

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ  
І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ**

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**ЛЕБСЬКИЙ СЕРГІЙ ОЛЕГОВИЧ**

УДК 664:637.068:595.384.1

ДИСЕРТАЦІЯ

**ОБҐРУНТУВАННЯ ТА РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ БІОЛОГІЧНО  
АКТИВНИХ ДОБАВОК БІЛКОВОЇ ТА ЛІПІДНОЇ ПРИРОДИ  
ІЗ ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ  
(*PALAEMON ADSPERSUS* RATHKE, 1837)**

181 «Харчові технології»  
18 «Виробництво та технології»

Подається на здобуття ступеня доктора філософії

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

Наукові керівники:  
**Баль-Прилипка Лариса Вацлавівна,**  
доктор технічних наук, професор  
**Швець Олег Віталійович,**  
кандидат медичних наук, доцент

Київ – 2023

## АНОТАЦІЯ

Лебський С. О. Обґрунтування та розробка технології біологічно активних добавок білкової та ліпідної природи із чорноморської трав'яної креветки (*Palaemon adspersus* Rathke, 1837). – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії зі спеціальності 181 «Харчові технології». Національний університет біоресурсів і природокористування України. Київ, 2023.

У дисертації на підставі аналізу сучасних технологій переробки ракоподібних теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено доцільність глибокої переробки одного з поширених видів ракоподібних Чорного моря чорноморської трав'яної креветки (*Palaemon adspersus* Rathke, 1837) для вилучення біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів з колагенолітичною дією. В Україні є власні ресурси цього виду ракоподібних, однак вилов не реалізується у достатньому обсязі через відсутність технологій її глибокої переробки. Цей вид на ринку України представлений у мороженому та варено-мороженому вигляді. Водночас багато досліджень зарубіжних вчених показали, що неїстівні частини тіла ракоподібних – гепатопанкреас – містять біологічно активні ліпіди з великою кількістю поліненасичених жирних кислот родини  $\omega$ -3, каротиноїди (астаксантин) і комплекс ферментів колагенолітичної дії. На підставі цих досліджень розроблено технології вилучення біологічно активних речовин ліпідної та білкової природи. Ці питання досліджували такі вчені: Л. В. Баль-Прилипко, Т. К. Лебська, О. В. Сидоренко, Р. Дончевська, S. Ahmadkelayeh, A. Albalat, D. Xie, X. Wang та інші. Однак, розроблені технології передбачають вилучення однієї з біологічно активних речовин – або хітину, або концентрату білку, або ферментних препаратів, або ліпідів з каротиноїдами. Тому обґрунтування та розроблення технології глибокої переробки цього виду креветок з вилученням комплексу біологічно активних речовин є на сьогодні актуальним завданням.

Метою дослідження є розробка науково обґрунтованої технології біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів із чорноморської трав'яної креветки.

Сучасний стан ринку рибної продукції в Україні характеризується збільшенням обсягу вилову риби й інших гідробіонтів і підвищенням рівня споживання рибопродукції. Встановлено, що основна сировина постачається в Україну як імпорт. Нестача власного виробництва риби і рибних продуктів забезпечується через імпорт. Визначено перспективність розвитку в Україні аквакультури, зокрема ракоподібних тварин, та підвищення рівня забезпечення населення продукцією вітчизняного виробництва.

Доведено, що сучасні технології переробки ракоподібних пов'язані з використанням усіх частин тіла: панцира, м'яса, гепатопанкреаса, ліпідної компоненти і ферментів колагенолітичної дії. Проте недостатньо досліджено питання комплексної переробки сировинної бази чорноморських трав'яних креветок в Україні.

Теоретично обґрунтовано комплексну технологію переробки ракоподібних на прикладі чорноморської трав'яної креветки для вилучення ліпідно-каротиноїдного комплексу та ферментних препаратів колагенолітичної дії. Серед ліпідів ракоподібних визначено велику кількість фосфоліпідів, жирних кислот родини  $\omega$ -3, каротиноїдів. Гепатопанкреас ракоподібних містить ферменти колагенолітичної дії, які досить широко використовують у медицині, харчовій та кормовій промисловості. Тому доведено доцільність комплексної переробки в Україні промислового ракоподібного – чорноморської трав'яної креветки – для вилучення біологічно активних речовин.

Визначено, що об'єктом досліджень є технологія біологічно активних речовин ліпідної та білкової природи. Предмет досліджень – показники якості й безпеки чорноморської трав'яної креветки в різні періоди промислу, екстракти ліпідів з каротиноїдами і комплекс ферментів з колагенолітичною активністю, зміни показників упродовж зберігання.

Складено загальну схему проведення досліджень. Визначено методи досліджень: органолептичні, фізико-хімічні, структурно-механічні, мікробіологічні, математичного моделювання та статистичної обробки результатів дослідження.

Досліджено розмірно-масовий склад чорноморської креветки в різні періоди промислового вилову (весняний та осінній). Так, маса креветок складає від 0,88 до 2,84 г, довжина тіла – 4,32 – 6,50 см за такого співвідношення основних частин тіла: м'ясо шийки – 31,45 – 37,23; гепатопанкреас – 12,26 – 14,11; панцир головної та черевної частин – 35,51 – 41,33; серце, статеві органи, шлунок – 8,00, % відповідно.

За показниками хімічного складу м'ясо шийки креветки є білковою сировиною і сировиною низької жирності та містить білка в межах 14,5–15,50 % з усіма незамінними амінокислотами на рівні, більшому, ніж в ідеальному білку; жирів – 0,99 %. Гепатопанкреас характеризується як жирна сировина (11,50 %) з високим вмістом фосфоліпідів (16,8 – 29,20 %), поліненасичених жирних кислот  $\omega$ -3 (40,0 – 42,70%) та середньобілкова сировина (9,90 %). Гепатопанкреас містить ферменти з колагенолітичною дією, активність яких складає 90 од/мг білку. Вміст каротиноїдів складає від 125,35 до 141,04 мг/г. Ідентифіковано цис - астаксантин з Rf - 0,23 при довжині хвилі 483 нм, та транс – астаксантин з Rf – 0,32 та довжині хвилі 485 нм. За мікробіологічними показниками, вмістом важких металів і радіонуклідів чорноморська трав'яна креветка відповідає вимогам до безпечних харчових продуктів.

Результати порівняльного аналізу масового та хімічного складу чорноморської трав'яної креветки погоджуються з аналогічними показниками інших ракоподібних тварин, що діє можливість рекомендувати цей вид для глибокої переробки, яка полягає у використанні усіх частин тіла для вилучення біологічно активних речовин білкової та ліпідної природи.

За допомогою математичного моделювання, а саме методу планування трифакторного експерименту в програмі Statgraphics Plus у вигляді

ортогонального центрального композиційного плану із зірковими точками (за використання як факторів функцій таких технологічних параметрів: ступеня подрібнення, частки ацетону й часу екстракції) отримано оптимальні значення функцій відгуку: вихід ліпідно-каротиноїдного концентрату – 10,1 % від загального хімічного складу, ступінь подрібнення – 3,7 мм, співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 за часу екстракції 30 хв. Визначено поверхню відгуку із точністю 95,3 % відповідно до заданих параметрів, яка описує мінливість функції Y.

Встановлено, що час подрібнення сировини до розмірів переважної фракції – 3,00–3,50 мм до 85 % – становить 30 хв.

Екстрагування ліпідно-каротиноїдного комплексу у охолоджену ацетоні за температури  $-20^{\circ}\text{C}$  та двохкратного екстрагування протягом 30 хв кожна забезпечує найбільш високий вихід ПНЖК за показником – числом йоду: 181,28 г J/100 г ліпідів, фосфоліпідів і каротиноїдів.

Встановлено, що питома активність ферментів колагенолітичної дії на рівні  $91,76 \pm 2,01$  од/мг білка забезпечується за концентрації сульфату амонію 60–70 % від насичення, екстрагування в охолоджену ацетоні за  $-20^{\circ}\text{C}$  та співвідношення сировини й розчинника 1 : 9.

Визначено допустимий термін зберігання чорноморської трав'яної креветки в замороженому стані за  $-20^{\circ}\text{C}$  до 6 міс.

Удосконалено технологічну схему комплексної переробки неїстівних частин чорноморської трав'яної креветки, яка дозволяє в єдиному технологічному циклі отримати біологічно активні сполуки – ліпідно-каротиноїдний комплекс, комплекс ферментів колагенолітичної дії та хітин-білково-мінерального щільного залишку.

Визначено органолептичні та фізико-хімічні властивості ліпідно-каротиноїдного комплексу, вилученого з головогрудей чорноморської трав'яної креветки різних періодів вилову. За органолептичними властивостями ліпідно-каротиноїдний комплекс є однорідною рідкою масою червоно-коричневого кольору з приємним смаком і запахом. За допомогою органолептичної оцінки й

оцінки методом створення спектра флейвору визначено переваги ліпідно-каротиноїдного комплексу з чорноморської креветки осіннього вилову.

За фізико-хімічними показниками ліпідно-каротиноїдний комплекс характеризується вмістом жиру до  $99,78 \pm 0,99$  %, каротиноїдів – до  $140,22 \pm 1,87$  мг/г жиру, кислотним числом –  $1,51 \pm 0,23$  мг КОН/г жиру, пероксидним – до  $1,35 \pm 0,24$  ммоль акт.  $O_2$ /кг жиру, тіобарбітуровим –  $0,58 \pm 0,01$ – $0,65 \pm 0,02$  мг МА на 1 кг жиру та йодним числом –  $180 \pm 13,21$ – $210 \pm 12,43$  г J/100 г жиру. Екстракція ліпідно-каротиноїдного комплексу супроводжується підвищенням сумарної кількості поліненасичених жирних кислот до 27,24–42,70 %; зниженням суми мононенасичених жирних кислот на 13,68–9,30 % та суми ненасичених жирних кислот – на 28,69–32,19 % відповідно з сировини весняного й осіннього періодів вилову.

Встановлено терміни зберігання ліпідно-каротиноїдного комплексу за показниками пероксидного та кислотного числа жиру за температури  $+4$  °C – до 10 місяців, за температури  $-10$  °C – до 20 місяців.

Високий вміст поліненасичених жирних кислот у складі ліпідно-каротиноїдного комплексу, зокрема жирних кислот родини  $\omega$ -3 52,13 і 55,10 % та каротиноїдів, свідчать про високу біологічну цінність цього продукту й дозволяють вважати його біологічно активною дієтичною добавкою.

Визначено, що комплекс білкових сполук, вилучених з головогрудей чорноморської трав'яної креветки, проявляє властивості колагенолітичної дії за показниками питомої активності ферментів 91,76 од/мг білка. Доведено, що концентрат ферментів колагенолітичної дії належить до біологічно активних речовини може бути рекомендований для використання у харчовій промисловості та для виробництва кормів для риб.

Встановлено закономірності зменшення активності ферментів залежно від терміну зберігання за різних температур: від  $+4$  до  $-10$  і  $-20$  °C, що дозволяє обмежити термін їх зберігання в розчиненому вигляді – не більше ніж 2 години, в сухому – за  $+4$ °C – до 6 місяців, за  $-10$  °C – до 14 місяців, за  $-20$  °C – 14 місяців.

Визначено хімічний склад хітино-білково-мінерального щільного залишку після екстрагування жирової компоненти та комплексу ферментних препаратів з головогруді чорноморської трав'яної креветки. Доведено, що цей залишок містить високу кількість білка (68,33–70,52 %), хітину (13,43–15,97 %), золи (4,87–7,21 %) і може бути рекомендованим для використання у складі кормів.

Дослідження спрямовано на відділення біологічно активних речовин з неїстівних частин тіла – гепатопанкреаса, ліпідів, збагачених жирними кислотами родини  $\omega$ -3, каротиноїдами (астаксантином), а також комплексу ферментних препаратів з колагенолітичною дією.

**Ключові слова:** удосконалення технології, чорноморська креветка, масовий склад, біохімічні властивості, біологічно активні речовини, ліпідно-каротиноїдний комплекс, ферменти колагенолітичної дії, показники якості та безпеки, термін зберігання,

## ANNOTATION

**Lebsky S. O. Substantiation and development of technology of biologically active additives of protein and lipid nature from the Black Sea grass shrimp (*Palaemon adspersus* Rathke, 1837).** – Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the doctor of philosophy in a specialty 181 «Food Technologies». National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine. Kyiv, 2023.

In the dissertation work on the basis of the analysis of modern technologies of deep processing of crustaceans theoretically substantiated and experimentally confirmed expediency of processing of one of mass species of crustaceans of the Black Sea - Black Sea grass shrimp *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 for extraction of biologically active lipids and enzymes. Ukraine has its own resources for this species of crustaceans, but the catch is not sold in sufficient quantities due to the lack of technologies for deep processing. This type is present on the Ukrainian market in frozen and cooked frozen form. At the same time, many studies by foreign scientists have shown that inedible parts of the body of crustaceans - hepatopancreas contains biologically active lipids with large amounts of polyunsaturated fatty acids  $\omega$ -3, carotenoids (astaxanthin) and a complex of enzymes of collagenolytic action. On the basis of these researches technologies of extraction of biologically active substances of lipid and protein nature are developed. These issues were studied by such scientists as L. V. Bal-Prylypko, L. A. Elyakov, T. K. Lebska, I. Ya. Sakharov, G. N. Rudenska, Albalat A., Xie D., Muzareli R., et al. However, the developed technologies involve the removal of one biologically active substance: chitin, or enzyme preparations, or lipids with carotenoids. Therefore, substantiation and development of technology of deep processing of this type of shrimp with removal of a complex of biologically active substances is an urgent task.

The aim of the study is to develop a scientifically sound technology of biologically active lipids and enzyme preparations from Black Sea shrimp.



The current state of the market and fish products in Ukraine is characterized by an increase in catches of fish and other aquatic organisms, and an increase in the level of consumption of fish products. It is established that the main raw materials are supplied to Ukraine through imports. Lack of own production of fish and fish products is provided by imports. Prospects for the development of aquaculture in Ukraine, including crustaceans, and increase the level of provision of the population with domestic products.

Modern technologies for processing crustaceans have been proven to involve the integrated use of all parts of the body: shell, meat, hepatopancreas, lipid component and collagenolytic enzymes. However, the issue of complex processing of the raw material base of Black Sea grass shrimp in Ukraine has not been sufficiently studied.

The complex technology of crustacean processing on the example of Black Sea grass shrimp for extraction of lipid-carotenoid complex and enzyme preparations of collagenolytic action is theoretically substantiated. Among the lipids of crustaceans, a large number of phospholipids, fatty acids of the  $\omega$ -3 family, and carotenoids have been identified. Crustacean hepatopancreas contains collagenolytic enzymes that are widely used in medicine and food industry. Therefore, the expediency of complex processing of industrial crustaceans in Ukraine - Black Sea shrimp for the extraction of biologically active compounds has been proved.

The object of research is the technology of biologically active compounds of lipid and protein nature. The subject of research is indicators of quality and safety of Black Sea shrimp in different periods of fishing, lipids extracts with carotenoids and a complex of enzymes with collagenolytic activity, changes in indicators during storage.

The general scheme of carrying out researches is made. Research methods have been identified, which include organoleptic, physicochemical, structural-mechanical, microbiological, method of mathematical modeling and statistical processing of research results.

The size and mass composition of Black Sea shrimp in different periods of commercial fishing (spring and autumn) was studied. Thus, the weight of shrimp is from 0.88 to 2.84 g, the body length is 4.32–6.50 cm for the following ratio of the main parts of the body: neck meat – 31.45–37.23; hepatopancreas – 12.26–14.11; carapace of the head and abdominal parts – 35.51–41.33; heart, genitals, stomach - 8.00 %, respectively. According to the indicators of the chemical composition, the meat of the shrimp neck is a protein raw material and a low-fat raw material and contains protein in the range of 14.5–15.50 % with all essential amino acids at a level greater than in the ideal protein; fats – 0.99 %. Hepatopancreas is characterized as a fatty raw material (11.50 %) with a high content of phospholipids (16.8–29.20 %),  $\omega$ -3 polyunsaturated fatty acids (40.0–42.70 %) and medium protein raw material (9.90 %). The hepatopancreas contains enzymes with a collagenolytic effect, the activity of which is 90 units/mg of protein. The content of carotenoids ranges from 125.35 to 141.04 mg/g. Cis – astaxanthin with Rf – 0.23 at a wavelength of 483 nm, and trans – astaxanthin with Rf – 0.32 at a wavelength of 485 nm were identified. According to microbiological indicators, the content of heavy metals and radionuclides, the Black Sea grass shrimp meets the requirements for safe food products. The results of a comparative analysis of the mass and chemical composition of the Black Sea grass shrimp agree with similar indicators of other crustaceans, which makes it possible to recommend this species for deep processing, which consists in using all parts of the body to extract biologically active substances of protein and lipid nature.

Shrimp lipids are characterized by a high content of PUFA  $\omega$ -3, phospholipids and carotenoids and can be recommended to improve the technology of complex processing to remove these compounds.

Shrimp hepatopancreas contains a complex of enzymes with collagenolytic activity, which corresponds to similar enzymes from other species of crustaceans and is of interest for the extraction of these enzymes and use for medical purposes.

The mineral composition of Black Sea shrimp is represented by all the essential, little-studied and toxic elements, the level of which corresponds to safe raw materials.

According to a set of microbiological indicators, Black Sea shrimp is safe and can be used for food and the production of biologically active compounds.

Mathematical modeling - a method of planning a three-factor experiment in Statgraphics Plus in the form of an orthogonal central composite plan with star points when using as function factors the following technological parameters: grinding rate, acetone content and extraction time obtained optimal values of response functions: % of the total chemical composition, the degree of grinding – 3.7 mm, the ratio of raw materials and acetone 1:7.9 at the extraction time for 30 minutes. The response surface is determined with an accuracy of 95.3 % according to the specified parameters and describes the variability of the function Y.

The time of grinding of raw materials to the size of the predominant fraction of 3.00–3.50 mm to 85 %, which is 30 minutes.

Extraction of the lipid-carotenoid concentrate at a temperature of -20 °C and double extraction for 30 min each provides the highest content of PUFA in the indirect indicator – the number of iodine: 181.28 g J/100 g.

It was found that the specific activity of enzymes of collagenolytic action at the level of  $91.76 \pm 2.01$  units/mg of protein is provided at a concentration of ammonium sulfate 60–70 % of saturation, extraction in chilled acetone at -20 °C and the ratio of raw material and solvent 1:9 .

The permissible shelf life of Black Sea shrimp at -20 °C for up to 6 months has been determined.

The technological scheme of complex processing of inedible parts of the Black Sea grass shrimp has been improved, which allows in a single technological cycles to obtain biologically active compounds – lipid-carotenoid complex and enzyme preparation of collagenolytic action.

The organoleptic and physicochemical properties of the lipid-carotenoid concentrate (LKK) from the cephalothorax of Black Sea grass shrimp of different

catch periods were determined. According to the organoleptic properties of the LKK is a homogeneous liquid mass of reddish-brown color with a pleasant taste and smell. Organoleptic evaluation and evaluation by the method of creating a spectrum of flavor determined the benefits of LKK from the Black Sea shrimp of autumn catch.

According to physicochemical parameters, LKK is characterized by a fat content of up to  $99.78 \pm 0.99$  %, carotenoids – up to  $140.22 \pm 2.87$  mg/g fat, acid number –  $1.51 \pm 0.23$  mg KOH/g fat, peroxide – up to  $1.35 \pm 0.24$  mmol act.O<sub>2</sub>/kg fat, thiobarbitur –  $0.58 \pm 0.01$ – $0.65 \pm 0.02$  mg MA per 1 kg of fat and iodine value –  $180 \pm 13.21$ – $210 \pm 12.43$  g J/100 g fat. Extraction of LCC is accompanied by an increase in the total amount of PUFA by 27.24–42.70; reducing the amount of MNZhK by 13.68–9.30; and the amount of NLC – by 28.69–32.19 %, respectively, from the raw materials of the spring and autumn catch periods.

Terms of storage of LKK on indicators of peroxide and acid number of fat at a temperature of + 4 °C – to 10 months, at a temperature of -10 °C – to 20 months are established.

The properties of carotenoids, the amount of which in the lipid-carotenoid concentrate of the autumn fishing period exceeds this indicator in the lipid-carotenoid concentrate of spring catch by 40 mg/kg of fat, have been studied. Black Sea shrimp carotenoids are mainly astaxanthin.

The high content of PUFA in the composition of LKK, in particular fatty acids  $\omega$ -3: 52.13 and 55.10 % and carotenoids indicate the high biological value of this product and allow it to be classified as a biologically active supplement.

It was determined that the complex of protein compounds extracted from the cephalothorax of the Black Sea grass shrimp exhibits collagenolytic properties in terms of specific activity of enzymes in relation to acid-soluble collagen 91.76 IU/mg protein. It has been proved that the concentrate of enzymes of collagenolytic action refers to biologically active compounds and can be recommended for use in the food industry and for the production of fish feed.

Regularities of reducing the activity of enzymes depending on the shelf life at different temperatures: from 4 to -10 and -20 °C, which limits the shelf life of their

dissolved form - no more than 2 hours, dry – at 4 °C – up to 6 months, at -10 °C – up to 14 months, at -20 °C – more than 14 months.

The chemical composition of the dense residue after extraction of the fat component and the complex of enzyme preparations from the head of the Black Sea grass shrimp was determined. It is proved that this residue contains a high amount of protein (68.33–70.52 %), chitin (13.43–15.97 %), ash (4.87–7.21 %) and can be recommended for use in feed composition.

The study is aimed at separating biologically active substances from inedible parts of the body – hepatopancreas, lipids enriched with fatty acids of the  $\omega$ -3 family, carotinoids (astaxanthin), and a complex of enzyme preparations with collagenolytic action.

**Key words:** technology improvement, Black Sea shrimp, mass composition, biochemical properties, lipid-carotenoid concentrate, enzymes of collagenolytic action, quality and safety indicators, shelf life, conditions of separation of biologically active compounds.

# СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

## Монографія

1. Баль-Прилипко Л. В., Старкова Е. Р., **Лебський С. О.**, Андрощук О. С. Актуальні проблеми рибопереробної галузі: монографія. Київ, 2018. 212 с. *(Здобувач є автором розділу «Харчова та біологічна цінність промислових гідробіонтів України»)*.

## Статті у наукових фахових виданнях України

2. Баль-Прилипко Л. В., **Лебський С. О.** Сучасний стан та перспективи розвитку рибної галузі в Україні. Продовольча індустрія АПК. 2017. № 4. С. 3–7. *(Здобувачем взято участь у дослідженні сучасного стану рибної галузі в Україні та виконано статистичну обробку даних)*.

3. Баль-Прилипко Л. В., **Лебський С. О.** Пищевая и биологическая ценность черноморской травяной креветки *Palaemon adspersus*. Продовольча індустрія АПК. 2018. № 5. С. 28–31. *(Здобувачем виконано лабораторні дослідження з оцінки харчової і біологічної цінності чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus*)*.

4. Баль-Прилипко Л. В., Лебская Т., Деревянко Л., **Лебський С. О.** Биологическая ценность белков черноморской травяной креветки в зависимости от стадии полового цикла. Продовольча індустрія АПК. 2019. № 1–2. С. 24–28. *(Здобувачем виконано лабораторні дослідження з оцінки білків чорноморської трав'яної креветки та сформульовано основні висновки щодо змін досліджуваних показників у залежності від статевого циклу креветок)*.

5. **Лебський С. О.** Якість ліпідно-каротиноїдного концентрату з креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837. Товари і ринки. 2022. № 2. С. 79–87.

