

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет Технології виробництва і переробки продукції тваринництва
Кафедра Харчових технологій

Пояснювальна записка
 до кваліфікаційної роботи на здобуття ступеня вищої освіти
бакалавр
бакалавр, магістр
 на тему: «Відновлення цукрів з хлібобулочних залишків
методом їх субкритичного екстрагування»

Виконав: здобувач вищої освіти
 за освітньо-професійною
 програмою Харчові технології
назва освітньо-професійної програми
 спеціальності 181 Харчові технології
код та найменування спеціальності
 ступеня вищої освіти бакалавр
бакалавр, магістр
 групи 181 ХТ
Николаєнко Д. А.
Прізвище та ініціали здобувача вищої освіти
 Керівник: Сукманов В.О.
Прізвище та ініціали керівника

Рецензент: Шостя А.М.
Прізвище та ініціали рецензента

ПОЛТАВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет Технологій виробництва і переробки продукції тваринництва
Кафедра Харчових технологій

Освітньо-професійна програма Харчові технології
назва освітньо-професійної програми

Спеціальність 181 Харчові технології
код та найменування спеціальності

Ступінь вищої освіти бакалавр
бакалавр, магістр

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувачка кафедри Харчових технологій

к.т.н., доцент Будник Н.В.

(наукове звання, посада, прізвище та ініціали зав. кафедрою)


«26» вересня» 2021 року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧА ВИЩОЇ ОСВІТИ

Николаєнко Діана Анатоліївна

Прізвище, ім'я та по-батькові здобувача вищої освіти

1. Тема роботи: «Відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного екстрагування».

керівник роботи докт. техн. наук, професор кафедри харчових технологій
(наукове звання, посада, прізвище та ініціали керівника роботи)

Сукманов В.О.

затверджені наказом ПДАУ від «01» «квітня» 2022 року № «187-ст».

2. Строк подання здобувачем вищої освіти роботи «16» «травня» 2022 р.

3. Вихідні дані до роботи:

1. Об'єкт дослідження: технологія відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу.

2. Базові показники при проведенні досліджень: загальний вихід цукрів і рН, глюкози та фруктози з залишків гідролізатів круасанів і пончиків при варіюванні температури, тривалості процесу та вмісту сировини як відношення сировини до рідинної фази; вихід глюкози та фруктози в залежності від параметрів процесу.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

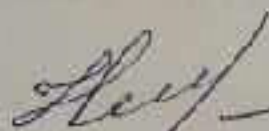
Розділ 1. Огляд літератури за проблемою досліджень

Розділ 2. Матеріали та методи досліджень
 Розділ 3. Результати власних досліджень
 5. Перелік графічного матеріалу: схеми, рисунки, графіки, діаграми за темою та об'єктом дослідження

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Вибір і затвердження теми роботи.	15-21 вересня 2021	вик
2	Складання і затвердження розгорнутого плану та завдання на кваліфікаційну роботу	22-24 вересня 2021	вик
3	Опрацювання літературних джерел	25 вересня – 25 жовтня 2021	вик
4	Збір, вивчення і збробка інформації, необхідної для виконання роботи	26 жовтня – 26 листопада 2021	вик
5	Виконання теоретичного розділу роботи	27 листопада – 27 грудня 2021	вик
6	Виконання аналітичних розділів роботи	28 грудня 2021 – 2 лютого 2022	вик
7	Виконання експериментальної частини роботи	3 лютого – 3 березня 2022	вик
8	Оформлення тексту роботи	3 березня – 15 травня 2022	вик
9	Попередній захист роботи на кафедрі	16 травня – 22 травня 2022	вик
10	Нормоконтроль.	23 травня - 26 травня 2022	вик
11	Доопрацювання роботи з урахуванням зауважень і пропозицій	27 травня – 7 червня 2022	вик
12	Захист кваліфікаційної роботи	8-15 червня 2022	

Здобувач вищої освіти

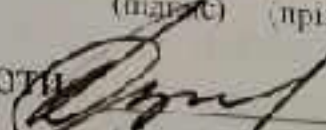


Ніколаєнко Д.А.

(підпис)

(прізвище та ініціали здобувача вищої освіти)

Керівник роботи



Сукманов В.О.

(підпис)

(прізвище та ініціали здобувача вищої освіти)

АНОТАЦІЯ

Николаєнко Діана Анатоліївна

Відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного екстрагування.

Кваліфікаційна робота за освітньо-професійною програмою Харчові технології спеціальності 181 Харчові технології. Полтавський державний аграрний університет, м. Полтава, 2022 рік.

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: 53 с., 8 рис., 7 табл., 73 джерела.

Мета дослідження – отримання нових знань з вирішення проблеми відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу. Об'єкт досліджень – технологія відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу. Предмет досліджень – загальний вихід цукрів і рП, глюкози та фруктози з залишків гідролізатів круасанів і пончиків при варіюванні температури, тривалості процесу та вмісту сировини як відношення сировини до рідинної фази; вихід глюкози та фруктози в залежності від параметрів процесу. Методи дослідження – теоретичні: аналіз, синтез, порівняння, узагальнення; гідроліз субкритичною водою.

Пояснювальна записка містить огляд літератури з проблеми дослідження; опис експериментального обладнання та методик проведення досліджень. Як об'єкт дослідження було використано круасани та пончики. Експерименти проводили з використанням субкритичного водяного реактора періодичного типу при температурах від 100 до 220 °C протягом 1–30 хв. при різних значеннях відношення сировини до рідинної фази - 10–90% ваг/об.

Цукор, отриманий з обох зразків, збільшувався з підвищенням температури від 100 до 200 °C через 1–10 хв. При подальшому підвищенні температури (200–240 °C) і часу (15–30 хв) відбувалося зменшення загального виходу цукру, що вказує на те, що цукри розкладалися на інші продукти. Навпаки, збільшення значення відношення сировини до рідинної фази

зменшило загальний вихід цукру ($421,58 \pm 0,95$ до $21,26 \pm 0,08$ мг/г субстрату для круасанів і від $409,26 \pm 0,95$ до $13,21 \pm 0,06$ мг/г субстрату для пончики). Умови процесу при $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 хв і твердому завантаженні 10% мас./об., дали найвищий загальний вміст вуглеводів у залишках круасана та пончиків, $421,58 \pm 0,95$ і $409,26 \pm 0,95$ мг/г субстрату відповідно. Крохмаль гідролізувався, утворюючи фруктозу та глюкози, а кількість фруктози була вищою, ніж глюкози у всіх зразках. Найбільше фруктози та глюкози було отримано із залишків круасанів: $4,74 \pm 0,12$ та $3,76 \pm 0,41$ мг/г субстрату відповідно.

Ключові слова: гідроліз, субкритична вода, цукри, фруктоза, глюкоза.

ABSTRACT

Nikolayenko Diana Anatolyivna

Recovery of sugars from bakery residues by the method of their subcritical extraction.

Qualification work under the educational and professional program Food technologies specialty 181 Food technologies. Poltava State Agrarian University, Poltava, 2022.

Explanatory note to the qualification work: 53 pages, 8 figures, 7 tables, 73 sources.

The purpose of the research is to obtain new knowledge on solving the problem of recovering sugars from bakery residues by the method of their subcritical hydrolysis. The object of research is the technology of recovery of sugars from bakery residues by the method of their subcritical hydrolysis. The subject of research is the total yield of sugars and pH, glucose and fructose from the remains of hydrolyzates of croissants and donuts when varying the temperature, duration of the process and the content of raw materials as the ratio of raw materials to the liquid phase; yield of glucose and fructose depending on process parameters. Research methods are theoretical: analysis, synthesis, comparison, generalization; hydrolysis with subcritical water.

An explanatory note contains a review of the literature on the research problem; description of experimental equipment and research methods. Croissants and donuts were used as the research object. Experiments were performed using a batch-type subcritical water reactor at temperatures from 100 to 220 °C for 1–30 min, with different values of the ratio of raw materials to the liquid phase - 10–90% wt/vol.

The sugar obtained from both samples increased with increasing temperature from 100 to 200 °C after 1–10 min. When the temperature (200–240 °C) and time (15–30 min) were further increased, the total yield of sugars decreased, indicating that the sugars were decomposed into other products. On the contrary, increasing the value of the ratio of raw materials to the liquid phase reduced the total sugar yield

(421.58 ± 0.95 to 21.26 ± 0.08 mg/g substrate for croissants and from 409.26 ± 0.95 to 13.21 ± 0.06 mg/g of donut substrate). Process conditions at 200°C , 10 min and a solid loading of 10% w/v gave the highest total carbohydrate content in croissant and donut residues, 421.58 ± 0.95 and 409.26 ± 0.95 mg/g substrate in accordance. Starch hydrolyzed to form fructose and glucose, and the amount of fructose was higher than glucose in all samples. The most fructose and glucose were obtained from croissant residues: 4.74 ± 0.12 and 3.76 ± 0.41 mg/g of substrate, respectively.

Key words: hydrolysis, subcritical water, sugars, fructose, glucose.

ЗМІСТ

	стор.
ВСТУП	10
1. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ЗА ПРОБЛЕМОЮ ДОСЛІДЖЕННЯ	12
1.1. Проблема вторинного використання харчових відходів	12
1.2. Вторинна переробка та утилізація хлібо-булочних та кондитерських виробів в Україні та перспективи розвитку інноваційних технологій їх вторинної переробки	13
1.3 Використання води у субкритичному стані для здійснення реакцій гідролізу	15
Мета та завдання досліджень	22
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	23
2.1. Використана сировина та матеріали	23
2.2. Попередні аналіз властивостей сировини	23
2.3. Експериментальне обладнання для гідролізу крохмалю субкритичною водою	24
2.4. Методика проведення реакції гідролізу крохмалю в середовищі субкритичної води	25
2.5. Вимірювання кислотності pH	27
2.6. Загальний вміст цукру	27
2.7. Аналіз зниження вмісту цукру	27
2.8. Аналіз виходу глюкози та фруктози	28
2.9. Статистичний аналіз	28
3. РЕЗУЛЬТАТИ ВЛАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	30
3.1. Аналіз використаної сировини	30
3.2. Дослідження впливу температури процесу	30
3.3. Дослідження впливу тривалості гідролізу	37

3.4. Дослідження вплив значення відношення сировини до рідинної фази	41
ВИСНОВКИ ТА ПРОПОЗИЦІЇ	44
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	46

ВСТУП

Злакові продукти, до яких належать відходи хлібобулочних виробів, становлять приблизно 30% загального виробництва харчових відходів у світі [1-3]. Хліб, хлібобулочні та кондитерські вироби мають невеликий термін придатності.

Скорочення харчових відходів, в тому числі і відходів хлібобулочних виробів та їх вторинне використання - одна з проблем у досягненні глобальної продовольчої безпеки та перетворенні існуючих продовольчих систем.

На вирішення даної проблеми сконцентровані зусилля світових провідних фахівців та вчених, і одним із ефективних шляхів є використання субкритичних технологій.

Найважливішим напрямком використання води в субкритичному стані є розробкою ефективних і екологічно безпечних способів глибокої переробки поновлюваного рослинної сировини, а також відходів сільськогосподарської та харчової промисловості з метою отримання корисних продуктів.

Отже тема досліджень, спрямованих на відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу є актуальною та має як наукове так і практичне значення.

Мета дослідження – отримання нових знань з вирішення проблеми відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу.

Об'єкт досліджень – технологія відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу.

Предмет досліджень – загальний вихід цукрів і рН, глюкози та фруктози з залишків гідролізатів круасанів і пончиків при варіюванні температури, тривалості процесу та вмісту сировини як відношення сировини до рідинної фази; вихід глюкози та фруктози в залежності від параметрів процесу.

Для досягнення мети дослідження ми сформулювали завдання, які потрібно вирішити:

- дослідити загальний вихід цукру і рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих субкритичним гідролізом води в різних технологічних умовах при варіюванні температури, тривалості процесу та вмісту сировини як відношення сировини до рідинної фази;
- дослідити вплив параметрів процесу гідролізу на вихід глюкози та фруктози з обраних зразків хлібобулочних залишків.

Результати досліджень викладені у вигляді пояснювальної записки на 53 сторінка, що містять 7 рисунків, 8 таблиць та список використаних джерел з 73 найменувань.

Дана робота виконується в рамках бюджетної теми кафедри харчових технологій ДР №0115U006745 «Інноваційні та ресурсозберігаючі технології харчових виробництв» (Розділ «Технології та обладнання субкритичної екстракції біологічно активних речовин з рослинної сировини»).

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Проблема вторинного використання харчових відходів

Харчові відходи щороку складають близько 1,3 мільярда тон неспоживаної їжі [4]. У європейському регіоні до 7% від 1,3 млн. тон вироблені хлібобулочні вироби викидаються як відходи [5]. Сюди входять 680 000 тон відходів, що утворюються з розкритого хліба упаковки, які не повністю споживаються у Великобританії, що становить 80% харчових відходів хлібобулочних виробів [6]. Більшість відходів хлібобулочних виробів у Великобританії у вигляді нарізаного хліба (36,6%), за ним йде загальний світ. хліб (11,4%), тоді як тісто припадає на найменшу кількість хлібобулочних відходів, лише 2,0%. У Японії хлібні похідні є найбільш марною пекарнею відходів [7]. Навпаки, у Новій Зеландії, невеликій острівній країні з населенням 4,8 мільйона чоловік, хлібопекарські відходи складають до 7000 тонн на рік [8].

Проблема харчових відходів була висвітлена в документі ООН «Цілі сталого розвитку». Цілі сталого розвитку є основою досягнення кращого сталого майбутнього для всіх. Другою метою даної програми є так званий «нульовий голод». У документі доведено, що взагалі ліквідувати на планеті поняття «голоду» можливо за рахунок вирішення проблеми викидання їжі, а їх подальшого використання у харчових технологіях для виробництва продуктів харчування [9]. Автори роботи [10] також обговорювали застосування концепції зв'язку шляхом оптимізації продуктивності та ефективності певного процесу.

Актуальність використання харчових відходів для отримання цінних харчових інгредієнтів широко обговорюється у контексті взаємодії складових комплексу «їжа-енергія-вода» у системі забезпечення основними ресурсами. Зменшення кількості відходів їжі, а також перетворення їх у цінні продукти, може сприяти збалансуванню системи «їжа-енергія-вода» [9, 10].

