Рисунок 3.1. Вплив ензимного дегуммінгу на вихід соняшникової олії.

У той же час компанія Novozyme повідомляла про вищий вихід соєвої та ріпакової олії на 0,9 та 0,7 %, відповідно, після використання препарату Quara Low P порівняно з Lecitase® Ultra. Одержана розбіжність можливо пояснюється

особливостями групового складу фосфоліпідів соняшникової олії. Незважаючи на специфічність ферментів, головним чином активність фосфоліпази A1, переваги дегуммування ферментним препаратом Quara Low P полягають у заявленій компанією Novozyme термічній стабільності даного препарату (температура денатурації близько 80 °C) і низькому оптимумі рН (близько рН 4).

Вміст фосфоліпідів знизився в результаті дегуммінгу в усіх зразках олії (рис.3.2). Отримані результати показали, що близько половини вмісту фосфоліпідів в соняшниковій олії складають гідратовані фосфоліпіди. Вміст фосфоліпідів знизився з 0,4 % у сирій олії до 0,2 % після водного дегуммінгу. Додавання ферментного препарату різко знизило вміст фосфоліпідів, а саме - ферментне дегуммінг Lecitase® Ultra та Quara Low P знизило вміст фосфоліпідів до 0,08 % та 0,06 %, відповідно.

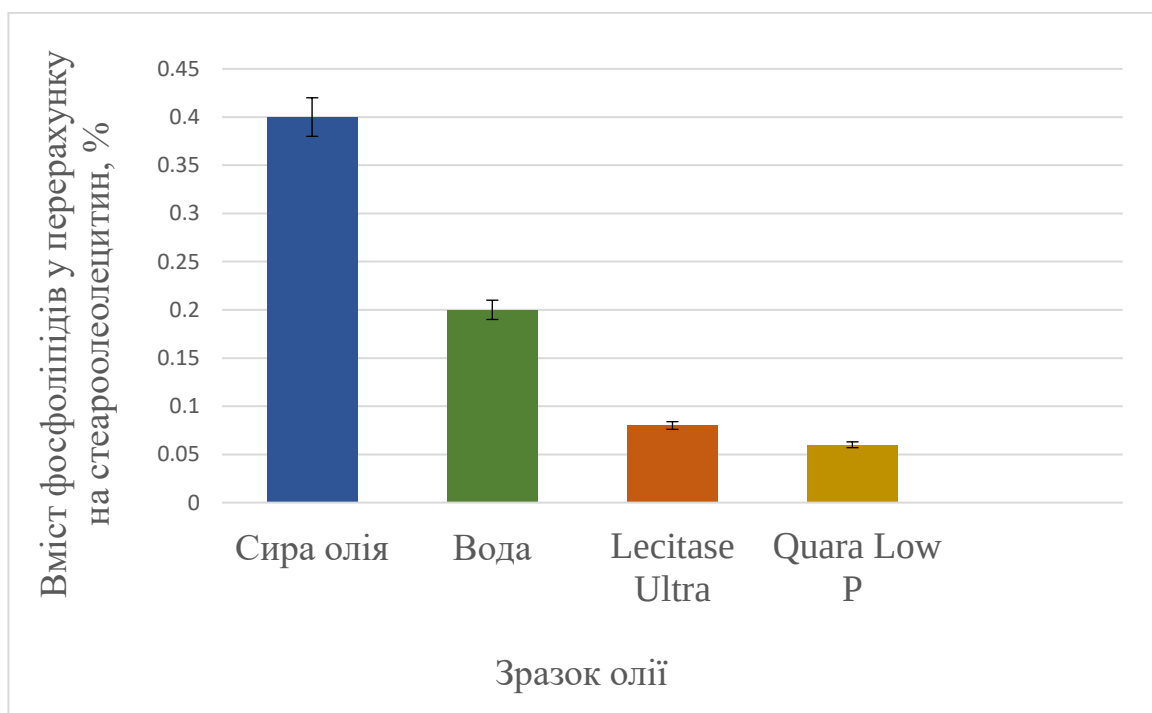


Рисунок 3.2. Вплив ензимного дегуммінгу на вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії.

Раніше було показано навіть нижчий вміст фосфору в соєвій та ріпаковій олії після дегуммінгу ферментним препаратом Lecitase® Ultra [11,114], вміст фосфору в цих оліях був нижчим 10 мг/кг після ензимного дегуммінгу Lecitase®

Ultra. Крім того, автори отримали ріпакову олію з вмістом фосфору 3,1 мг/кг після оптимізації параметрів дегуммінгу [115]. Примітно, що тривалість обробки ферментними препаратами в цих роботах дуже різнився. Так, у роботах різних авторів тривалість реакції становила від 5 годин [116] до 1-2 год [11]. Беручи до уваги наші результати, здається, що тривалість 1-2 год є достатньою для ензимного дегуммінгу.

Більш висока ефективність нового препарату фосфоліпази A1 Quara Low P відповідає заявленій активності цього препарату компанією Novozyme. Згідно даними Novozyme, вміст фосфоліпідів у соєвій олії знаходився в діапазоні від 3,1 до 4,6 ppm фосфору після ензимного дегуммінгу в присутності Quara Low P.

3.2 Вплив препарату з активністю фосфоліпази C на вихід олії та ефективність вилучення фосфатидів із соняшникової олії.

Останнім часом було запропоновано використання препаратів із активністю фосфоліпази C для ензимного дегуммінгу олії. Зокрема, компанія Novozyme нещодавно представила новий препарат з активністю фосфоліпази C Quara® Boost. Нами було досліджено ефективність даного препарату на вихід соняшникової олії та вилучення фосфоліпідів.

Використання даного препарату для обробки соняшникової олії з метою вилучення фосфатидів показало збільшення виходу олії на 1,5 % порівняно із водною гідратацією. (рис. 3.3).

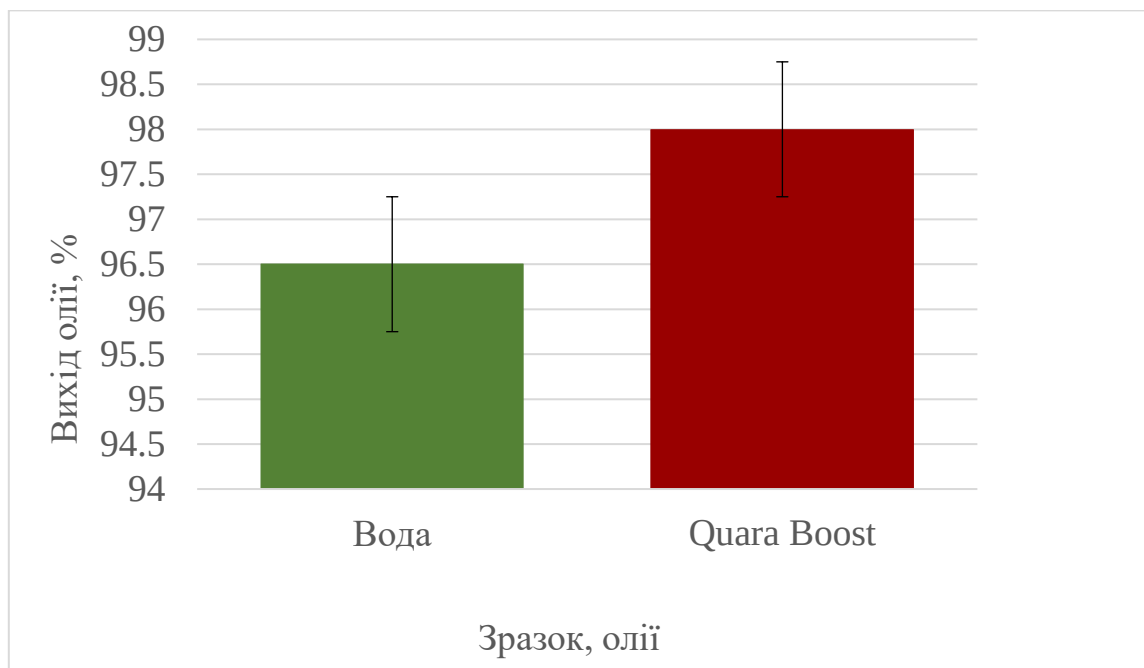


Рисунок 3.3. Вплив ензимного дегуммінгу на вихід соняшникової олії.

Збільшення виходу олії при дегумуванні фосфоліпазою С (Quara® Boost) відбувається за рахунок утворення діацилгліцеролів, які залишаються в олії.

Вміст фосфоліпідів в олії після дегуммінгу (рис.3.4). із додаванням ферментного препарату Quara® Boost, знизився до 0,04 % стеароолеолелецитину, що, у свою чергу, відповідає 16 ppm фосфору.

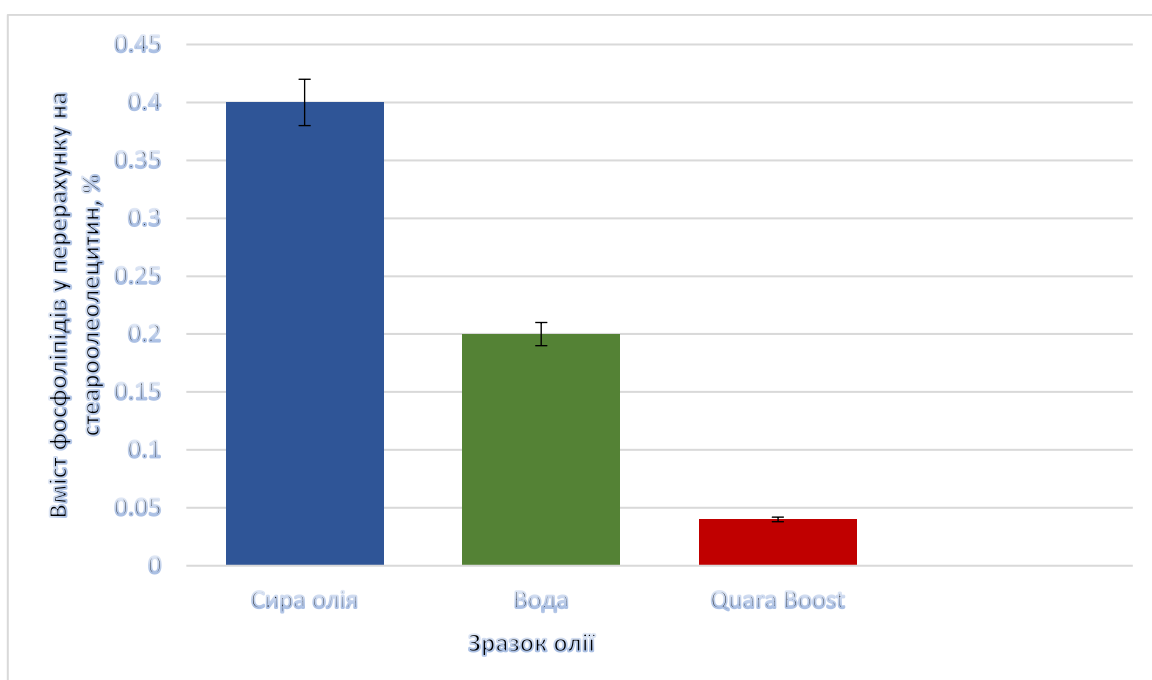


Рисунок 3.4. Вплив дегуммінгу на вміст фосфоліпідів у соняшниковій олії.

Механізмом значного зниження вмісту фосфоліпідів у соняшниковій олії в присутності фосфоліпази С є утворення діацилгліцеролів, які є гідрофобними (залишаються в олії), і гідрофільних фосфатних ефірів, які вилучаються із гідратаційним осадом.

3.3 Дослідження впливу фосфоліпаз на кислотність соняшникової олії

Відомо, що водний дегуммінг може видалити кислі фосфатиди з олії, в результаті чого кислотне число олії знижується [117]. Одержані нами дані підтвердили, що кислотне число соняшникової олії знижується від початкового значення 0,86 мг КОН/г сирової олії до 0,5 мг КОН/г після водного дегуммінгу (рис. 3.5).

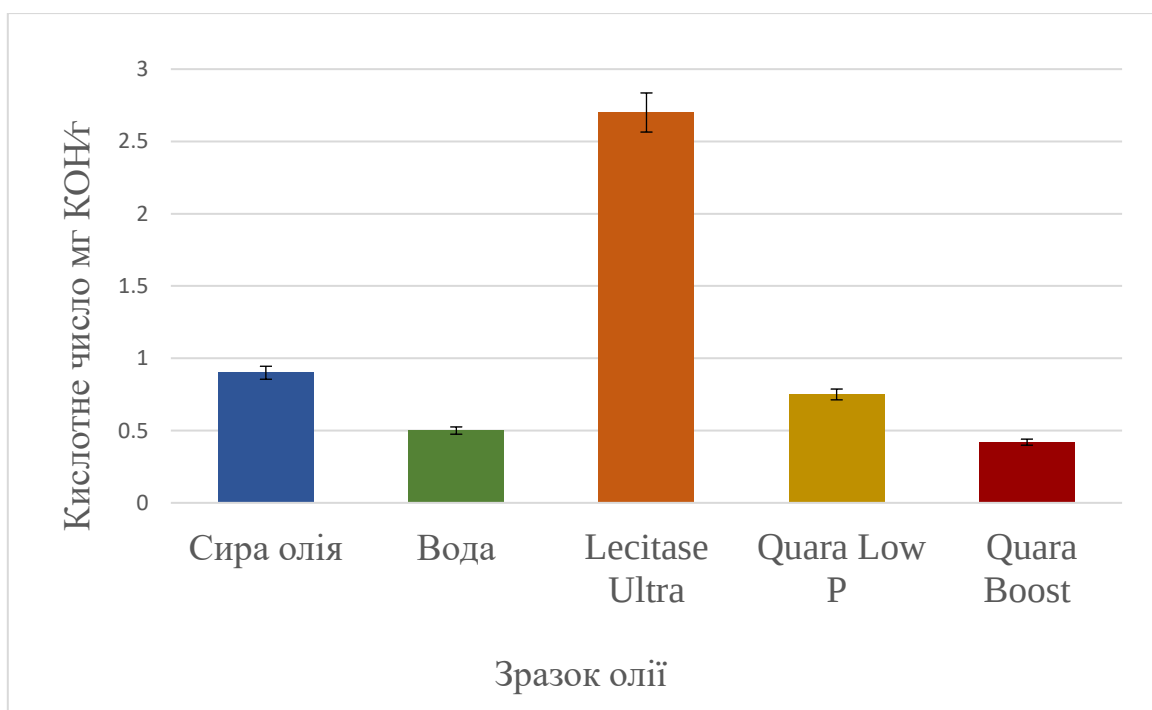


Рисунок 3.5. Вплив дегуммінгу на значення кислотного числа соняшникової олії.

Очевидно, що ферментативний дегуммінг фосфоліпазою A1 призводить до збільшення вмісту вільних жирних кислот у дегумованій олії [116]. Дійсно, наші результати показали, що кислотне число підвищилося після ферментативного дегуммінгу, але ступінь цього підвищення був дуже різним. Найвищий вміст вільних жирних кислот у соняшниковій олії був після дегуммінгу за допомогою Lecitase® Ultra, в основному показник кислотності збільшився з 0,86 мг КОН/г у сирій олії до 2,7 мг КОН/г після дегуммінгу. Неочікувано дегумування із використанням препарату Quara Low P, який також має активність фосфоліпази A1, призводило до не суттєвого підвищення кислотного числа, кислотне число було приблизно на 50% вищим порівняно з олією після водної гідратації. Дегуммінг препаратом Quara® Boost не вплинуло на вміст вільних жирних кислот в соняшниковій олії, кислотне число було навіть нижчим, ніж у зразку після водного дегуммінгу.

Можна припустити, що таке сильне підвищення кислотності олії при ферментативному дегумуванні Lecitase® Ultra могло бути зумовлене активністю цього препарату до гідролізу триацилгліцеролів. Це може бути причиною великої різниці кислотності між зразками олії, дегумованої двома препаратами фосфоліпази A1 Lecitase® Ultra та Quara® Boost, тоді як вміст фосфоліпідів у цих двох зразках олії був дуже близьким.

3.4 Фізико-хімічні показники гідратованої олії.

При проведенні дегуммінгу в олії відбувається низка фізико-хімічних та біохімічних перетворень, що зумовлює зміну її складу та фізико-хімічних показників, за рахунок чого відбувається покращення її якості, а також збільшення виходу.

Утворення диацилгліцеролів під час дегуммінгу олії ферментним препаратом Quara® Boost було підтверджено зменшенням значення числа омилення та ефірного числа соняшникової олії (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Ефірне число та число омилення соняшникової олії.

Зразок олії	Значення числа омилання, мгКОН/г	Значення числа ефірного, мгКОН/г
Сира олія	220.5±3.4	219,5±3.5
Водний дегуммінг	204.1±2.4	204.0±2.9
Дегуммінг ферментним препаратом Lecitase Ultra	195.8±3.7	193.0±3.8
Дегуммінг ферментним препаратом Quara Boost	191.5±3.2	191.0±3.3
Дегуммінг ферментним препаратом Quara Low P	196.6±4.4	196.0±4.5

Під дією фосфоліпази A1 також спостерігалось зменшення значення числа омилення та ефірного числа олії. В усіх випадках, значення числа омилення зразка після ензимного дегуммінгу соняшникової олії було нижчим, ніж у зразку олії після водного дегуммінгу.

Важливою властивістю рослинних олій є їх стійкість до окиснення [105], що, у свою чергу, залежить від багатьох факторів – складу жирних кислот, вмісту антиоксидантів [104], вихідного вмісту оксидів і пероксидів, а також від зовнішнього впливу.

Одержані нами дані свідчать, що пероксидне число соняшникової олії зменшувалось в результаті дегумування олії. Пероксидне число соняшникової олії після дегуммінгу водою було майже вдвічі нижчим порівняно з сирою олією (рис. 3.6). Вміст пероксидів значно знизився у зразках олії в результаті ферментативного дегуммінгу.

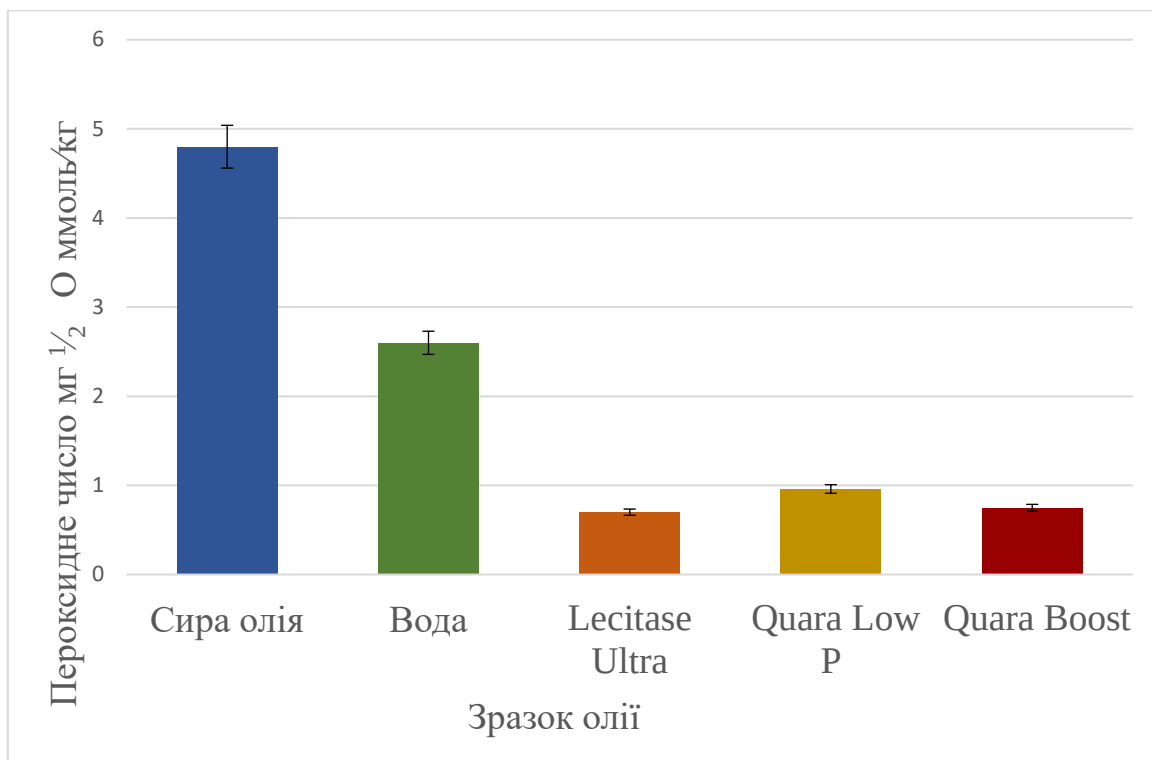


Рисунок 3.6. Вплив ензимного дегуммінгу на пероксидне число соняшникової олії.

Пероксидне число зразків ферментативно дегумованої олії становило <1 ммоль $\frac{1}{2} \text{ O} / \text{кг}$, що відповідає дуже низькому вмісту пероксидів. У той же час Пероксидне число соняшникової олії після водного дегуммінгу було суттєво вищим порівняно зі зразками олії після ензимного дегуммінгу.

Проте повідомлялося про інші дані про вплив ферментативного дегуммінгу на окисну стабільність олії [36, 37, 74]. Автори показали підвищення пероксидного числа соняшникової олії після обробки фосфоліпазою A1 та зниження окисної стабільності ріпакової олії після дегуммінгу фосфоліпазою C і соєвої олії фосфоліпазами A1 і C.

Але відомо, що негідратовані фосфоліпіди містять фосфатидні кислоти та їх солі, а також інші солі та комплекси з іонами металів [117]. Оскільки в результаті водного дегуммінгу видаляються лише гідратовані фосфоліпіди, олія міститиме негідратовані фосфоліпіди та значною мірою іони металів. У свою чергу, іони металів, особливо Cu^{2+} , Fe^{3+} , можуть сприяти окисненню жирних кислот і збільшенню вмісту пероксидів.

Таким чином, зменшення продуктів окиснення в олії після ензимного дегуммінгу, очевидно, пояснюється вилученням негідратованих фосфоліпідів, здатних проявляти прооксидантні властивості. Окиснювальна стійкість залежить також від антиоксидантної здатності олії. Дослідження антиоксидантної здатності зразків соняшникової олії продемонструвало, що всі зразки олії мали близькі антиоксидантні властивості. Антиоксидантна здатність олії, визначена за гасінням радикалів DPPH знаходилась в межах 30-36 % відновлених радикалів DPPH(рис. 3,7).

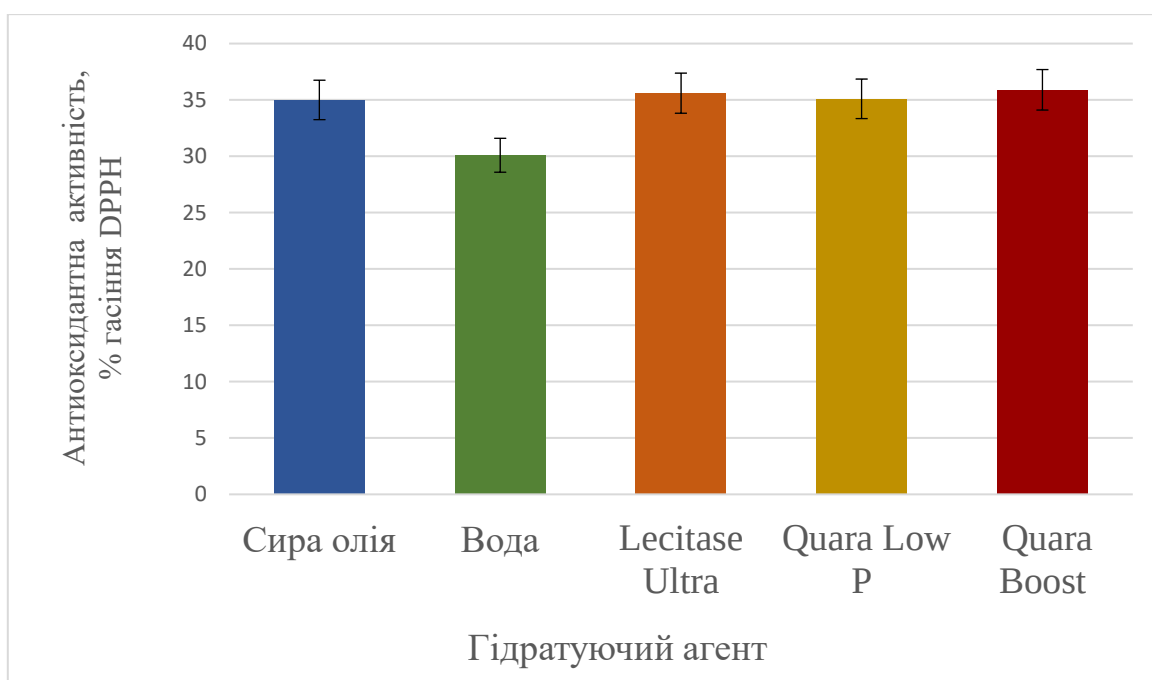


Рисунок 3.7. Вплив ензимного дегуммінгу на антиоксидантну активність соняшникової олії.

Варто відзначити, що зразок олії після ферментативного дегуммінгу Quara® Boost мав дещо вищу здатність зв'язувати радикали, яка становила близько 36 %. І, навпаки, зразок олії після водного дегуммінгу мав найнижчу здатність відновлювати вільні радикали. Можливо, зменшення антиоксидантної здатності в зразку олії після водної гідратації пов'язане із впливом негідратуємих фосфоліпідів на відновлення вільних радикалів.

3.5. Вплив ензимного дегуммінгу на фракційний склад фосфоліпідів соняшникової олії.

Груповий склад фосфоліпідів впливає на ефективність їх вилучення під час дегуммінгу олії, у тому числі і ензимного. В першу чергу на ефективність дегуммінгу впливає початковий вміст гідратуємих та негідратуємих фосфоліпідів. Основним механізмом ензимного дегуммінгу є перетворення негідратуємих фосфатидів у гідратуємі і, таким чином, підвищення ефективності дегуммінгу.

Якісний аналіз групового складу фосфоліпідів соняшникової олії виявив, що основними фракціями фосфоліпідів були фосфатидилінозити, фосфатидилхоліни та фосфатидилсерини (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Груповий склад фосфоліпідів соняшникової олії до та після ферментативної обробки

Фракція фосфоліпідів	Значення R_f (AOCS метод Са 12—55 (1997))	Зразок олії до та після обробки				
		До обробки	Водна гідратація	Lecitase Ultra,	Quara Low P,	Quara Boost,
Лізофосфатидилхоліни	0,06-0,07				+	
Фосфатидилінозити	0,15-0,16	+	+	+	+	+
Фосфатидилхоліни	0,20-0,22	+		+	+	+
Фосфатидилсерини	0,30-0,33	+	+	+	+	+
Фосфатидилетаноламіни	0,38-0,42	+	+			+

Фосфатидилгліцерини	0,54-0,57					
Фосфатидні і поліфосфатидні кислоти	0,82-0,84				+	+
Нейтральні ліпіди	0,94-0,96					

Одержані нами результати якісного аналізу не виявили лізофосфатидилхолінів у досліджуваному зразку олії, незважаючи на те, що за даними інших авторів ця фракція міститься у значній кількості у соняшниковій олії [128] .

Водний дегуммінг олії очікувано призводило до вилучення фракції фосфатидилхолінів із зразку, при цьому фосфатидилсерини та фосфатидилетаноламіни залишалися у олії.

Після обробки ферментними препаратами та вилучення фосфоліпідів з олії у зразках олії, обробленої ферментними препаратами Quara® Low P та Lecitase Ultra, зникала фракція фосфатидилетаноламінів, чого не відбувалося при обробці препаратом Quara Boost. Також у зразку олії, обробленої ферментним препаратом Quara® Low P з'являється фракція лізофосфатидилхоліни, утворення котрих є характерним для при обробці олії ферментними препаратами з активністю фосфоліпази A2, та підтверджує заявлену виробником часткову активність фосфоліпази щодо жирних кислот у положенні s - 2 . Дегуммінг олії за допомогою препарату із активністю фосфоліпази C очікувано призвело до утворення фосфатидних і поліфосфатидних кислот які також з'являлись у зразку олії після дегуммінгу за допомогою ферментного препарату Quara® Low P (активність фосфоліпази A1, та частково A2)

Висновки за розділом 3

1. Ензимний дегуммінг є ефективним методом вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії. Встановлено, що найбільш ефективним ферментним препаратом для вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії є новий препарат Quara® Boost компанії Novozyme, який має активність фосфоліпази С. Використання даного препарату забезпечило найвищий вихід гідратованої олії, найнижчий залишковий вміст фосфору (16 мг/кг) та вміст вільних жирних кислот, низьке значення пероксидного числа та високу антиоксидантну активність.
2. При використанні ферментного препарату Lecitase® Ultra вихід гідратованої олії був на 1 % вищим порівняно із водним дегуммінгом. Залишковий вміст фосфору в олії становив 32 мг/кг, пероксидне число олії було мінімальним. У той же час за використання даного препарату кислотність гідратованої олії зростала втричі порівняно із сирою олією.
3. Новий препарат Quara Low P із активністю фосфоліпази A1 мав високу ефективність вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії, забезпечуючи залишковий вміст фосфору 24 мг/кг, невисоке зростання кислотності гідратованої олії порівняно із препаратом Lecitase® Ultra та високу окиснювальну стабільність олії. Одночасно при використанні даного препарату для дегуммінгу соняшникової олії вихід гідратованої соняшникової олії був лише на 0,5 % вищим порівняно із водною гідратацією.

РОЗДІЛ 4. УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ДЕГУММІНГУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ПІД ВПЛИВОМ НОВИХ ЛІПАЗНИХ ПРЕПАРАТІВ

Серед супутніх сполук триацилгліцеролів найбільш цінними речовинами є фосфоліпіди, вони мають високу біологічну та технологічну цінність і містяться в найбільш значній кількості. Залежно від природи рослинної олії і способу її отримання рослинна олія містить 0,3-5,0% фосфоліпідів. При цьому екстрагована олія містить більше фосфоліпідів, ніж пресова олія.

Рослинні олії містять два типи фосфоліпідів: гідратовані та негідратовані [22, 23, 75, 127, 148]. Відомо, що в соняшниковій олії співвідношення гідратовані та негідратовані є 1:1. Під дією ферментативного гідролізу негідратовані фосфоліпіди трансформуються до гідратованих, що дає можливість отримувати гідратовану олію із мінімальним залишковим вмістом фосфору. Тому розроблення конкретних технологічних параметрів ензимного дегуммінгу соняшникової олії є надзвичайно актуальним завданням.

4.1. Обґрунтування вибору ензимних препаратів та технологічних параметрів дегуммінгу соняшникової олії

Фосфоліпази Фосфоліпази гідролізують складноефірні зв'язки фосфоліпідних компонентів клітинних мембран з утворенням більш простих ліпідних продуктів, таких як вільні жирні кислоти, лізофосфоліпіди, діацилгліцерини, холінфосфати і фосфатидати. Фосфоліпіди, будучи субстратом фосфоліпаз, складаються з гліцерин-3-фосфату, етерифікованого в положеннях sn-1 і sn-2 жирними кислотами, тоді як його фосфорильна група може бути етерифікована головними групами, такими як холін, серин, етаноламін або інозит. Фосфоліпази класифікуються відповідно до положення, яке вони гідролізують на фосфоліпідному зв'язку, на такі типи: A1, A2, B, C і D. Фосфоліпаза A1 (PLA1; EC 3.1.1.32) і фосфоліпаза A2 (PLA2; EC 3.1.1.4) розщеплюють ацилефірні зв'язки в положеннях sn-1 і sn-2 фосфоліпідів,

відповідно, з утворенням вільної жирної кислоти та 2-ацил лізофосфоліпід або 1-ациллізофосфоліпід відповідно, тому вони є ацилгідролазами (ЕС 3.1.1). Існують фосфоліпази, здатні гідролізувати обидві жирні кислоти, етерифіковані в sn-1 або sn-2 положенні фосфоліпиду, і вони називаються фосфоліпазами В (PLB; ЕС 3.1.1.5). Фосфоліпаза С (PLC; ЕС 3.1.4.11) розщеплюється перед гліцерофосфатним зв'язком, вивільняючи діацилгліцерин і головну групу, що містить фосфат, тоді як фосфоліпаза D (PLD; ЕС 3.1.4.4) розщеплюється після кінцевого фосфодіефірного зв'язку, вивільняючи фосфатидинну кислоту, важливий проміжний продукт бере участь у передачі сигналу разом з головною групою, пов'язаною в sn-3 положенні фосфоліпиду (рис. 2). Фосфоліпази С і D є фосфодіестеразами (ЕС 3.1.4.1) .

Lecitase® Ultra є прикладом комерційного успіху химерного ферменту, отриманого генетичним шляхом. Novo Nordisk A/S випустила на комерціалізацію фосфоліпазу A1 з *Fusariumoxysporum* під назвою Lecitase® Novo для дегуммінгу олії. Цей фермент атакував фосфатиди, що містяться в олійній фазі, і зміг повністю гідролізувати їх до лізофосфатидів, які мігрували у водну фазу. Результат був адекватним, але стабільність ферменту була незадовільною для деяких застосувань. Щоб вирішити цю проблему, компанія об'єднала гени ліпази з *Thermomyceslanuginosus* і фосфоліпази A1 з *Fusariumoxysporum*, створивши химерний фермент, який вони назвали Lecitase Ultra. Таким чином вони намагаються поєднати стабільність ліпази *Thermomyceslanuginosus* з активністю фосфоліпази A1. Про фермент вперше було повідомлено в 1998 році , і з тих пір його використання зростає в різних областях, далеких від початкового застосування дегуммінгу олії. Структура ферменту досі не описана, і лише у 2016 році була описана його послідовність та амінокислотні залишки, які беруть участь у каталітичній активності . Як і очікувалося, результати показали, що більша частина послідовності Lecitase Ultra відповідає тому чи іншому батьківському ферменту. Зокрема, послідовність 1–284 відповідає ліпазі з *Thermomyceslanuginosus*, а послідовність 285–339 відповідає фосфоліпазі з *Fusariumoxysporum*. Автори також

ідентифікували класичний триплет «Ser-His-Asp», відповідальний за активність ферменту, який має один активний центр, похідний від фосфоліпази [71].

У 2016 р. Novozymes був представлений новий термостабільний і кислотостійкий препарат Quara®LowP з активністю фосфоліпази A1, вилученої із *Talaromycesleycettanus*, має часткову активність також щодо естерного зв'язку у положенні sn-2.

У 2020 р. на ринку з'явився новий препарат компанії Quara® Boost з активністю фосфоінозитол фосфоліпази C та фосфоліпази C, отриманий ферментацією генетично модифікованого мікроорганізму *Bacilluslicheniformis*. Препарат специфічний до трьох із чотирьох основних груп фосфоліпідів, присутніх у рослинних оліях: фосфатидилхолінів, фосфатидилетаноламінів і фосфатидилінозитолів.

4.2. Дослідження динаміки водного та ензимного дегуммінгу на ефективність вилучення фосфоліпідів соняшникової олії

Для визначення ефективності вилучення фосфору використовували олію соняшникову нерафіновану місцевого виробництва, як гідратуючий агент використовували дистильовану воду в кількості 5 % від маси наважки, а також 0,05 % водні розчини ферментних препаратів у кількості 5 % від маси зразку, тривалість обробки 120 хв, проби для визначення вмісту фосфору та показників якості відбирали кожні 10 хвилин від початку досліджу.

Результати дослідження динаміки водної та ензимної гідратації соняшникової олії наведені на рис. 4.1.-4.4. Порівняння вмісту фосфоровмісних сполук у соняшниковій олії, дегумованій за різних умов, показало, що найменше значення було у зразку, де як гідратуючий використовувалася вода .

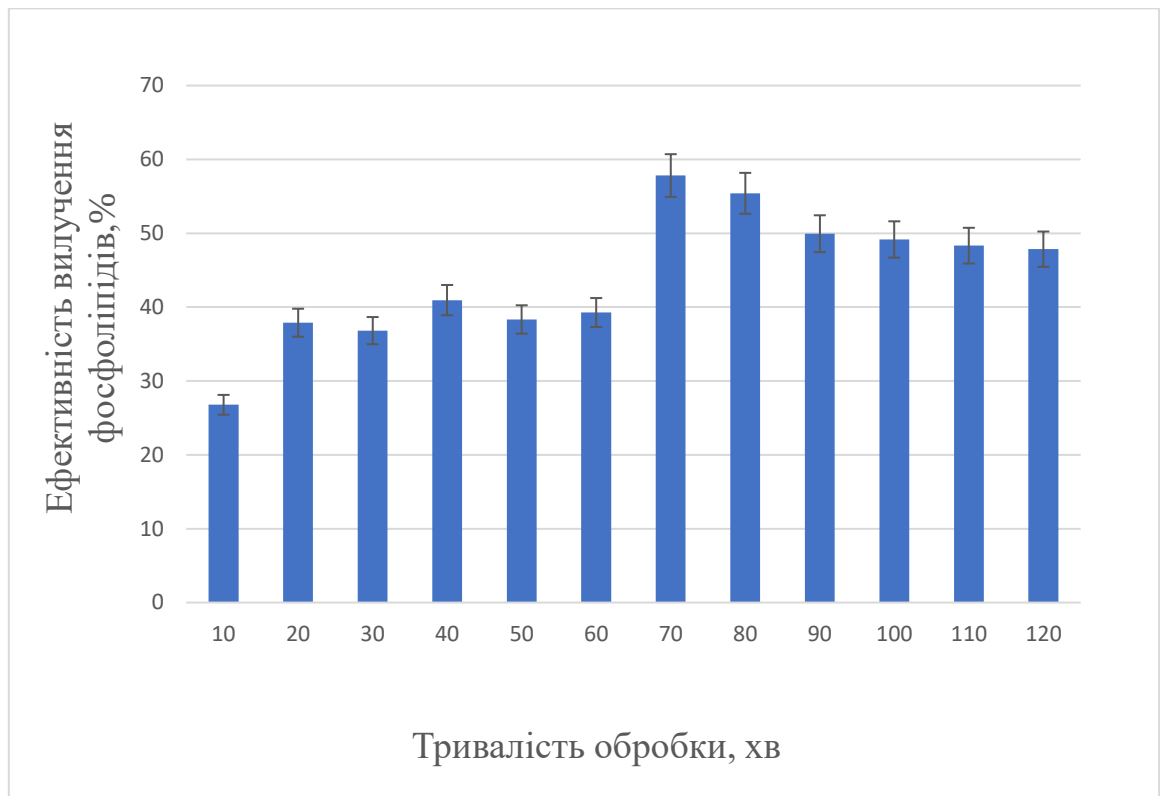


Рисунок 4.1. Вплив водного дегуммінгу на ефективність видалення фосфоліпідів із соняшникової олії.

Водний дегуммінг забезпечує вилучення із олії гідратуємих фосфоліпідів у першу чергу фосфатидилхолінів і лізо форм фосфоліпідів. Ступінь виведення фосфоліпідів результаті водного дегуммінг в усіх зразках олії поступово підвищувалася з продовженням тривалості обробки (рис.4.1). Найбільшу ефективність виведення фосфатидів було зафіксовано при тривалості обробки впродовж 70 хвилин – 57%, із продовженням тривалості обробки ступінь виведення фосфатидів дещо знижувався, імовірно тому що після відбору кожної проби не відбувалося розділення фаз у середині зразку, отже частина фосфатидів із гідратаційного осаду емульгувалася в олії.

Визначення ступеню виведення фосфоровмісних сполук у соняшниковій олії, дегумованій за допомогою ферментних препаратів з активністю фосфоліпази A1 (рис. 4.2.-4.3.), показало вищий ступінь виведення фосфатидів порівняно із водним дегуммінгом.

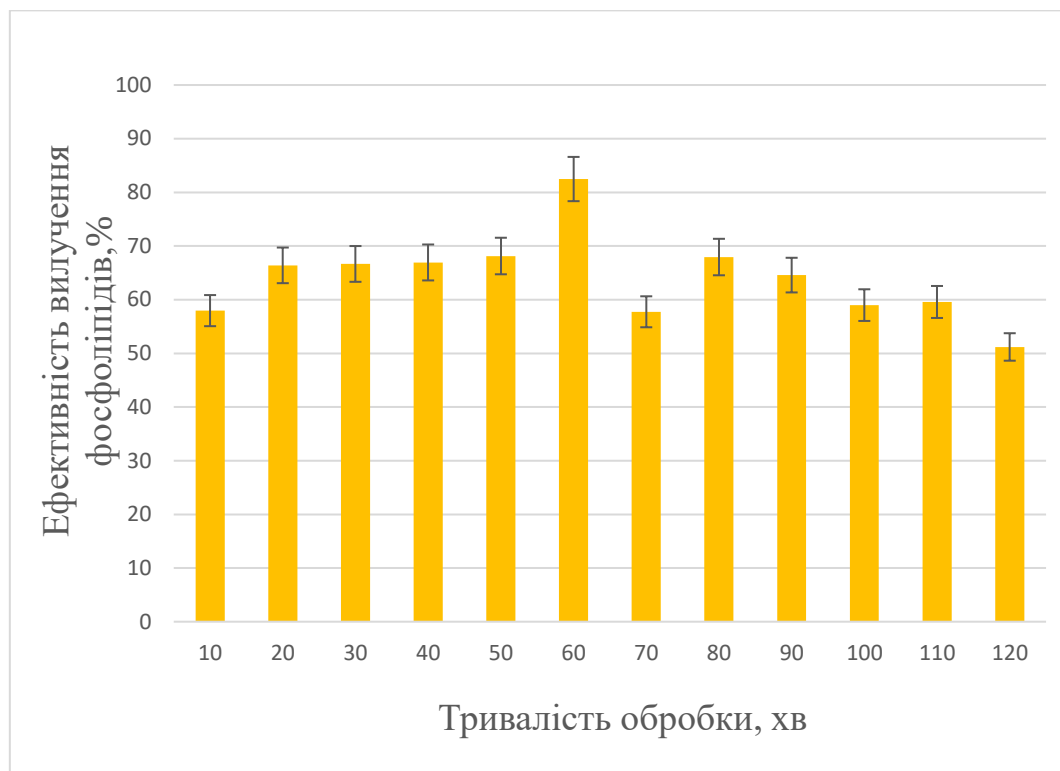


Рисунок 4.2. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Lecitase Ultra на ефективність видалення фосфоліпідів із соняшникової олії.

Ферментативний дегуммінг олії препаратом Lecitase Ultra гідролізує ацильні групи в положенні sn-1 у фосфоліпідах з утворенням sn-1-лізофосфатидів (sn-1-НРА) і вільних жирних кислот. Ступінь виведення фосфоліпідів результаті даного ферментативного дегуммінгу в усіх зразках олії поступово зростає з продовженням тривалості обробки (рис.4.2). Найбільшу ефективність виведення фосфатидів (82%) було зафіксовано при тривалості обробки впродовж 60 хвилин, із продовженням тривалості обробки ступінь виведення фосфатидів дещо знижувався, імовірно тому що після відбору кожної проби не відбувалося розділення фаз у середині зразку, отже частина фосфатидів із гідратаційного осаду емульгувалася в олії. Також причиною поступового зниження ступеню виведення фосфатидів може бути зменшення активності ферментного препарату у процесі тривалої обробки.

Ферментний препарат Quara Low P також є фосфоліпазою A1, але при цьому має заявлену часткову активність також щодо естерного зв'язку у положенні sn-2.

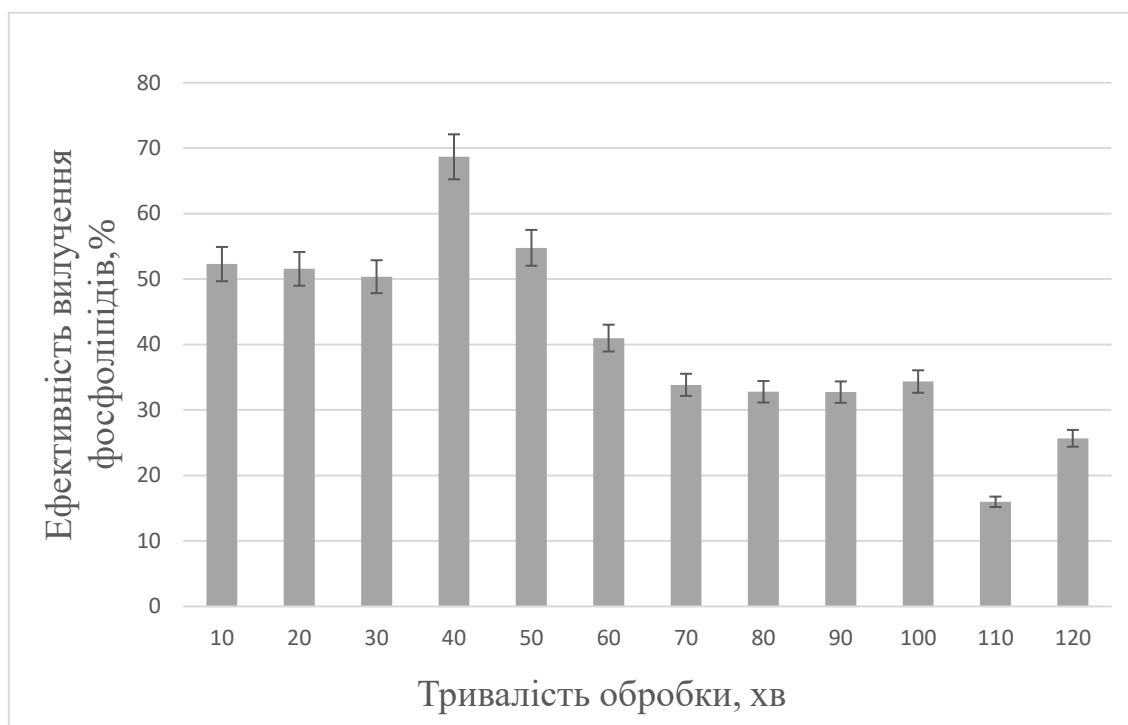


Рисунок 4.3. Вплив ензимного дегуммінгу Quara Low P на ефективність видалення фосфоліпідів із соняшникової олії.

Ступінь виведення фосфоліпідів при ферментативному дегумуванні олії препаратом Quara Low P також поступово зростає в усіх зразках олії з продовженням тривалості обробки (рис.4.3). Найбільшу ефективність виведення фосфатидів даним препаратом (68%) було зафіксовано при тривалості обробки впродовж 40 хвилин, із продовженням тривалості обробки ступінь виведення фосфатидів знижувався. Причиною цього імовірно було зменшення активності ферментного препарату у процесі тривалої обробки, а також значне емульгування водно-олійної емульсії.

Останнім часом зростає популярність використання препаратів з активністю фосфоліпази С для ферментативного дегуммінгу олії. Зокрема, компанія Novozyme нещодавно представила новий препарат з активністю фосфоліпази С Quara® Boost. Нами було досліджено ефективність даного препарату на ступінь вилучення фосфоліпідів соняшникової олії.

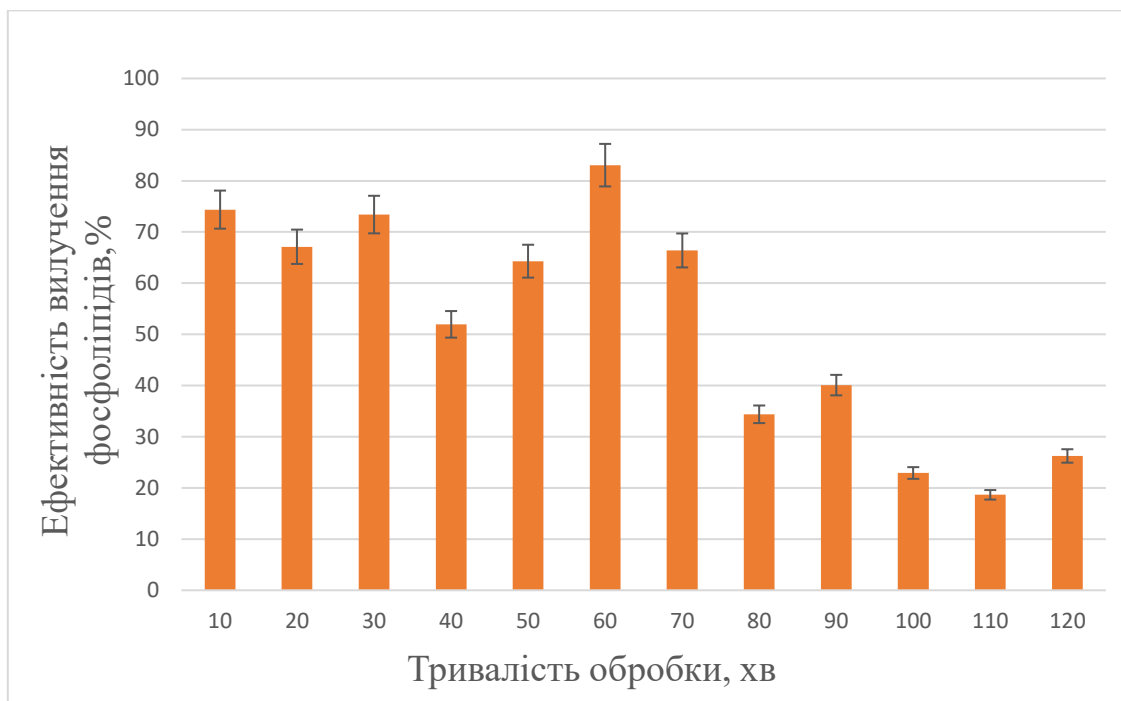


Рисунок 4.4. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Quara Boost на ефективність видалення фосфоліпідів із соняшникової олії.

Механізмом різкого зниження вмісту фосфоліпідів у соняшниковій олії в присутності фосфоліпази С є утворення діацилгліцеролів, які є гідрофобними (залишаються в олії), і гідрофільних фосфатних ефірів, яких багато в камеді. Ступінь виведення фосфоліпідів при такій обробці зростає в усіх зразках олії з продовженням тривалості обробки (рис.4.4). Найвища ефективність виведення фосфатидів даним препаратом (83%) була зафіксована при тривалості обробки 60 хвилин, із продовженням тривалості обробки ступінь виведення фосфатидів знижувався. Причиною цього імовірно було емульгування водно-олійної емульсії діацилгліцеридами утвореними у процесі обробки та зменшення активності ферментного препарату у процесі обробки.

Отримані результати показали, що вміст фосфоліпідів після ензимного дегуммінгу знизився порівняно з водним дегуммінгом. Додавання ферментного препарату Lecitase® Ultra та Quara Low P знизило вміст фосфоліпідів на 23% і 12%, відповідно (рис. 4.2-4.3). Найменший вміст фосфоліпідів був у соняшниковій олії після дегуммінгу фосфоліпазою С (Quara® Boost), який знизився на 25% порівняно із водним дегуммінгом.

Дослідження динаміки дегуммінгу соняшникової олії свідчить, що максимальна ефективність вилучення фосфору за допомогою ферментативного дегуммінгу досягається протягом 40-60 хв. Одночасно під час водного дегуммінгу максимальна ефективність вилучення фосфору спостерігалась після 70 хв.

4.3. Дослідження динаміки фізико-хімічних показників соняшникової олії залежно від тривалості водного та ензимного дегуммінгу

Для оцінки впливу дегуммінгу на соняшкову олії нами було визначено значення якісних показники олії на кожному етапі обробки.

Водний дегуммінг олії, як відомо може видалити кислі фосфатиди з олії, що призводить до зниження кислотного числа олії. За одержанми даними, кислотне число соняшникової олії дещо зменшувалось після водного дегуммінгу (рис. 4.5).



Рисунок 4.5. Вплив водного дегуммінгу на кислотне число соняшникової олії.

Кислотне число соняшникової олії було значно нижчим в результаті дегуммінгу. Значення кислотного числа вихідної олії становило 3,75 мг КОН/г. Кислотне число соняшникової олії після водного дегуммінгу було значно нижчим порівняно із початком обробки - 1,96 мг КОН/г після 10 хв., та 1,2 мг КОН/г після 20 хв. обробки (рис. 4.9), та поступово знижувалося до 0,96 мг КОН/г після 60 хв обробки, після чого відбувалися незначні коливання цього показника.

Ферментні препарати з активністю фосфоліпази А мають високу активність та відщеплюють від фосфатидів залишки вільних кислот. Дегуммінг такими препаратами протягом 100 - 120 хв. призводить до зростання кислотного числа гідратованих олій (рис. 4.6).

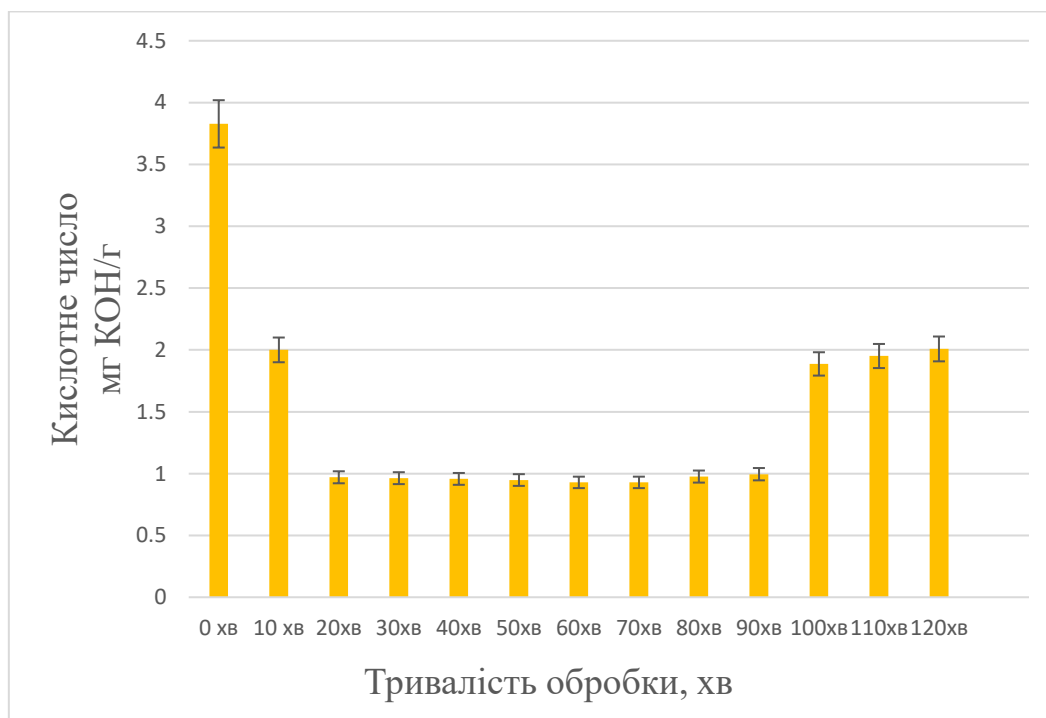


Рисунок 4.6. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Lecitase Ultra на кислотне число соняшникової олії.