## Стаття у науковому виданні іншої держави

6. Bal-Prylypko L. V., **Lebskiy S. O.**, Lebskaya T. K., Menchinskaya A. A. A research on biologically active compounds from black sea grass crab *palaemon adspersus*. International scientific and technical journal. 2019. № 3 (87). P. 21–25. *(Здобувачем виконано дослідження біологічно активних сполук чорноморської*

*трав'яної креветки palaemon adspersus та виконано статистичну обробку даних).*

### **Патент України на корисну модель**

7. Баль-Прилипко Л. В., Лебська Т. К., Слободянюк Н. М., **Лебський С. О.** Спосіб отримання препарату колагенази та біологічно-ефективних ліпідів із чорноморської трав'яної креветки *palaemon adspersus*: патент на корисну модель № 142275 України, МПК А61К 35/612 (2015.01), А23L 17/20 (2016/01), А23L 17/40 (2016/01), А23L 33/28 (2016/01). Заявник та патентовласник Національний університет біоресурсів і природо-користування України; u201911723; заявлено 09.12.2019; опубліковано 25.05.2020. *(Здобувачем взято участь у виконанні досліджень, виконано статистичну обробку даних та підготовлено матеріали до патентування).*

### **Тези наукових доповідей**

8. **Лебський С. О.**, Баль-Прилипко Л. В. Биологическая эффективность липидов гепатопанкреаса черноморской травяной креветки. VIII Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства, м. Київ, 17–18 квітня 2019 року: тези доповідей». Київ, 2019. С. 137–138. *(Здобувачем виконано дослідження ліпідів чорноморської трав'яної креветки, статистичну обробку даних та підготовлено матеріали до публікації).*

9. **Лебський С. О.**, Баль-Прилипко Л. В. Вплив терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки на активність колагенази. IX Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства», м. Київ, 09–10 квітня 2020 року: тези доповідей. Київ, 2020. С. 77–79. *(Здобувачем виконано дослідження активності ензиму колагенази, статистичну обробку даних, сформульовано висновки щодо змін активності колагенази у залежності від терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки та підготовлено матеріали до публікації).*

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ</b>	19
<b>ВСТУП</b>	20
<b>РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ РАКОПОДІБНИХ</b>	25
1.1. Характеристика сировинної бази та ринку рибної продукції в Україні	25
1.2. Особливості масового та хімічного складу ракоподібних	36
1.3. Характеристика сучасного стану та перспектив розвитку технологій ракоподібних	46
Висновки до розділу 1	54
<b>РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ</b>	55
2.1. Об'єкт і предмет досліджень	55
2.2. Схема проведення досліджень	56
2.3. Методи досліджень	59
2.4. Статистична обробка експериментальних даних	66
2.5. Математичне моделювання	66
Висновки до розділу 2	66
<b>РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНЕ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ЛІПІДІВ І ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ</b>	67
3.1. Характеристика масового та хімічного складу чорноморської трав'яної креветки на різних стадіях життєвого циклу	67
3.2. Біологічна цінність білка чорноморської трав'яної креветки	72
3.3. Оцінка харчової цінності ліпідів чорноморської трав'яної креветки	79
3.4. Дослідження вмісту каротиноїдів у неїстівних частинах тіла	84
3.5. Оцінювання активності колагенолітичних ферментів	88



3.6. Характеристика харчової цінності мінерального складу чорноморської трав'яної креветки	91
3.7. Мікробіологічні показники чорноморської трав'яної креветки у різні періоди промислу	97
Висновки до розділу 3	98
<b>РОЗДІЛ 4. УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ</b>	<b>100</b>
4.1. Математичне моделювання технологічних параметрів вилучення біологічно активних сполук з неїстівних частин тіла чорноморської трав'яної креветки	101
4.2. Визначення умов подрібнення сировини до розмірів переважної фракції	105
4.3. Оцінка впливу температури екстрагування на вихід ліпідно-каротиноїдного концентрату	106
4.4. Вплив часу екстракції на фракційний склад ліпідів	107
4.5. Дослідження впливу кратності екстракції на вихід ЛКК	110
4.6. Вплив попередньої обробка сировини СВЧ випромінюванням на вихід ліпідної фракції	111
4.7. Технологічні режими вилучення комплексу колагенолітичних ферментів	113
4.8. Вплив терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки на показники окислення та гідролізу ліпідів	116
4.9. Вплив терміну зберігання сировини на активність колагенолітичних ферментів	118
4.10. Удосконалення технології комплексної переробки ЧТК	119
Висновки до розділу 4	125
<b>РОЗДІЛ 5. ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ ТА ЇХ ЗМІНИ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ЛІПІДІВ ТА КОМПЛЕКСУ ФЕРМЕНТІВ КОЛАГЕНОЛІТИЧНОЇ ДІЇ ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ</b>	<b>127</b>

5.1. Оцінювання органолептичних показників ліпідно-каротиноїдного концентрату, біологічної цінності та їх змін у процесі зберігання	127
5.2. Характеристика фізико-хімічних показників ліпідно-каротиноїдного концентрату та їх зміна в процесі зберігання	132
5.3. Біологічна активність ліпідно-каротиноїдного концентрату та її зміна у процесі зберігання	138
5.4. Характеристика комплексу ферментів колагенолітичної дії та зміна їх активності упродовж зберігання	146
5.5. Хімічний склад і безпечність хітин-білково-мінерального комплексу	155
Висновки до розділу 5	157
<b>РОЗДІЛ 6 РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК З ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВЯНОЇ КРЕВЕТКИ</b>	159
Висновки до розділу 6	161
<b>ВИСНОВКИ</b>	163
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ</b>	168
<b>ДОДАТКИ</b>	200

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

АКС – амінокислота;

БАР – біологічно активні речовини;

БАД – біологічно активна добавка;

БГКП – бактерії групи кишкової палички;

ЖК – жирні кислоти;

ЗАК – замінні амінокислоти;

КРАС – коефіцієнт відмінності амінокислотного скору;

КУО – колонієутворюючі одиниці;

КФК – комплекс ферментів колагенолітичної дії;

КЧ – кислотне число жиру;

ЛКК – ліпідно-каротиноїдний концентрат;

МАФАНМ – мезофільні аеробні та факультативно-анаеробні мікроорганізми;

МНЖК – мононенасичені жирні кислоти;

НАК – незамінні амінокислоти;

НЖК – насичені жирні кислоти;

ПНЖК – поліненасичені жирні кислоти;

ПЧ – пероксидне число жиру;

ЧТК – чорноморська трав'яна креветка

## ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний стан фактичного харчування населення України характеризується незбалансованістю за складом як основних, так і незамінних факторів харчування. У зв'язку з цим сьогодні розробляється широкий спектр харчових продуктів на основі традиційних і нових видів сировини, створюються технології полікомпонентних харчових продуктів із заданими властивостями. Для вирішення цих завдань використовуються механізми, орієнтовані на збалансованість складу продуктів харчування відповідно до вимог здорового харчування і наявності фізіологічно активних сполук, отримання безпечних харчових продуктів з певними органолептичними показниками й енергетичної цінності. Для створення харчових продуктів нового покоління залучаються традиційні види сировини. В Україні чорноморська трав'яна креветка *Palaemon adspersus* Rathke 1837 є найбільш масовим промисловим видом серед ракоподібних Чорного моря. Питання переробки ракоподібних для вилучення ліпідної фракції, білкової компоненти, комплексу ферментів колагенолітичної активності та хітину вивчали такі вчені: Л. В. Баль-Прилипко, Т. К. Лебська, О. В. Сидоренко, Р. А. Дончевська, Ahmadkelayer S., Albalat A., Xie D., Wang X. та інші [5–8, 47-50, 74-76, 92, 98, 99, 265-267]. Однак, визначення нетрадиційних і нових джерел сировини для вилучення біологічно цінних сполук ракоподібних не втратило своєї актуальності. Технології переробки цього виду ракоподібних дотепер були пов'язані із заготівлею сировини у варено-мороженому й замороженому стані та вилученням хітину. Водночас гепатопанкреас цих креветок містить біологічно цінні ліпіди з високим вмістом жирних кислот родини  $\omega$ -3, каротиноїдів і комплекс ферментів з колагенолітичною активністю. Таким чином, розроблення комплексної технології переробки чорноморської трав'яної креветки є актуальною проблемою, вирішення якої буде сприяти виробництву вітчизняних ферментних препаратів з колагенолітичною активністю і ліпідних препаратів з каротиноїдами для харчової та медичної промисловості.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертацію виконано відповідно до плану науково-дослідних робіт Національного університету біоресурсів і природокористування України за темами: «Наукові основи створення комплексу технологій поглибленої переробки рибної сировини внутрішніх водойм України» (номер державної реєстрації 0117U002639, 2017–2019 рр.); «Наукові основи створення комплексу технологій здорових, оздоровчих та функціональних продуктів з використанням лікарських рослин та нетрадиційної сировини» (номер державної реєстрації 0120U102377, 2020–2022 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є розробка науково обґрунтованої технології виробництва біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів із чорноморської трав'яної креветки.

Для досягнення поставленої мети було визначено такі основні завдання:

- проаналізувати сучасний стан сировинної бази рибної галузі та інноваційні технології переробки ракоподібних, визначити перспективні напрями переробки чорноморської трав'яної креветки;

- теоретично обґрунтувати й експериментально підтвердити доцільність використання чорноморської трав'яної креветки для вилучення біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів;

- визначити харчову та біологічну цінність чорноморської трав'яної креветки;

- дослідити вплив різних умов екстракції на вихід біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів;

- визначити методом математичного моделювання процес екстракції ліпідів і ферментних препаратів;

- розробити технологічну схему та технологічну інструкцію вилучення біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів з чорноморської трав'яної креветки;

- дослідити фізико-хімічні та біохімічні властивості ліпідної фракції і ферментних препаратів;

- розробити харчові добавки на основі біологічно активної ліпідної фракції та дослідити їхні властивості;

- розробити проєкти нормативної документації на нові види харчових добавок і провести промислову апробацію розробленої технології.

*Об'єкт дослідження* – технологія біологічно активних ліпідів, комплексу ферментних препаратів і хітино-білково-мінерального залишку з чорноморської трав'яної креветки.

*Предмет дослідження* – показники якості та безпеки чорноморської трав'яної креветки, властивості ліпідної фракції, комплексу ферментних препаратів, хітино-білково-мінерального залишку.

Методи дослідження. У процесі виконання досліджень використовували такі методи: органолептичні, фізичні, фізико-хімічні, мікробіологічні, біохімічні, методи планування експерименту і статистично-математичної обробки даних на основі комп'ютерних технологій.

Наукова новизна одержаних результатів. Наукові положення, покладені в основу розробки технології вилучення біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів з чорноморської трав'яної креветки, полягають у такому:

- теоретично й експериментально обґрунтовано технології вилучення ліпідної фракції і ферментних препаратів з чорноморської креветки, що сприяє комплексному використанню сировини та створенню біологічно активних харчових добавок;

- виявлено вплив співвідношень ацетону, сировини й температури екстракції на вихід ліпідної фракції і ферментних препаратів;

- розроблено харчові добавки з біологічно активними ліпідами й ферментними препаратами;

*набули подальшого розвитку:*

- наукові підходи до вилучення біологічно активних сполук з морських гідробіонтів для фортифікації харчової цінності добавок;

- встановлено закономірності зміни показників якості та безпеки біологічно активних речовин і харчових добавок на їх основі впродовж терміну зберігання.

**Практичне значення одержаних результатів.** Практична цінність результатів наукового дослідження полягає в залученні сировинної бази морепродуктів України – чорноморської трав'яної креветки – до технології відділення біологічно активних сполук ліпідної і білкової природи. Новизну технічних рішень підтверджено деклараційним патентом на корисну модель: «Спосіб отримання препарату колагенази та біологічно ефективних ліпідів із чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus*» (№ 142275 від 25.05.2020 р., автори: Л. В. Баль-Прилипко, Т. К. Лебська, Н. М. Слободянюк, **С. О. Лебський**).

Технологію виготовлення біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів впроваджено у виробничих умовах ТОВ «ВОРЛД ГРІНІЗЕЙШЕН СИСТЕМ» (м.Київ, вул. В`ячеслава Липинського, буд.3).

Результати досліджень використовуються у навчальному процесі в Національному університеті біоресурсів і природокористування України під час викладання дисципліни «Біологічно активні добавки», «Актуальні проблеми галузі» для магістрів спеціальності 8.05170105 «Технології зберігання та переробки водних біоресурсів».

**Особистий внесок здобувача** полягає у плануванні експерименту, виконанні аналітичної та експериментальної роботи, наукових досліджень у лабораторних і виробничих умовах, аналізі експериментальних даних, формулюванні висновків, підготовці матеріалів до публікації, розробці патентів на корисну модель, нормативної документації. Автором досліджено харчову й біологічну цінність сировини – чорноморської трав'яної креветки, біологічно активних ліпідів, ферментних препаратів і зміни їх якості та безпечності у процесі зберігання.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертації доповідались на таких конференціях: VIII Міжнародній науково-практичній

конференції вчених, аспірантів і студентів (м. Київ, 2019 р.); Республіканській науково-технічній конференції «Проблеми і перспективи інноваційної техніки і технології» (м. Ташкент, 2019 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції вчених, аспірантів і студентів (м. Київ, 2020 р.); International scientific and practical conference «The achievements of modern science for the development of the future 2020» (м. Ташкент, 2020 р.), International Scientific and Technical Conference on «Problems and Prospects of Innovative Machinery and Technologies in the Agri-Food Sector» (м. Ташкент, 2020 р.); IX Міжнародній науково-практичній конференції вчених, аспірантів і студентів (м. Київ, 2021 р.).

**Публікації.** За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 9 наукових праць, з яких монографія, 4 статті у наукових фахових виданнях України, стаття у науковому виданні іншої держави, патент України на корисну модель, 2 тези наукових доповідей.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається з анотації, переліку умовних позначень, вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Загальний обсяг дисертації становить 243 сторінки. Робота містить 46 таблиць і 46 рисунків. Список використаних джерел налічує 276 найменувань.



## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ РОЗВИТКУ ТЕХНОЛОГІЙ РАКОПОДІБНИХ

#### **1.1. Характеристика сировинної бази та ринку рибної продукції в Україні**

Рибне господарство відіграє суттєву роль у забезпеченні продовольчої безпеки України, тому що рибна сировина характеризується вмістом повноцінного білка з усіма незамінними амінокислотами, біологічно цінних ліпідів, макро-, мікроелементів, жиро- та водорозчинних вітамінів, гормонів, каротиноїдів, ферментів. Ця галузь є одним із досить перспективних та економічно вигідних напрямів розвитку агробізнесу для малих і середніх фермерських господарств, а також становить значний інтерес для інвесторів та здатна забезпечити до 50 % потреби людини в незамінних продуктах харчування для лікувального й оздоровчого харчування. Тому аналіз стану сировинної бази, ринку рибної продукції в Україні, перспективи її розвитку та сучасних технологій переробки ракоподібних є актуальним завданням.

Протягом більше 60 років темпи зростання споживання харчової риби у світі значно перевищували темпи приросту населення. У 1961–2017 роках загальний обсяг її споживання в середньому становив 3,1 % на рік, випереджаючи темпи річного приросту населення (1,6 %) [4, 40, 41].

Відповідно до звіту ФАО за 2020 рік, споживання харчової риби на душу населення збільшилося з 9,0 кг (в еквіваленті живої ваги) до 20,3 кг у 2020 році, тобто в середньому зросло приблизно на 1,5 % у рік [13, 263]. Річний фонд споживання риби і рибних продуктів останніми роками сягає близько 460 тис. т, або 14,5 кг у середньому на одну особу. При цьому визначена мінімальна рекомендована норма споживання риби і рибних продуктів із розрахунку на одну особу за рік дорівнює 12 кг, а раціональна – 20 кг. За даними Держкомстату України, споживання риби та рибопродуктів протягом року на одну особу щорічно збільшується (рис. 1.1) [62, 65].

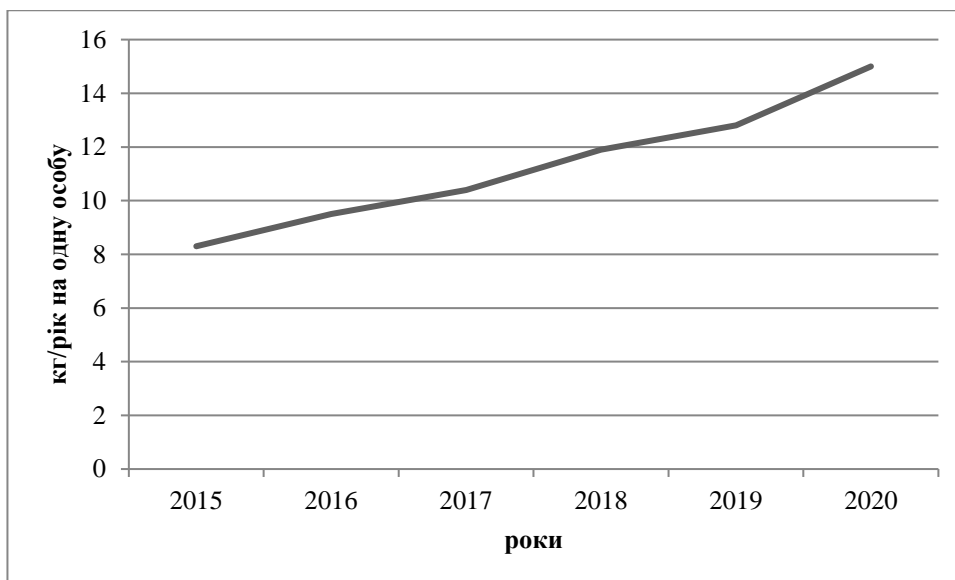


Рис. 1.1. Споживання риби та рибопродуктів в Україні однією особою (кг/рік)

За останні роки в Україні простежується тенденція зі збільшення споживання рибопродукції на одну особу, що складає від 12,9 до 15,0 кг/рік на душу населення [41], однак ця кількість не відповідає рекомендованому ФАО/ВООЗ значенню 20 кг/рік [62, 134].

Варто окремо зазначити, що досить значну частку фонду споживання риби і рибних продуктів становить їх імпорт. Водночас вітчизняне рибництво має суттєвий потенціал як для забезпечення збільшення обсягів виробництва цих продуктів з метою подальшого підвищення рівня їх внутрішнього споживання населенням країни, так і для розвитку експортних можливостей галузі.

Таким чином, за результатами 2020 року середнє споживання риби у світі на одну особу в рік склало 21,2 кг (щорічний приріст становить близько 0,3 кг). У Європі цей показник становить у середньому близько 22 кг. У країнах із більш високим рівнем економіки він значно вищий: у Норвегії – 66 кг, Японії – 58 кг, Південній Кореї – 78 кг, Португалії – 62 кг [62, 65, 67].

Норвегія традиційно займає перше місце за імпортом рибопродукції в Україну. Так, із Норвегії Україна імпортує значні обсяги оселедця й атлантичного лосося, а також скумбрії і форелі. Друге місце належить Ісландії,

звідки імпортується велика кількість скумбрії, оселедця тощо. На третьому місці США, в основному завдяки минтаю, хеку, а також червоній ікрі та лососевим.

Основні країни-експортери рибної продукції наведено на рис. 1.2 [62].

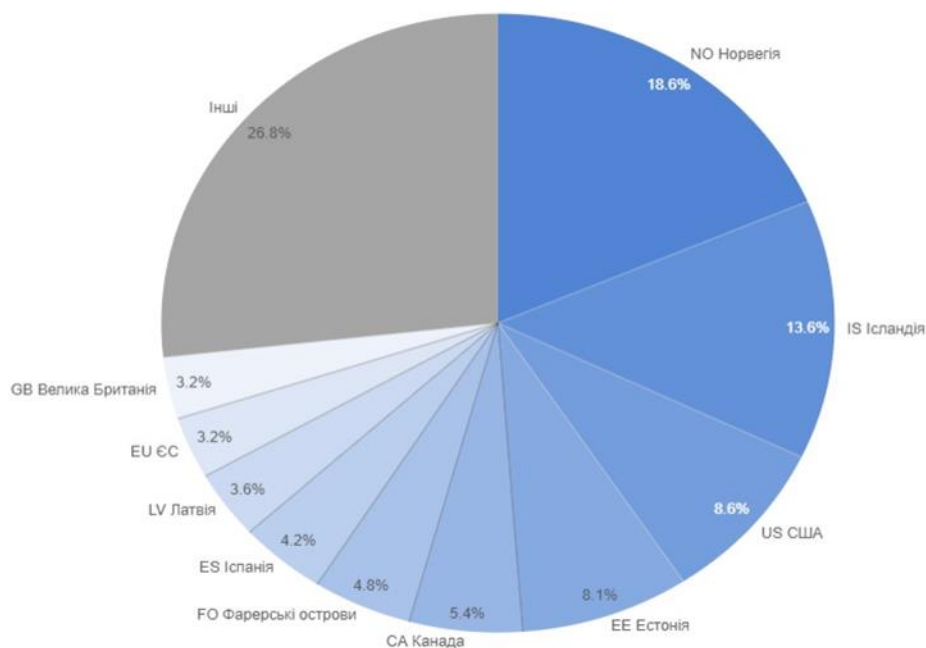


Рис. 1.2. Основні країни-експортери, звідки Україна імпортувала рибу та морепродукти (в тоннажі)

У загальному обсязі споживання рибної продукції імпорт складає 80 %, вітчизняної продукції – 20 % (95 000 т).

Фонд споживання складається з імпорту, який, як зазначено вище, склав 411 тисяч тонн у 2020 році, а також власного вилову, який, за офіційними оцінками, становить близько 100 000 тонн і складається з океанічного вилову, морського вилову (з Чорного й Азовського морів), внутрішнього вилову й аквакультури. Слід врахувати, що частина українського вилову перебуває з різних причин «в тіні». За різними оцінками, це від третини до половини офіційних цифр.

Обсяги експорту відносно невеликі – близько 12 000 тонн на рік.

Таким чином, загальний фонд споживання риби в Україні за 2020 рік становить близько 550 000 тонн риби і морепродуктів.  $550\,000\,000\text{ кг} / 37\,000\,000\text{ осіб} =$  майже 15 кг на одну особу в рік.

Динаміка позитивна, і українці все більше віддають перевагу рибі та морепродуктам. Але ми все ще відстаємо від середнього споживання в Європі (22 кг) і рекомендованої норми Всесвітньої організації охорони здоров'я (20 кг).

У 2020 році Україна експортувала риби та морепродуктів на 52,4 млн дол. США, що на 13,2 % більше, ніж у 2019 році (46,3 млн дол. США).

Стан вітчизняного рибного господарства повної мірою відповідає тим стратегічним цілям і завданням, які нині поставлені перед агропромисловим комплексом країни щодо забезпечення продовольчої та економічної безпеки, а також формування конкурентоспроможного сільськогосподарського виробництва на інноваційній основі [41, 67].

За статистичними даними, загальний обсяг виробництва рибної продукції в Україні у 2020 році склав 64,3 тис. т, що на 5,3 % менше показника 2019 року (67,9 тис. т). Вагома частка у структурі випуску рибної продукції припадає на виробництво консервів рибних – понад 50 % (32,6 тис. т). Виробництво товарно-харчової рибної продукції здійснюється переважно з імпортованої мороженої риби (або її філе): оселедця, скумбрії, сардини, кільки або шпрот. Виробництво товарно-харчової рибної продукції, виготовленої з української риби, представлене такими товарами: риба сушена, в'ялена чи копчена (морська: бичок, тюлька, хамса та шпроти; прісноводна: лящ, плітка, плоскирка та ін.). Слід зазначити, що вітчизняна риба на споживчому ринку України здебільшого користується попитом у свіжому або свіжомороженому вигляді (без переробки). Сума реалізованої переробленої та консервованої риби, ракоподібних і молюсків (без ПДВ та акцизу) за 2020 рік склала 6581,6 млн грн, що на 15,8 % більше показника 2019 року, з них сума реалізованої за межі країни продукції склала 296,9 млн грн, що майже на 5 % перевищує рівень 2019 року [84].

В Україні активно розвивається рибопереробна галузь, особливо в сегменті виробництва рибного філе, консервів і пресервів, заморожених напівфабрикатів. Значна частина такої продукції виробляється з імпоротної сировини та постачається на ринки інших країн.

У загальній структурі зовнішньої торгівлі сільськогосподарською продукцією питома вага експорту риби та ракоподібних становила 0,3 % в досліджуваному періоді, імпорту – 12,8 %.

В асортименті риби, що експортується, у підгрупі «філе рибне або інше м'ясо риб» більше ніж 90 % продукції становить лосось, судак, тріска та форель (тушки, філе або фарш). У підгрупі «готова або консервована риба, ікра риб або її замітники» основну частину, а саме 76 %, складають готові або консервовані сардини, сардинела, кілька або шпроти.

Держрибагентством проаналізовано обсяги імпорту та встановлено, що 80–90 % припадає на види риб, до яких Україна не має доступу. Україна імпортує переважно рибу морожену або її філе, що становить 75 % імпорту, здебільшого це оселедець, скумбрія, мерлуза (хек), сардини, путасу, атлантичний лосось. Зазначена продукція в основному проходить процес переробки на рибних підприємствах України.

Україна залишається імпортозалежною державою на ринку риби, і з огляду на високі ціни на м'ясо поставки відносно недорогої та простої у приготуванні імпоротної риби будуть зростати і в наступному році.

Варто окремо зауважити, що досить значну частку фонду споживання риби і рибних продуктів становить їх імпорт. Водночас вітчизняне рибництво має суттєвий потенціал для забезпечення збільшення як обсягів виробництва цих продуктів з метою подальшого підвищення рівня їх внутрішнього споживання населенням країни, так і розвитку експортних можливостей галузі.

Аналіз структури добування водних біоресурсів за рибальських регіонів промислу свідчить, що минулоріч найбільшу питому вагу займали внутрішні водні об'єкти – 54,3 % та інші регіони промислу – 30 %, а також досить вагоме

місце належало аквакультури – 15,7 %. З усього обсягу добутих водних біоресурсів на рибу припадало безпосередньо 75,1 %.

Основними регіонами, де аквакультура останнім часом отримала значний розвиток, за даними досліджень у 2018–2021 рр., були Сумська, Черкаська, Вінницька і Кіровоградська області. Саме там зосереджено загалом майже 45 % усього обсягу добування водних біоресурсів за напрямом рибальства «аквакультура» [1, 65].

Здебільшого основний обсяг добування водних біоресурсів припадає на внутрішні водні об'єкти та зону Азовського і Чорного морів.

Загалом останніми роками аквакультура стала одним із важливих і досить помітних трендів розвитку вітчизняного рибництва. Зокрема, в структурі добування водних біоресурсів усіма підприємствами за рибальськими регіонами промислу у 2018 році, а саме риби, вона займала 21 %.

У 2020 році 428 користувачів водних біоресурсів здійснювали свою діяльність, пов'язану з виловом водних біоресурсів у рибогосподарських водних об'єктах загальнодержавного значення, на яких затверджені ліміти та прогнози допустимого спеціального використання водних біоресурсів [67]. Зазначеними користувачами в рибогосподарських водних об'єктах і на континентальному шельфі України у 2019 році виловлено 51,5 тис. тонн водних біоресурсів, що на 2,2 % більше показника 2018 року, з них:

- 16,1 тис. тонн виловлено в Азовському морі, що є менше минулорічних даних на 24,8 % (21,3 тис. тонн);

- 14,1 тис. тонн виловлено в Чорному морі, що показало зростання на 64 %, порівнюючи з 2018 роком (8,6 тис. тонн);

- 21,3 тис. тонн виловлено у внутрішніх водоймах, що також вказує на незначне зростання – на 4,3 % (20,4 тис. тонн).

На промисел бичка, тюльки, шпрота, хамси та рапани в Азово-Чорноморському басейні припадає понад 90 % усього вилову. Спостерігалось збільшення вилову таких видів водних біоресурсів: рапани, креветки, оселедця, ставриди, барабулі, калкана, атерини, личинок хірономід, гамариди тощо.

Водночас відбулося зменшення вилову тюльки, бичка, хамси, мідій, шпрота, піленгаса.

Нарощено промисловий вилов прісноводних риб: судака, карася, тюльки (верховодки), ляща, плітки, краснопірки, щуки, окуня, плоскирки, лина. У внутрішніх водоймах, однак, відбулося зменшення вилову тарані, білизни, чехоні, коропа, рослиноїдних видів риб, синця. Зокрема, на річці Дунай виловлено 561,4 тонни риби, що, порівнюючи з 2018 роком, більше у два рази (254,4 тонни). Основу промислу на цьому водному об'єкті склав традиційний вид прохідної риби – оселедець: його виловлено 393,4 тонни (проти 126,6 тонни), що складає 70 % від загального вилову в р. Дунай.

Аналіз даних митної статистики впродовж 2014–2018 рр. дав змогу виявити тенденцію скорочення імпорту риби й рибних продуктів і нарощування їх експорту. Так, у 2018 р. імпорт риби та рибних продуктів становив 541,9 млн дол. США, а у 2014 р. він був на рівні 595,5 млн дол. США. Водночас їх експорт у вартісному вимірі зріс майже в 2,5 рази і сягав 25 млн дол. США. У структурі імпорту риби і рибних продуктів минулого року найбільша питома вага припадала на товарну позицію «Риба морожена» – 64,1 %, а також «Риба свіжа або охолоджена» – 19,8 % (табл. 1.1) [84].

*Таблиця 1.1*

**Структура вартості всього експорту й імпорту риби і рибних продуктів на ринок світу та України за 2020 р.**

Товарна позиція	Імпорт, тис. дол. США	У %	Експорт, тис. дол. США	У %
Жива риба	265	0,05	468	1,9
Риба свіжа або охолоджена	107350	19,8	282	1,1
Риба морожена	347530	64,1	1523	6,1
Філе рибне та інше м'ясо риб	43198	8,0	17333	69,4
Риба сушена, солена, копчена	7039	1,3	3678	14,7
Ракоподібні	25430	4,7	103	0,4
Молюски	11034	2,0	1593	6,4
Водні безхребетні	39	0,0...	2	0,0
Разом	541 885	100,0	24,982	100,0

Водночас основний обсяг експорту риби і рибних продуктів безпосередньо здійснювався за товарною позицією «Філе рибне та інше м'ясо риб» і сягав близько 69,4 % у загальній його структурі. За даними Державної служби статистики України, протягом січня-липня 2020 року нашою державою поставлено на зовнішні ринки риби та ракоподібних на понад 18,7 млн дол. США. Це на 23,3 % більше, ніж за аналогічний період минулого року.

Так, найбільша частина експорту української риби та ракоподібних у грошовому вимірі припадає на Німеччину (4 705 тис. дол. США). До Данії поставлено продукції на 2 852 тис. дол. США, на Молдову – 2 428 тис. дол. США, на Литву – 1 156 тис. дол. США, Ізраїль – 1 040 тис. дол. США.

Нашою державою поставлено на зовнішні ринки 1 415 тонн свіжого, охолодженого або мороженого рибного філе й іншого м'яса риб на понад 9,1 млн дол. США. Такий результат у грошовому вимірі на 1,4 млн дол. США (19 %) більше, ніж за аналогічний період 2019 року.

У 2020 році імпорт риби, рибної продукції та інших водних біоресурсів в Україну склав 399,1 тис. тонн, що на 5,2 % більше, ніж у 2019 році. Сума імпортованої продукції збільшилася майже на 117 млн дол. США та становить 753,2 млн дол. США, що на 18,5 % більше, ніж у 2018 році.