1.2. Вторинна переробка та утилізація хлібобулочних та кондитерських виробів в Україні та перспективи розвитку інноваційних технологій їх вторинної переробки

Хліб, хлібобулочні та кондитерські вироби мають невеликий термін придатності. Через кілька днів продукція втрачає свої смакові якості і товарну форму. Згідно з чинним законодавством, прострочені вироби вилучаються з продажу і виконується утилізація хліба. Потреба у утилізації виникає постійно в санаторіях, лікарнях, дитячих садках, школах та інших державних установах; продовольчих магазинах та супермаркетах; хлібокомбінатах; у виробників хлібобулочних виробів, логістичних організаціях; кафе, ресторанах та інших закладах громадського харчування [11].

Утилізація здійснюється згідно з законодавчими нормами та вимогами, що гарантує якісне і оперативне виконання робіт [11].

Перед переробкою браковані або черстві хлібобулочні вироби оглядаються. Цвіль і пригорілі частини видаляються. Потім продукція сортується і піддається переробці за допомогою різних технологій. У процесі переробки з хлібобулочних виробів отримують такі продукти:

- *хлібна мочка*. Черстві вироби вимочуються в воді, в результаті чого виходить кашоподібна однорідна маса. Такий продукт може бути використаний для випікання нової хлібобулочної продукції.
- *пачірувальні сухарі*. Для отримання крихти хліб розрізають на частини і сушать при певній температурі. Висушена продукція поміщається під прес або в бункер і там подрібнюється.
- *снеки з різними смаками і ароматами*. Даний продукт отримують шляхом подрібнення хлібобулочних виробів з наступною термічною обробкою і додаванням фарбників, підсилювачів смаку та ароматизаторів.

На жаль, дані продукти не завжди відповідають вимогам споживачів до їх якості, харчової цінності та органолептичним показникам.

Черстві і браковані хлібобулочні вироби, які не пройшли контроль на вторинну переробку, використовуються в якості кормових добавок для тварин.

Скорочення харчових відходів та їх вторинне використання - одна з проблем у досягненні глобальної продовольчої безпеки та перетворенні існуючих продовольчих систем. Оскільки харчування людини багато в чому залежить від виробництва зернових, було здійснено дослідження, спрямоване на розуміння втрат харчових продуктів у хлібопекарській та кондитерській промисловості у Польщі, зокрема, на визначення обсягу, причин та способів скорочення втрат, з виявленням, можливо, всіх причин втрат.

Середньодобові втрати склали від 9,7 до 14,4% від обсягу виробництва, у тому числі від 10,4 до 13,4% від втрат хліба та від 6,8 до 24,4% втрат свіжого тесту [12].

Зернові продукти, які включають відходи хлібобулочних виробів, становлять приблизно 30% загального виробництва харчових відходів у світі [1-3]. Хлібопекарські відходи дуже багаті вуглеводами. В якості вуглеводів можна використовувати крохмаль, який є основною складовою хліба субстрати для перетворення в бажані продукти. Таким чином, замість того, щоб утилізувати чи розкладати відходи хлібобулочних виробів, їх утилізація стала недавнім тенденцією дослідження [13].

У цьому контексті кілька досліджень використовували відходи хлібобулочних виробів як відновлювані ресурси виробництва дріжджів [14], бурштинової кислоти [15], сироп глюкози [16], розчин цукру [17, 18] і крохмаль [19]. Як правило, можуть бути цукри, переважно моносахариди витягується та вилучається з відходів хлібобулочних виробів за допомогою методів, що включають гідроліз, такий як кислотний гідроліз, ферментативний гідроліз і фізичний гідроліз. Кілька дослідників застосували кислотний гідроліз до відновлення цукру через простоту цього процесу, короткий час обробки та низьку вартість [20 - 22]. Навпаки, інші вибрали ферментативний гідроліз через високий вихід цукру [23 - 25]. Однак ці методи не є задовільними для відновлення цукру через високий вартість та утворені токсичні речовини [26].

1.3 Використання води у субкритичному стані для здійснення реакцій гідролізу

Найважливішим напрямком використання води в субкритичному стані є розробкою ефективних і екологічно безпечних способів глибокої переробки поновлюваного рослинної сировини, а також відходів сільськогосподарської та харчової промисловості з метою отримання корисних продуктів.

Відомо, що гідроліз (від грец. ὕδωρ «вода» + λύσις «розкладання») — це хімічна реакція взаємодії речовини з водою, внаслідок якої відбувається розкладання цієї речовини та води з утворенням нових сполук.

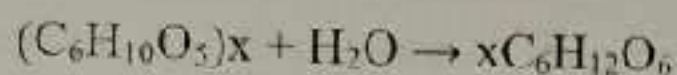
Основну частину рослинної сировини складають вуглеводи (целюлоза, крохмаль), тому дослідження перетворень цих сполук серед субкритичної води зберігають свою актуальність. Як правило, хімічні перетворення полісахаридів на ВКВ пов'язані з їх реакціями гідролізу, піролізу та газифікації. Продукти деполімеризації та глибокого перетворення полісахаридів (олігосахариди, глюкоза, фурфурол, його похідні) є цінними речовинами, у тому числі продукти харчування, медикаменти тощо [27].

Найбільш перспективним методом отримання низькомолекулярних продуктів з целюлози та крохмалю є їх гідроліз. Те важливе обставина, що фізико-хімічні властивості води поблизу критичної точки суттєво змінюються, зокрема, у субкритичній області вона починає виявляти виразні кислотно-основні властивості, можливо використано проведення процесів гідролізу полісахаридів без застосування традиційних каталізаторів.

Так, в даний час, в основі виробництва всіх видів глюкози та глюкозосодержащих продуктів (паток) зазвичай лежать кислотний, ферментативний чи кислотно-ферментативний методи деструкції полісахаридів. Кожен з цих методів має свої переваги і недоліками.

Найбільш дешевим та доступним є кислотний метод. В крохмалю-паточному виробництві як каталізatori гідролізу крохмалю зазвичай використовують соляну чи сірчану кислоту. Спочатку відбувається ослаблення та розрив асоціативних зв'язків між макромолекулами

амілопектину та амілози, що супроводжується порушенням структури крохмальних зерен та утворенням гомогенної маси. При Надалі дії кислоти в полісахаридах розриваються валентні $\alpha 1,4$ і $\beta 1,6$ -глікозидні зв'язки і за місцем розриву зв'язку приєднується молекули води. Розчиняється крохмаль досить швидко, гідролізується повільніше з утворенням проміжних продуктів – декстринів, олігосахаридів, у тому числі дисахариду мальтози, та глюкози:



Крохмаль

глюкоза

Процес гідролізу крохмалю здійснюють у конверторах періодичної чи безперервної дії. Соляну кислоту дозують з розрахунку 0,19-0,27% HCl до маси безводного крохмалю при концентрації кислоти у розчині 0,05–0,08 %. Гідроліз у конверторах періодичного дії проводять при температурі 140 – 143 °C під надмірним тиском 0,28 - 0,32 МПа протягом 20 - 22 хвилини. В апаратах безперервної дії суспензію крохмалю (38 - 40%) підкислюють соляною кислотою, прогрівають до 52-55 °C і направляють в зону оцукрювання, де температура підтримується лише на рівні 144–146 °C. Тривалість оцукрювання - 3,5 хв, потім продукт направляють у випарник та збірник остаточної нейтралізації.

Склад вуглеводів виробничого гідролізату крохмалю майже не залежить від температури, виду та концентрації кислоти і є похідної від загальної здатності редукції, вираженої в еквіваленти глюкози. Так, гідролізат із масовою концентрацією РВ - 40% містить приблизно 35% декстринів, 22% тетра- та трисахаридів, 22% мальтози та 21% глюкози. [27].

Основним недоліком кислотного методу є те, що отримувані патоки мають невисоку якість через присутність у них продуктів реверсії та продуктів кислотного розкладання, продуктів руйнування білкових домішок крохмалю, мінеральних домішок, що утворюються при нейтралізації кислоти. Також не вдається досягти досить повного оцукрювання крохмалю.

Для усунення недоліків кислотного розрідження крохмалю використовують кисло-ферментативне розрідження. Процес кисло-ферментативного гідролізу починають з кислотного розрідження крохмалю, для чого використовують соляну кислоту з розрахунку 0,10 - 0,15% або 0,25% HCl до маси безводного крохмалю. Процес розрідження проводиться при температурі 85°C протягом 1,5 год (рН розчину – 6,5). Потім кислий сироп нейтралізують розчином соди. Оцукрювання розрідженого крохмалю проводять за допомогою ферментного препарату амілоризину Г10х з концентрацією 0,02 – 0,03 або 0,03 – 0,07% до маси безводного крохмалю протягом 3-4 годин при температурі 50-55 °C. Цукровий гідролізат підігрівають до кипіння для інактивації ферменту. Зміст редукуючих речовин у продуктах гідролізу становить 28-34%.

У процесі ферментативного гідролізу при розрідженні крохмалю (30-35%) використовують розчин бактеріальної -амілази (амілосубтилін Г10х). Суміш підігрівають гострим паром до 85 °C і витримують при цій температурі 1,5 год, після чого нагрівають до 140 °C протягом 5 хв для покращення фільтраційних властивостей. Потім знижують температуру до 60 °C, додають ферментний препарат і ведуть оцукрювання глюкоамілазою в оптимальні умови. Найбільш перспективне використання іммобілізованого ферменту. Отримані в результаті гідролізати нейтралізують 18-20% розчином Na_2CO_3 .

У порівнянні з кислотним методом гідролізу, ферментативний гідроліз має низку значних переваг, головними з яких є отримання екологічно безпечної продукції, високий вихід продуктів, хороша керованість процесом, чого при кислотному гідролізі добитися неможливо. Тим не менш, цей спосіб є досить трудомістким, тривалим та вимагає застосування дорогих ферментативних препаратів.

Швидкість гідролізу цукрів залежить від зовнішніх умов (температура, реакція середовища та інші технологічні умови). Тому перспективним напрямом усунення недоліків описаних вище методів можливо здійснення реакцій гідролізу крохмалю в середовищі субкритичної води. В останні роки у

зарубіжній науковій літературі дедалі частіше зустрічаються публікації [25-32], присвячені дослідженню гідролітичного перетворення крохмалю та целюлози в даних умовах.

У роботі [25] гідролізу в умовах надкритичної води ($T = 773 \text{ K}$, $P = 35 \text{ МПа}$, $\tau = 3-105 \text{ сек}$) піддавали кукурудзяний крохмаль та різні зразки мікрокристалічної целюлози. Виходи глюкози для целюлози II, целюлози I та крохмалю склали 48 %, 32 % та 33 %, відповідно. На підставі проведених досліджень було зроблено висновок, що реакції гідролізу у надкритичній воді протікають з більш високою швидкістю для крохмалю, ніж целюлози; при цьому досягається такий саме високий рівень гідролізу целюлози, як і при переробці крохмалю при аналогічних умов. Цей результат заслуговує на особливу увагу, так як при проведенні ферментативного гідролізу для досягнення однакового ступеня перетворення у разі целюлози потрібно у 1000 разів більше часу, ніж у разі кукурудзяного крохмалю. Автори висловлюють припущення, що вода, присутня у структурі мікрОВОЛОКОН целюлози, при високій температурі та тиску переходить у субкритичний стан, що значно прискорює процес гідролізу.

У роботі [26] наводяться результати дослідження реакції гідролізу крохмалю, що входить до складу імбиру та куркуми, у середовищі субкритичної води. Рослинна сировина попередньо піддавали екстракції в середовищі надкритичного CO_2 . Імбир - при температурі 35°C та тиску 250 бар, з додаванням як співрозчинник пропілового спирту; куркуму - при 30°C та 300 бар, з додаванням суміші етанолу та пропілового спирту.

Субкритичний гідроліз з додаванням CO_2 з підтриманням тиску системі 150 бар проводили при 200°C тривалістю 11 хвилин. Вихід редукуючих вуглеводів при проведенні гідролізу при даних умовах становив: 4,1% - для свіжого імбиру; 7,1% - для сухого імбиру; 6,4% - для імбирної макухи; 9,6 - для свіжої куркуми; 10,3 - для сухої куркуми.

У роботі [27] запропоновано комбінований надкритичний та субкритичний процес для попередньої обробки та гідролізу лігноцелюлозних

відходів. Експерименти проводились у статичному режимі. 60 мг мікрокристалічної целюлози та 2,5 мл демінералізованої води поміщали в реактор, який нагрівали до 380 °C і витримували за цієї температури протягом 16 секунд. Ця стадія була названа первинним гідролізом, за нею слідував вторинний гідроліз при різних субкритичних умовах. В результаті первинного надкритичного гідролізу були отримані такі продукти: олігосахариди (до 28,1%) та гексози (до 26,3%). При вторинному субкритичному гідролізі (температура 280°C, тривалість реакції 44 сек) максимальний вихід гексоз становив 39,5%. При нижчій температурі мав місце ще більш високий вихід гексозу, проте тривалість реакції було збільшено.

Авторами роботи [28] досліджено процес гідролізу крохмалю та целюлози в середовищі суб- та надкритиченської води в присутності CO_2 з враховуючи те, що CO_2 , розчинений у воді підвищує кількість протонів і додавання його у воду може сприяти каталізу реакції гідролізу. Так було показано, що при проведенні гідролізу крохмалю при $T = 170\text{--}380$ °C, тиск 6–24 МПа, протягом 180 з вихід глюкози становить 5–60% залежно від концентрації CO_2 . Результати дослідження показують, що гідроліз крохмалю в суб- та надкритичній воді проходить набагато швидше та без додавання дорогих речовин, на відміну від ферментативного гідролізу.

Таким чином, наявні літературні дані з вивчення та здійснення реакцій гідролізу полісахаридів рослинної сировини в середовищі суб- та надкритичної води ще раз підтверджують актуальність цих досліджень. Однак питання про здійснення гідролітичних реакцій у даних умовах не до кінця вивчено, оскільки такі дослідження проводяться з використанням різного виду вихідної сировини, реакторах різного типу тощо. У зв'язку з цим очевидна необхідність детального вивчення впливу умов проведення процесу гідролізу крохмалю, що дозволяють забезпечити максимальний вихід цільових продуктів гідролізу.

Вміст цукрів, що редукують, у рослинних екстрактах і в продукти гідролізу крохмалю визначали методом Бертрана [29]. Суму відновлювальних

цукрів — глюкозу, фруктозу та мальтозу визначають йодометричним методом. Ці цукру в лужному середовищі при нагріванні відновлюють двовалентну мідь до одновалентної, яка випадає в вигляді Cu_2O .