У даній серії дослідів ми спостерігаємо зниження вмісту вільних жирних кислот на початку процесу ферментативної обробки. Підвищення вмісту вільних жирних кислот у олії помітне наприкінці процесу обробки - до 2,0 мг КОН/г після 120 хв.

Схожий вплив на кислотність олії мав інший ферментний препарат з активністю фосфоліпази А Quara Low P(рис. 4.7).

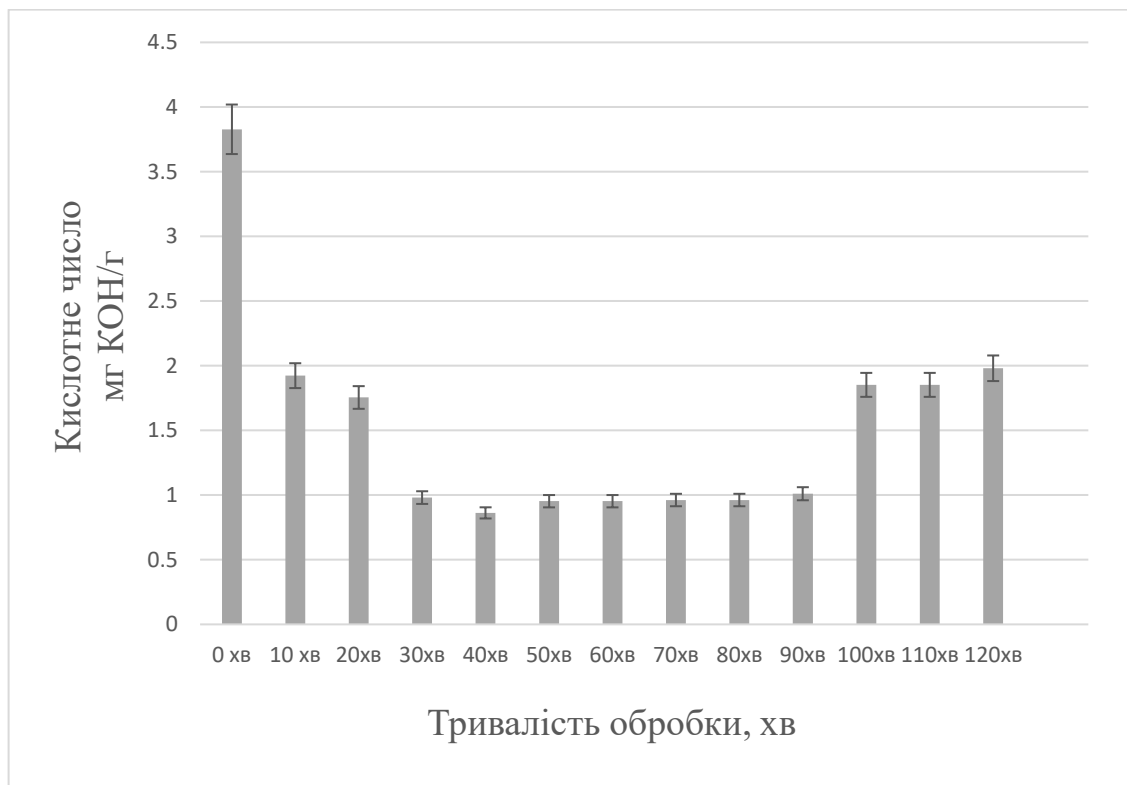


Рисунок 4.7. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Quara Low P на кислотне число соняшникової олії.

Визначення вмісту вільних жирних кислот показує зниження їх вмісту на початку дегуммінгу з 3,75 до 1,9 мг КОН/г після 10 хвилин обробки та до 0,9 мг КОН/г після 30 хвилин обробки. При продовженні дегуммінгу кислотне число зростало і наприкінці обробки становило приблизно 2,0 мг КОН/г.

При цьому дегуммінг за допомогою ферментного препарату фосфоліпази С зменшувало вміст вільних жирних кислот у олії порівняно з фосфоліпазою А (рис. 4.8) - до 0,9 мг КОН/г після 30 хвилин обробки, при продовженні тривалості обробки вміст вільних жирних кислот коливався в межах похибки вимірювань.

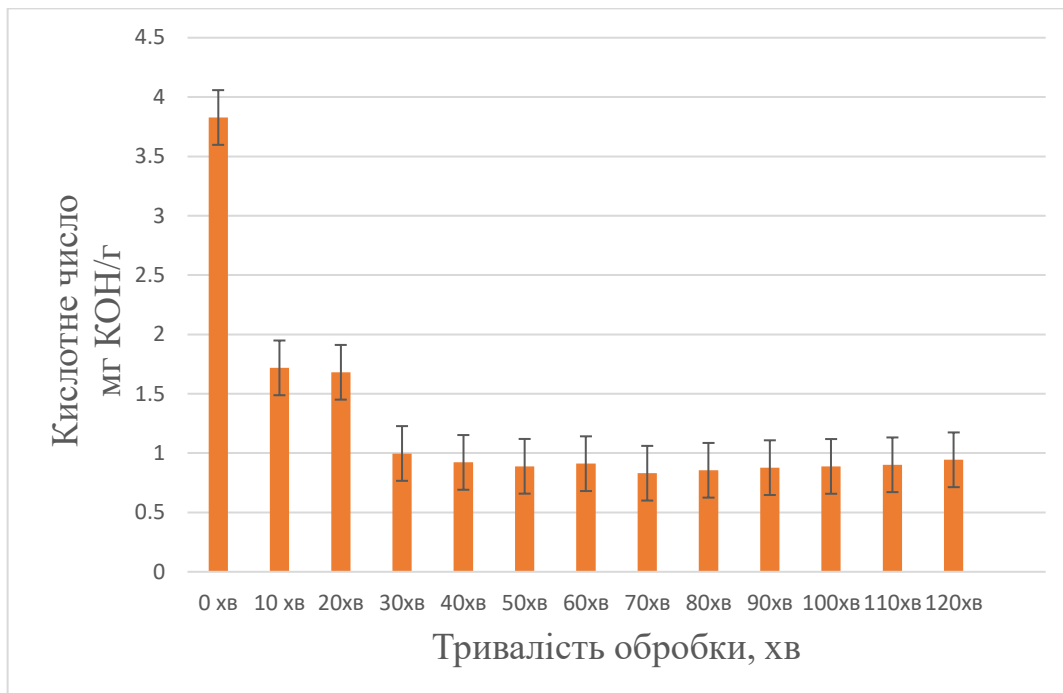


Рисунок 4.8. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Quara Boost на кислотне число соняшникової олії.

Важливою властивістю рослинних олій є їх стійкість до окиснення, яка, в свою чергу, залежить від багатьох факторів - складу жирних кислот, вмісту антиоксидантів, вихідного вмісту оксидів і пероксидів, а також від зовнішнього впливу.

Значення пероксидного числа вихідної олії становило 0,9 ммоль $\frac{1}{2}$ O /кг. Пероксидне число соняшникової олії після водного дегуммінгу було дещо вищим на початку обробки (рис. 4.9) та поступово знижувалося після 70 хв обробки, після чого відбувалися незначні коливання вмісту пероксидних сполук в олії.

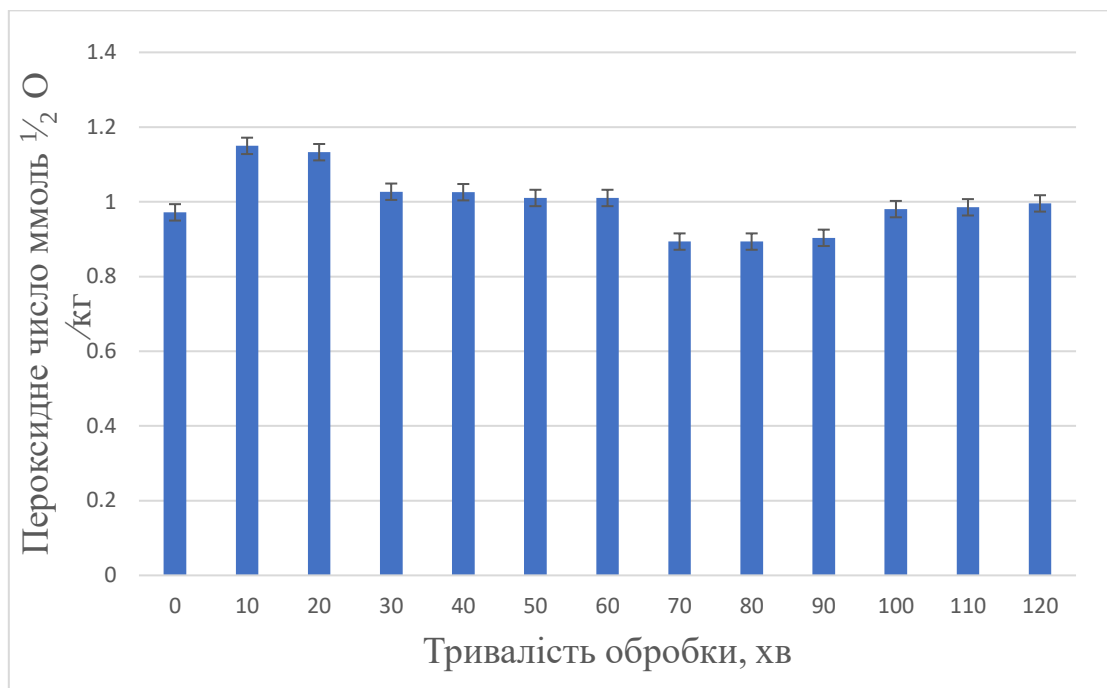


Рисунок 4.9. Вплив водного дегуммінгу на пероксидне число соняшникової олії.

У зразках олії в результаті ензимного дегуммінгу також знизився вміст пероксидів (рис. 4.10). При використанні для обробки ферментного препарату з активністю фосфоліпази А Lecitase Ultra пероксидне число олії знижувалося з 0,9 ммоль $\frac{1}{2} O$ /кг на початку, до 0,7 ммоль $\frac{1}{2} O$ /кг після 30 хв обробки. При підвищенні тривалості процесу дегуммінгу до 120 хв відбувалося зростання пероксидного числа до 0,85 ммоль $\frac{1}{2} O$ /кг. Таке збільшення вмісту пероксидів можна пояснити тим, що у зразку олії відбувалось підвищення вмісту вільних жирних кислот, котрі продукують процеси окислення у олії.

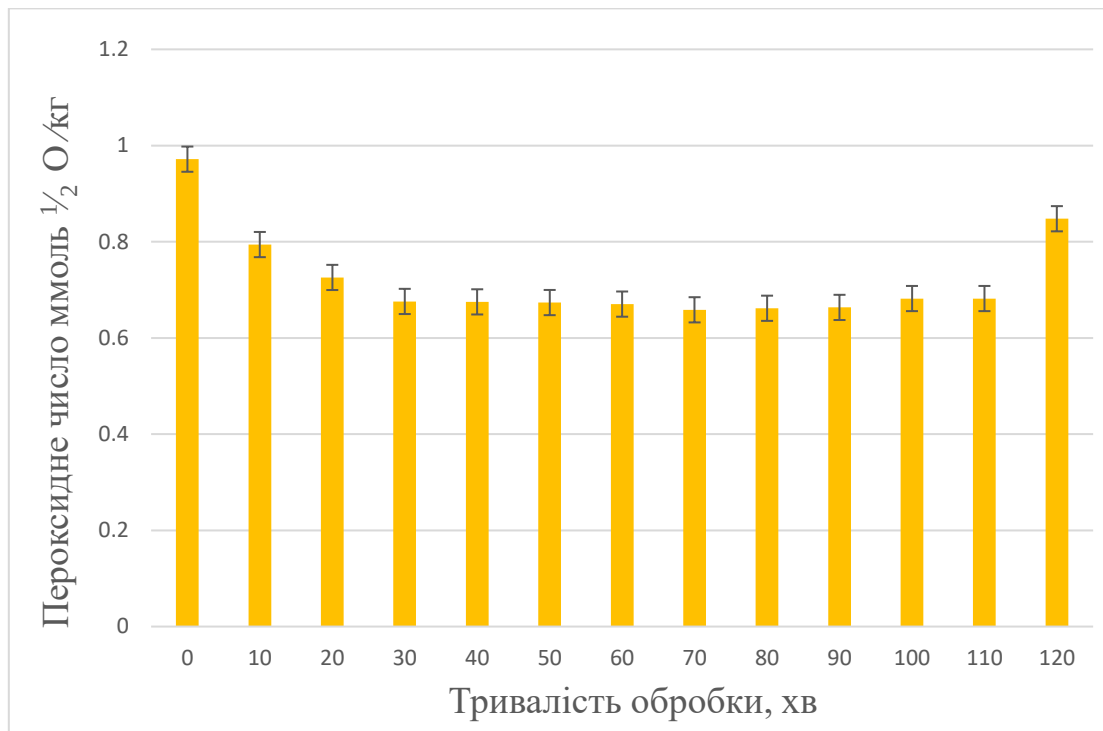


Рисунок 4.10. Вплив ензимного дегумування препаратом Lecitase Ultra на пероксидне число соняшникової олії.

Використання ферментного препарату з активністю фосфоліпази A Quara Low P мало схожий механізм впливу на значення пероксидного числа олії (рис. 4.11).

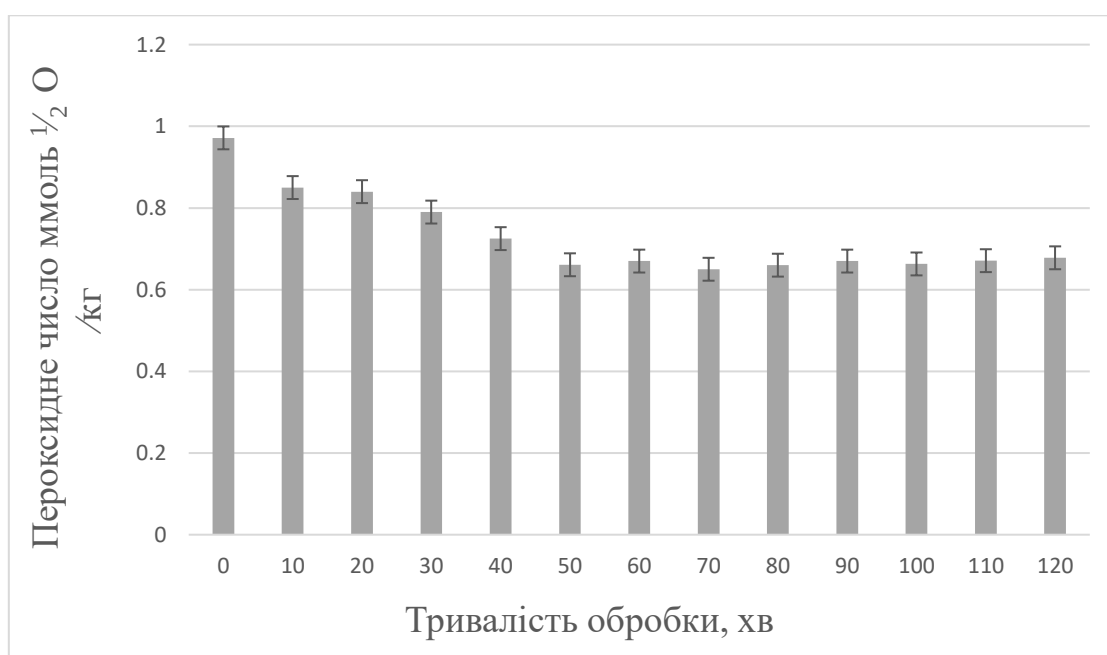


Рисунок 4.11. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Quara Low P на пероксидне число соняшникової олії.

Пероксидне число олії знижувалося з 0,9 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg на початку, до 0,65 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg після 50 хв обробки, та незначно коливалося при продовженні процесу гідратації до 100 хв.

При використанні для обробки ферментного препарату з активністю фосфоліпази С Quara Boost, відбувалося зниження вмісту пероксидних сполук (рис. 4.12).

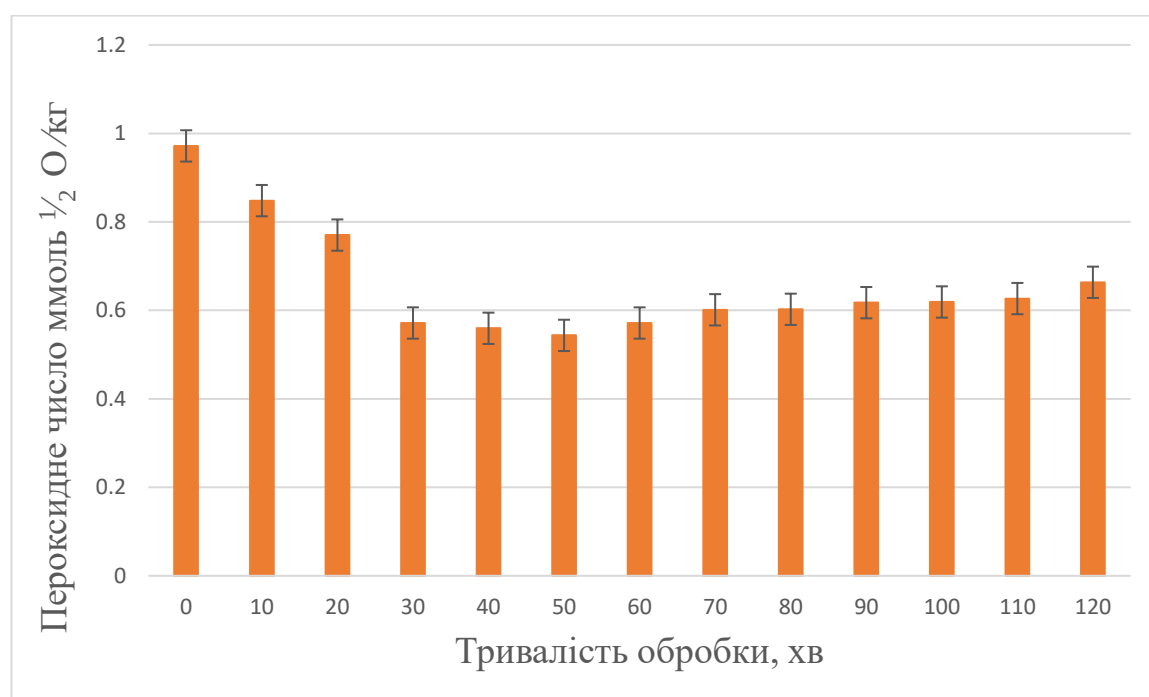


Рисунок 4.12. Вплив ензимного дегуммінгу Quara Boost на пероксидне число соняшникової олії.

На початку процесу дегумування пероксидне число олії становило 0,9 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg, та 0,85 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg після 10 хв обробки. При підвищенні тривалості процесу дегумування до 30 хв відбувалося зниження пероксидного числа до 0,55 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg, в подальшому пероксидне число поступово зростало.

Водночас також були досліджено вплив дегумування на антиоксидантну здатність олії. (рис. 4.13-4.16). Вихідні дані для розрахунку антиоксидантної активності наведено в Додатку А

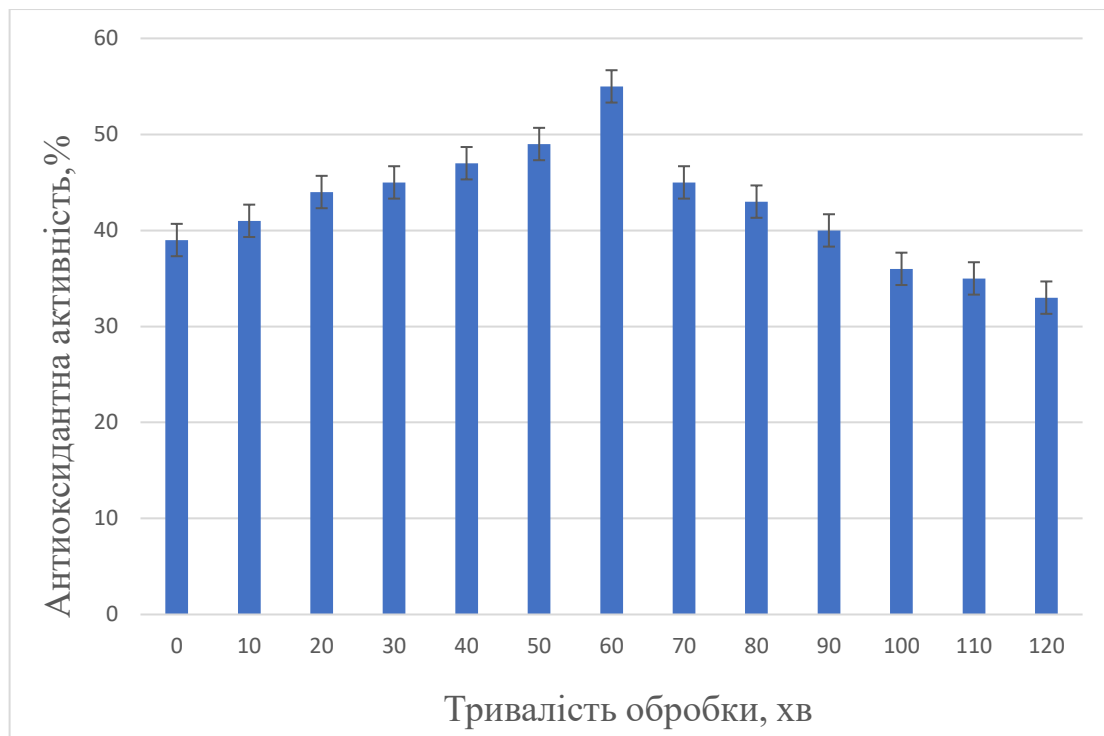


Рисунок 4.13. Вплив водного дегуммінгу на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

При використанні водного дегуммінгу антиоксидантна активність зразків гідратованої олії підвищувалась з початку процесу обробки(рис. 4.13), одночасно із зниженням пероксидного числа та кількістю фосфоровмісних речовин в олії. Максимальна антиоксидантна активність зразків олії 55% була зафіксована при тривалості процесу 60 хв, після чого відбувався поступовий спад, незважаючи на те, що рівень пероксидів не підвищувався, тривала термічна обробка, до якої антиоксиданти є чутливими, сприяла руйнуванню антиоксидантів.

Ферментативне дегуммінгу мало подібний вплив що антиоксидантну активність олії (рис. 4.14-4.16).

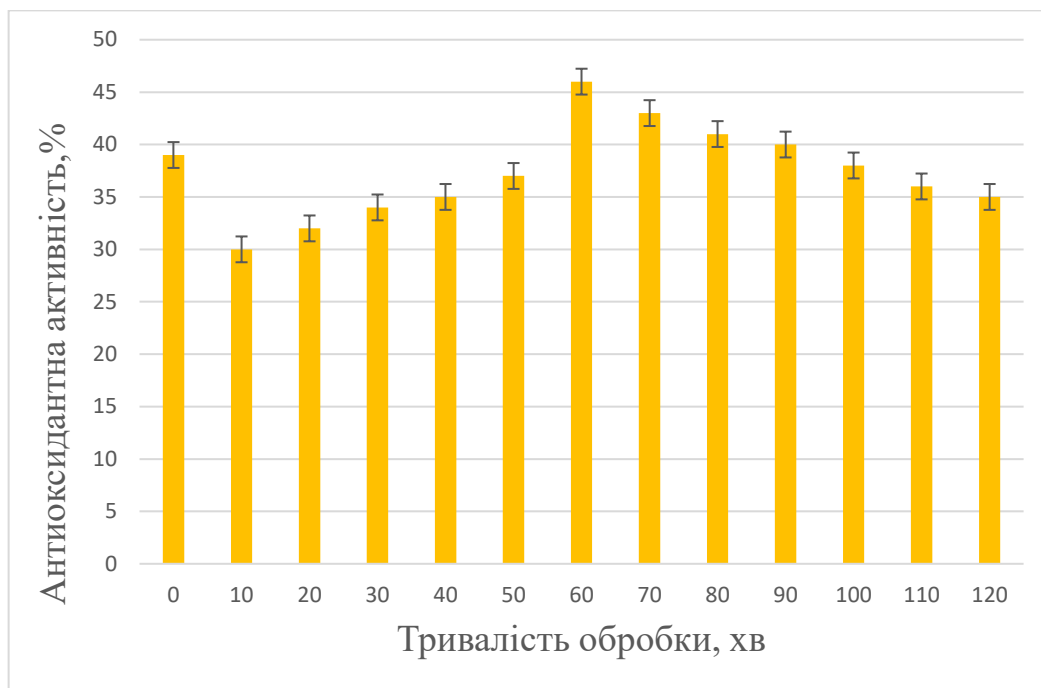


Рисунок 4.14. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Lecitase Ultra на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

При використанні для дегуммінгу ферментного препарату з активністю фосфоліпази А Lecitase Ultra антиоксидантна активність зразків гідратованої олії знижувалась з початку процесу обробки з 39 до 30% (рис. 4.14), та поступово зростала з продовженням тривалості обробки. При цьому максимальна антиоксидантна активність зразків олії 46% котра зафіксована при тривалості процесу 60 хв, була нижчою ніж відповідне значення антиокисної активності при водному дегумуванні.

Використання іншої фосфоліпази А Quara Low P також позитивно впливало на значення антиокисної активності зразків олії, воно було нижчим, ніж при водному дегумуванні і становило 52% гасіння радикалів ДРРН (рис. 4.15).

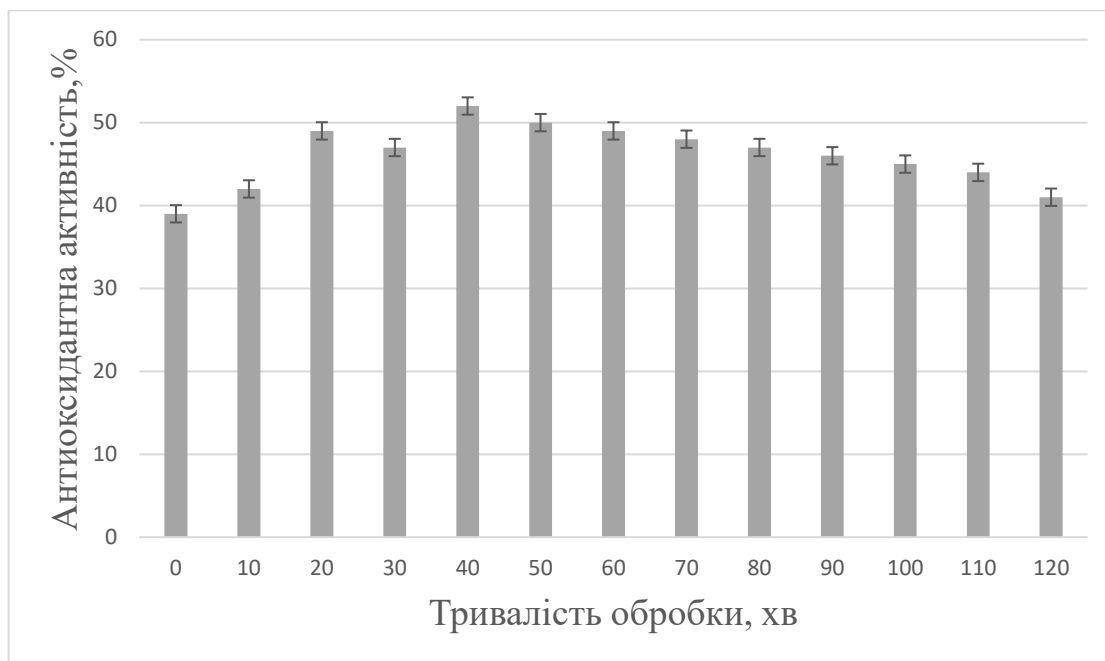


Рисунок 4.15. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Quara Low P на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

Незважаючи на те, що максимальна антиоксидантна активності зразків олії при дегумуванні ферментним препаратом Quara Low P була нижчою на 3% ніж при водному дегумуванні, антиоксидантна активності олії зростала уже після 10 хв обробки, досягаючи максимуму при 40 хв (також зафіксований максимальний ступінь виведення фосфатидів) та поволі наближалась до початкового значення наприкінці обробки.

При використанні водного для дегуммінгу ферментного препарату з активністю фосфоліпази С Quara Boost антиоксидантна активність зразків гідратованої олії підвищувалась з початку процесу обробки одночасно із зниженням пероксидного числа та кількістю фосфоровмісних речовин в олії. Максимальна антиоксидантна активність зразків олії 56% була зафіксована при тривалості процесу 60 хв, після чого відбувався поступовий спад, незважаючи на те що рівень пероксидів значно не підвищувався (рис. 4.16).

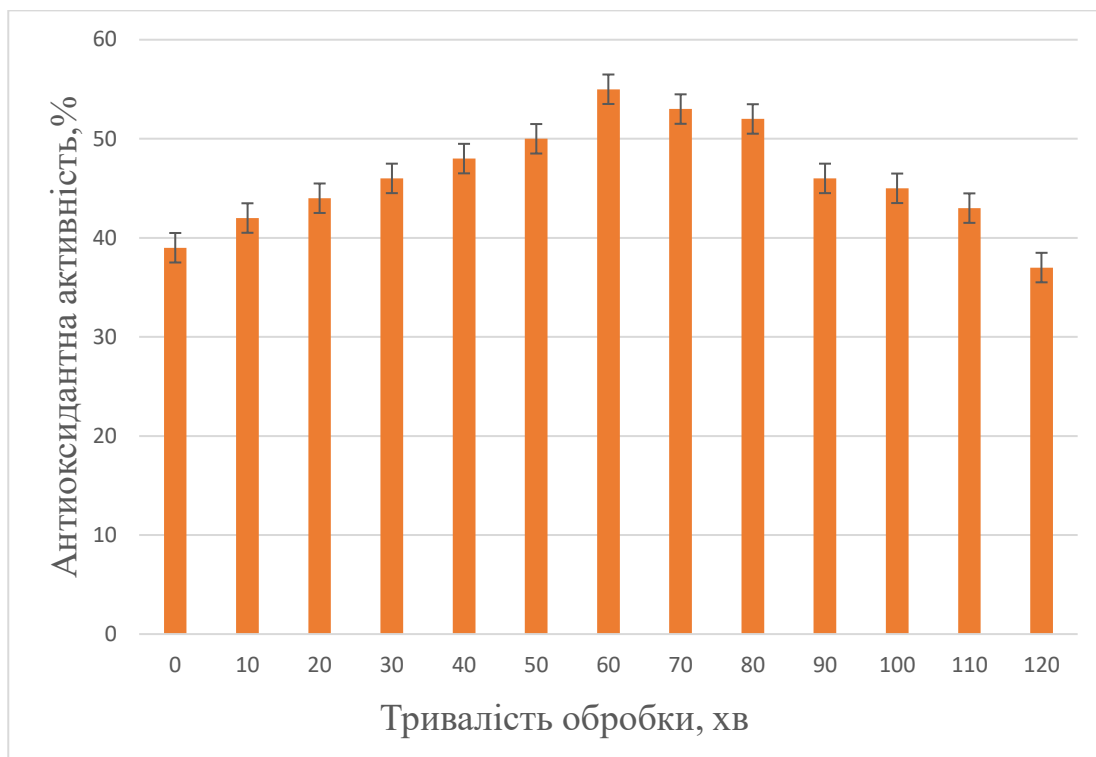


Рисунок 4.16. Вплив ензимного дегуммінгу препаратом Quara Boost на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

За одержаними даними кислотне число соняшникової олії після дегуммінгу водою протягом 60 хвилин знижується з 3,75 мг КОН/г у сирій олії до 0,9 мг КОН/г.

Під час ензимного дегуммінгу Lecitase Ultra та Quara Low P зниження вмісту вільних кислот відбувалося відразу після початку обробки і поступово зростало при подовженні тривалості дегуммінгу понад 100 хв.

Дегумування за допомогою Quara® Boost значно зменшило вміст вільних жирних кислот в соняшниковій олії з незначними коливаннями залежно від тривалості дегуммінгу.

Пероксидне число соняшникової олії було нижчим в результаті ферментативного дегуммінгу. У зразках олії в результаті ферментативного дегумування вміст перекисидів знизився порівняно із водним дегуммінгом та сирою олією.

Дослідження антиоксидантної активності зразків олії після гідратації показали, що швидкість гасіння вільних радикалів DPPH була найвищою у зразку гідратованої олії із ферментним препаратом Quara Boost. Під дією

ферментних препаратів Lecitase Ultra та Quara Low P антиоксидантна активність олії була дещо нижчою. Спостерігалась кореляція між значенням пероксидного числа олії та антиоксидантною активністю - у більшості зразків олії з нижчими значеннями пероксидного числа антиоксидантна активність у реакції із DPPH була вищою.

4.4. Оптимізація параметрів дегумінгу соняшникової олії з використанням ензимного препарату фосфоліпаза С

Ключовою технологічною операцією, яка визначає кількісний вихід соняшникової олії є гідратація . Відомо, що технологічними параметрами, які визначають ефективність вилучення фосфатидів: природа та концентрація ферментного препарату, вміст вологи, температура, тривалість процесу, та рН процесу.

Метою нашого дослідження була оптимізація технологічних параметрів вилучення фосфатидів з олії в присутності фосфоліпазного ферментного препаратом з активністю фосфоліпази С Quara Boost. Для цієї мети гідратацію олії проводили при концентрації ферменту від 0,03 до 0,005% вмістом вологи від 1% до 5%, за температури від 40 °С до 60 °С , тривалістю 60 хвилин.

Ферментний препарат інактивували за температури 80 °С протягом 10 хвилин. Олію від фосфатидного осаду відділяли методом центрифугування. У гідратованих зразках олії ступінь виведення фосфору визначали фотометричним методом.

Для визначення впливу технологічних параметрів на процес ферментативного дегумінгу соняшникової олії ферментним препаратом з активністю фосфоліпази С, впливу взаємодій цих факторів на ефективність вилучення фосфору з олії та виявлення оптимальних параметрів цього процесу експериментальні дослідження були проведені з використанням плану трифакторного експерименту.

Ферментативна гідратація є відносно новою технологією, яка з'явилася за останні 30 років однак із впровадженням цієї технології у виробничий процес

пов'язані певні труднощі [96], хоча за цей час були розроблені ферментні препарати що залишаються активними при високих 50 – 60 °С температурах, активність фосфоліпаз як білкових препаратів безпосередньо пов'язана з наявністю води у олії [176, 179, 183], також актуальним залишається питання зменшення тривалості процесу ферментативної обробки [11, 17, 71, 97].

В зв'язку із цими даними якості основних факторів які впливають на процес було прийнято :

- 1) активність ферментного препарату, % X_1 ;
- 2) кількість води %, X_2 ;
- 3) температура процесу гідратації °С, X_3 .

Технологічні процеси, що використовуються у харчових технологіях характеризуються складністю та невизначеністю умов, а також впливом багатьох чинників. Особливою складністю відрізняються біохімічні процеси, задіяні у харчових технологіях. Такі процеси не можуть бути описані простими математичними залежностями. Математичний опис таких процесів потребує використання рівнянь поліноміальної функції, яке має загальний вигляд:

$$y=f(X_1, X_2, X_3)$$

Значення вхідних параметрів на верхньому і нижньому рівнях наведені у таблиці

Таблиця 4.1. Значення вхідних параметрів оптимізації

Найменування рівнів варіювання	Позначення	X_1 , %	X_2 , %	X_3 , °С
Верхній рівень	+	0,005	5,0	60
Нульовий рівень	0	0,004	3,0	50
Нижній рівень	-	0,003	1,0	40
Інтервал	Δ	0,001	2,0	10

Кількість дослідів при повному факторному експерименті дорівнює: $N=2^n$, де N – кількість дослідів ($N=8$), n – кількість факторів ($n=3$), 2 – кількість рівнів.

У таблиці 4.2. наведено план проведення ПФЕ 2^3

Таблиця 4.2. План повнофакторного експерименту

№ досліду, u	X ₁	X ₂	X ₃
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+

Механізмом зниження вмісту фосфоліпідів у соняшниковій олії в присутності фосфоліпази С, як відомо є утворення діацилгліцеролів, які є гідрофобними (залишаються в олії), і гідрофільних фосфатних ефірів, які вилучаються із гідратаційним осадом, у зв'язку із цим ступінь виведення фосфатидів обрано основним критерієм оптимізації, значення вмісту фосфатидів та ступені їх виведення наведені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3. Вміст фосфоліпідів в олії та ступінь їх виведення

Номер	Зразок	Вміст фосфоліпідів у перерахунку на стеароолеолецитин, %	Ступінь вилучення фосфатидів із олії, %
0	Негідратована олія	0,30±0,03	-
1	Олія (40°C+1%H ₂ O,+0,003 % ферментного препарату)	0,17±0,02	92

2	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,005 % ферментного препарату)	0,018±0,003	94
3	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,005 % ферментного препарату)	0,046±0,004	85
4	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,003 % ферментного препарату)	0,03±0,003	90
5	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,003 % ферментного препарату)	0,019±0,002	94
6	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,005 % ферментного препарату)	0,065±0,003	78
7	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,003 % ферментного препарату)	0,021±0,001	93
8	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,003	0,049±0,002	84

	% ферментного препарату)		
--	-----------------------------	--	--

За результатами поставленого за цим планом експерименту можна розрахувати вісім коефіцієнтів рівняння регресії

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3$$

У таблиці 4.4. представлено матрицю трифакторного експерименту

Таблиця 4.4. Матриця трифакторного експерименту

Номер Спроби	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y _{U1}	Y _{U2}	Y _{U3}	Y _U
1	-1	-1	-1	+	+	+	-	93,2	92,6	90	92
2	-1	-1	+1	+	-	-	+	94,2	93,93	93,96	94
3	-1	+1	-1	-	+	-	+	82	87,6	84,3	85
4	-1	+1	+1	-	-	+	-	87,4	93	89,3	90
5	+1	-1	-1	-	-	+	+	93,15	93,7	93,9	94
6	+1	-1	+1	-	+	-	-	81	77,3	77,6	78
7	+1	+1	-1	+	-	-	-	93	92,6	93,2	93
8	+1	+1	+1	+	+	+	+	83,8	83,5	83,7	84

Наведена матриця повнофакторного експерименту дозволяє визначити оптимальне значення функції (U) для всіх можливих варіацій рівнів змінних (X_i) факторів. Отримані значення параметрів оптимізації для кожного експерименту дозволяють визначити тип функції та розрахувати коефіцієнти рівняння регресії.

Отримані дані були додатково оброблені за допомогою статистичного аналізу для отримання коефіцієнтів рівняння регресії, яке можна було б використовувати для моделювання процесу гідратації.

Згідно формулам (2.13) і (2.14), кожен коефіцієнт регресії визначається сумою результатів дослідів зі знаками вектор-стовпчиків відповідних факторів в плані експеримента

$$b_0 = (92 + 94 + 85 + 90 + 94 + 78 + 93 + 84) / 8 = 88,75;$$

$$b_1 = (-92 - 94 - 85 - 90 + 94 + 78 + 93 + 84) / 8 = -1,5;$$

$$b_2 = (-92 - 94 + 85 + 90 - 94 - 78 + 93 + 84) / 8 = -0,75;$$

$$b_3 = (-92 + 94 - 85 + 90 - 94 + 78 - 93 + 84) / 8 = -2,25;$$

$$b_{12} = (92 + 94 - 85 - 90 - 94 - 78 + 93 + 84) / 8 = 2;$$

$$b_{23} = (92 - 94 - 85 + 90 + 94 - 78 - 93 + 84) / 8 = 1,25;$$

$$b_{13} = (92 - 94 + 85 - 90 - 94 + 78 - 93 + 84) / 8 = -4;$$

$$b_{123} = (-92 + 94 + 85 - 90 + 94 - 78 - 93 + 84) / 8 = 0,5;$$

Результати проведення статистичного аналізу значимості коефіцієнтів рівняння регресії представлені у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5. Статистичний аналіз значимості коефіцієнтів рівняння регресії

№	$y_{u1} - y_u$	$y_{u2} - y_u$	$y_{u3} - y_u$	$(y_{u1} - y_u)^2$	$(y_{u2} - y_u)^2$	$(y_{u3} - y_u)^2$	$\Sigma(y_{ku} - y_u)^2$	$S^2(y_{uk})$
1	0,2	0,6	-2	0,04	0,36	4	3,2	1,6
2	0,1	-0,07	-0,04	0,01	0,0049	0,0016	0,0065	0,003
3	2,6	3	-0,3	6,76	9	0,09	21,15	10,6
4	2,6	3,1	-0,6	6,76	9,61	0,36	21,83	10,92
5	0,2	0,1	0,3	0,04	0,01	0,09	0,74	0,37
6	1	0,7	0,4	1	0,49	0,16	3,75	1,9
7	0,7	-0,4	0,2	0,49	0,16	0,04	1,19	0,6
8	-0,1	-0,1	0,1	0,01	0,01	0,01	0,06	0,03

Однорідність дисперсії перевіряли за допомогою критерію Кохрена:

$$G_p = S^2(y_{ku})_{\max} / \Sigma S^2(y_{ku}) = 10,92 / 25,96 = 0,42;$$

$$G_t=0,5157 (\alpha=0,05; N=8; f=n-1=3-1=2)$$

$G_p < G_t$, отже дисперсія є однорідною, а значення відтворюваними

З результатів таблиці 3.6 випливає:

1) Сума порядкових дисперсій відтворюваності одиничного результату

$$\Sigma S^2 (y_{ku}) = 25,96$$

2) Середня для всього експерименту дисперсія відтворюваності одиничного результату

$$S^2 (y_k) = 25,96/8 = 3,245$$

3) Середня для всього експерименту дисперсія відтворюваності середнього значення виходу процесу

$$S^2 (y) = 3,245/3 = 1,1$$

4) Дисперсія коефіцієнтів рівняння регресії

$$S^2 (b_i) = 1,1/8 = 0,135,$$

звідки знаходимо похибку коефіцієнтів регресії

$$S(b_i) = \sqrt{0,135} = 0,367$$

Визначаємо число ступенів свободи:

$$f = (n-1)N; f = (3-1)*8 = 16, \text{ при } f=16 \alpha=0,95, t=2,12$$

$$|b_i| > t_{0,95} \quad 16S(b_i) = 0,367*2,12 = 0,78$$

Виявилися не значимими наступні коефіцієнти:

$$b_2 = -0,75; b_{123} = 0,5;$$

Рівняння регресії має тепер вигляд:

$$y = 88,75 - 1,5x_1 - 2,25x_2 + 2x_1x_2 + 1,25x_2x_3 - 4x_1x_3$$

Розраховано вихід $\hat{y}_i$ для кожного варіанта досліду за рівнянням регресії, із якого виключені не значимі члени

$$\hat{y}_1 = 88,75 - 1,5(-) - 2,25(-) + 2(+) + 1,25(+) - 4(+) = 91,75$$

$$\hat{y}_2 = 88,75 - 1,5(-) - 2,25(+) + 2(+) + 1,25(-) - 4(-) = 92,25;$$

$$\hat{y}_3 = 88,75 - 1,5(-) - 2,25(-) + 2(-) + 1,25(-) - 4(+) = 85,05$$

$$\hat{y}_4 = 88,75 - 1,5(-) - 2,25(+) + 2(-) + 1,25(+) - 4(-) = 91,25$$

$$\hat{y}_5 = 88,75 - 1,5(+) - 2,25(-) + 2(-) + 1,25(+) - 4(-) = 92,75$$

$$\hat{y}_6 = 88,75 - 1,5(+) - 2,25(+) + 2(-) + 1,25(-) - 4(+) = 77,75$$

$$\hat{y}_7 = 88,75 - 1,5(+) - 2,25(-) + 2(+) + 1,25(-) - 4(-) = 94,25$$

$$\hat{y}_8 = 88.75 - 1.5 (+) - 2.25 (+) + 2 (+) + 1.25 (+) - 4 (+) = 84.25$$

Проводимо визначення адекватності коефіцієнтів рівняння регресії та розраховуємо дисперсію адекватності. Результати перевірки адекватності коефіцієнтів рівняння регресії представлені у таблиці 3.8.

Таблиця 4.6. Аналіз адекватності коефіцієнтів рівняння регресії

U	Y_u	$\hat{Y}_u$	$ \hat{y}_u - y_u $	$(\hat{y}_u - y_u)^2$
1	92	91,75	0,25	0,0625
2	94	92,25	1,75	3,0625
3	85	85,25	0,25	0,0625
4	90	91,25	1,25	1,5625
5	94	92,75	1,25	1,5625
6	78	77,75	0,25	0,0625
7	93	94,25	1,25	1,5625
8	84	84,25	0,25	0,0625

Розраховуємо дисперсію адекватності :

$$S^2_{ад} = \sum (\hat{y} - y_u)^2 / (N - N')$$

$$S^2_{ад} = (0,0625 + 3,0625 + 0,0625 + 1,5625 + 1,5625 + 0,0625 + 1,5625 + 0,0625) / (8 - 4) = 2,0$$

В нашому випадку порівняння дисперсій показує, що $S^2_{ад} = 2,0 > S^2(y) = 3,245$, – це ознака адекватності отриманого рівняння регресії (не має необхідності перевірки адекватності за критерієм Фішера). досліджуваному процесу ензимного дегуммінгу

Розраховуємо значення критерію Фішера :

$$F_T = S^2_{ад} / S^2$$

$$F_T = 2,125 / 0,42 = 5,059$$

за таблицями для ступеню свободи $f_1 = N - l = 8 - 4$ та $f_2 = N(m - 1) = 4(8 - 1) = 28$ та для рівня значущості $\alpha = 1\%$ Вибираємо табличне значення критерію Фішера $F_T = 5,11$

Перевіряємо умову адекватності

$$F_T = 5,059 < F_T = 5,82$$

Робимо висновок, що отримане рівняння є адекватним досліджуваному процесу, що доводиться порівнянням дисперсій.

У середовищі Mathcad було побудовано графічні зображення функції ступеня виведення фосфатидів від двох параметрів ферментативної гідратації олії, а також знайдено локальний оптимум кожної функції. При цьому третій параметр функції був фіксованим (рис. 4.17- 4.19).

На рис. 4.17 представлена поверхня відгуку функції ефективності виведення фосфатидів залежно від концентрації ферментного препарату та маси внесеної води при фіксованій температурі 50 °С. Теоретичний ступінь виведення суттєво не відрізнявся від максимального експериментально одержаного ступеню виведення фосфатидів з олії (89%) при концентрації ферментного препарату $X_1 = 0,0052\%$, та кількості води $X_2 = 5,5\%$, що свідчить що дана область параметрів (0,003-0,005% ферментного препарату та 1-5% води) є раціональною для гідратації соняшникової олії ферментним препаратом фосфоліпаза С

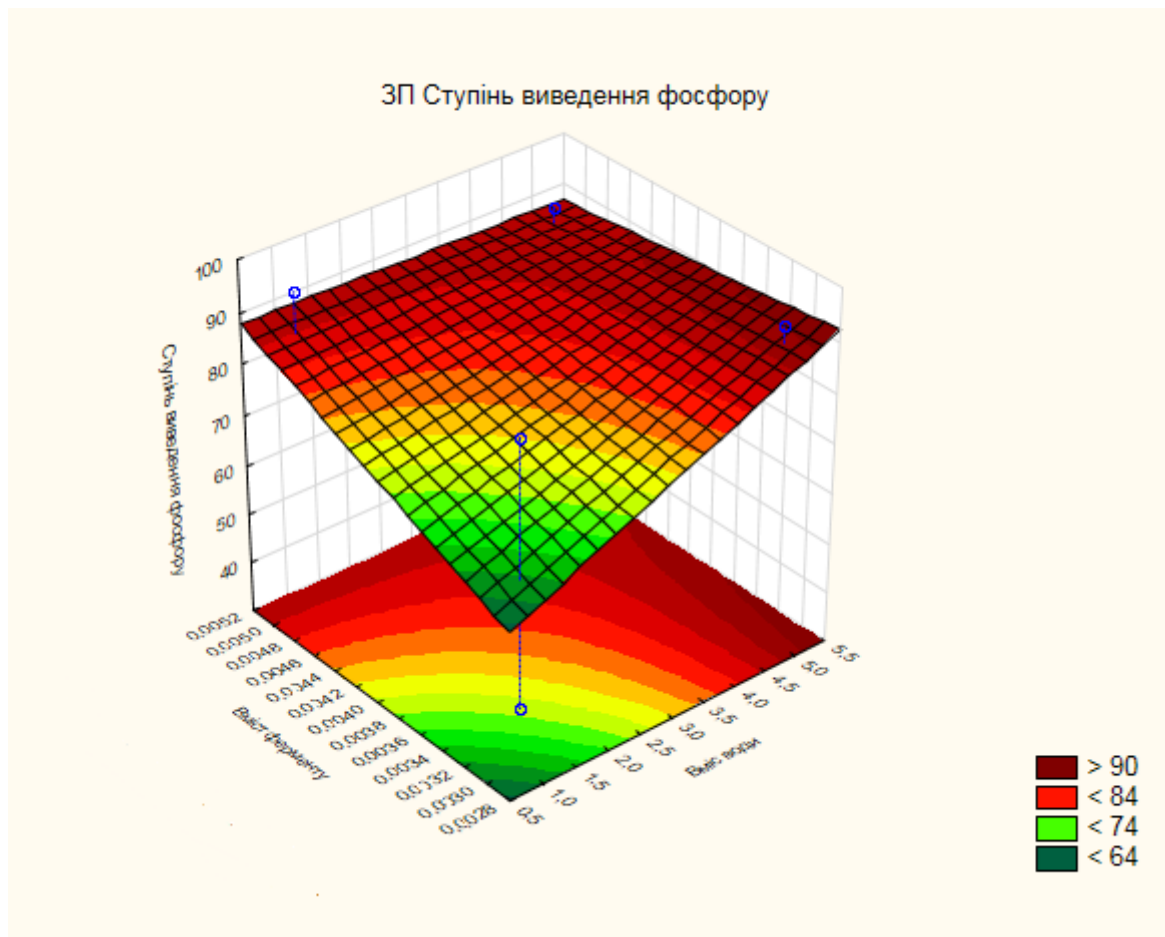


Рисунок 4.17. Графічне зображення поверхні відгуку функції виведення фосфатидів від вмісту ферменту та вмісту води при ферментативній гідратації соняшникової олії за температури 50 °С.

Графічне зображення залежності ступеню виведення фосфатидів залежно від температури та маси внесеної води при фіксованій концентрації ферментного препарату 0,04 % представлена на рис. 4.18. Згідно одержаної моделі максимальний ступінь виведення фосфатидів у досліджуваному діапазоні параметрів повинен бути при концентрації води вище 5 % та температурі приблизно 40 °С

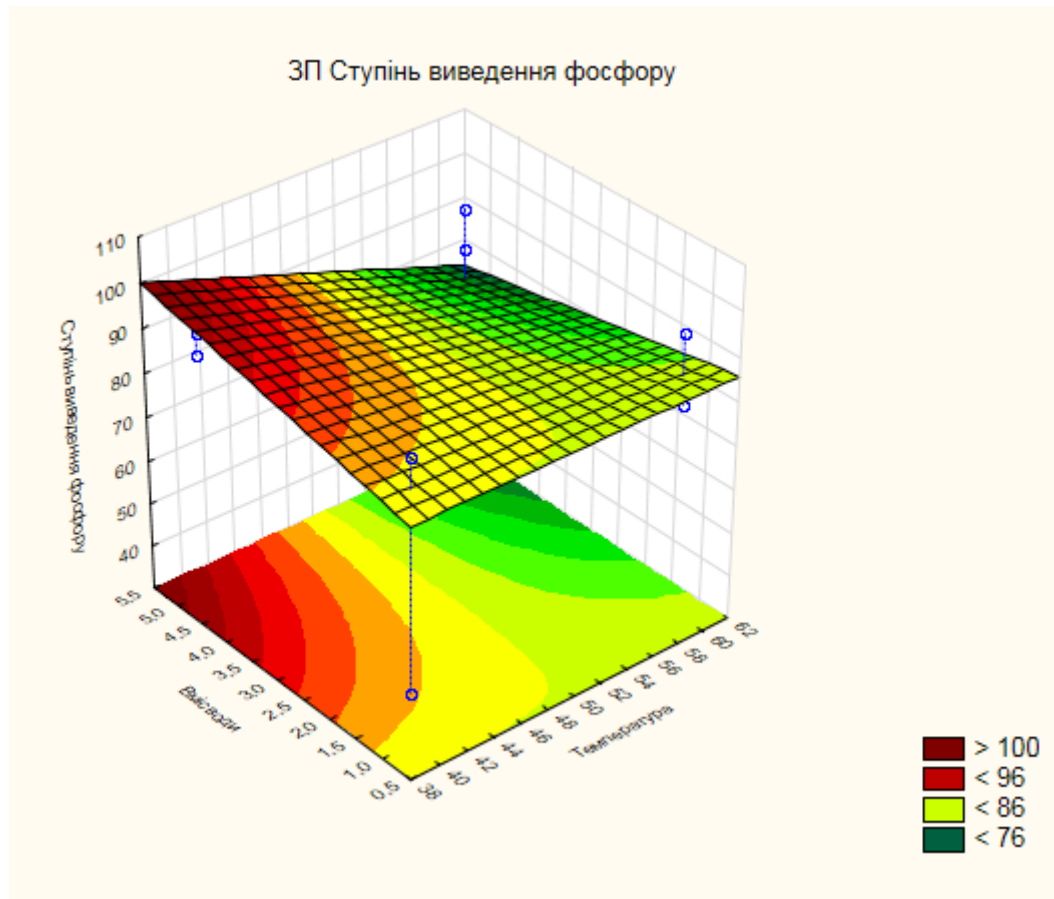


Рисунок. 4.18 Графічне зображення поверхні відгуку функції виведення фосфатидів від вмісту води та температури при ферментативній гідратації соняшникової олії, концентрація ферментного препарату 0,004%

На рис. 4.19 наведено поверхню відгуку функції ефективності виведення фосфатидів залежно від концентрації ферментного препарату та температури при фіксованій масі внесеної води 3 %.