Головними імпортерами водних біоресурсів в Україну є Ісландія, Норвегія та Естонія (45,2 %). Крім зазначених країн, поставки у великих обсягах імпортової рибопродукції здійснюються зі США, Латвії, Канади, Іспанії, Китаю та Великобританії.

Близько 80–90 % обсягу імпорту припадає на види риб, до яких Україна не має доступу, і що видобуваються виключно у морських економічних зонах інших держав. В основному до України імпортується риба морожена або її філе, що становить 80 % від імпорту. Зазначена продукція здебільшого проходить процес переробки на рибних підприємствах України.



За статистичними даними, загальний обсяг виробництва товарно-харчової рибної продукції в Україні у 2020 році склав 67,8 тис. тонн, що відповідає показнику 2018 року. Вагома частка у структурі випуску товарно-харчової рибної продукції припадає на виробництво консервів рибних – 49 % (33,3 тис. тонн).

Виробництво товарно-харчової рибної продукції здійснюється переважно з імпортованої мороженої риби (або її філе): оселедця, скумбрії, сардини, кільки або шпрот. Виробництво товарно-харчової рибної продукції, виготовленої з української риби, представлене такими товарами: рибою сушеною, в'яленою чи копченою (морська: бичок, тюлька, хамса та шпрот; прісноводна: лящ, плітка, плоскирка та ін.). Слід зазначити, що вітчизняна риба на споживчому ринку України здебільшого користується попитом у свіжому або свіжомороженому вигляді (без переробки).

За даними Державної служби статистики України, вартість експорту риби, рибної продукції та інших водних біоресурсів у 2019 році збільшилася на 9,2 млн дол. США, що на 24,9 % перевищує показник 2018 року. Усього протягом 2019 року експортовано 11,8 тис. тонн риби та продукції з водних біоресурсів на загальну суму 46,4 млн дол. США.

Як бачимо з табл. 1.1, імпорт ракоподібних в Україну перевищує експорт цієї продукції на 11,75 % (див. табл. 1.1).

Останні 20–30 років світова аквакультура активно розвивається, що сприяє зростанню загального виробництва гідробіонтів, зокрема і ракоподібних [1, 41, 67]. З екологічного погляду важливою складовою аквакультури є відтворення водних біоресурсів, поповнення і відновлення кількості їх природної популяції та зняття частини промислового пресу через розширення обсягів товарного вирощування гідробіонтів в умовах аквакультури. Найбільше промислове значення мають десятиноги ракоподібні *Decapoda*. Їх масова частка у загальному обсягу виробництва світової аквакультури складає 23 %. Аквакультура ракоподібних опереджає світовий вилов на 400 тис. тонн і складає 6,9 млн тонн проти 6,5 млн тонн. Таким чином, загальний обсяг

виробництва ракоподібних у світі складає 13,4 млн тонн. Об'єктами аквакультури ракоподібних у статистиці ФАО є 45 видів ракоподібних: 26 видів креветок, 9 – крабів, 7 – річних раків і 3 лангустів. Загальний обсяг аквакультури раків складає 10 %, крабів – 15 % та основний припадає на креветок – 75 % [41, 84]. Слід зауважити, що технологія вирощування ракоподібних перебуває на стадії розроблення і удосконалюється, а спектр їх видів постійно розширюється. Лідером аквакультури ракоподібних є Китай, частка якого в обсягу вирощування ракоподібних (білонової креветки, китайського мохнаторукого краба та червоного болотного рака) становить 58 % (табл. 1.2) [1].

Таблиця 1.2

### Обсяги вирощування основних видів ракоподібних у світі

Назва виду	Обсяги вирощування, тис. тонн	Частка в загальному обсягу, %
Білонога креветка	3 669	53,0
Китайський мохнорукий краб	797	11,5
Червоний болотний рак	723	10,4
Тигрова креветка	635	9,2
Японська креветка	258	3,7
Гігантська прісноводна креветка	217	3,1
Грязевий краб	184	2,7
Інші	417	6,4
Усього	6900	100

Характеристику динаміки росту обсягу вирощування ракоподібних наведено на рис. 1.3 [1].

Проблемою вирощування річкових раків в умовах ставових господарств України займались Безусий О.Л., М.О.Борбат [9]. Авторами розроблені деякі аспекти технології напівінтенсивних способів вирощування раків, у тому числі в установці з замкненим водо обігом.

Таким чином, стан і перспективи розвитку рибного господарства України свідчать про стабільний та перспективний вилов гідробіонтів як із зовнішніх, так і з внутрішніх водойм України [1, 9, 41, 65, 67, 88]. Аквакультура

прісноводних і морських видів у господарствах України також має значний внесок у загальний обсяг рибної сировини.

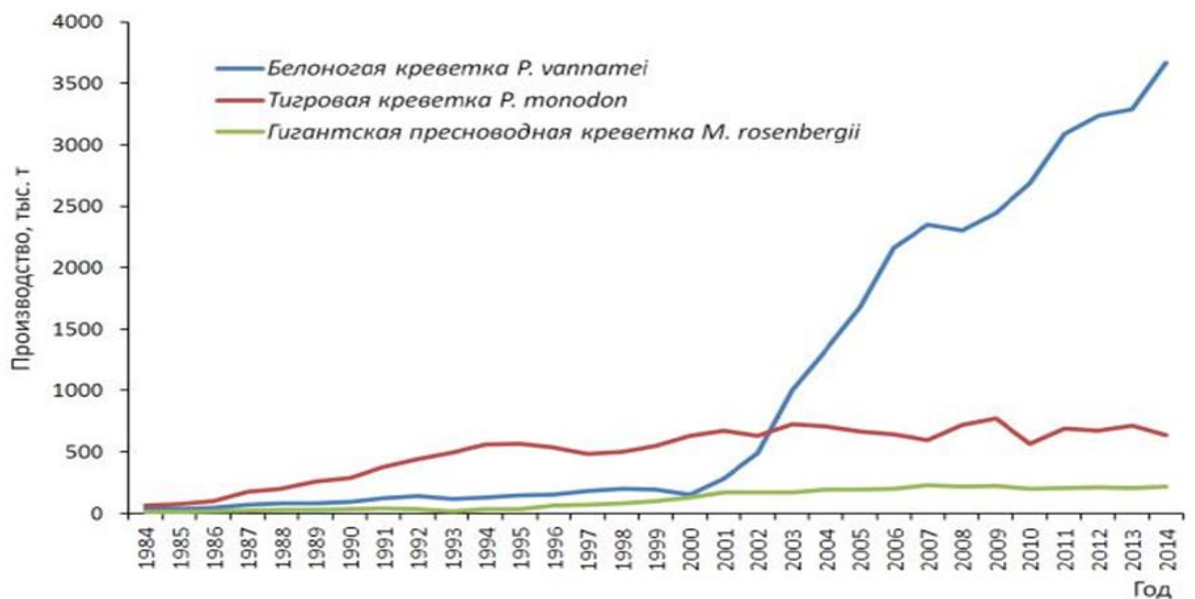


Рис.1.3. Динаміка обсягу вирощування основних видів креветок

Слід зазначити, що ракоподібні тварини прісноводних і морських водойм займають не дуже велику частку в загальному обсягу рибної сировини. Однак перелік продукції, яку можливо отримати внаслідок переробки ракоподібних, значно перевищує таку з риби, інших безхребетних і водоростей. Тому доцільно розглянути сучасні технології переробки ракоподібних та асортимент харчової, лікувально-профілактичної і лікувальної продукції з ракоподібних, які пов'язані найперше з особливостями їхнього масового й хімічного складу.

## 1.2. Особливості масового та хімічного складу ракоподібних

Ракоподібні (*Crustacea*) – підтип членистоногих тварин (*Arthropoda*), які мають зчленований, схожий на шкарлупу скелет, який слугує їм як каркасом для м'язів та інших внутрішніх органів, так і захистом від ушкоджень і ворогів. Ці тварини живуть переважно у морських і прісноводних водоймах [59].

Основу промислових видів ракоподібних складають вищі ракоподібні (*Malacostraca*): креветки, краби, омари й лангусти (70 %, 20 і 10 % відповідно) [40, 65].

Тіло і кінцівки ракоподібних розділені на членики, вкриті хітином. Хітиновий панцир зазвичай звапнілий, утворює головогрудний щит, або карапакс. Панцир ракоподібних виступає зовнішнім скелетом і виконує захисні функції. Усі ракоподібні періодично линяють, скидаючи свій хітиновий покрив. Відразу після линьки панцир м'який, еластичний, що складається тільки з хітино-білкового комплексу, але з плином часу відбувається його зміцнення завдяки мінералізації структури хітино-білкового комплексу в основному карбонатом кальцію. У передній частині тіла, на рухомих стебельцях, розташовані складні очі. На головогрудях є дві пари вусиків, кінцівки, що утворюють ротовий апарат, і п'ять пар ходильних ніг. На першій парі ходильних ніг добре розвинені клешні, якими вони захищаються від ворогів, захоплюють і шматують їжу. Ходильні ноги слугують для повзання по дну, шість пар кінцівок розташовані на черевці; ніжки останньої пари розширені й разом з анальною пластиною, якою закінчується черевце, утворюють віялоподібний хвостовий плавець.

#### *Розмірно-масовий та хімічний склад ракоподібних*

Масовий, хімічний склад і показники біологічної цінності ракоподібних є однією з важливих характеристик сировини для оцінки її раціонального користування. Відомо, що такі ракоподібні, як північна рожева креветка, тигрова гігантська креветка, антарктичний криль, камчатський краб, є найбільш масовими промисловими об'єктами. У табл. 1.3 представлено порівняльну характеристику масового складу цих промислових ракоподібних.

Особливість масового складу промислових ракоподібних визначається значною кількістю головогрудей (34,4–50,6 %), виходом м'яса (39,9–51,3 %) і панцира (14,30–50,28 %). Отже, ракоподібні тварини мають у середньому до 50 % неістинних частин у вигляді головогрудей і панцира.

Хімічний склад ракоподібних наведено у табл. 1.4.

М'ясо ракоподібних тварин характеризується високим вмістом білка: від 10,40 до 18,90 %, що характеризує його як високобілкову сировину. Ліпіди зосереджені в головогрудях цих тварин, масова частка яких складає від 4,30 до

10,20 % [2, 5, 48, 82]. За цим показником сировина належить до середньо- та високожирної [51].

Таблиця 1.3

### Порівняльна характеристика масового складу промислових ракоподібних

Довжина, см	Маса, г	Вихід, % від загальної маси		
		Головогруди	М'ясо	Панцир
Північна рожева креветка <i>Pandalus borealis</i> [47, 63]				
<u>5,8–8,0</u> 6,9	<u>2,9–12,0</u> 6,6	<u>32,0–45,6</u> 40,6	<u>32,1–47,4</u> 39,9	<u>9,7–19,6</u> 15,1
Тигрова гігантська креветка <i>Penaeus monodon</i> [89]				
35,00	650,0	<u>32,9–35,9</u> 34,4	<u>47,8–54,8</u> 51,3	<u>11,7–16,9</u> 14,3
Камчатський краб, акліматизований у Баренцевому морі <i>Paralithodes kamtschatikus</i> [48]				
1000–1500	900–2200	45,51–50,60	49,3–54,5	48,0–50,28
Антарктичний криль <i>Euphausia superba</i> [2]				
0,21–0,60	0,18–2,00	41,80–50,00	25,20–35,90	41,10–43,30

Таблиця 1.4

### Хімічний склад частин тіла ракоподібних, % від загального хімічного складу

Об'єкт	Показник	Ціле	Голово-груди	М'ясо	Панцир голово-грудей	Панцир шийки
Криль до нересту [2]	Волога	76,6±0,5	76,0±0,4	77,8±0,6	74,9±0,2	75,2±0,4
	Ліпіди	6,7±0,7	8,3±0,9	4,1±0,5	8,0±0,8	6,2±0,4
	Білок	16,4±0,5	12,1±0,6	16,3±0,6	14,2±0,1	15,1±0,2
Криль після нересту [2]	Волога	80,5±0,8	80,0±0,3	83,0±0,2	73,5±0,2	74,0±0,3
	Ліпіди	4,4±0,5	4,3±0,4	2,2±0,6	4,0±0,9	3,1±0,2
	Білок	14,1±0,4	11,8±0,5	18,9±0,4	11,8±0,5	14,2±0,1
Краб камчатський [48]	Волога	81,20	80,09	81,02	70,00	71,02
	Ліпіди	-	10,02	0,5	02	0,2
	Білок	-	16,40	10,40	12,00	11,98

#### Амінокислотний склад білків ракоподібних

Встановлено, що харчова цінність сировини визначається багатьма показниками, серед яких амінокислотний склад білків займає особливе місце.

Білки є одним з головних компонентів їжі, які визначають її харчову та біологічну цінність. Білки забезпечують пластичний та енергетичний обмін речовин в організмі людини, беруть участь в процесах кровотворення, підвищують імунітет, виконують захисну функцію, знижують накопичення радіонуклідів, сприяють засвоєнню вітамінів та інш. Білки являються основним структурним елементом тканин, складовими ферментної та гормональної системи [43, 44, 64, 135, 206].

Біологічна цінність білка оцінюється вмістом незамінних амінокислот і відповідністю їх вмісту ідеальному білку. У табл. 1.5 представлено порівняльну характеристику АКС білків деяких промислових ракоподібних.

Таблиця 1.5

**Порівняльна характеристика вмісту незамінних амінокислот у білках деяких ракоподібних**

Назва незамінних амінокислот	Вміст амінокислот, г/100 г білка			
	Ідеальний білок ФАО/ВООЗ [135]	Камчатський краб [48]	Антарктичний криль [2]	Північна рожева креветка [63]
Незамінні АКС, зокрема:	36,0	43,6	44,4	48,5
- валін	5,0	5,4	5,3	5,6
- ізолейцин	4,0	4,1	5,2	5,9
- лейцин	7,0	10,0	7,5	8,5
- лізин	5,5	6,9	9,0	9,2
- метіонін + цистин	3,5	5,1	3,6	7,6
- треонін	4,0	4,4	4,5	4,3
- триптофан	1,0	1,5	1,0	1,0
- фенілаланін + тирозін	6,0	6,2	8,3	6,4

Білки м'яса ракоподібних містять усі незамінні АКС, сумарна частка яких перевищує їх кількість у рекомендованому ідеальному білку ФАО/ВООЗ [135]. Слід відмітити відсутність у білку м'яса ракоподібних лімітуючих АКС, що свідчить про його біологічну цінність.

*Фракційний та жирнокислотний склад ліпідів ракоподібних*

Ліпіди також є дуже важливими складовими харчування людини, тому що виконують енергетичну, пластичну функцію в організмі людини, приймають участь в регуляції обміну речовин, входять до складу вітамінів, гормонів [43, 44, 64, 87, 138].

Протягом кількох десятиліть існував значний інтерес до довголанцюгових  $\omega$ -3 жирних кислот морського походження (ПНЖК  $\omega$ -3) через їх виняткову користь для здоров'я [87, 123 - 125, 127, 132, 133, 138, 139, 151, 155, 163, 168, 176, 180 – 182, 194, 198, 200, 202, 205, 207, 211, 215, 217, 219, 221, 242, 243, 252, 254, 256, 258, 274, 276]. Ці кислоти присутні у формі тригліцеридів, або у формі фосфоліпідів. З точки зору здоров'я мозку, ПНЖК  $\omega$ -3 є більш біодоступним і потужнішими порівняно з  $\omega$ -3 у формі тригліцеридів, оскільки лише фосфоліпіди  $\omega$ -3 здатні долати гематоенцефалічний бар'єр і брати участь у біохімічних реакціях мозку [87, 93]. Визначено, що основним джерелом особливо цінних ПНЖК родини  $\omega$ -3: ейкозапентаєнової (ЕПК) та докозагексаєнової (ДГК) являються гідробіонти морського походження [48, 49, 82, 123, 161, 176, 178, 180, 182, 190, 212, 219, 221]. Тому, значний інтерес має аналіз складу ліпідів ракоподібних. Відповідність фракційного та жирнокислотного складу ліпідів ракоподібних до вимог ідеального ліпиду та рекомендаціям FAO/WHO наведено в табл.1.6.

Характеристику ліпідної складової промислових ракоподібних наведено у табл. 1.6.

Фракційний та жирнокислотний склад ліпідів ракоподібних відрізняються в залежності від виду тварини, стадії життєвого циклу, а саме статі, стадій статевого дозрівання, нересту, сезону вилову [2, 48, 82].

Визначено висока кількість фосфоліпідів, які відносяться до біологічно активних сполук та заслуговують інтерес щодо спеціальних технологій їх відділення [92, 94, 142, 172, 228, 236, 244, 245, 265]. За показниками фракційного складу, а саме за вмістом фосфоліпідів, найбільшу біологічну цінність мають ліпіди антарктичного крилю: 39,29 – 58,00 проти 28,03 % від загальної суми фракцій у лобстера.

## Фракційний і жирно-кислотний склад ліпідів ракоподібних

Фракції ліпідів, зокрема:	Масова частка жирних кислот, % від загальних ліпідів		Вміст в ідеальному ліпіді, г/100 г [87]	Реко- менда- ції ФАО/ ВОЗ [138]
	Норвезький лобстер [98]	Антарктичний криль [2, 82]		
Тріацилгліцериди	33,93±2,52	21,50–40,40		
Моноацилгліцериди	-	0,40–2,09		
Фосфоліпіди	28,03±0,76	39,29–58,00		
Стероли	3,85±0,01	1,40–21,21		
Вільні жирні кислоти	14,99±0,43	3,60–16,10		
Жирні кислоти:				
НЖК, зокрема:	22,0–24,4	20,5–37	20,00	30,00
16 : 0	12,1–13,6	17,0–24,0		
18 : 0	3,8–4,1	-		
МНЖК, зокрема:	41,8–46,5	7,2–17,1		60,00
16 : 1 ω-7	5,6–7,3	2,5–9,0		
18 : 1 ω-7	7,8–8,3	4,7–8,1		
18 : 1 ω-9	13,0–14,8	-	35,00	
20 : 1 ω-7	4,2–5,7	-		
20 : 1 ω-9	2,6–3,8	-		
ПНЖК, зокрема:	21,7–27,6	22,5–57,2	6,00	10,00
18 : 3 ω-3	0,2–0,3	0,1–4,7		
18 : 4 ω-3	0,3–0,8	1,0–8,1		
20 : 5 ω-3	10,5–15,5	14,3–28,0		
22 : 5 ω-3	1,7–2,1	0,0–0,7		
22 : 6 ω-3	8,4–9,6	7,1–15,7		

Слід відмітити, що сумарна кількість окремих класів ЖКС ліпідів ракоподібних не відповідає вимогам щодо ідеального ліпідів та рекомендаціям ФАО/ВОЗ. Так, сума біологічно цінних ПНЖК ω3 у 2-3 рази більш, ніж рекомендоване значення: 21,7 – 27,6 та 22,5 -57,2 % проти рекомендованих 6,00 і 10,00 %. Особливу цінність мають ЄПК (20 : 5 ω 3) та ДГК (22 : 6 ω 3) жирні кислоти, метаболізм яких пов'язаний з формуванням протизапальних ліпідних медіаторів [93, 94, 113, 114, 119, 124, 127, 133, 138, 151, 155, 174, 176, 180–182, 185, 188, 202, 205, 211, 215, 217, 219, 221, 243, 252–254, 256, 258, 274]. Ці дослідження дають можливість припускати, що механізм протизапальної дії



ПНЖК  $\omega 3$  пов'язаний з пригніченням експресії запальних цитокінів і представляє перспективний напрямок у розробці нових стратегій лікування хворих. Завдяки біологічній цінності ліпідів ракоподібних розроблено багато технологій їх відділення різними методами [92, 120, 122, 137, 145, 158, 161, 175, 186, 187, 228, 236, 244, 245, 247, 248, 260, 261, 265, 266 – 268] та експериментально підтверджено ефективність їх використання для лікування багатьох захворювань. Так показано антибактеріальний вплив  $\omega 3$  проти *Propionibacterium acnes* та *Staphylococcus aureus* [127] та антимікробна активність [195], ефективність застосування для профілактики та лікування цукрового діабету [181, 231, 246, 252], артриту [207], панкреатиту [168], Альцгеймера [198], злоякісних новоутворень [133, 230, 243], відновлення емоційного стану людини та зниження ваги [178], на модельних системах тварин визначено доцільність використання ПНЖК  $\omega 3$  для загоєння первинних анастомозів товстої кишки після колектомії [139], продемонстровано оздоровчий ефект різних пропорцій добавок ЕПК та ДГК з морських гідробіонтів для зниження стресу та запальних процесів [122, 123, 153], профілактиці та лікування серцево-судинних захворювань [180, 185], при лікуванні остеоартриту колінного суглоба [207], метаболічного синдрому [125]. Таким чином, ПНЖК  $\omega 3$  з гідробіонтів показали доцільність їх застосування для забезпечення здорового життя, профілактики та лікування різних захворювань. Однак, пошук нових джерел ПНЖК  $\omega 3$  та фосфоліпідів залишається актуальним завданням.

Цінність ліпідної складової з ракоподібних визначається не тільки вмістом жирних кислот родини  $\omega 3$ , але і супутніх ліпідам таких сполук, як каротиноїди, флавоноїди та жиророзчинні вітаміни Е, А [2, 12, 50, 54, 82, 83, 114, 161, 222].

Каротиноїди - це жиророзчинні високоненасичені червоні, помаранчеві або жовті пігменти, які в природі присутні в рослинах, грибах, бактеріях і водоростях, голкошкірих, молюсків [12, 101, 171, 227], де інтенсивність кольору зазвичай пов'язана з якістю та кількістю каротиноїдів [2, 13, 189, 238].

Каротиноїди природним чином містяться в ракоподібних [2, 54, 92, 99, 161, 183, 222, 231, 233, 238]. Крім того, гарним джерелом цих сполук є певні фотосинтезуючі бактерії та водорості [178]. Каротиноїди належать до ізопреноїдів, і їх основна структура складається з восьми ізопренових одиниць, що мають C 40 каркас. В основному можна розрізнити два типи каротиноїдів: каротини - чисті вуглеводні, а ксантофіли – похідні, які містять одну або більше кисневих функцій. Каротиноїди взаємодіють з іншими біомолекулами, такими як білки та ліпіди, для посилення їх антиоксидантної активності. Каротиноїди належать до великої кількості природних сполук, які проявляють широкий спектр біологічної активності та у наступний час викликають значний інтерес для харчової, фармацевтичної та кормової промисловостей [99, 112 – 114, 136, 146, 152, 154, 160, 165, 171, 213, 222, 233, 238 251]. Каротиноїди є найбільш поширеними в природі сполуками, що характеризуються структурною різноманітністю та великим спектром біологічної дії: антиоксидантною, антиканцерогенною, імуномодельюючою, нейропротекторною, провітамінною активностями [12, 209, 213, 222, 226, 227, 231]. Ці сполуки синтезуються бактеріями, водоростями, рослинами, грибами. Ринок цих сполук розвивається через зростаюче занепокоєння щодо синтетичних каротиноїдів над натуральними, посилення уваги до споживання натуральних продуктів, та підвищений попит на косметику та нутрицевтики.

Особлива цінність каротиноїдів ракоподібних визначається присутністю у їх складі астаксантину [12]. За даними багатьох досліджень астаксантин в 10 разів потужніший як антиоксидант, ніж інші каротиноїди, таких як зеаксантин, лютеїн, кантаксантин та  $\beta$ -каротин, і в 100 разів потужніший, ніж  $\alpha$ -токоферол. Характерний темно-червоний чи червоний колір олії криля обумовлений наявністю астаксантину. Дослідження показали, що кількість астаксантину в олії криля коливається від 40 до 5000 мг / кг, залежно від матеріалу криля, методу екстракції та методу аналізу [2, 70, 83, 126, 231, 235, 266 – 268].

У табл. 1.7 наведено порівняльна характеристика вмісту каротиноїдів у деяких ракоподібних.

**Порівняльна характеристика мінорних компонентів  
жиророзчинної фракції у деяких промислових ракоподібних**

Назва сполуки	Лобстер [98]	Криль [2]	Північна рожева креветка [63]	Тигрова креветка [89]
Каротиноїди, % від фракції загальних ліпідів	1,48±0,06	0,39±0,13	2,7–5,8	0,95
Вітамін Е, α-токоферол, мг/100 г жиру	14,0–63,0	11,0–21,53	-	-
Вітамін А, мг/100 г жиру	0,11–0,34	28,55–50,00	-	-

Визначено ефективність використання каротиноїдів у якості нейропротекторних засобів у лікування хвороби Альцгеймера [209], захворювань, пов'язаних із запальними процесами, порушенням антиоксидантної системи організму [213].

Не зважаючи на те, що каротиноїди визначені у багатьох тварин, особливу увагу потребують ці сполуки у ракоподібних завдяки високому вмісту астаксантину і пошук нових джерел залишається актуальним завданням.

*Колагеназа* - це протеаза, що розщеплює зв'язок між нейтральною амінокислотою (X) та гліцином у послідовності Pro-X-Gly-Pro, яка з високою частотою зустрічається у колагені [68, 71, 72, 173, 223, 224, 229, 232, 269]. Колагеназа унікальна серед протеаз своєю здатністю руйнувати триспиральні нативні колагенові фібрили, які зазвичай зустрічаються в сполучних тканинах, таких як шкіра, сухожилля, кровоносні судини та кістки. Дезагрегація колагенази підходить для культури людських пухлин, мишачої нирки, людського дорослого та фетального мозку, а також багатьох інших тканин, включаючи епітелій.

Колагенолітичні ферменти ракоподібних є травними ферментами цих тварин [260], та їх виділяють в особливу підгрупу хімотрепсіноподібних серінових протеаз за класифікацією NC-IUBMB-kФ 3.4.21.32; за новою

класифікацією MEROPS клан SA, сімейство SI, ID: SO1.122 [60, 68, 71, 72]. При фракціонуванні гомогенату гепатопанкреаса краба *Paralithodes camtschatica* на ДСАЄ-сефарозе була виявлена протеаза, яка гідролізувала нерозчинний колаген, що дозволило назвати цей фермент колагенолітичною протеазою [77, 223, 224, 229]. Ці ферменти були визначені у інших ракоподібних – рожевої креветки Аляски *Pandalus eous* [102], з крабу *Uca pugilator* [149, 262], з пілорічної спілої кишки тунців видів риб [115], з грибів *Rhizoctonia solani* [204], бактерій *Clostridium histolyticum* [111, 128, 177], *Bacillus subtilis* [130, 249, 250] та *Bacillus pumilus* [264], з культури *Vibrio alginolyticus* [105], атлантичної трески *Gadus morhua* [162], антарктичного крилю *Euphausia superba* [2], скумбрії *Scomber japonicus* [203], з жаб *Xenopus laevis* [241], з камчатського крабу *Paralithodes camtschatica* [216, 223, 224]. На основі цих ферментів створено велика кількість лікувальних форм у вигляді порошків, мазей, перев'язувальних матеріалів для лікування гнійних ран, язв, рубців [66, 78, 117, 170, 229]. Визначено, що сумарні препарати колагенолітичних ферментів мають тромболітичну дію [71], сприяють гальмуванню злоякісних новоутворень [179].