У пробірки для визначення цукром діаметром 30 мм та висотою 22 см, поміщені в алюмінієвий штатив, наливають піпеткою по 10 мл фільтрату, додають по 10 мл міднолужного реактиву, що містить KI і KIO_3 та розчини перемішують. Пробірки закривають воронками або кульковими пробками, штатив занурюють у киплячу воду, відзначаючи час початку нагрівання. При нагріванні утворюється осад закису міді червоного кольори. Через 15 хв після початку нагрівання штатив із пробірками виймають та охолоджують зануренням у холодну воду. Кількість осаду закису міді визначають йодометричним методом. Для цього у пробірку додають 5 мл суміші щавлевої та сірчаної кислот (додавати суміш кислот потрібно поступово при збовтуванні). Спочатку відбувається нейтралізація розчину, а потім виділяється йод, який у присутності щавлевої кислоти вступає в реакцію із закисом міді. Коли весь закис міді розчиниться, залишок йоду титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію у присутності 0,5 мл 0,5%-ного розчину крохмалю.

Паралельно проводиться контрольний досвід без нагрівання, якого беруть 10 мл мідно-лужного розчину, додають 5 мл суміші щавлевої та сірчаної кислот та 10 мл досліджуваного розчину. Виділився йод титрують 0,01 н розчином тіосульфату натрію у присутності крохмалю до першого зникнення синього забарвлення. З результатів титрування обчислюють вміст відновлювальних цукрів за такою формулою [29]:

$$X = \frac{A[248 - (a - b)](a - b)}{Vn10000}, \quad (1.1)$$

де X – кількість цукрів, що відновлюють ($y\%$), A – загальний об'єм досліджуваного розчину (мл), V_n – об'єм досліджуваного розчину, взятий для аналізу (мл), a – об'єм $0,01\text{ н}$ розчину тіосульфату натрію, витрачений при титруванні контрольного розчину (мл), b – об'єм $0,01\text{ н}$ розчину тіосульфату натрію, витрачений при титруванні досліджуваного розчину (в мл), n – навіщення досліджуваної речовини (в г), $[248-(a-b)]$ – кількість інвертного цукру, що відповідає 1 мл $0,01\text{ н}$ розчину тіосульфату натрію (мкг), 10000 – коефіцієнт для перекладу мікрограмів цукру в грами та перерахунку результату у відсотки.

Субкритичний гідроліз води, також відомий як фізичний гідроліз останнім часом привертає велику увагу в області добування, реакції, та хроматографія [30 - 33]. Субкритичний гідроліз води – це екологічно чистий підхід, який використовує воду вище її температура кипіння, але нижче своєї критичної точки як розчинника для досягнення ефективного вилучення бажаних продуктів [34]. У цьому стані вода залишається у вигляді рідини через контрольованого тиску (нижче критичного тиску 22 МПа) [35]. Автор дослідження [36] підсумував, що вода в підкритичному стані має рН приблизно на три одиниці рН нижче, ніж у води кімнатної температури; таким чином, іони гідронію доступні для реакцій, що каталізуються кислотою. Крім того, у субкритичному стані призводить підвищення температури до зміни діелектричної проникності води, яка падає до 20–30, подібні до метанолу, етанолу та ацетону при кімнатній температурі [36]. Отже, субкритичний гідроліз води є чистим, швидким, недорогим та ефективним методом екстракції [37].

Деякі дослідження використовували субкритичний гідроліз води для екстракції різних типів цукрів, таких як полісахариди [38 - 40], олігосахариди [41 - 43], моносахариди [44 - 46] та цукрів, що відновлюють [47 - 49]. Однак гідроліз субкритичною водою ще не було застосовано для утилізації цукру з відходів хлібобулочних виробів.

Мета та завдання досліджень

Аналітичний огляд інформаційних джерел з проблеми дослідження дозволив констатувати, що тема відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного екстрагування є актуальною та має як наукове так і практичне значення.

Отже, **мета дослідження** – отримання нових знань з вирішення проблеми відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу.

Об'єкт досліджень – технологія відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу.

Предмет досліджень – загальний вихід цукрів і рН, глюкози та фруктози з залишків гідролізатів круасанів і пончиків при варіюванні температури, тривалості процесу та вмісту сировини як відношення сировини до рідинної фази, % мас./об.; вихід глюкози та фруктози в залежності від параметрів процесу.

Для досягнення мети дослідження ми сформулювали завдання, які **потрібно вирішити:**

- дослідити загальний вихід цукру і рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою в різних технологічних умовах при варіюванні температури, тривалості процесу та вмісту сировини як відношення сировини до рідинної фази;
- дослідити вплив параметрів процесу гідролізу на вихід глюкози та фруктози з обраних зразків хлібобулочних залишків.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Використана сировина та матеріали

Круасани та пончики були отримані з місцевої пекарні м. Полтава та зберігалися при кімнатній температурі протягом трьох днів. Зразки не виявили ознак зростання цвілі. Круасани та пончики були подрібнені за допомогою лабораторного ножового млина та зберігалися при -20°C для подальшого аналізу.

Стандартні цукру (сахароза, фруктоза, глюкоза, галактоза, маноза та арабіноза), а також інші хімічні речовини та розчинники, використані в експериментах, були аналітичної якості.

2.2. Попередній аналіз властивостей сировини

Попередній аналіз проводили з використанням стандартних методів. Вологість і зольність були визначені методом сушіння в печі при 105°C протягом 8 год і методом сухого золоування відповідно. Вміст білка був визначений за методом Кьельдаля. Хоча, автор дослідження [50] зазначив, що середній коефіцієнт перерахунку для оцінки азоту в білок конкретних видів злаків (кукурудза, пшениця, ячмінь, тощо) між 5.01–6.00.

Середній коефіцієнт перерахунку 6,25 було використано в цьому дослідженні, оскільки залишки складені з різних фракцій харчових інгредієнтів, які включають молоко, борошно, яйце, цукор і масло. Певний відсоток кожного інгредієнта у рецепті був невідомий, тому точний амінокислотний склад білка та його концентрація азоту не підтверджуються. Виміряли вміст сирого жиру екстракцією Сокелета з використанням гексану як розчинника. Кількість вуглеводів розраховували як різниця в цих компонентах.

2.3. Експериментальне обладнання для гідролізу крохмалю субкритичною водою

Експериментальні дослідження гідролізу субкритичною водою були проведені в науково-дослідній лабораторії ПДАУ «Субкритичні технології в харчових виробництвах» на лабораторному стенді, який складався з дисплея магнітної мішалки (1); регулятора температури (2); стакану реактора (3); термодари (4); гвинтів (5); кришки стакану реактора (6); спускного каналу (7); вентиля спускного каналу (8); додаткового датчика температур (9); провіда додаткового датчика температури (10) манометра реактора (11); вентиля впускного каналу (12); регулятор магнітної мішалки (13); магнітної мішалки з підігрівом (14); елементів магнітної мішалки (15); термоблоку (16); прокладки фторопластової (17); хомута (18); впускного каналу (19); провіда основного датчика температури (20); з'єднання високого тиску (21); шланги високого тиску (22); спускних гвинтів компресора (23); манометра компресора (24); водопровіда охолодження (25); насоса системи охолодження компресора (26); датчика температури компресора (27) (Рис. 2.1., 2.2).

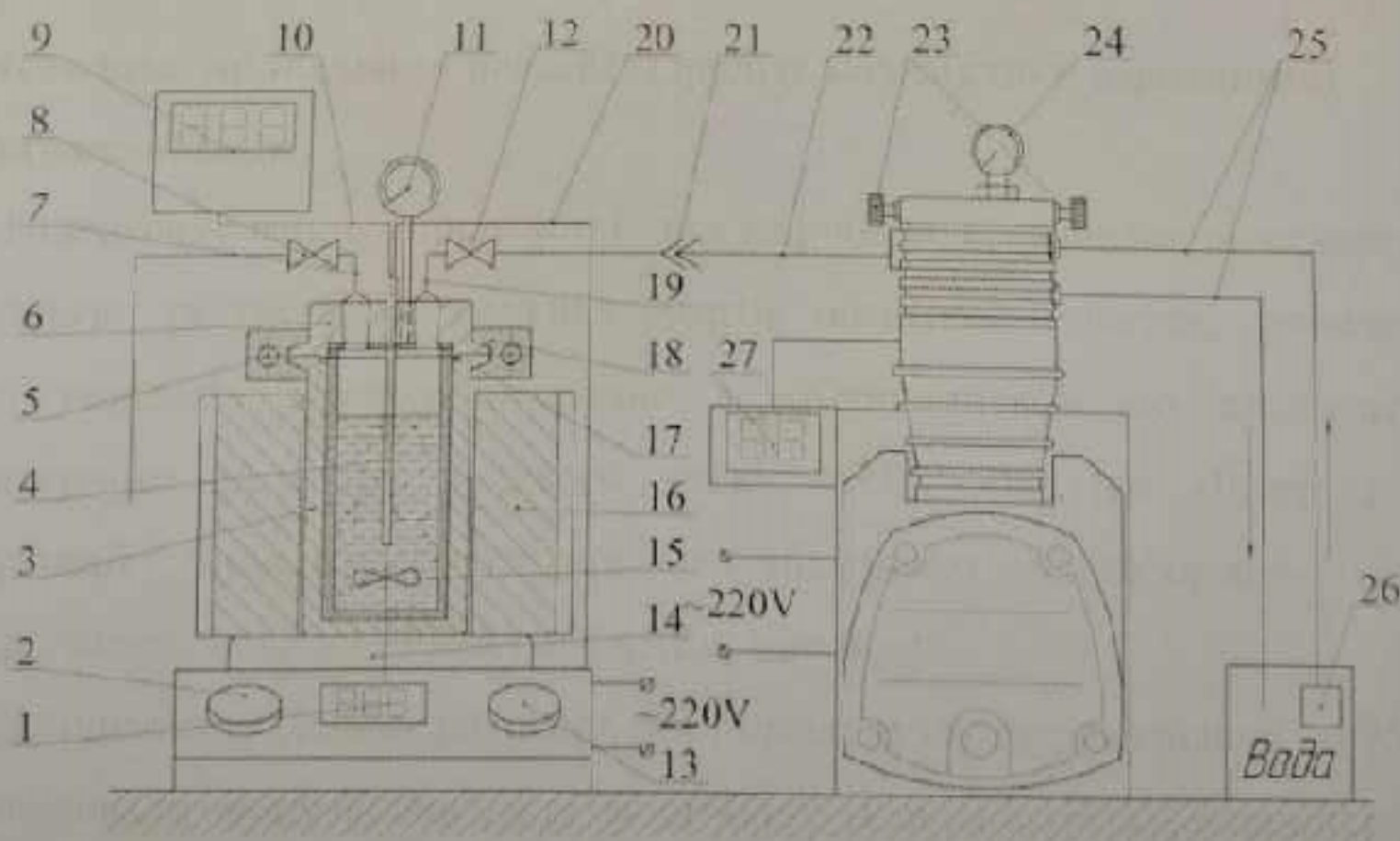


Рис. 2.1. Принципова схема установки для гідролізу крохмалю в середовищі субкритичної води

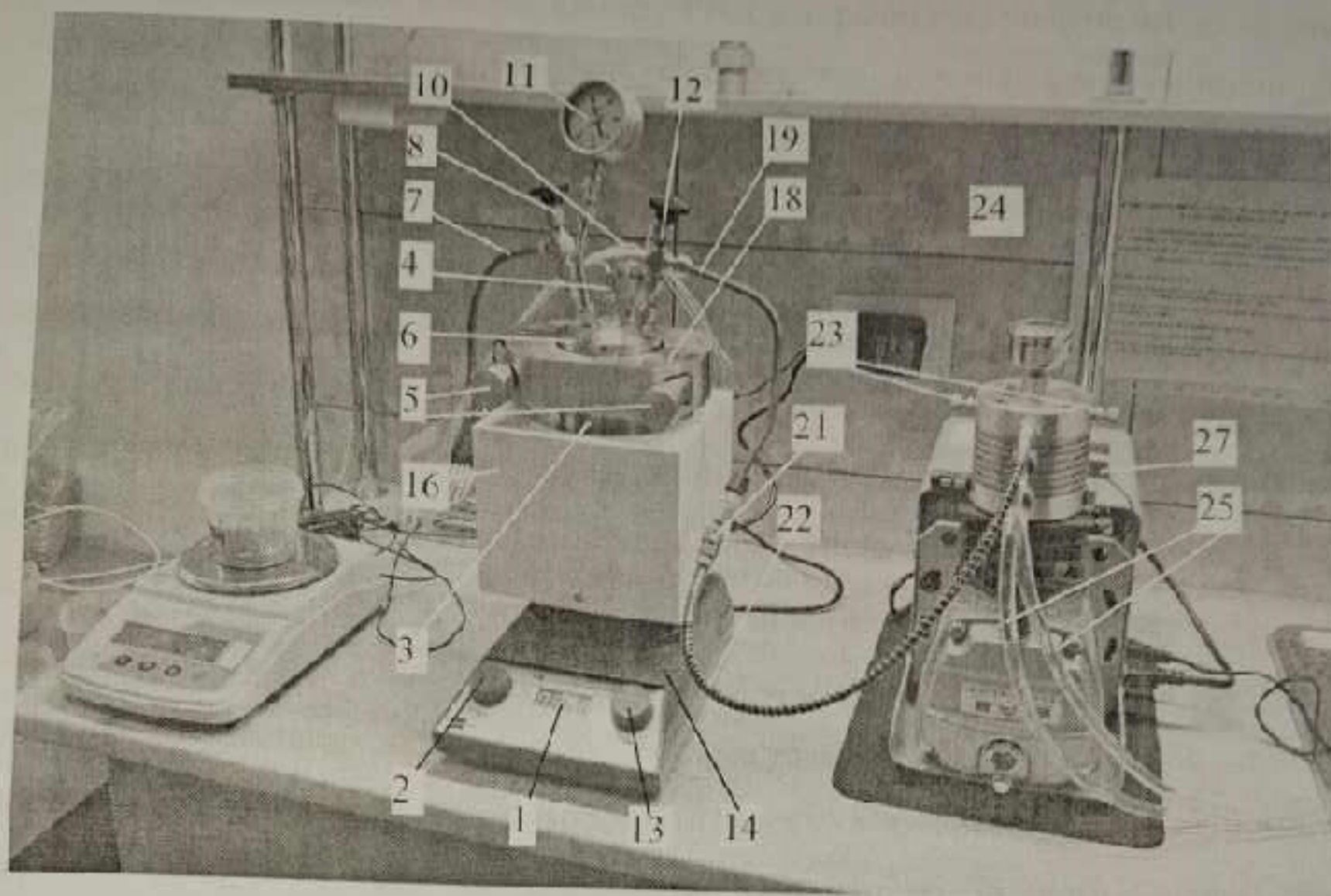


Рис. 2.2. Фотографічне зображення установки для гідролізу крохмалю в середовищі субкритичної води

2.4. Методика проведення реакції гідролізу крохмалю в середовищі субкритичної води

Підготовку лабораторної установки до роботи, встановлення параметрів температури та тиску та значення обертів магнітної мішалки, проведення реакції гідролізу проводили згідно з «Керівництвом по експлуатації лабораторного реактора високого тиску РВД-2-500» та «Інструкції з експлуатації мішалки магнітної з підігрівом платформи» (НПО «Укроргеінтез» та ООО «РИВА-СТАЛЬ», Україна).