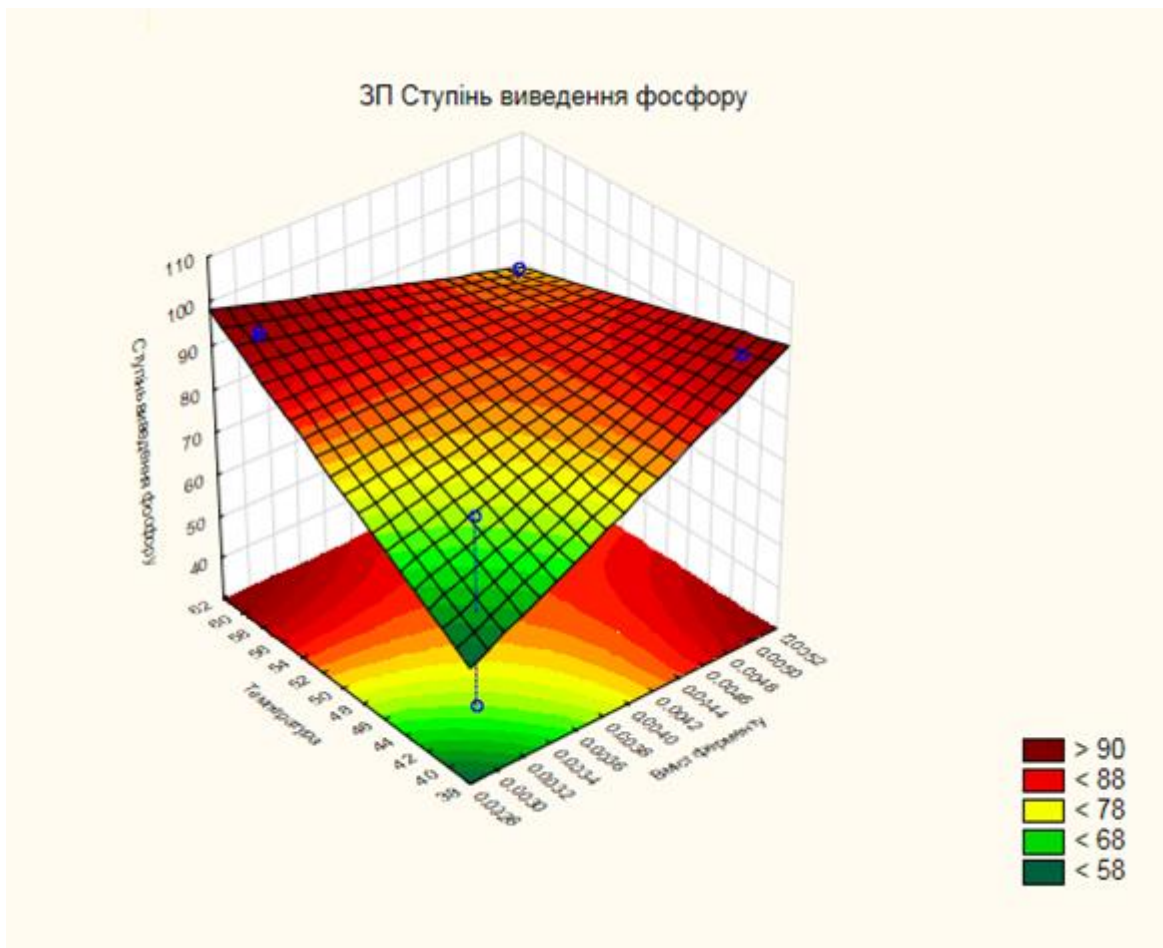


Рисунок. 4.19 Графічне зображення поверхні відгуку функції виведення фосфатидів від вмісту ферментного препарату та температури при ферментативній гідратації соняшникової олії при фіксованій кількості внесеної води (3 %).

Одержана поверхня відгуку свідчить, що ступінь виведення фосфатидів при фіксованій кількості внесеної води має дві області максимальних значень, а саме мінімальна концентрація ферментного препарату в дослідженому діапазоні (0,03 %) та максимальне значення температури (60 °C). Друга область максимальних значень функції - в області максимальної концентрації ферментного препарату та мінімальної температури в дослідженому діапазоні. Таким чином, очевидно, що при низьких концентраціях ферментного препарату гідратація фосфоліпідів активується за рахунок підвищення температури. І навпаки, при вищих концентраціях ферментного препарату гідроліз фосфоліпідів найбільш активно протікає при температурі 40 °C.

Також дослідження передбачало визначення фізико-хімічних показників якості зразків гідратованої соняшникової олії відповідно зміни факторів експерименту, та контрольного зразку олії.

Під час дегуммінгу олії ферментним препаратом Quara® Boost було підтверджено механізм дії ферменту та утворення диацилгліцеролів зменшенням значення числа омилення та ефірного числа соняшникової олії (табл. 4.7.).

Таблиця 4.7. Значення ефірного числа та числа омилення соняшникової олії.

Номер	Зразок	Число омилення мгКОН/г	Ефірне число, мгКОН/г
0	Негідратована олія	240±3,3	239±3,5
1	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	190±2,4	189±2,5
2	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	170±2,5	169±2,6
3	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	220±3,1	219±1,3
4	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	194±2,3	193±2,5
5	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	225±2,2	224±3,4
6	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	218±3,5	217±3,6
7	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	206±3,2	205±3,3
8	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	193±2,6	191,8±2,7

Залежно від умов проведення процесу спостерігалась помітна розбіжність між значеннями числа омилення та ефірного числа зразків олії після дегуммінгу, але при цьому усі значення залишаються нижчими за відповідні значення негідратованого зразку олії

Вміст вільних жирних кислот в олії після дегуммінгу змінювався залежно від умов проведення процесу (табл. 4.8.)

Таблиця 4.8. Зміна кислотного число соняшnikової олії.

Номер	Зразок	Кислотне число мг КОН/г
0	Негідратована олія	1,17±0,05
1	Негідратована олія	1,3±0,02
2	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	0,93±0,02
3	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	1,2±0,03
4	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	1,3±0,03
5	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	1,2±0,01
6	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	1,1±0,02
7	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	1,12±0,01
8	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	1,17±0,01

Вплив дегумування на вміст вільних жирних кислот в соняшниківій олії був незначним, у двох зразках кислотне число олії незначно підвищувалося порівняно із необробленим зразком, у решти зразків значення кислотного числа було нижчим, ніж у не гідратованому зразку соняшникової олії.

Стійкість до окиснення також є важливою характеристикою гідратованих олій, одержані нами дані свідчать, що перекисидне число соняшnikової олії зменшувалось в результаті дегуммінгу олії ферментним препаратом фосфоліпазою С. (табл. 4.9).

Таблиця 4.9. Пероксидне число соняшnikової олії.

Номер	Зразок	Пероксидне число мг $\frac{1}{2}$ О ммоль/кг
0	Негідратована олія	2,91±0,3
1	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	1,9±0,1
2	Олія (40°C+1%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	2,5±0,2
3	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	1,9±0,1
4	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	2,6±0,2
5	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	2,5±0,2
6	Олія (60°C+5%Н ₂ О,+0,005% ферментного препарату)	1,7±0,1
7	Олія (60°C+1%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	1,9±0,1
8	Олія (40°C+5%Н ₂ О,+0,003% ферментного препарату)	2,1±0,1

В залежності від умов проведення процесу гідратації відбувалося зниження вмісту пероксидних сполук в олії, розбіжність між зразками не була великою, у кожному із них нижчою ніж у необробленому зразку олії

Висновки за розділом 4

- 4.1. Встановлено, що для вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії раціональною тривалістю обробки ферментним препаратом Quara® Boost є 60 хвилин. За такої тривалості обробки даним препаратом забезпечується низький вміст вільних жирних кислот, низьке значення пероксидного числа та висока антиоксидантна активність. Ступінь вилучення фосфатидів при цьому становив 84 %.
- 4.2. При дегумуванні соняшникової олії препаратом Lecitase® Ultra оптимальна тривалість обробки складала 60 хв, кислотне число олії поступово зростало після 60 хвилинної обробки порівняно із сирою олією.
- 4.3. Оптимальна тривалість обробки соняшникової олії була найнижчою під час дегуммінгу препаратом Quara Low P із активністю фосфоліпази A1 - 40 хв. Кислотне число олії поступово зростало порівняно із сирою олією. Антиоксидантна активність олії була вищою порівняно із використанням препарату Lecitase® Ultra
- 4.4. Одержано регресійну залежність ступеню вилучення фосфоліпідів в результаті ензимного дегуммінгу за допомогою ферментного препарату Quara® Boost від досліджених параметрів - концентрації ферментного препарату, кількості внесеної води та температури. Одержане рівняння регресії свідчить, що найбільший позитивний вплив на ступінь вилучення фосфоліпідів має взаємодія параметрів концентрація ферментного препарату та кількість води і температура. За допомогою поверхні відгуку залежності ступеню вилучення фосфоліпідів в ензимного дегуммінгу від двох досліджених факторів (при фіксованому третьому параметрі) встановлено раціональні умови ферментативного дегуммінгу соняшникової олії в досліджуваному діапазоні значень параметрів, а саме - 0,005 % ферментного препарату, 5 % води та температура 40 °C.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ЕЗИМНОГО ДЕГУММІНГУ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ З ВИКОРИСТАННЯМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ ОБРОБКИ

Сучасні технології харчових виробництв спрямовані на застосування високоефективних методів обробки сировини та матеріалів. Мета – підвищення якості готового продукту, зменшення тривалості проходження різних технологічних процесів та операцій, що сприяє зниженню собівартості продукції. До названих методів належить ультразвукова обробка. На даний час доведено її ефективність, виявлено перспективні напрямки застосування в багатьох галузях харчової промисловості.

До ультразвуку відносять пружні хвилі, частоти яких лежать в інтервалі від $2 \cdot 10^4$ до 10^9 Гц. За фізичною природою ультразвукові хвилі, такі ж як і звукові хвилі будь-яких довжин. Проте відмінність полягає в існуванні інтервалів довжин хвиль, де має місце дисперсія звуку та значне поглинання ультразвуку. Поширення ультразвуку великої інтенсивності супроводжується нелінійними ефектами. Поширення ультразвуку у газах та рідинах супроводжується рухом середовища в напрямку поширення хвиль (акустична течія), швидкість якої залежить від в'язкості середовища, інтенсивності ультразвуку та його частоти. До нелінійних ефектів належить акустична кавітація, яка виникає при поширенні інтенсивних ультразвукових хвиль в рідині і проявляється в появі бульбашок. При їх руйнуванні створюються потужні короточасні імпульси, які можуть суттєво впливати на фізико-хімічні властивості середовища [2, 103].

Основними джерелами ультразвуку є електромеханічні джерела, які перетворюють електричні коливання в механічні.

Ультразвук широко застосовується у різних галузях науки і техніки. Зокрема, це:

- інтенсифікація процесів екстрагування біологічно активних, дубильних та інших компонентів рослинної сировини;
- ультразвукове експрес емульгування при виробництві соусів, пудингів, кремів;

- освітлення соків з використанням бентоніту;
- вилучення стійких забруднень на тарі багаторазового використання, які не відмиваються на стандартних пляшко мийних машинах;
- обробка бурякової стружки та вилучення пектину;
- обробка хлібного квасу з метою підвищення його біологічної стійкості;
- активація та адаптація хлібопекарських дріжджів на хліб заводах, підвищення їх бродильної активності на спиртових заводах тощо.

Під час поширення ультразвукової хвилі навіть невеликої інтенсивності (кілька ватт на квадратний сантиметр) у рідині виникає змінний звуковий тиск амплітуда якого досягає кількох атмосфер. Під дією цього тиску рідина зазнає стиснення та розтягнення. Під дією розтягування утворюються бульбашки, наповнені газом та паром. Ці бульбашки одержали назву кавітаційних. Як правило, кавітаційні бульбашки довго не існують; вже наступна за розрідженням фаза стиснення призводить до зникнення більшості з них, тому вони зникають практично відразу після припинення дії ультразвуку. Внаслідок руйнування кавітаційних бульбашок виникає ударна хвиля з величезним тиском. Така вода стає потужним розчинником солей, швидко вступає в реакцію гідратації біополімерів харчової сировини, інтенсивно екстрагує з неї корисні речовини скорочуючи тривалість процесу в 10-100 разів. При цьому не лише пришвидшується процес екстрагування, а й збільшується вихід біологічних речовин, порівняно з традиційними технологіями [3].

Науковцями встановлено, що обробка молока ультразвуком за температури 55-57 °C, дає змогу отримати більше 80 % жирових кульок розміром менше 2 мкм. Також виявлено стерилізуючу дію ультразвуку на частотах 20 кГц і вище при інтенсивності понад 0,5 Вт/см². Застосування ультразвукової обробки доцільно використовувати в біотехнології спирту, для пришвидшення процесу екстракції, для одержання матеріалів надтонкої дисперсності та зменшення тривалості проходження деяких технологічних процесів.

В даний час використання ультразвукових хвиль має широке використання у різних галузях промисловості та вважається безпечним і помірним методом [1].

Ферментативна гідратація базується на властивостях фосфоліпази розщеплювати негідратовані фосфоліпіди в сирій олії на гідрофільні фосфоліпіди, які вилучаються шляхом осадження [4, 5]. Ферментативна гідратація широко використовується при переробці соєвої олії [6, 7], ріпакової олії [8], кукурудзяної олії [9], олії рисових висівок [10] та інших рослинних олій.

Реакція, каталізована фосфоліпазою, відбувається на межі розділу між водною фазою, що містить фермент, і олійною фазою, що означає, що швидкість цієї реакції зростає, коли збільшується площа міжфазної поверхні.

Ультразвукова обробка, хвилі, це альтернативний метод збільшення такої міжфазної площі в ферментативних реакціях [11]. Хоча кавітація малоімовірна в олії, ультразвук може спричинити кавітацію у водно-олійних емульсіях. Коли кавітаційні бульбашки колапсують поблизу межі розділу фаз двох нерозчинних одна в одній рідин, результуюча ударна хвиля може забезпечити дуже ефективне змішування шарів, що призводить до посилення гетерогенних реакцій і утворення перехідних реактивних форм. Jiang та ін. [12] виявили, що порівняно з системою механічного перемішування ультразвукова обробка може прискорити швидкість ферментативної реакції протягом перших 2 годин, а вміст залишкового фосфору в ріпаковій олії можна швидко знизити до менш ніж 10 мг/кг. У системі механічного перемішування швидкість реакції спочатку зростає, а потім знизилася, і знадобилося 4 години, щоб знизити залишковий фосфор до рівня нижче 10 мг/кг. Крім того, More і Godate [13] помітили, що збільшення потужності ультразвуку з 20 Вт до 40 Вт призвело до збільшення ступеня дегуміну з 85% до 89%. Подальше збільшення з 60 Вт до 100 Вт призвело до збільшення ступеня дегуміну з 96,71% до 98,38%. В даний час використання ультразвукової обробки для гідратації соняшникової олії потребує подальшого вивчення.

5.1. Дослідження впливу ультразвукової обробки на ефективність дегуміну соняшникової олії.

Для оцінки впливу ультразвукової обробки на ефективність дегумінгу соняшникової олії нами було визначено вихід гідратованої олії з використанням ультразвукової обробки, при обробці олії водою у кількості 5 % від маси зразку . Тривалість ультразвукової обробки становила від 5 до 15 хв. частотою 22 кГц. Контрольний зразок олії обробляли водою у кількості 5 % від маси зразку впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С . Результати досліджень, наведені в табл. 1, свідчать, що використання ультразвукової обробки в процесі гідратації призводить до збільшення виходу гідратованої олії на 2-2,5 %.

Таблиця 5.1. Вплив ультразвукової обробки в процесі гідратації на вихід гідратованої олії

Тривалість обробки, хв	0	5	8	11	15
Вихід олії %	94,0±0,5%	96,5±0,5%	96,0±0,5%	96,0±0,5%	95,0±0,5%

Ефективність вилучення фосфору при використанні ультразвуку для дегумінгу підвищується порівняно з водним дегумуванням (табл. 5.2)., кількість вільних жирних кислот поступово знижується із продовженням обробки, кількість пероксидних сполук із підвищенням тривалості обробки поступово знижується.

Таблиця 5.2. Фізико-хімічні показники якості зразків соняшникової олії

Показники	Вимоги до гідратованої олії відповідно до ДСТУ 4492:2017	Зразок					
		Необроб-лений зразок олії	Гідрат ована олія (конт роль)	Гідратована олія із обробкою ультразвуком протягом:			
				5 хв	8 хв	11 хв	15 хв

	«Олія соняшникова»						
Вміст води	0,15 вищий 0,3 другий сорт	0,9 ±0,02	0,3± 0,03	0,8± 0,02	0,2± 0,01	0,4± 0,02	0,3± 0,03
Кислотне число мг КОН/г	4,0	5,6 ±0,5	5,2 ± 0,5	5,0 ±0,5	4,4 ± 0,5	3,1 ±0,4	3,34 ±0,3
Пероксидне число ммоль 1/2 O ₂ /кг	8,0	4,2 ±0,5	5,6 ± 0,6	5,9 ±0,6	5,5 ±0,4	5,8 ±0,5	5,1 ±0,3
Вміст фос- форовмісних речовин % у перерахунку на стеароолеоле -цетин	0,2	0,25 ± 0,05	0,08 ± 0,003	0,07 ± 0,002	0,067 ± 0,003	0,07 ± 0,002	0,08 ± 0,002

Оскільки при використанні ультразвуку для дегуммінгу температура олії поступово зростає від 25 до 60 °С із продовженням обробки, було вирішено застосувати термостатування для підтримання сталої температури (30°C). За таких умов обробки ефективність вилучення фосфоліпідів підвищується порівняно з контролем, зразок оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С . без використання ультразвуку до 20%, кислотне число олії практично не змінюється, вміст пероксидних сполук зменшувався у порівнянні із вихідною олією, проте підвищувався із збільшенням тривалості обробки. табл. 5.3.

Таблиця 5.3. Фізико-хімічні показники якості зразків олії дегумованої за термостатування при 30° С

Показники	Вимоги до гідратованої олії відповідно до ДСТУ 4492:2017 «Олія соняшникова»	Зразок						
		Необроблений зразок олії	Гідратована олія (контроль)	Гідратована олія із обробкою ультразвуком протягом:				
				3 хв	6 хв	9 хв	12 хв	15 хв
Вміст води	0,15 вищий 0,3 другий сорт	0,17 ± 0,05	0,13 ± 0,05	0,8 ± 0,03	0,9± 0,02	0,14 ± 0,03	0,1 ± 0,01	0,7 ± 0,02
Кислотне число мг КОН/г	4,0	1,0 ± 0,05	0,7 ± 0,02	0,5 ± 0,02	0,7 ± 0,02	0,7 ± 0,03	0,7 ± 0,03	0,6 ± 0,02
Пероксид-не число ммоль 1/2 O ₂ /кг	8,0	3,5 ± 0,2	0,98 ± 0,1	1,9 ± 0,1	0,94 ± 0,1	0,92 ± 0,1	0,97 ± 0,1	2,5 ± 0,1
Вміст фосфоровмісних речовин % у перерахунку на стеароолеоле цетин	0,2	0,25 ± 0,05	0,11 ± 0,005	0,1 ± 0,005	0,08 ± 0,003	0,09 ± 0,003	0,1 ± 0,005	0,1 ± 0,005

При підвищенні температури термостатування до 60°С під час ультразвукової обробки ефективність вилучення фосфоровмісних сполук підвищувалась також порівняно з контролем, була дещо вищою ефективності

вилучення фосфору при 30 °С. Вміст вільних жирних кислот несуттєво коливався залежно від тривалості ультразвукової обробки, вміст пероксидних сполук - зменшувався із підвищенням тривалості обробки.

Таблиця 5.4. Фізико-хімічні показники якості зразків олії дегумованої за термостатування при 60° С використанням ультразвуку

Показники	Вимоги до гідратованої олії відповідно до ДСТУ 4492:2017 «Олія соняшникова»	Зразок						
		Необроблений зразок олії	Гідратована олія (контроль)	Гідратована олія із обробкою ультразвуком протягом:				
				3 хв	6 хв	9 хв	12 хв	15 хв
Вміст вологи	0,15 вищий 0,3 другий сорт	0,17± 0,05	0,13± 0,004	0,11 ± 0,003	0,13 ± 0,005	0,09 ± 0,003	0,09 ± 0,003	0,16 ± 0,005
Кислотне число мг КОН/г	4,0	1,0 ± 0,05	0,7 ± 0,05	0,64 ± 0,04	1,2 ± 0,06	0,8 ± 0,02	1,0 ± 0,05	1,1 ± 0,05
Пероксидне число ммоль 1/2 O /кг	8,0	3,5 ± 0,2	0,98 ± 0,05	2,9 ± 0,07	3,0 ± 0,4	2,1 ± 0,25	2,2 ± 0,2	1,7 ± 0,1
Вміст фосфоровмісних речовин % у перерахунку на	0,2	0,25 ± 0,01	0,11± 0,006	0,1 ± 0,005	0,08 ± 0,003	0,06 ± 0,002	0,12 ± 0,004	0,1 ± 0,003

стеароолео								
-лецетин								

Оцінку антиоксидантної активності досліджуваних зразків олії проводили визначенням швидкості гасіння вільних радикалів Антиоксидантна активність зразків олії наведена на рисунку 5.1

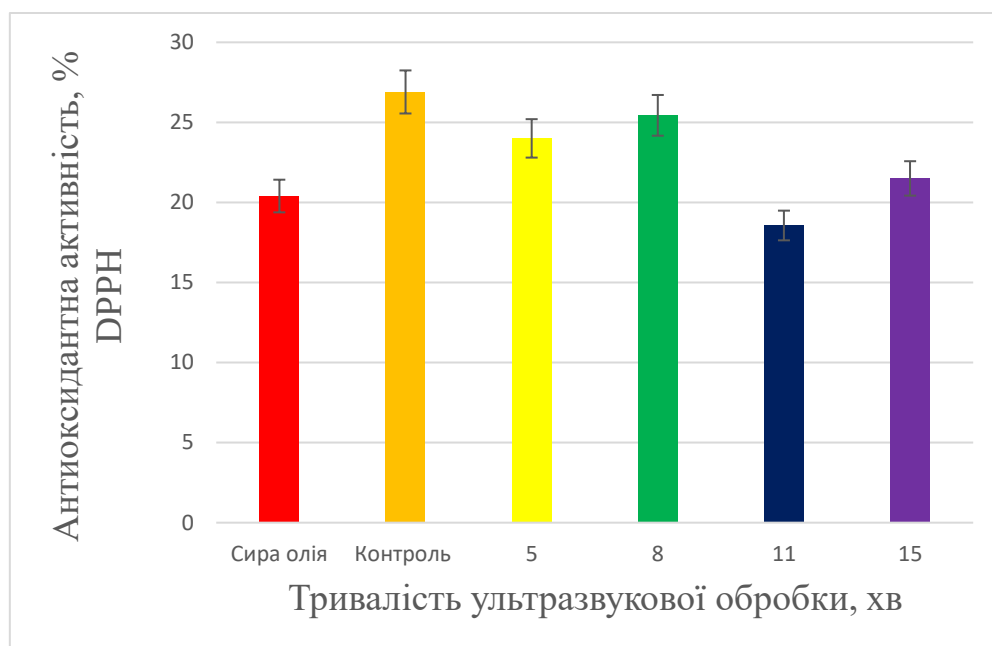


Рисунок 5.1. Вплив ультразвукового дегуммінгу на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

Антиоксидантна активність зразків олії при використанні ультразвуку зменшувалась порівняно із контрольним зразком олії, проте була, як правило, вищою по відношенню до сирої олії.

При використанні ультразвукового дегуммінгу при термостатуванні антиоксидантна активність зразків олії підвищувалась порівняно з необробленим зразком олії та порівняно із зразком олії, обробленим водою без використання ультразвуку, та поступово знижувалася зі збільшенням тривалості обробки олії (рис. 5.2). В даній серії експериментів було використано інший зразок сирої олії, який мав високу антиоксидантну здатність, вона становила приблизно 57 %.

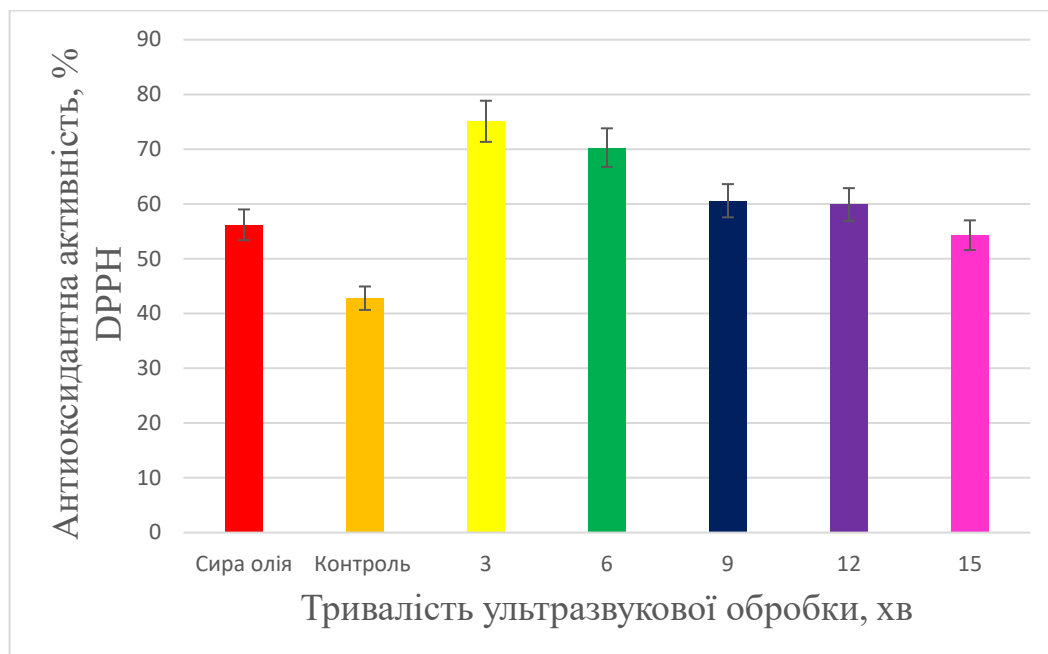


Рисунок 5.2. Антиоксидантна активність олії, дегумованої за термостатування при 30° С із використанням ультразвуку

При використанні ультразвукового дегуммінгу із термостатуванням за підвищеної температури (60 °С) антиоксидантна активність зразків гідратованої олії також підвищувалась порівняно з необробленим зразком олії та порівняно із зразком олії, обробленим водою без використання ультразвуку, та поступово знижувалася зі збільшенням тривалості обробки олії. При цьому показники антиокисної активності були вищими ніж при використанні ультразвукового дегуммінгу при 30 °С (рис. 5.3). Вихідні дані для розрахунку антиоксидантної активності наведено в Додатку А

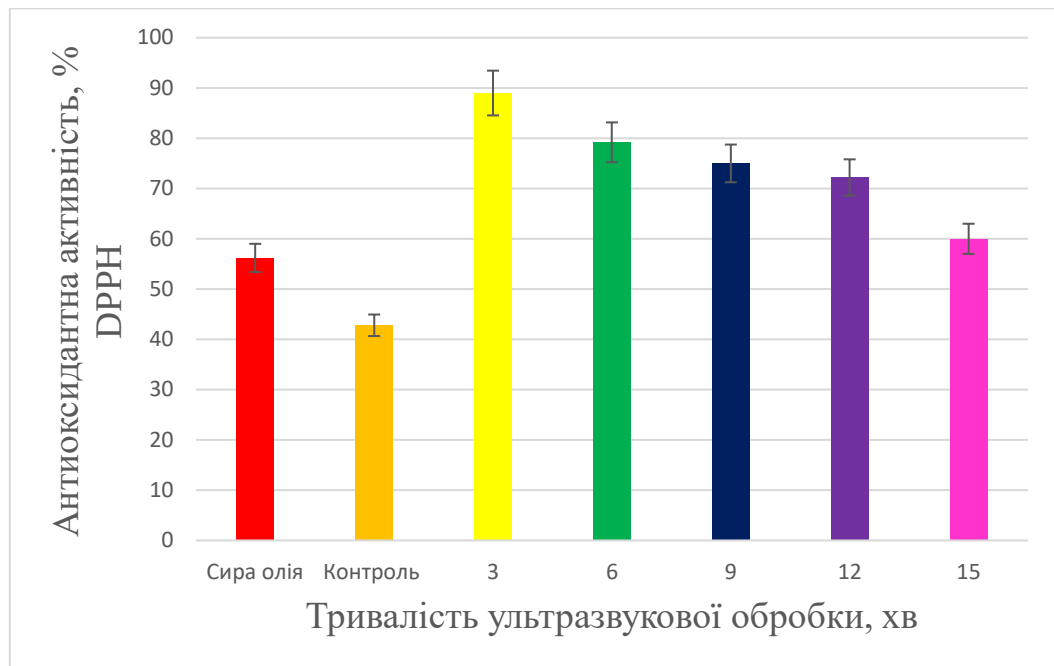


Рисунок 5.3. Антиоксидантна активність олії, дегумованої за термостатування при 60° С із використанням ультразвуку

Таким чином, ультразвукова обробка під час водної гідратації соняшникової олії може бути використана для підвищення швидкості процесу гідратації та підвищення її ефективності. Максимальний вихід приблизно 97,0% був досягнутий при обробці ультразвуком протягом 5 хв часу. Мінімальний вміст фосфатидів в олії після обробки ультразвуком становив 0,06%, що було нижче, ніж у контрольному зразку (обробленому водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С 0,08 мг/кг) та значно нижче ніж у сирій олії 0,25 % . Використання ультразвуку майже не впливало на вміст вільних жирних кислот, він був дещо нижчий ніж у зразку олії, обробленому без використання ультразвуку, у якому вміст вільних жирних кислот був відповідно нижчий ніж у необробленій олії. При термостатуванні для ультразвукового дегумінгу зі збільшенням температури та тривалості обробки вміст вільних жирних кислот поступово зростав. Зразки олії після водної гідратації з використанням ультразвуку мали подібний вміст вологи, нижчий ніж у зразку олії без використання ультразвуку. Вміст пероксидів у зразках олії після гідратації з використанням ультразвуку суттєво не змінювався. Антиоксидантна активність зразків олії, які були гідратовані із використанням

ультразвуку, була достатньо високою, в деяких випадках зростала порівняно із контролем, в інших - несуттєво зменшувалась. Зокрема, при застосуванні термостатування антиоксидантна активність зразків олії була вищою, зокрема, при підвищенні температури обробки та поступово знижувалася при збільшенні тривалості.

5.2. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на ефективність вилучення фосфатидів із соняшникової олії.

Нашими дослідженнями було встановлено, що вихід гідратованої олії при використанні водного ультразвукового дегуммінгу становив 96,5 %. Під дією ферментних препаратів вихід дегумованої олії підвищувався до 97 % (в присутності Quara Low P), 97,5 % (в присутності Lecitase Ultra) і 98 % (в присутності Quara Boost). (Рис 5.4) Одержані дані щодо використання ультразвуку свідчать, що під дією такої обробки вихід олії після ферментативного дегуммінгу підвищувався від 0,2 до 0,7 % у порівнянні із контрольними зразками (без використання ультразвуку). При цьому тривалість дегуммінгу скоротилась від 60 хв (у контролі) до 8-11 хв при використанні ультразвукової обробки, тобто приблизно у 6 разів. Одержані нами дані суттєво відрізняються від тривалості ультразвукової обробки для дегуммінгу олії у роботі (Guo, Wan, Huang, Wei, & Xiang, 2021), яка становила 120 хв.

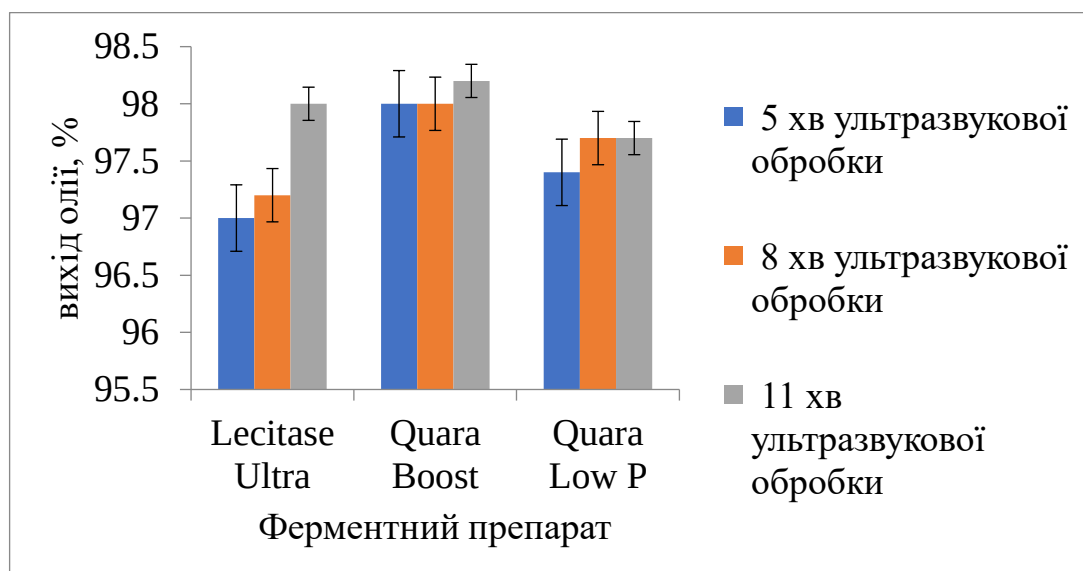


Рисунок 5.4. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на вихід соняшникової гідратованої олії.

Важливим показником ефективності дегуммінгу рослинних олій є залишковий вміст фосфоровмісних сполук в олії після дегуммінгу. Одержані нами дані свідчать, що вміст фосфоліпідів в олії після ультразвукової обробки під час ензимного дегуммінгу коливався від 0,03 до 0,04 %, що суттєво нижче значень, які досягались після ферментативної обробки олії без використання ультразвуку (0,07-0,08 %) (Рис. 5.5). При цьому найбільш високий ступінь вилучення фосфоровмісних сполук спостерігався при використанні ферментного препарату Quara Boost та ультразвукової обробки протягом 11 хв.

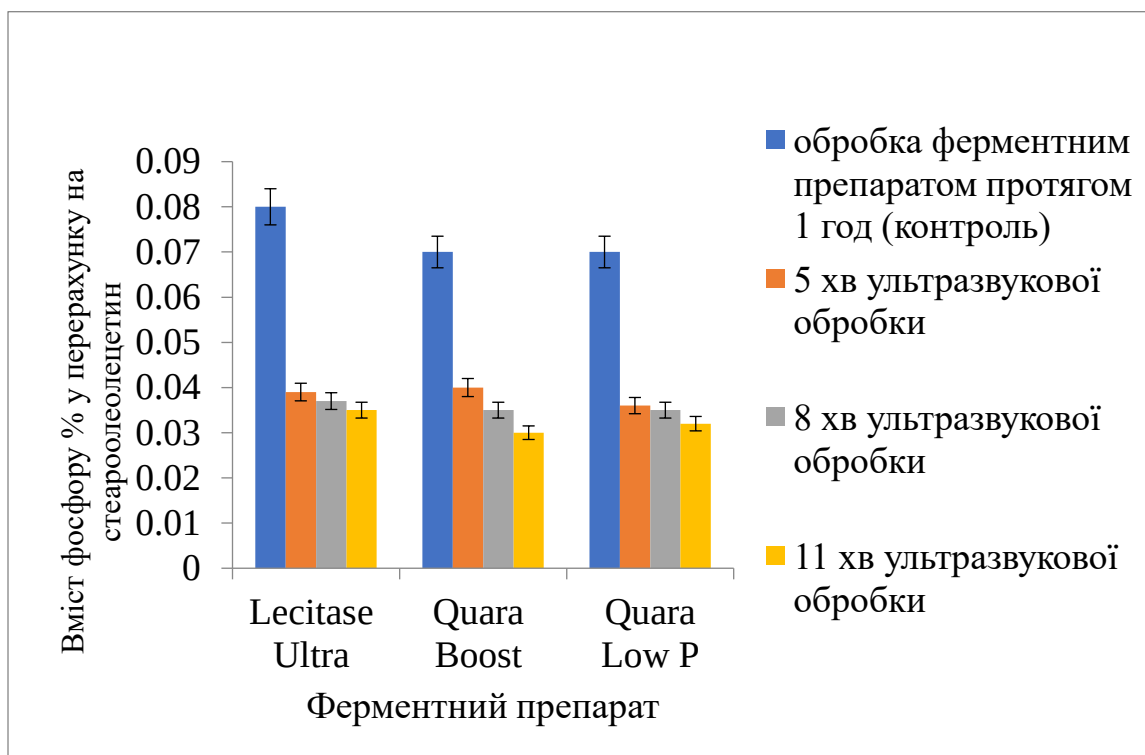


Рисунок 5.5. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на залишковий вміст фосфатидів у соняшниковій гідратованій олії.

При застосуванні термостатування для підтримання сталої температури процесу 30 °С під час ультразвукової обробки ефективність видалення фосфору підвищується порівняно з дегуммінгу без використання ферментного препарату на до 10 % при використанні препаратів Quara® Boost та Lecitase® Ultra порівняно з дегумуванням з цими ферментними препаратами застосування ультразвуку, і до 20 % при застосуванні препаратів та Quara® Low P порівняно з його ефективністю без використання ультразвуку (рис. 5.6).

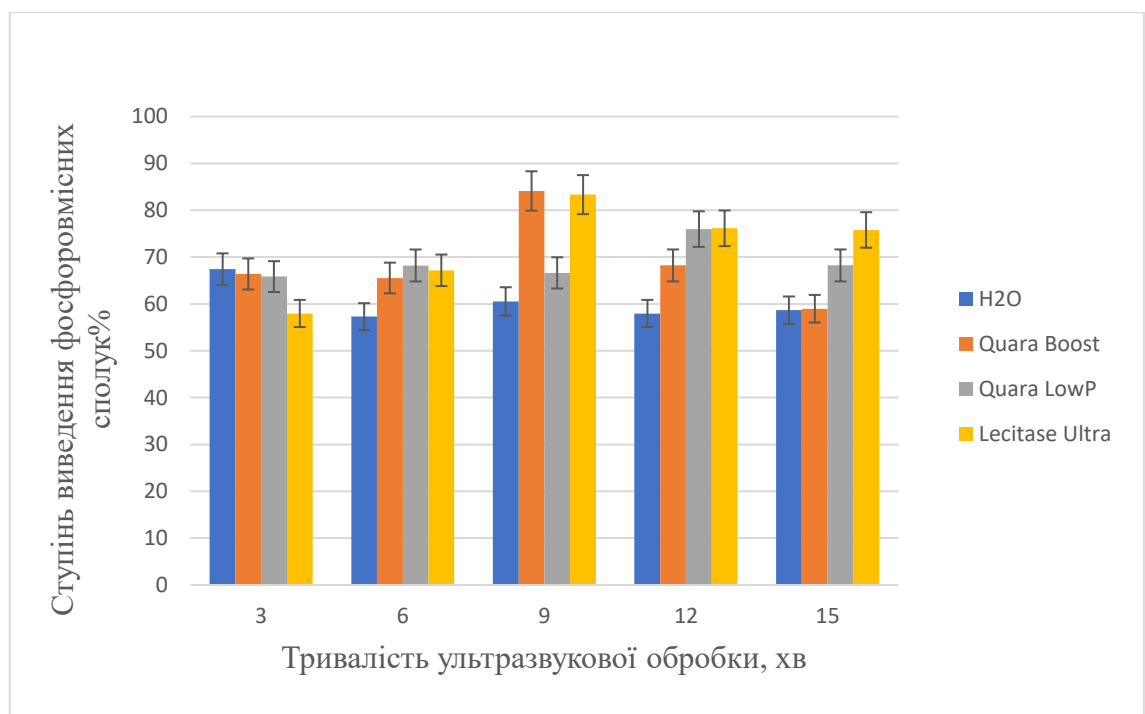


Рисунок 5.6. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу при термостатуванні 30° С на ефективність вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії.

При підвищенні температури термостатування ультразвукового ферментативного дегуммінгу до 60°С ефективність вилучення фосфору ензимами зростає порівняно з ультразвуковим ферментативним дегуммінгом при термостатуванні за температури 30 °С (рис.5.7). Ефективність його була відповідно вища, ніж у ферментативного дегуммінгу без використання ферментних препаратів.

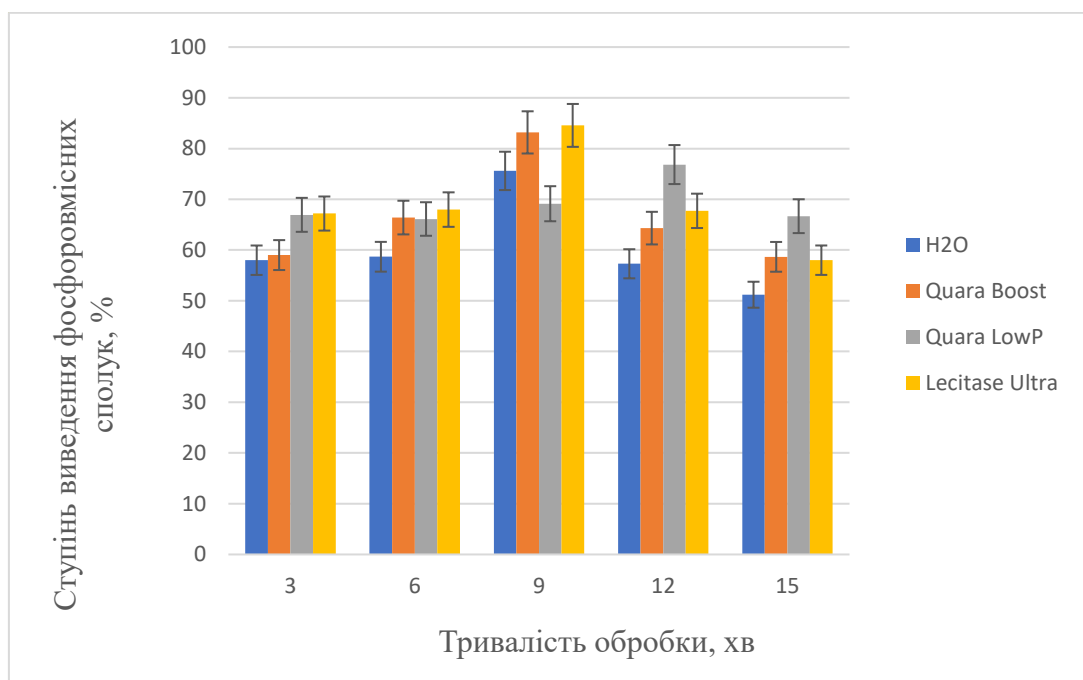


Рисунок 5.7. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу при термостатуванні 60° С на ефективність вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії.

При цьому найбільш високий ступінь вилучення фосфоровмісних сполук спостерігався при використанні ферментного препарату Lecitase® Ultra та ультразвукової обробки за термостатування при 60 °С протягом 9 хв.

5.3. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на якість та властивості гідратованої соняшникової олії.

Значення кислотного числа в зразках олії після ферментативної гідратації з використанням ультразвуку коливалось в межах від 4 до 6 мг КОН/г, вихідна олія мала значення цього показника 5,6 мг КОН/г (Рис.5. 8). Одержані дані засвідчили деяке підвищення значення кислотного числа дегумованої олії із використанням ультразвукової обробки. Найбільш суттєве зростання вмісту вільних жирних кислот в олії відбувалось у присутності ферментних препаратів Lecitase Ultra та Quara Low, які мають активність фосфоліпази A1. Зростання даного показника

під дією ультразвукової обробки в присутності фосфоліпаз A1 у порівнянні із контрольними зразками олії, необробленими ультразвуком, очевидно, пояснюється інтенсифікацією реакції гідролізу естерних зв'язків фосфоліпідів в умовах такої обробки.

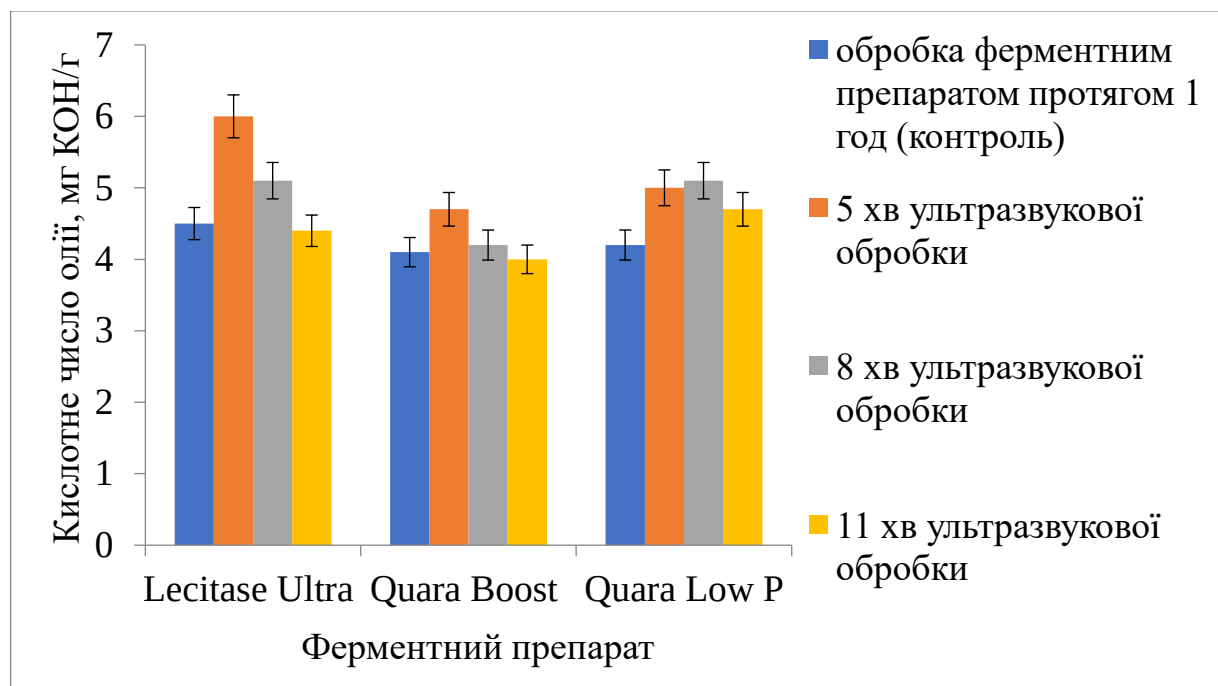


Рисунок 5.8. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на вміст вільних жирних кислот у соняшниковій гідратованій олії.

Значення кислотного числа зразків олії після ультразвукової обробки за термостатування при температурі 30°C коливалося від 0,8 до 0,6 мг КОН/г, при цьому відрізнялося і значення цього показника у вихідній олії 0,97 мг КОН/г (рис. 5.9).

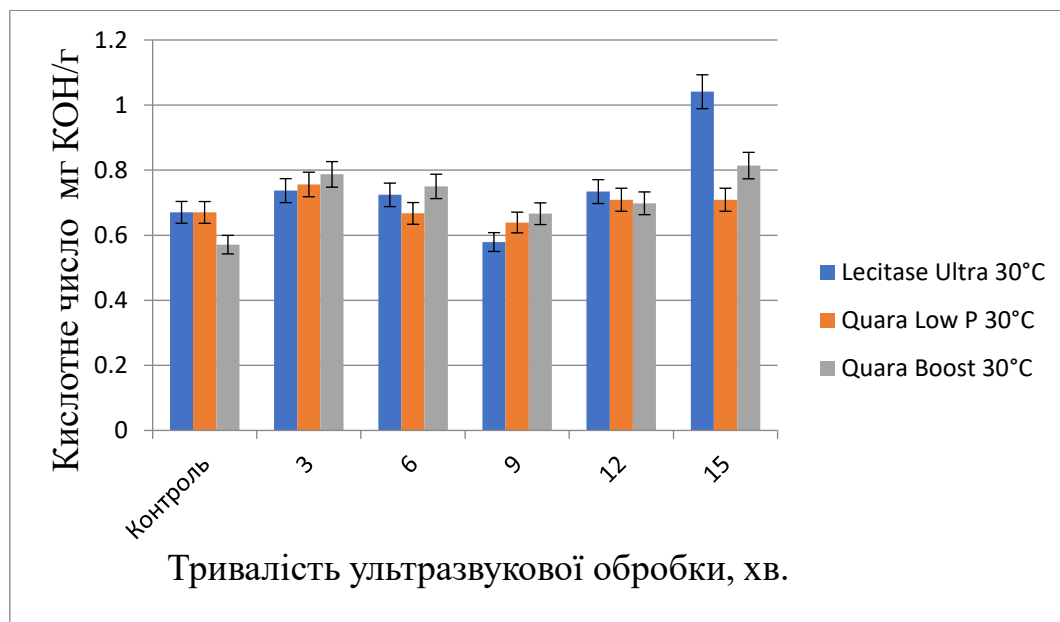


Рисунок 5.9. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу за термостатування при 30° С на кислотне число соняшникової олії, (контроль зразок олії оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С)

Отримані дані свідчать, що використання ультразвуку супроводжується підвищенням вмісту вільних жирних кислот в олії при збільшенні тривалості обробки (12-15 хвилин). Найбільш значне підвищення цього значення під впливом ультразвуку спостерігалось в присутності фосфоліпази A1 (Lecitase Ultra) порівняно зі зразками олії, не обробленими ультразвуком. Очевидно, це пояснюється інтенсифікацією реакції гідролізу складноєфірних зв'язків фосфоліпідів. Коли температура термостатування ультразвукового ферментативного дегуммінгу підвищилася до 60°C, спостерігалось збільшення вмісту вільних жирних кислот у зразках, оброблених Quara® Low P і Lecitase Ultra порівняно із контрольним зразком (рис. 5.10).

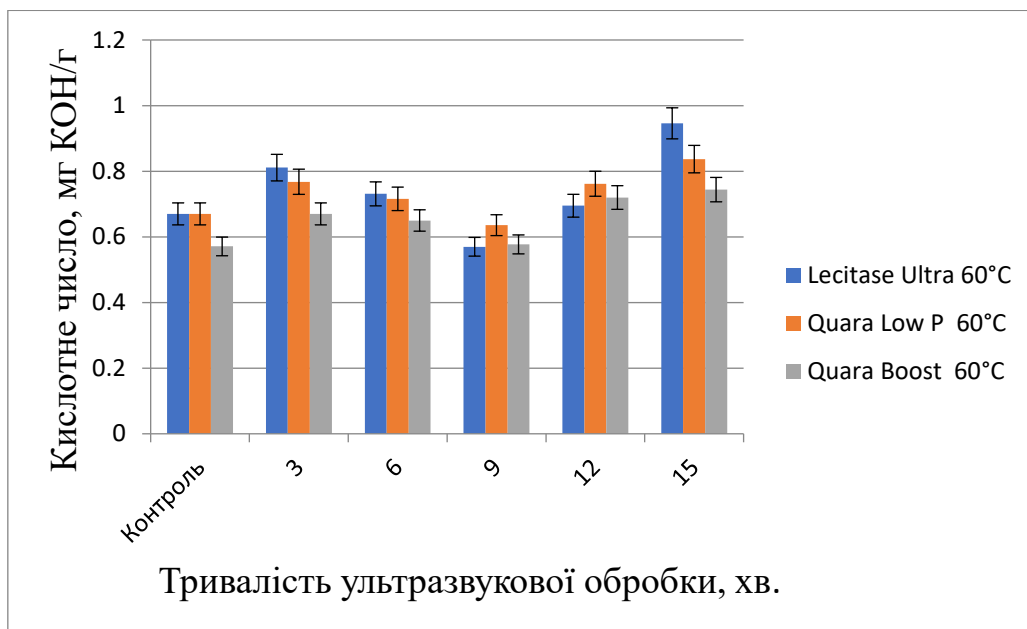


Рисунок 5.10. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу при термостатування за 60° С на кислотне число соняшникової олії, (контроль зразок олії оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С)

Важливою властивістю рослинних олій є їх стійкість до окиснення, яка, в свою чергу, залежить від багатьох факторів - складу жирних кислот, вмісту антиоксидантів, вихідного вмісту оксидів і пероксидів, а також від зовнішнього впливу.

Перексидне число соняшникової олії було значно нижчим в результаті дегуммування. Однак вміст пероксидних сполук в олії після ферментативного дегуммінгу із ультразвуковою обробкою зростав порівняно із зразками олії після ферментативного дегуммінгу (контрольні зразки) (Рис. 5.11). Дегуммування олії препаратом Lecitase Ultra супроводжувалось зменшенням значення пероксидного числа від 4,2 у вихідній олії до 2,7 ммоль $\frac{1}{2}$ O /кг. Обробка ультразвуком олії із даним ферментним препаратом збільшувала значення пероксидного числа гідратованої олії, а саме – до 5,5-5,6 ммоль $\frac{1}{2}$ O /кг. Використання для дегуммінгу препарату Quara Boost із одночасною обробкою ультразвуком призводило до зростання пероксидного числа до 3,9-4,5 ммоль $\frac{1}{2}$ O/кг, без ультразвуку пероксидне число гідратованої олії становило 2,5 ммоль

$\frac{1}{2}\text{O/kg}$. Інтенсифікація ультразвуком процесу дегуммінгу олії препаратом Quara Low P спричиняла найменш суттєве зростання вмісту пероксидів в олії у порівнянні із контролем. Варто відзначити, що в усіх зразках гідратованої олії значення пероксидного числа відповідало вимогам до гідратованої олії відповідно до ДСТУ 4492:2017 «Олія соняшникова».

Зростання вмісту первинних продуктів окиснення у гідратованій соняшниковій олії із використанням ультразвуку може пояснюватись, в першу чергу, підвищенням температури олії під дією ультразвуку, а також прискоренням швидкості хімічних реакцій, у тому числі і пероксидного окиснення олії під дією ультразвуку.

Як відомо, швидкість пероксидного окиснення олій залежить від низки чинників, і в першу чергу, від природи жирних кислот, що входять до їх складу, а також від концентрації антиоксидантів в олії [105].