Використання меченої коллагенази при нанесення на рану розчину коллагенази з концентрацією 3 мг/мл фермент попадає у кровотік і його концентрація досягає максимуму через 6 год після введення. Використання коллагенази у більш низької концентрації ферменту у вигляді мазі при лікуванні гнійних ран показало виражений позитивний ефект [78]. Також визначено доцільність обробки м'яса колагеназами для пом'якшення консистенції [272]. Показано доцільність використання ферменту коллагенази з ракоподібних у технології виготовлення кормів для риб [60, 80, 106]. У всіх випадках застосування колагенолітичних ферментів на медичні, фармацевтичні цілі, харчового та кормового значення визначається їхньою активністю. Так, для медичних препаратів більшою мірою застосовується високоочищена колагеназа з активністю 2000 [60, 68], на харчові – з активністю 800 – 400 [60], на кормові – 200 – 80 од/мг білку відповідно [60]. Не дивлячись на те, що в даний час розроблено багато технологій виділення та очищення коллагенази,

залишається актуальним пошук додаткових джерел сировини для їх отримання. Тому, визначення присутності цих ферментів у гепатопанкреасе ЧТК є актуальним завданням.

### **1.3. Характеристика сучасного стану та перспектив розвитку технологій ракоподібних**

Сьогодні значний інтерес до морських гідробіонтів як джерела біологічно активних сполук, які можливо використовувати не тільки у харчовій промисловості, але і для виготовлення субстанції лікарських препаратів, дієтичних харчових, коромових добавок функціональної дії [8, 74–76, 80, 81, 116, 123, 144, 148, 154, 157, 161, 163, 167, 172, 174, 176, 180, 183–188, 193, 196, 197, 201, 203, 204, 208, 210, 216, 218, 225, 201, 225–229, 232, 233, 238, 243, 246, 247, 250, 254, 258, 261, 262, 267, 271, 272, 274–276].

В сучасних умовах одним з перспективних напрямків у рибної галузі є розробка та впровадження маловідходних і безвідходних технологій, які передбачають раціональне оброблення об'єктів водного промислу і використання не тільки їстівних, але і неїстівних частин їх тіла в якості вторинних сировинних ресурсів. Такий підхід особливо важливий при переробці промислових ракоподібних, в процесі оброблення яких кількість відходів у вигляді залишків панцира та гепатопанкреасу становить до 60% [2, 8, 56, 63, 82, 89].

Розподілення гідробіонтів у створенні лікарських препаратів та харчових добавок з біологічно активних сполук гідробіонтів наведено на рис.1.4 [123].

Згідно з даних рис.1.4 найбільш масова частка гідробіонтів для вилучення біологічно активних сполук належить до мікрowodоростей (23%), середню позицію займають бактерії (18%), морські організми та водорості (13%). Четверте місце займають безхребетні (10%), до яких відносяться ракоподібні тварини, у тому числі і ЧТК.

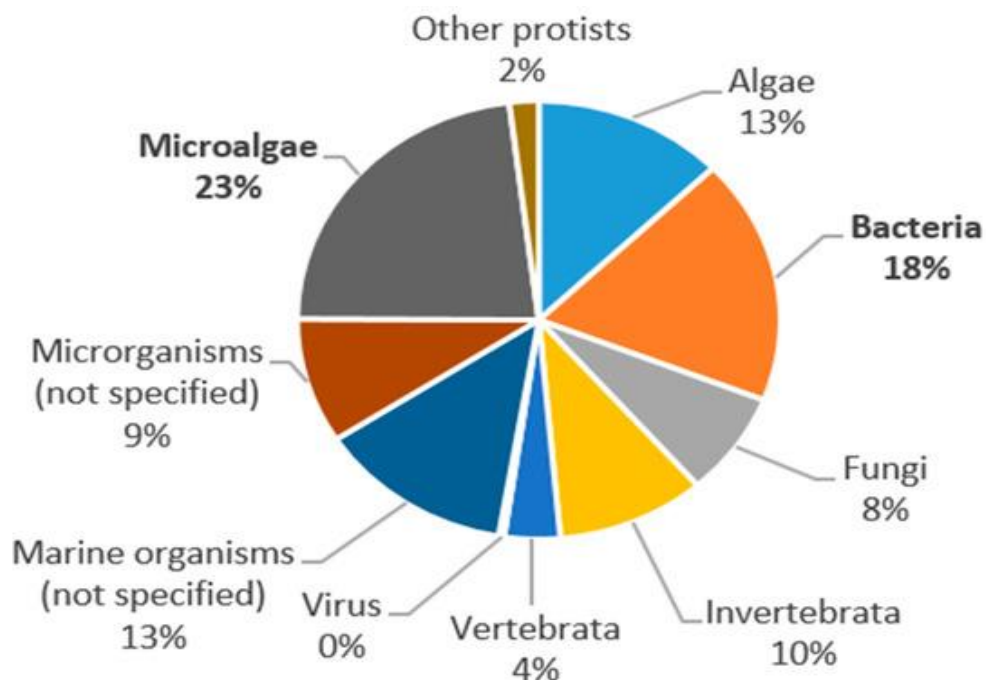


Рис. 1.4. Розподілення масових частин гідробіонтів у створенні лікарських препаратів і харчових добавок з біологічно активних сполук гідробіонтів

Хімічний склад різних частин тіла ракоподібних, зокрема і чорноморської трав'яної креветки, умовно можна розділити на такі групи [5, 8]:

- 1) сировина, що містить білок, до неї належить м'ясо креветок;
- 2) сировина, що містить панцир, який покриває головну й черевну частини тіла креветок;
- 3) сировина, що містить ліпіди, – гепатопанкреас;
- 4) сировина, що містить ферменти, – гепатопанкреас.

Сировина, що містить білок (шийка креветки за аналогією з м'ясом таких ракоподібних, як антарктичний криль, північна рожева креветка), може бути використана для виготовлення паштетів, паст, білкових гідролізатів для харчових, кормових продуктів, поживних основ для діагностичних середовищ при проведенні мікробіологічних досліджень, натуральних консервів і консервів з різними овочами [2, 3, 6-8, 74-76, 82, 89].

Більше 50 років проводяться дослідження з безвідходної переробки ракоподібних океанічного промислу (криля, креветки, крабів) з використанням панцирвомісних відходів (ПВО) для отримання біополімерів (хітину і його

похідних), унікальність яких полягає в їх високій сорбційній здатності, біосумісності, біодеградації тощо, у зв'язку з чим хітин і його похідні знайшли широке застосування в національному господарстві: харчовій промисловості, медицині, сільському господарстві, біотехнології, екології та ін. [148, 152, 157, 161, 193, 196, 201].

Хітин і хітозан є лінійними полісахаридами, що складаються з різної кількості 2-аміно-2-дезоксид-β-D-глюкози (глюкозамін) і його N-ацетильованого похідного в піранозній формі та пов'язані 1–4-глікозидними зв'язками. У виділеному з природних джерел хітині, як правило, міститься 5–10 % залишків 2-аміно-2-дезоксид-β-D-глюкози [193, 225].

Хітин у живих організмах виконує переважно структурну функцію, формуючи зовнішні екзоскелети членистоногих, внутрішні опорні пластини деяких головоногих, сітчасті структури в трубках погонофор, стулки діатомових водоростей і клітинні стінки грибів, забезпечуючи цілісність клітин, а також відіграє важливу трофічну роль у мікробних співтовариствах, представляючи собою джерело вуглецю й азоту.

Традиційні способи отримання ХВМ, засновані на багаторазовому депротейнуванні, демінералізації і знебарвленні сировини, що містить хітин, за допомогою лугів, кислот, окислювачів або ферментних препаратів, досить тривалі, дорогі й екологічно небезпечні [193]. Використання хімічно агресивних середовищ, які викликають деструкцію й окислення нутрієнтів, часто призводить до погіршення якості одержуваного хітину та супутніх компонентів (білків, ліпідів, каротиноїдів), що не дозволяє комплексно переробляти ПВС: його цінна білково-мінеральна та ліпідна складова у зв'язку з використанням агресивних середовищ втрачає свою біологічну цінність.

Ліпідмістка сировина ракоподібних, яка зосереджена у гепатопанкреасі, є унікальним природним джерелом біологічно ефективних ліпідів з високим вмістом фосфоліпідів, поліненасичених жирних кислот, каротиноїдів, жиророзчинних вітамінів та флавоноїдів [2, 5 – 8, 49 – 50, 52 – 54, 104, 122, 139, 142, 161, 267]. Ліпіди, вилучені з ракоподібних, у тому числі з крилю та

креветок, привертають все більшу увагу завдяки своїй потенційній цінності. Жирні кислоти ліпідів ракоподібних представлені головним чином поліненасиченими кислотами ейкозапентаєнової (ЕПК) та ейкозагексаєновою (ДГК) кислотами. Також визначено присутність астаксантину, токоферолів, вітаміну А, Е, які корисні для здоров'я людини. Зокрема, більша частина ЕПК та ДГК в ліпідах ракоподібних представлена у складі фосфоліпідів, що призвело до значної кількості досліджень їх переваг у порівнянні з риб'ячим жиром, який має меншу кількість фосфоліпідів.

На рис. 1.5 наведено характеристику вкладу масових частин досліджень у процесі вилучення біологічно активних сполук і формування біологічно активних сполук з гідробіонтів [123].

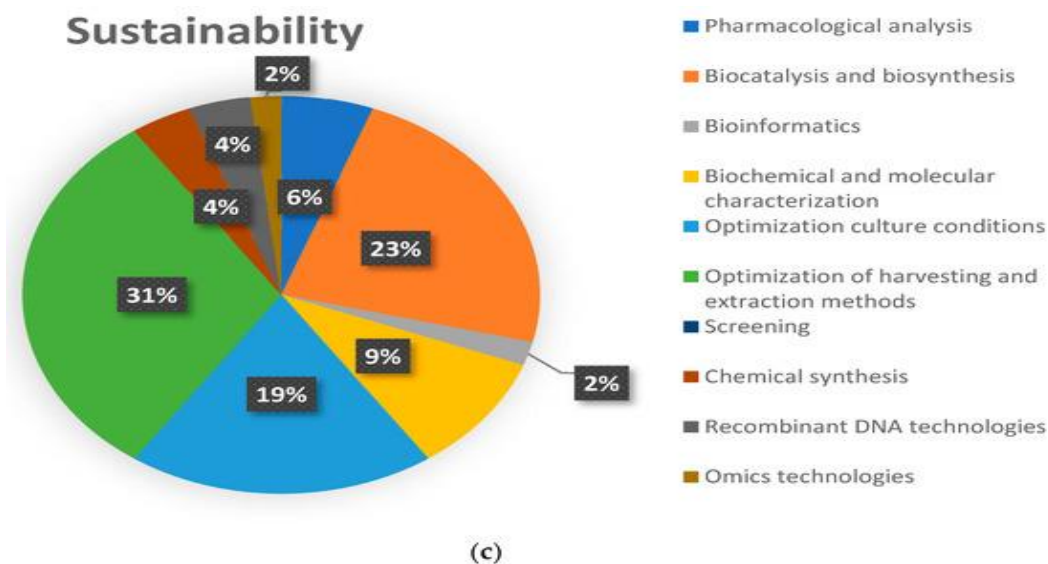


Рис. 1.5. Характеристика масових частин досліджень у процесі вилучення біологічно активних сполук і формування біологічно активних сполук з гідробіонтів

Аналіз цих даних свідчить про те, що найбільша масова частка досліджень (31%), як ефективнейших, приходить до оптимізації екстракційних методів.

До теперішнього часу є багато технологій вилучення ліпідів з ракоподібних. Найбільш поширеним методом являється екстракція ліпідів органічними розчинниками [70, 81, 83, 110, 118, 245, 248, 260, 265 – 268, 270]. Тобто використання методів екстрагування у процесах вилучення біологічно



активних сполук складає 31% від загальних втрат на створення нових лікарських препаратів та харчових добавок.

Визначено, що спирти (ізопропанол, етанол, гексан) здібні вилучати значну кількість фосфоліпідів, але з низькою кількістю міnorних інгредієнтів (флавоноїдів, каротиноїдів) [265]. Гексан володіє високою екстракційною здібністю, однак незначно вилучає фосфоліпідів та міnorні компоненти. Комбінування органічних розчинників супроводжується значним підвищенням виходу ліпідної фракції та супутніх інгредієнтів. Показано ефективність використання методу Фолча (метанолу та хлороформу) для максимального вилучення з ліпідної фракції ракоподібних, ПНЖК, каротиноїдів, флавоноїдів [143]. Однак, не доцільно використовувати у промислових виробництвах, тому що ці розчинники є токсичними. Використання ацетону сприяє найбільшому вилученню каротиноїдів [266, 267]. Попередня обробка сировини екструзією, мікрохвилями значно підвищує вихід ліпідної фракції [86, 137, 145, 260]. В останні роки значну увагу відділяють методам зверхкритична екстракція у атмосфері вуглекислого газу, та субкритична при використанні пропану та бутану, які проводять при низькому тиску і температурі [70, 83, 244, 245]. Ці технології мають переваги з точки зору відсутності розчинників, екологічності, використання м'яких умов екстрагування. Однак, це не ідеальна екстракція для вилучення фосфоліпідів і каротиноїдів, тому не вдалося промислове освоєння цієї технології.

Попередня обробка подрібненої сировини ферментами – також новий та ефективний спосіб вилучення ліпідів та підвищення масової частки їх виходу [126]. Ця технологія пов'язана з подрібненням сировини, змешуванням з вологою, добавки ферменту (амілази, глюконази, протеази, целюлози, пектинази), інактивацію ферменту, відділення твердої фракції та ліпідів центрифугуванням. Оброблення подрібненої сировини зверх високим тиском (від 10 до 300 МПа) сприяє більшому контакту сировини з ферментами та підвищує вихід ліпідної фракції та біологічно цінної білкової складової. Однак, використання ферментів суттєво підвищує вартість цільових продуктів.

Перші технології отримання комплексу ферментів з гепатопанкреаса камчатського крабу, які проявляли колагенолітичну дію, передбачали гомогенізацію сировини в охолодженому до  $-15 - 20^{\circ}\text{C}$  ацетоні при співвідношенні 1:8 – 12 з послідовним очищенням ацетоном і н-бутанолом [77]. Подальші патенти у цьому напрямку пов'язані з іонообмінною хроматографією на ДЄФЄ носії [79]. Колагеназу из гепатопанкреасу крабів відділяли шляхом гомогенізації, відділенням супернатанту, центрифугуванням і осадження препаратом сульфату амонію. Після цього проводили іонообмінну хроматографію на амінірованих сілікатних матеріалах при рН 5,2 - 6,4, колагеназу елюїровали буферним розчином, який містить 1 М NaCl и 15 - 25% ізопропанолу, рН 7,0 - 8,5. З елюату фермент відділяли при насиченні його до до 60% сульфатом амонію. Вихід колагенази складав 50%, очищення у 40 разів більш, що дозволило вилучити ферменти з колагенолітичною дією з більшою активністю у порівнянні з екстрагуванням ацетоном.

Останні роботи з отримання препарату колагенази включали гомогенізацію вихідного колагенсодержащего сировини у розчину хлориду натрію, відділення екстракту центрифугуванням, хроматографічну очистку на іонообмінному сорбенте і наступну елюцію активних ферментів, діаліз елюата і ліофільну сушку препарату. Винахід забезпечує високий вихід колагенази, підвищує питому активність в 5-10 разів, скорочує тривалість процесу отримання, однак вимагає використання складного прибору.

Існуючі технології переробки гепатопанкреаса передбачають отримання з нього тільки комплексу ферментних препаратів.

Здатність колагеназ руйнувати колаген використовується в медицині для лікування опіків, гнійно трофічних виразок, післяопераційних рубців, остеохондрозів та ін. В даний час відомо досить багато ферментних препаратів з колагенолітичною дією, однак далеко не всі застосовуються в медицині. Найбільш вивчені і застосовуються на практиці колагенази і комплексні препарати, отримані з ракоподібних. Так, препарат РНМ-101, що містить протеїнази криля був використаний для лікування виразок і ерозій, що

утворилися в результаті опіків лугом рогівки кроликів [66, 68, 78]. Через 28 діб лікування спостерігали відновлення епітелію (без препарату - в 33% випадків), ще через 7 діб лікування препаратом виразки рогівки зменшувалися в розмірі. Автори дійшли висновку про доцільність застосування препарату з криля при лікуванні дефектов склери ока. Цей препарат являється одним з небагатьох, які застосовуються за кордоном в лікувальних цілях. Важливою перевагою в порівнянні з колагеназа з бактерій родини *Clostridium* - збудника газової гангрени [111, 128], є відносна нешкідливість ля людини препаратів колагеназ з ракоподібних [223, 224]. Препарати, отримані різними способами з гепатопанкреаса, значно різняться за рівнем чистоти і активності, а також складу ферментів. Уперше роботи по вилученню гомогенних протеїназ з камчатського крабу та крабу стригуну були виконані та опубліковані у роботах [68, 71, 72, 223, 224, 237]. Пізніше Г.Н.Руденської були вилучені та охарактеризовані індивідуальні протеолітичні ферменти з гепатопанкреасу краба: колагенолітична серінова протеїназа, трипсин, металопротеїназа, карбоксипептидаза та амінопептидаза [68]. Основна різниця цих ферментів від аналогічних ферментів ссавців виявлялося змішанною субстратною специфічністю. На основі цих ферментів розроблено велика кількість лікувальних форм у вигляді порошків, ранозагоювальні засоби мазей, перев'язувальних матеріалів для лікування гнійних ран, язв, рубців.

Проведено дослідження використання ферменту колагенази з камчатського крабу, акліматизованого у Баренцевом морі у технології виготовлення пресервів з червоногих моллюсків (трубачів та рапани) [60]. Визначено, що добавка ферменту колагенази приводить до помягшення консистенції і сприяє дозріванню продукту.

Використання комплексу ферментів колагенолітичної дії з ракоподібних у технології виготовлення кормів для підрощування личинок лососевих, сигових риб також показало позитивний ефект, який за рахунок гідролітичного розкладу білків визначався підвищенням швидкості росту та розвитку і скорійшому переходу личинок на активне живлення. Оброблення корму

комплексним ферментним препаратом колагеназою чи змішування корму з гепатопанкреасом камчатського крабу сприяло гідролізу інгредієнтів корму та підвищенню його засвоювання [80].

Аналіз патентної та наукової інформації свідчить про те, що більша кількість способів переробки ПВС направлено на відділення одного активного компоненту. Так, при відділенні хітину та хітозану у різних модифікаціях використовуються кислоти та луги, які руйнують колагенолітичні ферменти та каротиноїдно-ліпідну складову цих відходів. Спосіб вилучення колагенази, розроблений І.Ю.Сахаровим з співавторами [77], заснований на екстракції охолодженим до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  ацетоном з послідовним очищенням колагенази чи використанні хроматографії [79], які також направлені на отримання колагенази. Таким чином, біологічно активні компоненти ПВВ ракоподібних використовуються не у повному обсягу. В Україні у Чорному морі є власні запаси ракоподібних – чорноморської травяної креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 є найбільш масовим промисловим видом серед десятиногих ракоподібних (отряд *Decapoda*), які мешкають у Чорному і Азовському морях [59].

Виллов даного виду креветок не лімітується. У відповідності до Наказу Міністерства аграрної політики та продовольства України від 04.01.2018 р. №2 по Азовському морю виллов цього виду може скласти близько 60 тонн, у Чорному морі із затоками, лиманами і протоками – 510 тонн [13, 65, 67]. Тобто в Україні є сировина база цього виду креветок. Однак, виловлюють цей вид дуже в обмеженій кількості тому що в наступний час відсутні технології комплексної його переробки. До сьогоднішнього часу з цієї креветки виготовляють тільки вареноморожену чи варену продукцію. У той же час, до 50% цих ракоподібних містить не харчові відходи. Тому удосконалення технології переробки сировини з масового промислового об'єкту Чорного морю – чорноморської травяної креветки з вилученням усіх БАД є актуальним завданням [56].

## Висновки до розділу 1

1. Сучасний стан ринку рибної продукції в Україні характеризується збільшенням обсягу вилову риби й інших гідробіонтів та підвищенням рівня споживання рибопродукції. Встановлено, що основна сировина постачається в Україну через імпорт. Нестача власного виробництва риби і рибних продуктів

2. Сучасні технології переробки ракоподібних пов'язані з комплексним використанням усіх частин тіла: панцира, м'яса, гепатопанкреаса, ліпідної компоненти та ферментів колагенолітичної дії. Проте недостатньо досліджено питання комплексної переробки сировинної бази креветок в Україні, яка представлена чорноморською трав'яною креветкою.

3. Теоретично обґрунтовано комплексну технологію переробки ракоподібних для вилучення ліпідно-каротиноїдного комплексу та ферментних препаратів колагенолітичної дії. Серед ліпідів ракоподібних визначено велику кількість фосфоліпідів, жирних кислот родини  $\omega$ -3, каротиноїдів. Гепатопанкреас ракоподібних містить ферменти колагенолітичної дії, які досить широко використовують у медицині та харчовій промисловості. Тому доведено доцільність комплексної переробки промислового ракоподібного в Україні – чорноморської трав'яної креветки – для вилучення біологічно активних сполук.

Матеріали основних положень розділу викладено у публікаціях здобувача: [3–8].

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ

Головним напрямом проведення досліджень було удосконалення технології комплексної переробки чорноморської трав'яної креветки з метою вилучення біологічно активних речовин – ліпідно-каротиноїдного комплексу, колагенолітичних ферментів і хітину.

#### 2.1. Об'єкт і предмет досліджень

Експериментальні дослідження проводили протягом 2018–2021 рр. у лабораторіях кафедри технології м'ясних, рибних і морепродуктів та кафедри мікробіології, вірусології та біотехнології Національного університету біоресурсів і природокористування України, в Інституті біохімії ім. О. В. Палладіна, в Інституті продовольчих ресурсів НААН, в Українському науково-дослідному інституті спирту та біотехнології продовольчих продуктів, в Українській лабораторії якості та безпеки продукції АПК, у виробничих умовах ТОВ «ВОРЛД ГРІНІЗЕЙШЕН СИСТЕМ» (Україна, 01030, м.Київ, вул.Вячеслава Липінського, буд.3).

Об'єкт досліджень – технологія комплексної переробки чорноморської трав'яної креветки з метою вилучення в єдиному технологічному циклі біологічно активних речовин (колагенолітичних ферментів, ліпідно-каротиноїдного комплексу з високим вмістом ПНЖК  $\omega$ -3, білково-мінеральний комплекс).

Предмет дослідження – чорноморська трав'яна креветка, колагенолітичні ферменти, ліпідно-каротиноїдні комплекси, вилучені з гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки, хітин, показники їх якості й безпеки при зберіганні.

У процесі переробки використовували таку сировину: чорноморську трав'яну креветку *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 відповідно до ДСТУ 4785:2007 Ракоподібні. Номенклатура біологічна і товарна [35] і ГОСТ

Р 51496-99. Креветки сырые, бланшированные и вареномороженные. Технические условия [25].

## 2.2. Схема проведення досліджень

Теоретичні й експериментальні дослідження проводились згідно зі схемою, наведеною на рис. 2.1.

Під час теоретичних досліджень проведено аналіз сировинної бази і ринку рибної продукції в Україні, вивчено особливості сучасних технологій переробки ракоподібних, теоретично обґрунтовано комплексне використання чорноморської трав'яної креветки для вилучення біологічно активних речовин – ферментів колагенази й ліпідно-каротиноїдного комплексу. На основі аналізу науково-технічної та патентної літератури визначено актуальність, мету і завдання досліджень.

Експериментальні дослідження здійснювали трьома етапами. На першому етапі проводили дослідження розмірно-масових характеристик чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837, хімічний склад різних частин тіла, біохімічний склад, біологічну цінність м'яса, гепатопанкреаса та показники безпеки. На підставі одержаних показників розраховували енергетичну цінність, коефіцієнти: білковий, білково-водний, жирно-водний, харчової насиченості, потенційної біологічної цінності, різниці амінокислотного скору, утилітарності амінокислотного складу білка; показник надлишкового вмісту й індексу незамінних амінокислот; біологічну цінність ліпідної складової за співвідношенням різних класів жирних кислот, вмісту ПНЖК  $\omega$ -3,  $\omega$ -6, відповідність складу амінокислот, ліпідів адекватній і допустимій верхній межі потреби дорослої людини згідно із сучасними уявленнями нутриціології. Безпечність сировини оцінювали за мікробіологічними показниками, вмістом макро-, мікроелементів, важких металів і радіонуклідів.

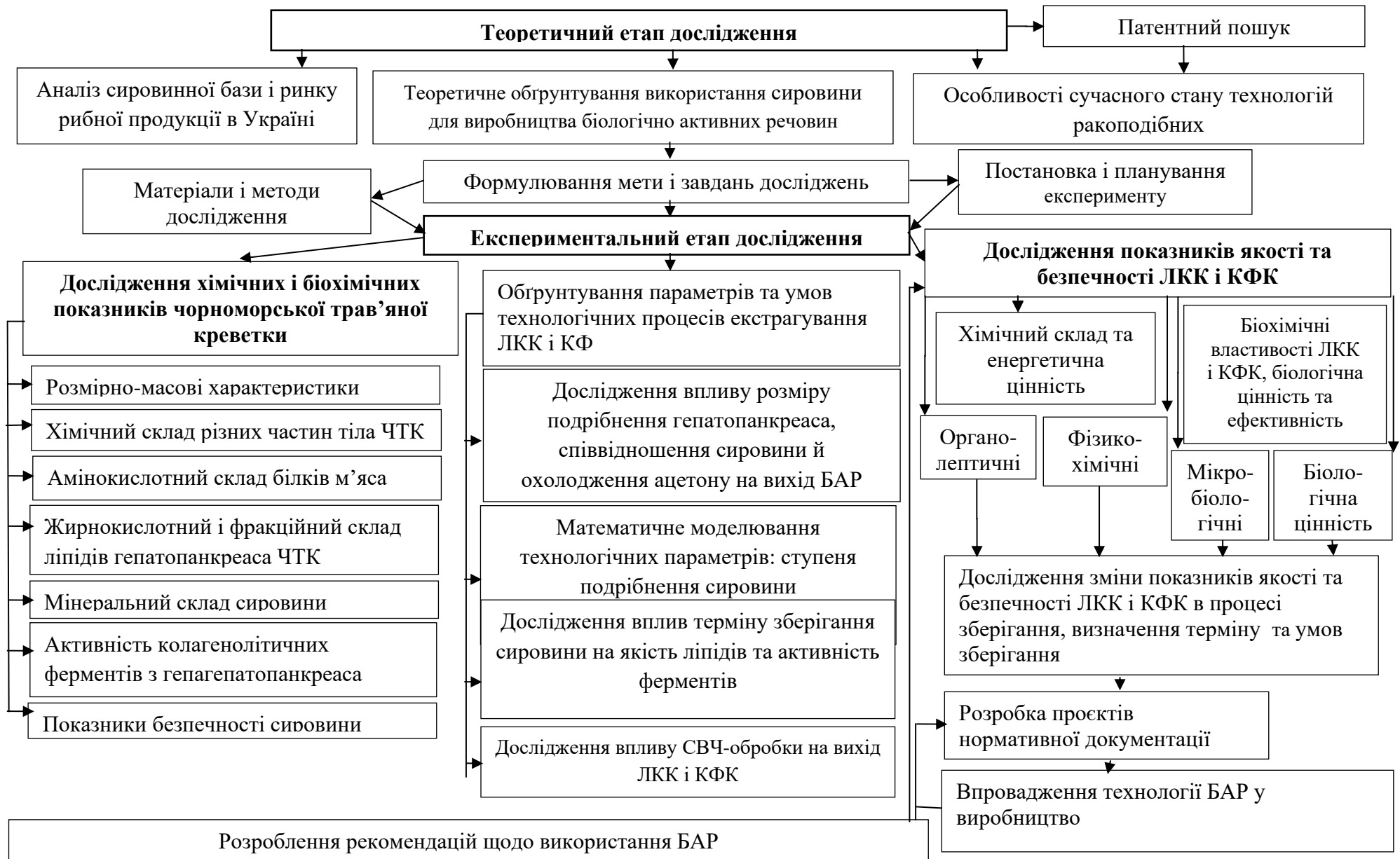


Рис. 2.1. Програма досліджень



Вплив різних умов екстракції колагенази й ліпідно-каротиноїдного комплексу з головогрудей чорноморської трав'яної креветки визначали за допомогою використання різних співвідношень сировини й охолодженого ацетону до  $-15 - -20$  °C у співвідношенні 8 : 12, розведення подвійним об'ємом ацетону за тієї ж температури, відстоювання, декантування осаду, промивання охолодженим ацетоном ( $-20$  °C), центрифугування протягом 20 хвилин за 12000 g.