Деіонізовану (бідистильовану, дистильовану) воду розігрівали до 95 °С. Встановлювали мірну склянку з термостійкого скла на ваги та доводили об'єм вихідної суміші для отримання екстракту до заданого гідромодуля.

Встановлювали робочу камеру РВД в термоблок, розігрітий до заданої температури. Встановлювали мірну склянку з підготовленою сумішшю для екстрагування в робочу камеру РВД. Заповнювали простір між внутрішніми стінками робочої камери РВД і мірним стаканом деіонізованою водою 95 °С, заливаючи її в простір між стінками. Закривали і фіксували кришку РВД затягуванням кріпильних гвинтів рукою. Включали магнітну мішалку, встановивши швидкість перемішування відповідно до умов експерименту, керуючись Інструкцією по експлуатації «Магнітна мішалка з підігрівом платформи». Включали компресор високого тиску і доводили тиск в робочій камері РВД до необхідного значення шляхом короткочасно включення компресора. Після досягнення заданого тиску встановлювали на платформі термоблока задану температуру екстрагування. Фіксували час початку процесу екстрагування. При зростанні тиску в камері РВД газовідвідним гвинтом доводили тиск на манометрі до заданого значення згідно умов експерименту.

Після закінчення заданої тривалості реакції гідролізу відключали підігрів установки. При досягненні температури 95 °С, обережно відкручували газовідводний гвинт і скидали надмірний тиск камери РВД, відключали магнітну мішалку. Відкручували кришку робочої ємності, витягули мірну склянку з робочої камери і переливали її вміст в ємність для збору продуктів гідролізу із заздалегідь наклеєним стікером з зазначенням параметрів процесу, дати та часу проведення експерименту.

Отриманий гідролізат центрифугували при 9000 об/хв протягом 20 хв. Згодом, гідролізат фільтрували через фільтрувальний папір Whatman № 1, і фільтрат використовували для подальшого аналізу.

Враховуючи апріорну інформацію, змінними були прийняті наступні три параметри та діапазони їх варіювання: температура процесу (100–240 °С), час обробки (1–30 хв) і гідромодуль (відношення твердої сировини до рідинної фази (10–90 % мас./об.)).

2.5. Вимірювання кислотності pH

Вимірювання pH гідролізату проводили за допомогою pH-метра.

2.6. Загальний вміст цукру

При визначенні загального вмісту цукрів було використано стандартні методики за ДСТУ 4954:2008. Продукти перероблення фруктів та овочів. Методи визначання цукрів, з деякими змінами, описаними у роботі [51].

Для визначення загального вмісту цукру використовували фенол-сірчано-кислотний метод загальна цукристість гідролізату [51]. Це метод виявляє всі класи вуглеводів, включаючи моно-, ді-, оліго- та полісахариди. Спочатку 1 мл гідролізату змішували з 1 мл 5 % розчину фенолу та 5 мл сірчаної кислоти, кислота (H_2SO_4). Поглинання розчину при 490 нм було реєстрували за допомогою спектрофотометра Ultrospec 3100 Pro UV/visible, а глюкозу використовували для приготування стандартної кривої.

2.7. Аналіз зниження вмісту цукру

Аналіз на відновлювальний цукор проводили, як описано в Чаплін і Кеннеді [52] для перевірки наявності вільних карбонільних груп ($C=O$) у відновленні цукру. Спочатку 0,1% розчин 3,5-динітросаліциклової кислоти (ДНС) готували шляхом розчинення 0,25 г DNS в 50 мл 2 M NaOH рішення. Далі додали 75 г тартрату калію натрію, і розчин ретельно перемішують до повного розчинення. Розчин доводять до 200 мл за допомогою дистильованого вода. Потім 0,2 мл гідролізату поєднували з 2 мл 0,1% розчину ДНС у пробірці. Поставили пробірку в киплячій воді 10 хв, а потім відразу охолоджують до кімнатної температури, використовуючи смісь з льодом і водою. нарешті, реєстрували поглинання при 570 нм. До глюкози звикли підготувати стандартну криву.

2.8. Аналіз виходу глюкози та фруктози

Масову концентрацію або масову частку сахарози, глюкози, фруктози в пробі продукту розраховують згідно з ГОСТ 31669-2012. Продукция соковая. Определение сахарозы, глюкозы, фруктозы и сорбита методом высокоэффективной жидкостной хроматографии за залежністю градуювання з урахуванням ступеня розведення. Обробку хроматограм та розрахунок кількісних характеристик проводять за допомогою програмно-апаратного комплексу збору та обробки даних з використанням стандартних градуювальних розчинів суміші сахарів (цукрози, глюкози, фруктози).

Метод заснований на високоефективній рідинній хроматографії (ВЕРХ) з рефрактометричним детектором і термостатуючої хроматографічної колонки.

Для визначення типу проводили аналіз профілю цукру і концентрації цукрів в отриманому гідролізаті за допомогою високоефективної рідинної хроматографії (ВЕРХ) (Jasco, Японія). ВЕРХ була оснащена пробовідбірником і насосом.

Використовували колонку Agilex Hi-Plex H (300 × 7,7 мм). температура колонки була встановлена на 65 °С. При хроматографії 20 мл зразків вводили зі швидкістю потоку 0,3 мл/хв дистильованої води, яка використовувалася як мобільна фаза. Проводили кількісний аналіз шляхом приготування стандартних кривих глюкози та фруктози. Вихід моносахариду розраховували за допомогою рівняння (2.1) [53].

$$\text{Вихід моносахаридів (мг/г субстрату)} = \frac{MM_{\text{моно}} \left(\frac{\text{мг}}{\text{л}} \right) \times V_{\text{вф}} (\text{л})}{W_{\text{субстрата}} (\text{г})} \quad (2.1)$$

де, $M_{\text{моно}}$: концентрація моносахаридів.

$V_{\text{вф}}$: об'єм водної фази.

$W_{\text{субстрата}}$: маса субстрату.

2.9. Статистичний аналіз

Повторність експериментальних досліджень - трикратна, якщо не вказано інше. Статистичний аналіз експериментальних даних проводили з

використанням статистичної програми Excel. Крім того, було проведено аналіз коефіцієнта кореляції між різними параметрами. Статистичний аналіз проводили з використанням одностороннього дисперсійного аналізу під значущим рівнем 0,05 для всіх результатів.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ВЛАСНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Аналіз використаної сировини

Результати аналізу залишків круасанів і пончиків, використаних у цьому дослідженні, представлено в таблиці 3.1. Вуглеводи були основним компонентом, як для круасанів ($52,42\% \pm 0,29$), так і для пончики ($46,59\% \pm 0,23$). Вміст інших складових мав наступну послідовність: волога > жир > білок > зола (табл. 3.1).

Таблиця 3.1

Попередній аналіз залишків круасанів і пончиків

Компоненти	Круасани	Пончики
Білок	$9,02 \pm 0,28$	$9,78 \pm 0,28$
Волога	$26,29 \pm 0,33$	$24,63 \pm 0,08$
Зола	$1,49 \pm 0,01$	$1,37 \pm 0,54$
Жири	$10,77 \pm 0,29$	$17,64 \pm 0,65$
Вуглеводи	$52,42 \pm 0,29$	$46,59 \pm 0,23$

3.2. Дослідження впливу температури процесу

Субкритичний гідроліз води проводили при 100–220 °C протягом 5 хв із гідромодулем (відношення сировини до рідинної фази) 50% (мас./об.). Результати дослідження загального виходу цукрів та кислотність залишків гідролізата при різних значеннях температури екстрагування субкритичною водою представлені у табл. 3.2 та на рис. 3.1. Колір гідролізата змінився з мутно-білого (при 100 °C) до коричневий (при 220 °C) у міру підвищення температури процесу, що вказує на значну деградацію сахаридів. Це може бути внаслідок реакції Майяра та подальшої карамелізації цукрів. Авторами робіт з дослідження гідролізу цукрів субкритичною водою з виноградних вичавок [54, 55] також було описано зміну кольору гідролізата при підвищенні температури. Автори дослідження [56] також спостерігав подібні зміни

інтенсивності коричневого коліру у кокосовому цукрі при підвищенні температури.

Таблиця 3.2

Загальний вихід цукру та кислотність залишків гідролізата при різних значеннях температури екстрагування субкритичною водою

Температура екстрагування	Загальний вихід цукру (мг/г субстрату)		рН залишків гідролізатів	
	круасани	пончикі	круасани	пончикі
100	5,	3	5,89	5,70
120	8	5	5,8	5,1
140	11	8	5	5
160	60	38	3,89	3,88
180	144	100	3,8	3,8
200	160,81	126,39	3,7	3,7
220	18	15	3,6	3,6

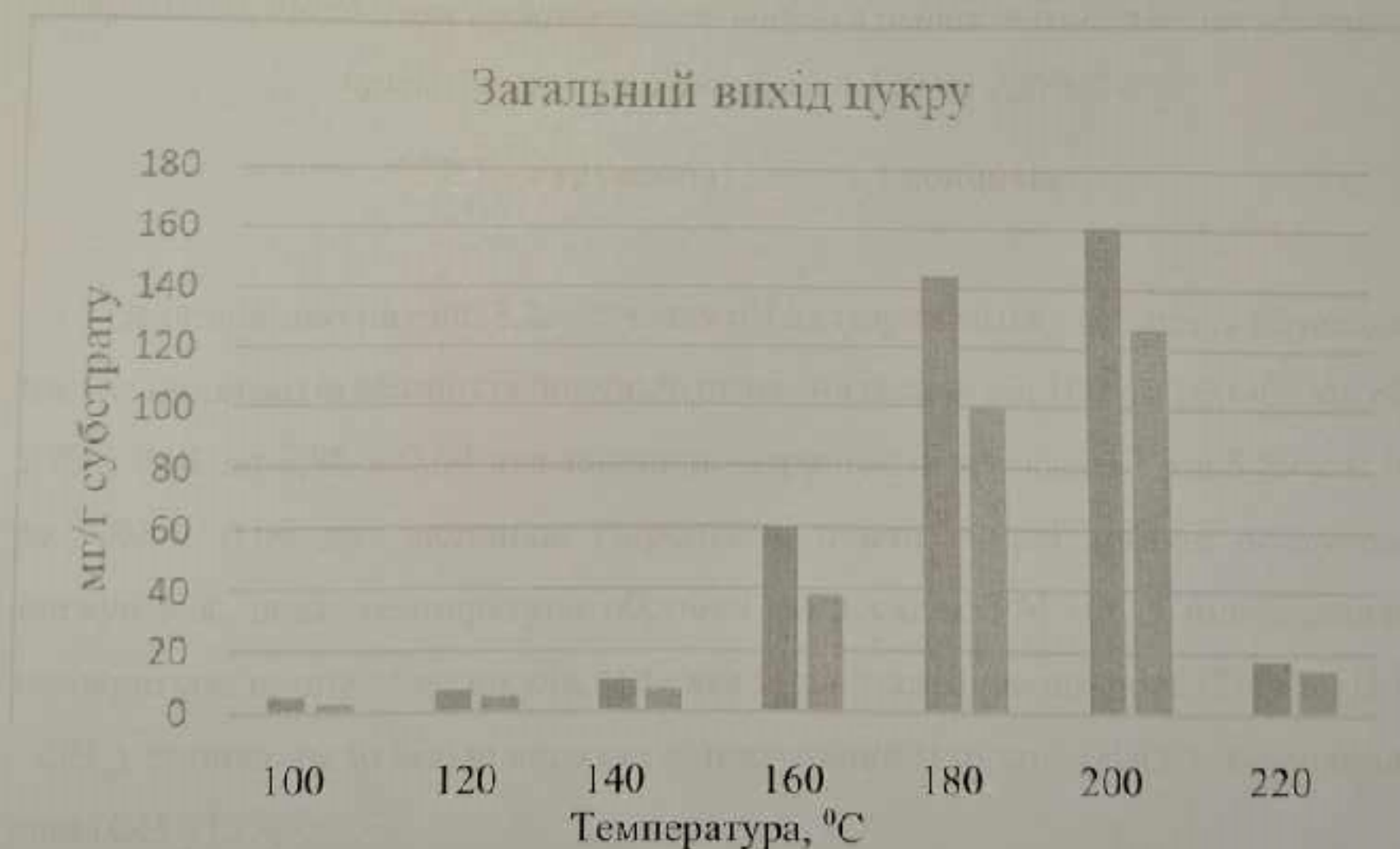


Рис. 3.1. Загальний вихід цукру з залишків круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою в різних технологічних умовах при температурі процесу від 100 до 220 °C