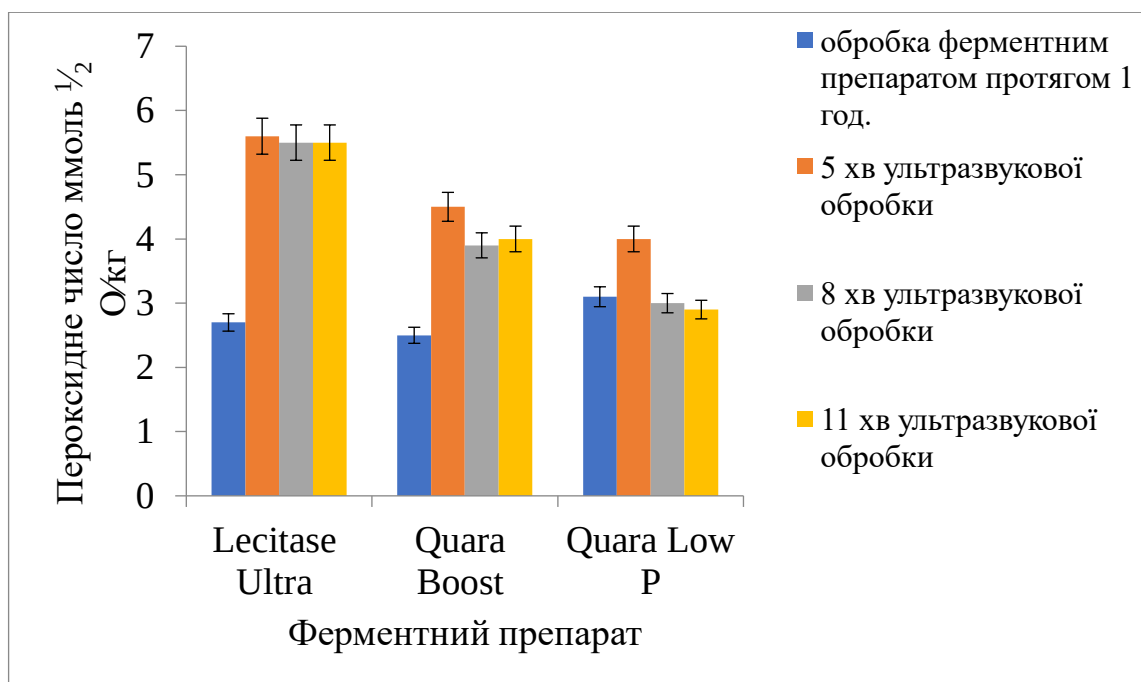


Рисунок 5.11. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на вміст пероксидів у соняшниковій гідратованій олії.

Вміст пероксидних сполук в олії після ензимного дегуммінгу з ультразвуковою обробкою при термостатуванні за 30 °C (рис. 5.12) дещо

збільшився порівняно з ензимним дегумуванням без використання ультразвукової обробки. У зразку з використанням Quara® Boost це супроводжувалося зниженням пероксидного числа з 3,82 у вихідній олії до 1,2 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg після проведення ультразвукового ферментативного дегуммінгу. Ультразвукова інтенсифікація процесу дегумування олії препаратом Lecitase Ultra також призвела зменшення вмісту пероксидів в олії порівняно до 1,9 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg та поступово падала з продовженням часу обробки, застосування водного дегуммінгу з ультразвуковою обробкою при термостатуванні також показало зменшення вмісту пероксидних сполук. Ультразвукова інтенсифікація процесу дегуммінгу олії при термостатуванні препаратом Quara® Low P призвела найбільшого зменшення вмісту пероксидів до 0,94 ммоль $\frac{1}{2}$ O/kg

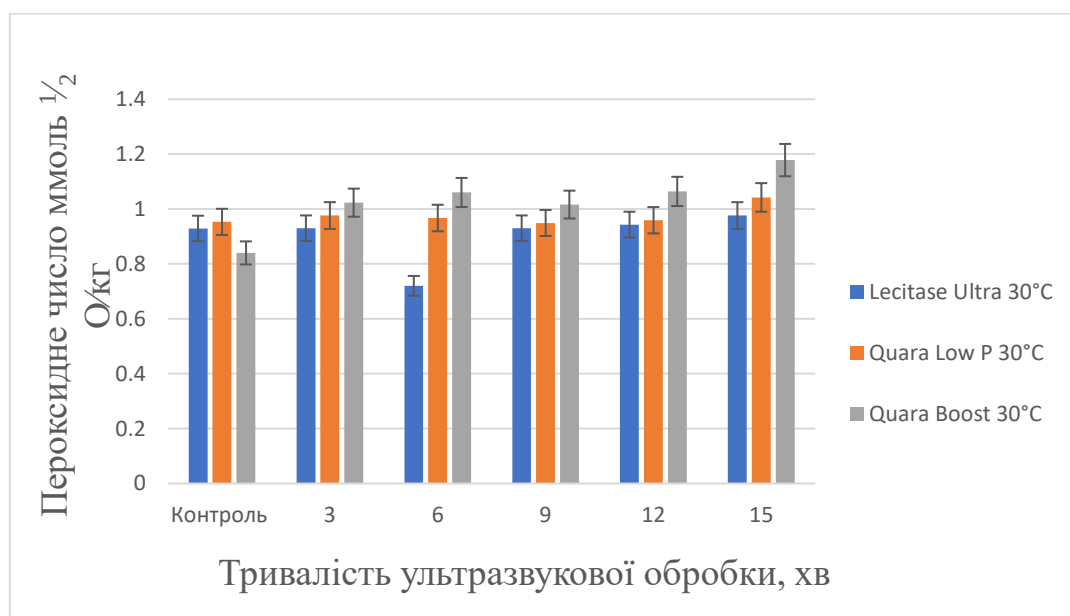


Рисунок 5.12. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу при термостатуванні за 30° С на пероксидне число соняшникової олії, (контроль зразок олії оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С)

Вміст пероксидних сполук в олії після ферментативного дегумування з ультразвуковою обробкою при термостатуванні за 60 °С був підвищений порівняно зі зразками олії після ферментативного дегуммінгу з ультразвуковою

обробкою при 30 °С (рис. 5.13). Дегумування олії за допомогою Lecitase Ultra супроводжувалася зниженням перекисного числа з 3,82 у вихідній олії до 0,92 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг. Ультразвукова обробка олії цим ферментним препаратом при термостатуванні за 60 °С значно підвищила пероксидне число гідратованої олії, а саме до 3,1 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг що поступово зростало при продовженні тривалості обробки. Використання Quara Boost для дегуммінгу з одночасною ультразвуковою обробкою при термостатуванні за 60 °С призвело до підвищення перекисного числа до 2,85 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг після 15 хв обробки. Ультразвукова інтенсифікація дегумування олії за допомогою препарату Quara Low P при термостатуванні за 60 °С викликала найменш значуще збільшення вмісту пероксиду олії порівняно з зразком обробленим ферментним препаратом без ультразвуку. Під час ультразвукового дегуммінгу цим препаратом пероксидне число зросло до 1,86 ммоль $\frac{1}{2}$ О/кг. Підвищення вмісту первинних продуктів окиснення в гідратованій соняшниковій олії за допомогою ультразвуку можна пояснити, насамперед, підвищенням температури олії, а також прискоренням швидкості хімічних реакцій, у тому числі пероксидних. Як відомо, швидкість пероксидного окислення олій залежить від ряду факторів, і в першу чергу від природи жирних кислот, що входять до їх складу, а також від концентрації в олії антиоксидантів.

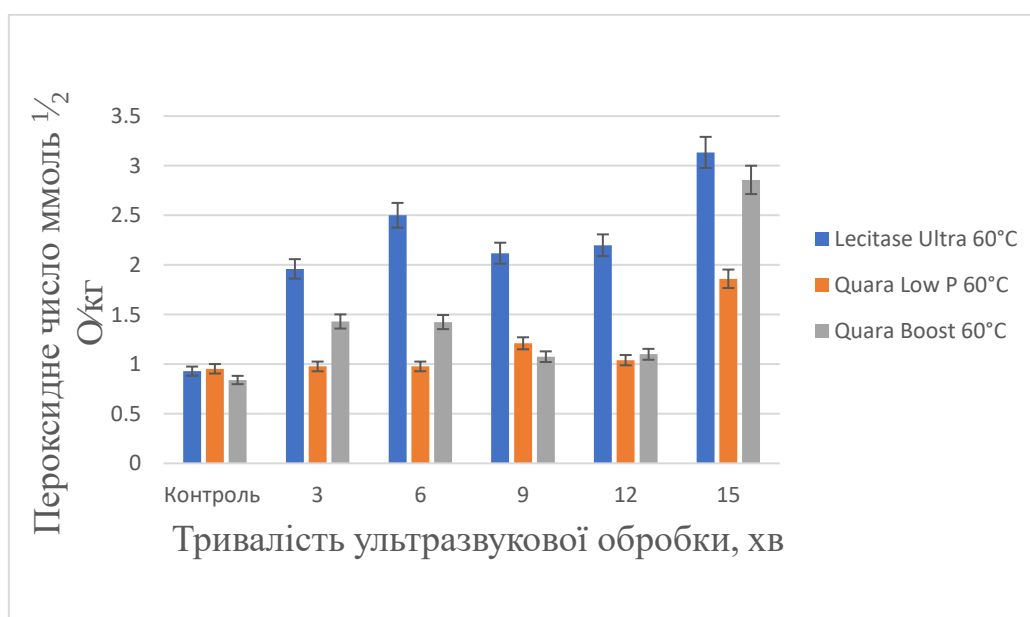


Рисунок 5.13. Вплив ензимного ультразвукового дегумінгу при термостатуванні за 60° С на пероксидне число соняшникової олії, (контроль зразок олії оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С)

Дослідження антиоксидантної активності зразків олії після ферментативної гідратації з використанням ультразвуку показали, що вона була нижчою ніж у зразках олії, оброблених еквівалентною кількістю ферментного препарату без ультразвукової обробки та вихідною олією (Рис. 5.14). Швидкість гасіння вільних радикалів DPPH була вищою у зразках гідратованої олії із ферментними препаратами Quara Boost та Quara Low P з обробкою ультразвуком. Під дією ферментного препарату Lecitase Ultra та ультразвуку антиоксидантна активність олії значно зменшилась. При цьому антиоксидантна активність в зразках олії після дегумування з різними ферментними препаратами протягом 1 год. суттєво не відрізнялась. Спостерігалась кореляція між значенням пероксидного числа олії та антиоксидантною активністю - у більшості зразків олії з нижчими значеннями пероксидного числа антиоксидантна активність у реакції із DPPH була вищою. Причиною зниження активності антиоксидантів після ультразвукової обробки може бути їх часткова інактивація внаслідок нагрівання ультразвуком.

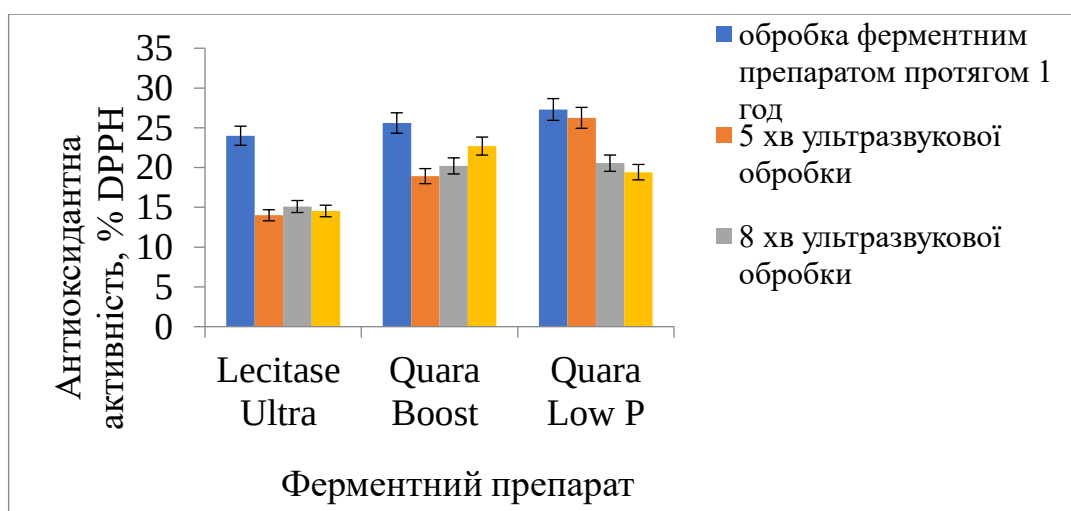


Рисунок 5.14. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

При термостатуванні (30 °С) під час ультразвукової ферментативної обробки антиоксидантна активність олії була вищою ніж у зразках олії, оброблених еквівалентною кількістю ферментного препарату без ультразвукової обробки, та поступово знижувалась із продовженням часу обробки. (Рис. 5.15). При обробці зразків ферментним препаратом Quara Low P відбувалось більш різке зниження, ніж при використанні ферментів Quara Boost та Lecitase Ultra.

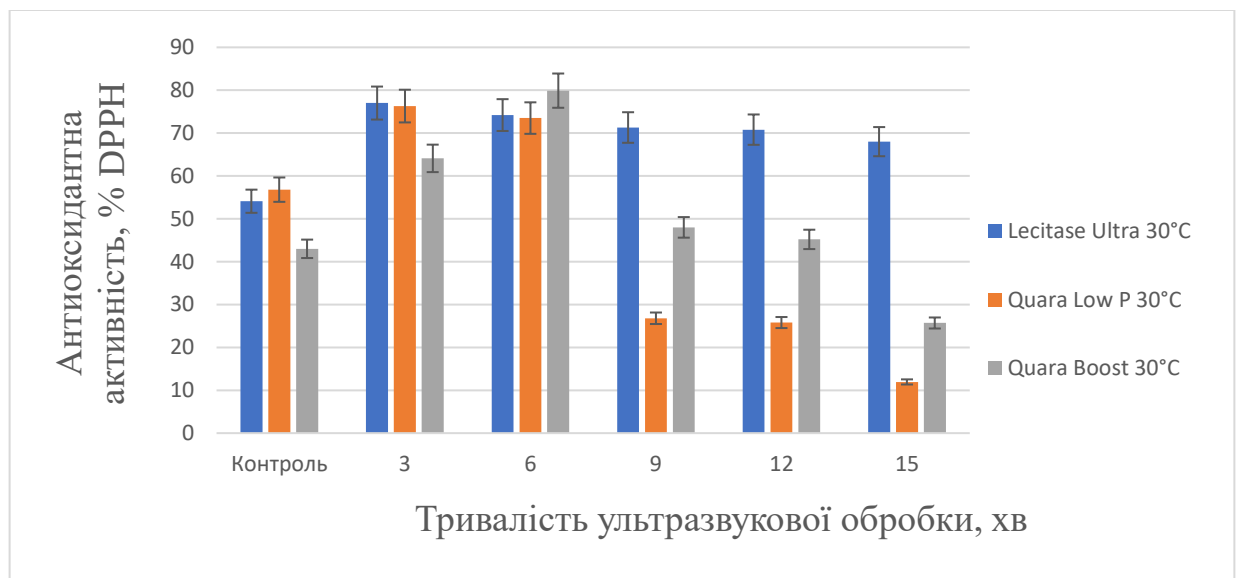


Рисунок 5.15. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу при термостатуванні за 30° С на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії, (контроль зразок олії оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С)

При підвищенні температури термостатування до 60 °С під час ультразвукової ферментативної обробки антиоксидантна активність олії також була вищою ніж у зразках олії, оброблених еквівалентною кількістю ферменту без ультразвукової обробки, та поступово знижувалась із

продовженням часу обробки. (Рис. 5.15). При обробці зразків ферментним препаратом Quara Low P, також відбувалось більш різке зниження, ніж при використанні ферментів Quara Boost та Lecitase Ultra.

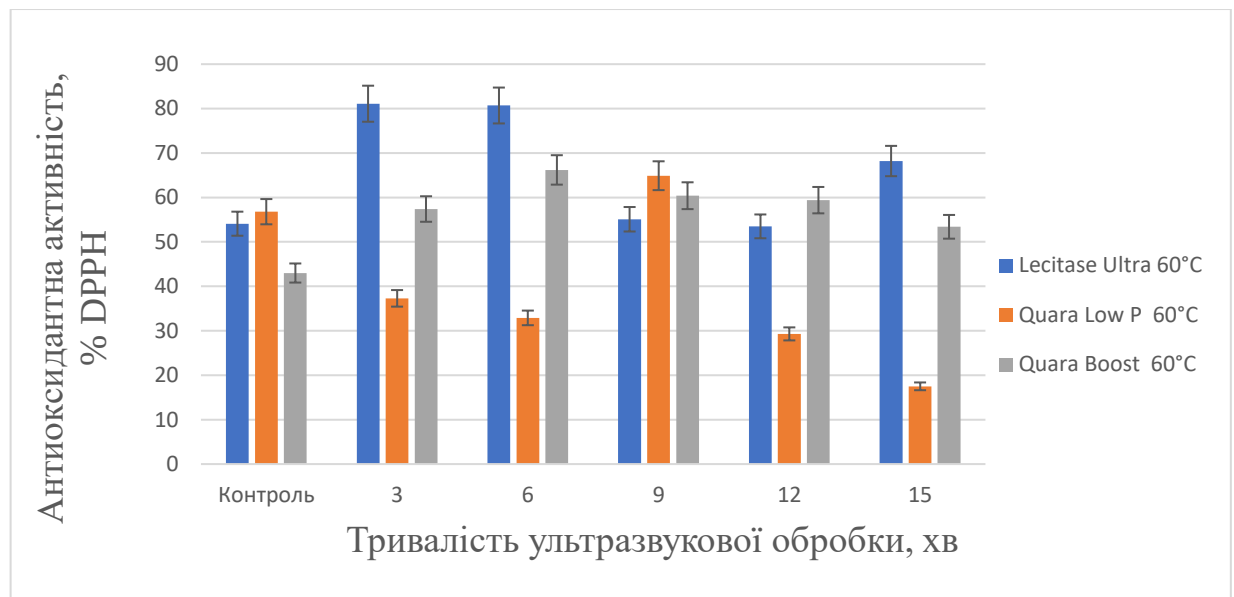


Рисунок 5.16. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу при термостатуванні за 60° С на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії, (контроль зразок олії оброблений водою у кількості 5 % від маси олії впродовж 1 години при постійному перемішуванні за температури 60 °С)

Таким чином, отримані дані показали, що антиоксидантна активність дегумованої олії під час ультразвукової ферментативної обробки дещо знижується, Проте, в зразках сирової олії із високою антиокисною активністю та за умов термостатування у більшості випадків спостерігалось зростання антиокисної активності дегумованої олії під час ультразвукової ферментативної обробки порівняно з ферментативним дегумуванням без ультразвуку. Отже, нами не було виявлено закономірного негативного впливу ультразвукової ферментативної обробки на антиоксидантну активність соняшникової гідратованої олії.

5.4. Вплив ультразвукового ензимного дегуммінгу на фракційний склад фосфоліпідів соняшникової олії

Груповий склад фосфоліпідів впливає на ефективність їх вилучення під час ферментативного дегуммінгу олії, у тому числі і ферментативного ультразвукового дегумування. В першу чергу на ефективність дегуммінгу впливає початковий склад гідратуємих та негідратуємих фосфоліпідів.

Якісний аналіз групового складу фосфоліпідів соняшникової олії виявив, що основними фракціями фосфоліпідів були фосфатидилінозити, фосфатидилхоліни та фосфатидилсерини (табл. 3.2).

Водне дегумування олії з використанням ультразвукової обробки очікувано призводило до вилучення із олії фракції фосфатидилхолінів, при цьому фосфатидилсерини та фосфатидилетаноламіни залишалися у олії, також у зразку з'являлася фракція фосфатидилгліцеринів.

Таблиця 5.5 Груповий склад фосфоліпідів соняшникової олії до та після ультразвукової обробки

Фракція фосфоліпідів	Значення R_f (AOCS метод Са 12—55 (1997))	Зразок олії до та після обробки				
		До обробки	Водна гідратація 15 хв	Lecitase Ultra, 11 хв	Quara Low P, 11 хв	Quara Boost, 11 хв
Лізофосфофа тидилхоліни	0,06-0,07				+	
Фосфатидилі нозити	0,15-0,16	+	+	+	+	+
Фосфатидил холіни	0,20-0,22	+		+	+	+
Фосфатидилс ерини	0,30-0,33	+	+	+	+	
Фосфатидиле таноламіни	0,38-0,42	+	+		+	

Фосфатидилгліцерини	0,54-0,57		+	+	+	+
Фосфатидні і поліфосфатидні кислоти	0,82-0,84				+	+
Нейтральні ліпіди	0,94-0,96					

Після ультразвукової обробки ферментними препаратами та вилучення фосфоліпідів з олії у зразках олії, обробленої ферментними препаратами Quaga Boost та Lecitase Ultra, зникала фракція фосфатидилетаноламінів, чого не відбувалося при обробці препаратом Quaga Low P. Також у зразку олії, обробленої із застосуванням ультразвукової обробки ферментом Quaga® Low P з'являється фракція лізофосфатидилхолінів, утворення котрих є характерним при обробці олії ферментативними препаратами з активністю фосфоліпази A2. Ультразвукове дегумування олії за допомогою препарату із активністю фосфоліпази C Quaga Boost очікувано призвело до утворення фосфатидних і поліфосфатидних кислот які також з'являлись у зразку олії після ультразвукового дегуммінгу за допомогою ферментного препарату Quaga® Low P (активність фосфоліпази A1, та частково A2). Також у всіх зразках олії після ферментативної ультразвукової обробки з'являлася фракція фосфатидилгліцеринів.

Висновки за розділом 5

1. Одержані результати свідчать, що використання ультразвукової обробки для ензимного дегумування соняшникової олії суттєво прискорює даний процес. Це підтверджено децю вищим виходом гідратованої олії після 5-12 хв. обробки та приблизно вдвічі нижчим залишковим вмістом фосфоліпідів в ній.

2. Максимальний вихід гідратованої олії 96,5 % було одержано за використання препарату Quara Boost та 11 хв. дії ультразвуку.

3. Залишковий вміст фосфоліпідів у зразках гідратованої олії суттєво не відрізнявся за використання трьох досліджених ферментних препаратів. За використання препарату Quara Boost та Quara Low P вміст вільних жирних кислот і пероксидних сполук у гідратованій олії були нижчими, а антиоксидантна активність - вища.

РОЗДІЛ 6. РОЗРОБЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ БАКОВИХ ОСАДІВ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ ФОСФОЛІПАЗНИХ ПРЕПАРАТІВ

Під час зберігання в баках сирої олії утворюється фуз олійний — осад, що складається з фосфатидів (до 15%), вологи, нежирових домішок та олії (до 95%). Масова частка олійного фузу може досягати до 10% від маси нерафінованої олії. Переробка таких фузів на олійних підприємствах, зазвичай, не здійснюється. Під час тривалого зберігання фузів на підприємствах значна частка олії вилучається з осаду. Проте внаслідок тривалого зберігання та високого вмісту вологи така олія має низьку якість і використовується як технічна. Крім того, олійні фузи відповідної якості безпосередньо використовуються для збагачення комбікормів. Зважаючи на значний вміст олії у фузах, вилучення та використання олії з них може зменшити кількість жирових відходів на підприємствах олійної галузі та підвищити рентабельність виробництва рослинних олій.

6.1. Дослідження впливу фосфоліпазних препаратів на вилучення олії із бакових осадів.

Дослідження складу та властивостей зразків фузу олійного соняшникового засвідчило, що основним компонентом фузів є сира олія, її вміст коливався від 76,4 до 87,7% (табл.6.1). У одному зі зразків фузів (Фуз 1) виявлено високий вміст вологи, що, як правило, пов'язано із високим вмістом нежирових домішок і фосфоліпідів, які є гідрофільними сполуками та здатні утримувати надлишок вологи. Високий вміст вологи у зразку Фуз 1 призводить до високого вмісту вільних жирних кислот в олії, показником чого є кислотне число олії. Вміст пероксидних сполук в олії, вилученій із цього зразка фузу, був невисоким. Олія, вилучена з Фузу 2, мала низьке значення кислотного числа — 1,52 мг КОН/г, та низький вміст пероксидних сполук.

Таблиця 6.1. Фізико-хімічні показники досліджуваних зразків фузу

Показник	Зразок	
	Фуз 1	Фуз 2
Вміст нежирових домішок, %	5,2 ±5%	9,9±2%
Вміст води, %	17,7±0,5%	3,2±4%
Вміст фосфору, в перерахунку на стеаролеолецетин %	1,65±2%	1,5 ±5%
Вміст олії, %	76,4 ±2,5%	87,7±4%
Кислотне число мг КОН/г	5,67±0,02 %	1,52±0,1%
Пероксидне число ммоль $\frac{1}{2}$ O /кг	4,2±0,2%	1,04±0,06%

Одержані результати свідчать про доцільність використання таких відходів олійного виробництва для вилучення олії та зменшення кількості жирових відходів. Робочою гіпотезою дослідження була можливість використання ферментативних препаратів із фосфоліпазною активністю для підвищення ефективності вилучення олії з олійних фузів.

У попередніх дослідженнях дегумування соняшникової олії нами було встановлено, що для вилучення основної частки фосфоліпідів раціональна тривалість обробки олії фосфоліпазами становила 1 год.

Зважаючи на наведені результати ферментативну обробку фузів проводили протягом 1 год за температури 20 °С, додаючи 5% 0,005-відсоткового водного розчину ферментного препарату. Фермент інактивували за температури 80 °С протягом 10 хвилин. Зразки фузу відстоювали за тієї ж температури протягом 30 хв. Частку вилученої з фузу олії визначали після розділення олійної фракції та осаду центрифугуванням протягом 10 хв за 1500—2000 об/хв.

Для обробки зразків олійних фузів було використано ферментні препарати компанії Novozymes (Данія) Lecitase® Ultra, Quara® Low P та Quara® Boost.

Контролем був зразок олії, отриманий із олійного фузу без ферментативної обробки. Експозиція зразків олійних фузів у присутності трьох досліджуваних ферментних препаратів призводила до збільшення виходу олії, виділеної із фузу 1, порівняно з контролем (рис. 6.1).

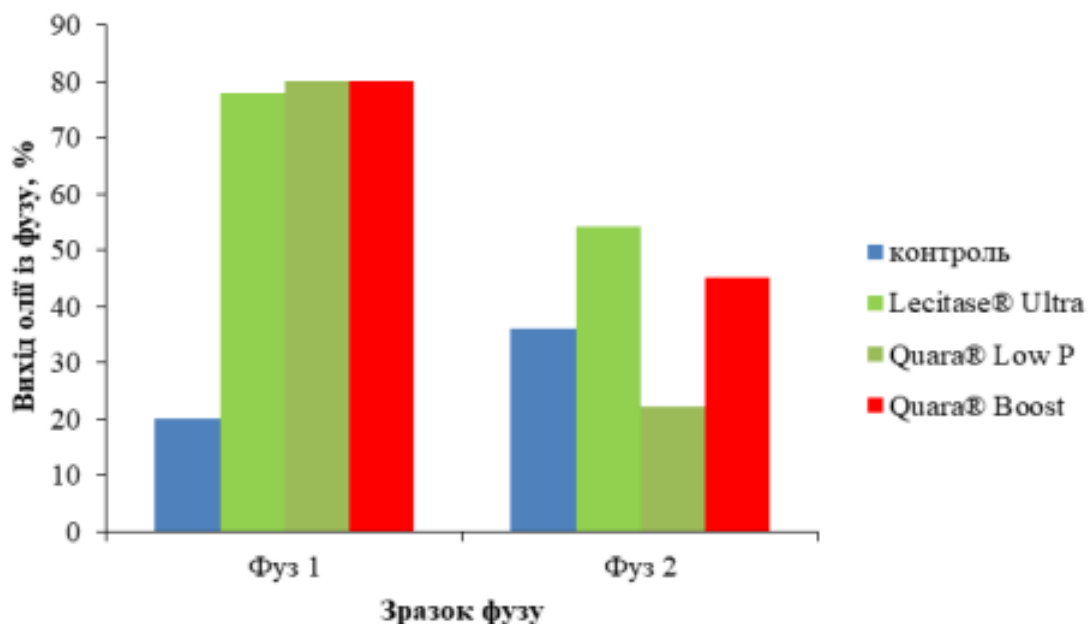


Рисунок 6.1. Вплив ферментативної обробки на вилучення олії з фузу

При цьому вихід олії був приблизно однаковий за використання ферментних препаратів як з активністю фосфоліпаз А (Lecitase® Ultra, Quara® Low P), так і фосфоліпази С (Quara® Boost), і становив 78—80%, що приблизно на 60% вище за кількість олії, вилученої із контрольного зразка фузу 1. Кількість олії, вилученої з Фузу 2, була вищою в контролі порівняно з Фузом 1. Проте збільшення виходу олії під впливом ферментативної обробки було суттєво нижчим порівняно з Фузом 1 і становило 18 та 9% для ферментних препаратів Lecitase® Ultra та Quara® Boost, відповідно. Обробка Фузу 2 ферментним препаратом Quara® Low P не призводила до збільшення виходу олії з фузу порівняно з контролем, навпаки, кількість олії, вилученої із фузу, була нижчою і становила лише 22%.

6.2. Вивчення якісного складу, фосфоліпідів фузу олійного соняшникового.

Груповий склад фосфоліпідів впливає на ефективність їх вилучення під час ферментативної обробки фузу. Зокрема на ефективність ферментативної обробки впливає початковий вміст гідратуємих та негідратуємих фосфоліпідів. Основним механізмом ферментативної обробки є перетворення негідратуємих фосфатидів у гідратуємі і, таким чином, підвищення виходу олії.

Якісний аналіз групового складу фосфоліпідів у складі фузів виявив, що основними фракціями фосфоліпідів у зразку Фуз1 були фосфатидилінозитолі, фосфатидилсерини та фосфатидилетаноламіни (табл. 6.2.). У Фузі 2 було виявлено фосфатидилсерини, фосфатидилетаноламіни та фосфатидилгліцерини (табл. 6.3.) .

Таблиця 6.2. Груповий склад фосфоліпідів фузу 1 соняшникового до та після ферментативної обробки

Фракція фосфоліпідів	Значення R_f (AOCS метод Са 12—55 (1997))	Зразок фузу 1 до та після обробки ферментними препаратами			
		До обробки	Lecitase Ultra, 0,005% ферменту	Quara Low P, 0,005% ферменту	Quara Boost, 0,005% ферменту
Лізофосфатидилхоліні	0,06-0,07				
Фосфатидилінозитолі	0,15-0,16	+		+	
Фосфатидилхоліні	0,20-0,22				
Фосфатидилсерини	0,30-0,33	+	+		

Фосфатидилетаноламіни	0,38-0,42	+	+		+
Фосфатидилгліцерини	0,54-0,57			+	
Фосфатидні і поліфосфатидні кислоти	0,82-0,84			+	+
Нейтральні ліпіди	0,94-0,96				

Одержані нами результати якісного аналізу складу фосфоліпідів не виявили лізофосфатидилхолінів та фосфатидилхолінів у досліджуваних зразку фузу (Фуз1 та Фуз 2) , котрі за даними інших авторів ця фракція міститься у значній кількості у соняшниковій олії [128] .

Після обробки ферментними препаратами та вилучення олії з фузу 1 у зразках, оброблених ферментними препаратами Quara Boost та Lecitase Ultra, зникала фракція фосфатидилінозитолів, чого не відбувалося при обробці препаратом Quara® Low P. Також у зразку фузу, обробленого ферментом Quara® Low P, зникала фракція фосфатидилетаноламінів, при цьому з'являлися фракції фосфатидилгліцерини та фосфатидні і поліфосфатидні кислоти. Після обробки ферментним препаратом та вилучення олії з фузу у зразку, обробленому ферментним препаратом Lecitase Ultra, була наявна фракція фосфатидилсеринів, котра наявна також у необробленому зразку фузу, але зникала у зразках оброблених препаратами Quara® Low P та Quara Boost.

Очікувано в наслідок обробки фузу препаратом із активністю фосфоліпази С у фузі з'являлись фосфатидні і поліфосфатидні кислоти.

Таблиця 6.3. Груповий склад фосфоліпідів фузу 2 соняшникового до та після ферментативної обробки

Фракція фосфоліпідів	Значення <i>R_f</i> (AOCS метод Ca 12—55 (1997))	Зразок фузу 2 до та після обробки ферментними препаратами			
		До обробки	Lecitase Ultra, 0,005% ферменту	Quara LowP, 0,005% ферменту	Quara Boost, 0,005% ферменту
Лізофосфофатидилхоліни	0,06- 0,07				
Фосфатидилінозитолі	0,15- 0,16			+	
Фосфатидилхоліни	0,20- 0,22				
Фосфатидилсерини	0,30- 0,33	+			
Фосфатидилетаноламіни	0,38- 0,42	+			+
Фосфатидилгліцерини	0,54- 0,57	+	+		
Фосфатидні і поліфосфатидні кислоти	0,82- 0,84		+		+
Нейтральні ліпіди	0,94- 0,96				

Після обробки ферментними препаратами та вилучення олії з фузу 2 у зразку, обробленому ферментним препаратом Lecitase Ultra, була наявна фракція фосфатидилгліцеринів, котра наявна також у необробленому зразку фузу, але зникла у зразках оброблених препаратами Quara® Low P та Quara Boost.

Обробка фузу 2 за допомогою препарату із активністю фосфоліпази С очікувано призводила до утворення фосфатидних і поліфосфатидних кислот, які також з'являлись у зразку фузу після обробки за допомогою ферментного препарату Quara® Low P (активність фосфоліпази A1, та частково A2). При цьому у зразку фузу, обробленому препаратом Quara Boost, залишалася фракція фосфатидилетаноламінів, котра наявна у необробленому зразку. У зразку фузу, обробленій ферментом Quara® Low P, було виявлено фракція фосфатидилінозитолів.

Таким чином, під дією фосфоліпазних препаратів на олійний фуз фракційний склад фосфоліпідів у фузі змінюється. Деякі фракції зникають в наслідок гідролізу. Основною закономірністю є утворення фосфатидних і поліфосфатидних кислот під дією препарату Quara Boost.

6.3. Вивчення складу, якості та властивостей соняшникової олії, вилученої із бакового осаду.

Показники складу і якості вилученої з фузу олії наведені у табл. 6.4. та табл. 6.5. Одержані дані свідчать, що якість олії у двох досліджених зразках фузу суттєво відрізнялась. Зокрема, значення кислотного числа олії, вилученої з Фузу 1, було високе, проте знаходилось в межах, встановлених ДСТУ 4535:2006 для олійного фузу, призначеного для виробництва комбікормів. Значення пероксидного числа олії в обох зразках фузу було низьким і відповідало вимогам до харчової олії. Масова частка фосфоровмісних речовин в оліях теж була незначною.

Таблиця 6.4. Фізико-хімічні показники олії, вилученої із фузу 1 до та після обробки ферментним препаратом

Показник	Олія вилучена із фузу до та після обробки ферментним препаратом			
	Контроль	Lecitase Ultra	Quara Boost	Quara Low P
Кислотне число мг КОН/г	5,67 ±0,02	4,74± 0,02	3,9± 0,03	4,4±0,03
Пероксидне число мг ½ О ммоль/кг	4,2±0,2	2,7±0,1	2,5± 0,3	2,0±0,2
Вміст фосфоровмісних речовин (%) в перерахунку на стеароолеолецитин	0,26±0,04	0,039 ± 0,001	0,04± 0,002	0,04± 0,004

Під дією фосфоліпази А (Lecitase® Ultra, Quara® Low P) олія, вилучена із Фузу 2, мала вищий вміст вільних жирних кислот порівняно з контролем, що є очевидним, оскільки ця фосфоліпаза руйнує естерні зв'язки гліцеролу та жирних кислот. Для цього зразка олії незначне підвищення кислотності спостерігалось і внаслідок обробки фузу ферментним препаратом з активністю фосфоліпаз С (Quara® Boost). У той же час олія, вилучена з Фузу 1, в присутності всіх трьох ферментних препаратів, мала нижчі значення кислотного числа. Такий феномен, очевидно, пояснюється переходом речовин кислотної природи в осад після обробки фузу ферментними препаратами.

Пероксидне число олії, вилученої з фузів, зменшувалось в усіх зразках після обробки ферментними препаратами. Причиною цього явища може бути гідрофільність пероксидних сполук і перехід їх в осад, що утворювались після сепарування олії.

Таблиця 6.5. Фізико-хімічні показники олії, вилученої із фузу 2 до та після обробки ферментним препаратом

Показник	Олія вилучена із фузу до та після обробки ферментним препаратом			
	Контроль	Lecitase Ultra	Quara Boost	Quara Low P
Кислотне число мг КОН/г	1,52±0,1	3,05±0,2	1,86±0,3	2,44±0,1
Пероксидне число ммоль ½ О/кг	1,04±0,06	0,96± 0,03	0,14±0,03	0,54±0,04
Вміст фосфоровмісних речовин (%) в перерахунку на стеароолеолецитин	0,27±0,02	0,022±0,001	0,015±0,003	0,025±0,005

Масова частка фосфоровмісних речовин у контрольних зразках олії була дуже низькою. У той же час вміст фосфоровмісних сполук зменшувався ще понад 30% у зразках олії, вилученої з Фузу 1 після обробки ферментними препаратами. Одночасно, цей показник суттєво не змінювався після обробки ферментами Фузу 2, що, очевидно, пов'язано з груповим складом фосфоліпідів і досить ефективним їх вилученням внаслідок сепарування олії.

Оцінку антиоксидантної активності досліджуваних зразків олії проводили визначенням швидкості гасіння вільних радикалів DPPH. Антиоксидантна активність зразків олії, вилученої з фузів, була досить високою (рис. 6.2). Її значення були порівняні з антиоксидантною активністю гарбузової [107] та конопляної олії [108].

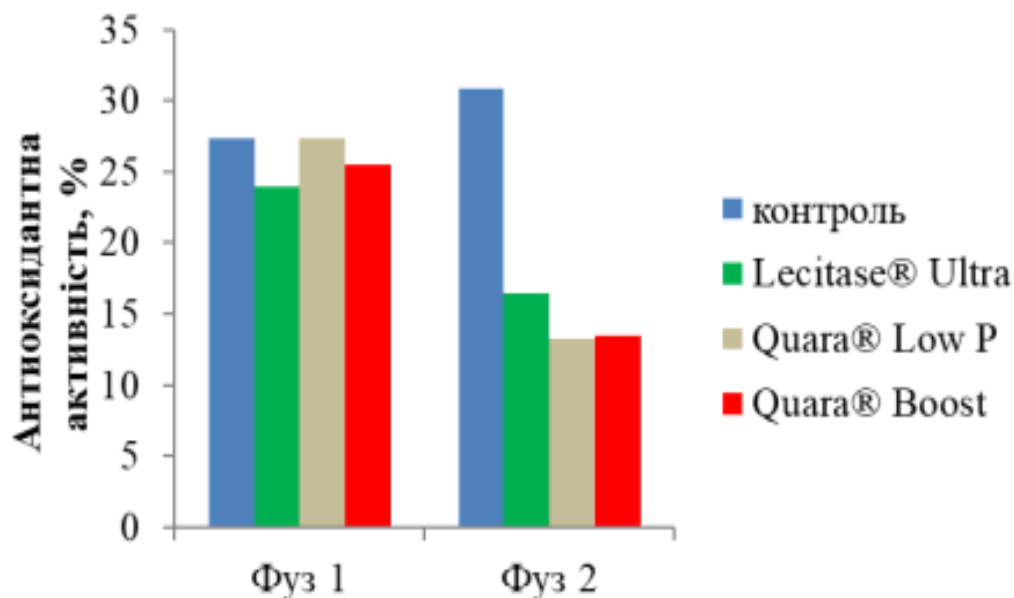


Рисунок 6.2 Антиоксидантна активність зразків олії, вилученої із фузу

Олія, що була вилучена з Фузу 1 після обробки фосфоліпазами, мала близькі значення до антиоксидантної активності контролю. Проте антиоксидантна активність зразків олії, вилученої з Фузу 2, після ферментативної обробки суттєво зменшувалась порівняно з контролем, який мав високу антиоксидантну активність

6.4. Дослідження параметрів ензимної обробки фузу олійного соняшникового фосфоліпазою С за допомогою планування трьох факторного експерименту

Ензимна обробка фузу олійного ряд залежить від низки параметрів, що визначають її ефективність: природа та концентрація ферментного препарату, вміст вологи, температура, тривалість процесу, та рН процесу.

Метою нашого дослідження був пошук раціональних технологічних параметрів ферментативної обробки фузу олійного соняшникового в присутності фосфоліпазного ферменту з активністю фосфоліпази С Quara Boost. Для цієї мети обробку фузу проводили за температури від 20 °С до 60 °С при концентрації ферменту від 0,025 до 0,075% за тривалості від 30 до 90 хвилин.

Ферментний препарат інактивували за температури 80 °С протягом 10 хвилин. Олію від фосфатидного осаду відділяли методом центрифугування. У гідратованих зразках олії ступінь вилучення фосфору визначали фотометричним методом.

Для визначення впливу технологічних параметрів на процес ферментативної обробки фузу олійного соняшникового ферментним препаратом з активність фосфоліпази С, впливу взаємодій цих факторів на ефективність вилучення фосфору з олії та виявлення раціональних параметрів цього процесу експериментальні дослідження були проведені з використанням плану трифакторного експерименту.

Як основні фактори, які впливають на процес було прийнято :

- 1) температура ферментативної обробки °С, X_1 ;
- 2) кількість ферментного препарату %, X_2 ;
- 3) тривалість ферментативної обробки хв, X_3 .

Технологічні процеси, що використовуються у харчових технологіях характеризуються складністю та невизначеністю умов, а також впливом багатьох чинників. Особливою складністю відрізняються біохімічні процеси, задіяні у харчових технологіях. Такі процеси не можуть бути описані простими математичними залежностями. Математичний опис таких процесів потребує використання рівнянь поліноміальної функції, яке має загальний вигляд:

$$y=f(X_1, X_2, X_3)$$

Значення вхідних параметрів на верхньому і нижньому рівнях наведені у таблиці

Таблиця 6.6. Значення вхідних параметрів оптимізації

Найменування рівнів варіювання	Позначення	X_1 , °С	X_2 , %	X_3 , хв
Верхній рівень	+	60	0,0025	90
Нульовий рівень	0	40	0,005	60
Нижній рівень	-	20	0,0075	30
Інтервал	Δ	20	0,0025	30

Кількість дослідів при повному факторному експерименті рівна: $N=2^n$, де N – кількість дослідів ($N=8$), n – кількість факторів ($n=3$), 2 – кількість рівнів.

У таблиці 6.7. наведено план проведення ПФЕ 2³

Таблиця 6.7. План повнофакторного експерименту

№ досліду, u	X ₁	X ₂	X ₃
1	+	+	+
2	-	-	-
3	+	+	-
4	+	-	-
5	-	+	-
6	-	+	+
7	-	-	+
8	+	-	+

Механізмом зниження вмісту фосфоліпідів у присутності фосфоліпази С, як відомо є утворення діацилгліцеролів, які є гідрофобними (залишаються в олії), і гідрофільних фосфатних ефірів, які вилучаються із гідратаційним осадом, у зв'язку із цим ступінь виходу олії в обрано основним критерієм оптимізації, значення виходу олії із фузу наведені у таблиці 6.8.

Таблиця 6.8. Вплив ферментативної обробки фузу на вихід соняшникової олії.

Номер	Зразок	Вихід олії, %
0	Контроль	20±1%
1	(60°C+0,0075% тривалість 90 хвилин)	60±3%
2	(20°C+0,0025% тривалість 30 хвилин)	62±1%
3	(60°C+0,0075% тривалість 30 хвилин)	61±1%

4	(60°C+0,0025% тривалість 30 хвилин)	49±0,5%
5	(20°C+0,0075% тривалість 30 хвилин)	43±2%
6	(20°C+0,0075% тривалість 90 хвилин)	59±1%
7	(20°C+0,0025% тривалість 90 хвилин)	32±1%
8	(60°C+0,0025% тривалість 90 хвилин)	21±1%

За результатами поставленого за цим планом експерименту можна розрахувати вісім коефіцієнтів рівняння регресії

$$y=b_0+b_1x_1+b_2x_2+b_3x_3+b_{12}x_1x_2+b_{13}x_1x_3+b_{23}x_2x_3+b_{123}x_1x_2x_3$$

У таблиці 6.9. представлено матрицю трифакторного експерименту

Таблиця 6.9. Матриця трифакторного експерименту

Номер Спроби	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y _{U1}	Y _{U2}	Y _{U3}	Y _U
1	+	+	+	+	+	+	+	59,4	63,0	57,3	60
2	-	-	-	+	+	+	-	61,7	62,6	61,8	62
3	+	+	-	+	-	-	-	62	60,6	60,3	61
4	+	-	-	-	+	-	+	48,8	48,4	49,5	49
5	-	+	-	-	-	+	+	42,1	44,1	42,3	43
6	-	+	+	-	+	-	-	58,6	59,4	59,2	59
7	-	-	+	+	-	-	+	31	32,4	32,2	32
8	+	-	+	-	-	+	-	20,8	20,6	21,7	21

Наведена матриця повнофакторного експерименту дозволяє визначити оптимальне значення функції (U) для всіх можливих варіацій рівнів змінних (X_i) факторів. Отримані значення параметрів оптимізації для кожного експерименту дозволяють визначити тип функції та розрахувати коефіцієнти рівняння регресії.

Отримані дані були додатково оброблені за допомогою статистичного аналізу для отримання коефіцієнтів рівняння регресії, яке можна було б використовувати для моделювання процесу гідратації.

Згідно формулам (2.13) і (2.14), кожен коефіцієнт регресії визначається сумою результатів дослідів зі знаками вектор-стовпчиків відповідних факторів в плані експеримента

$$b_0=(60+62+61+49+43+59+32+21)/8=48,4;$$

$$b_1=(60-62+61+49-43-59-32+21)/8=-0,625;$$

$$b_2=(60-62+61-49+43+59-32-21)/8=7,375;$$

$$b_3=(60-62-61-49-43+59+32+21)/8=-5,375;$$

$$b_{12}=(60+62+61-49-43-59+32-21)/8=5,375$$

$$b_{23}=(60+62-61-49+43-59-32+21)/8=-7,125;$$

$$b_{13}=(60+62-61+49-43+59-32-21)/8=9,125;$$

$$b_{123}=(60-62-61+49+43-59+32-21)/8=-2,375;$$

Результати проведення статистичного аналізу значимості коефіцієнтів рівняння регресії представлені у таблиці 6.10.

Таблиця 6.10. Статистичний аналіз значимості коефіцієнтів рівняння регресії

№	$y_{u1} - y_u$	$y_{u2} - y_u$	$y_{u3} - y_u$	$(y_{u1} - y_u)^2$	$(y_{u2} - y_u)^2$	$(y_{u3} - y_u)^2$	$\Sigma(y_{ku} - y_u)^2$	$S^2(y_{uk})$
1	0,6	-3	2,7	0,36	9	7,29	16,65	8,3
2	0,3	-0,6	0,2	0,09	0,36	0,04	0,49	0,25
3	-1	0,4	0,7	1	0,16	0,49	1,65	0,8
4	0,2	0,6	-0,5	0,04	0,36	0,25	0,65	0,3
5	0,9	1,1	0,7	0,81	1,21	0,49	2,51	1,25
6	0,4	-0,4	-0,2	0,16	0,16	0,04	0,36	0,2
7	1	-0,4	-0,2	1	0,16	0,04	1,2	0,6
8	-0,2	-0,4	0,7	0,04	0,16	0,49	0,7	0,35

Однорідність дисперсії перевіряють за допомогою критерію Кохрена:

$$G_p = S^2(y_{ku})_{\max} / \Sigma S^2(y_{ku}) = 8,3 / 12,05 = 0,68;$$

$$G_t=0,8159(\alpha=0,05; N=8; f=n-1=3-1=2)$$

$G_p < G_t$, отже дисперсія є однорідною, а значення відтворюваними

З результатів таблиці 6.10. слідує:

1) Сума порядкових дисперсій відтворюваності одиночного результату

$$\Sigma S^2 (y_{ku}) = 12,05$$

2) Середня для всього експерименту дисперсія відтворюваності одиночного результату

$$S^2 (y_k) = 12,05/8 = 1,506$$

3) Середня для всього експерименту дисперсія відтворюваності середнього значення виходу процесу

$$S^2 (y) = 1,50625/3 = 0,502$$

4) Дисперсія коефіцієнтів рівняння регресії

$$S^2 (b_i) = 0,502/8 = 0,0628$$

звідки знаходимо похибку коефіцієнтів регресії

$$S(b_i) = \sqrt{0,0628} = 0,2505$$

$$|b_i| > t_{0,95} \quad 16S(b_i) = 0,25 \cdot 2,12 = 0,53$$

Не значимих коефіцієнтів у рівнянні не виявлено, тепер рівняння має вигляд :

$$y = 48,4 + (-0,625) x_1 + 7,375 x_2 + (-5,375) x_3 + 5,375 x_1 x_2 + (-7,125) x_1 x_3 + 9,125 x_2 x_3 + (-2,375) x_1 x_2 x_3$$

Розраховано вихід $\hat{y}_u$ для кожного варіанта дослідів за рівнянням регресії,

$$\hat{y}_1 = 48,4 + (-0,625) + 7,375 + (-5,375) + 5,375 + (-7,125) + 9,125 + (-2,375) = 59,475$$

$$\hat{y}_2 = 48,4 - (-0,625) + 7,375 - (-5,375) + 5,375 - (-7,125) - 9,125 + (-2,375) = 62,775$$

$$\hat{y}_3 = 48,4 + (-0,625) + 7,375 - (-5,375) + 5,375 - (-7,125) - 9,125 + (-2,375) = 61,525$$

$$\hat{y}_4 = 48,4 - (-0,625) - 7,375 - (-5,375) + 5,375 - (-7,125) - 9,125 + (-2,375) = 48,025$$

$$\hat{y}_5 = 48,4 - (-0,625) - 7,375 - (-5,375) - 5,375 - (-7,125) - 9,125 - (-2,375) = 42,525$$

$$\hat{y}_6 = 48,4 + (-0,625) + 7,375 + (-5,375) - 5,375 + (-7,125) + 9,125 - (-2,375) = 58,275$$

$$\hat{y}_7 = 48,4 - (-0,625) - 7,375 + (-5,375) - 5,375 + (-7,125) + 9,125 + (-2,375) = 32,525$$

$$\hat{y}_8 = 48,4 + (-0,625) - 7,375 + (-5,375) - 5,375 + (-7,125) - 9,125 - (-2,375) = 21,775$$

Проводимо визначення адекватності коефіцієнтів рівняння регресії та

розраховуємо дисперсію адекватності. Результати перевірки адекватності коефіцієнтів рівняння регресії представлені у таблиці 6.11.

Таблиця 6.11. Аналіз адекватності коефіцієнтів рівняння регресії

U	y_u	$\hat{y}_u$	$ \hat{y}_u - y_u $	$(\hat{y}_u - y_u)^2$
1	60	59,475	0,525	0,275
2	62	62,775	0,775	0,06
3	61	61,525	0,525	0,275
4	49	48,025	0,975	0,95
5	43	42,525	0,475	0,225
6	59	58,275	0,725	0,525
7	32	32,525	0,525	0,275
8	21	21,775	0,775	0,06

$$S^2_{ад} = \sum (\hat{y}_u - y_u)^2 / (N - N')$$

$$S^2_{ад} = (0,275 + 0,06 + 0,275 + 0,95 + 0,225 + 0,525 + 0,275 + 0,06) / (8 - 4) = 0,66$$

Порівняння дисперсій показує, що $S^2_{ад} = 0,5 < S^2$

Виходячи з порівняння дисперсій проводимо перевірку за адекватності рівняння за критерієм Фішера.

Висновок

$$F_T = S^2_{ад} / S^2$$

$$F_T = 0,66 / 0,25 = 2,65$$

за таблицями для ступеню свободи $f_1 = N - l = 8 - 4$ та $f_2 = N(m - 1) = 4(8 - 1) = 28$ та для рівня значущості $\alpha = 5\%$ Вибираємо табличне значення критерію Фішера $F_T = 3,01$

Перевіряємо умову адекватності

$$F_T = 2,65 < F_T = 3,01$$

Отримане рівняння є адекватним досліджуваному процесу, що доводиться порівнянням дисперсій

У середовищі Mathcad було побудовано графічні зображення функції ступеня виведення фосфатидів від двох параметрів ферментативної гідратації олії, а також знайдено локальний оптимум кожної функції. При цьому третій параметр функції був фіксованим (рис. 6.3- 6.5).