Щільний залишок подрібнювали на млині до частин 0,8–1,0 мм, пакували й зберігали за  $-20$  °C, рідку фракцію випаровували на роторному випаровувачі з вилученням ліпідно-каротиноїдного комплексу. Фермент колагеназу характеризували за органолептичними показниками, питомої активності й амінокислотним складом, ліпідно-каротиноїдний комплекс – за органолептичними показниками, вмістом ПНЖК і каротиноїдів.

Як екстрагент використовували органічні розчинники (суміш хлороформу : етиловий спирт як 2 : 1 за співвідношення сировини до розчинника як 1 : 8, температури  $18-20$  °C при постійному перемішуванні протягом 30 хвилин. Надосадову рідину фільтрували крізь паперовий фільтр, залишковий матеріал після екстрагування сушили за температури  $60$  °C, подрібнювали й аналізували хімічний склад і біохімічні властивості. Рідину випаровували на роторному випарнику та сушили в ексікаторі за використання хлориду кальцію.

На третьому етапі досліджень характеризували колагеназу й ліпідно-каротиноїдний комплекс за органолептичними, фізико-хімічними, біохімічними, мікробіологічними показниками. Вивчали динаміку зміни показників кислотного, пероксидного числа ліпідів, азоту летких основ (АЛО), кількості мезофільних аеробних і факультативно-анаеробних мікроорганізмів (МАФАНМ) у процесі зберігання за температури  $-20$  °C. На основі результатів досліджень встановили термін зберігання колагенази та ліпідно-каротиноїдного комплексу.

Четвертий етап роботи характеризувався розробленням технологічної схеми та Технологічної інструкції з комплексної переробки чорноморської трав'яної креветки.

П'ятий етап був пов'язаний з розробленням рекомендацій щодо використання БАС з чорноморської трав'яної креветки.

Розроблено проєкт нормативної документації на продукти комплексної переробки чорноморської трав'яної креветки.

### **2.3. Методи досліджень**

Для проведення експериментальних досліджень використовували органолептичні методи, методи створення спектра флейвору, фізико-хімічні, біохімічні, структурно-механічні, мікробіологічні методи, методи математичного моделювання та статистичної обробки результатів досліджень із використанням комп'ютерних технологій.

Відбір проб для органолептичних, фізико-хімічних і мікробіологічних досліджень проводили згідно з ГОСТ 7631-85 [19], ГОСТ 7636-85 [20], ГОСТ 26668-85 [21].

Для диференційованого органолептичного аналізу колагенази та ліпідно-каротиноїдного комплексу були розроблені п'ятибальні шкали, що дозволили встановити оцінку інтенсивності окремих показників якості і представити результати у вигляді профілограм. Результати оцінки виражали в балах за умовною шкалою зі зростаючою послідовністю чисел (табл. 2.1).

Органолептичну оцінку колагенази здійснювали за такими показниками: зовнішнім виглядом, кольором, консистенцією, запахом (табл. 2.1).

**Бальна шкала органолептичної оцінки колагенази  
з гепатопанкреаса чорноморської креветки**

Показник	Характеристика показника	Бал
Зовнішній вигляд	Однорідна порошкоподібна маса без крупинок	5
	Однорідна порошкоподібна маса, злегка крупниста	4
	Неоднорідна маса, в міру крупниста	3
	Неоднорідна маса, дуже крупниста	2
	Неоднорідна, дуже крупниста маса з великою кількістю сторонніх домішок і грудок	1
Колір	Білий або світло-кремовий, однорідний по всій масі	5
	З сіруватим відтінком, однорідний по всій масі	4
	З сіруватим відтінком, злегка неоднорідний по всій масі	3
	Сірий з вкрапленнями білого, неоднорідний по всій масі	2
	Темно-сірий, неоднорідний по всій масі	1
Консистенція	Однорідна, порошкоподібна, без крупинок	5
	Однорідна, порошкоподібна, з поодинокими крупинками	4
	Неоднорідна, в міру крупниста	3
	Неоднорідна, дуже крупниста	2
	Неоднорідна, грудкоподібна	1
Запах	Приємний, властивий цьому виду продукту, з ароматом риби	5
	Злегка виражений рибний запах	4
	Рибний запах в міру виражений	3
	Рибний запах сильно виражений	2
	Рибний запах дуже сильно виражений	1
Смак	Приємний, властивий цьому виду продукції	5
	Слабко виражений смак риби	4
	Смак риби виражений в міру	3
	Смак риби виражений сильно	2
	Смак риби виражений дуже сильно	1

Органолептичну оцінку ліпідно-каротиноїдного комплексу проводили за комплексом таких показників, як зовнішній вигляд, колір, консистенція, смак і запах (табл. 2.2).

**Бальна шкала органолептичної оцінки  
ліпідно-каротиноїдного комплексу**

Показник	Характеристика показника	Бал
Зовнішній вигляд	Однорідна масляниста рідка маса	5
	Однорідна масляниста рідка маса з незначними домішками	4
	Неоднорідна масляниста маса з одиничними домішками	3
	Неоднорідна масляниста маса з крупнистими домішками	2
	Неоднорідна, масляниста маса з великою кількістю сторонніх домішок і грудок	1
Колір	Червоно-коричневий, однорідний по всій масі	5
	Червоно-коричневий, неоднорідний по всій масі	4
	Червоно-коричневий з оранжевим відтінком, злегка неоднорідний по всій масі	3
	Червоно-коричневий з оранжевими домішками, неоднорідний по всій масі	2
	Червоно-коричневий з оранжевими й темними домішками по всій масі	1
Консистенція	Однорідна, масляниста маса без крупинок	5
	Однорідна, масляниста маса з поодинокими крупинками	4
	Неоднорідна, в міру крупниста	3
	Неоднорідна маса, дуже крупниста	2
	Неоднорідна, грудкоподібна	1
Смак	Гармонійний, властивий цьому виду продукту, з відчутним присмаком креветок	5
	Гармонійний, властивий цьому виду продукту, із в міру вираженим смаком креветок	4
	Гармонійний, властивий цьому виду продукту, з вираженим смаком креветок	3
	Рибний без сторонніх присмаків	2
	Різко виражений рибний	1
Запах	Приємний, властивий цьому виду продукту з ароматом креветки	5
	Злегка виражений рибний запах	4
	Креветковий запах у міру виражений	3
	Креветковий запах різко виражений	2
	Креветковий запах дуже різко виражений	1

Оцінювання спектра флейвору [32] проводили п'ять експертів на кафедрі технології м'ясних, рибних і морепродуктів НУБіП України за шкалою, наведеною у табл. 2.3.

Таблиця 2.3

**Шкала оцінювання інтенсивності характеристик  
ліпідно-каротиноїдного комплексу**

Дескриптори	Інтенсивність характеристики, бал
	Еталон
Характеристика аромату та смаку:	5,0
гармонійний	2,0
креветочний	3,0
рибного жиру	2,0
свіжий	3,0
окисненого жиру	1,0
Характеристика консистенції:	4,0
масляниста однорідна рідина	4,0
масляниста неоднорідна рідина	2,0
Загальне враження	5,0
Сума балів:	27,0

Під час виконання дисертації експериментальні дослідження проводили за такими методиками:

- 1) Розмірно-масовий склад сировини згідно з ГОСТ 1368 [23].
- 2) Масову частку вологи визначали за допомогою висушування зразка до постійної маси за температури 105 °С згідно з ГОСТ 7636-85 [20].
- 3) Масову частку білка – визначенням загального азоту за методом К'ельдаля згідно з ГОСТ 7636-85 [20]. Мінералізацію зразків проводили на дигесторі Velp Scientifica серії DK6 (Італія) з вакуумним насосом (JP). Процес відгонки здійснювали на апараті Velp Scientifica UDK 129 (Італія).
- 4) Масову частку ліпідів – екстракційно-ваговим методом Сокслета на апараті Сокстек SOX 406 Fat Analyzer.
- 5) Масову частку золи – ваговим методом після мінералізації наважки у муфельній печі за температури 500–600 °С згідно з ГОСТ 7636-85 [20].

6) Енергетичну цінність – розрахунковим методом.

7) Масову частку амінокислот – методом іонообмінної рідинно-колоночної хроматографії на автоматичному аналізаторі Т 339 виробництва “Мікротехна” (Чехія), триптофану – із попереднім лужним гідролізом на високоефективном рідком жидкостном хроматографі Ісms – 2020 (Японія).

8) Амінокислотний скор. згідно з рекомендаційм ФАО/ВООЗ [135], потенційну біологічну цінність білка (БЦп), коефіцієнт різниці амінокислотного скору (КРАС), коефіцієнт утилітарності амінокислотного складу (U), коефіцієнт надлишкового вмісту незамінних амінокислот ( $\sigma$ ) – розрахунковим методом [58].

9) Фракційний склад ліпідів визначали за допомогою денситометра Sorbfil TLC. Розділення фракційного складу ліпідного екстракту проводили в системі розчинників гексан:диетиловий ефір:оцтова кислота на силікагелевих пластинках.

10) Для розділення індивідуальних фосфоліпідних класів використовували двомірну мікротонкошарову хроматографію [10]. У першому напрямку застосовували систему – хлороформ : метанол : бензол : 28% аміак (65:30:10:6), у другому – хлороформ : метанол : бензол : ацетон : ЛОК : вода. Після проходження у кожному напрямку, платівку добре висушували до повного видалення залишків розчинників [11].

11) Масову частку ПНЖК – хроматографічним методом на хроматографі HRGC 5300 (Італія).

12) Екстрагування ліпідів – за методами Фолча і Блайя-Дайера [143].

13) Масову частку азоту летких основ (АЛО), згідно з ГОСТ 7636 – 85 [20].

14) Оцінку біологічної цінності ліпідів проводили згідно з рекомендаційм В.І Ципріяна зі співавторами [87] та рекомендаційм ФАО/ВООЗ [138].

15) Мінеральний склад креветок визначали згідно з ДСТУ ISO 11885:2005 [34] методом атомно-емісійної спектрометрії з індуктивно-зв’язаною плазмою на приладі IRIS Interpid II XSP (Termo Fisher Scientific, США).

16) Вміст важких металів визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії згідно з ГОСТ 30178-96 [24].

17) ) Вміст радіонуклідів  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  визначали на спектрометрі енергій бета-випромінювання СЕБ-01, СЕБ-02 (НПП «Атом Комплекс Прибор», Україна, г.Київ).

18) Масову частку каротиноїдів – фотометричним методом на спектрофотометрі СФ-46 [10, 11]; концентрацію каротиноїдів розраховували за формулою:

$$C = A \times V / (L \times m \times \alpha)$$

$C$  – вміст каротиноїдів у мг/г жиру;  $A$  – оптична щільність розчину при 472 нм,  $V$  – об'єм екстракту, мл;  $L$  - товщина слою, см;  $\alpha$ - коефіцієнт екстинкції;  $m$  – наважка жиру, г.

19) Вміст астаксантину визначали у зразках креветок після гомогенізації їх механічним способом, після чого для усунення зайвої вологи наважки додатково розтирали з 5 г безводного сульфату натрію. До оброблено таким чином зразка, масою 1 г , додавали 2-3 мл ДМСО, попередньо підігрітого до  $55^{\circ}\text{C}$  та суміш ретельно перемішували [227]. Після її охолодження додавали 10 мл суміші розчинників (гексан : етилацетат 1 : 1) та відбирали верхню органічну фазу. Для чіткого розділення фаз додавали 0,2 – 0,5 мл фосфатного буфера (рН 7,0). Процедуру екстракції повторювали 2 – 3 рази, верхні фази об'єднували. Для екстракції у інших розчинниках (етанол, ацетон та суміш 1 : 1 етанол – хлороформ) до зневоднених зразків додавали розчинник у співвідношенні 1 : 20 і ретельно струшували. Після фільтрування процедуру повторювали 3 – 5 разів. Спектри поглинання екстрактів реєстрували у видимій області спектра (350 – 600 нм) проти відповідного розчинника на спектрофотометрі Perkin Elmer Lambda Bio+ (USA).

20) Дослідження фракційного складу каротиноїдів здійснювали за допомогою тонкошарової хроматографії (ТШХ) на аналітичних платівках Silufol UV254 у системі розчинників ацетон – петролейний ефір (1 : 4) [101]. Для цього зібрані екстракти концентрували до об'єму 1 мл, на платівку наносили

по 10-20 мкл концентрованого екстракту, окремі фракції елюювали етанолом. Фракції астаксантину (цис- та транс-ізомери) ідентифікували за піками спектрів поглинання та за значеннями  $R_f$ , згідно з літературних даних [12, 189].

21) Пітому ферментативну активність колагеназ визначали за відношенням до нерозчинного порошкообразного колагену за методом Mandl I. з співавт. [177]. Для цього до 5 мг колагену добавляли 250 мкл 0,1 М трис-НСІ, рН 8,0 та 20 мкл розчину ферменту. Суміш інкубували 5 ч при 37°C. Після відділення центрифугуванням колагену, якій не прореагував, в супернатанту визначили кількість аміногруп за допомогою нінгідрину б вимірювали оптичну густину при 570 нм. У якості стандарту використовували L – лейцин. За одиницю активності приймали ту кількість ферменту, яка каталізує накопичення 1 мкмоль-еквіваленту лейцину в результаті гідролізу колагену на протязі 5 годин при стандартних умовах. Також активність сполук з колагенолітичною дією визначали за методом Рижаквої О.С., Соловьевої Н.І. [69], який засновано на реєстрації динаміки накопичення продуктів гідролізу міченого флюоресцеїнізотіоціанатом колагену.

22) Кислотне число ліпідів – за ДСТУ 4350: 2004 (ISO 660: 1996, NEQ), ДСТУ 4560:2006 [30].

23) Пероксидне число ліпідів, згідно ДСТУ 4570:2006 [33].

24) Йодне число ліпідів, згідно ДСТУ EN ISO 3961:2019 [39].

25) Тіобарбітурове число ліпідів, згідно ГОСТ Р 55810 – 2013 [26].

26) Мікробіологічні показники згідно з Інструкцією [42] та комплексів показників з безпеки [28, 29, 31, 36 - 38].

27) рН визначали потенціометричним методом на мембраному рН-метре HI8314 HANNA (Китай).

28. Вміст хітину – за методом R.Muzzarelli [193].

#### **2.4. Статистична обробка експериментальних даних**

Статистичну обробку експериментальних даних проводили за критерієм Стьюдента за рівнем значимості  $P \leq 0,05$ .



## **2.5. Математичне моделювання**

Математичне моделювання проводили шляхом планування трехфакторного експерименту в програмі Statgraphics Plus [15, 240] у вигляді ортогонального центрального композиційного плану з зірковими точками. У якості факторів функції використовували наступні технологічні параметри: ступінь подрібнення, доля ацетону та час екстракції.

### **Висновки до розділу 2**

1. Визначено об'єкт досліджень – технологія біологічно активних сполук – ліпідно-каротиноїдний концентрат і комплекс ферментів колагенолітичної дії з неїстівних частин (гепатопанкреаса) чорноморської трав'яної креветки. Предметом досліджень є показники якості та безпеки сировини – чорноморської трав'яної креветки; ліпідно-каротиноїдного концентрату і комплексу ферментних препаратів колагенолітичної дії; показники якості та безпечності біологічно активних сполук у процесі зберігання.

2. Складено загальну схему проведення досліджень.

3. Визначено методи досліджень, зокрема органолептичні, фізико-хімічні, біохімічні, мікробіологічні, статистичної обробки результатів дослідження та метод математичного моделювання.

## РОЗДІЛ 3

### НАУКОВЕ ОБҐРУНТУВАННЯ ВИКОРИСТАННЯ ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ЛІПІДІВ І ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ

Розроблення комплексної технології переробки будь-якого гідробіонту передбачає визначення характеристик розмірно-масового і хімічного складу, показників біологічної цінності та безпеки сировини. Тому перший етап дослідження був пов'язаний з вивченням цих показників сировини.

#### 3.1. Характеристика масового та хімічного складу чорноморської трав'яної креветки на різних стадіях життєвого циклу

Чорноморська трав'яна креветка *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 є найбільш масовим промисловим видом серед десятиногих ракоподібних (*Decapoda*), які живуть у Чорному й Азовському морях [59].

У західних країнах цю креветку називають балтійською – *Baltic prawn* (англійською), *Bouquet Balte* (французькою), *Camarón báltico* (італійською). Така назва є офіційною, прийнятою у ФАО.

Природний ареал цього виду креветки відповідає північно-східному атлантично-середземноморському типу. Вид розповсюджений у Балтійському морі, вздовж берегів Південно-західної Фінляндії та Південної Норвегії, та у Північному морі, вздовж берегів Західної Європи до Мароко; повсюдно мешкає у прибережній зоні морів Середземноморського басейну, включно з Чорним та Азовським.

Чорноморська трав'яна креветка є промисловим видом, однак згідно із загальною оцінкою цей вид не належить до цінних і комерційно важливих водних біологічних ресурсів.

У подальшому вилов цієї креветки не лімітується, тому що прогнозовані обсяги її виловлювання не використовуються. Згідно з прогнозами, в Чорному морі та в Тігульському, Будагкському, Хаджибейському лиманах із затоками

допустимий об'єм вилову цього виду може скласти більше ніж 500 т [62, 65, 67]. Отже, запаси чорноморської трав'яної креветки в Україні досить великі. Найбільши улови креветок визначені у Хаджибейському лімані Одеської області. За різними літературними джерелами цей вид досягає максимальної довжини від 60 до 80 мм. До раціону її харчування входять рослинні залишки, водорості та дрібні ракоподібні. Період нересту припадає на весняні та літні місяці. У чорноморської трав'яної креветки спарювання зовнішнє, через кілька часів після запліднення самки відкладають ікру на плеопод (плавальні ніжки) і виношують її протягом усього періоду ембріонального розвитку.

Спарювання трав'яної креветки в північно-західній частині Чорного моря починається в першій половині квітня при досягненні температури води 7–9°C, та тривалість ембріогенезу при температурі води 9–16°C становить 1,5–2,0 місяці.

Чорноморська трав'яна креветка має подовжене тіло, стисле з боків. Особливістю ракоподібних є наявність хітинового панцира. Тіло підрозділяється на головну частину – головогруді, покриті зверху панциром-карапаксом, і черевну частину – сегментоване черевце-абдомен (шийку), яке складається з м'язів (рис. 3.1).

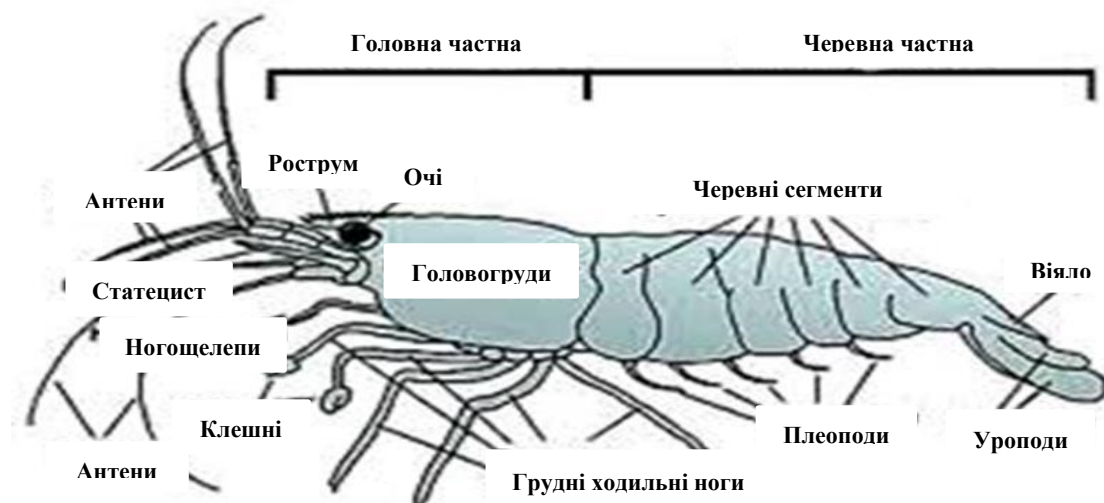


Рис. 3.1. Зовнішня будова креветок

Панцирні покриття і всі скелетні формування складаються з хітину. Всередині головогрудей креветки розміщуються усі важливі органи: серце,

шлунок, гепатопанкреас (орган, який об'єднує функції печінки і підшлункової залози).

Розмірно-масовий склад чорноморської креветки є важливим показником якості сировини для вирішення питань комплексної її переробки. У табл. 3.1 наведено порівняльну характеристику розмірно-масового складу чорноморської трав'яної креветки залежно від статі та життєвого циклу.

Таблиця 3.1

**Характеристика морфометричних показників і вмісту білка у м'язовій тканині креветки на різних стадіях статевого циклу,  $n = 25$ ,  $P \leq 0,05$**

Найменування стадії статевого циклу	Самки			Самці		
	Довжина, мм	Маса, г	Білок, %	Довжина, мм	Маса, г	Білок, %
Переднерестовий стан	50,63±5,2	1,06±0,07	16,8±1,4	42,5±4,8	1,02±0,05	15,4±1,9
Нерест	43,32±2,8	0,88±0,02	14,5±0,9	40,4±3,9	0,85±0,03	13,1±2,1
Післянерестовий стан	65,6±4,5	2,84±0,04	16,3±1,9	48,8±4,2	1,06±0,06	15,8±2,4

Найменши показники довжини та маси креветок визначено у нерестовий період як у самок, так і у самців і складають 43,32±2,8 мм, 0,88±0,02 г, 40,4±3,9 мм, 0,85±0,03 г, проти 65,6±4,5 мм, 2,84±0,04 г, 48,8±4,2 мм, 1,06±0,06 г, відповідно у післянерестовий стан. На всіх етапах життєвого циклу самці поступаються самкам за довжиною від 7,75 до 25,61%, за масою – від 3,88 до 37,32%. Такі коливання параметрів довжини та маси зумовлені розтягнутістю періодів нересту. Тобто одночасно зустрічаються особини на різних стадіях життєвого циклу

Аналогічну тенденцію було визначено у ЧТК із Каргінитського заливу [59]. Більший приріст маси самок, порівнюючи із самцями, можна пояснити наявністю ікри на плеоподах. Самки з ікрою з'являлись у середині травня 2018 року, з настанням піку нересту в червні. Після завершення нересту маса самців на 15 % перевищує цей показник у самок за однакової довжини. Очевидно, що

після завершення нересту зменшення маси тіла самок обумовлено завершенням ембріогенезу.

Зміни морфометричних показників у період підготовки до нересту і його завершення призводять до змін пластичного й енергетичного обміну речовин в організмі креветок. Одним із важливих показників цього обміну є вміст білка та його амінокислотний склад. Дослідження цих показників проведено у роботах [5 -7, 75]. Встановлено, що за вмістом білка ракоподібні належать до білкової сировини. Кількість білка у м'язовій тканині в переднерестовому стані найбільша, порівнюючи з нерестовим і післянерестовим станами креветок, та перевищує цей показник у самців на усіх стадіях статевого циклу. Згідно з результатами власних досліджень, у самок у переднерестовому стані вміст білка на 13,7 % більший, порівнюючи з періодом нересту і в післянерестовому стані, відновлюється до вихідного рівня. У самців нами визначено аналогічну тенденцію зменшення вмісту білка на 8,4 % і послідовне зростання до рівня переднерестового стану. Можна припустити, що зменшення вмісту білка в м'язовій тканині креветок, як у самок, так і у самців, обумовлено використанням білкових ресурсів на енергетичні потреби організму у зв'язку з підготовкою до нересту.

Одним із показників харчової цінності є хімічний склад частин тіла. У табл. 3.2 наведено результати цих досліджень.

Відповідно до класифікації гідробіонтів за вмістом білка м'ясо ЧТК належить до білкової сировини, за вмістом жиру – до низькожирного [51]; гепатопанкреас ЧТК – до низькобілкового, але за вмістом жиру – до багатожирного; панцир креветок представлений переважно хітином, білками і мінеральними компонентами.

Хімічний склад різних частин тіла ЧТК умовно можна поділити на такі групи:

- 1) сировина, що містить білок, до неї належить м'ясо креветок;
- 2) сировина, що містить ліпіди, – гепатопанкреас;
- 3) сировина, що містить ферменти, – гепатопанкреас;

4) сировина, що становить панцир, – панцир креветок, який покриває головну і черевну частини тіла.

Таблиця 3.2

**Хімічний склад різних частин тіла креветки на різних стадіях життєвого циклу, n = 250, P ≤ 0,05**

Частина тіла	Масова частина,% від загальної маси	Масова частина, % від загального хімічного складу			
		білка	ліпідів	вологи	золи
<b>Переднерестовий період</b>					
М'ясо шийки	31,45±2,91	15,52±2,03	1,06±0,31	81,00±3,91	1,90±0,32
Гепатопанкреас	12,26 ±1,56	9,91±1,45	11,5±1,02	76,80±5,31	1,80±0,34
Панцир головної і черевної частин	40,51±4, 38	10,23±1,32	0,9±0,03	78,00±6,21	10,9±1,04
<b>Нерестовий період</b>					
М'ясо шийки	35,38±3,11	15,57±1,31	1,30±0,12	79,21±0,71	1,51±0,25
Гепатопанкреас	13,97±0,91	10,11±0,13	12,11±1,31	75,22±0,51	1,73±0,11
Панцир головної і черевної частин	39,51±2,32	8,71±0,72	1,22±0,09	65,75±0,43	15,68±1,76
<b>Післянерестовий період</b>					
М'ясо шийки	37,23±2,97	16,21±1,33	1,51±0,12	79,21±5,34	2,91±0,19
Гепатопанкреас	14,11±1,34	10,23±1,43	12,23±1,31	74,33±6,91	1,98±0,11
Панцир головної і черевної частин	41,33±3,97	8,33±0,78	2,32±0,19	68,34±5,95	14,93±1,42

Сировина, що містить білок, – шийка креветки за аналогією з м'ясом ракоподібних, як антарктичний криль, північна рожева креветка, може бути використана для виготовлення паштетів, паст, білкових гідролізатів для харчових і кормових продуктів, натуральних консервів та консервів з овочами [7, 8].

Сировина, що містить ліпіди, – гепатопанкреас ракоподібних – унікальне природним джерело біологічно активних ліпідів, каротиноїдів і протеолітичних ферментів з колагенолітичною дією. Однак, існуючі технології переробки

гепатопанкреаса ракоподібних передбачають виготовлення з нього тільки комплексу ферментних препаратів [68, 77, 79, 223, 224], проте за кількістю вмісту ліпідів ця частина тіла ракоподібних є багатожирною сировиною. Таким чином, актуальним постає питання удосконалення технології, яка б у єдиному технологічному циклі дозволяла відділення та очищення ліпідів і ферментів.