■ - з круасанів; ■ - з пончиків

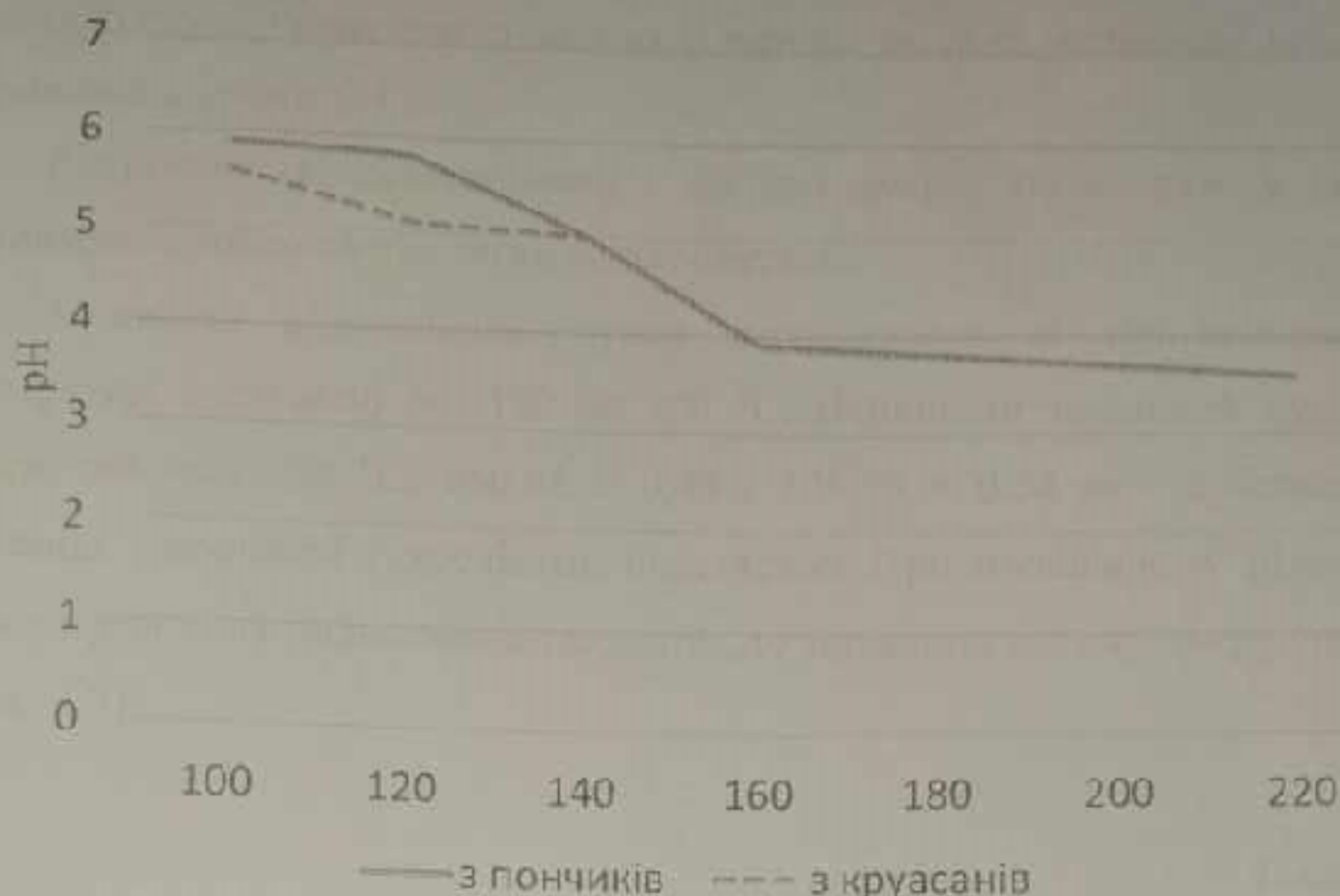


Рис. 3.2. Кислотність рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою в різних технологічних умовах при температурі процесу від 100 до 220 °С

— з круасанів; --- з пончиків

Як показано на рис. 3.2, значення рН як гідролізатів з залишків круасана, так і з гідролізатів залишків пончиків різко знизилися від 100 до 160 °С, від рН $5,70 \pm 0,01$ до $3,88 \pm 0,04$ для залишків гідролізатів круасанів і від $5,89 \pm 0,19$ до $3,89 \pm 0,06$ для залишків гідролізати пончиків. рН зразків поступово знижувався, поки температура обробки не досягла 374 °С. З підвищенням температури процесу молекули води все більше автодисоціюють ($2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$), сприяючи до більш високих концентрацій гідронію (H_3O^+) і гідроксиду іони (OH^-) [57].

Крім того, рН гідролізату також вказує на утворення кислотних компонентів, де бажаний нижчий рН, оскільки він може допомогти в реакціях гідролізу субкритичною водою [58]. Звичайні кислоти, що утворюються під

час гідролізу субкритичною водою є оцтова кислота, гліколева кислота і мурашиної кислоти [59].

Редукуючі (відновлювальні) – це такі цукри, які входять у реакцію відновлення, тобто здатні легко окислюватися.

Загальний відновлений цукор збільшувався зі збільшенням при температурі екстракції від 100 до 200 °C. Найвищий загальний цукор був досягнутий при 200 °C: $160,81 \pm 0,49$ і $126,39 \pm 0,58$ мг/г субстрату для круасанів і пончиків гідролізати, відповідно. При подальшому підвищенні температури була зафіксована тенденція до зниження виходу цукру (табл. 3.3 та рис. 3.3).

Таблиця 3.3

Вихід редукуючого цукру в залишках гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при температурі процесу від 100 до 220 °C

Температура екстрагування, °C	Вихід редукуючого цукру, мг/г субстрату	
	в залишках гідролізатів круасанів	в залишках гідролізатів пончиків
100	0,01	0,25
120	0,25	0,30
140	0,27	0,40
160	0,71	0,49
180	2,46	0,93
200	3,49	2,98
220	0,61	0,35

Вихід редукуючого цукру різко зріс зі 100 до 200 °C, з найвищими значеннями при 200 °C: $3,49 \pm 0,16$ і $2,98 \pm 0,12$ мг/г субстрату для залишків круасанів та пончиків відповідно. Збільшення загального цукру і зниження виходу цукру при температурі обробки від 100 до 200 °C може бути пов'язано зі зміною діелектричної проникності (ϵ) підкритичної води при високих температурах, де вона падає з 61 до 31, в результаті чого діелектрична проникність подібна до звичайних розчинників, таких як метанол ($\epsilon = 33$) і

етанол ($\varepsilon = 25$). Таким чином, полісахариди можуть гідролізуватися до такої ж міри, як і в органічних розчинниках [60]. Автори роботи [61] повідомили, що гідролізна смістність може бути посилено, коли вода діє як кислотний каталізатор. Таким чином, підкритична вода може гідролізувати залишки хлібобулочних виробів без додавання кислоти або розчинника.

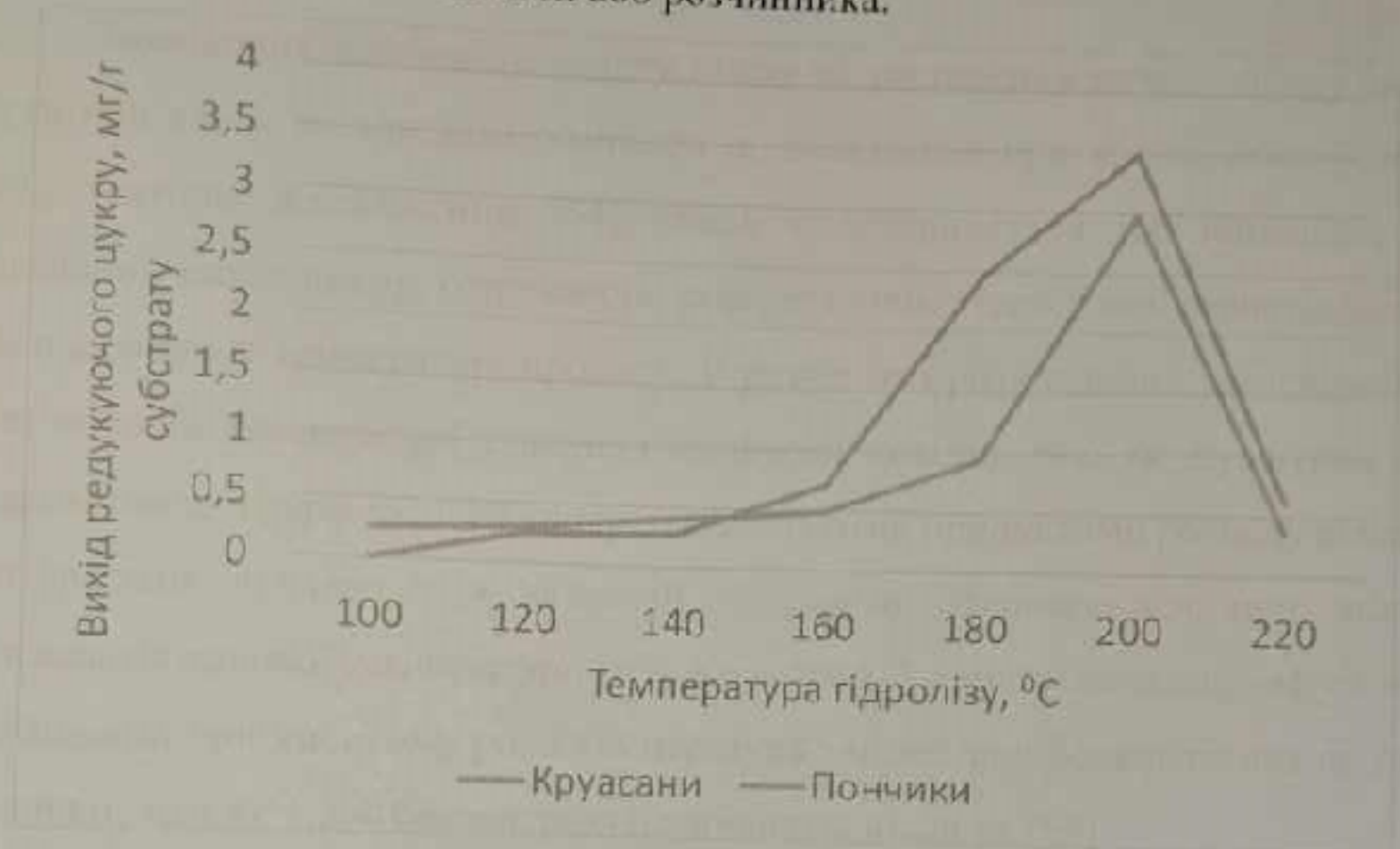


Рис. 3.3. Вихід редукуючого цукру (мг/г субстрату) в залишках гідролізатів круасанів і пончиків, стриманих гідроліз субкритичною водою при температурі процесу від 100 до 220 °C

У роботі [45] також було повідомлено про такі самі спостереження субкритичного гідролізу води кокосового борошна: загальний цукор і відновлювальне вилучення цукру зросли при підвищенні температури гідролізу. Вони виявили, що найвищий загальний цукор був зафіксований при температурі процесу 250 °C, отримання загального виходу цукру 35,8 г/100 г і вихід редукованого цукру 15,3 г/100 г із сухої кокосової муки [45]. Інше дослідження субкритичного водного гідролізу стічних вод морозива було проведено у роботі [62]. Автори повідомили про аналогічні тенденції: ступінь гідролізу збільшувався зі збільшенням температури реакції. Ці явища можна пояснити через те, що тепло може сприяти клейстеризації крохмалю і

руйнування зв'язків у процесі гідролізу, в результаті для кращого вилучення цукрів.

Яке показав аналіз багатьох опублікованих досліджень, подальше підвищення температури гідролізу від 220 до 374 °C, призводить до суттєвого зниження виходу цільових речовин.

Зменшення загального вмісту цукру та зменшення виходу цукру може бути пов'язано зі швидким розпадом полісахаридів при високій температурі [63]. Автори дослідження [64] також спостерігається ця тенденція, де загальний вихід цукру, отриманого субкритичним гідролізом зменшувався зі збільшенням в температурі процесу. У результаті розкладання полісахаридів при високій температурі утворюється фуран похідні, такі як фурфурол і 5-гідроксиметилфурфурол. Ці сполуки є основними продуктами розпаду реакцій дегідратації вуглеводів і зазвичай є такими утворюються при впливі вуглеводів високої температури [65]. Крім того, 5-гідроксиметилфурфурол не стабільний при високому рівні температура і може далі розкладатися на інші сполуки, такі як 1,2,4-бензолтріол і левулінова кислота [66].

На наступному етапі було проведено аналіз профілю цукру, отриманому при гідролізі субкритичною водою залишків круасанів і пончиків. У даних, зібраних за допомогою ВЕРХ (табл. 3.2), два піки, що відповідають глюкозі і виявлено фруктозу.

При підвищенні температури процесу концентрація як глюкоза, так і фруктоза також підвищилися. Концентрація цукру, отриманого як з круасанів, так і з пончиків, була статистично значущим за різних умов обробки. Найвищий вміст глюкози і концентрації фруктози, виявлені при 200 °C, та становили $2,20 \pm 0,04$ і $3,68 \pm 0,02$ мг/г субстрату, відповідно, для залишків круасанів і $1,44 \pm 0,56$ і $2,10 \pm 0,32$ мг/г субстрату, відповідно, для залишки пончиків. Тим не менш, при 220 °C обидва моносахаридні цукри показали різке зниження концентрації.

Зниження виходу глюкози може бути пов'язано з зневодненням глюкози до 5-гідроксиметилфурфурол [67]. Також можливе розкладання фруктози у

воді при високих температурах, що призводить до утворення побічних продуктів ізомеризації, дегідратації, фрагментації та конденсації [68]. З таблиці 3.4 видно, що температура процесу має більш істотний вплив на вміст фруктози, ніж вміст глюкози. Виявилося, що фруктоза розкладається швидше, ніж глюкоза. Різні хімічні властивості глюкози та фруктози можуть сприяти цьому явищу: глюкоза утворює дуже стабільну кільцеву структуру порівняно з такою в фруктози, що призводить до уповільнення розпаду на побічні продукти при високих температурах [69].