На рис. 6.3 представлена поверхня відгуку функції ефективності виходу олії залежно від концентрації ферменту та тривалості обробки фузу при фіксованій температурі 40 °С. Теоретичний вихід олії суттєво не відрізнявся від максимального експериментально одержаного виходу олії з олії (62%) при концентрації ферменту $X_2 = 0,0025\%$, тривалості обробки $X_3 = 30$ хв, що свідчить що дана область параметрів (0,0025-0,0075% ферментного препарату та 30 – 90 хв обробки) є раціональною для ферментативної обробки фузу олійного соняшникового препаратом фосфоліпаза С

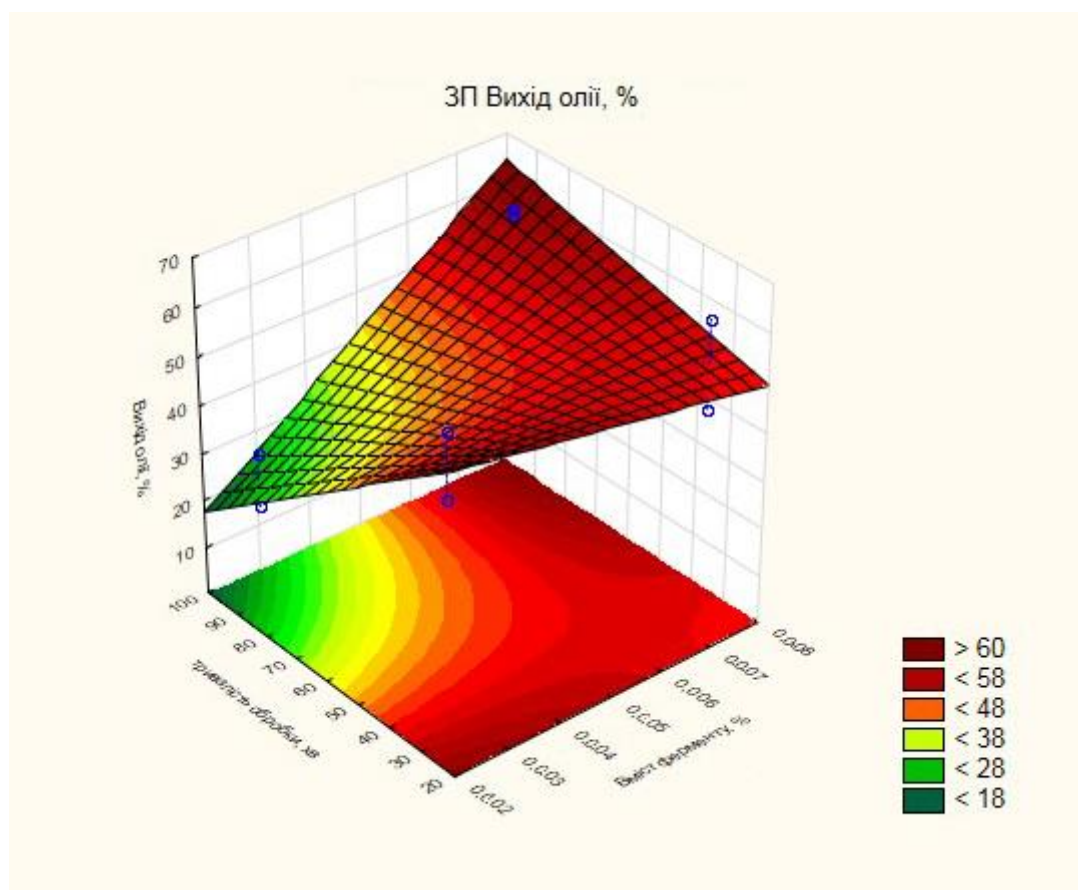


Рисунок 6.3 Графічне зображення поверхні відгуку функції виходу олії від вмісту ферменту та тривалості процесу при ферментативній обробці фузу олійного соняшникового за температури 40 °С

Графічне зображення залежності виходу олії від температури та вмісту ферменту при фіксованій тривалості обробки 60 хв представлена на рис. 6.4. Згідно одержаної моделі максимальний вихід олії у досліджуваному діапазоні параметрів повинен бути при концентрації ферменту вище 0,007 % та температурі приблизно 60 °С

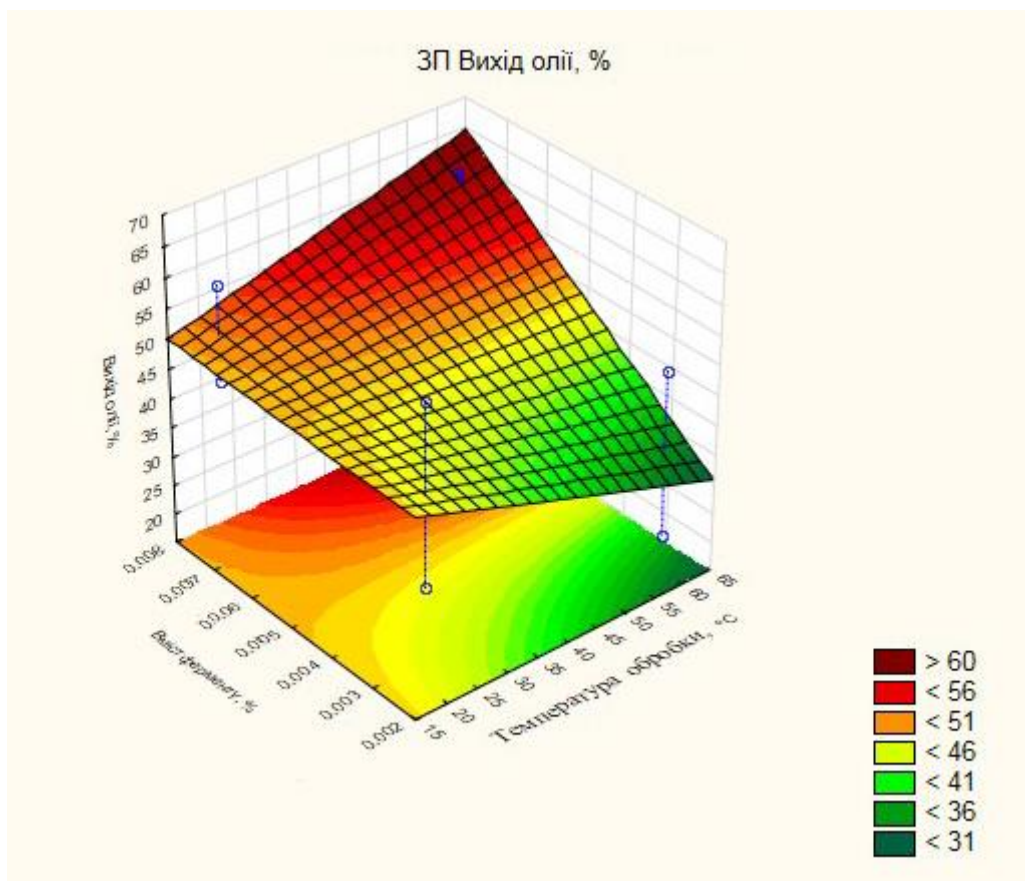


Рисунок 6.4 Графічне зображення поверхні відгуку функції виходу олії від вмісту ферменту та температури процесу при ферментативній обробці фузу олійного соняшникового при тривалості обробки 60 хв

На рис. 6.5 наведено поверхню відгуку функції виходу олії залежно від тривалості обробки та температури при фіксованій концентрації ферменту 0,005%

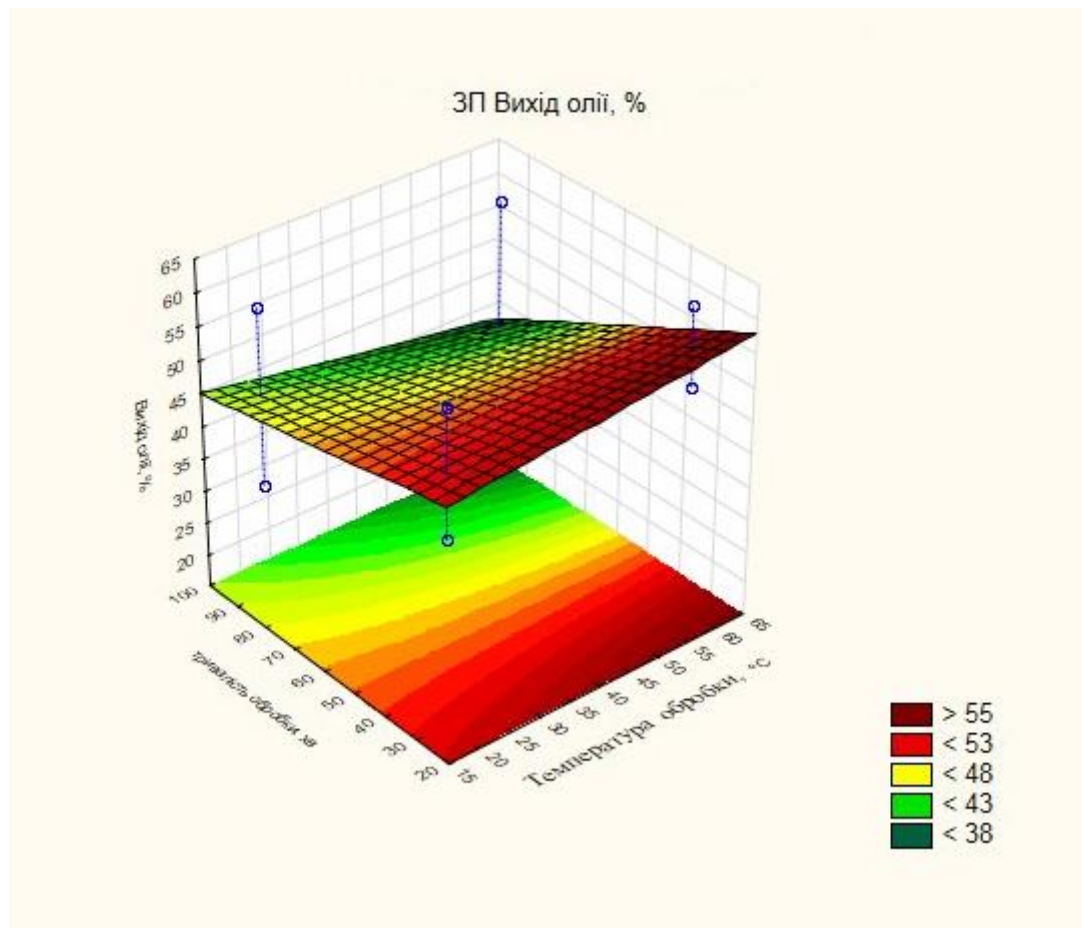


Рисунок 6.5. Графічне зображення поверхні відгуку функції виходу олії від температури та тривалості обробки при ферментативній обробці фузу олійного соняшникового при фіксованій кількості ферменту (0,005 %).

Одержана поверхня відгуку свідчить, що максимальний вихід олії при фіксованій кількості внесеного ферменту знаходиться при тривалості обробки приблизно 30 хвилин за температурі 40-60 °C.

Адекватність отриманого рівняння регресії дозволяє використовувати рівняння як інтерполяційну формулу для розрахунку значень виходу процесу ферментативної обробки фузу (y) при будь-якій тривалості процесу обробки, концентрації ферменту та температурного режиму процесу, що знаходяться між верхнім та нижнім рівнем. Це рівняння може бути основою для знаходження раціональних умов ведення процесу ферментативної обробки фузу.

Результати визначення фізико-хімічних показників якості зразків соняшникової олії, вилученої із фузу олійного відповідно зміни факторів експерименту, та контрольного зразку наведені в табл. 6.12 .

Ступінь виведення фосфоліпідів в олії, отриманій після ферментативної обробки фузу олійного соняшникового ферментним препаратом Quara® Boost, був досить високим (вище 70%) та коливався в залежності від параметрів проведення процесу.

Таблиця 6.12. Вміст фосфоліпідів в фузі та зразках олії і ступінь їх вилучення в наслідок гідратації

Но мер	Зразок	Вміст фосфору (середнє значення)	Вміст фосфору (у перерахун ку на оксид фосфору)	Вміст фосфору (у перерахунк у на стеароолеол ецитин)	Ступінь виведення фосфоліпідів %
	Фуз	0,022±1%	0,052±1%	0,57±1%	-
0	Олія (Контроль)	0,011±1%	0,027±1%	0,27±1%	-
1	(60°C+0,075 % тривалість 90 хвилин)	0,0021±2%	0,0048±2%	0,054±2%	80,0±2%
2	(20°C+0,025 % тривалість 30 хвилин)	0,0025±3%	0,0051±3%	0,03±3%	89,0±3%
3	(60°C+0,075 % тривалість 30 хвилин)	0,001±4%	0,003±4%	0,03±4%	88,0±4%

4	(60°C+0,025 % тривалість 30 хвилин)	0,003±2%	0,0069±2%	0,077±2%	71,5±2%
5	(20°C+0,075 % тривалість 30 хвилин)	0,0022±2%	0,005±2%	0,056±2%	79,25±2%
6	(20°C+0,075 % тривалість 90 хвилин)	0,0075±2%	0,001±2%	0,02±3%	92,6±3%
7	(20°C+0,025 % тривалість 90 хвилин)	0,002±2%	0,006±2%	0,07±2%	74,0±2%
8	(60°C+0,025 % тривалість 90 хвилин)	0,0014±2%	0,0035±2%	0,04±2%	85,2±2%

Залежно від умов проведення процесу спостерігалась помітна розбіжність між ступенем виведення фосфоліпідів із олії після обробки зразків фузу, але при цьому усі значення залишаються вищими за вихід олії з необробленого зразку фузу

Вміст вільних жирних кислот в олії отриманій після ферментативної обробки фузу олійного соняшникового змінювався залежно від умов проведення процесу (табл. 6.13.)

Таблиця 6.13. Зміна кислотного число соняшникової олії отриманої після ферментативної обробки фузу олійного соняшникового

Номер	Зразок	Кислотне число мг КОН/г
0	Контроль	1,84±0,3
1	(60°C+0,0075% тривалість 90 хвилин)	2,1±0,2

2	(20°C+0,0025% тривалість 30 хвилин)	2,7±0,5
3	(60°C+0,0075% тривалість 30 хвилин)	2,4±0,2
4	(60°C+0,0025% тривалість 30 хвилин)	2,7±0,2
5	(20°C+0,0075% тривалість 30 хвилин)	2,9±0,4
6	(20°C+0,0075% тривалість 90 хвилин)	2,4±0,3
7	(20°C+0,0025% тривалість 90 хвилин)	1,8±0,2
8	(60°C+0,0025% тривалість 90 хвилин)	1,7±0,1

У більшості експериментів кислотне число олії, отриманій після обробки фузу олійного соняшникового ферментним препаратом Quara® Boost, дещо зростало, максимально до значення 2,9 мг КОН/г. Пероксидне число соняшникової олії, отриманій після ферментативної обробки фузу олійного соняшникового, суттєво не змінювалось, максимальне значення було виявлено у зразку №6, обробленого за температури 60°C, при концентрації ферменту 0,025% та тривалості обробки 90 хвилин) (табл. 6.14).

Таблиця 6.14. Пероксидне число соняшникової олії отриманої після ферментативної обробки фузу олійного соняшникового.

Номер	Зразок	Пероксидне число ммоль $\frac{1}{2}$ O /кг
0	Контроль	0,8±0,1
1	(60°C+0,0075% тривалість 90 хвилин)	0,8±0,1
2	(20°C+0,0025% тривалість 30 хвилин)	0,7±0,1
3	(60°C+0,0075% тривалість 30 хвилин)	0,9±0,1
4	(60°C+0,0025% тривалість 30 хвилин)	0,5±0,1
5	(20°C+0,0075% тривалість 30 хвилин)	0,6±0,1
6	(20°C+0,0075% тривалість 90 хвилин)	1,6±0,2
7	(20°C+0,0025% тривалість 90 хвилин)	1,1±0,2
8	(60°C+0,0025% тривалість 90 хвилин)	1,9±0,2

Загалом якість олії, вилученої з фузів після обробки фосфоліпазами, була високою, хоча, вміст пероксидних сполук і вільних жирних кислот у зразках, дещо підвищувався залежно від умов обробки, при цьому вміст фосфоровмісних сполук зменшувався в усіх зразках.

6.5. Технологія ензимного вилучення соняшникової олії із бакових осадів

За одержаними результатами, під дослідження впливу ферментних препаратів на ефективність вилучення олії із олійного фузу нами було розроблено блок-схему технології знежирення фузу.

Фуз олійний соняшниковий що надходить у виробництво завантажується у реактор де відбувається нагрівання його до температури 60 °С. Тим часом фермент через дозатор подається у змішувач, де до нього додається вода до отримання розчину ферменту концентрацією 1% котрий подається у реактор у кількості 5% від маси фузу. Після цього відбувається експозиція із постійним перемішуванням суміші фузу та розчину ферменту за температури 60 °С, протягом однієї години, потім суміш нагрівають до температури 80 °С протягом 10 хвилин не припиняючи перемішування для інактивації ферменту. Після інактивації суміш вивантажується з реактора та завантажується у відстійники, де впродовж 8 -12 годин відбувається осадження та розділення суміші. Після розділення соняшникова олія що знаходиться у верхній частині відстійників вивантажується і може направлятися як на реалізацію так і на подальшу переробку. Знежирений фосфатидний залишок збирається у нижній частині апарату та може бути використаний як кормова добавка . Блок-схему процесу наведено на рис 6.6.



Рисунок 6.6. Принципова технологічна схема ензимної обробки фузу

Також за даною схемою було розроблено апаратно-технологічну схему проведення процесу ферментативної обробки фузу олійного соняшникового (рис 6.7.).

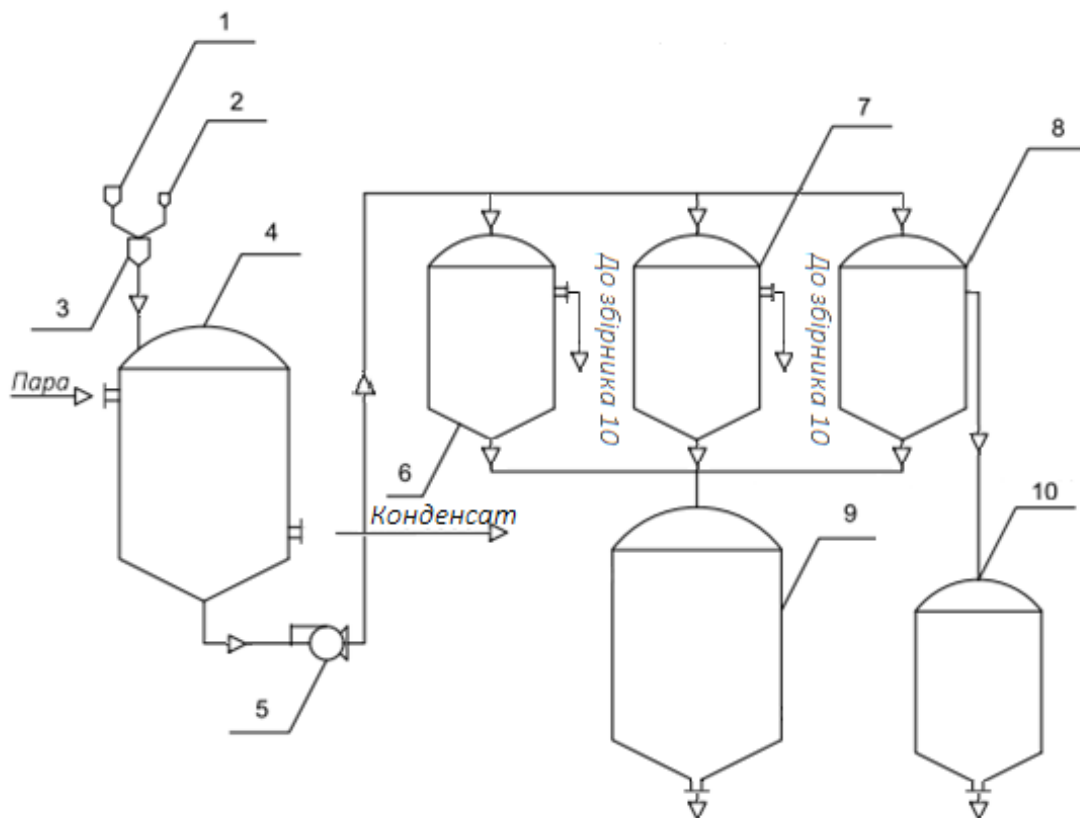


Рисунок 6.7. Апаратурно-технологічна схема ензимної обробки фузу, 1 дозатор води, 2 дозатор ферментного препарату, 3 змішувач, 4 реактор, 5 насос, 6-8 відстійники, 9 бак збірник олії, 10 збірник знеолійного фузу

Висновки за розділом 6

1. Результати дослідження доводять ефективність використання нових ферментних препаратів із фосфоліпазною активністю для вилучення олії з олійних фузів. В обох досліджених зразках фузів підвищення виходу олії спостерігалось при обробці ферментними препаратами Lecitase® Ultra та Quara® Boost.
2. У більшості зразків фузів після обробки фосфоліпазами з'являлась фракція поліфосфатидні кислоти.
3. Якість олії, вилученої з фузів після обробки ліпазами, була високою, її кислотність зростала суттєво тільки в одному зразку фузу після обробки препаратом Lecitase® Ultra, а вміст пероксидних і фосфоровмісних сполук

зменшувався в усіх зразках. Олія, вилучена з олійних фузів, мала суттєву антиоксидантну активність.

4. Одержано регресійну залежність ступеню виходу олії в результаті ензимної обробки фузу за допомогою ферментного препарату Quara® Boost від досліджених параметрів - концентрації ферменту, температури, та тривалості обробки. Одержане рівняння регресії свідчить, що найбільший позитивний вплив на ступінь виходу олії має взаємодія параметрів концентрація ферментного препарату і тривалість обробки та концентрація ферментного препарату і температура. За допомогою поверхні відгуку залежності виходу олії в результаті ферментативної обробки фузу олійного соняшникового від двох досліджених факторів (при фіксованому третьому параметрі) встановлено раціональні умови ферментативної обробки фузу олійного соняшникового в досліджуваному діапазоні значень параметрів, а саме - 0,005 % ферментного препарату, температура 60 °C та тривалість обробки 60 хв.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі на основі аналізу інформаційних джерел та експериментальних досліджень вирішено науково-практичне завдання, яке полягає у удосконаленні ензимного дегуммінгу соняшникової олії та використання фосфоліпазних препаратів для знежирення фузу олійного соняшникового. На основі одержаних результатів зроблено наступні висновки:

1. Встановлено, що найбільш ефективним ферментним препаратом для вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії є новий препарат Quara® Boost компанії Novozyme, який має активність фосфоліпази С. Використання даного препарату забезпечило найвищий вихід гідратованої олії, найнижчий залишковий вміст фосфору (16 мг/кг) та вміст вільних жирних кислот, низьке значення пероксидного числа та високу антиоксидантну активність. Встановлено, що для вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії раціональною тривалістю обробки ферментним препаратом Quara® Boost є 60 хвилин.
2. При використанні ферментного препарату Lecitase® Ultra вихід гідратованої олії був на 1 % вищим порівняно із водним дегуммінгом. Залишковий вміст фосфору в олії становив 32 мг/кг. У той же час за використання даного препарату кислотність гідратованої олії зростала втричі порівняно із сирою олією. При дегумуванні соняшникової олії препаратом Lecitase® Ultra оптимальна тривалість обробки складала 60 хв.
3. Новий препарат Quara Low P із активністю фосфоліпази A1 мав високу ефективність вилучення фосфоліпідів із соняшникової олії, забезпечуючи залишковий вміст фосфору 24 мг/кг, невисоке зростання кислотності гідратованої олії (порівняно із препаратом Lecitase® Ultra) та високу окиснювальну стабільність олії. Одночасно при використанні даного препарату для дегуммінгу соняшникової олії вихід гідратованої соняшникової олії був лише на 0,5 % вищим порівняно із водною

гідратацією. Раціональна тривалість обробки соняшникової олії була найнижчою під час дегуммінгу препаратом Quara Low P - 40 хв.

4. Одержано регресійну залежність ступеню вилучення фосфоліпідів в результаті ензимного дегуммінгу за допомогою ферментного препарату Quara® Boost від досліджених параметрів - концентрації ферменту, кількості внесеної води та температури. Одержане рівняння регресії свідчить, що найбільший позитивний вплив на ступінь вилучення фосфоліпідів має взаємодія параметрів концентрація ферменту і кількість води та кількість води і температура. За допомогою поверхні відгуку залежності ступеню вилучення фосфоліпідів в результаті ензимного дегуммінгу від двох досліджених факторів (при фіксованому третьому параметрі) встановлено раціональні умови ензимного дегуммінгу соняшникової олії в досліджуваному діапазоні значень параметрів, а саме - 0,005 % ферментного препарату, 5 % води та температура 40 °С.
5. Використання ультразвукової обробки для ензимного дегуммінгу соняшникової олії суттєво прискорює даний процес. Це підтверджено дещо вищим виходом гідратованої олії після 5-12 хв. обробки та приблизно вдвічі нижчим залишковим вмістом фосфоліпідів в ній. Ультразвукова обробка інтенсифікувала також ферментативне дегумування соняшникової олії, максимальний вихід гідратованої олії 96,5 % було одержано за використання препарату Quara Boost та 11 хв. дії ультразвуку
6. Результати дослідження доводять ефективність використання нових ферментних препаратів із фосфоліпазною активністю для вилучення олії з олійних фузів. Підвищення виходу олії спостерігалось при обробці ферментними препаратами фузу Lecitase® Ultra та Quara® Boost. Якість олії, вилученої з фузів після обробки фосфоліпазами, була високою, її кислотність зростала суттєво тільки в одному зразку фузу після обробки препаратом Lecitase® Ultra, а вміст пероксидних і фосфоровмісних сполук зменшувався в усіх зразках. Олія, вилучена з олійних фузів, мала суттєву

антиоксидантну активність. Розроблено апаратно-технологічну схему знежирення олійного фузу за допомогою фосфоліпаз.

7. Одержано регресійну залежність ступеню виходу олії в результаті ензимної обробки фузу за допомогою ферментного препарату Quara® Boost від досліджених параметрів - концентрації ферменту, температури, та тривалості обробки. Одержане рівняння регресії свідчить, що найбільший позитивний вплив на ступінь виходу олії має взаємодія параметрів концентрація ферменту і тривалість обробки та концентрація ферменту і температура. За допомогою поверхні відгуку залежності виходу олії в результаті ферментативної обробки фузу олійного соняшникового від двох досліджених факторів (при фіксованому третьому параметрі) встановлено раціональні умови ензимної обробки фузу олійного соняшникового в досліджуваному діапазоні значень параметрів, а саме - 0,005 % ферментного препарату, температура 60 °C та тривалість обробки 60 хв.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Zhang, L., Akhymetkan, S., Chen, J., Dong, Y., Gao, Y., & Yu, X. (2022). Convenient method for the simultaneous production of high-quality fragrant rapeseed oil and recovery of phospholipids via electrolyte degumming. *LWT* (Vol. 155, p. 112947). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.112947>
2. More, N. S., & Gogate, P. R. (2018). Ultrasound assisted enzymatic degumming of crude soybean oil. *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 42, pp. 805–813). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.031>
3. Wang, T., & Zhou, D. (2017). Advances in phospholipid quantification methods. *Current Opinion in Food Science* (Vol. 16, pp. 15–20). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2017.06.007>
4. Szydłowska-Czerniak, A., & Łaszewska, A. (2017). Optimization of a soft degumming process of crude rapeseed oil—Changes in its antioxidant capacity. *Food and Bioproducts Processing* (Vol. 105, pp. 26–35). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2017.05.012>
5. Han, L., Lin, Q., Liu, G., Han, D., Niu, L., & Su, D. (2019). Lipids Promote Glycated Phospholipid Formation by Inducing Hydroxyl Radicals in a Maillard Reaction Model System. In *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 67, Issue 28, pp. 7961–7967). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b02771>
6. Jiang, X., Chang, M., Jin, Q., & Wang, X. (2015). Application of phospholipase A1 and phospholipase C in the degumming process of different kinds of crude oils. *Process Biochemistry* (Vol. 50, Issue 3, pp. 432–437). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2014.12.011>
7. Nikolaeva, T., Rietkerk, T., Sein, A., Dalglish, R., Bouwman, W. G., Velichko, E., Tian, B., Van As, H., & van Duynhoven, J. (2020). Impact of water degumming and enzymatic degumming on gum mesostructure formation in crude soybean oil. *Food Chemistry* (Vol. 311, p. 126017). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126017>
8. Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q., & Wang, X. (2014). The effect of ultrasound on enzymatic degumming process of rapeseed oil by the use of

- phospholipase A1. *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 21, Issue 1, pp. 142–148). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.018>
9. Huang, S., Liang, M., Xu, Y., Rasool, A., & Li, C. (2014). Characteristics and vegetable oils degumming of recombinant phospholipase B. *Chemical Engineering Journal* (Vol. 237, pp. 23–28). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.109>
10. Mei, L., Wang, L., Li, Q., Yu, J., & Xu, X. (2013). Comparison of acid degumming and enzymatic degumming process for *Silybum marianum* seed oil. *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 93, Issue 11, pp. 2822–2828). Wiley. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6109>
11. Sampaio, K. A., Zyaykina, N., Wozniak, B., Tsukamoto, J., Greyt, W. D., & Stevens, C. V. (2014). Enzymatic degumming: Degumming efficiency versus yield increase. *European Journal of Lipid Science and Technology* (Vol. 117, Issue 1, pp. 81–86). Wiley. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201400218>
12. Sagalowicz, L., Moccand, C., Davidek, T., Ghanbari, R., Martiel, I., Negrini, R., Mezzenga, R., Leser, M. E., Blank, I., & Michel, M. (2016). Lipid self-assembled structures for reactivity control in food. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (Vol. 374, Issue 2072, p. 20150136). The Royal Society. <https://doi.org/10.1098/rsta.2015.0136>
13. dos Passos, R. M., da Silva, R. M., de Almeida Pontes, P. V., Morgano, M. A., Meirelles, A. J. A., Stevens, C. V., Ferreira, M. C., & Sampaio, K. A. (2022). Phospholipase cocktail: A new degumming technique for crude soybean oil. *LWT* (Vol. 159, p. 113197). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113197>
14. Jiang, X., Zhou, S., Jiang, Y., Brenna, J. T., & Abbaspourrad, A. (2020). Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical properties and oxidative stability of phospholipids in emulsion system. *Journal of Food Process Engineering* (Vol. 44, Issue 1). Wiley. <https://doi.org/10.1111/jfpe.13606>
15. Gharby, S. (2022). Refining Vegetable Oils: Chemical and Physical Refining. P. C. McGuire (Ed.), *The Scientific World Journal* (Vol. 2022, pp. 1–10). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1155/2022/6627013>

16. Brahmi, F., Haddad, S., Bouamara, K., Yalaoui-Guellal, D., Prost-Camus, E., de Barros, J.-P. P., Prost, M., Atanasov, A. G., Madani, K., Boulekbache-Makhlouf, L., & Lizard, G. (2020). Comparison of chemical composition and biological activities of Algerian seed oils of *Pistacia lentiscus* L., *Opuntia ficus indica* (L.) mill. and *Argania spinosa* L. Skeels. *Industrial Crops and Products* (Vol. 151, p. 112456). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112456>
17. Lamas, D. L., Constenla, D. T., & Raab, D. (2016). Effect of degumming process on physicochemical properties of sunflower oil. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology* (Vol. 6, pp. 138–143). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2016.03.007>
18. Sánchez-Arévalo, C. M., Olmo-García, L., Fernández-Sánchez, J. F., & Carrasco-Pancorbo, A. (2020). Polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils: An overview on sample preparation, determination strategies, and relative abundance of prevalent compounds. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* (Vol. 19, Issue 6, pp. 3528–3573). Wiley. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12637>
19. Chew, S.-C., Tan, C.-P., & Nyam, K.-L. (2017). Application of response surface methodology for optimizing the deodorization parameters in chemical refining of kenaf seed oil. *Separation and Purification Technology* (Vol. 184, pp. 144–151). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.044>
20. Lacoste, F. (2014). Undesirable substances in vegetable oils: anything to declare. *OCL* (Vol. 21, Issue 1, p. A103). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/ocl/2013060>
21. Bonwick, G. A., & Birch, C. S. (2019). European Regulation of Process Contaminants in Food. *Mitigating Contamination from Food Processing* (pp. 1–16). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788016438-00001>
22. Gharby, S., Hajib, A., Ibourki, M., Sakar, E. H., Nounah, I., Moudden, H. E., Elibrahimi, M., & Harhar, H. (2021). Induced changes in olive oil subjected to various chemical refining steps: A comparative study of quality indices, fatty acids, bioactive minor components, and oxidation stability kinetic parameters. *Chemical*

Data Collections (Vol. 33, p. 100702). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.cdc.2021.100702>

23. Dijkstra, A. J. (2017). About water degumming and the hydration of non-hydratable phosphatides. *European Journal of Lipid Science and Technology* (Vol. 119, Issue 9). Wiley. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600496>
24. Chew, S. C., & Ali, M. A. (2021). Recent advances in ultrasound technology applications of vegetable oil refining. *Trends in Food Science and Technology* (Vol. 116, pp. 468–479). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.001>
25. Macaluso, M., Farina, P., Rossi, L., Bianchi, A., Venturi, F., Chiriboga Ortega, R. D., Bedini, S., Conti, B., Guidi, L., & Zinnai, A. (2022). Chemical vs. Enzymatic Refining to Produce Peanut Oil for Edible Use or to Obtain a Sustainable and Cost-Effective Protector for Stored Grains against *Sitophilus zeamais* (Coleoptera: Curculionidae). *Foods* (Vol. 11, Issue 9, p. 1224). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/foods11091224>
26. Rodrigues, M. S., Dos Passos, R. M., Pontes, P. V. de A., Ferreira, M. C., Meirelles, A. J. A., Stevens, C. V., Maximo, G. J., & Sampaio, K. A. (2021). Enzymatic Degumming of Rice Bran Oil Using Different Commercial Phospholipases and Their Cocktails. *Life* (Vol. 11, Issue 11, p. 1197). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/life11111197>
27. Hussain Sherazi, S. T., Mahesar, S. A., & Sirajuddin. (2016). Vegetable Oil Deodorizer Distillate: A Rich Source of the Natural Bioactive Components. *Journal of Oleo Science* (Vol. 65, Issue 12, pp. 957–966). Japan Oil Chemists' Society. <https://doi.org/10.5650/jos.ess16125>
28. Ermacora, A., & Hrncirik, K. (2014). Influence of oil composition on the formation of fatty acid esters of 2-chloropropane-1,3-diol (2-MCPD) and 3-chloropropane-1,2-diol (3-MCPD) under conditions simulating oil refining. *Food Chemistry* (Vol. 161, pp. 383–389). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.03.130>
29. Tan, C., Feng, B., Zhang, X., Xia, W., & Xia, S. (2016). Biopolymer-coated liposomes by electrostatic adsorption of chitosan (chitosomes) as novel delivery systems for carotenoids. *Food Hydrocolloids* (Vol. 52, pp. 774–784). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.08.016>

30. Cui, L., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2015). Impact of Phosphatidylethanolamine on the Antioxidant Activity of α -Tocopherol and Trolox in Bulk Oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* (Vol. 63, Issue 12, pp. 3288–3294). American Chemical Society (ACS). <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b00243>
31. Cui, L., & Decker, E. A. (2015). Phospholipids in foods: prooxidants or antioxidants? In *Journal of the Science of Food and Agriculture* (Vol. 96, Issue 1, pp. 18–31). Wiley. <https://doi.org/10.1002/jsfa.7320>
32. Essid, K., Trabelsi, M., & Frikha, M. H. (2016). Oxidative stability of neutralized oils bleached with clays activated with ultrasound. In *Industrial Crops and Products* (Vol. 89, pp. 268–272). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.05.022>
33. Zahir, E., Saeed, R., Hameed, M. A., & Yousuf, A. (2017). Study of physicochemical properties of edible oil and evaluation of frying oil quality by Fourier Transform-Infrared (FT-IR) Spectroscopy. *Arabian Journal of Chemistry* (Vol. 10, pp. S3870–S3876). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.05.025>
34. Guo, T., Wan, C., Huang, F., Wei, C., & Xiang, X. (2021). Process optimization and characterization of arachidonic acid oil degumming using ultrasound-assisted enzymatic method. *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 78, p. 105720). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105720>
35. Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q., & Wang, X. (2014). The effect of ultrasound on enzymatic degumming process of rapeseed oil by the use of phospholipase A1. *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 21, Issue 1, pp. 142–148). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2013.07.018>
36. Wang, T., Cheng, J., Wang, N., Zhang, X., Jiang, L., Yu, D., & Wang, L. (2021). Study on the stability of intermediates in the process of enzymatic hydrolysis of phosphatidic acid by phospholipase A1. *LWT* (Vol. 142, p. 111015). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2021.111015>
37. Lamas, D. L., Crapiste, G. H., & Constenla, D. T. (2014). Changes in quality and composition of sunflower oil during enzymatic degumming process. *LWT - Food*

Science and Technology (Vol. 58, Issue 1, pp. 71–76). Elsevier BV.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.02.024>

38. Sampaio, K. A., Zyaykina, N., Uitterhaegen, E., De Greyt, W., Verhé, R., de Almeida Meirelles, A. J., & Stevens, C. V. (2019). Enzymatic degumming of corn oil using phospholipase C from a selected strain of *Pichia pastoris*. *LWT* (Vol. 107, pp. 145–150). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.03.003>
39. Bernardi, S., Lupatini-Menegotto, A. L., Kalschne, D. L., Moraes Flores, É. L., Bittencourt, P. R. S., Colla, E., & Canan, C. (2021). Ultrasound: a suitable technology to improve the extraction and techno-functional properties of vegetable food proteins. *Plant Foods for Human Nutrition* (Vol. 76, Issue 1, pp. 1–11). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11130-021-00884-w>
40. Chemat, F., Rombaut, N., Sicaire, A.-G., Meullemiestre, A., Fabiano-Tixier, A.-S., & Abert-Vian, M. (2017). Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. *Ultrasonics Sonochemistry* (Vol. 34, pp. 540–560). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.06.035>
41. Xiang, M., Wang, L., Yan, Q., Jiang, Z., & Yang, S. (2020). High-level expression and characterization of a novel phospholipase C from *Thielavia terrestris* suitable for oil degumming. *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 156, pp. 740–748). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.104>
42. Eba, C., Okano, A., Nakano, H., & Iwasaki, Y. (2014). A chromogenic substrate for solid-phase detection of phospholipase A2. *Analytical Biochemistry* (Vol. 447, pp. 43–45). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ab.2013.11.007>
43. Yu, D., Ma, Y., Xue, S. J., Jiang, L., & Shi, J. (2013). Characterization of immobilized phospholipase A1 on magnetic nanoparticles for oil degumming application. *LWT - Food Science and Technology* (Vol. 50, Issue 2, pp. 519–525). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.08.014>
44. Elena, C., Cerminati, S., Ravasi, P., Rasia, R., Peiru, S., Menzella, H. G., & Castelli, M. E. (2017). *B. cereus* phospholipase C engineering for efficient degumming of

- vegetable oil. *Process Biochemistry* (Vol. 54, pp. 67–72). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2017.01.011>
45. Cerminati, S., Paoletti, L., Aguirre, A., Peirú, S., Menzella, H. G., & Castelli, M. E. (2019). Industrial uses of phospholipases: current state and future applications. *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 103, Issue 6, pp. 2571–2582). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s00253-019-09658-6>
46. Lyu, Y., Ye, L., Xu, J., Yang, X., Chen, W., & Yu, H. (2015). Recent research progress with phospholipase C from *Bacillus cereus*. *Biotechnology Letters* (Vol. 38, Issue 1, pp. 23–31). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s10529-015-1962-6>
47. Borrelli, G., & Trono, D. (2015). Recombinant Lipases and Phospholipases and Their Use as Biocatalysts for Industrial Applications. *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 16, Issue 9, pp. 20774–20840). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijms160920774>
48. Qu, Y., Sun, L., Li, X., Zhou, S., Zhang, Q., Sun, L., Yu, D., Jiang, L., & Tian, B. (2016). Enzymatic degumming of soybean oil with magnetic immobilized phospholipase A2. *LWT* (Vol. 73, pp. 290–295). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.06.026>
49. Eddehech, A., Smichi, N., Arhab, Y., Noiriél, A., Abousalham, A., Gargouri, Y., & Zarai, Z. (2019). Production, purification and functional characterization of phospholipase C from *Bacillus thuringiensis* with high catalytic activity. *Process Biochemistry* (Vol. 83, pp. 122–130). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2019.05.012>
50. Manoel, E. A., dos Santos, J. C. S., Freire, D. M. G., Rueda, N., & Fernandez-Lafuente, R. (2015). Immobilization of lipases on hydrophobic supports involves the open form of the enzyme. *Enzyme and Microbial Technology* (Vol. 71, pp. 53–57). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.02.001>
51. Xu, H., Yan, Q., Duan, X., Yang, S., & Jiang, Z. (2015). Characterization of an acidic cold-adapted cutinase from *Thielavia terrestris* and its application in flavor

- ester synthesis. *Food Chemistry* (Vol. 188, pp. 439–445). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.05.026>
52. Sun, Q., Chen, F., Geng, F., Luo, Y., Gong, S., & Jiang, Z. (2018). A novel aspartic protease from *Rhizomucor miehei* expressed in *Pichia pastoris* and its application on meat tenderization and preparation of turtle peptides. *Food Chemistry* (Vol. 245, pp. 570–577). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.10.113>
53. Elleboudy, N. S., Aboulwafa, M. M., & Hassouna, N. A.-H. (2014). Phospholipase C from *Pseudomonas aeruginosa* and *Bacillus cereus*; characterization of catalytic activity. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine* (Vol. 7, Issue 11, pp. 860–866). Medknow. [https://doi.org/10.1016/s1995-7645\(14\)60150-4](https://doi.org/10.1016/s1995-7645(14)60150-4)
54. Lage, F. A. P., Bassi, J. J., Corradini, M. C. C., Todero, L. M., Luiz, J. H. H., & Mendes, A. A. (2016). Preparation of a biocatalyst via physical adsorption of lipase from *Thermomyces lanuginosus* on hydrophobic support to catalyze biolubricant synthesis by esterification reaction in a solvent-free system. *Enzyme and Microbial Technology* (Vol. 84, pp. 56–67). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2015.12.007>
55. Cocco, L., Follo, M. Y., Manzoli, L., & Suh, P.-G. (2015). Phosphoinositide-specific phospholipase C in health and disease. *Journal of Lipid Research* (Vol. 56, Issue 10, pp. 1853–1860). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1194/jlr.r057984>
56. Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q., & Wang, X. (2014). Effect of ultrasound treatment on oil recovery from soybean gum by using phospholipase C. *Journal of Cleaner Production* (Vol. 69, pp. 237–242). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.060>
57. Ravasi, P., Braia, M., Eberhardt, F., Elena, C., Cerminati, S., Peirú, S., Castelli, M. E., & Menzella, H. G. (2015). High-level production of *Bacillus cereus* phospholipase C in *Corynebacterium glutamicum*. *Journal of Biotechnology* (Vol. 216, pp. 142–148). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2015.10.018>
58. Elena, C., Ravasi, P., Cerminati, S., Peiru, S., Castelli, M. E., & Menzella, H. G. (2016). *Pichia pastoris* engineering for the production of a modified phospholipase C. *Process Biochemistry* (Vol. 51, Issue 12, pp. 1935–1944). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.022>

59. Fang, X., Wang, X., Li, G., Zeng, J., Li, J., & Liu, J. (2018). SS-mPEG chemical modification of recombinant phospholipase C for enhanced thermal stability and catalytic efficiency. *International Journal of Biological Macromolecules* (Vol. 111, pp. 1032–1039). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.134>
60. Ahmad, M., Hirz, M., Pichler, H., & Schwab, H. (2014). Protein expression in *Pichia pastoris*: recent achievements and perspectives for heterologous protein production. *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 98, Issue 12, pp. 5301–5317). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s00253-014-5732-5>
61. Tanokura, M., Miyakawa, T., Guan, L., & Hou, F. (2015). Structural analysis of enzymes used for bioindustry and bioremediation. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* (Vol. 79, Issue 9, pp. 1391–1401). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/09168451.2015.1052770>
62. Jemli, S., Ayadi-Zouari, D., Hlima, H. B., & Bejar, S. (2014). Biocatalysts: application and engineering for industrial purposes. *Critical Reviews in Biotechnology* (Vol. 36, Issue 2, pp. 246–258). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.3109/07388551.2014.950550>
63. Ravasi, P., Braia, M., Eberhardt, F., Elena, C., Cerminati, S., Peirú, S., Castelli, M. E., & Menzella, H. G. (2015). High-level production of *Bacillus cereus* phospholipase C in *Corynebacterium glutamicum*. *Journal of Biotechnology* (Vol. 216, pp. 142–148). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2015.10.018>
64. Davids, T., Schmidt, M., Böttcher, D., & Bornscheuer, U. T. (2013). Strategies for the discovery and engineering of enzymes for biocatalysis. *Current Opinion in Chemical Biology* (Vol. 17, Issue 2, pp. 215–220). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2013.02.022>
65. Sun, X., Zhang, L., Tian, S., Yang, K., & Xie, J. (2020). Phospholipid composition and emulsifying properties of rice bran lecithin from enzymatic degumming. *LWT* (Vol. 117, p. 108588). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108588>
66. Xie, M., & Dunford, N. T. (2017). Lipid composition and emulsifying properties of canola lecithin from enzymatic degumming. *Food Chemistry* (Vol. 218, pp. 159–164). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.09.074>

67. Wang, X., Lu, J., Liu, H., Jin, Q., & Wang, X. (2016). Improved deacidification of high-acid rice bran oil by enzymatic esterification with phytosterol. *Process Biochemistry* (Vol. 51, Issue 10, pp. 1496–1502). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2016.08.013>
68. Wu, D., Lu, J., Zhong, S., Schwarz, P., Chen, B., & Rao, J. (2019). Effect of chitosan coatings on physical stability, antifungal and mycotoxin inhibitory activities of lecithin stabilized cinnamon oil-in-water emulsions. *LWT* (Vol. 106, pp. 98–104). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.02.029>
69. Cha, Y., Shi, X., Wu, F., Zou, H., Chang, C., Guo, Y., Yuan, M., & Yu, C. (2019). Improving the stability of oil-in-water emulsions by using mussel myofibrillar proteins and lecithin as emulsifiers and high-pressure homogenization. *Journal of Food Engineering* (Vol. 258, pp. 1–8). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2019.04.009>
70. Virgen-Ortíz, J. J., dos Santos, J. C. S., Ortiz, C., Berenguer-Murcia, Á., Barbosa, O., Rodrigues, R. C., & Fernandez-Lafuente, R. (2019). Lecitase ultra: A phospholipase with great potential in biocatalysis. *Molecular Catalysis* (Vol. 473, p. 110405). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110405>
71. Ambrosewicz-Walacik, M., Tańska, M., & Rotkiewicz, D. (2015). Phospholipids of Rapeseeds and Rapeseed Oils: Factors Determining Their Content and Technological Significance—A Review. *Food Reviews International* (Vol. 31, Issue 4, pp. 385–400). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/87559129.2015.1022831>
72. Jiang, X., Chang, M., Wang, X., Jin, Q., & Wang, X. (2014). A Comparative Study of Phospholipase A1 and Phospholipase C on Soybean Oil Degumming. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 91, Issue 12, pp. 2125–2134). Wiley. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2555-6>
73. Ye, Z., Qiao, X., Luo, Z., Hu, C., Liu, L., & He, D. (2016). Optimization and comparison of water degumming and phospholipase C degumming for rapeseed oil. *CyTA - Journal of Food* (Vol. 14, Issue 4, pp. 604–612). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/19476337.2016.1182218>

74. Sengar, G., Kaushal, P., Sharma, H. K., & Kaur, M. (2014). Degumming of rice bran oil. *Reviews in Chemical Engineering* (Vol. 30, Issue 2). Walter de Gruyter GmbH. <https://doi.org/10.1515/revce-2013-0030>
75. Guerrand, D. (2017). Lipases industrial applications: focus on food and agroindustries. *OCL* (Vol. 24, Issue 4, p. D403). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/ocl/2017031>
76. Demydova, A., Levchuk, I., Aksonova, O., Molchenko, S., & Demidov, I. (2021). Comparison of acid degumming methods and their influence on the formation of 3-MCPD-esters and glycidyl esters in sunflower oil deodorization. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii* (Issue 4, pp. 50–57). SHEI Ukrainian State University of Chemical Technology. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2021-137-4-50-57>
77. Zio, S., Cisse, H., Zongo, O., Guira, F., Tapsoba, F., Siourime Somda, N., Hama-Ba, F., Touloumde Songre-Ouattara, L., Zongo, C., Traore, Y., & Savadogo, A. (2020). The Oils Refining Process and Contaminants in Edible Oils: A Review. *Journal of Food Technology Research* (Vol. 7, Issue 1, pp. 9–47). Conscientia Beam. <https://doi.org/10.18488/journal.58.2020.71.9.47>
78. Vaisali, C., Charanya, S., Belur, P. D., & Regupathi, I. (2014). Refining of edible oils: a critical appraisal of current and potential technologies. *International Journal of Food Science & Technology* (Vol. 50, Issue 1, pp. 13–23). Wiley. <https://doi.org/10.1111/ijfs.12657>
79. van Rijn, J. H. J., Lankhorst, P. P., Groen, P. B. M., Muntendam, R., & de Souza, A. C. (2019). Robust and Reliable Quantification of Phospholipids in Edible Oils Using ³¹P NMR Spectroscopy. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 97, Issue 3, pp. 253–262). Wiley. <https://doi.org/10.1002/aocs.12296>
80. Goñi, M. L., Pacheco, C., Constenla, D. T., & Carelli, A. A. (2017). Solvent-free enzymatic hydrolysis of non-polar lipids in crude sunflower lecithin using phospholipase A1 (Lecitase® Ultra). *Biocatalysis and Biotransformation* (Vol. 36, Issue 5, pp. 341–351). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.1080/10242422.2017.1376662>
81. Sharma, A. K., Sharma, V., & Saxena, J. (2016). A Review on Applications of Microbial Lipases. *International Journal of Biotech Trends and Technology* (Vol.

- 19, Issue 1, pp. 1–5). Seventh Sense Research Group Journals.
<https://doi.org/10.14445/22490183/ijbtt-v19p601>
82. Adetunji, A. I., & Olaniran, A. O. (2021). Production strategies and biotechnological relevance of microbial lipases: a review. *Brazilian Journal of Microbiology* (Vol. 52, Issue 3, pp. 1257–1269). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s42770-021-00503-5>
83. Raveendran, S., Parameswaran, B., Ummalyma, S. B., Abraham, A., Mathew, A. K., Madhavan, A., Rebello, S., & Pandey, A. (2018). Applications of Microbial Enzymes in Food Industry. *Food Technology and Biotechnology* (Vol. 56, Issue 1). Faculty of Food Technology and Biotechnology - University of Zagreb. <https://doi.org/10.17113/ftb.56.01.18.5491>
84. Sarmah, N., Revathi, D., Sheelu, G., Yamuna Rani, K., Sridhar, S., Mehtab, V., & Sumana, C. (2017). Recent advances on sources and industrial applications of lipases. *Biotechnology Progress* (Vol. 34, Issue 1, pp. 5–28). Wiley. <https://doi.org/10.1002/btpr.2581>
85. Robinson, P. K. (2015). Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays in Biochemistry* (Vol. 59, pp. 1–41). Portland Press Ltd. <https://doi.org/10.1042/bse0590001>
86. Abdullahi, N., Atiku, M. K., & Umar, N. B. (2021). The roles of enzyme in food processing - An overview. *Fudma Journal of sciences* (Vol. 5, Issue 1, pp. 157–164). Federal University Dutsin-Ma. <https://doi.org/10.33003/fjs-2021-0501-549>
87. An Apodictic Review on Recent Approaches in Enzyme Technology. (2021). *Biointerface Research in Applied Chemistry* (Vol. 12, Issue 3, pp. 3446–3471). AMG Transcend Association. <https://doi.org/10.33263/briac123.34463471>
88. Eddehech, A., Rahier, R., Donnarumma, D., Rigano, F., Noiriel, A., Abousalham, A., Cacciola, F., Mondello, L., & Zarai, Z. (2023). Development of a highly efficient oil degumming process using a novel phosphatidylinositol-specific phospholipase C enzyme from *Bacillus thuringiensis* PL14. *Food Bioscience* (Vol. 53, p. 102579). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2023.102579>
89. Hou, Z., Jiang, S., Cao, X., Cao, L., Pang, M., Yang, P., & Jiang, S. (2023). Performances of phospholipids and changes of antioxidant capacity from rapeseed

- oil during enzymatic degumming. *LWT* (Vol. 173, p. 114222). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114222>
90. Demydova, A., & Berezka, T. (2021). Modern Methods of Degumming of Vegetable Oils: An Analytical Review. *Innovative Biosystems and Bioengineering* (Vol. 5, Issue 2, pp. 105–116). Kyiv Politechnic Institute. <https://doi.org/10.20535/ibb.2021.5.2.227359>
91. Delgado-Povedano, M. M., & Luque de Castro, M. D. (2015). A review on enzyme and ultrasound: A controversial but fruitful relationship. *Analytica Chimica Acta* (Vol. 889, pp. 1–21). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.05.004>
92. Cerminati, S., Eberhardt, F., Elena, C. E., Peirú, S., Castelli, M. E., & Menzella, H. G. (2017). Development of a highly efficient oil degumming process using a novel phosphatidylinositol-specific phospholipase C enzyme. *Applied Microbiology and Biotechnology* (Vol. 101, Issue 11, pp. 4471–4479). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s00253-017-8201-0>
93. Demydova, A., Nosenko, T., Shemanska, E., & Molchenko, S. (2019). Conditions for the obtaining of tocopherols from deodorizing distillates of sunflower oil. *Ukrainian Journal of Food Science* (Vol. 7, Issue 2, pp. 198–206). National University of Food Technologies. <https://doi.org/10.24263/2310-1008-2019-7-2-4>
94. Dayton, C. L. G., & Galhardo, F. (2014). Enzymatic Degumming. *Green Vegetable Oil Processing* (pp. 107–145). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-9888565-3-0.50009-1>
95. Aalrust E., Beyer W., Ottofrickenstein H., Penk G., Plainer H., Rainer R. (1992), *Enzymatic Method for Reducing the Amount of Phosphorus-Containing Components in Vegetable and Animal Oils*. European patent № 0513709.
96. Gofferjé, G., Motulewicz, J., Stäbler, A., Herfellner, T., Schweiggert-Weisz, U., & Flöter, E. (2014). Enzymatic Degumming of Crude Jatropha Oil: Evaluation of Impact Factors on the Removal of Phospholipids. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 91, Issue 12, pp. 2135–2141). Wiley. <https://doi.org/10.1007/s11746-014-2559-2>
97. An, Q., Wang, F., Lan, D., Khan, F. I., Durrani, R., Yang, B., & Wang, Y. (2016). Improving phospholipase activity of PLA1 by protein engineering and its effects on

- oil degumming. *European Journal of Lipid Science and Technology* (Vol. 119, Issue 2). Wiley. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201600110>
98. Heinze, M., & Roos, W. (2013). Assay of Phospholipase A Activity. *Methods in Molecular Biology* (pp. 241–249). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-62703-401-2_22
99. Guiotto, E. N., Tomás, M. C., & Diehl, B. W. K. (2015). Sunflower Lecithin. *Polar Lipids* (pp. 57–75). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-63067-044-3.50007-8>
100. Sempoli, R., Robescu, M. S., Cambò, M., Mema, K., Bavaro, T., Rabuffetti, M., Ubiali, D., & Speranza, G. (2021). Chemical and Enzymatic Approaches to Esters of sn-Glycero-3-Phosphoric Acid. *European Journal of Organic Chemistry* (Vol. 2021, Issue 29, pp. 4027–4037). Wiley. <https://doi.org/10.1002/ejoc.202100235>
101. Mahmood-Fashandi, H., Ghavami, M., Gharachorloo, M., Abbasi, R., & Mousavi Khaneghah, A. (2016). Using of Ultrasonic in Degumming of Soybean and Sunflower Seed Oils: Comparison with the Conventional Degumming. *Journal of Food Processing and Preservation* (Vol. 41, Issue 1, p. e12799). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1111/jfpp.12799>
102. Baena, A., Orjuela, A., Rakshit, S. K., & Clark, J. H. (2022). Enzymatic hydrolysis of waste fats, oils and greases (FOGs): Status, prospective, and process intensification alternatives. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* (Vol. 175, p. 108930). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108930>
103. С.І. Літвинчук, В.Є. Носенко, Г.І. Шатковська, І.В. Гуцало, В.В. Вишняк, Фізика для харчових технологій. навчальний посібник, за заг. ред. С.І. Літвинчук– К.: НУХТ, 2021. – 245 с.
104. Demidova A., Nosenko T., Bahmach V., Shemanska E., Molchenko S. (2021), Study on antioxidants extraction from oak bark and their use for oxidation stability of sunflower oil, *Ukrainian Food Journal*, (Vol 10, Issue 3, pp.552-563). <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2021-10-3-9>
105. Nosenko T., Koroluk T., Usatuk S., Vovk G., Kostinova T. (2019 a), Comparative study of walnut and pumpkin seeds oils biological value, *Food science*

and Technology, (Vol 13, Issue 1, pp 60-65. <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2023-12-1-4>

106. Nosenko T., Vovk G., Koroluk T. (2019b), Effect of hydrolytic enzymes pretreatment on the oil extraction from pumpkin seeds, *Ukrainian Food Journal*, (Vol 8, Issue 1, pp. 80-88.) <https://doi.org/10.24263/2304-974X-2019-8-1-9>
107. Вовк, Г. О., Носенко, Т. Т. (2023). Вплив параметрів ферментативної обробки на вихід пресової гарбузової олії та її властивості. *Наукові праці НУХТ*, (Vol 29, Issue 1, pp 108—118.) <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2023-29-1-10>
108. Носенко, Т. Т., Музика, О. С., Циганкова, Г. А., Левчук, І. В., Маринченко, І. О. (2019). Особливості складу олії із насіння ненаркотичних конопель вітчизняної селекції. *Наукові праці НУХТ*, (Vol 25, Issue 5, 173—180). <https://doi.org/10.24263/2225-2924-2019-25-5-20>.
109. Nidzam, M. S., Hossain, Md. S., Ismail, N., Abdul Latip, R., Mohammad Ilias, M. K., Mobin Siddique, Md. B., & Zulkifli, M. (2022). Influence of the Degumming Process Parameters on the Formation of Glyceryl Esters and 3-MCPDE in Refined Palm Oil: Optimization and Palm Oil Quality Analyses. *Foods* (Vol. 11, Issue 1, p. 124). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/foods11010124>
110. Y. Xu, G. Wang, C. Li, D. Dai .(2015), Application of enzymatic degumming on vegetable oils refining Transactions of the Chinese Society *Agricultural Engineering*, Vol. 31, Issue 8 p. 269-276) <https://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2015.23.036>
111. Alemán, A., Pérez-García, S., Fernández de Palencia, P., Montero, M. P., & Gómez-Guillén, M. del C. (2021). Physicochemical, Antioxidant, and Anti-Inflammatory Properties of Rapeseed Lecithin Liposomes Loading a Chia (*Salvia hispanica* L.) Seed Extract. *Antioxidants* (Vol. 10, Issue 5, p. 693). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/antiox10050693>
112. Forsberg, J., Nielsen, P. M., Engelsen, S. B., & Sørensen, K. M. (2021). On-Line Real-Time Monitoring of a Rapid Enzymatic Oil Degumming Process: A Feasibility Study Using Free-Run Near-Infrared Spectroscopy. *Foods* (Vol. 10, Issue 10, p. 2368). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/foods10102368>

113. More, N. S., & Gogate, P. R. (2018). Intensified degumming of crude soybean oil using cavitation reactors. *Journal of Food Engineering* (Vol. 218, pp. 33–43). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.08.029>
114. Yang, B., Wang, Y., & Yang, J. (2006). Optimization of enzymatic degumming process for rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 83, Issue 7, pp. 653–658). Wiley. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1253-4>
115. Yang, B., Zhou, R., Yang, J., Wang, Y., & Wang, W. (2008). Insight into the Enzymatic Degumming Process of Soybean Oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 85, Issue 5, pp. 421–425). Wiley. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1225-y>
116. Yang J., Wang Y., Yang B., Mainda G., Guo Y. (2006), Degumming of Vegetable Oil, *Food Technol. Biotechnol.* (Vol. 44 Issue 1 pp 101–104)
117. O'Brien, R. D. (2003). *Fats and Oils*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203483664>
118. Носенко Т.Т., Олексенко А.О. (2011) Дослідження ступеню окиснення соняшникової олії під час рафінації, *Вісник Національного технічного університету «ХПІ» Збірник наукових праць, Тематичний випуск "Нові рішення в сучасних технологіях"*, 9, с.9-13,
119. Носенко Т.Т., Олексенко А.О. (2012) Дослідження впливу технологічних параметрів вибілювання соняшникової олії на вміст продуктів окиснення, *Харчова промисловість*, 13. с.52-56,
120. Т.Т. Nosenko A.O. Oleksenko (2011) Processing Influence on the Oxidation Level of Sunflower Oil, *9th Euro Fed Lipid Congress «Oils, Fats and Lipids for a Healthy and Sustainable World»* 18-21, Rotterdam, The Netherlands p.349
121. Носенко, Т. Т. Інновації в технологіях олійної і косметичної галузей : конспект лекцій для здобувачів освітнього ступеня «Магістр» спеціальності 181 «Харчові технології», освітньо-професійної програми “Технології рослинних олій, жирових та косметичних продуктів” денної та заочної форм навчання; Національний університет харчових технологій. – Київ : НУХТ, 2022 – 159 с.