Масова частина сировини, що становить панцир, – панцир головної та черевної частини – складає до 48 % від загальної маси та може бути використаною для технології хітину й хітозану, які досить широко використовуються майже у всіх сферах діяльності людини – від лікарських препаратів до харчових і кормових продуктів [148, 193, 225].

Технологіям відділення окремих біологічно активних сполук з ракоподібних присвячено значну кількість досліджень, однак кожний вид ракоподібних характеризується особливостями складу та властивостей. Тому дослідження біохімічних властивостей і показників безпеки чорноморської трав'яної креветки є актуальним.

### **3.2. Біологічна цінність білка чорноморської трав'яної креветки**

Біологічна цінність білка визначається якісним і кількісним вмістом НАМ, які забезпечують біосинтез білка. Наразі визначено декілька критеріїв оцінки біологічної цінності білка – за рекомендаціями ФАО/ВООЗ [135], Н. Н. Липатого [58] і А. В. Погожевої [64].

Результати дослідження НАК у білках м'язової тканини шийки креветки залежно від стадії статевого циклу наведено у табл. 3.3.

Білок м'язової тканини самок і самців трав'яної креветки характеризується наявністю усіх НАК у кількостях, вище, ніж в ідеальному білку відповідно до рекомендацій ФАО/ВООЗ. Сумарна кількість НАК як у самок, так і у самців складає від 46,3 до 42,4 проти 36,0 г/100 г білка в ідеальному білку [135]. Сума НАК у білку переднерестових самок вища, ніж на інших стадіях статевого циклу, та вища, ніж у самців.

**Вміст незамінних амінокислот у м'язовій тканині креветки залежно від статі та стадії статевого циклу**

Стадія статевого циклу	Амінокислота, г/100 г білка								
	валін	ізолейцин	лейцин	лізин	Метіонін + цистин	треонін	триптофан	фенілаланін + тирозин	Сума НАК
<b>самки</b>									
переднерестові	5,8	5,6	7,9	8,9	5,2	4,7	1,0	7,2	46,3
нерест	6,1	5,9	6,8	8,4	4,9	4,6	1,0	6,7	44,4
післянерестові	5,4	4,5	7,2	8,1	4,5	4,8	1,0	6,9	42,4
<b>самці</b>									
переднерестові	5,2	4,9	7,5	8,2	5,4	4,2	1,0	6,9	43,3
нерест	5,4	4,7	7,9	7,9	4,9	4,5	1,0	7,2	43,5
післянерестові	5,6	5,2	7,6	7,6	5,2	4,4	1,0	7,1	43,7

Однією з важливих характеристик АКС-білків є їх відповідність рекомендаціям ФАО/ВООЗ. Оцінку біологічної цінності білків м'яса самок ЧТК наведено на рис. 3.2.

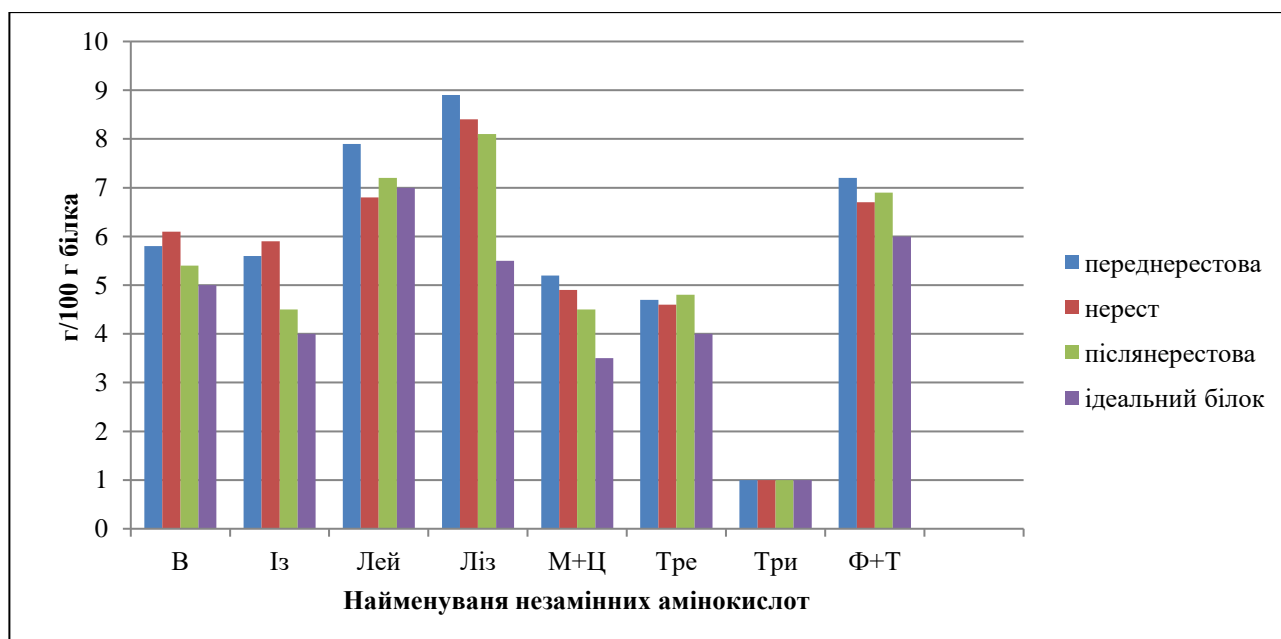


Рис. 3.2. Відповідність амінокислотного складу білка м'яса самок креветок на різних стадіях статевого циклу ідеальному білку за даними ФАО/ВООЗ



Дані рис. 3.2 свідчать про те, що в м'ясі самок креветок відсутні лімітуючі НАК. Це вказує на високу біологічну цінність білка креветок на всіх стадіях життєвого циклу. У переднерестовий період відмічено високу кількість ізолейцину, лейцину, лізину, метіоніну з цистеїном, треоніну та фенілаланіну з тирозином. Уміст триптофану однаковий на всіх стадіях статевого циклу самок ЧТК. Можна припустити, що НАК самок ЧТК у переднерестовий період забезпечують дозрівання їх личинок. Нерест і післянерестовий стан самок характеризуються зменшенням суми НАК у їх білку, порівнюючи з переднерестовим станом на 1,9 і 3,9 г/100 г білка.

Оцінку біологічної цінності білків м'яса самців ЧТК наведено на рис. 3.3.

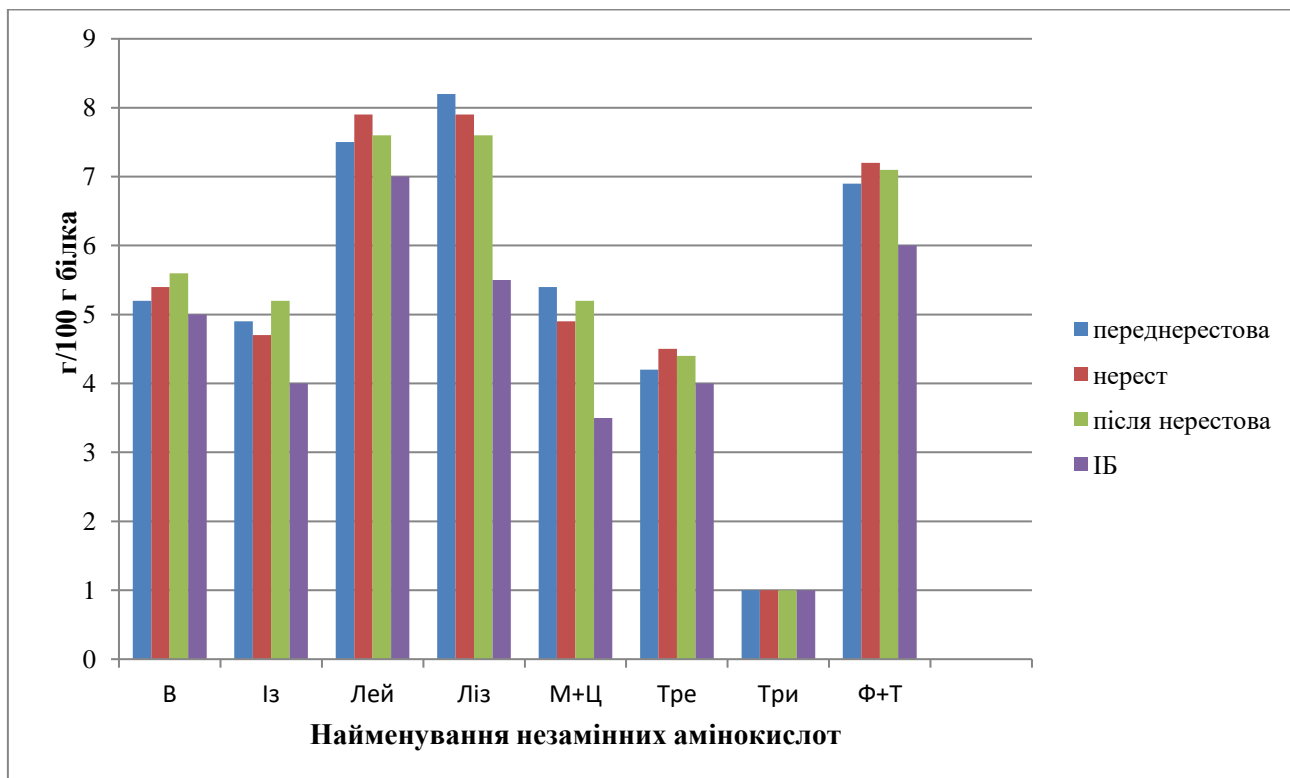


Рис. 3.3. Відповідність амінокислотного складу білка м'яса самців креветок на різних стадіях статевого циклу ідеальному білку за даними ФАО/ВООЗ

Білок самців ЧТК також характеризується високим умістом НАК, однак їх сума менша, ніж у самок на всіх стадіях статевого циклу. Слід зазначити, що домінуючі НАК у самців відрізняються від таких у самок. Визначено високу кількість валіну, ізолейцину, фенілаланіну з тирозином у післянерестовий

період, лейцину, треоніну та фенілаланіну з тирозином – у період нересту. У самців, як і у самок, відсутні лімітуючі НАК, що свідчить про високу біологічну цінність їхнього білка на всіх стадіях життєвого циклу.

Найбільш високий скор нами визначено для амінокислоти лізин – 161,8 %. Визначено, що лізин знижує рівень тригліцеридів у сироватці крові та сумісний з проліном і вітаміном С. Показано позитивну роль цієї АКС у відновленні пошкоджених м'язових тканин і відновленні нових, тому що вона бере участь у синтезі м'язових волокон [43, 44, 64]. Механізм дії лізину схожий на вплив серотоніну – «гормону щастя»: зв'язуючись з рецепторами, він знижує втому і нормалізує апетит, що супроводжується нормалізацією роботи мозку і відновленням пам'яті [64, 87]. Також було встановлено залежність між кількістю лізину в організмі та засвоюваністю Са, тому що ця АКС сприяє поглинанню цього мінералу і сповільнює його відведення, що супроводжується зміцненням кісткової тканини.

М'язова тканина шийки трав'яної креветки також містить високу кількість метіоніну і цистину. Скор цих АКС складає 148,6 %. Визначено, що метіонін бере участь у регулюванні балансу азотистого обміну, заповнює дефіцит амінокислот, проявляє гепатопротекторні властивості. Ця АКС має рухливу метильну групу, яка бере участь у процесах метилування, забезпечує синтез холіну, адреналіну, креатину й інших біологічно важливих сполук. Визначено, що метіонін сприяє синтезу фосфоліпідів, гальмує накопичення нейтрального жиру, прискорює відведення надлишку жиру. Дослідженнями встановлено коригуючий ефект метіоніну на активність гормонів і вітамінів: В12, аскорбінової і фолієвої кислот. Разом із цистеїном метіонін є протеїногенною сірковмісною АКС, яка займає важливе місце у біосинтезі цистеїну, карнітину, таурину, лецитину й інших фосфоліпідів. Також ця АКС позитивно впливає при комбінованій терапії хронічного алкоголізму, цукрового діабету, дистрофії, які можуть виникати за білкової недостатності після дизентерії та інфекційних захворювань, атеросклерозі, при тяжких хірургічних операціях, опіках тощо [64].

Однією з домінуючих АКС у білках м'яса трав'яної креветки є цистин. Це аліфатична сірковмісна АКС, є продуктом окислювальної димеризації цистеїну, за якої дві тиольні групи цистеїну формують дисульфідні зв'язки цистину. Встановлено, що ці зв'язки мають важливе значення для формування та збереження третинної структури білків, пептидів, а отже, їх біологічної активності. Гормони вазопресин, окситоцин, соматостатин набувають біологічної активності після формування між молекулами молекулярних дисульфідних зв'язків. Цистин входить до складу значної кількості лікарських форм, які використовуються у комплексній терапії різних захворювань. Ці форми проявляють гепатотропні, антиоксидантні, детоксикаційні, репаративні, імуномодулюючі, ранозаживляючі, муколітичні властивості. Медичні препарати на основі цистину сприяють підвищенню стійкості організму до стресових ситуацій та інфекцій, знищенню больових відчуттів при різних запальних процесах.

Визначено, що вміст ізолейцину в білках м'яса цього виду креветок, порівнюючи з рекомендованою кількістю, складає 5,6 г/100 г білка, що на 1,6 г/100 г білка вище, або на 40 %, ніж в ідеальному білку. Ізолейцин належить до АКС із розгалуженою структурою, які сприяють збереженню запасів глікогену, беруть участь у регуляції рівня цукру в крові та підтримують рівень енергії.

Також встановлено підвищену кількість фенілаланіну і тирозину, сума яких вища, ніж в ідеальному білку на 20 % (див. табл. 3.3). Фенілаланін бере участь у біосинтезі білка, а невикористана кількість переходить у тирозин. Тирозин також є попередником у синтезі гормону адреналіну, медіаторів норадреналіну й дофаміну, гормонів щитовидної залози: тироксину, трийодтироніну і пігменту меланіну. Вміст треоніну також перевищує рекомендовану FAO/WHO кількість на 16 %.

Треонін, як і метіонін, має ліпотрофні властивості. Ця АКС необхідна для синтезу імуноглобулінів і антитіл, є важливою складовою колагену, еластину і протеїну емалі, сприяє розкладу жиру в печінці, підтримує роботу травного

тракту, бере загальну участь у процесах метаболізму та засвоєння. Також було показано, що треонін – важливий етап у синтезі пуринів і регулюванні нервових імпульсів нейромедіаторами в мозку.

Скор валіну переважає його кількість в ідеальному білку на 16 %. Валін – один із головних компонентів, що забезпечують ріст і синтез тканин тіла. Разом із лейцином та ізолейцином є джерелом енергії у м'язових тканинах. Ця АКС використовується для лікування наркоманії, склерозу [64].

Скор лейцину складає 112,8 %, що також переважає вміст цієї АКС в ідеальному білку. В організмі людини лейцин міститься у значній кількості в нирках, печінці, селезінці, підшлунковій залозі, м'язовій тканині та є складовою білків сироватки крові. Зараз лейцин у поєднанні з метіоніном, глутаміновою кислотою використовується для лікування печінки, м'язової дистрофії, анемії та форм токсикозів.

Біологічне значення лейцину проявляється у зниженні рівня цукру в крові, забезпеченні азотистого балансу, нормалізації розвитку і синтезу м'язових волокон, захисті тканин і клітин від розпаду.

Отже, у білку ЧТК кількість НАК суттєво вища, ніж в ідеальному білку за ФАО/ВООЗ. Однак можливість їх утилізації організмом людини залежить від показника біологічної цінності (БЦ), який характеризує відношення отриманого з їжі азоту до азоту, виведеного із травного тракту; утилітарності (U), який відображає збалансованість НАК щодо відношення до ідеального білка; показника порівнюваної надлишковості ( $\sigma$ ) – надлишкового вмісту НАК; оцінки міри використання білка за коефіцієнтом розрізнення амінокислотного скору незамінних і лімітованої НАК – КРАС [58]. Результати цих досліджень білка м'яса ЧТК у весняний та осінній періоди промислу наведено у табл. 3.4.

Відповідно до розрахунків, потенційна біологічна цінність білків м'яса ЧТК складає у весняний та осінній періоди промислу 83,69 і 81,23 % відповідно, що вказує на високий рівень балансу амінокислот. Визначено, що

організм людини використовує білок для біосинтезу в межах лімітованої кислоти, а надлишок йде на енергетичні потреби [64].

Таблиця 3.4

### Показники біологічної цінності білка м'яса креветки

Показник	Біологічна цінність білків	
	Навесні	Восени
БЦп, %	83,69	81,23
КРАС, %	24,76	26,21
U, од.	0,82	0,79
σс	0,1	0,1

Оскільки у м'ясі ЧТК відсутні лімітовані НАК, для розрахунку показника КРАС використовували найменший вміст НАК. За отриманими даними, потенційно в більшому обсязі можуть використовуватися білки у весняний період промислу, які мають менший КРАС (24,76 %), порівнюючи з білками м'яса ЧТК в осінній період (26,21 %). Коефіцієнт утилітарності АКС (U, од.), який становить 0,82 та 0,79 відповідно навесні та восени, вказує на високу можливість утилізації організмом людини АКС м'яса ЧТК. Показники порівнюваної надлишковості (σс) свідчать про максимальне засвоювання цих білків організмом людини.

Отже, білок м'яса ЧТК характеризується високою біологічною цінністю за комплексом показників, які прийняті в дослідженнях харчових продуктів.

### 3.3. Оцінка харчової цінності ліпідів чорноморської трав'яної креветки

Якісний і кількісний склад ліпідів має суттєве значення для визначення харчової цінності сировини. Як показали результати наших досліджень, вміст ліпідів у гепатопанкреасі ЧТК у весняний період складає в середньому  $10 \pm 1,8$  %.

Фракційний склад ліпідів представлено тріглицерідами ( $35,2 \pm 5,3$  %), фосфоліпідами ( $16,8 \pm 3,6$  %), вільними жирними кислотами ( $12,5 \pm 2,1$  %),

стерінами ( $6,5 \pm 1,4$  %), ефірами стерінов ( $6,5 \pm 1,3$  %), моно- і діглицерідами (від  $1,5 \pm 0,5$  до  $2,7 \pm 0,3$  % кожна) (табл.3.5). Особливий інтерес викликає фракція фосфоліпідів, яка обумовлює харчову цінність ліпідної компоненти [113, 114, 142, 228, 230, 236, 266, 267]. Так у близьких до цього виду антарктичного крилю [265] та норвежського лобстера [98] основними класами ліпідів також являються тригліцериди ( $37,99 \pm 1,77$ ; і  $33,93 \pm 2,52$ ; %) і фосфоліпіди ( $30,91 \pm 0,30$ ; та  $30,29 \pm 1,01$  %, відповідно).

Таблиця 3.5.

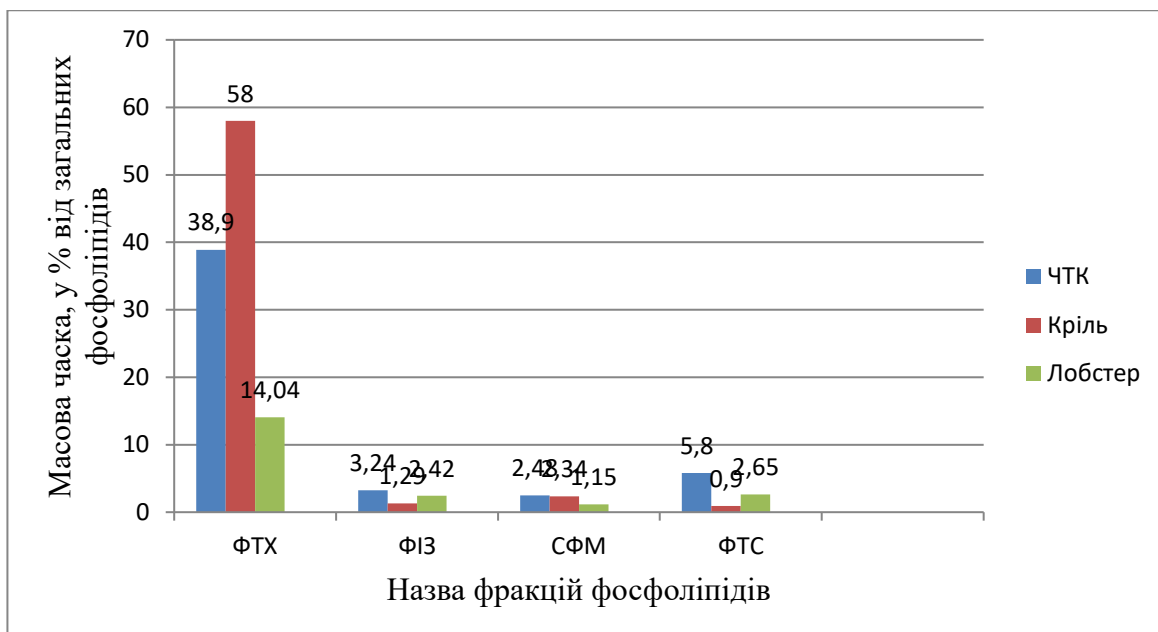
**Фракційний склад загальних ліпідів чорноморської трав'яної креветки та інших ракоподібних, у % від загальних ліпідів**

Назва класів	Чорноморська трав'яна креветка, періоди*		Антарктичний криль [98]	Норвежський лобстер [98]
	навесняні	наосінній		
Тригліцериди	$35,2 \pm 5,3$	$49,4 \pm 3,23$	$37,99 \pm 1,77$	$33,93 \pm 2,52$
Фосфоліпіди	$16,80 \pm 3,6$	$29,2 \pm 3,1$	$30,91 \pm 0,30$	$30,29 \pm 1,01$
Вільні жирні кислоти	$12,5 \pm 2,1$	$16,1 \pm 0,9$	$9,90 \pm 0,44$	$14,99 \pm 0,89$
Стерини	$6,5 \pm 1,3$	$8,2 \pm 1,1$	$5,60 \pm 0,55$	$3,85 \pm 0,01$
Ефіри стеринів	$6,3 \pm 1,3$	$9,7 \pm 0,8$	$10,53 \pm 0,58$	$14,89 \pm 0,89$
Моногліцериди	$1,5 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,1$	-	-
Діглицериди	$2,7 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,1$	-	-

\*- результати власних досліджень

У осінній період ліпіди ЧТК характеризуються більш високим вмістом тригліцеридів та фосфоліпідів. Можна припустити, що це пов'язано з періодом нагулу та підготовки креветок до зими. Порівняльний аналіз свідчить, що фракційний склад ліпідів ЧТК суттєво відрізняється від їх складу у інших ракоподібних за вмістом ефірів стеринів ( у антарктичного крилю та лобстера масова частка цієї фракції вища у порівнянні з цим показником у ЧТК), у той же час вміст стеринів у ЧТК – більш ніж у інших ракоподібних.

Фракція фосфоліпідів представлена домінуючим вмістом біологічно активної речовини – фосфатидилхоліном ( $38,9 - 45,24$  % від загальної фракції фосфоліпідів), що погоджується зі вмістом цих сполук у крилю (58%) [98] (рис.3.4).



Позначення: ФТХ- фосфатіділхолін, ФІЗ – фосфаїнозит, ФТС – фосфатиділсерін, СФМ – сфінгомелін.

Рис. 3.4. Характеристика складу фосфоліпідів різних ракоподібних

Слід відмитити, що фракція фосфатіділхоліну домінує в ліпідах усіх ракоподібних і свідчить про їх високу біологічну активність.

Для оцінки харчової цінності ліпідів в наступний час використовують комплекс показників, серед яких жирнокислотний склад і оцінка його відповідності рекомендованим рівням споживання, та співвідношення окремих класів жирних кислот, являються дуже важливими. Результати досліджень цих показників наведено у табл. 3.6.

Згідно з даними табл. 3.5 сума НЖК (31,30 %) у ліпідах чорноморської трав'яної креветки відповідає рекомендованому їх рівню ФАО/ВООЗ (30,00 %) і перевищує на 10 % їх вміст в ідеальному ліпіді. Сума МНЖК (21,20 %) майже у 3 рази менша за значення цього показника за рекомендаціями ФАО/ВООЗ. Серед класів ЖК у ліпідах гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки домінують ПНЖК (42,7 %), у яких найбільша кількість визначена для кислот родини  $\omega$ -3 – ейкозапентаєнової (20 : 5) і докозагексаєнової (22 : 6) кислот (відповідно 18,30 і 14,70 %). НЖК за кількістю займає друге місце домінуванням пальмітинової (С : 16) і міристинової (С : 14) кислот. У класі МНЖК домінує олеїнова кислота (18 : 1) – 15,70 %.

**Оцінка харчової цінності ліпідів гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки**

Жирні кислоти	Масова частка жирних кислот, % від кількості загальних ліпідів			Вміст кислот в ідеальному ліпіді, г/100 г [87]	Рекомендації ФАО/ВООЗ [138]
	Чорноморська трав'яна креветка, періоди*		Антарктичний криль [2]		
	перед-нерестовий	після-нерестовий			
НЖК, зокрема:	32,47	31,30	20,5–37	20,00	30,00
14 : 0	9,63	8,50	3,5–13,0		
15 : 0	0,41	0,60	-		
16 : 0	22,43	20,40	17,0–24,0		
18 : 0	0,98	1,50	-		
МНЖК, зокрема:	18,40	21,20	7,2–17,1		60,00
16 : 1		3,20	2,5–9,0		
18 : 1 ω-7	3,2	-	4,7–8,1		
18 : 1 ω-9	13,67	15,70	-	35,00	
20 : 1 ω-7	0,60	0,50	-		
22 : 1 ω-7	0,42	0,70	-		
22 : 1 ω-9	0,51	0,40	-		
ПНЖК, зокрема:	45,32	46,40	22,5–57,2	6,00	10,00
18 : 2 ω-6	2,61	2,00	-		
18 : 3 ω-3	1,21	-	0,1–4,7		
18 : 3 ω-6	2,34	1,70	-		
18 : 4 ω-3	4,25	4,90	1,0–8,1		
20 : 4 ω-3	0,67	0,80	-		
20 : 5 ω-3	19,03	19,30	14,3–28,0		
22 : 6 ω-3	15,21	17,70	7,1–15,7		
Не ідентифіковані	3,81	0,80	-	-	-

Примітка. \*Результати власних досліджень

За даними порівняльного аналізу результатів наших досліджень з даними жирнокислотного складу ліпідів антарктичного крилю визначено закономірності в домінуванні ПНЖК і жирних кислот родини ω-3: ейкозапентаєнової (20 : 5) – 14,3–28,0 % і докозагексаєнової (22 : 6) – 7,1–15,7 % [49]. Ці дані погоджуються з результатами досліджень жирних кислот морських гідробіонтів, зокрема ракоподібних [2, 48, 49, 53, 82, 176].

Склад ЖК загальних ліпідів гепатопанкреаса чорноморської креветки відповідає рекомендаціям ФАО/ВООЗ для дорослої людини тільки за сумарною



кількістю НЖК і відрізняється за усіма показниками гіпотетичного ідеального ліпиду [138]. Останні являють собою усереднені величини необхідного надходження харчових речовин для оптимального забезпечення фізіологічних процесів в організмі людини (рис.3.5).