Таблиця 3.4

Вміст моносахаридів гідролізату, отриманого гідролізом субкритичною водою круасанів і пончиків, що залишилися, з різними умовами процесу

Умови процесу		Круасани		Пончики	
		Глюкоза (мг/г субстрата)	Фруктоза (мг/г субстрата)	Глюкоза (мг/г субстрата)	Фруктоза (мг/г субстрата)
Температура процесу при тривалості 5 хв та 50% вмісту сировини	100	0.10 ± 0.01	0.22 ± 0.10	0.23 ± 0.16	0.53 ± 0.15
	120	0.19 ± 0.26	0.42 ± 0.25	0.24 ± 0.03	0.73 ± 0.07
	140	0.39 ± 0.22	0.55 ± 0.10	0.30 ± 0.05	0.79 ± 0.27
	160	0.64 ± 0.22	1.37 ± 0.07	0.31 ± 0.09	1.14 ± 0.07
	180	1.48 ± 0.52	2.92 ± 0.79	0.50 ± 0.31	1.36 ± 0.34
	200	2.20 ± 0.04	3.68 ± 0.02	1.44 ± 0.56	2.10 ± 0.32
	220	0.57 ± 0.49	0.90 ± 0.37	0.33 ± 0.02	0.87 ± 0.06
	240	0.22 ± 0.04	0.44 ± 0.24	0.25 ± 0.03	0.50 ± 0.03
Тривалість процесу при 200 °C та 50% вмісту речовини	1	0.28 ± 0.01	0.97 ± 0.13	0.38 ± 0.01	0.64 ± 0.42
	3	2.01 ± 0.14	2.40 ± 0.10	1.03 ± 0.30	1.78 ± 0.08
	5	2.51 ± 0.20	4.09 ± 0.01	2.66 ± 0.02	3.31 ± 1.05
	10	3.76 ± 0.41	4.74 ± 0.12	3.17 ± 0.12	4.33 ± 0.23
	15	2.73 ± 0.11	4.69 ± 0.46	2.33 ± 0.05	3.74 ± 0.40
	20	2.21 ± 0.09	2.88 ± 0.40	2.03 ± 0.01	1.87 ± 0.05
	25	0.68 ± 0.09	1.87 ± 0.43	0.58 ± 0.04	1.48 ± 0.21
	30	0.32 ± 0.01	1.21 ± 0.20	0.41 ± 0.01	1.01 ± 0.04
Вміст сировини як відношення сировини до рідинної фази, % мас./об. при 200 °C та тривалості процесу 10 хв.	10	3.05 ± 0.03	3.17 ± 0.34	2.95 ± 0.14	3.01 ± 0.39
	25	2.95 ± 0.06	2.93 ± 0.02	2.38 ± 0.30	2.43 ± 0.30
	50	0.25 ± 0.02	0.70 ± 0.01	0.82 ± 0.02	0.94 ± 0.07
	75	0.21 ± 0.01	0.27 ± 0.08	0.19 ± 0.01	0.53 ± 0.13
	90	0.20 ± 0.08	0.17 ± 0.05	0.11 ± 0.02	0.22 ± 0.01

3.3. Дослідження впливу тривалості гідролізу на вихід цукрів

Субкритичний гідроліз води проводили при 200 °C протягом 1–30 хв із гідромодулем (відношення сировини до рідинної фази) 50% (мас./об.)). Час екстракції також є важливим фактором, оскільки він може вплинути на рівноважну концентрацію під час субкритичного гідролізу. Однак, у роботі [70] було повідомлено, що температура і природа зразка мають більший вплив на вихід цільової речовини. Однак у разі гідролізу цукру, оптимальний час обробки важливий для максимізації відновлення цукру, оскільки необхідний достатній час контакту для розпад полісахаридів, але це може призвести до тривалого контакту до деградації цукру [48, 49].

Як показано у табл. 3.5 на рис. 3.3 і 3.4, загальний цукор і редукція отриманий вихід цукру значно збільшився від 1 до 10 хв час обробки, коли для обох круасанів, що залишилися, було отримано найвищий загальний вміст цукру та зменшений вихід цукру і пончики.

Таблиця 3.5

Загальний вихід цукрів і рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при тривалості обробки 1–30 хв та незмінних параметрах 200 °C і 50% значення відношення сировини до рідинної фази, % мас./об.

Тривалість екстрагування, хв.	Загальний вихід цукру (мг/г субстрату)		рН залишків гідролізатів	
	круасани	пончики	круасани	пончики
1	55	22	5,3	6,8
3	72	50	5,1	5,7
5	99	81	4,9	4,4
10	271	171	4,0	3,8
15	119	108	3,6	3,6
20	85	52	3,5	3,5

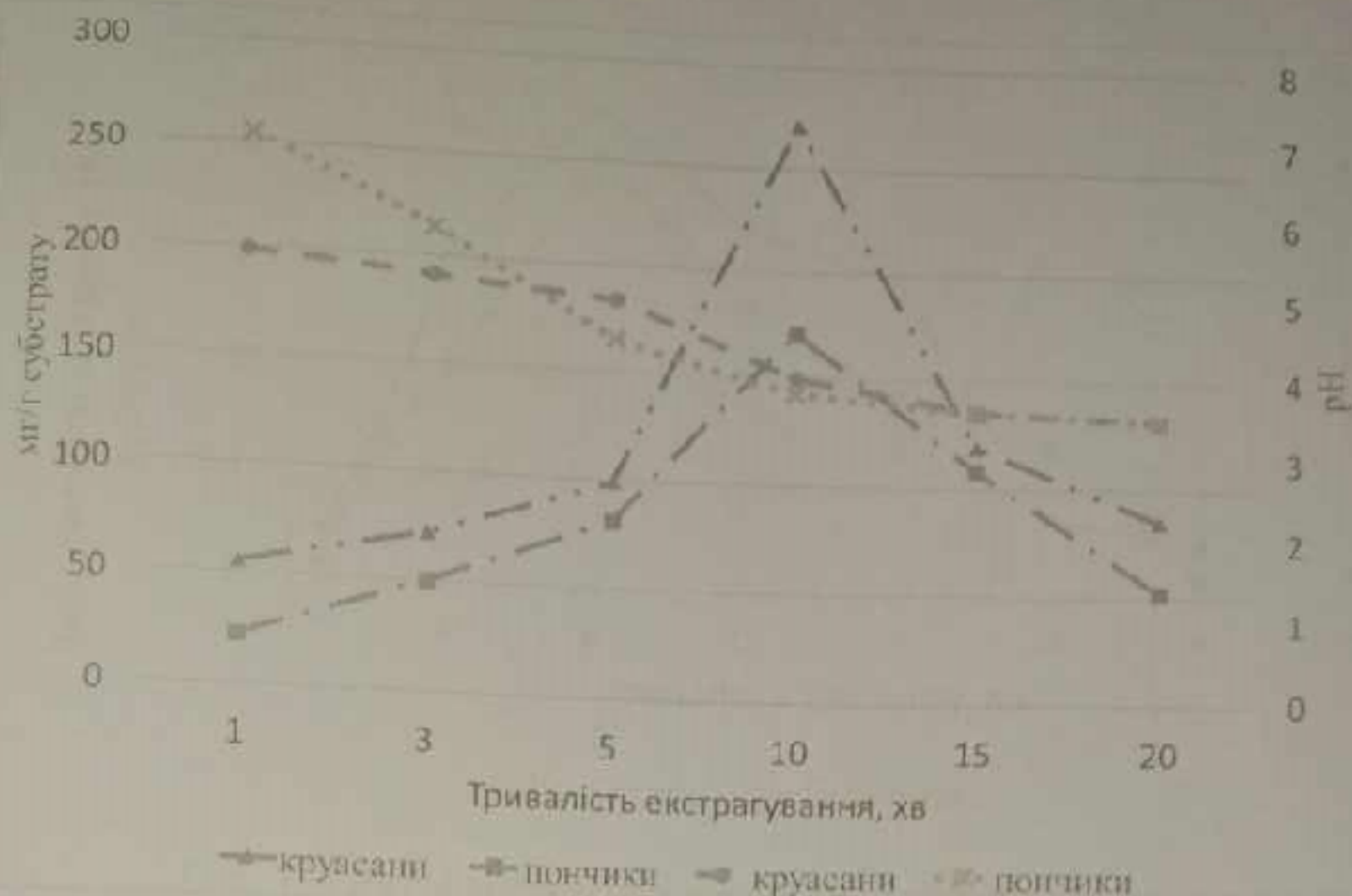


Рис. 3.3. Загальний вихід цукрів (мг/г субстрату) і рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при тривалості обробки 1–30 хв та незмінних параметрах 200 °С і 50% значення відношення сировини до рідинної фази, % мас./об.

Таблиця 3.6

Вихід редукуючих цукрів в залишках гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при тривалості обробки 1–30 хв та незмінних параметрах процесу 200 °С і 50% значення відношення сировини до рідинної фази, % мас./об.

Тривалість гідролізу, хв.	Вихід редукуючих цукрів, мг/г субстрату	
	Круасани	Пончики
1	0,50	0,20
3	1,51	1,32
5	3,1	1,98
10	4,53	4,09
15	3,42	2,68
20	2,98	1,89
25	0,75	1,41
30	0,55	0,21

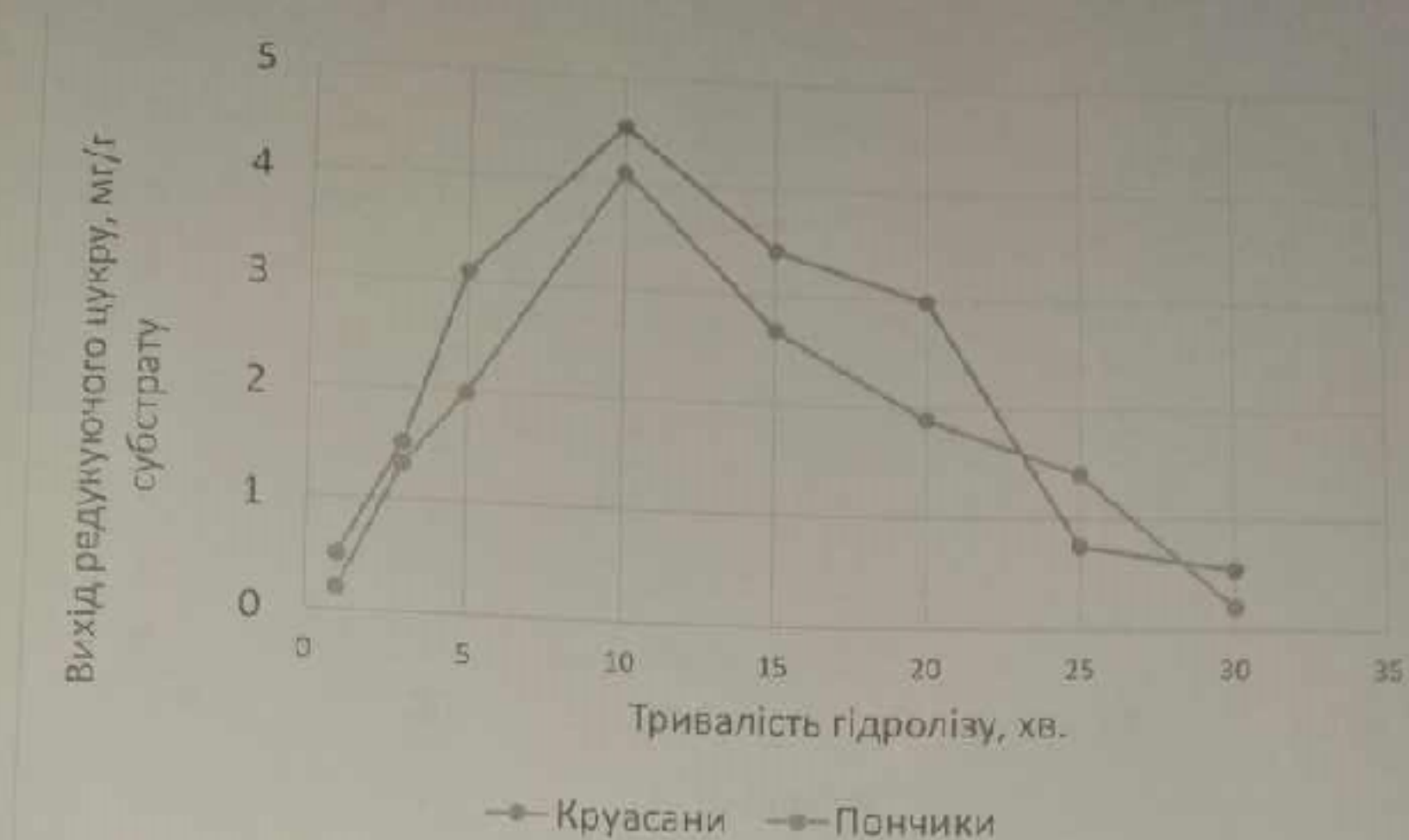


Рис. 3.4. Вихід редукуючих цукрів (мг/г субстрату) в залишках гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при тривалості обробки 1–30 хв та незмінних параметрах процесу 200 °С і 50% значення відношення сировини до рідинної фази, % мас./об.

Таблиця 3.7

Вихід редукуючих цукрів в залишках гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при різних значення відношення сировини до рідинної фази (10–90 % мас./об.) та незмінних параметрах процесу 200 °С і 10 хвилинах тривалості процесу

Гідромодуль (відношення сировини до рідинної фази), %	Круасани	Пончики
10	7,48	6,1
25	5,48	4,5
50	5,9	4,4
75	2,8	2,0
90	0,4	0,5

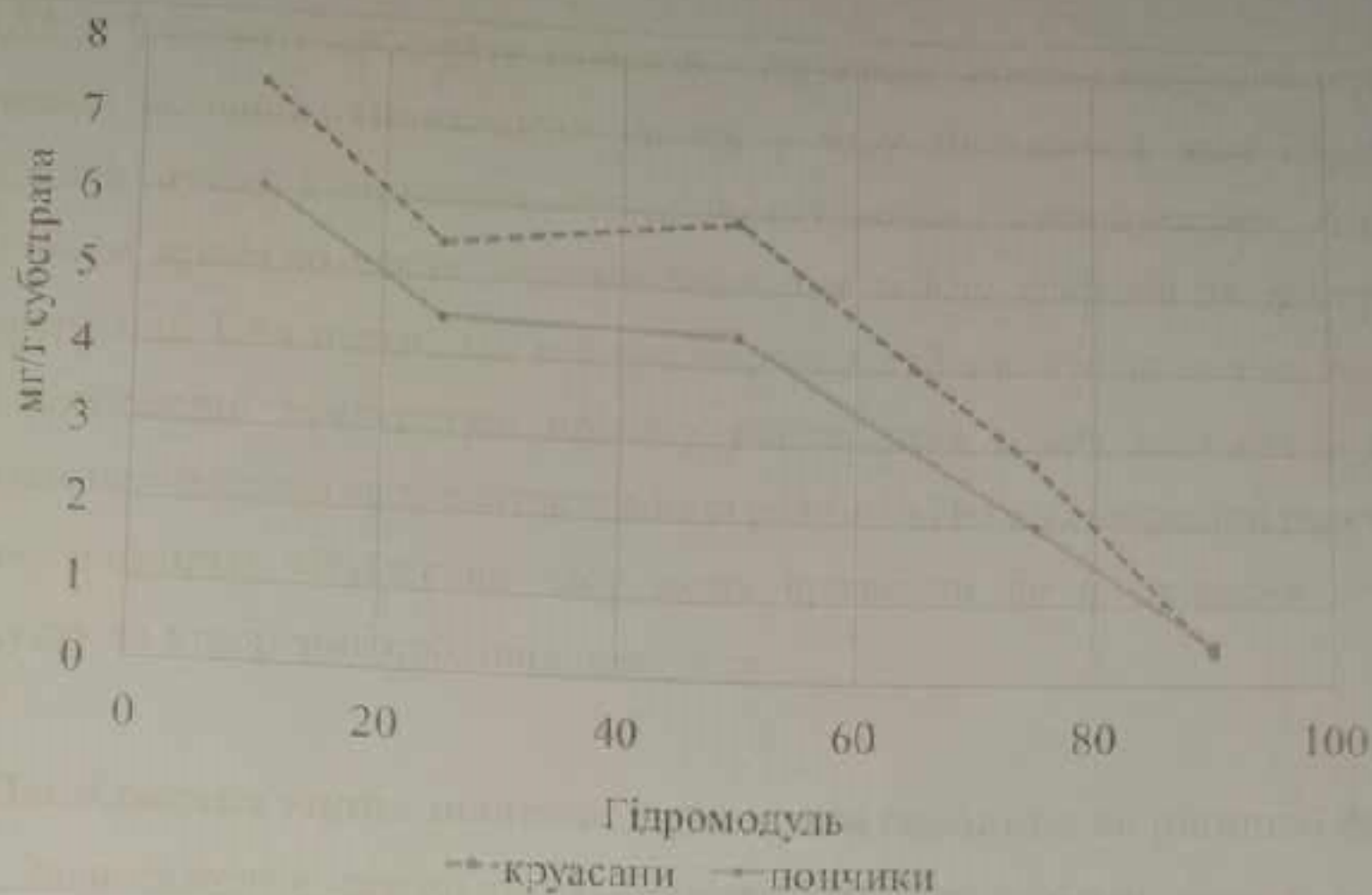


Рис. 3.6. Вихід редуруючих цукрів (мг/г субстрату) в залишках гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при різних значення відношення сировини до рідинної фази (10–90 % мас./об.) та незмінних параметрах процесу 200 °C і 10 хвилинах тривалості процесу