122. Akbarzadeh A, Rezaei-Sadabady R, Davaran S, Joo SW, Zarghami N, Hanifehpour Y, Samiei M, Kouhi M, Nejati-Koshki K. (2013) Liposome: classification, preparation, and applications. *Nanoscale Res Lett.* (Vol. 22, Issue 8, p. 693) [doi: 10.1186/1556-276X-8-102](https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-102).
123. Daraee, H., Etemadi, A., Kouhi, M., Alimirzalu, S., & Akbarzadeh, A. (2014). Application of liposomes in medicine and drug delivery. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* (Vol. 44, Issue 1, pp. 381–391). Informa UK Limited. <https://doi.org/10.3109/21691401.2014.953633>
124. Li, J., Wang, X., Zhang, T., Wang, C., Huang, Z., Luo, X., & Deng, Y. (2015). A review on phospholipids and their main applications in drug delivery systems. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* (Vol. 10, Issue 2, pp. 81–98). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2014.09.004>
125. Monteiro, N., Martins, A., Reis, R. L., & Neves, N. M. (2014). Liposomes in tissue engineering and regenerative medicine. *Journal of The Royal Society Interface* (Vol. 11, Issue 101, p. 20140459). The Royal Society. <https://doi.org/10.1098/rsif.2014.0459>
126. van der Veen, J. N., Kennelly, J. P., Wan, S., Vance, J. E., Vance, D. E., & Jacobs, R. L. (2017). The critical role of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine metabolism in health and disease. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* (Vol. 1859, Issue 9, pp. 1558–1572). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2017.04.006>
127. Lordan, R., Tsoupras, A., & Zabetakis, I. (2017). Phospholipids of Animal and Marine Origin: Structure, Function, and Anti-Inflammatory Properties. *Molecules* (Vol. 22, Issue 11, p. 1964). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules22111964>
128. Large, D. E., Abdelmessih, R. G., Fink, E. A., & Augustine, D. T. (2021). Liposome composition in drug delivery design, synthesis, characterization, and clinical application. In *Advanced Drug Delivery Reviews* (Vol. 176, p. 113851). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2021.113851>
129. Carelli, A. A., Ceci, L. N., & Crapiste, G. H. (2002). Phosphorus-to-phospholipid conversion factors for crude and degummed sunflower oils. In *Journal*

- of the American Oil Chemists' Society (Vol. 79, Issue 12, pp. 1177–1180). Wiley.
<https://doi.org/10.1007/s11746-002-0623-2>
130. O'Brien, R. D. (2008). Soybean Oil Purification. In Soybeans (pp. 377–408). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-893997-64-6.50015-9>
131. Zhukovsky, M. A., Filograna, A., Luini, A., Corda, D., & Valente, C. (2019). Phosphatidic acid in membrane rearrangements. *FEBS Letters* (Vol. 593, Issue 17, pp. 2428–2451). Wiley. <https://doi.org/10.1002/1873-3468.13563>
132. Lavell, A. A., & Benning, C. (2019). Cellular Organization and Regulation of Plant Glycerolipid Metabolism. *Plant and Cell Physiology* (Vol. 60, Issue 6, pp. 1176–1183). Oxford University Press (OUP). <https://doi.org/10.1093/pcp/pcz016>
133. Yao, H., Wang, G., Guo, L., & Wang, X. (2013). Phosphatidic Acid Interacts with a MYB Transcription Factor and Regulates Its Nuclear Localization and Function in Arabidopsis. In *The Plant Cell* (Vol. 25, Issue 12, pp. 5030–5042). Oxford University Press (OUP). <https://doi.org/10.1105/tpc.113.120162>
134. Kolesnikov, Y., Kretynin, S., Bukhonska, Y., Pokotylo, I., Ruelland, E., Martinec, J., & Kravets, V. (2022). Phosphatidic Acid in Plant Hormonal Signaling: From Target Proteins to Membrane Conformations. *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 23, Issue 6, p. 3227). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/ijms23063227>
135. Jia, Y., & Li, W. (2015). Characterisation of Lipid Changes in Ethylene-Promoted Senescence and Its Retardation by Suppression of Phospholipase D in Arabidopsis Leaves. *Frontiers in Plant Science* (Vol. 6). Frontiers Media SA. <https://doi.org/10.3389/fpls.2015.01045>
136. Golani, Y., Kaye, Y., Gilhar, O., Ercetin, M., Gillaspay, G., & Levine, A. (2013). Inositol Polyphosphate Phosphatidylinositol 5-Phosphatase9 (At5PTase9) Controls Plant Salt Tolerance by Regulating Endocytosis. *Molecular Plant* (Vol. 6, Issue 6, pp. 1781–1794). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1093/mp/sst072>
137. Perera, I. Y., Love, J., Heilmann, I., Thompson, W. F., & Boss, W. F. (2002). Up-Regulation of Phosphoinositide Metabolism in Tobacco Cells Constitutively Expressing the Human Type I Inositol Polyphosphate 5-Phosphatase. *Plant*

Physiology (Vol. 129, Issue 4, pp. 1795–1806). Oxford University Press (OUP).

<https://doi.org/10.1104/pp.003426>

138. Kannan, M., Riekhof, W. R., & Voelker, D. R. (2014). Transport of Phosphatidylserine from the Endoplasmic Reticulum to the Site of Phosphatidylserine Decarboxylase2 in Yeast. *Traffic* (Vol. 16, Issue 2, pp. 123–134). Wiley. <https://doi.org/10.1111/tra.12236>
139. Wellner, N., Diep, T. A., Janfelt, C., & Hansen, H. S. (2013). N-acylation of phosphatidylethanolamine and its biological functions in mammals. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids* (Vol. 1831, Issue 3, pp. 652–662). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.bbalip.2012.08.019>
140. Vance, J. E., & Tasseva, G. (2013). Formation and function of phosphatidylserine and phosphatidylethanolamine in mammalian cells. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids* (Vol. 1831, Issue 3, pp. 543–554). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.bbalip.2012.08.016>
141. Annibal, A., Riemer, T., Jovanovic, O., Westphal, D., Griesser, E., Pohl, E. E., Schiller, J., Hoffmann, R., & Fedorova, M. (2016). Structural, biological and biophysical properties of glycated and glycoxidized phosphatidylethanolamines. *Free Radical Biology and Medicine* (Vol. 95, pp. 293–307). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2016.03.011>
142. Basu Ball, W., Neff, J. K., & Gohil, V. M. (2017). The role of nonbilayer phospholipids in mitochondrial structure and function. *FEBS Letters* (Vol. 592, Issue 8, pp. 1273–1290). Wiley. <https://doi.org/10.1002/1873-3468.12887>
143. Nakamura, Y. (2021). Headgroup biosynthesis of phosphatidylcholine and phosphatidylethanolamine in seed plants. *Progress in Lipid Research* (Vol. 82, p. 101091). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.plipres.2021.101091>
144. Li, X., Wang, L., Fang, P., Sun, Y., Jiang, X., Wang, H., & Yang, X.-F. (2018). Lysophospholipids induce innate immune transdifferentiation of endothelial cells, resulting in prolonged endothelial activation. *Journal of Biological Chemistry* (Vol. 293, Issue 28, pp. 11033–11045). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1074/jbc.ra118.002752>

145. Weng, M., Zhang, W., Zhang, Z., Tang, Y., Lai, W., Dan, Z., Liu, Y., Zheng, J., Gao, S., Mai, K., & Ai, Q. (2022). Effects of dietary lysolecithin on growth performance, serum biochemical indexes, antioxidant capacity, lipid metabolism and inflammation-related genes expression of juvenile large yellow croaker (*Larimichthys crocea*). *Fish & Shellfish Immunology* (Vol. 128, pp. 50–59). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.fsi.2022.07.020>
146. Kanno, K., Wu, M. K., Scapa, E. F., Roderick, S. L., & Cohen, D. E. (2007). Structure and function of phosphatidylcholine transfer protein (PC-TP)/StarD2. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Molecular and Cell Biology of Lipids* (Vol. 1771, Issue 6, pp. 654–662). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.bbalip.2007.04.003>
147. Box, G. E.; Hunter, W. G.; Hunter, J. S. (2005). *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery* (2nd ed.). Wiley. ISBN 978-0-471-71813-0.
148. Per Munk Nielsen Mark Bolinger, (2021). : Phospholipase for enzyme assisted alkaline refining webinar held on Jan 27, 2021. URL <https://www.aocs.org/stay-informed/more-informed/phospholipase-for-enzyme-assisted-alkaline-refining?SSO=True> (дата звернення 16.04.2024)
149. Hamm, W., Hamilton, R. J., & Calliauw, G. (Eds.). (2013). *Edible Oil Processing*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118535202>
150. ДСТУ 4350:2004 Олії. Методи визначання кислотного числа (ISO 660:1996, NEQ). [Чинний від 2005-10-01] Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2005. 8с.
151. ДСТУ ISO 3960:2019 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення пероксидного числа. [Чинний від 2006-27-04] Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2007. 8с.
152. ДСТУ 4603:2006 Олії. Методи визначення масової частки вологи та летких речовин [Чинний від 2006-06-09] Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2008. 10с.
153. Jiang, Y. (2019). Bioprocessing Technology of Rice Bran Oil. *Rice Bran and Rice Bran Oil* (pp. 97–123). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812828-2.00004-4>

154. Dijkstra, A. J. (2013). The purification of edible oils and fats. *Lipid Technology* (Vol. 25, Issue 12, pp. 271–273). Wiley. <https://doi.org/10.1002/lite.201300316>
155. Dijkstra, A. J. (2015). Oil Refining. *Sunflower* (pp. 227–258). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-893997-94-3.50015-5>
156. Cowan, D. (2013). Enzyme Processing. *Edible Oil Processing* (pp. 197–221). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781118535202.ch7>
157. Casado, V., Martín, D., Torres, C., & Reglero, G. (2012). Phospholipases in Food Industry: A Review. *Lipases and Phospholipases* (pp. 495–523). Humana Press. https://doi.org/10.1007/978-1-61779-600-5_29
158. Yang, B., Wang, Y., & Yang, J. (2006). Optimization of enzymatic degumming process for rapeseed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 83, Issue 7, pp. 653–658). Wiley. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1253-4>
159. Dunford, N. T. (2022). Enzyme-aided oil and oilseed processing: opportunities and challenges. *Current Opinion in Food Science* (Vol. 48, p. 100943). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.cofs.2022.100943>
160. Thangaraju, S., Modupalli, N., Naik, M., Rawson, A., & Natarajan, V. (2022). Changes in physicochemical characteristics of rice bran oil during mechanical-stirring and ultrasonic-assisted enzymatic degumming. *Journal of Food Process Engineering* (Vol. 46, Issue 6). Wiley. <https://doi.org/10.1111/jfpe.14123>
161. Val, D. S., Marchisio, F., Nardo, L. D., Peiru, S., Aguirre, A., Abriata, L. A., Palacios, L., Rasia, R. M., Castelli, M. E., & Menzella, H. G. (2022). Sustainable refining of vegetable oil made easy with a designer phospholipase C enzyme. *Research Square Platform LLC*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1387657/v2>
162. Liu, X., Wang, W., Zhao, Z., Xu, L., Yang, B., Lan, D., & Wang, Y. (2023). Monoacylglycerol lipase from marine *Geobacillus* sp. showing lysophospholipase activity and its application in efficient soybean oil degumming. *Food Chemistry* (Vol. 406, p. 134506). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134506>
163. Yabani, D. S., Ofosu, I. W., Ankar-Brewoo, G. M., & Lutterodt, H. E. (2024). 3-Monochloropropandiol and glycidyl esters in heat-processed oil-based food

- products: Exposure and risk. *Applied Food Research* (Vol. 4, Issue 1, p. 100393). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.afres.2024.100393>
164. Ayorinde, J., O., Okoronkwo, A. E., & Ajayi, O. O. (2019). Effect of Bleaching on the Physico-chemical Properties of Two Selected Vegetable Oils Using Locally Sourced Materials as Adsorbent. *Current Journal of Applied Science and Technology* (pp. 1–8). Sciencedomain International. <https://doi.org/10.9734/cjast/2019/v36i430244>
 165. Aloulou, A., Rahier, R., Arhab, Y., Noiriél, A., & Abousalham, A. (2018). Phospholipases: An Overview. *Lipases and Phospholipases* (pp. 69–105). Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8672-9_3
 166. Dijkstra, A. J. (2018). Enzymatic Gum Treatment. *Lipid Modification by Enzymes and Engineered Microbes* (pp. 157–178). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813167-1.00008-6>
 167. Improving and Tailoring Enzymes for Food Quality and Functionality. (2015). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/c2013-0-16520-8>
 168. Belur, P. D., Iyyasami, R., Sampath, C., & Chandrasekhar, V. (2017). Refining Technologies for Edible Oils. *Edible Oils* (pp. 99–128). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315152493-6>
 169. Enzymes in Food and Beverage Production: An Overview. (2015). *Enzymes in Food and Beverage Processing* (pp. 133–154). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b19408-12>
 170. Chew, S. C., & Nyam, K. L. (2020). Refining of edible oils. *Lipids and Edible Oils* (pp. 213–241). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817105-9.00006-9>
 171. Lamas, D., Constenla, D., & Ceci, L. (2022). Optimization of Enzymatic Degumming Process for Sunflower Oil using Response Surface Methodology: Efficiency and Oil Yield. *Research Journal of Chemistry and Environment* (Vol. 26, Issue 4, pp. 1–10). World Researchers Associations. <https://doi.org/10.25303/2604rjce0110>
 172. Kowalska, D., Gruczyńska, E., & Maszewska, M. (2017). Procesy technologiczne i chemiczne odśluzowywania olejów roślinnych. *Zywnosc Nauka Technologia Jakosc/Food Science Technology Quality* (Vol. 112, Issue 3, pp. 14–

- 26). Polskie Towarzystwo Technologow Zywnosci Wydawnictwo Naukowe PTTZ.
<https://doi.org/10.15193/zntj/2017/112/194>
173. Liu, X., Wang, W., Xu, L., Li, Z., Xu, Q., Yang, B., Lan, D., & Wang, Y. (2023). Effects of different degumming processes on the molecular species and microstructures of phospholipids recovered from crude vegetable oils. *LWT* (Vol. 185, p. 115126). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2023.115126>
174. Wang, D., Guo, M., Li, J., Li, B., & Wang, J. (2022). Efficient immobilized phospholipase A1 on Mo-basing nanomaterials for enzymatic degumming. *Biotechnology Progress* (Vol. 38, Issue 4). Wiley. <https://doi.org/10.1002/btpr.3256>
175. Gunstone, F. D. (2011). Production and Trade of Vegetable Oils. *Vegetable Oils in Food Technology* (pp. 1–24). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781444339925.ch1>
176. Lafarga, T. (2021). Production and Consumption of Oils and Oilseeds. *Oil and Oilseed Processing* (pp. 1–21). Wiley. <https://doi.org/10.1002/9781119575313.ch1>
177. Uçak, İ., & Afreen, M. (2022). Enzymes. *Nutraceutical and Functional Food Components* (pp. 537–571). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-85052-0.00006-4>
178. Samia Motri, Samia talib hsan, Sleh rahali, Safouen grija Etude comparative de procédés de degommage de l'huile de soja (2021) *International Journal of Applied Research and Technology* (IJARTech) ISSN 1737-7463
179. Wiltschi, B., Cernava, T., Dennig, A., Galindo Casas, M., Geier, M., Gruber, S., Haberbauer, M., Heidinger, P., Herrero Acero, E., Kratzer, R., Luley-Goedl, C., Müller, C. A., Pitzer, J., Ribitsch, D., Sauer, M., Schmölzer, K., Schnitzhofer, W., Sensen, C. W., Soh, J., Wriessnegger, T. (2020). Enzymes revolutionize the bioproduction of value-added compounds: From enzyme discovery to special applications. *Biotechnology Advances* (Vol. 40, p. 107520). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107520>
180. Okpara, M. O. (2022). Microbial Enzymes and Their Applications in Food Industry: A Mini-Review. *Advances in Enzyme Research* (Vol. 10, Issue 01, pp. 23–47). Scientific Research Publishing, Inc. <https://doi.org/10.4236/aer.2022.101002>

181. Sindhu, R., Shiburaj, S., Sabu, A., Fernandes, P., Singhal, R., Mathew, G. M., Nair, I. C., Jayachandran, K., Vidya, J., Vandenberghe, L. P. de S., Deniz, I., Madhavan, A., Binod, P., Sukumaran, R. K., Kumar, S. S., Anusree, M., Nagavekar, N., Soumya, M., Jayakumar, A., Pandey, A. (2021). Enzyme Technology in Food Processing: Recent Developments and Future Prospects. *Innovative Food Processing Technologies* (pp. 191–215). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815781-7.00016-0>
182. Singhal, G., Meshram, A., Bhagyawant, S. S., & Srivastava, N. (2018). Technology Prospecting on Microbial Enzymes: Engineering and Application in Food Industry. *Enzymes in Food Technology* (pp. 213–241). Springer Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-13-1933-4_11
183. Ramli, A. N. M., Hong, P. K., Abdul Manas, N. H., & Wan Azelee, N. I. (2022). An overview of enzyme technology used in food industry. *Value-Addition in Food Products and Processing Through Enzyme Technology* (pp. 333–345). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-89929-1.00011-1>
184. Montgomery, Douglas C. (2013). Design and Analysis of Experiments (8th ed.). Hoboken, New Jersey: Wiley. 688 p ISBN 978-1-119-32093-7.
185. Ray, R. C., & Rosell, C. M. (Eds.). (2017). Microbial Enzyme Technology in Food Applications. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315368405>
186. Saxena, R. K., Gupta, R., Saxena, S., & Gulati, R. (2001). Role of fungal enzymes in food processing. *Agriculture and Food Production* (pp. 353–386). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/s1874-5334\(01\)80015-0](https://doi.org/10.1016/s1874-5334(01)80015-0)
187. Gupta, M. K. (2017). Deodorization. *Practical Guide to Vegetable Oil Processing* (pp. 217–247). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-1-63067-050-4.00008-8>
188. Deodorizasyonun Geleneksel, Olarak Tüketilmeyen, Üç Sudan, Yağının Kalite Ve Stabilitesine Etkisi, Abdalbasit Mariod, Bertrand Matthäus, K Eichner, Ismail Hassan Hussein, (2012) Effects of deodorization on the quality and stability of three unconventional Sudanese oils *GIDA* (Vol. 37, Issue 4, pp. 189-196)
189. Rhazi, L., Depeint, F., & Ayerdi Gotor, A. (2022). Loss in the Intrinsic Quality and the Antioxidant Activity of Sunflower (*Helianthus annuus L.*) Oil during an

- Industrial Refining Process. *Molecules* (Vol. 27, Issue 3, p. 916). MDPI AG. <https://doi.org/10.3390/molecules27030916>
190. Wu, Y., Zhou, R., Wang, Z., Wang, B., Yang, Y., Ju, X., & He, R. (2019). The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of rapeseed oils. *J. Fu (Ed.), PLOS ONE* (Vol. 14, Issue 3, p. e0212879). Public Library of Science (PLoS). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212879>
191. Chew, S. C., Tan, C. P., & Nyam, K. L. (2017). Optimization of Bleaching Parameters in Refining Process of Kenaf Seed Oil with a Central Composite Design Model. *Journal of Food Science* (Vol. 82, Issue 7, pp. 1622–1630). Wiley. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13758>
192. Gumus, P., Decker, E. A., & Maskan, M. (2023). Effect of minimal neutralization at optimal conditions on minor components and oxidation stability of sunflower oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society* (Vol. 100, Issue 5, pp. 413–420). Wiley. <https://doi.org/10.1002/aocs.12688>
193. Gumus, P., Decker, E. A., & Maskan, M. (2021). Optimization of neutralization parameters in minimal refining process of sunflower seed oil. *Journal of Food Processing and Preservation* (Vol. 46, Issue 2). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1111/jfpp.16272>
194. Pinar Gumus, Eric A Decker, Medeni Maskan, (2020) NEUTRALIZATION OF SUNFLOWER SEED OIL BY Ca(OH)_2 , MgO , AND Na_2SiO_3 AS AN ALTERNATIVE TO NaOH *Fresenius environmental bulletin* (Vol. 29, Issue 9 pp.7913-7921).
195. Seçilmiş, Ş. S., Koçak Yanık, D., Fadiloğlu, S., & Göğüş, F. (2021). A comparative study on performance of industrial and microwave techniques for sunflower oil bleaching process. *Food Chemistry* (Vol. 365, p. 130488). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.130488>
196. Özcan, M. M., Duman, E., & Duman, S. (2020). Influence of refining stages on the physicochemical properties and phytochemicals of canola oil. *Journal of Food Processing and Preservation* (Vol. 45, Issue 2). Hindawi Limited. <https://doi.org/10.1111/jfpp.15164>

197. SEDAGHAT BOROUJENI, L., GHAVAMI, M., PIRAVI VANAK, Z., & GHASEMI PIRBALOUTI, A. (2020). Optimization of sunflower oil bleaching parameters: using Response Surface Methodology (RSM). *Food Science and Technology* (Vol. 40, Issue suppl 1, pp. 322–330). Fap UNIFESP (Sci ELO). <https://doi.org/10.1590/fst.10919>
198. Talar E. Mohammed Alhassan Suliman, Jiang Jiang, Yuanfa Liu, Chemical refining of sunflower oil: Effect on oil stability, total tocopherol, free fatty acids and colour (2013) *International Journal of Engineering Science and Technology* (Vol. 5, Issue suppl 2, pp. 449–454).
199. Oliveira, R. R. de, Bermúdez, V. M. S., Silva, E. F. da, Silva, I. R. de A. da, Silva, J. M. S. T., Carvalho, N. G. F. de, Oliveira, J. J. A. de, & Nascimento, V. L. V. do. (2022). Neutralização e degomagem de azeites artesanais de coco babaçu (*orbignya speciosa*) e de dendê (*elaeis guineensis*) utilizados para comercialização. *Research, Society and Development* (Vol. 11, Issue 12, p. e518111234946). Research, Society and Development. <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i12.34946>
200. Yang, C., Wang, C., Wang, M., Qin, X., Hao, G., Kang, M., Hu, X., Cheng, Y., & Shen, J. (2021). A novel deodorization method of edible oil by using ethanol steam at low temperature. *Journal of Food Science* (Vol. 86, Issue 2, pp. 394–403). Wiley. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.15578>
201. Peng, L., Yang, C., Wang, C., Xie, Q., Gao, Y., Liu, S., Fang, G., & Zhou, Y. (2023). Effects of deodorization on the content of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), 3-monochloropropane-1,2-diol esters (3-MCPDE) and glycidyl esters (GE) in rapeseed oil using ethanol steam distillation at low temperature. *Food Chemistry* (Vol. 413, p. 135616). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135616>
202. Yung, Y. L., Lakshmanan, S., Kumaresan, S., Chu, C. M., & Tham, H. J. (2023). Mitigation of 3-monochloropropane 1,2 diol ester and glycidyl ester in refined oil – A review. *Food Chemistry* (Vol. 429, p. 136913). Elsevier BV. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.136913>
203. Wu, Y., Zhou, R., Wang, Z., Wang, B., Yang, Y., Ju, X., & He, R. (2019). The effect of refining process on the physicochemical properties and micronutrients of

- rapeseed oils. *J. Fu (Ed.), PLOS ONE* (Vol. 14, Issue 3, p. e0212879). Public Library of Science (PLoS). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0212879>
204. S Jhaumeer Laulloo, S., Gupta Bhowon, M., & Hoolash, A. (2015). Influence Of Chemical Refining Processes On The Total Phenolics And Antioxidant Activity Of Sunflower Oil. L. Wang (Ed.), *International Journal of Nutrition* (Vol. 1, Issue 2, pp. 38–47). Open Access Pub. <https://doi.org/10.14302/issn.2379-7835.ijn-14-590>
205. Boukerroui, A., Belhocine, L., & Ferroudj, S. (2017). Regeneration and reuse waste from an edible oil refinery. *Environmental Science and Pollution Research* (Vol. 25, Issue 19, pp. 18278–18285). Springer Science and Business Media LLC. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9971-8>
206. Zschau, W. (2001). Bleaching of edible fats and oils. *European Journal of Lipid Science and Technology* (Vol. 103, Issue 8, pp. 505–551). Wiley. [https://doi.org/10.1002/1438-9312\(200108\)103:8<505::aid-ejlt505>3.0.co;2-7](https://doi.org/10.1002/1438-9312(200108)103:8<505::aid-ejlt505>3.0.co;2-7)
207. П. І. Осадчук, В.В. Жолоб. Вплив ультразвукового поля на процес очищення соняшникової олії *Аграрний вісник Причорномор'я* 2008 45, 26-31.
УДК 62229.316.0002.51/.52:665.3, ББК Л782.120.57; Л815
208. І. В. Демидов, А. О. Демидова, Л. В. Пешук Дослідження механізму антиоксидантного впливу соняшникового фосфатидного концентрату на окислення соняшникової олії УДК 665:37 *Харчова Промисловість* 9 2010, 7-10
209. О. Ю. Богодіст-Тимофєєва Удосконалення технології гідратації соняшникової олії з використанням фосфоліпаз : автореф. дис. канд. тех. наук : 09.06.05. Харків, 2005. 12 с.
210. М. В. Кобзар Технологія одержання висококонцентрованих фосфоліпідів соняшникової олії : автореф. дис. канд. тех. наук : 04.05.05. Харків, 2005. 22 с.
211. А. О. Крамаренко Технологія переробки фосфоліпідів соняшникової олії автореф. дис. канд. тех. наук : 13.11.08. Харків, 2008. 19 с.
212. П. І. Осадчук, С.М. Уминський, І. І. Дударев, В. П. Чучуй, С. М. Житков, (2019) Фільтрація соняшникової олії ультразвуковими хвилями *Інноваційні технології в АПК* ЧК 6 2 2 .7 5 :6 2 9 3 112, 5-6.

213. P. I. Osadchuk, D. P. Domuschi, Y. I. Enakiev, S. N. Peretiaka, A. P. Lipin
Study of the effect of ultrasonic field in purifying sunflower oil. *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 2020, 26 (2) 486–491.
214. Осадчук П. І., Електромагнітне поле як інтенсифікатор при вторинній
очистці ріпакової олії. *Scientific Works*, 2022, 86 (1) 78 - 83
<https://doi.org/10.15673/swonaft.v86i1.2407>
215. A.O. Demydova, O.F. Aksonova, O. M. Piven, Degumming of sunflower oil
with degumming agents based on flour. *Прогресивні техніка та технології
харчових виробництв ресторанно го господарства і торгівлі* 2020, 2(32) 173-
183.
216. П. І. Осадчук, Д. К. Бондарчук Використання ультразвуку з метою
інтенсифікації процесу гідратації при очистці олій *Аграрний вісник
Причорномор'я*, 2017, 85 194-197.
217. П. І. Осадчук, С.М. Перетяка, В.В. Гриб, Використання ультразвукових
хвиль у технології очистки рослинної олії *Аграрний вісник Причорномор'я*,
2018, 90 15-21.

Додаток А

Вихідні дані для розрахунків антиоксидантної активності соняшникової олії

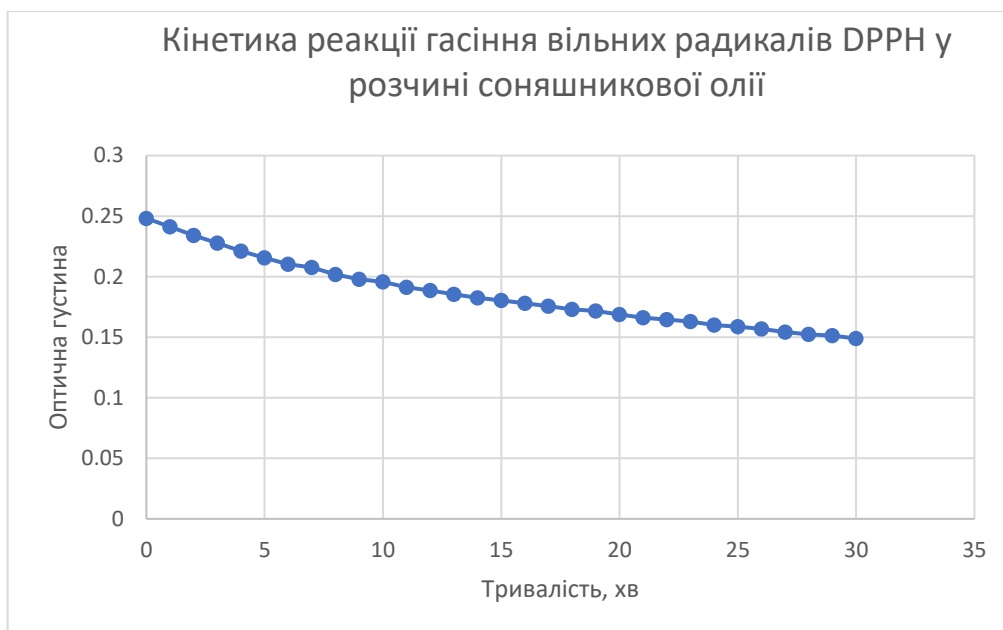


Рисунок 1. Антиоксидантна активність необробленого зразку соняшникової олії

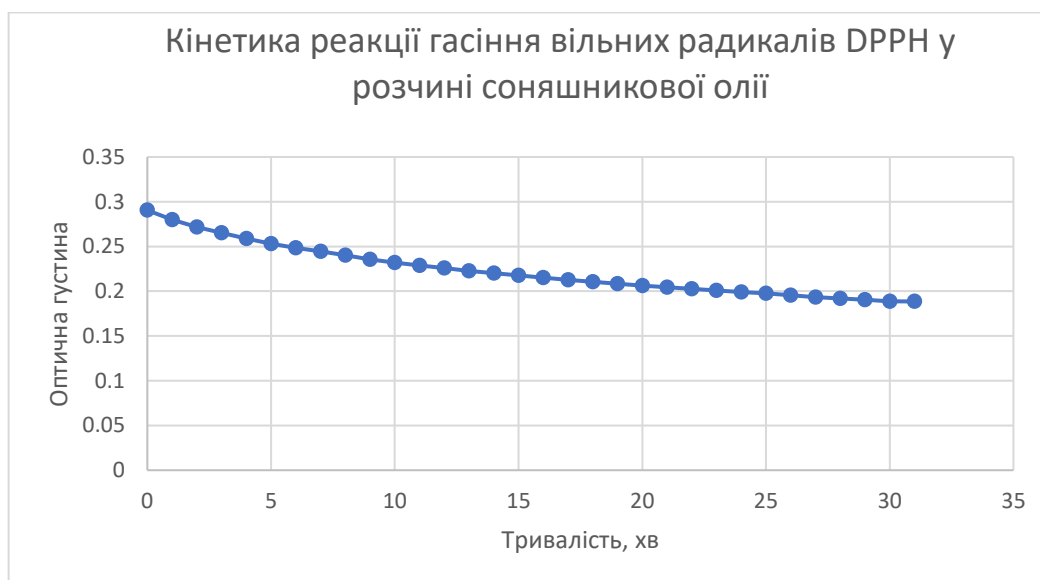


Рисунок 2. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 10 хв

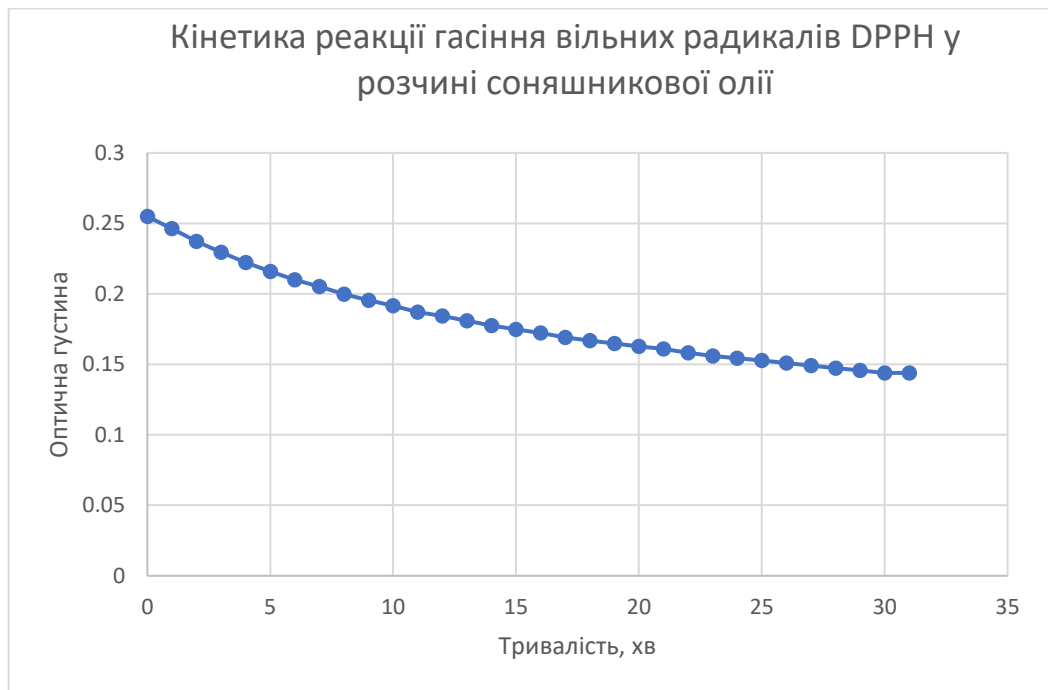


Рисунок 3. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 20 хв

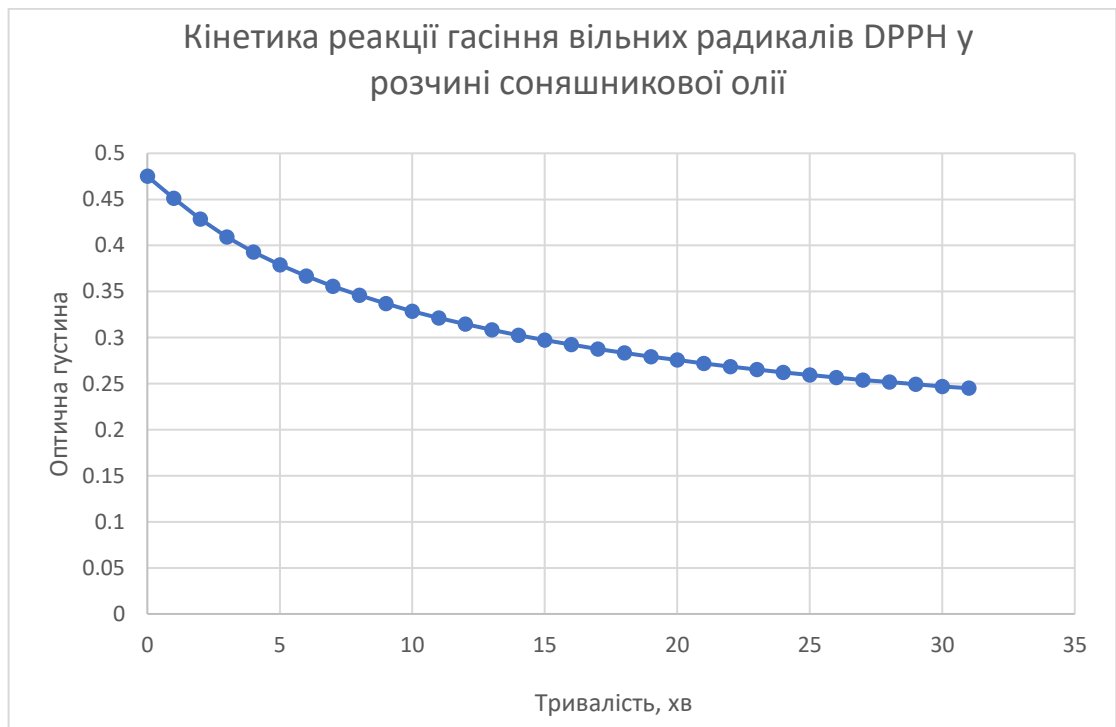


Рисунок 4. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 30 хв

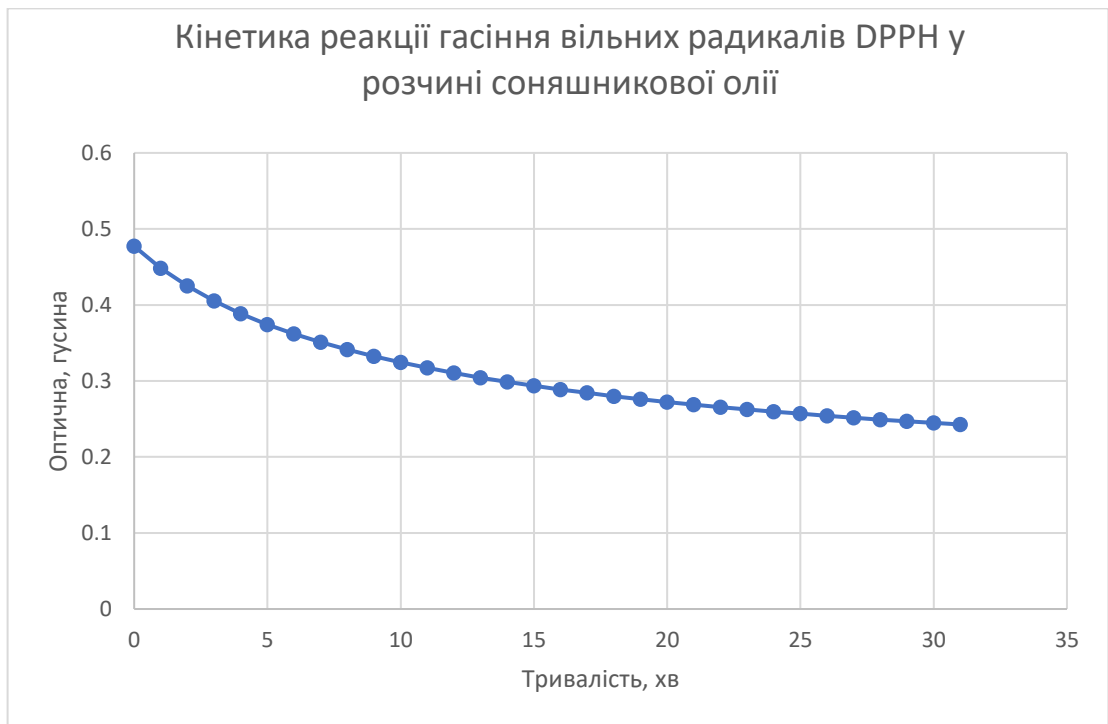


Рисунок 5. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 40 хв

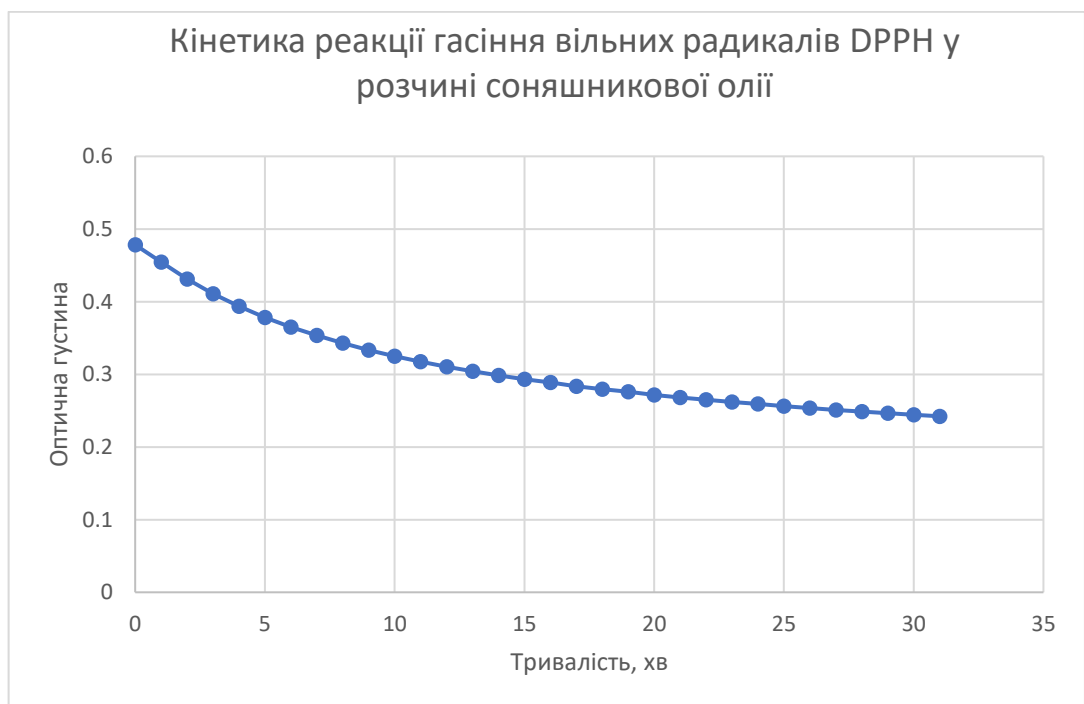


Рисунок 6. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 50 хв

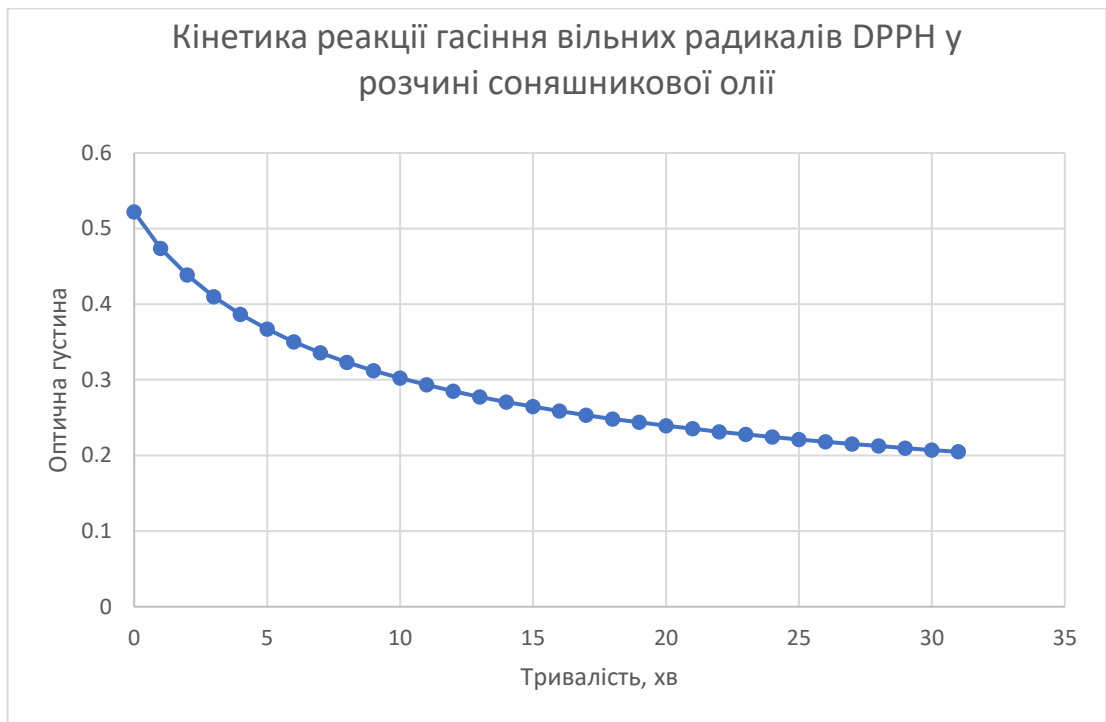


Рисунок 7. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 60 хв

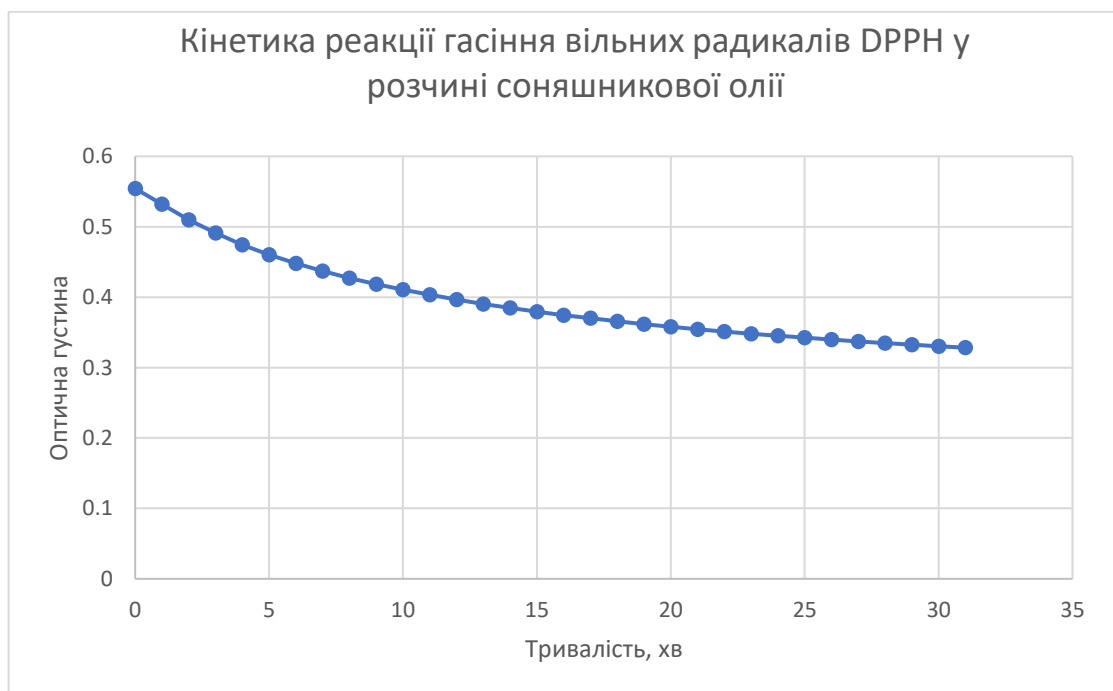


Рисунок 8. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 70 хв

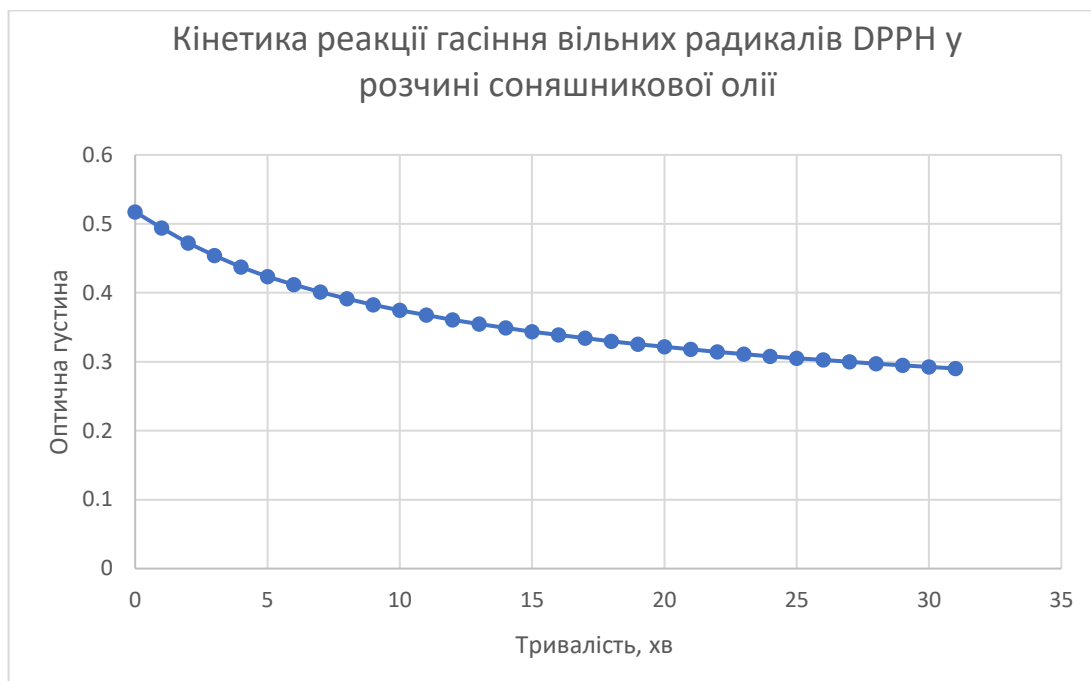


Рисунок 9. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 80 хв

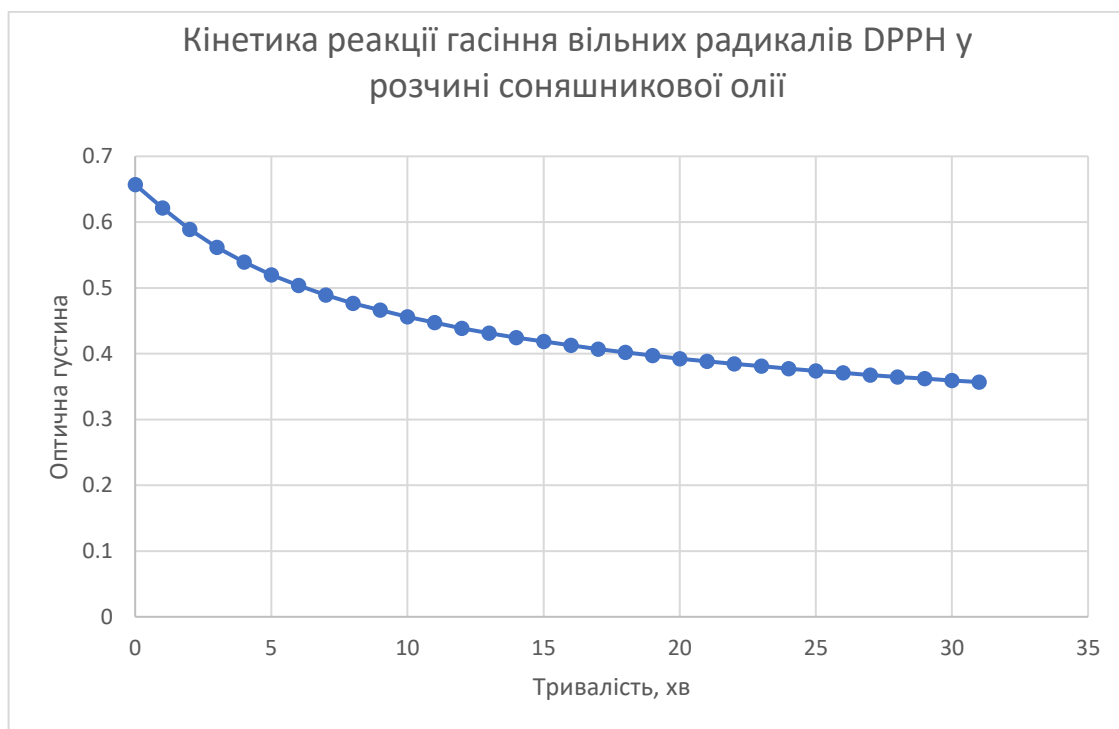


Рисунок 10. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 90 хв

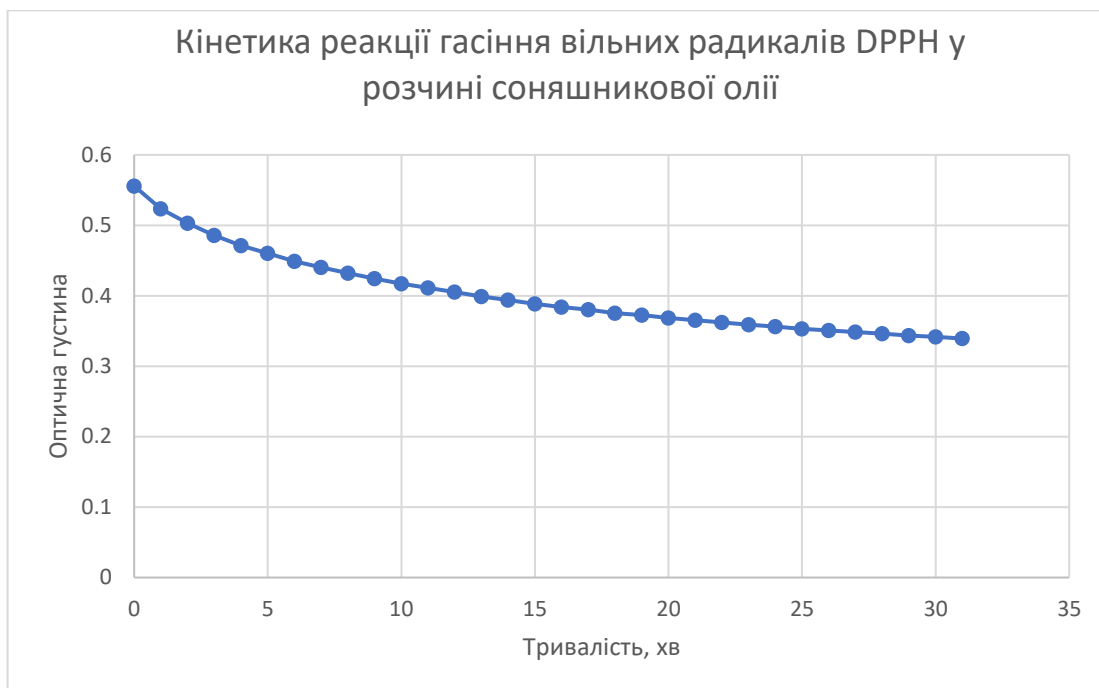


Рисунок 11. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 100 хв



Рисунок 12. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 110 хв

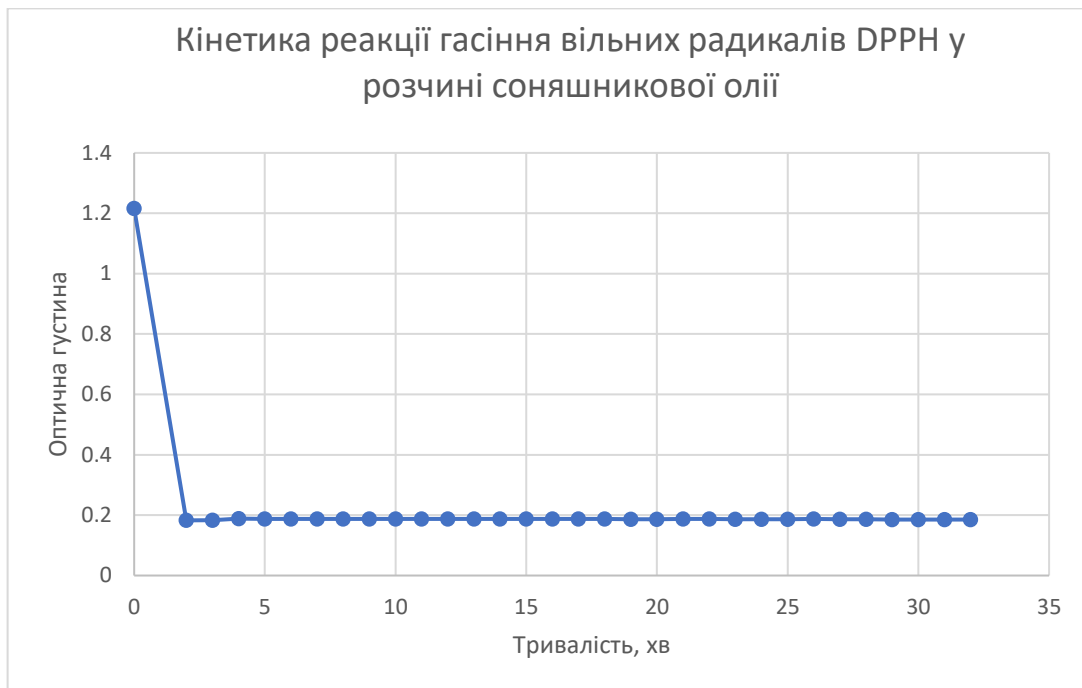


Рисунок 13. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням води протягом 120 хв