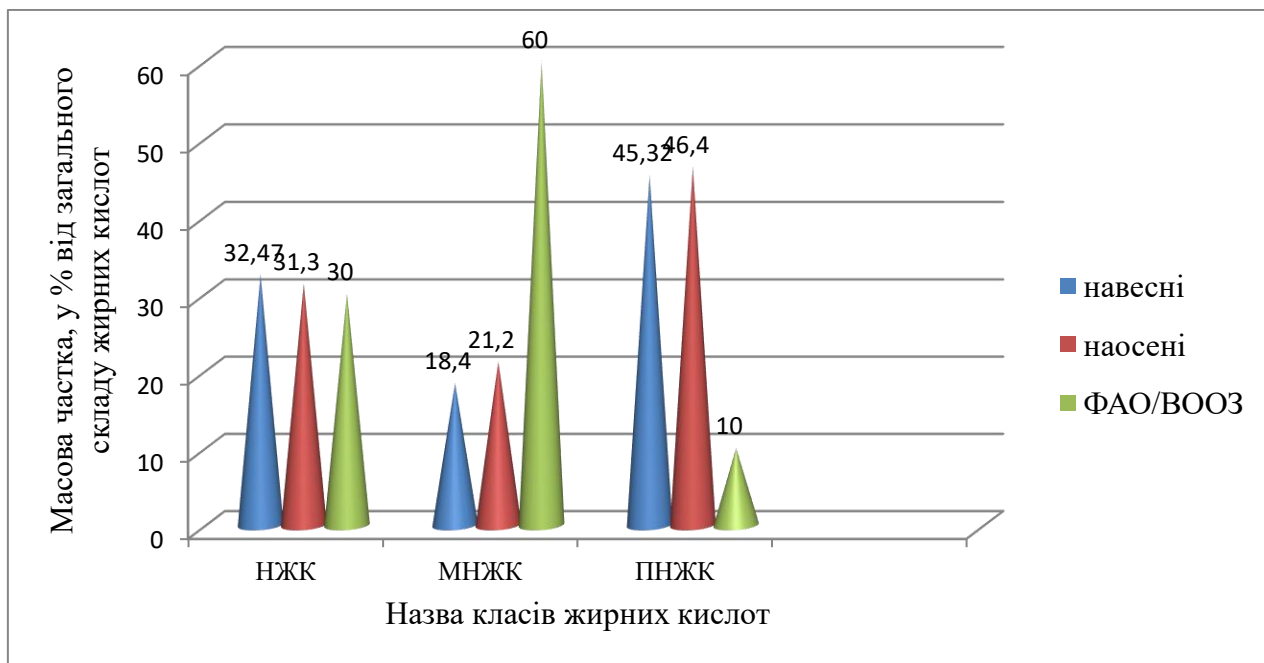


Рис. 3.5. Відповідність суми класів жирних кислот ліпідів ЧТК у весняний та осінній періоди вилову за рекомендаціям ФАО/ВООЗ

На думку інших авторів, харчова цінність ліпідів залежить від інших співвідношень класів жирних кислот і їх ізомерів [87]. Результати наших досліджень цих показників наведені в табл. 3.7.

Висока кількість жирних кислот  $\omega 3$  ейкозапентаєнової і докозагексаєнової свідчить про унікальну харчову цінність ліпідів гепатопанкреасу чорноморської трав'яної креветки. Встановлено, що у харчуванні людини дефіцитними являються ПНЖК родини  $\omega 3$  [40, 52, 90, 132, 138, 194, 263], яким у наступний час відділяють значний інтерес для забезпечення і реалізації оптимальних фізіологічних процесів в організмі людини, а також для створення лікувальних та профілактичних препаратів при серцево-судинних, стресових станів, онкологічних захворювань, підтримки імунної систем, підвищення розумових здібностей, та інш.

**Оцінка харчової цінності загальних ліпідів гепатопанкреаса  
чорноморської трав'яної креветки**

Найменування виду ліпідів	Співвідношення жирних кислот				
	НЖК : МНЖК : ПНЖК [87]	ПНЖК : НЖК [87]	18 : 2 : 18 : 1 [87]	18 : 2 : 18 : 3 [87]	ω-6 : ω-3 [64]
Ідеальний ліпід	1 : 1 : 1	0,2 : 0,4	>0,25	>7	5–10 : 1
<b>Гепатопанкреас чорноморської трав'яної креветки</b>					
Преднерестовий період	1,76 : 1 : 2,46	1,41 : 1,0	0,15	0,70	1 : 7, 95
Післянерестовий період	1,47 : 1 : 2,10	1,00 : 0,78	0,10	0,30	1 : 11,00

Результати досліджень свідчать про те, що ліпіди гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки за показниками біологічної цінності можуть бути рекомендовані для збагачення харчових продуктів ПНЖК родини ω-3, формування ліпідної компоненти харчових продуктів із заданими властивостями за кількістю фракцій фосфоліпідів і ПНЖК, а також для створення субстанції лікарських препаратів.

### 3.4. Дослідження вмісту каротиноїдів у неїстівних частинах тіла

Каротиноїди – представляють важливий клас природних полієнових пігментів, які необхідні для захисту організму від руйнування активними формами кисню, вільними радикалами при оксидативному стресі, забезпечують профілактику злоякісних захворювань, серцево-судинних, катаракту та інших дегенеративних і генотоксичних порушень [95, 99, 112, 136, 146, 209, 213, 222, 226, 231, 233, 238, 251].

Ці сполуки у ракоподібних обумовлюють їх рожеву чи червону фарбу і формують комплекси з наступними групами ліпідів: фосфоліпідами, стерінами і вільними жирними кислотами.

Серед каротиноїдів у ракоподібних переважає астаксантін, котрий у більшій масі присутній у вигляді складних ефірів жирних кислот [189].

Екстракти каротиноїдів з ракоподібних отримують різними способами [70, 83, 99, 222, 265]. Ми проводили екстрагування астаксантину поетапно, додаючи нові порції розчинників до повного знебарвлювання сировини. В наших експериментах апробовано використання різних розчинників: етилового спирту, ацетон, бінарний розчинник. (хлороформі та етиловому спирті 2 : 1) і гексан з етілацетатом (1 : 1).

Визначення астаксантину проводили методом тонкошарової хроматографії. На рис.3.6 наведено хроматограми каротиноїдів, розділених у системі розчинників гексан-етілацетат (зліва направо) – у видимому (А) та ультрафіолетовому світлі (Б).

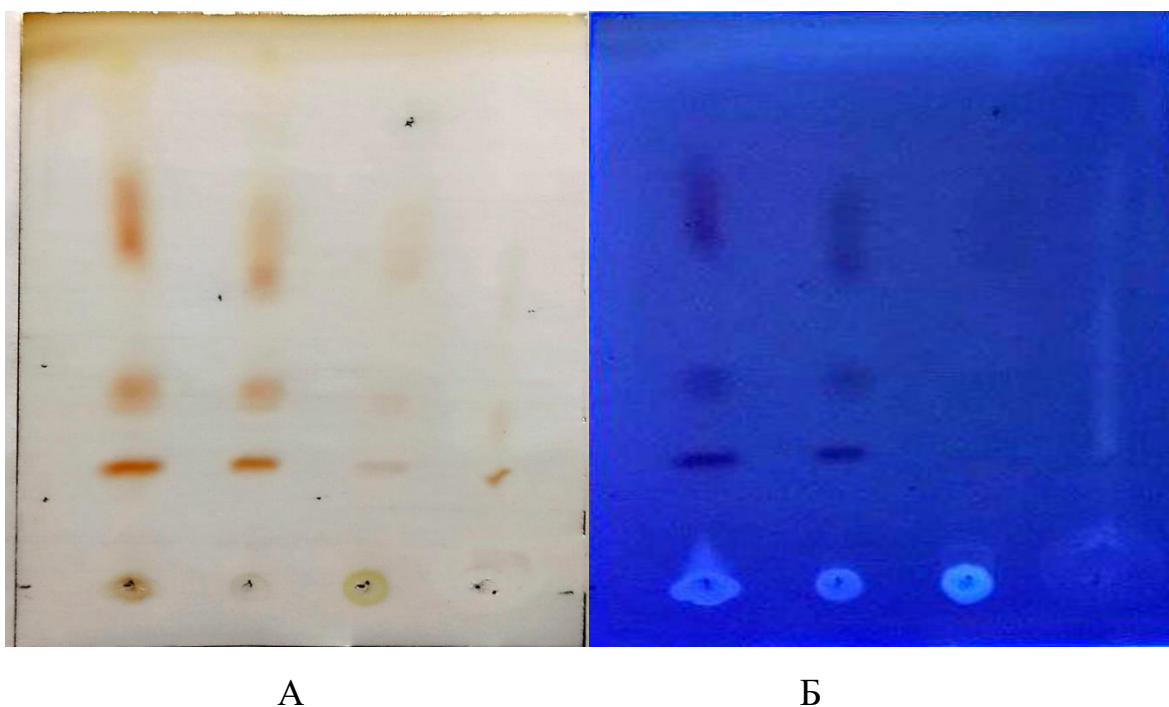


Рис.3.6. Хроматограми каротиноїдів, розділених у системі ацетон – петролейний ефір (1 : 4)

Ідентифікацію смуг на хроматографах оцінювали у відповідності до літературних даних [11, 189]. Знизу у вигляді полоски – цис-астаксантин, зверху – транс-астаксантин.

Максимальна оптична густина екстрактів спостерігається при 483, 485 нм, відповідно. Спектральні характеристики підтверджують домінування

астаксантину (загальний спектр) (рис.3.7). та мають характерний для атаксантину пік при 483 – 485 нм. Визначено, що максимальне відділення атаксантину відбувається у хлороформі з етанолом при співвідношенні 1 :1, на другому місці у етанолі, на третьому – у ацетоні, і четвертому – у гексані з етілацетатом (найменша кількість атаксантину).

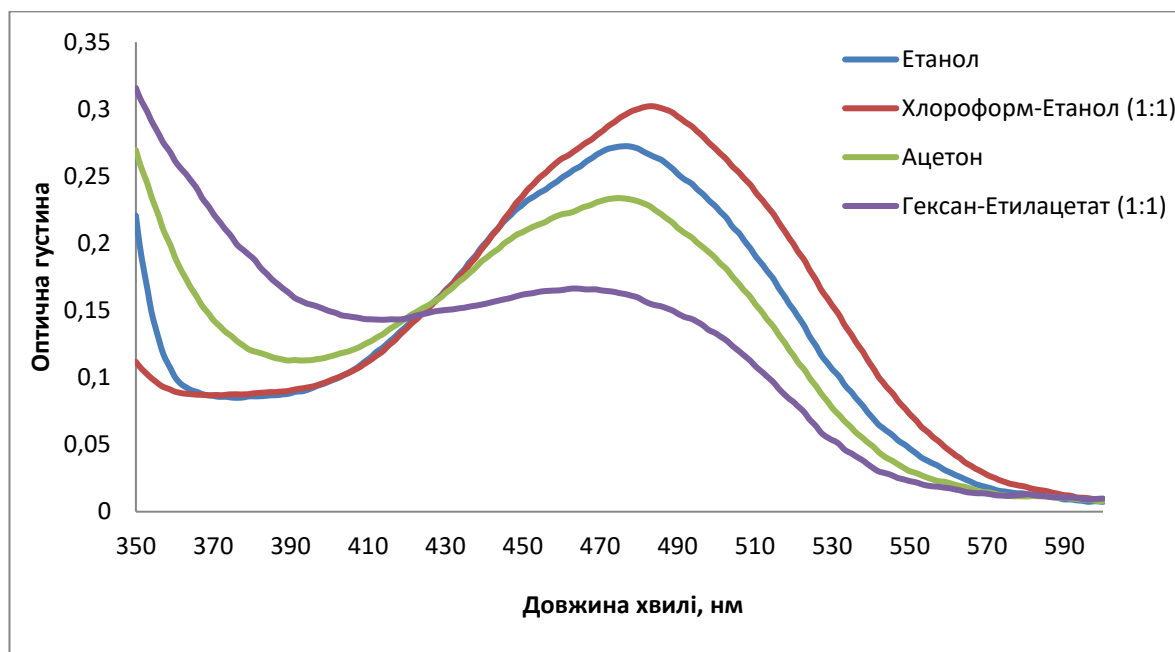


Рис.3.7. Спектри поглинання екстрактів з креветок у різних розчинниках

За показником  $R_f$  у екстрактах креветок нами ідентифіковано цис-астаксантин при  $R_f=0,23$  та довжині хвилі 483 нм (рис.3.8), та транс-астаксантин при  $R_f=0,32$  та довжині хвилі 485 нм (рис.3.9), що погоджується з літературними даними [208, 222, 226, 233, 235] та свідчить о присутності різних форм атаксантину у ліпідах ЧТК.

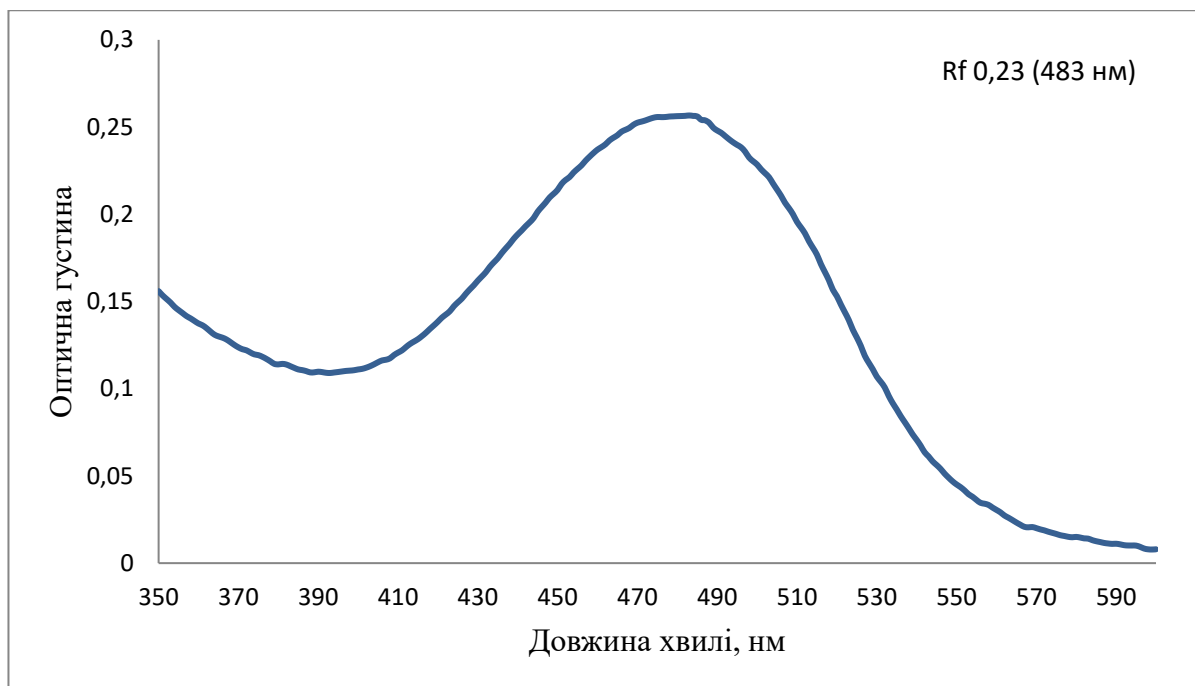


Рис.3.8. Спектри поглинання цис-астаксантину у екстрактах чорноморської трав'яної креветки

Спектри поглинання транс-астаксантину у екстрактах креветок наведено на рис.3.9.

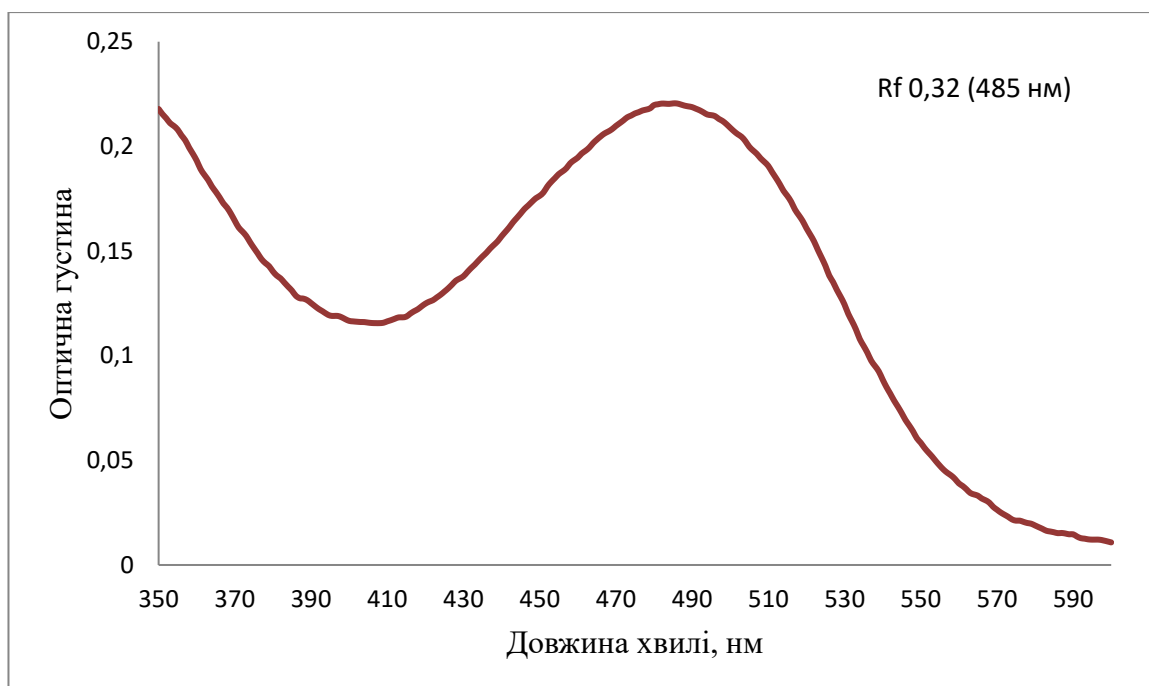


Рис.3.9. Спектри поглинання транс-астаксантину у екстрактах чорноморської трав'яної креветки

Вміст каротиноїдів у ЧТК залежить від статі та періоду життєвого циклу (табл.3.8).

Таблиця 3.8

**Залежність вмісту каротиноїдів від статті та життєвого циклу  
чорноморської трав'яної креветки, мг/г, n=3, P≤0,05**

№	Найменування стадії життєвого циклу	Найменування статті	
		Самки	Самці
1.	Переднерестовий	150,41±9,12	137,23±8,51
2.	Нерестовий	128,24±3,61	125,43±4,33
3.	Післянерестовий	120,23±4,36	108,54±2,72
4.	Період нагулу	165,28±3,93	130,23±5,15
Середнє значення		141,04±5,25	125,35±5,17

Результати цих досліджень свідчать, що вміст каротиноїдів залежить від статті та стадії життєвого циклу. Вміст каротиноїдів у самок у переднерестовий період вища ніж у самців. Період нересту характеризується однаковим вмістом цих сполук у самок і самців. У після нересту та нагулу вміст каротиноїдів вище у самок.

Таким чином, головогрудь ЧТК містить значну кількість каротиноїдів, що дозволяє рекомендувати цю частину тіла для їх вилучення.

### 3.5. Оцінювання активності колагенолітичних ферментів

Колагеназа - це специфічний протеолітичний фермент, що руйнує пептидні зв'язки в природному колагені, основному структурному елементі сполучної тканини [68, 223, 224]. За джерелом отримання активного інгредієнта препарати колагеназ відносяться до біологічних засобів, тому що промисловою сировиною є культури мікроорганізмів чи травні залози тварин. Аналіз складу комерційних лікарських засобів, ветеринарних засобів, медичних виробів та косметичних засобів, що містять колагенази, визначив, що сучасні засоби містять у своєму складі ферментні комплекси, джерелом яких є бактерії сімейства *Clostridium* [177], інші бактерії [249, 250], або органи травного тракту (гепатопанкреас) камчатського краба *Paralithodes camtschaticus* [223,

224], трески *Gadus morhua* [162], північної креветки *Pandalus eous* [102], пілорічної сліпої кишки тунця [115]. Проте досі пошук нових джерел цих сполук остається актуальною темою для підвищення ефективності та прискорення процесу грануляції і скорочення термінів ранозагоювань у медичній практиці [66, 68, 78, 97, 103, 108, 109]. Для цього застосовують препарати протеолітичних ферментів, в основі дії яких лежить здатність очищати рани від некротизованих тканин та ексудату. Колагенази є одними з найефективніших протеолітичних ферментів, т.к. мають здатність забезпечувати розщеплення колагену – головного компонента ран і рубців.

Сполуки, які були відділені з гепатопанкреасу ЧТК, проявляли колагенолітичну активність щодо розщеплення колагену за способом [81]. Це дало підставу віднести ці сполуки до колагенолітичних ферментів. Методи визначення активності КФК засновані на вимірі ступеню гідролізу колагену 1 типу. Існують багато методів, однак нами проведено оцінка активності КФК по динаміці гідролізу меченого флуоресцеїнізотиоціанатом колагену [69]. У якості контролю використовували комерційний препарат ферменту колагенази [46] та трипсин [85]. Для розрахунку активності КФК використовували різні кількості колагену для гідролізу бактеріальною колагеназою – препаратом колагенази *Cl.histolyticum* (рис.3.10).

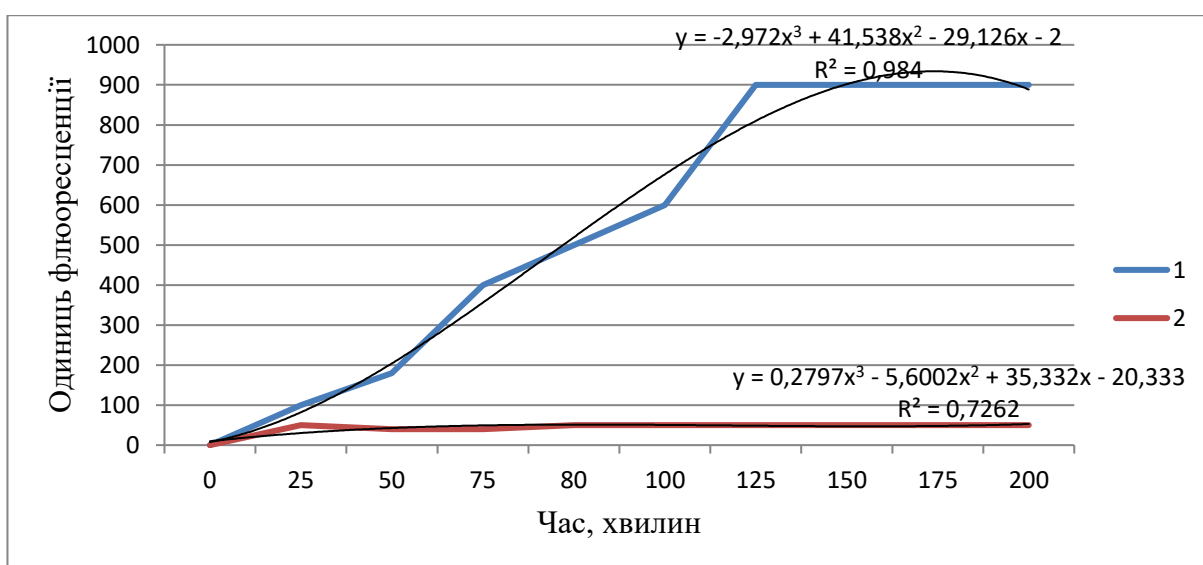


Рис.3.10. Динаміка гідролізу меченого флуоресцеїнізотиоціанатом колагену бактеріальною колагеназою *Cl.histolyticum* (1) та трипсином (2)

Результати досліджень динаміки гідролізу міченого флуоресцеїнізотіоціанатом колагена бактеріальної колагенази, колагенази з ЧТК і трипсину наведено на рис.3.11.

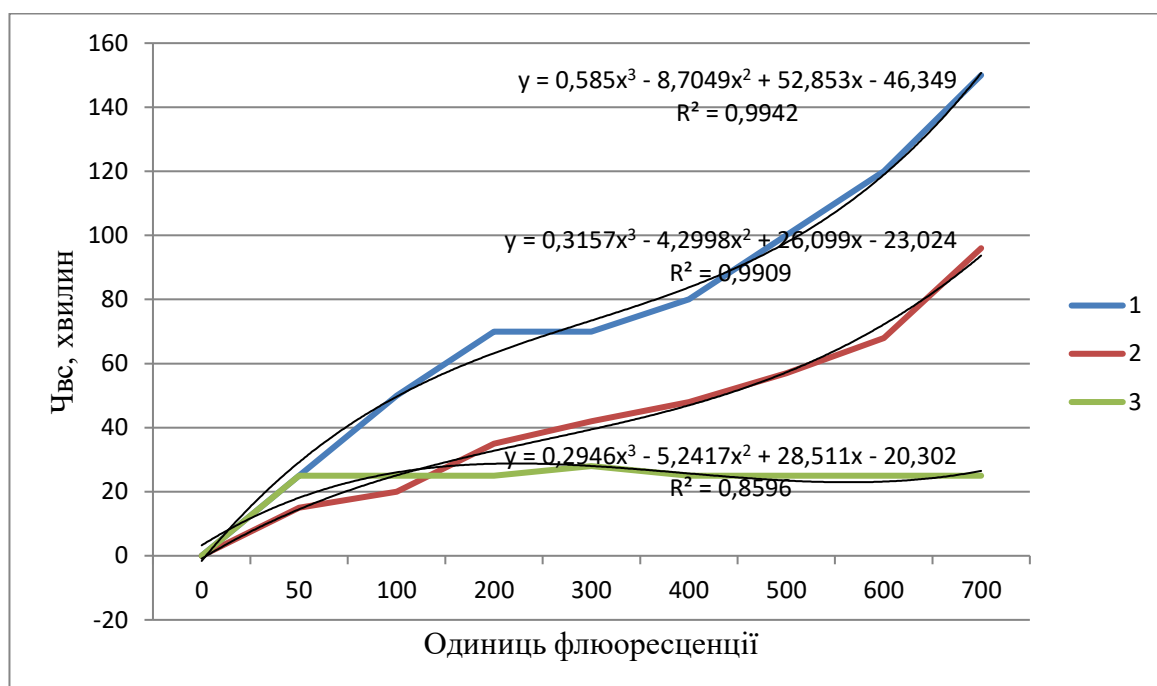


Рис.3.11. Динаміка гідролізу міченого флуоресцеїну ізотіоціанатом колагену бактеріальної колагенази (1), ферменти із чорноморської трав'яної креветки (2) і трипсину (3)

Результати наведено щодо виходу міченого продукту, тобто за змінами флуоресценції. Визначено, що ферменти із ЧТК проявляють колагенолітичну дію, яка менш ніж цей показник у колагеназі із бактеріальної колагенази, однак вища у порівнянні із трипсином. Ці дані підтверджують, що флуоргенний колаген може бути використано як субстрат для визначення колагенолітичної активності ферменту.

Таким чином, гепатопанкреас ЧТК містить ферменти, активність яких вища ніж у трипсину та нижче у порівнянні з активністю високоочищеної бактеріальної колагенази. Ці дані свідчать про можливість використання неїстівних частин тіла ЧТК - гепатопанкреасу для відділення та очищення ферментів з колагенолітичною активністю.



### 3.6. Характеристика харчової цінності мінерального складу чорноморської трав'яної креветки

Мінеральні компоненти харчування характеризуються різноманітними фізіологічними функціями: відіграють важливу роль у пластичних процесах, формуванні та побудові тканин організму, необхідні для підтримки кислотно-лужної рівноваги в організмі, створення певної концентрації іонів водню в тканинах і клітинах, міжтканинних та міжклітинних процесах як активатори й кофактори ферментів [43, 44, 64, 100, 129, 164, 169]. Показники мінерального складу креветки, а також дані з безпеки цього виду сировини необхідні для оцінки харчової цінності сировини [61, 87, 91, 166, 169, 199]. Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що м'ясо чорноморської трав'яної креветки перед нерестом і після нього містить однакову кількість золи –  $1,85 \pm 0,21$  і  $1,92 \pm 0,34$  відповідно (в середньому –  $1,88 \pm 0,27$ ). Ідентифіковано в мінеральному складі м'яса 16 елементів: K, Na, Mg, Cu, Zn, Fe, Al, Co, Cr, Li, Ni, Mn, Pb, Cd, As та Hg (табл. 3.9 і 3.10).