При тривалості гідролізу 10 хв отримано загальну концентрацію цукру $269,47 \pm 0,66$ і $169,72 \pm 0,70$ мг/г субстрату із залишків круасанів і пончиків відповідно і, щодо відновного цукру $4,53 \pm 0,46$ і $4,09 \pm 0,38$ мг/г субстрат були відновлені із залишків круасанів і пончики, відповідно. У роботах [64, 71] використовували методологію поверхні відгуку, дослідили виробництво цукру з використанням субкритичної води та повідомили що збільшення часу екстракції позитивно вплинуло на відновлення цукру. Крім того, рН залишку гідролізату круасана (при 10 хв. час обробки) було незначно кислий ($3,72 \pm 0,01$), тоді як рН залишку гідролізату пончиків було дещо вище ($4,02 \pm 0,01$).

Крім того, згідно з аналізом профілю цукру (табл. 3.2), через 10 хвилин обробки концентрація глюкози та фруктози були максимальними для обох залишків матеріалів: $3,76 \pm 0,41$ та $4,74 \pm 0,12$ мг/г субстрату глюкози та фруктози, відповідно, було отримано із залишків круасанів, тоді як $3,17 \pm 0,12$

і $4,33 \pm 0,23$ мг/г субстрату глюкози і фруктозу, відповідно, вилучили із залишків пончики. Незважаючи на це, у міру збільшення часу обробки загальний цукор а зниження виходу цукру почало зменшуватися. Аналіз цукрового профілю також показав зниження вмісту глюкози та фруктози концентрації. Це означає, що під час гідролізу субкритичною водою, навіть при підвищеній температурі процесу відновлення цукру посилюється за рахунок подовження часу контакту між сировиною і водою всередині реактора, однак, надмірне збільшення часу може призвести до погіршення якості продукту та утворення побічних продуктів.

3.4. Дослідження вплив значення відношення сировини до рідинної фази

Заваптаження твердої речовини (відношення твердої речовини до води), ще один важливий фактор, що впливає на гідроліз субкритичною водою з точки зору його ефективності та відновлення. У табл. 3.8 та на рис. 3.5. наведено результати гідролізу субкритичною водою при 200 °C протягом 10 хв. зі значеннями відношення сировини до рідинної фази 10, 25, 50, 75 і 90% (мас./об.). Отримані результати показують тенденцію до зменшення загальної суми цукру, а також редукційний цукор, вміст від 10% до 90% відношення сировини до рідинної фази

Таблиця 3.8

Загальний вихід цукру і рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при різних значення відношення сировини до рідинної фази та незмінних параметрах процесу 200 °C і 10 хвилинах тривалості процесу

Гідромодуль, % екстрагент/сухі залишки	Загальний вихід цукру (мг/г субстрату)		рН залишків гідролізатів	
	круасани	пончики	круасани	пончики
10	422	409	3,6	3,9
25	330	252	3,65	3,95
50	200	172	3,8	4,18
75	95	78	4,08	4,25
90	21	16	4,23	4,95

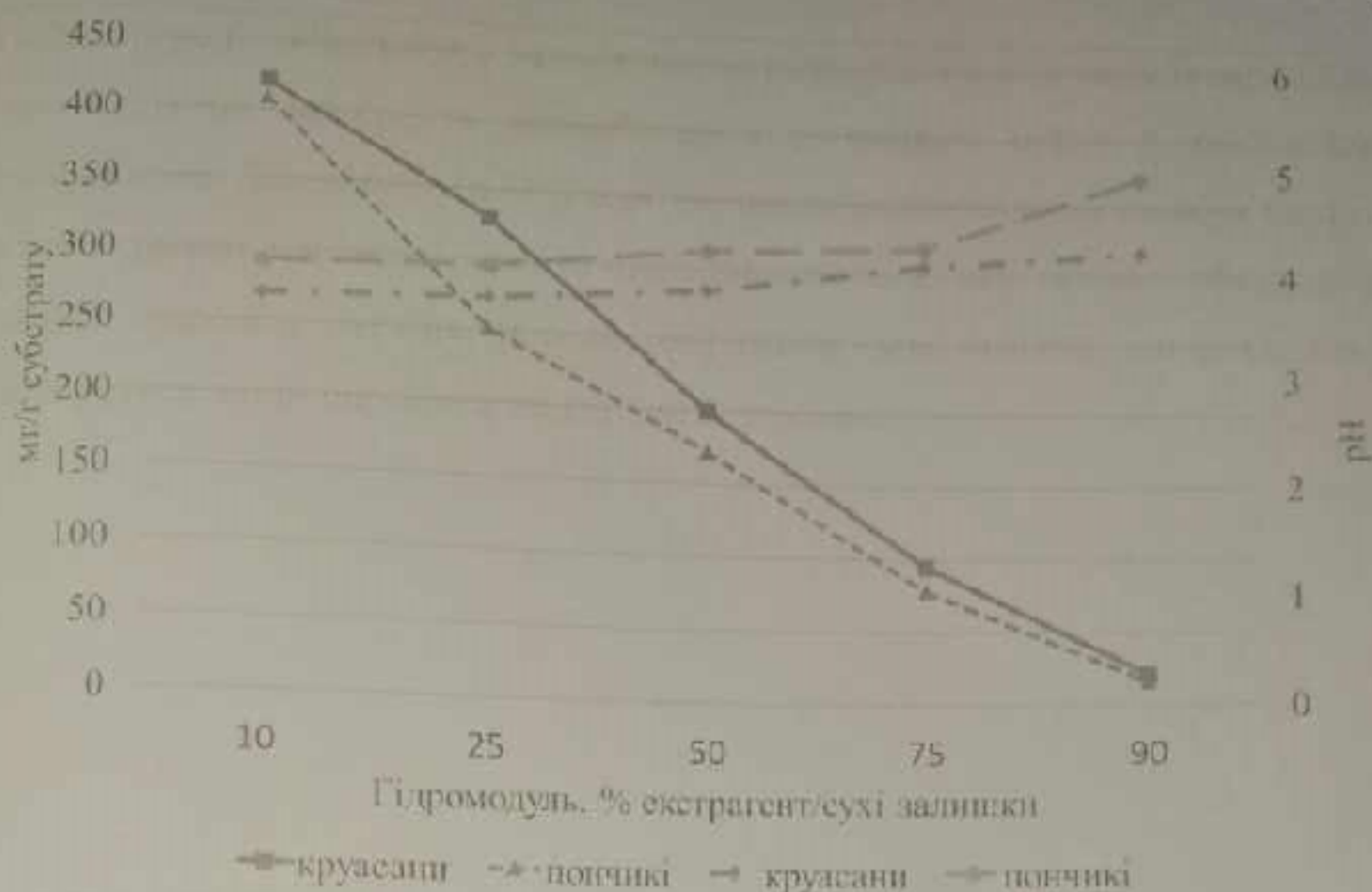


Рис. 3.5. Загальний вихід цукру (мг/г субстрату) і рН залишків гідролізатів круасанів і пончиків, отриманих гідролізом субкритичною водою при різних значення відношення сировини до рідинної фази (10–90 % мас./об.) та незмінних параметрах процесу 200 °С і 10 хвилинах тривалості процесу

Отримано найвищий загальний вихід цукру при 10% відношення сировини до рідинної фази: $421,58 \pm 0,95$ і $409,26 \pm 0,95$ мг/г субстрат для залишків круасанів і пончиків відповідно. У той час як для зменшення цукру найвищий вихід зафіксований при 25% відношення сировини до рідинної фази $7,46 \pm 0,36$ і $6,16 \pm 0,52$ мг/г субстрату для круасанів і пончиків відповідно. З табл. 3.2 найвищий вихід глюкози та фруктози був зафіксований при відношення сировини до рідинної фази у 10% ($3,05 \pm 0,03$ мг глюкози/г субстрату, $3,17 \pm 0,34$ мг фруктози/г субстрату) для залишків круасанів і ($2,95 \pm 0,14$ мг глюкоза/г субстрату, $3,01$ мг фруктози/г субстрату) для залишків пончики.

Зниження цих значень може бути пов'язано зі збільшенням сировини, що призводить до насичення. Висока доступність води під час субкритичного

гідролізу води забезпечує а велика площа поверхні для контакту із сировиною, що покращує швидкість масообміну відновленого цукру з хлібопекарні залишки їжі. Автор роботи [73] коротко пояснив, що коли об'єм води низький, вода і тверді частинки просто переповнюються, що знижує ефективність реакції гідролізу. Автори роботи [64] також повідомляли, що вихід цукрів знижується, коли сировина надто концентрована.

ВИСНОВКИ ТА ПРОПОЗИЦІЇ

Аналіз інформаційних фахових джерел за темою роботи підтвердив, що дослідження, спрямовані на розробку технологій відновлення цукрів з хлібобулочних залишків методом їх субкритичного гідролізу є актуальними.

Як об'єкт дослідження було використано круасани та пончики. Головною складовою цих хлібобулочних залишків є крохмаль, який походить з основного інгредієнта, пшениці борошно. Експерименти проводили з використанням субкритичного водяного реактора періодичного типу при температурах від 100 до 240 °C протягом 1-30 хв. при різних значення відношення сировини до рідинної фази - 10-90% ваг/об.

Цукор, отриманий з обох зразків, збільшувався з підвищення температури від 100 до 200 °C через 1-10 хв. При подальшому підвищенні температури (200-240 °C) і часу (15-30 хв) відбувалося зменшення загального виходу цукру, що вказує на те, що цукри розкладалися на інші продукти. Навпаки, збільшення значення відношення сировини до рідинної фази (10-75% мас/об) зменшило загальний вихід цукру ($421,58 \pm 0,95$ до $21,26 \pm 0,08$ мг/г субстрату для круасанів і від $409,26 \pm 0,95$ до $13,21 \pm 0,06$ мг/г субстрату для пончиків). Умови процесу при 200 °C, 10 хв і твердому завантаженні 10% мас./об., дали найвищий загальний вміст вуглеводів у залишках круасана та пончиків, $421,58 \pm 0,95$ і $409,26 \pm 0,95$ мг/г субстрату відповідно. Крохмаль гідролізувався, утворюючи фруктозу та глюкозу, а кількість фруктози була вищою, ніж глюкози у всіх зразках. Найбільше фруктози та глюкози було отримано із залишків круасанів: $4,74 \pm 0,12$ та $3,76 \pm 0,41$ мг/г субстрату відповідно. Це дослідження показує, що субкритичний гідроліз можна використовувати як зелену технологію для відновлення цукру із залишків хлібобулочних виробів.

Результати досліджень можуть бути використані переробними та харчовими підприємствами, що дозволить суттєво підвищити ефективність

виробництва та зменшити втрати від нерациональної утилізації відходів (не реалізований хліб, хлібобулочні та кондитерські вироби).

Реальність перспектив практичного впровадження результатів досліджень ґрунтується на достовірності отриманих даних та високому виході відновлених цукрів при використанні субкритичних технологій.

1. Food waste index report 2021. United Nations Environment Programme. ISBN No: 978-92-807-3851-3. Job No: DTI/2349/PA
2. FAO, 2020a. Food Loss and Waste: Definition and Scope. FAO, 2020. Food Wastage Footprint: Impacts on Natural Resources, Summary Report.
3. https://www.reportlinker.com/market-report/Food-Manufacturing/8248/Food-Waste?term=food%20waste%20pdf&matchtype=b&loc_interest=&loc_physical=1012863&utm_term=food%20waste%20pdf&utm_campaign=transactionnel1&utm_source=google&utm_medium=ppc&hsa_acc=9351230540&hsa_cam=15072746546&hsa_grp=128983574585&hsa_ad=559945994530&hsa_src=g&hsa_tgt=kwd-1464200415320&hsa_kw=food%20waste%20pdf&hsa_mt=b&hsa_net=adwords&hsa_ver=3&gclid=CjwKCAiArOqOBhBmEiwAsgeLmWEMlw7xHzWzgGH0IWkHfjh25PCRUXY9g3LRvveSkghso8hJ2HoANBoCMaMQAvD_BwE.
4. Gustavsson, J., Cederberg, C., Sonesson, U., van Otterdijk, R., Meybeck, A., 2011. Global Food Losses and Food Waste. FAO.
5. Mena, C., Adenso-Diaz, B., Yurt, O., 2011. The causes of food waste in the supplier-retailer interface: evidences from the UK and Spain. Resour. Conserv. Recycl. 55, 648–658.
6. Taylor, A.-L., Retrieved 2017 from BBC News: 2012. BBC Food. <http://www.bbc.com/news/magazine-17353707>.
7. Lipinski, B., Hanson, C., Lomax, J., Kitinoja, L., Waite, R., Searchinger, T., 2013. Reducing food loss and waste. In: Installment 2 of Creating a Sustainable Food Future. World Resources Institute, Washington DC.
8. MINZ, W., From 2015. New Zealand Food Waste Audits: Waste Not Consulting. <http://www.wasteminz.org.nz/wp-content/uploads/Final-1-0-New-Zealand-Food-Waste-Audit-Report2015.pdf>.
9. Nations, U., 2018. Sustainable Development Goals, Retrieved from: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/sustainable-development-goals/>.