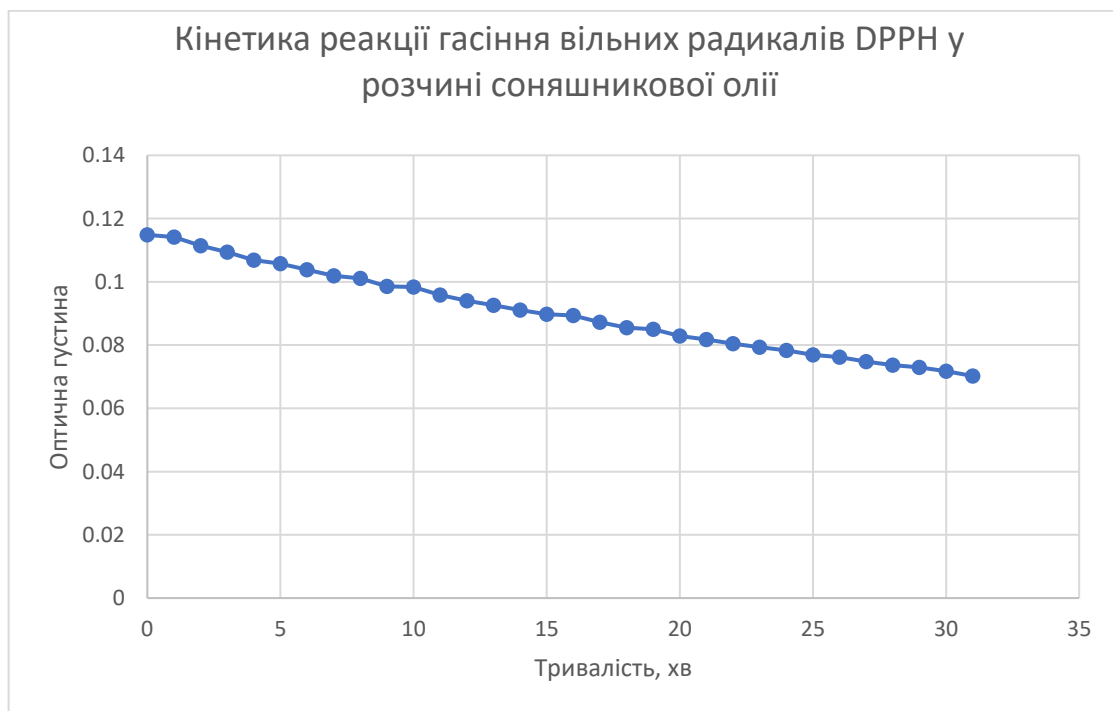


Рисунок 14. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 10 хв

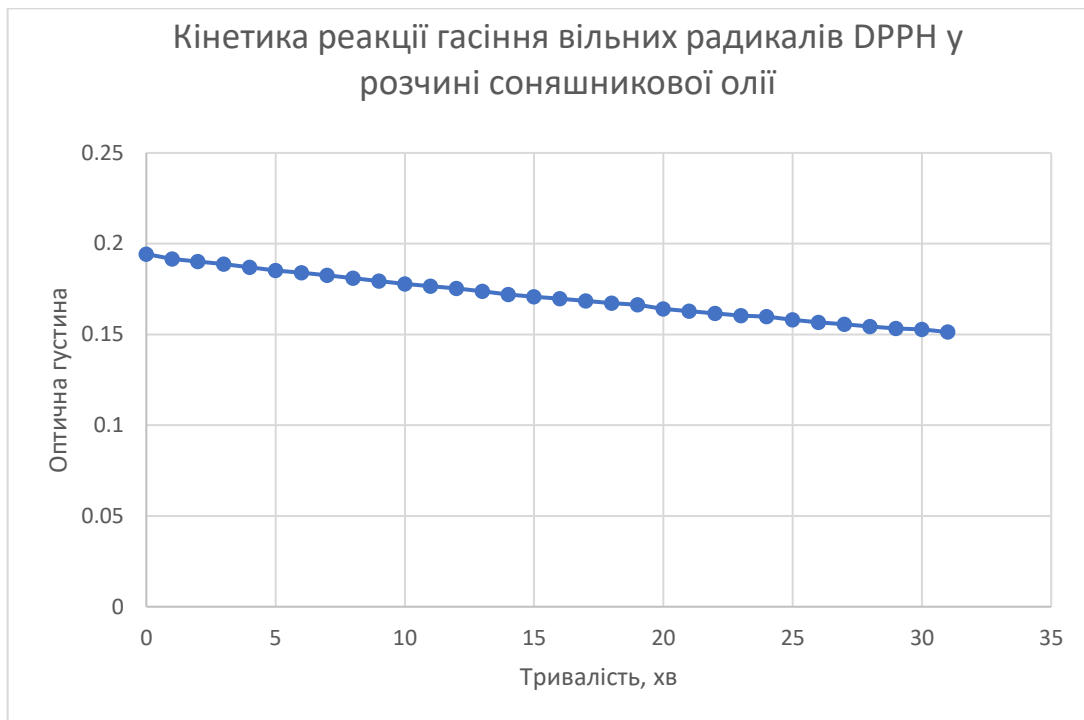


Рисунок 15. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 20 хв

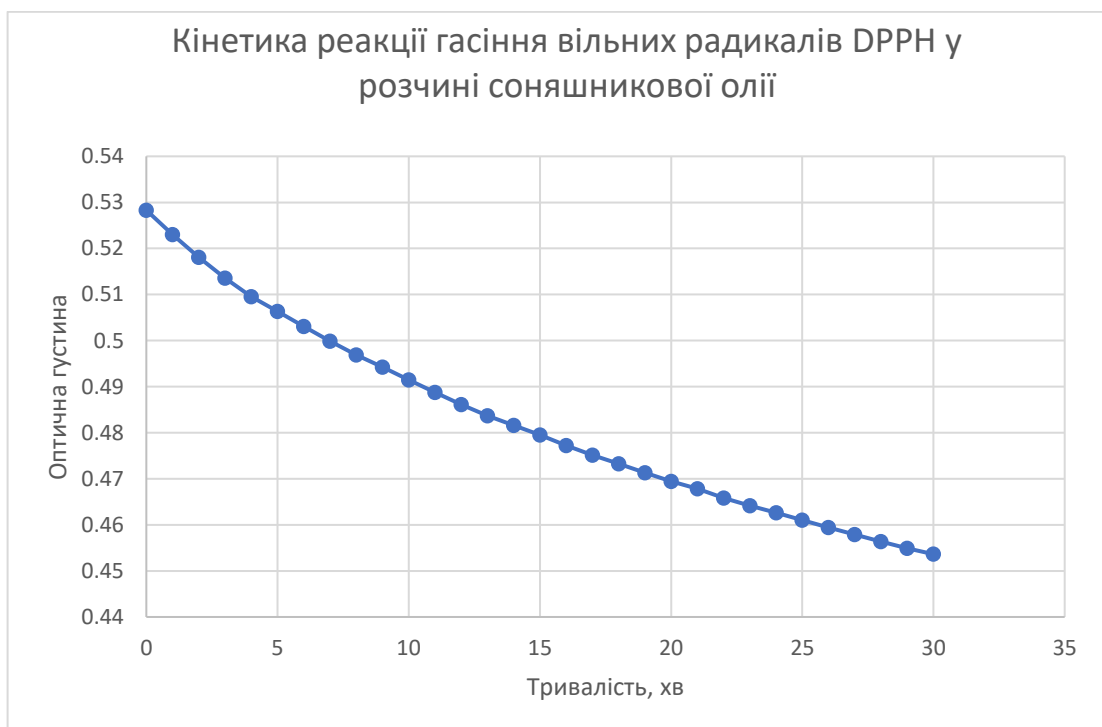


Рисунок 16. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 30 хв

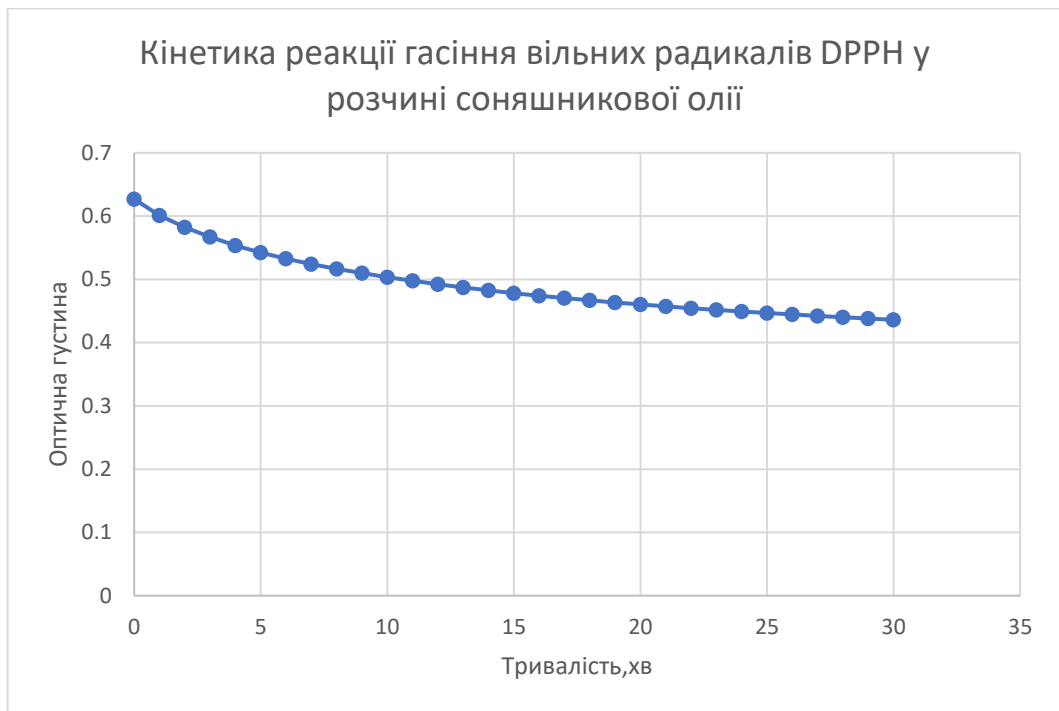


Рисунок 17. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 40 хв

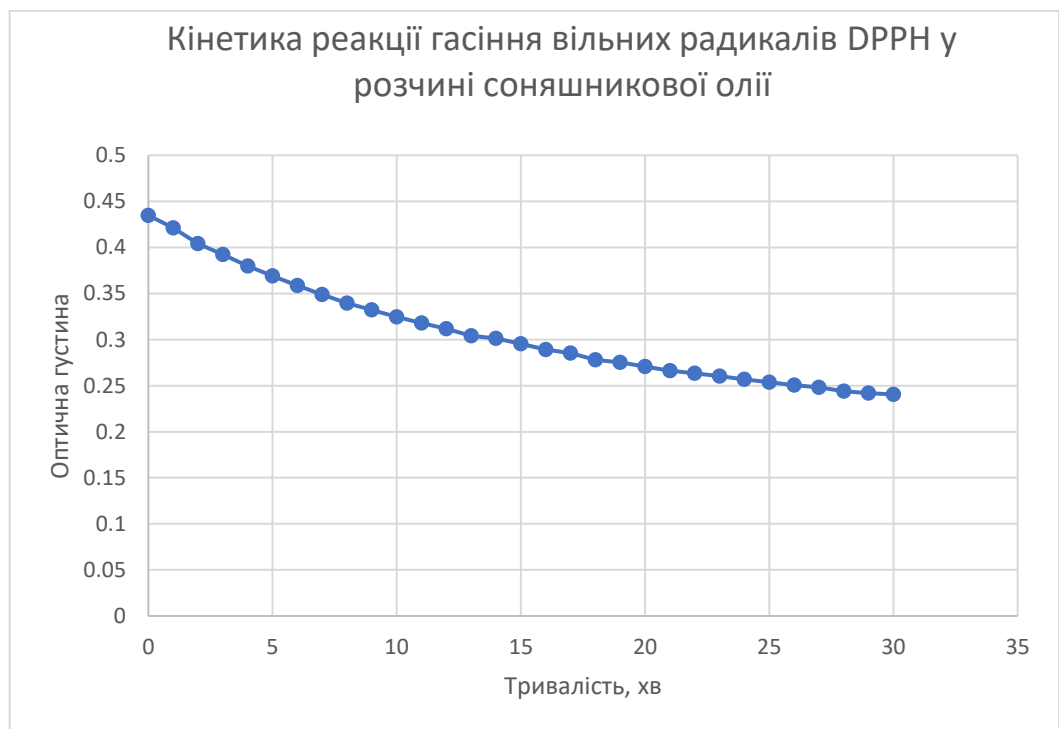


Рисунок 18. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 50 хв

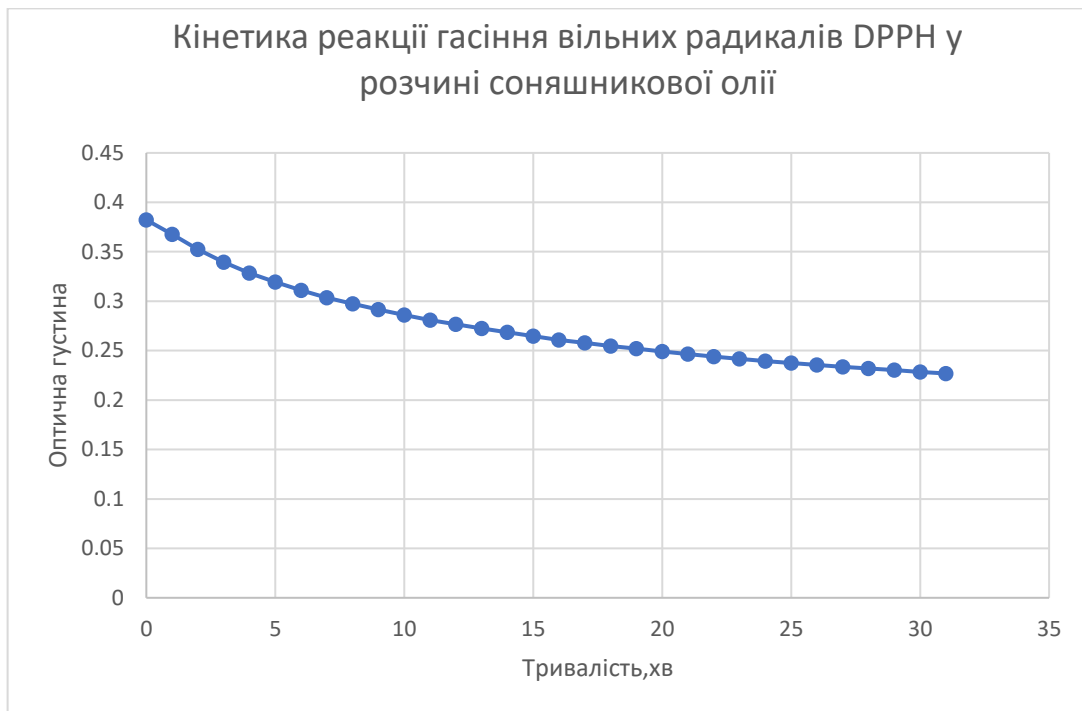


Рисунок 19. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 60 хв

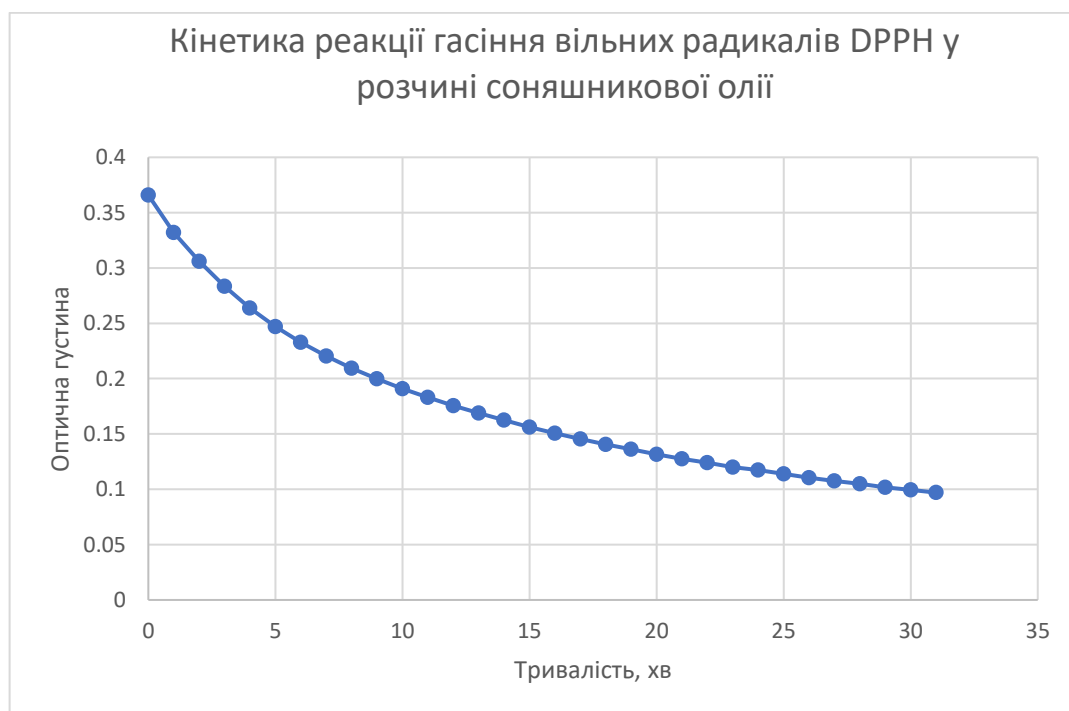


Рисунок 20. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 70 хв

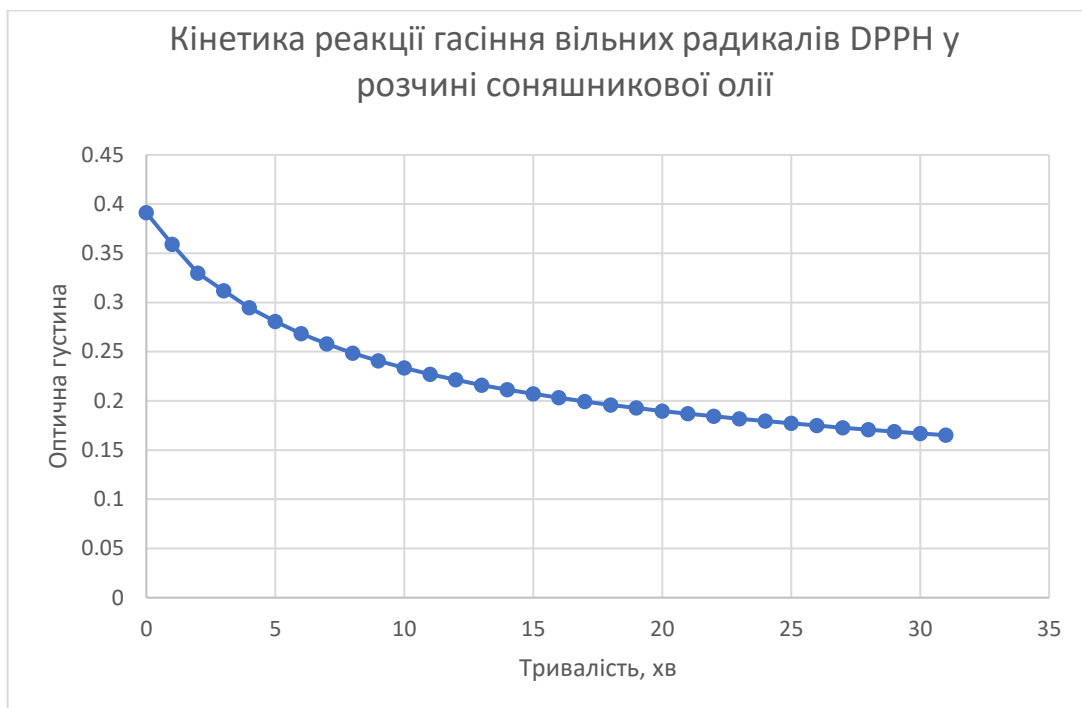


Рисунок 21. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 80 хв

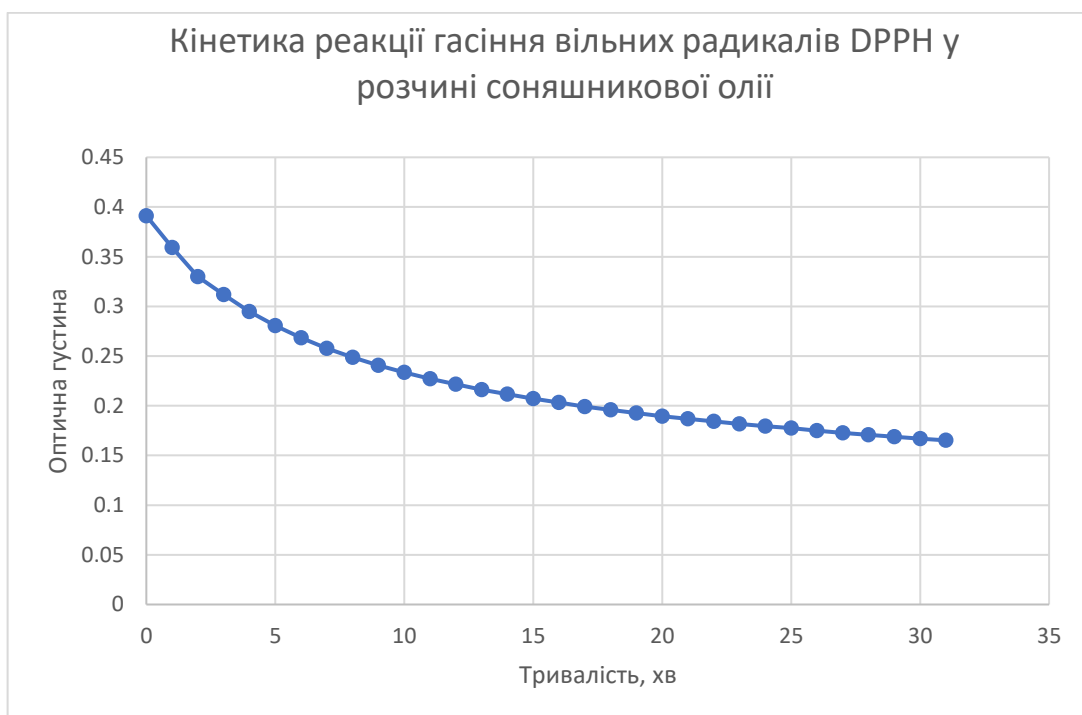


Рисунок 22. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 90 хв

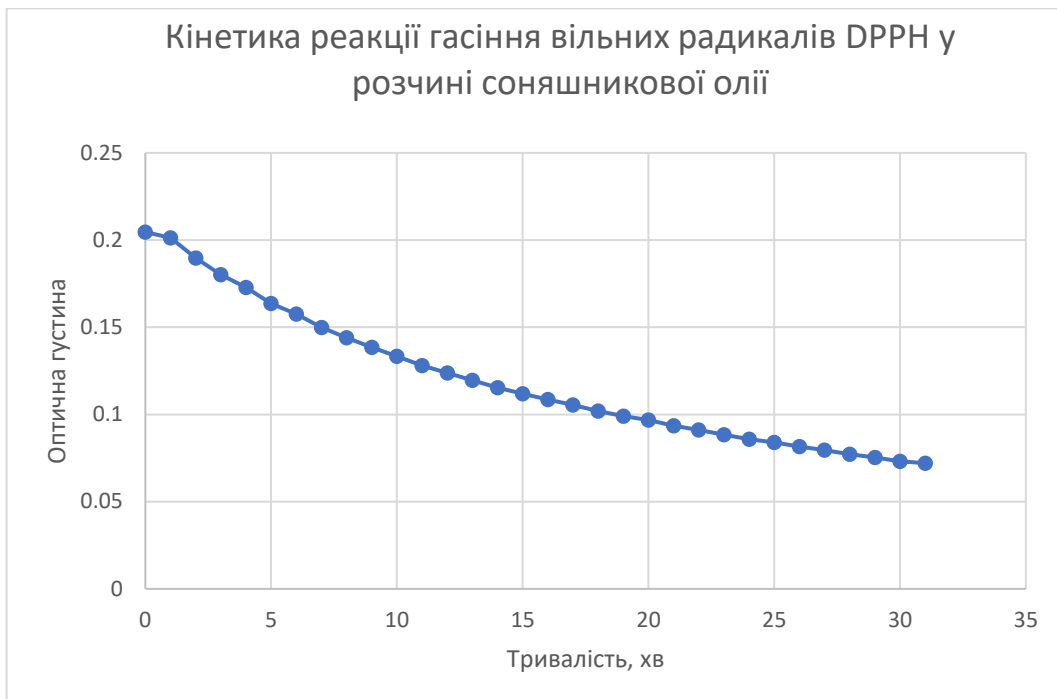


Рисунок 23. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 100 хв

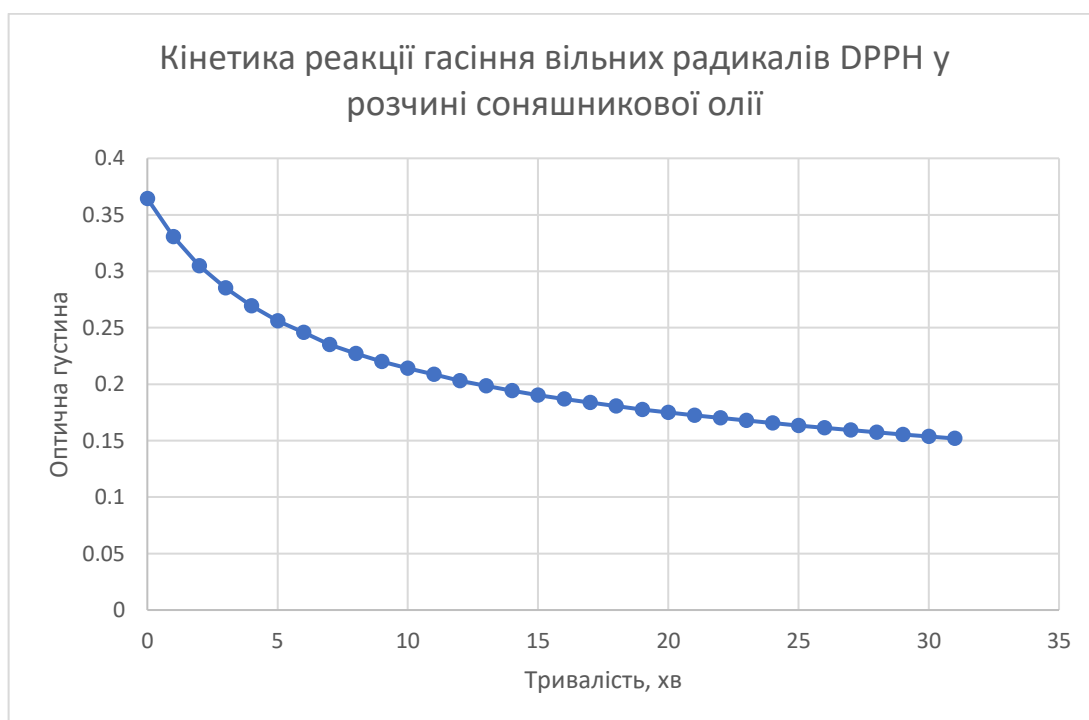


Рисунок 24. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 110 хв

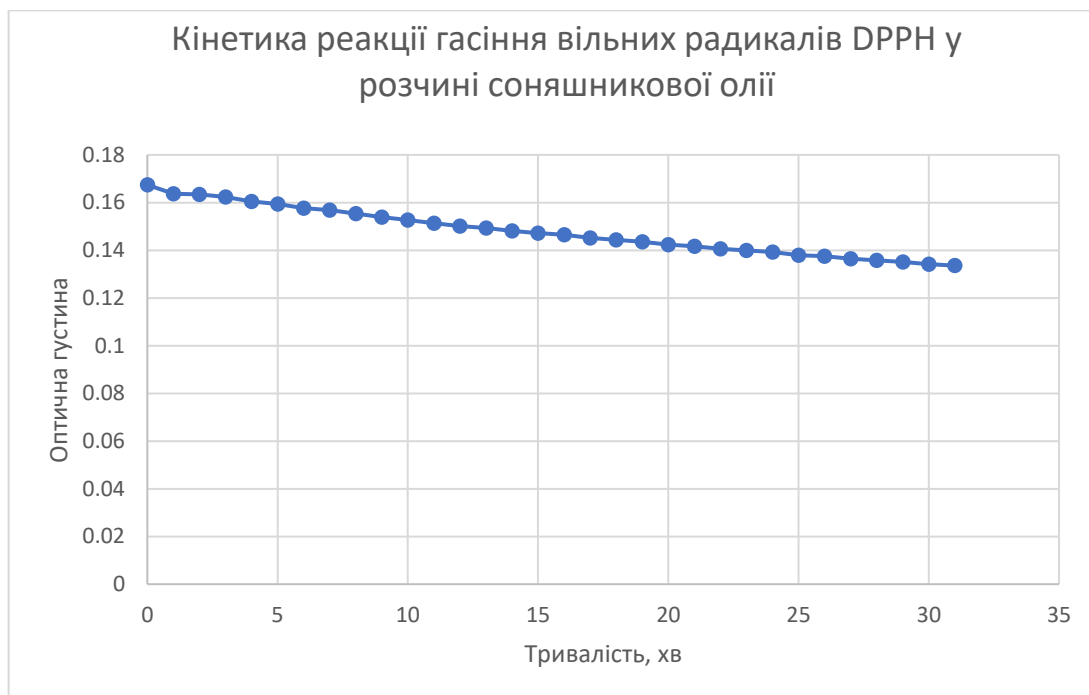


Рисунок 25. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Lecitase® Ultra, протягом 120 хв

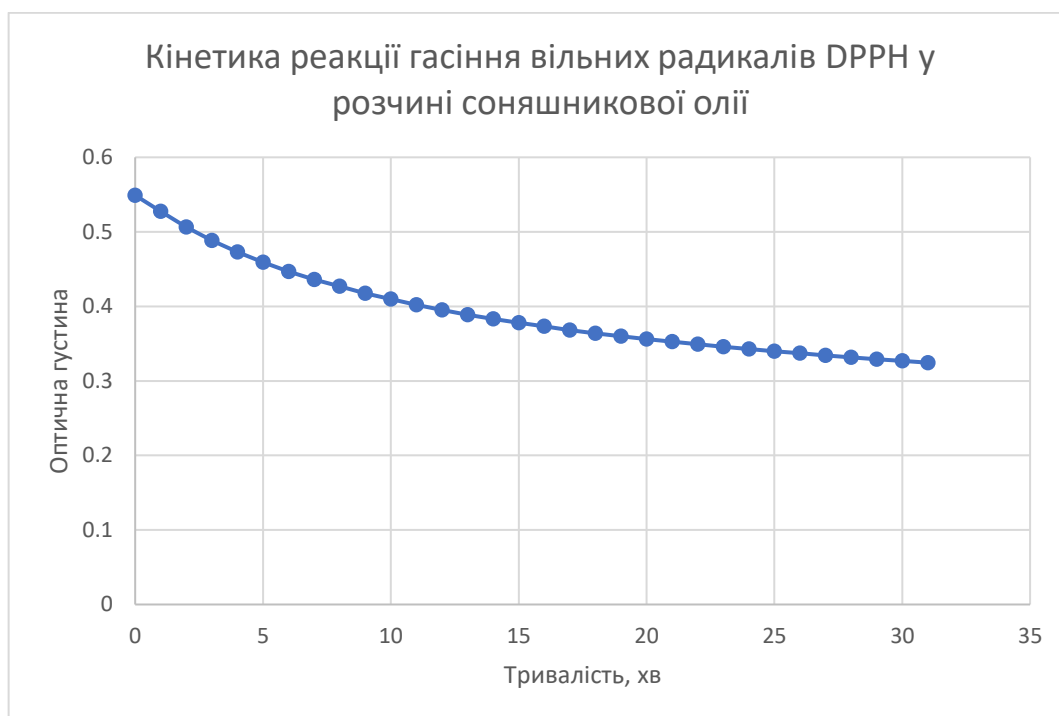


Рисунок 26. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara® Low P, протягом 10 хв

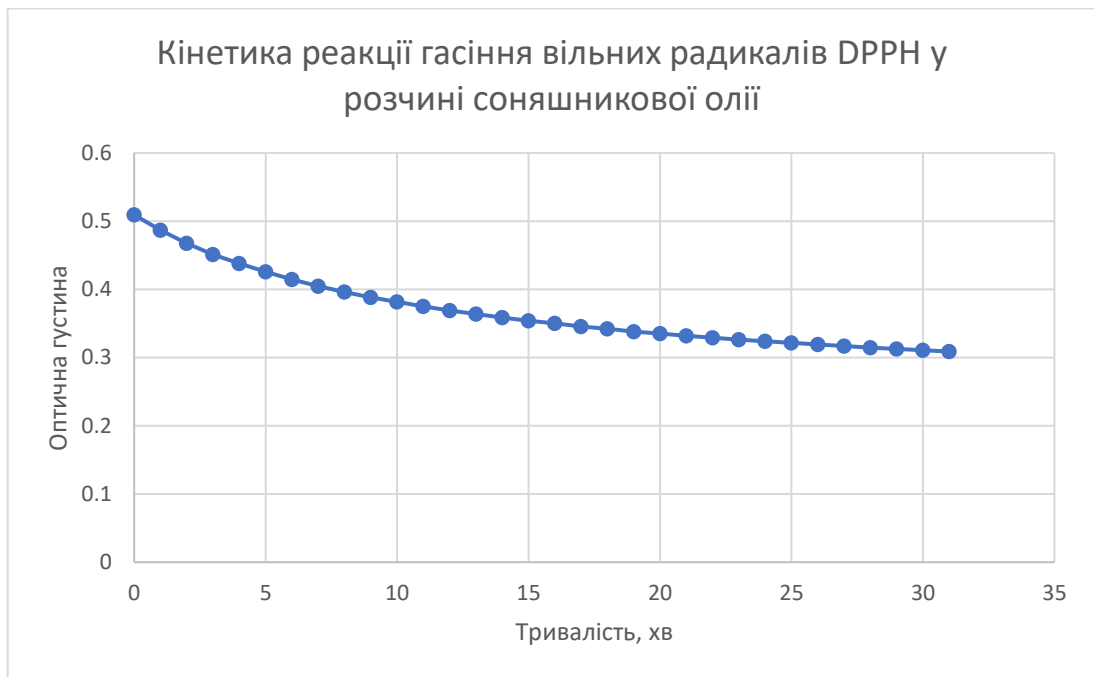


Рисунок 27. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 20 хв

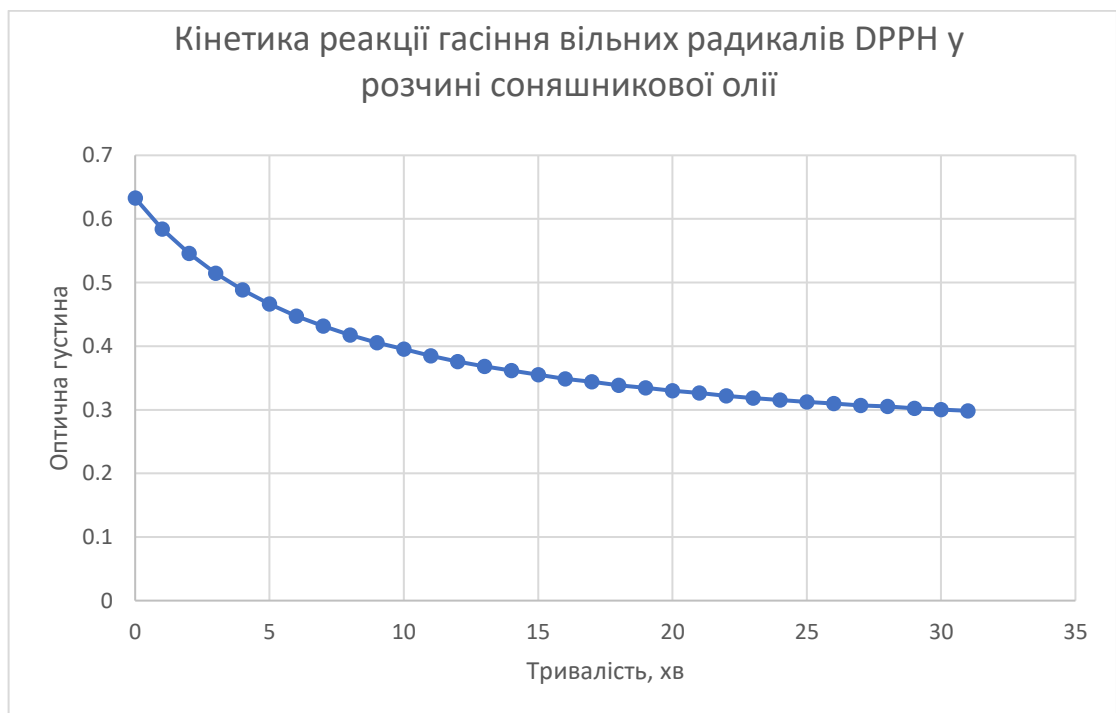


Рисунок 28. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 30 хв

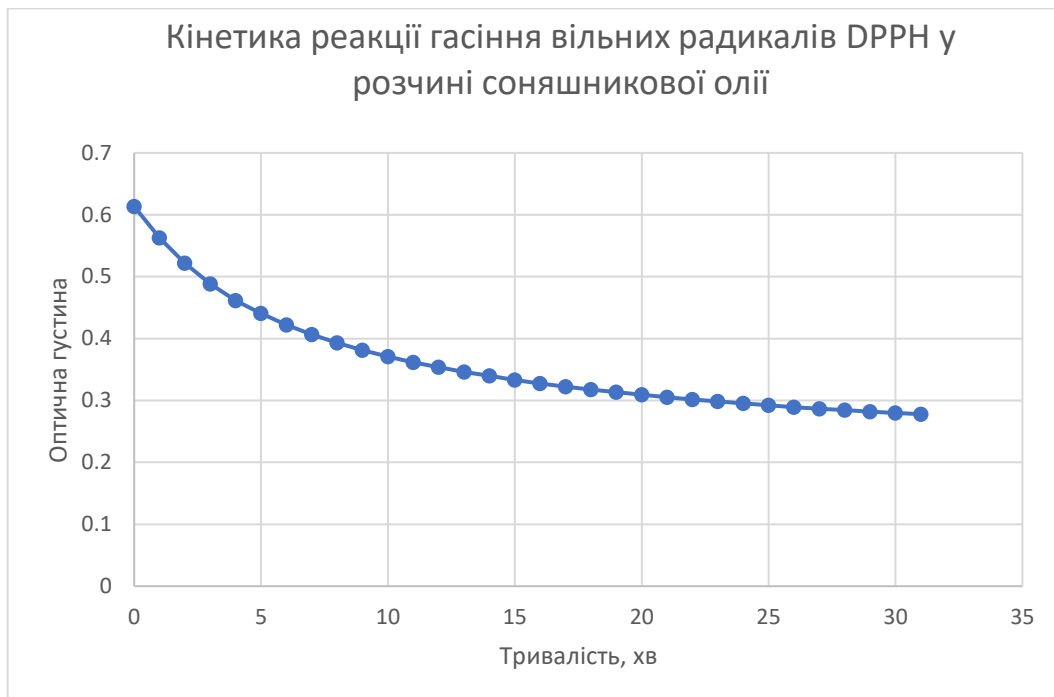


Рисунок 29. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 40 хв

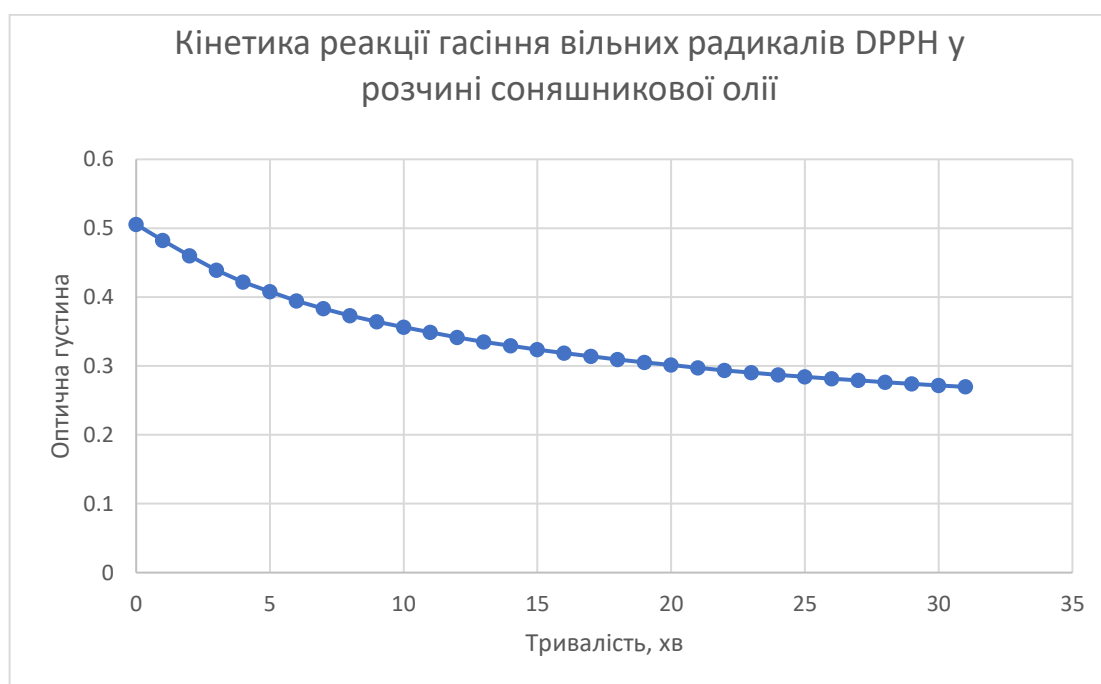


Рисунок 30. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 50 хв

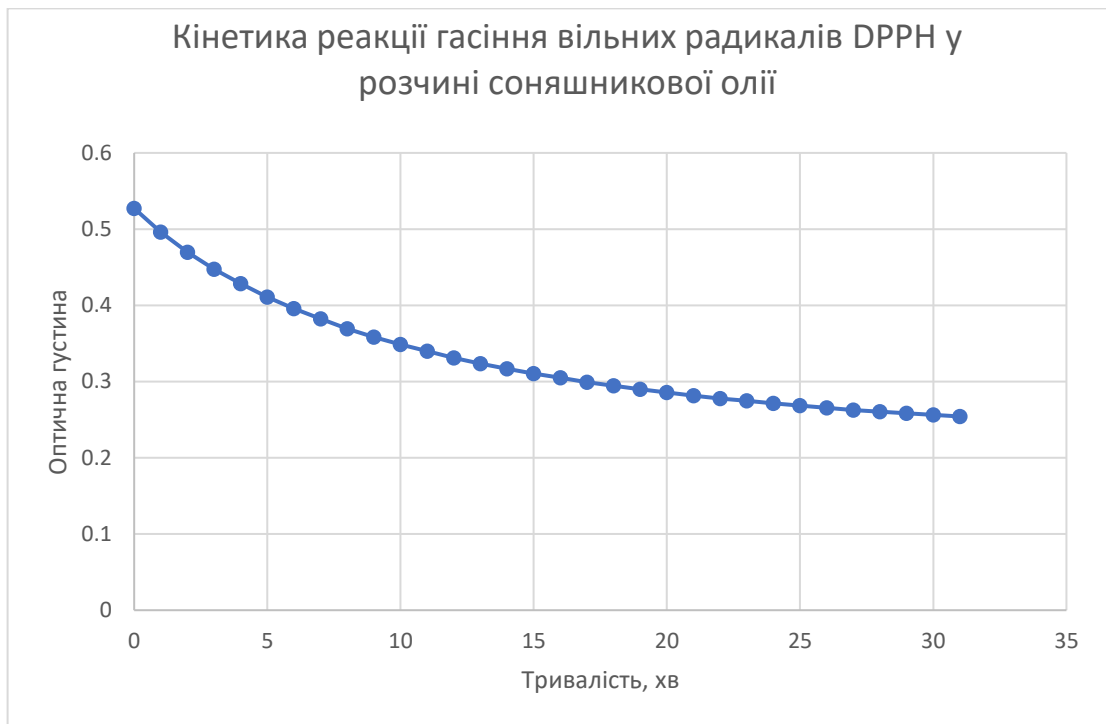


Рисунок 31. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 60 хв

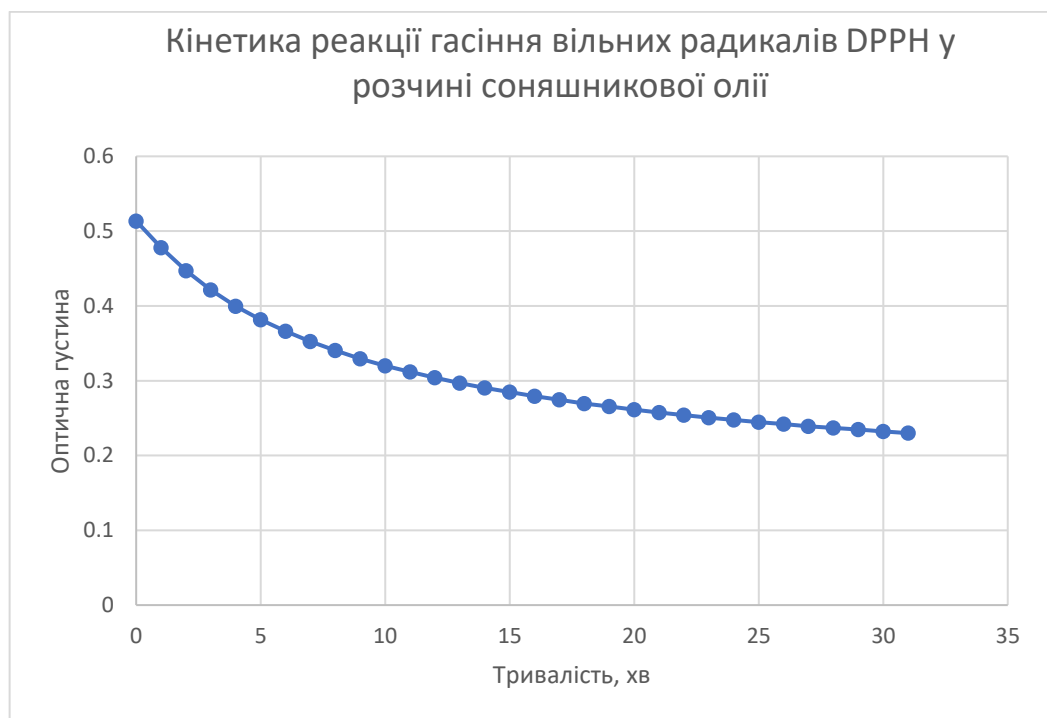


Рисунок 32. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 70 хв

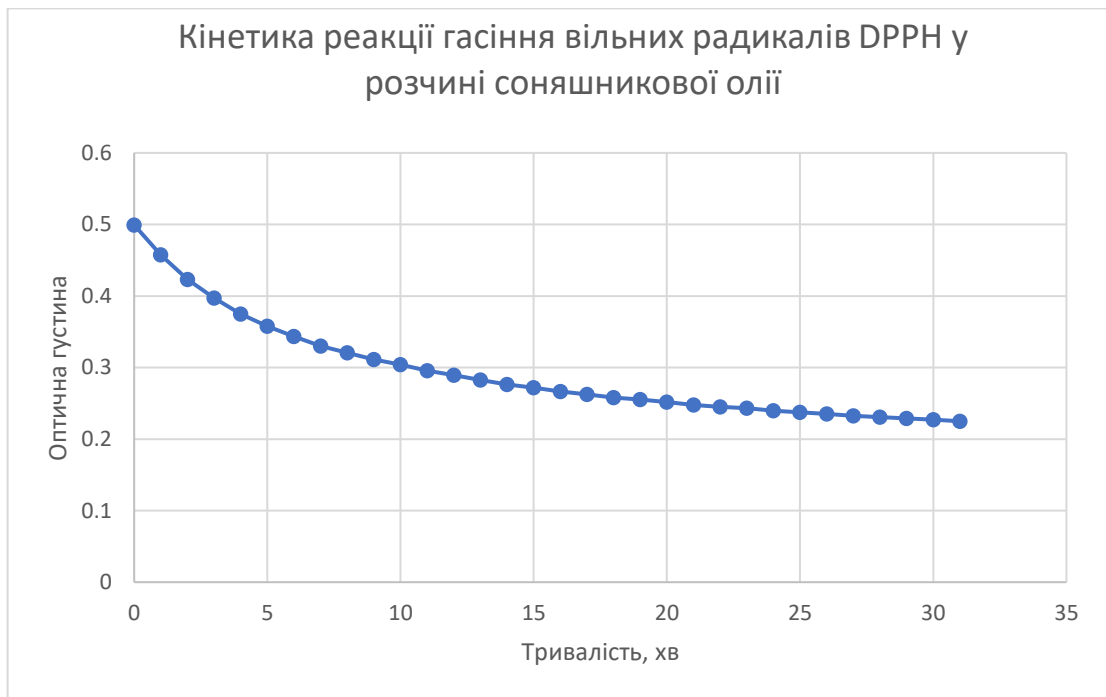


Рисунок 33. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quaga ® Low P, протягом 80 хв