10. Martinez-Hernandez, E., Samsatli, S., 2017. Biorefineries and the food, energy, water nexus-towards a whole system approach to design and planning. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 18, 16–22.
11. «УтильВторПром». <https://xn--80ancacolch7azg.xn--jlamh/uk/zavod-po-utilizatsii-othodov/>
12. Elżbieta Goryńska-Goldmann, Michał Gazdecki Krystyna Rejman, Sylwia Łaba, Joanna Kobus-Cisowska and Krystian Szczepański. Magnitude, Causes and Scope for Reducing Food Losses in the Baking and Confectionery Industry—A Multi-Method Approach. *Agriculture* 2021, 11(10), 936.
13. Iacovidou, E., Ohandja, D.-G., Voulvoulis, N., 2012. Food waste co-digestion with sewage sludge-realising its potential in the UK. *J. Environ. Manage.* 112, 267–274.
14. Benabda, O., Kasmi, M., Kachouri, F., Hamdi, M., 2018. Valorization of the powdered bread waste hydrolysate as growth medium for baker yeast. *Food Bioprod. Process.* 108, 1–8.
15. Koon, F., Cho, C., Ho, M., Carol, S.L., 2014. Economic feasibility of a pilot-scale fermentative succinic acid production from bakery wastes. *Food Bioprod. Process.* 92, 282–290.
16. Nakano, M., Yoshida, S., 1977. Patent No. JP5211744619771001. Japan.
17. Murase, Y., Yoshino, A., 2005. Enzymatic preparation of sugar solution from starch waste by decantation. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 17.
18. Berghofer, E., Schleining, G., Matzner, G., 1995. Syrup production out of waste bread (Sirupherstellung aus restbrot). *Ernahr./Nutr.* 19, 603–610.
19. Yahagi, K., Yamaguchi, T., Konakawa, J., 2003. Patent No. JP2003201302A20030718. Kawasaki Heavy Industries, Ltd., Japan.
20. Avila-Fernandez, A., Galicia-Lagunas, N., Rodriguez-Alegria, M., 2011. Oligosaccharides through limited acid hydrolysis of agave fructans. *Food Chem.* 129, 380–386.

21. Warrand, J., Janssen, H.-G., 2007. Controlled production of oligosaccharides from amylose by acid-hydrolysis under microwave treatment: comparison with conventional heating. *Carbohydr. Polym.* 69, 353–362.
22. Reis, A., Domingues, M., Ferrer-Correia, A., Coimbra, M., 2003. Structural characterization by MALDI-MS of olive xylo-oligosaccharides obtained by partial acid hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* 53, 101–107.
23. Holec, J., Hjerno, K., Lorentzon, A., 2011. Tailored enzymatic production of oligosaccharides from sugar beet pectin and evidence of differential effects of a single DP chain length difference on human faecal microbiota composition after in vitro fermentation. *Process. Biochem.* 46, 1039–1049.
24. Menezes, C., Silva, I., Pavarina, E., 2009. Production of xylooligosaccharides from enzymatic hydrolysis of xylan by the white-rot fungi *Pleurotus*. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 63, 637–678.
25. Ramirez-Coutino, L., Maria-Cervantes, M., Huerta, S., Revah, S., Shirai, K., 2006. Enzymatic hydrolysis of chitin in the production of oligosaccharides using *Lecanicillium fungicola* chitanases. *Process. Biochem.* 41, 1106–1110.
26. Florian Rösler, Judith Kreyenschmidt and Guido Ritter. Recommendation of Good Practice in the Food-Processing Industry for Preventing and Handling Food Loss and Waste. *Sustainability* 2021, 13(17), 9569.
27. Технология крахмала и крахмалопродуктов / [Трегубов Н.Н., Жарова Е.Я., Жушман А.И. и др.]; под ред. Н.Н. Трегубова – Москва: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 472 с.
28. Shiro Saka. Chemical conversion of various celluloses to glucose and its derivatives in supercritical water / Shiro Saka, Tomonori Ueno // *Cellulose* – 1999. – Vol. 6. – P. 177–191.
29. S. R. M. Moreschi. Ginger and turmeric starches hydrolysis using subcritical water + CO₂: the effect of the SFE pre-treatment / S. R. M. Moreschi; J. C. Leal; M. E. M. Braga; M. A. A. Meireles // *Braz. J. Chem. Eng.* – 2006. – Vol.23, №2. – P. 612 – 623.

30. Zhao Y. Combined supercritical and subcritical process for cellulose hydrolysis to fermentable hexoses / Zhao Y, Lu WJ, Wang HT, Li D. // *Environ Sci Technol.* – 2009. – Vol. 43, № 5. – P. 1565–1570.
31. Brunner G. Near critical and supercritical water. Part I. Hydrolytic and hydrothermal processes / G.Brunner // *J. of Supercritical Fluids.* -2009. – Vol. 47. - p. 373–381.
32. Khajavi, S.H., Kimura, Y., Oomori, T., Matsuno, R., Adachi, S., 2005. Kinetics on sucrose decomposition in subcritical water. *LWT Food Sci. Technol.* 38 (3), 297–302.
33. Zakaria, S., Mustapa Kamal, S., 2016. Subcritical water extraction of bioactive compounds from plants and algae: applications in pharmaceutical and food ingredients. *Food Eng. Rev.* 8, 23–34.
34. Herrero, M., Castro-Puyana, M., Rocamora-Reverte, L., Ferragut, J., Cifuentes, A., Ibanez, E., 2012. Formation and relevance of 5-hydroxymethylfurfural in bioactive subcritical water extracts from olive leaves. *Food Res. Int.* 47 (1), 31–37.
35. Brunner, G., 2009. Near critical and supercritical water. Part 1 Hydrolytic and hydrothermal processes. *J. Supercrit. Fluids* 47, 373–381.
36. Kurabachew, S., Alessandro, A., Hatem, B., Patrizia, P., Luca, F., 2015. Extraction of polyphenols from grape seeds using subcritical water: experiments and modeling. *Food Bioprod. Process.* 94, 29–38.
37. Ruhan, A., Mitsuru, S., Motonobu, G., 2010. Recovery of water-soluble compounds from *Ganoderma lucidum* by hydrothermal treatment. *Food Bioprod. Process.* 88, 291–297.
38. Matsunaga, Y., Machmudah, S., Wahyudiono, K.H., Sasaki, M., Goto, M., 2014. Subcritical water extraction and direct formation of microparticulate polysaccharides powders from *ganoderma lucidum*. *Int. J. Technol.* 1, 40–50.
39. Ballesteros, L., Teixeira, J., Musatto, S., 2017. Extraction of polysaccharides by autohydrolysis of spent coffee grounds and evaluation of their antioxidant activity. *Carbohydr. Polym.* 157, 258–266.

40. Fernandez, M., Rissanen, J., Nebreda, A., Xu, C., Willfor, S., Serna, J., 2018. Hemicellulose from stone pine, holm oak, and Norway spruce with subcritical water extraction-comparative study with characterization and kinetics. *J. Supercrit. Fluids* 133, 647–657.
41. Zhao, Y., Lu, W., Wang, H., Yang, J., 2009. Fermentable hexose production from corn stalks and wheat straw with combined supercritical and subcritical hydrothermal technology. *Bioresour. Technol.* 100 (23), 5884–5889.
42. Nabarlantz, D., Ehringerova, A., Montane, D., 2007. Autohydrolysis of agricultural by-products for the production of xylo-oligosaccharides. *Carbohydr. Polymer* 69 (1), 20–28.
43. Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J., 2004. Production of substituted oligosaccharides by hydrolytic processing of barley husks. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (7), 1608–1614.
44. Prado, J., Forster-Carneiro, T., Rostagno, M., Follegatti-Romero, L., Maugeri Filho, F., Meireles, M., 2014. Obtaining sugars from coconut husks, defatted grape seed, and pressed palm fiber by hydrolysis with subcritical water. *J. Supercrit. Fluids* 89, 89–98.
45. Khuwijitjaru, P., Pokpong, A., Klinchongkon, K., Adachi, S., 2014. Production of oligosaccharides from coconut meal by subcritical water treatment. *Int. J. Food Sci. Technol.* 49, 1946–1952.
46. Maravic, N., Sercs, Z., Vidovic, S., Misan, A., Milavanovic, I., Radosavljevic, R., 2018. Subcritical water hydrolysis of sugar beet pulp towards production of monosaccharide fraction. *Ind. Crops Prod.* 115, 32–39.
47. Moreschi, S., Leal, J., Braga, M., Meireles, M., 2006. Ginger and tumeric starches hydrolysis using subcritical water+CO₂: the effect of the SFE pre-treatment. *Braz. J. Chem. Eng.* 23, 235–242.
48. Mayanga-Torres, P., Lachos-Perez, D., Rezende, C., Prado, J., Ma, Z., Tompsett, G., 2017. Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: recovery of sugars and phenolic compounds. *J. Supercrit. Fluids* 120, 75–85.

49. Mayanga-Torres, P., Lachos-Perez, D., Rezende, C., Prado, J., Ma, Z., Tompsett, G., et al., 2017. Valorization of coffee industry residues by subcritical water hydrolysis: recovery of sugars and phenolic compounds, *J. Supercrit. Fluids* 120, 75–85.
50. Mosse, J., 1990. Nitrogen to protein conversion factor for ten cereals and size legumes of oilseeds. A reappraisal of its definition and determination. Variation according to species and to seed protein content, *J. Agric. Food Chem.* 38, 18–24.
51. Nielsen, S., 2010. Phenol-sulfuric acid method for total carbohydrates. In: Nielsen, S. (Ed.), *Food Science Texts Series*, pp. 47–53.
52. Chaplin, M., Kennedy, J., 1986. *Carbohydrate Analysis: A Practical Approach*. IRL Press, Washington DC.
53. Mitsuru Sasaki, Tadafumi Adschiri, Kunio Arai. Kinetics of cellulose conversion at 25 MPa in sub- and supercritical water. *American Institute of Chemical Engineers*. 2004. Vol. 50, № 1. P. 192–202.
54. V. Sukmanov, A. Ukrainets, V. Zavyalov, A. Marynin. Research of extraction of biologically active substances from grape pomace by subcritical water. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies* Volume 5, Issue 11-89, 2017, P. 70-80.
55. Sukmanov V., Petrova Y., Gaceu L., Birca A., Zavialov V., Popovici C., Lagovski I. Influence of Parameters of Subcritical Water Extraction over Yield of Target Components from Grape Pomace // *Book of Abstracts of the 3rd NEEFood Congress, 20-23 May 2015, Brasov, Romania.- Special issue of Journal of EcoAgriTourism: Transilvania University Press. – P.96.*
56. Karseno, E., Yanto, T., Setyowati, R., Haryanti, P., 2018. Effect of Ph and temperature on browning intensity of coconut sugar and its antioxidant activity. *Food Res.*, 1–6.
57. Moller, M., Nilges, P., Harnisch, F., Schroder, U., 2011. Subcritical water as reaction environment: fundamentals of hydrothermal biomass transformation. *ChemSusChem* 4, 566–579.

58. Khuwijitjaru, P., Watsanit, K., Adachi, S., 2012. Carbohydrate content and composition of product from subcritical water treatment of coconut meal. *J. Ind. Eng. Chem.* 18, 225–229.
59. Lu, X., Saka, S., 2010. Hydrolysis of Japanese beech by batch and semi-flow water under subcritical temperatures and pressures. *Biomass Bioenergy* 34, 1089–1097.
60. Fernández, D., Goodwin, A., Lemmon, E., Levelt Sengers, J., Williams, R., 1997. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressure up to 1200 MPa, including derivatives and Debye–Huckel coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 1125–1166.
61. Abdelmoez, W., Nakasahi, T., Yoshida, H., 2007. Amino acid transformation and decomposition in saturated subcritical water conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 5286–5294.
62. Entenshari, M., Martinez-Montecagudo, S., 2018. Subcritical hydrolysis of ice-cream wastewater: modeling and functional properties of hydrolysate. *Food Bioprod. Process.* 111, 104–113.
63. Cheng, H., Zhu, X., Zhu, C., Qian, J., Zhu, N., Zhao, L., et al., 2008. Hydrolysis technology of biomass waste to produce amino acids in subcritical water. *Bioresour. Technol.* 99, 3337–3341.
64. Awaluddin, S., Thiravenkadam, S., Izhar, S., Hiroyuki, Y., Danquah, M., Harun, R., 2016. Subcritical water technology for enhanced extraction of biochemical compounds from *Chlorella vulgaris*. *Biomed Res. Int.*, 1–10.
65. Ghaderi, F., Shadbad, M., Hoseinzadeh, M., 2015. Effect of pH and storage temperature on 5-(Hydroxymethyl) Furfural (5HMF) formation in USP syrup preparation. *Pharm. Sci.* 21, 1–5.
66. Kruse, A., Gawlik, A., 2002. Biomass conversion in water at 330–410°C and 30–50 MPa. Identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 267–279.
67. Iryani, D., Kumagai, S., Nonaka, M., Sasaki, K., Hirajami, T., 2012. International Symposium on Earth Science and Technology, CINEST 2012 2013.

Production of 5-hydroxymethyl furfural from sugarcane bagasse under hot compressed water. *Procedia Earth Planet. Sci.*, 441–447.

68. Antal, M., Mok, W., Richards, G., 1990. Mechanism of formation of 5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde. *Carbohydr. Resour.* 199 (1), 91–109.

69. Kuster, B., 1990. 5-Hydroxymethylfurfural (HMF). A review focussing on its manufacture. *Starch* 42, 314–321.

70. Wiboonsirikul, J., Adachi, S., 2008. Extraction of functional substances from agricultural products or by-products by subcritical water treatment. *Food Sci. Technol. Res.* 14 (4), 319–328.

71. Cai, W., Gu, X., Tang, J., 2008. Extraction, purification, and characterization of the polysaccharides from *Opuntia milpa alta*. *Carbohydr. Polym.* 71, 403–410.

72. Shitu, A., Izhar, S., Tahir, T., 2015. Sub-critical water as a green solvent for production of valuable materials from agricultural waste biomass: a review of recent work. *Glob. J. Environ. Sci. Manage.* 1 (3), 255–264.

73. Gong, Y., Zhang, X., He, L., Yan, Q., Yuan, F., Gao, Y., 2013. Optimization of subcritical water extraction parameters of antioxidant polyphenols from sea buckthorn seed residue. *J. Food Sci. Technol.* 2 (1), 1–9.