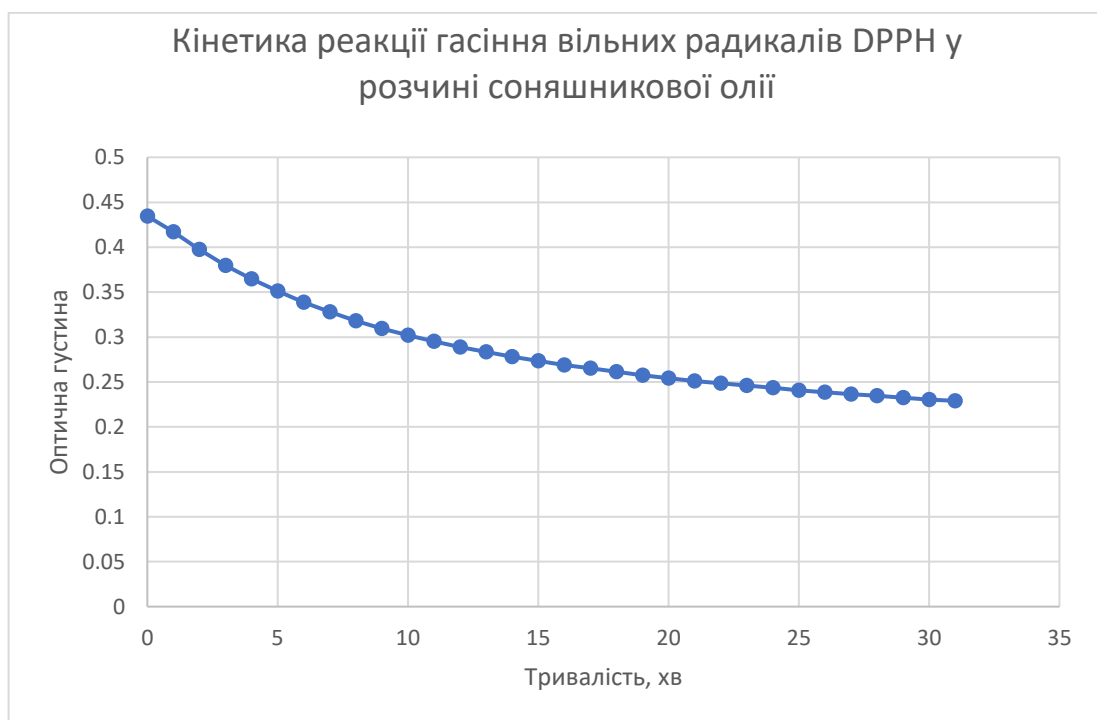


Рисунок 34. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quaga ® Low P, протягом 90 хв

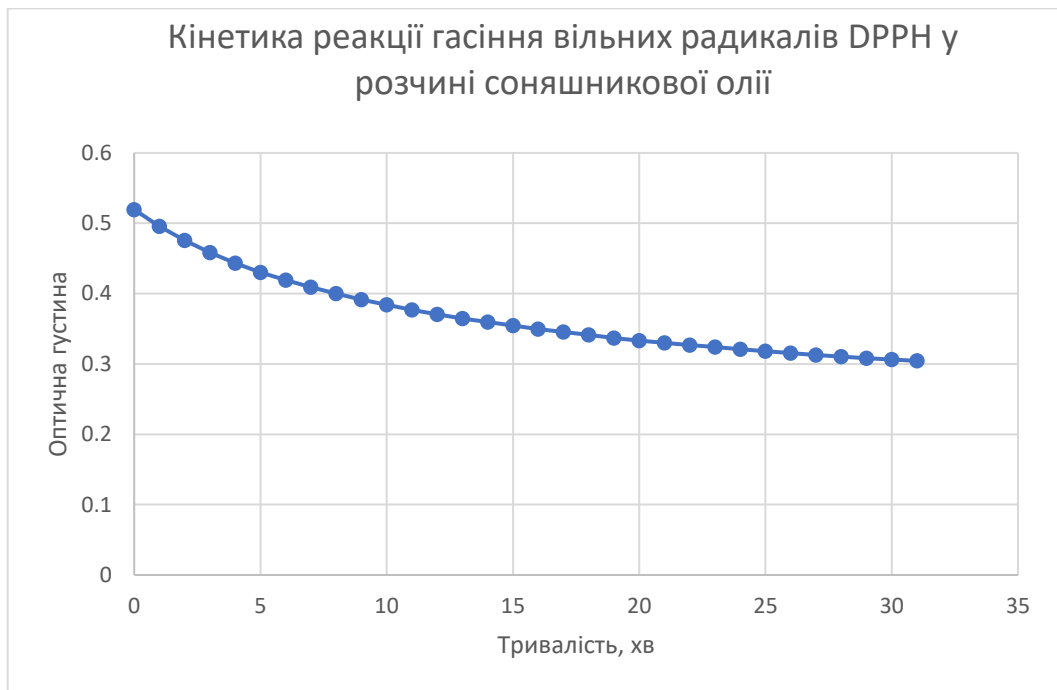


Рисунок 35. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quaga ® Low P, протягом 100 хв

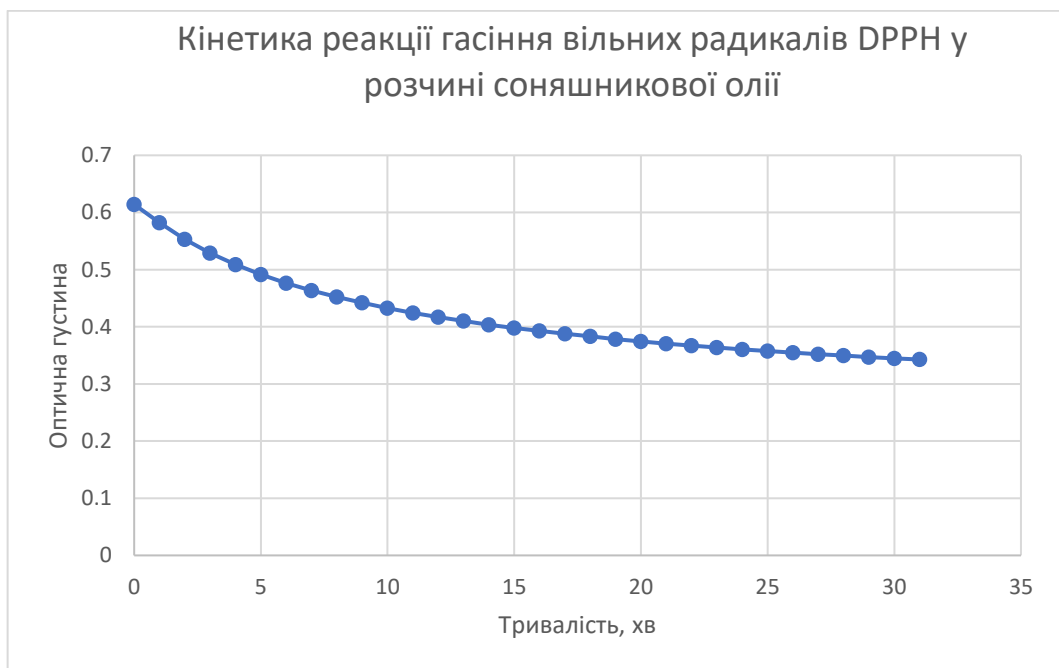


Рисунок 36. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quaga ® Low P, протягом 110 хв

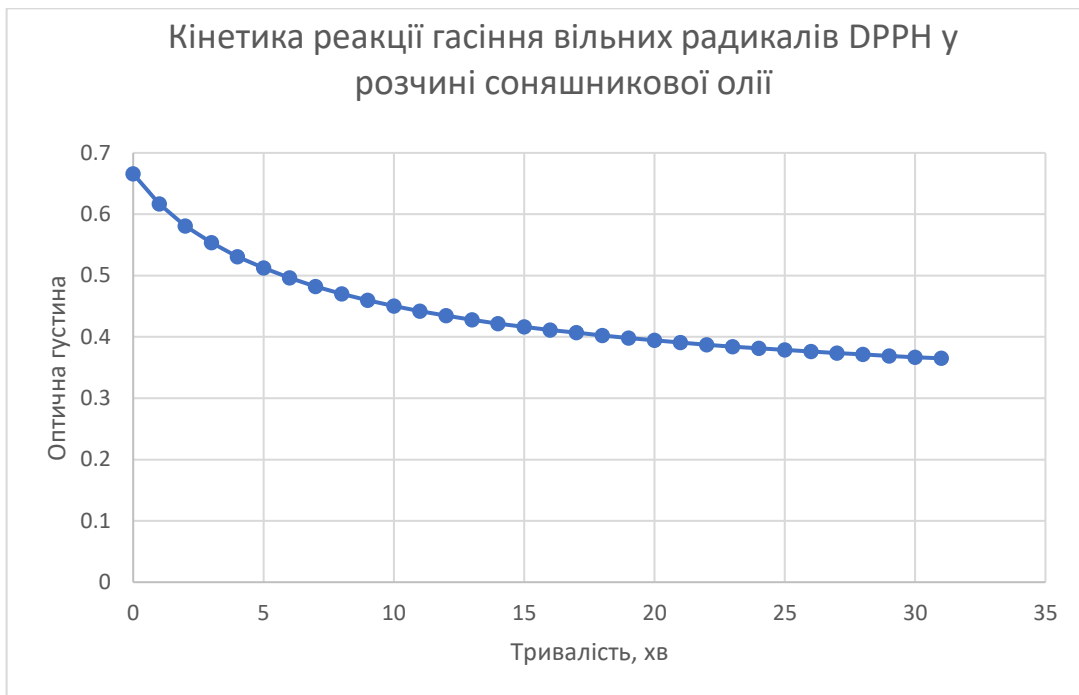


Рисунок 37. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Low P, протягом 120 хв

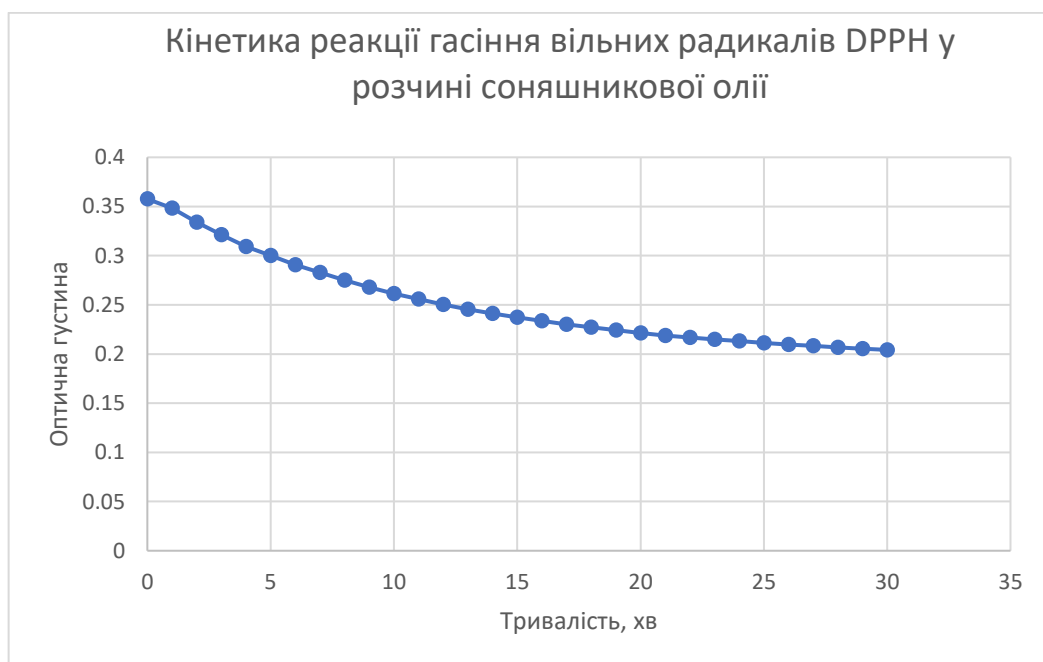


Рисунок 38. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 10 хв

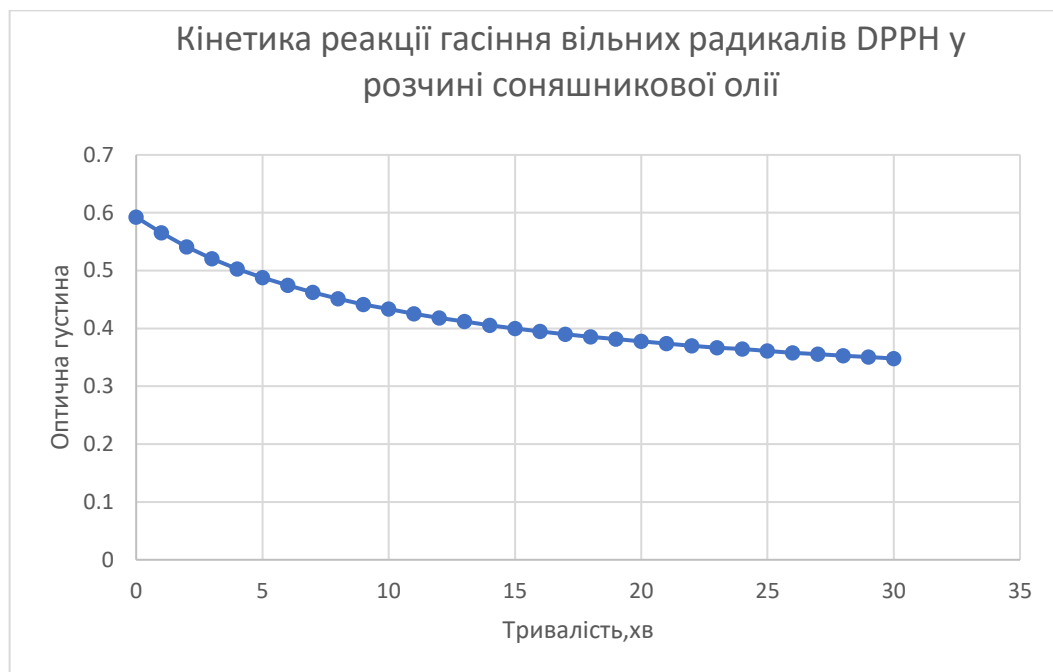


Рисунок 39. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 20 хв

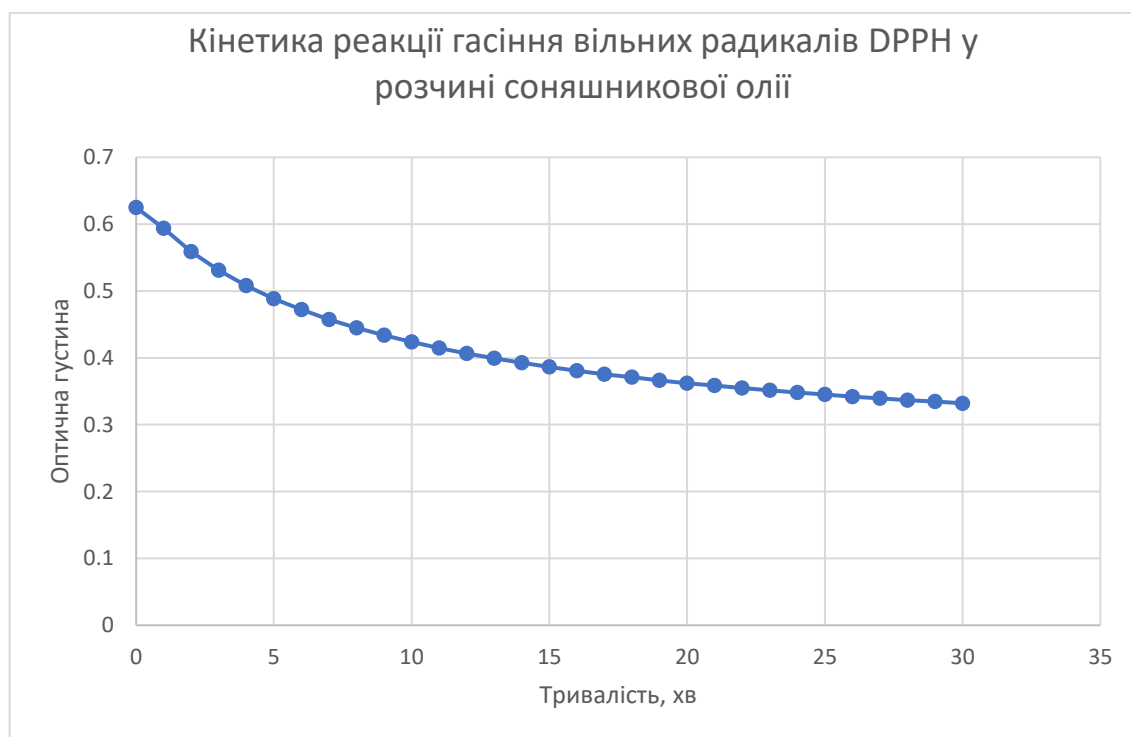


Рисунок 40. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 30 хв

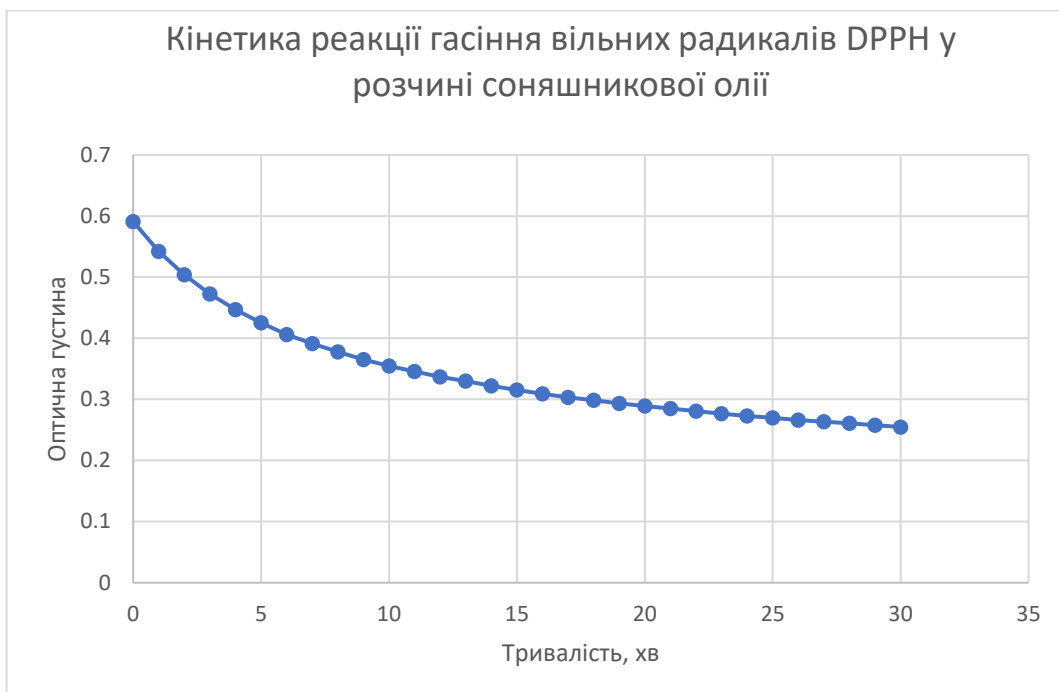


Рисунок 41. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 40 хв

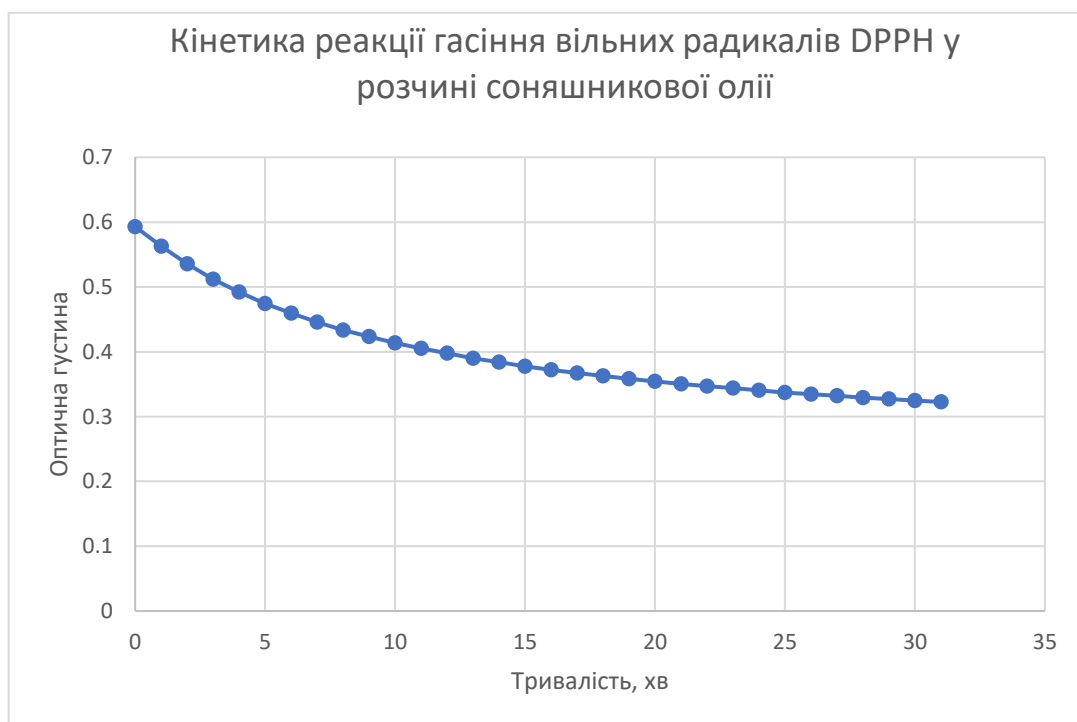


Рисунок 42. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 50 хв

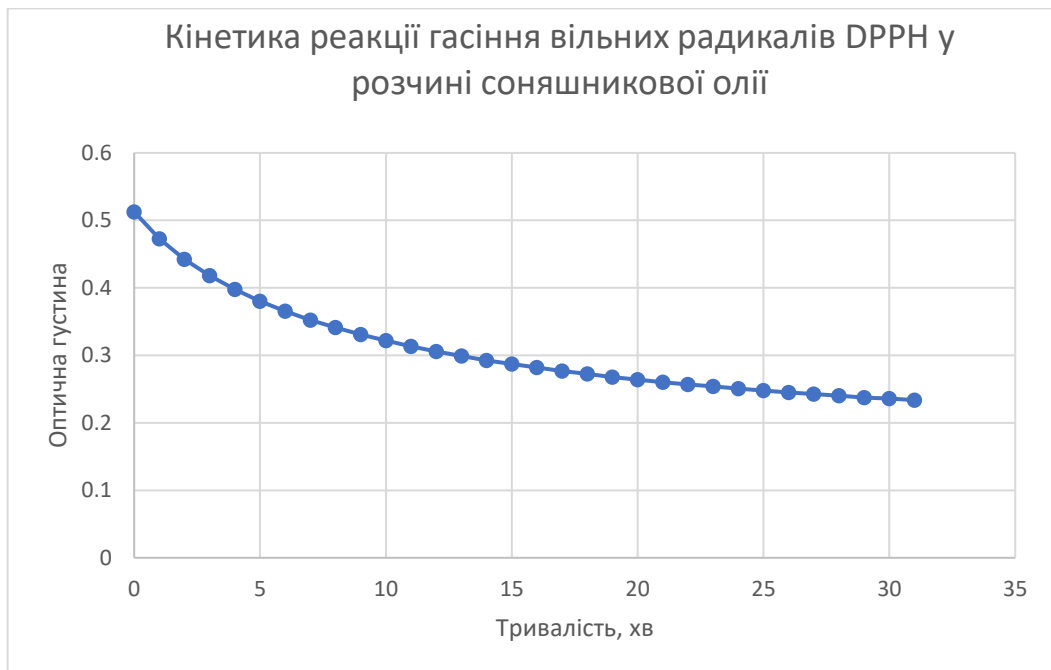


Рисунок 43. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 60 хв

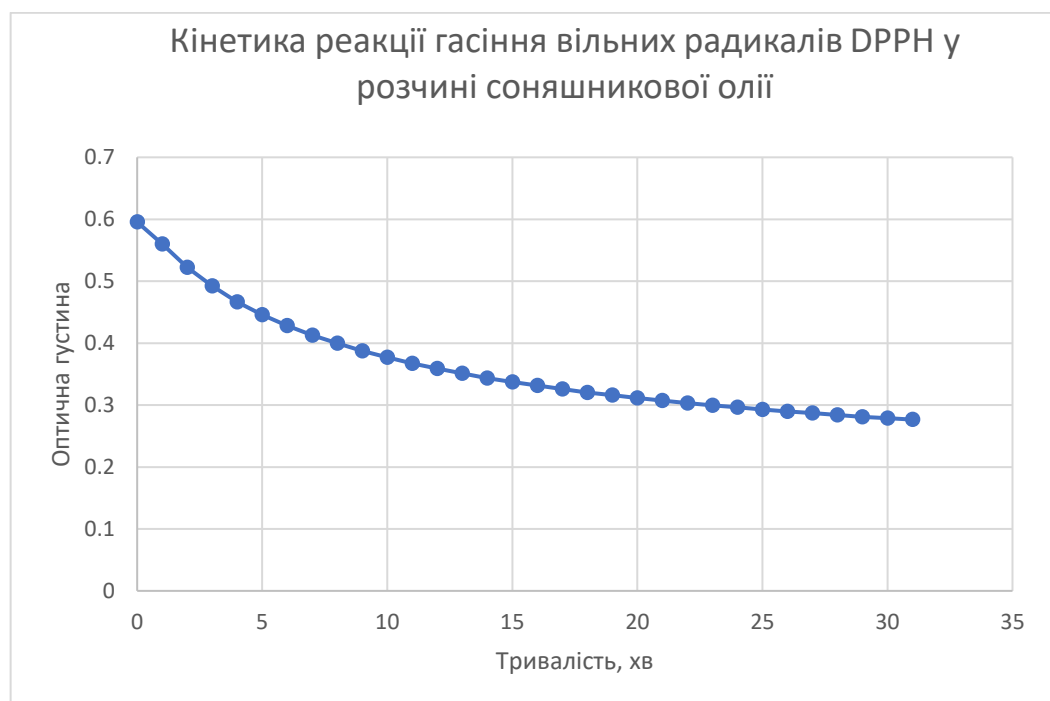


Рисунок 44. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 70 хв

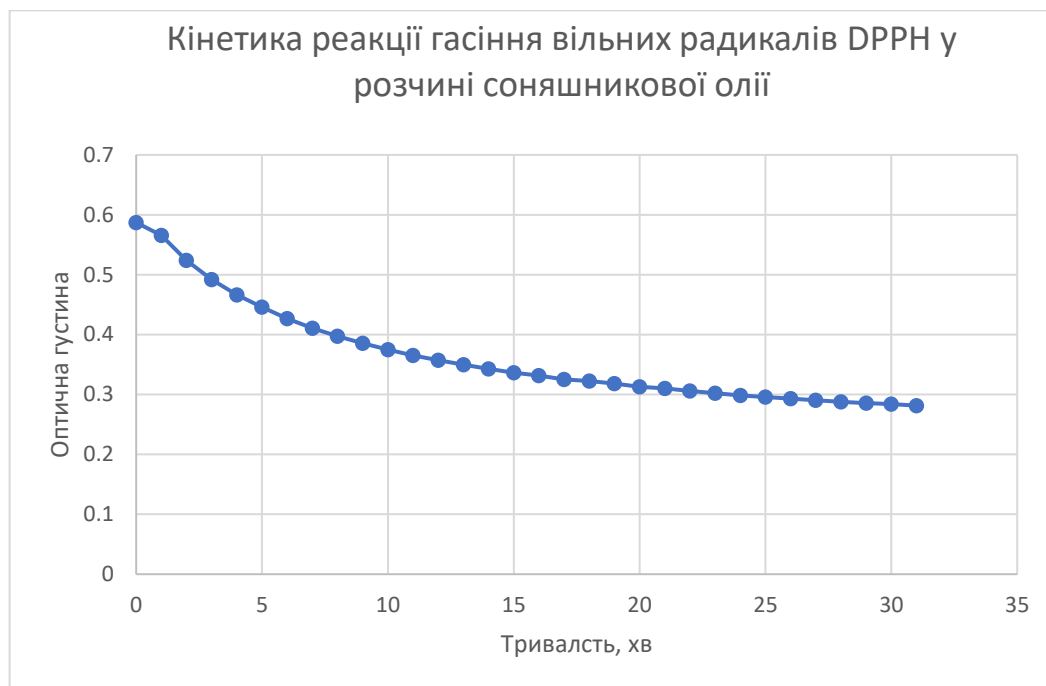


Рисунок 45. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 80 хв

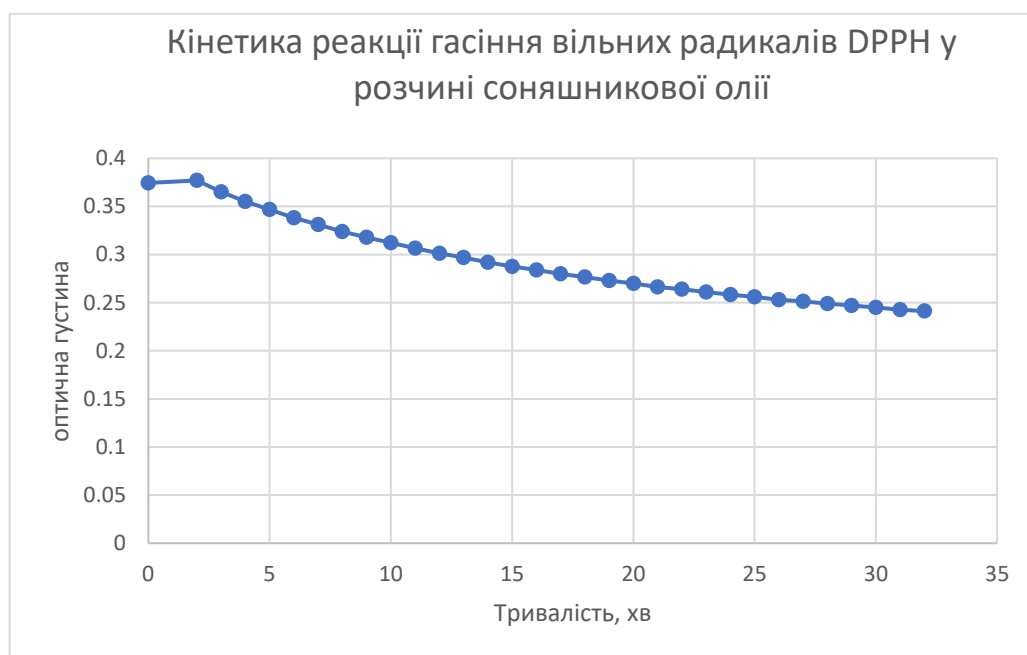


Рисунок 46. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 90 хв

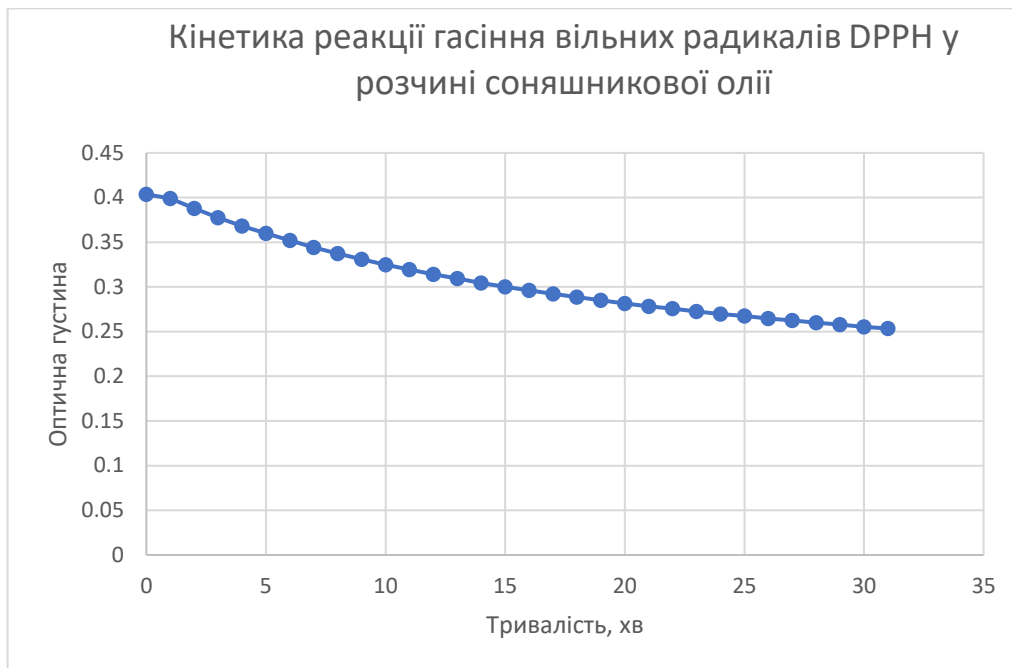


Рисунок 47. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 100 хв

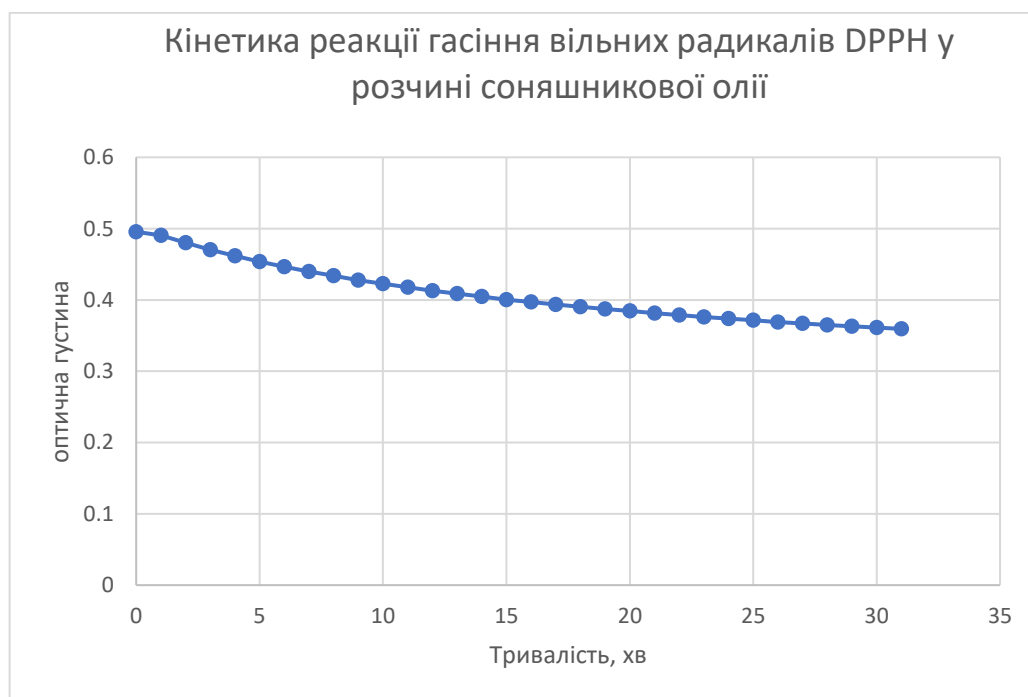


Рисунок 48. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 110 хв

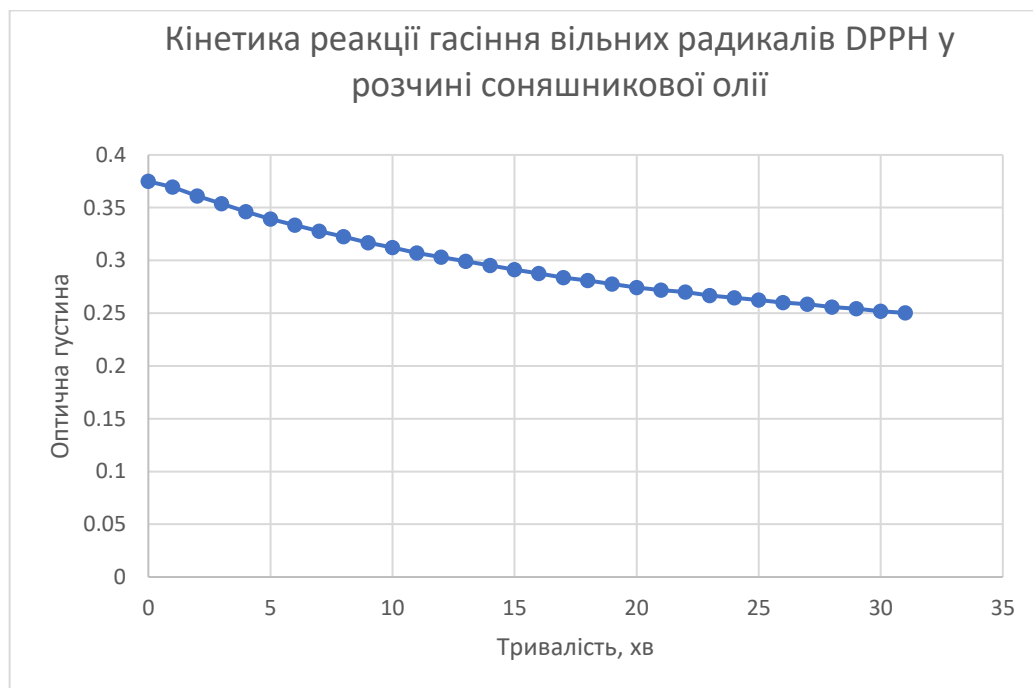


Рисунок 49. Антиоксидантна активність зразку соняшникової олії дегумованою з використанням ферменту Quara ® Boost, протягом 120 хв

УКРАЇНА



ПАТЕНТ

НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

№ 154235

СПОСІБ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЗНЕЖИРЕННЯ
СОНЯШНИКОВОГО ОЛІЙНОГО ФУЗУ

Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі України корисних моделей
25.10.2023.

Директор
Державної організації «Український
національний офіс інтелектуальної
власності та інновацій»

О.П. Орлюк





УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **154235** (13) **U**
(51) МПК (2023.01)
C11B 3/00
C11B 3/10 (2006.01)
C11B 7/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2023 00904	(72) Винахідник(и): Носенко Тамара Тихонівна (UA), Жупанова Діана Олександрівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 07.03.2023	
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 26.10.2023	(73) Володілець (володільці): НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ, вул. Володимирська, 68, м. Київ, 01601 (UA)
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 25.10.2023, Бюл.№ 43	

(54) СПОСІБ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ЗНЕЖИРЕННЯ СОНЯШНИКОВОГО ОЛІЙНОГО ФУЗУ

(57) Реферат:

Спосіб ферментативного знежирення соняшникового олійного фузу включає підігрівання його до температури 20-60 °С, обробку ферментом, наступною інактивацією ферменту при 80-85 °С та розділенні олії та фосфоліпідної емульсії. Як сировину використовують фуз соняшникової олії. Як ферментний препарат використовують Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % від маси сировини. Ферментативну обробку проводять протягом 30-90 хвилин.

UA 154235 U

Корисна модель належить до олієжирової промисловості і може бути використана під час переробки відходів олійного виробництва та отримання рослинної олії.

Відомий спосіб рафінації олії [патент України на корисну модель № 115886 U, опубл. № 10/2016 від 10.01.2018], у якому на стадії гідратації олії проводиться підігрів її до 20-60 °C та обробка олії ферментом, з наступною інактивацією ферменту при 80-85 °C та розділенням олії та фосфоліпідної емульсії, з збільшення кількісного виходу олії.

Недоліком даного способу є використання олії та обробка її кислотою за високої температури, яка сама по собі забезпечує вилучення гідратованих та не гідратованих фосфоліпідів.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб ферментативної обробки фузу соняшникової олії для збільшення виходу олії та підвищення її якості, що передбачає використання ферментного препарату мікробіологічного походження - Lecitase® Ultra для збільшення кількісного виходу олії та знежирення фузу.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі ферментативного знежирення соняшникового олійного фузу, що включає підігрівання його до температури 20-60 °C, обробку ферментом, наступною інактивацією ферменту при 80-85 °C та розділенням олії та фосфоліпідної емульсії, згідно з корисною моделлю, як сировину використовують фуз соняшникової олії, як ферментний препарат використовують Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % від маси сировини, ферментативну обробку проводять протягом 30-90 хвилин.

Відомо, що соняшникова олія, крім нейтральних жирів, містить супутні сполуки ліпідної природи: фосфоліпіди, гліколіпіди, слизи та камеді. В той же час при зберіганні нерафінованої олії у баках ці сполуки переходять в олійний фуз, що накопчується. Вилучення цих речовин як з олії так і з фузу потребує значних витрат енергії та хімічної або біохімічної обробки. Крім того, олійний фуз містить також 50-60 % олії, яка не може бути використана ефективно і зумовлює значну кількість жирових відходів під час переробки та переробки олії.

Відомо, що ферментні препарати PLA (фосфоліпаза А) є потужними каталізаторами біохімічних реакцій розпаду різних складних органічних речовин, зокрема, дані препарати каталізують гідроліз фосфоліпідів.

Максимально повне вилучення олії з фузу соняшникової олії ферментним способом дозволило б збільшити вихід олії а також відмовитися від її наступної хімічної гідратації, яка є потенційно небезпечною як для здоров'я обслуговуючого персоналу, так і для навколишнього середовища. Оскільки цей спосіб передбачає використання кислот, їх пари токсичні для людини та можуть спричинити опіки при попаданні на шкіру.

При використанні ферментних препаратів, відповідно, вихід олії з фузу соняшникової олії значно більший порівняно з контрольними дослідженнями. Обробка фузу ферментним препаратом Lecitase® Ultra збільшила вихід олії порівняно з контрольним дослідом. Найбільш раціональною є обробка ферментним препаратом Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % від маси фузу.

Спосіб здійснюють наступним чином.

Фуз соняшниковий олійний підігрівається до температури 20-60 °C, вводиться водний розчин ферментного препарату Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % ферменту від маси фузу відповідно, витримується з постійним перемішуванням протягом 30-90 хвилин, інактивація ферменту проводиться при 80-85 °C.

Приклади здійснення способу наведені в Таблиці.

Приклади здійснення способу

Но- мер прик- ладу	Технологічні параметри процесу			Збіль- шення виходу олії, %	Вміст фосфору, у перерахун- ку на стеароо- лео- лецетин %	Висновки
	Маса фермен- ту, викорис- тана для обробки, %	Три- ва- лість об- робки хв.	Тем- пера- тура °С оброб- ки			
1	0,01	20	10	0,54	0,17	При мінімальному вмісту ферментного препарату, а також при мінімальній температурі та тривалості реакції не відбувається значного збільшення кількості отриманої олії
2	0,025	30	20	75,1	0,06	Збільшення температури, часу витримки та концентрації ферменту помітно збільшує вихід олії та вміст у ній фосфоромістних речовин
3	0,05	60	40	141,8	0,077	Наступне збільшення температури, часу витримки та концентрації ферменту сильно збільшує вихід олії, вміст фосфору дещо збільшується
4	0,075	90	60	148,6	0,08	Оптимальні умови вихід максимальний
5	0,08	100	80	148,0	0,08	Подальше збільшення часу витримки температури та концентрації ферменту не веде до збільшення виходу олії та зменшення у ній вмісту фосфору
6				1,0	0,21	Контрольний зразок (олія отримана відстоюванням фузу без додавання ферменту)

Таким чином, з Таблиці видно, що ефективність вилучення олії з фузу соняшникової нерафінованої олії та якісні показники її можна підвищити, використовуючи ферментативну обробку. Наведені дані свідчать, що максимальний кількісний вихід олії та мінімальний вміст у ній фосфору, а саме до 148 % та 0,08 % відповідно, можна одержати, використовуючи ферментативну обробку фузу соняшникової нерафінованої олії ферментом у кількості 0,025-0,075 % при температурі 20-60,0 °С та обробці протягом 30-90 хвилин.

Технічний результат корисної моделі полягає у збільшенні кількісного виходу олії до 148 % та в підвищенні її якості за рахунок зменшення в ній вмісту фосфору порівняно з контрольним зразком.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб ферментативного знежирення соняшникового олійного фузу, що включає підігрівання його до температури 20-60 °С, обробку ферментом, з наступною інактивацією ферменту при 80-85 °С та розділенням олії та фосфоліпідної емульсії, який **відрізняється** тим, що як сировину використовують фуз соняшникової олії, як ферментний препарат використовують Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % від маси сировини, ферментативну обробку проводять протягом 30-90 хвилин.

Корисна модель належить до олієжирової промисловості і може бути використана під час переробки відходів олійного виробництва та отримання рослинної олії.

Відомий спосіб рафінації олії [патент України на корисну модель № 115886 У, опубл. № 10/2016 від 10.01.2018], у якому на стадії гідратації олії проводиться підігрів її до 20-60 °С та обробка олії ферментом, з наступною інактивацією ферменту при 80-85 °С та розділенням олії та фосфоліпідної емульсії, з збільшення кількісного виходу олії.

Недоліком даного способу є використання олії та обробка її кислотою за високої температури, яка сама по собі забезпечує вилучення гідратованих та не гідратованих фосфоліпідів.

В основу корисної моделі поставлена задача створити спосіб ферментативної обробки фузу соняшникової олії для збільшення виходу олії та підвищення її якості, що передбачає використання ферментного препарату мікробіологічного походження - Lecitase® Ultra для збільшення кількісного виходу олії та знежирення фузу.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі ферментативного знежирення соняшникової олійного фузу, що включає підігрівання його до температури 20-60 °С, обробку ферментом, наступною інактивацією ферменту при 80-85 °С та розділенням олії та фосфоліпідної емульсії, згідно з корисною моделлю, як сировину використовують фуз соняшникової олії, як ферментний препарат використовують Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % від маси сировини, ферментативну обробку проводять протягом 30-90 хвилин.

Відомо, що соняшникова олія, крім нейтральних жирів, містить супутні сполуки ліпідної природи: фосфоліпіди, гліколіпіди, слизи та камеді. В той же час при зберіганні нерафінованої олії у баках ці сполуки переходять в олійний фуз, що накопчується. Вилучення цих речовин як з олії так і з фузу потребує значних витрат енергії та хімічної або біохімічної обробки. Крім того, олійний фуз містить також 50-60 % олії, яка не може бути використана ефективно і зумовлює значну кількість жирових відходів під час переробки та переробки олії.

Відомо, що ферментні препарати PLA (фосфоліпаза А) є потужними каталізаторами біохімічних реакцій розпаду різних складних органічних речовин, зокрема, дані препарати каталізують гідроліз фосфоліпідів.

Максимально повне вилучення олії з фузу соняшникової олії ферментним способом дозволило б збільшити вихід олії а також відмовитися від її наступної хімічної гідратації, яка є потенційно небезпечною як для здоров'я обслуговуючого персоналу, так і для навколишнього середовища. Оскільки цей спосіб передбачає використання кислот, їх пари токсичні для людини та можуть спричинити опіки при попаданні на шкіру.

При використанні ферментних препаратів, відповідно, вихід олії з фузу соняшникової олії значно більший порівняно з контрольними дослідженнями. Обробка фузу ферментним препаратом Lecitase® Ultra збільшила вихід олії порівняно з контрольним дослідом. Найбільш раціональною є обробка ферментним препаратом Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % від маси фузу.

Спосіб здійснюють наступним чином.

Фуз соняшниковий олійний підігрівається до температури 20-60 °С, вводиться водний розчин ферментного препарату Lecitase® Ultra у кількості 0,025-0,075 % ферменту від маси фузу відповідно, витримується з постійним перемішуванням протягом 30-90 хвилин, інактивація ферменту проводиться при 80-85 °С.

Приклади здійснення способу наведені в Таблиці.

Таблиця

Приклади здійснення способу

Но- мер прик - ладу	Технологічні параметри процесу			Збіль- шення виходу олії, %	Вміст фосфору, у перерахун- ку на стеароо- лео- лецетин %	Висновки
	Маса фермен- ту, викорис- тана для обробки, %	Три- ва- лість об- робки хв.	Тем- пера- тура °С оброб- ки			
1	0,01	20	10	0,54	0,17	При мінімальному вмісту ферментного препарату, а також при мінімальній температурі та тривалості реакції не відбувається значного збільшення кількості отриманої олії

2	0,025	30	20	75,1	0,06	Збільшення температури, часу витримки та концентрації ферменту помітно збільшує вихід олії та вміст у ній фосфоромістних речовин
3	0,05	60	40	141,8	0,077	Наступне збільшення температури, часу витримки та концентрації ферменту сильно збільшує вихід олії, вміст фосфору дещо збільшується
4	0,075	90	60	148,6	0,08	Оптимальні умови вихід максимальний
5	0,08	100	80	148,0	0,08	Подальше збільшення часу витримки температури та концентрації ферменту не веде до збільшення виходу олії та зменшення у ній вмісту фосфору
6				1,0	0,21	Контрольний зразок (олія отримана відстоюванням фузу без додавання ферменту)

Таким чином, з Таблиці видно, що ефективність вилучення олії з фузу соняшникової нерафінованої олії та якісні показники її можна підвищити, використовуючи ферментативну обробку. Наведені дані свідчать, що максимальний кількісний вихід олії та мінімальний вміст у ній фосфору, а саме до 148 % та 0,08 % відповідно, можна одержати, використовуючи ферментативну обробку фузу соняшникової нерафінованої олії ферментом у кількості 0,025-0,075 % при температурі 20-60,0 °C та обробці протягом 30-90 хвилин.

Технічний результат корисної моделі полягає у збільшенні кількісного виходу олії до 148 % та в підвищенні її якості за рахунок зменшення в ній вмісту фосфору порівняно з контрольним зразком.

Міністерство освіти і науки України
Національний університет харчових технологій

ЗАТВЕРДЖУЮ:

проректор НУХТ



Сергій ТОКАРЧУК

аз

2024 р.

АКТ

впровадження результатів науково-дослідних, дослідно-конструкторських і дисертаційних робіт у навчальний процес вищих навчальних закладів

Замовник Національний університет харчових технологій в особі проректора з наукової роботи **ТОКАРЧУКА Сергія**, який діє на підставі наказу №87 від 20.10.22 р.

Дійсним актом підтверджується, що результати: дисертаційної роботи на здобуття освітньо-наукового ступеню Доктор філософії на тему «Удосконалення ензимного дегумінгу рослинних олій», яка виконана в рамках _____
(найменування виду роботи)

держбюджетної тематики № 0123U103800 «Удосконалення технологій переробки олійної сировини та рослинних олій в концепції забезпечення сталого розвитку олійної та косметичної галузі»,
(найменування теми, № держ. реєстрації)

виконаної на кафедрі технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів _____
(найменування кафедри)

виконуваної з 1 жовтня 2020 року по 1 грудня 2023 року _____
(термін виконання)

впроваджені на кафедрі технології жирів, хімічних технологій харчових добавок та косметичних засобів _____
(найменування структурного підрозділу, де здійснювалось впровадження)

1. Вид впроваджених результатів: удосконалена технологія вилучення фосфатидів (дегумування) із рослинних олій із використанням нових фосфоліпазних препаратів _____

(технологія, обладнання, методики, тощо)

2. Форма впровадження: результати роботи впроваджені в лекційні курси навчальних дисциплін, розроблено нова лабораторна робота для здобувачів освітнього ступеню магістр, будуть використовуватись для виконання науково-дослідної роботи здобувачів вищої освіти.

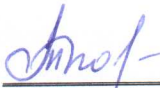
3. Новизна результатів науково-дослідних робіт: полягає у:

1. Одержанні якісно нових результатів щодо впливу нового фосфоліпазного препарату Quara Low P із активністю фосфоліпази А на ступінь виведення фосфоліпідів із соняшникової олії та її вихід.
2. Експериментальному та теоретичному підтвердженні ефективності ензимного дегумування соняшникової олії за допомогою препарату Quara Boost із активністю фосфоліпази С.
3. Виконане піонерське дослідження щодо вилучення соняшникової олії із фузу за допомогою фосфоліпазних препаратів.
(піонерське, принципово нові, якісно нові, модифікація старих розробок)

4. Перелік курсів і дисциплін, у рамках яких викладені результати НДР: «Інновації у технологіях олійної та косметичної галузей», «Науково-дослідницький практикум» для здобувачів освітнього ступеню магістр освітньої програми «Технології рослинних олій, жирів та косметичних продуктів»

5. Соціальний і науково-технічний ефект полягають у розробленні ензимних технологій переробки соняшникової олії та олійного фузу, яка дає можливість зменшити використання хімічних реагентів, підвищити кількісний вихід олії, покращити показники якості соняшникової олії.

Керівник НДР


(підпис)

(Тамара НОСЕНКО)
(ім'я, прізвище)

« 7 » березня 2024 р.

Виконавець


(підпис)

(Діана ЖУПАНОВА)
(ім'я, прізвище)

« 7 » березня 2024 р.

ISPC-SSCGC 2024

**I International Scientific-Practical Conference
“SCIENTIFIC STRATEGIES IN THE CONTEXT OF GLOBAL CHALLENGES”**

CERTIFICATE of PARTICIPATION

№ 58/ 2024

We hereby certify that

Diana Zhupanova

*Has participated successfully in the «ISPC-SSCGC 2024»
Held in Warsaw, Poland on 16th of April, 2024*

Participation in the conference contributed to such competence: formation of professional skills; studying key development trends in modern politics, the economy and industrial enterprises in different branches; mastering the latest industrial technologies; mastering modern industrial equipment; training of the latest information-communication and digital technologies in the educational process.

Volume 3 academic hours (0.1 ECTS credits).

IAS

2021

<https://man.org.ua>

**President of a non-governmental organization
“International Association of Scientists”**

Vitalii Venger