Рекомендовані значення фізіологічних потреб добового споживання мінеральних елементів є усередненими показниками і відображають розрахункову необхідну кількість підтримки нормального здорового стану людини. Із таких рекомендацій слідує, що вживання 100 г м'яса чорноморської креветки не здатне задовольнити потреби людини за більшістю мінеральних есенціальних елементів. Так, вміст Ca у весняний період промислу в м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 був у межах  $1,89 \pm 0,20$ , в осінній –  $1,19 \pm 0,10$  проти рекомендованого рівня на добу – 1200 мг, що становить його дефіцит понад 99 % (див. табл. 3.8). Ca виявлено в м'ясі багатьох гідробіонтів, включно з рибами, безхребетними та водоростями [82]. Так, у м'ясі *Pandalus borealis* [63] та *Euphausia superba* [2] вміст Ca становив 125,10 і 124,00 мг/100 г відповідно. Ca є визначальним фактором для нормального формування скелета й досягнення ним пікової, генетично зумовленої маси та щільності [61]. Кількість цього елемента як у м'ясі чорноморської *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 [166],

так і в м'ясі інших ракоподібних [2, 82] значно нижча від рекомендованого добового рівня його споживання [87].

Таблиця 3.9

**Порівняльна характеристика вмісту есенціальних та інших макро- і мікроелементів у чорноморській трав'яній креветці**

Назва елемента	Чорноморська <i>Palaemon adspersus</i> Rathke, 1837, періоди промислу		<i>Pandalus borealis</i> [63]	<i>Euphausia superba</i> [2]	Добовий рівень для дорослої людини	
	весняний	осінній			Потреби [87]	Токсичності [61]
Есенціальні мінеральні елементи, мг/100 г						
*Ca	1,89±0,20	1,19±0,10	125,10	124,00	1200	-
K	0,33±0,01	0,34±0,03	281,50	253,00	2500	6000
Na	0,33±0,07	0,27±0,01	118,90	313,00	1300	-
*Mg	90,10±7,78	66,10±0,06	125,10	430,00	400	-
*Cu	2,95±0,51	1,96±0,24	0,35	2,60	1,00	200
*Zn	2,51±0,28	1,93±0,14	2,12	-	12,00	600
Fe	0,92±0,90	0,86±0,06	4,69	4,10	15	200
*Mn	0,62±0,03	0,32±0,01	0,06	-	2,00	40
Cr	0,07±0,003	0,06±0,008	-	0,36	0,005	5
*Ni	0,04±0,001	0,02±0,002	0,03	2,00	0,01	20
*Li	0,12±0,05	0,04±0,003	-	4,50	-	146
Co	≤0,01	≤0,01	-	0,06	-	0,9

Примітка. \*Статистично значуща різниця ( $P \leq 0,05$ )

Есенціальні мінеральні елементи K і Na також виявлені в м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у низьких концентраціях (0,33±0,01, 0,34±0,03 і 0,33±0,07, 0,27±0,01 відповідно) проти вищої їх кількості в м'ясі інших ракоподібних – *Pandalus borealis* (K – 281,50; Na – 118,90 мг/100 г) [63], *Euphausia superba* (K – 253,00; Na – 313,00 мг/100 г [2]. K є важливим дієтичним мінералом та електролітом, який необхідний для регуляції електричних сигналів організму (підтримки клітинної полярності, передачі сигналів нейронів, передачі серцевих імпульсів і скорочення м'язів), транспорту поживних речовин і метаболітів, а також активації ферментів [43, 44]. Na важливий для ефективної роботи нирок, нервової та травної системи, для тону судин, для

нормального скорочення м'язів; спільно з К бере участь у підтримці в клітинах нормального водно-сольового балансу, регулюванні обсягу рідини в організмі, є складовою ферменту, що відповідає за біосинтез енергії та транспортування цінних амінокислот і глюкози в клітини організму [64]. Дефіцит цих елементів у м'ясі чорноморської креветки становить понад 99 %.

Концентрація Mg у м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у весняний період промислу вища, порівнюючи з осіннім, –  $90,10 \pm 7,78$  і  $66,10 \pm 0,06$  ( $P \leq 0,05$ ) та значно менша рівня вмісту цього елемента в інших ракоподібних (*Pandalus borealis* –  $125,10$  мг/100 г [63]; *Euphausia superba* –  $430$  мг/100 г [2]). Кількість Mg у м'ясі *Euphausia superba* перевищує рекомендований рівень добової потреби в цьому елементі (400 проти 430 мг/добу) [87]. Магній є есенціальним, який необхідний для адгезії та міграції клітин, енергетичного метаболізму, транскрипції ДНК, стабільності РНК, бере участь у синтезі та деградації численних нейромедіаторів, зокрема катехоламінів [43, 44].

Рівень Cu в м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 в періоди промислу перевищує кількість добового споживання, що рекомендується:  $2,95 \pm 0,5$ ;  $1,96 \pm 0,24$  мг/100 г проти 1,00–1,50 мг [166] (див. табл. 3.8). У м'ясі *Euphausia superba* також виявлено високі концентрації цього елемента –  $2,60$  мг/100 г [2], що узгоджується з результатами наших досліджень. Водночас у *Pandalus borealis* кількість Cu становить від 0,19 [63] до 0,35 мг/100 г [89].

Cu є важливим мікронутрієнтом, необхідним для процесів перенесення електронів, а також центральним компонентом багатьох ферментів, бере участь в енергетичному метаболізмі та у з'єднанні колагену й еластину.

Наявність мікроелемента Zn у м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у різні періоди промислу не виявляє суттєвих відмінностей ( $2,51 \pm 0,28$  і  $1,93 \pm 0,14$  мг/100 г навесні та восени відповідно) та узгоджується з даними щодо його вмісту в м'ясі *Pandalus borealis* ( $2,12$  мг/100 г), яка мешкає в морі Охотського [63] (див. табл. 3.8). Згідно з іншими дослідниками мінеральної компоненти, м'ясо *Pandalus borealis* з цього ж регіону містить Zn до  $0,9$  мг/100 г [89].

Концентрація Fe у м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у періоди промислу не виявляє статистично достовірних відмінностей при  $P \leq 0,05$  і становить у середньому  $0,88 \pm 0,04$  мг/100 г проти кількості, що рекомендується, – 15 мг на добу [87] (табл. 3.8). В інших видів ракоподібних встановлено вищі концентрації цього елемента: у *Pandalus borealis* – 4,69 [63], у *Euphausia superba* – 4,10 мг/100 г [2].

Концентрація Mn у м'ясі чорноморської *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у весняний період промислу вдвічі вища, порівнюючи з осіннім:  $0,62 \pm 0,03$  проти 0,32 мг/100 г (див. табл. 3.8). Рівень Mn у м'ясі охотоморської *Pandalus borealis* становив 0,063 мг/100 г [63]. Цей елемент бере участь у нормальному розвитку кісткової тканини, сприяє зміцненню імунної системи, правильному перебігу процесів травлення, а також жировому й інсуліновому обмінах і роботі головного мозгу. Потреба в цьому елементі, за даними різних джерел, становить від 2,00 [64] до 4,00 мг/100 г [87].

Вміст Cr у м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у весняний та осінній періоди промислу відповідно в 14 і 12 разів перевищує рекомендовані значення добового споживання цього елемента:  $0,07 \pm 0,003$ ;  $0,06 \pm 0,008$  проти 0,005 мг/добу (див. табл. 3.7). Високі концентрації Cr були відмічені в *Euphausia superba* – 0,36 мг/100 г [2]. Добова потреба в цьому елементі становить 0,005 мг/100 г [64, 87] за рівня токсичності – 5 мг [61]. Cr вважається важливим есенціальним мікроелементом, оскільки він сприяє структурній цілісності молекул нуклеїнових кислот; бере участь у регуляції роботи серцевого м'яза та функціонуванні кровоносних судин; сприяє виведенню з організму токсинів, солей важких металів, радіонуклідів. Проте дотепер механізми цих функцій Cr в метаболізмі остаточно не обґрунтовані. Біозасвоюваність хрому з неорганічних сполук у шлунково-кишковому тракті невисока (всього 0,5–1 %) і зростає до 20–25 % за надходження хрому у вигляді комплексних сполук (піколінатів, аспарагінатів). З урахуванням цих даних виявлений вміст Cr у м'ясі чорноморських *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 не становить небезпеки для здоров'я людини.

Рівень Ni в м'ясі чорноморської *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у весняний період промислу вдвічі більший, порівнюючи з осіннім:  $0,04 \pm 0,001$  та  $0,02 \pm 0,002$  мг/100г відповідно і перевищує рекомендоване значення – 0,01 мг, але не токсичність [61]. Згідно з літературними даними, Ni, що надходить з їжею, всмоктується переважно в тонкій кишці, і його біодоступність становить 1–10 %.

Вміст Li у м'ясі весняного вилову креветок перевищує його кількість за осіннього вилову в 3 рази:  $0,12 \pm 0,05$  проти  $0,04 \pm 0,003$  мг/100 г (див. табл. 3.8). В інших ракоподібних цей елемент наявний у вищих концентраціях (4,50 мг/100 г) [2] або не виявляється [82].

Li важливий для належного функціонування ряду ферментів, гормонів, вітамінів, факторів росту, імунної та нервової системи. Рекомендований рівень добового споживання Li досі не встановлений, однак є дані про рівень токсичності – 146 мг на добу [61, 214].

Вміст Co у м'ясі *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 не виявляє відмінностей залежно від сезону вилову і становить  $\leq 0,01$  мг/100 г (див. табл. 3.8). У м'ясі інших ракоподібних, наприклад *Pandalus borealis*, цей елемент не виявлено [63], водночас у *Euphausia superba* встановлено його вміст в обсязі 0,90 мг/100 г [2]. Цей елемент є життєво необхідним та незамінним компонентом багатьох ферментів і коферментів [64]. У середньому надходження іонів Co в організм людини з продуктами харчування становить 0,012 мг/день і перевищення фізіологічного рівня споживання.

Токсичні та маловивчені елементи.

Однією з груп, що належать до токсичних елементів, є важкі метали: Pb, Cd, As і Hg, які в певних концентраціях можуть шкідливо впливати на організм людини, здатні накопичуватися в тканинах, викликаючи ряд захворювань [121]. Ці елементи надходять до океану через атмосферу і з похованням різноманітних відходів у Світовому океані [131, 141, 159] і підлягають постійному контролю за їх вмістом [37, 40, 90, 121].

Оцінка вмісту важких металів у м'ясі чорноморської *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 в періоди промислу та їх відповідності допустимим рівням представлена у табл. 3.10.

Таблиця 3.10

**Оцінка відповідності вмісту важких металів у чорноморській  
трав'яній креветці вимогам щодо безпечності**

Важкі метали, мг/кг						Допустимі рівні, не більше ніж [121]
Назва елемента	Palaemon adspersus Rathke 1837, період промислу		Pandalus borealis [63]	Pandalus goniurus [89]	Euphausia superba [2]	
	перед- нерестовий	після- нерестовий				
Pb	<0,01	<0,01	0,15	0,01	0,10	2,0
Cd	0,17±0,01	<0,01	0,50	0,02	0,01	0,5
As	0,24±0,02	0,24±0,02	2,03	2,57	0,50	0,5
Hg	<0,01	<0,01	0,17	0,11	0,01	0,1
Радіонукліди, Бк/кг						
<sup>137</sup> Cs	0,10±0,001	0,35±0,001				100
<sup>90</sup> Sr	257,11±30, 20	183,51±45, 30	241,35±2 8,11			1000

Також визначено такі мікроелементи, як Al, Ag, Ba, B, Li и Ві, фізіологічне значення яких сьогодні недостатньо визначено [91, 166, 192]. Вміст радіонуклідів <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr суттєво нижче допустимих рівнів [37, 121].

Рівень есенціальних мінеральних елементів (Ca, K, Na, Mg, Zn, Fe, Mn) істотно нижчий за фізіологічні потреби людини. Виявлено статистично достовірні вищі концентрації Mg, Cu, Mn, Ni, Cd, Al, Ba у весняний період вилову, порівнюючи з осіннім. Проте рівень токсичності елементів As, Cd, Pb, Hg у м'ясі чорноморської *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 у різні періоди вилову значно нижчі від допустимих значень. Таким чином, за показниками безпеки м'ясо чорноморських *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 відповідає вимогам безпеки та може бути використане для харчових цілей.

### 3.7. Мікробіологічні показники чорноморської трав'яної креветки

Важливим критерієм, що визначає випуск доброякісних, безпечних за епідеміологічними показниками та стійких при зберіганні продуктів харчування, є мікробіологічні показники сировини. Мікроорганізми можуть призводити до псування сировини й готової продукції, а токсичні продукти їх життєдіяльності спричинювати захворювання людини. Результати наших досліджень мікробіологічних показників наведені в табл. 3.11.

Таблиця 3.11

#### Мікробіологічні показники чорноморської трав'яної креветки в різні періоди вилову

Показник	Чорноморська трав'яна креветка			Допустимий рівень [31, 37, 38]
	травень	серпень	вересень	
МАФАНМ, КУО в 1 г	$3,5 \times 10^3$	$5,2 \times 10^4$	$4,3 \times 10^4$	$1 \times 10^5$
БГКП (коліформи), в 0,001 г	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не допускається
Золотистий стафілокок, у 0,01 г	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не допускається
Патогенні мікроорганізми, зокрема роду Сальмонела, у 25 г	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не допускається

За комплексом мікробіологічних показників чорноморська трав'яна креветка в різні місяці року відповідає державним медичним вимогам і є безпечною.

#### Висновки до розділу 3

1. Досліджено розмірно-масовий склад чорноморської креветки в різні періоди промислового вилову (весняний та осінній), що складає від 0,88 до 2,84 г, довжина тіла – 43,32 – 65,60 мм за такого співвідношення основних частин тіла: м'ясо шийки – 31,45 – 37,23; гепатопанкреас – 12,26 – 14,11; панцир головної та черевної частин – 35,51 – 41,33; серце, статеві органи, шлунок – 8,00, % відповідно.

2. За показниками хімічного складу м'ясо шийки креветки є білковою і низької жирності сировиною та містить білка в межах 14,5–15,50 % з усіма

незамінними амінокислотами на рівні, більшому, ніж в ідеальному білку; жирів – 1,60. Гепатопанкреас характеризується як жирна сировина (11,50 %) із високим вмістом ПНЖК  $\omega$ -3 (ейкозапентаєнової – 19,15%; докозагексаєнової – 16,90%) та середньобілкова сировина (9,90 %). Гепатопанкреас містить ферменти з колагенолітичною дією. Вміст каротиноїдів складає від 125,35 до 141,04 мг/г, ідентифіковані цис-астаксантин при довжині хвилі 483 нм та Rf 0,23 та транс-астаксантин при довжині хвилі 485 і Rf 0,32. За мікробіологічними показниками, вмістом важких металів і радіонуклідів чорноморська трав'яна креветка відповідає вимогам до безпечної харчової продукції.

3. Порівняльний аналіз розмірно-масового та хімічного складу чорноморської трав'яної креветки погоджується з аналогічними показниками інших ракоподібних тварин, тому вона може бути рекомендованою для комплексної переробки, яка включає використання усіх частин тіла для вилучення біологічно активних речовин білкової та ліпідної природи.

4. Ліпіди креветок характеризуються високим вмістом ПНЖК  $\omega$ -3 та каротиноїдів, що може бути рекомендовано для удосконалення технології комплексної переробки з метою вилучення цих сполук.

5. Гепатопанкреас креветок містить ферменти з колагенолітичною дією, специфічно гідролізуючи колаген, і може бути використаний для вилучення цих ферментів.

6. Мінеральний склад чорноморської трав'яної креветки представлено усіма есенціальними, мало вивченими й токсичними елементами, рівень вмісту яких відповідає безпечній сировині.

Матеріали основних положень розділу викладено у публікаціях здобувача: [5 – 8, 49 – 54, 166].



## РОЗДІЛ 4

### УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ КОМПЛЕКСНОЇ ПЕРЕРОБКИ ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ

Теоретичні дослідження в галузі переробки ракоподібних, аналіз розмірно-масового, хімічного складу й біохімічних властивостей сировини чорноморської трав'яної креветки визначили доцільність її комплексної переробки з метою вилучення з головогрудей ліпідно-каротиноїдного комплексу та ферментних препаратів колагенолітичної дії.

У технологічному циклі комплексної переробки цього виду ракоподібних доцільно відділяти шийку з м'ясом і головогруді, які містять гепатопанкреас та панцир. Аналіз літературних джерел і патентної інформації показав, що використання методу екстракції цих сполук системою органічних розчинників дозволить відділити в єдиному технологічному циклі ліпідно-каротиноїдну фракцію та комплекс ферментних препаратів з колагенолітичною дією. Визначено, що екстракція являє собою масообмінний процес, який кількісно характеризується коефіцієнтом розподілу – відношенням рівноважних концентрацій компонента, що вилучається у водній і органічній фазах відповідно.

Екстракція передбачає стадію змішування початкового розчину з екстрагентом, стадію механічного розділення (розшарування) двох фаз – екстракту, збагаченого компонентом, що вилучається, і залишку початкового розчину (рафінату); видалення екстрагенту з обох фаз і його регенерацію для повторного використання.

Ефективність екстракції залежить насамперед від ступеня подрібнення сировини. Тому на першому етапі удосконалення технології переробки чорноморської трав'яної креветки визначали вплив ступеня подрібнення головогрудей на ефективність відділення з неї ліпідно-каротиноїдного комплексу та ферментних препаратів з колагенолітичною дією.

Одним із факторів, що визначають особливості масообміну в екстракційних технологіях виділення ліпідів і каротиноїдів із сировини тваринного походження, є склад, а також гістохімічні особливості розподілу ліпідів і каротиноїдів. Відомо, що з огляду на гістологічні особливості ліпіди в організмі тварин можуть характеризуватися як внутрішньоклітинним, так і позаклітинним типом локалізації. Тому ефективність відділення ліпідної і білкової компонент залежить від багатьох факторів, зокрема ступеня подрібнення, співвідношення сировини і розчинника та інших.

#### **4.1. Математичне моделювання технологічних параметрів вилучення біологічно активних сполук з неїстівних частин тіла чорноморської трав'яної креветки**

Вибір оптимальних параметрів здійснення технологічного процесу екстрагування комплексу біологічно активних речовин із нехарчових частин тіла чорноморської трав'яної креветки можливо здійснити за допомогою використання методів математичного моделювання. Їх застосування дає змогу реалізувати всі можливі неповторювані комбінації, уможливорює оцінювання впливу не тільки окремих факторних ознак, а й їх сукупності, гарантує отримання регресійної моделі, яка адекватно описує локальний відрізок факторного простору в зазначеному процесі [15, 57, 240].

На підставі результатів експериментальних даних проведено математичне моделювання окремих технологічних процесів вилучення ліпідної складової з головогрудей ЧТК в умовах 18–20 °С. Введено позначення першого фактора (фактор А – ступінь подрібнення) як X 1 за найменшого та найбільшого значення цього фактора (див. рис. 4.1, додаток Г); позначення другого фактора (фактор В – масова частка ацетону, як X 2 також при найменшому та найбільшому його значенні (від 3 до 11 од. (див. рис. 4.5, додаток Г); позначення третього фактора – фактор С (час екстракції) як X 3 при найменшому та найбільшому значенні цього фактора (від 10 до 40 хв)

(див. рис. 4.6, додаток Г). Функція відгуку (вихід ЛКК у % від загальних ліпідів позначено як Y (див. рис. 4.7, додаток Г).

Для цього експерименту обрано модель плану «Центральний композиційний план:  $2^3$  із зірковими точками» (див. додаток Г, рис. 4.8). На підставі цих даних обрано характеристики плану «Ортогональний» порядок проведення експериментів без рандомізації (див. рис. 4.9, додаток Г). Після введення усіх параметрів сформовано відповідний план експерименту (табл. 4.4, рис. 4.9, додаток Г).

Таблиця 4.1

### Параметри експерименту і визначення значень функції відгуку

№ досліду	X 1, мм	X 2, од.	X 3, хв	Y, % від загальних ліпідів
1	3,5	7,0	25,0	10,3
2	3,5	7,0	25,0	10,3
3	1,0	3,0	10,0	6,3
4	6,0	3,0	10,0	6,5
5	1,0	11,0	10,0	7,0
6	6,0	11,0	10,0	7,1
7	1,0	3,0	40,0	8,2
8	6,0	3,0	40,0	8,4
9	1,0	11,0	40,0	8,9
10	6,0	11,0	40,0	8,7
11	0,282029	7,0	25,0	8,9
12	6,71797	7,0	25,0	9,3
13	3,5	1,85125	25,0	8,2
14	3,5	12,1488	25,0	9,0
15	3,5	7,0	5,69217	5,5
16	3,5	7,0	44,3078	8,7

На рис. 4.1 показано вплив факторів на функції відгуку.

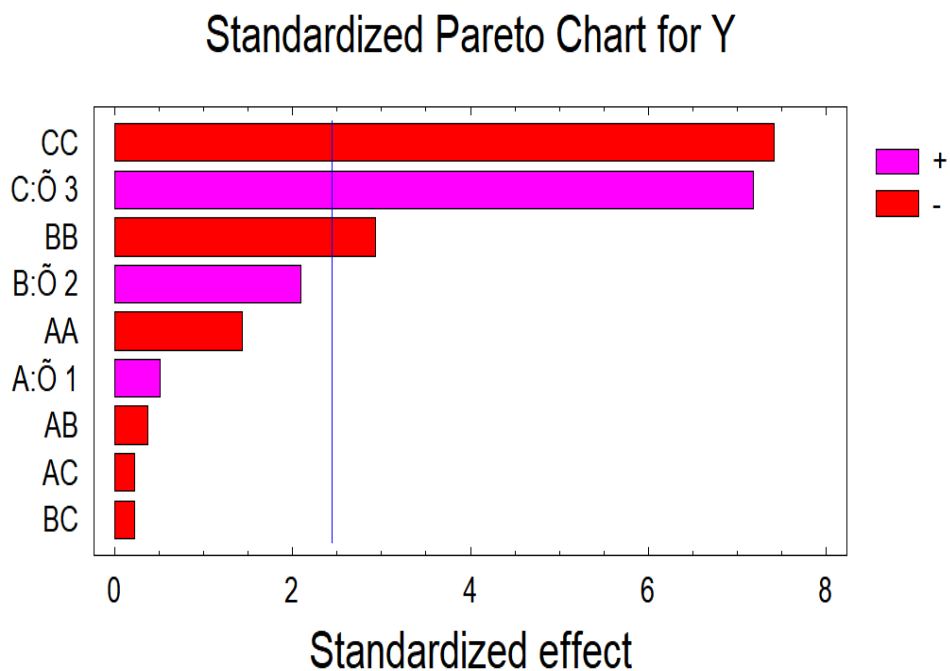


Рис. 4.1. Розподілення факторів та їх вплив на функцію відгуку

Залежність функції відгуку Y від факторів наведено на рис. 4.2.

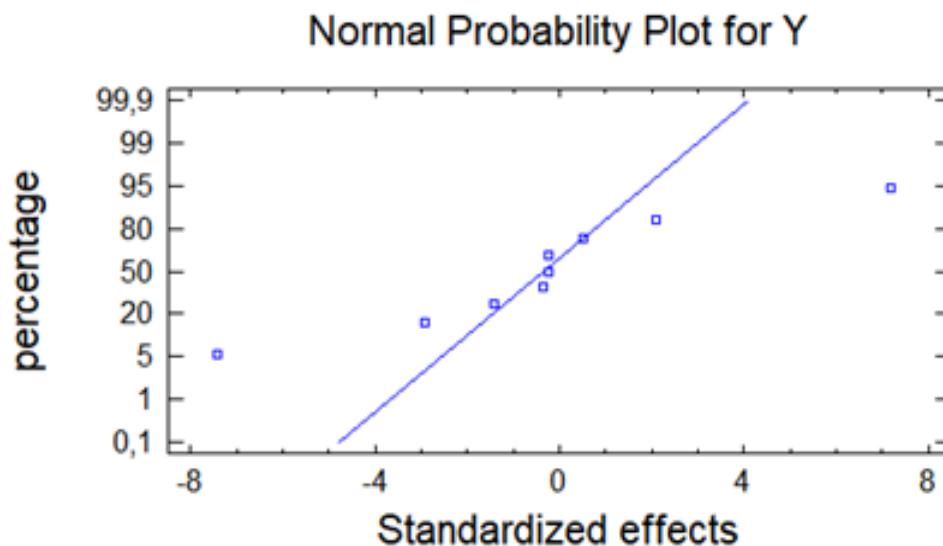


Рис. 4.2. Залежність функції відгуку Y від факторів (вихід ліпідів у % від загальних ліпідів)

Рівняння функції відгуку має такий вигляд:

$$Y = 0,704921 + 0,421581 * X_1 + 0,628272 * X_2 + 0,407698 * X_3 - 0,0462887 * X_1^2 - 0,00625 * X_1 * X_2 - 0,001 * X_1 * X_3 - 0,0369424 * X_2^2 - 0,000625 * X_2 * X_3 - 0,00665072 * X_3^2 \quad (4.1)$$

При заданому максимальному значенні функції  $Y$  внаслідок проведення планування експерименту визначено оптимальні параметри технологічного процесу (див. табл. 4.2).

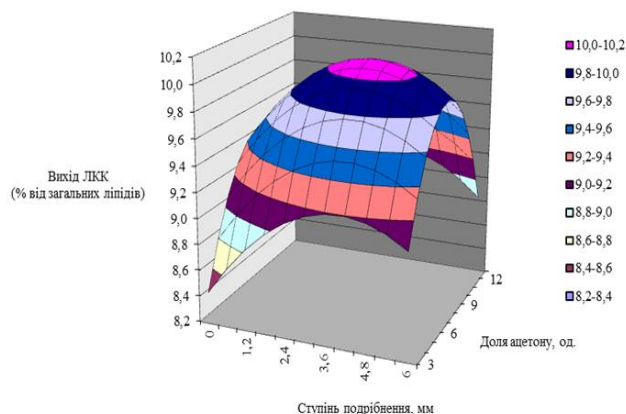
Таблиця 7

### Фактори планування експерименту та визначені оптимальні параметри

Фактор	Оптимальні параметри
$X_1$ (ступінь подрібнення)	3,7 мм
$X_2$ (масова частка ацетону)	7,9 од.
$X_3$ (час екстракції)	30 хв
$Y$ (вихід ЛКК)	10,10 %

Отже, найбільший вихід ЛКК відповідає 10,1 % і може бути досягнутий у разі подрібнення сировини до 3,7 мм, за її співвідношення до ацетону як 1 : 7,9 і часу екстракції 30 хв.

Поверхню відгуку функції наведено на рис. 4.3.

Рис. 4.3. Графік поверхні відгуку функції  $Y$  (вихід ЛКК)

Отже, на підставі математичного моделювання, зокрема застосування методу планування трифакторного експерименту в програмі Statgraphics Plus у вигляді ортогонального центрального композиційного плану із зірковими точками з використанням як факторів функцій таких технологічних параметрів:

ступеня подрібнення, долі ацетону та часу екстракції – отримано оптимальні значення функцій відгуку: вихід ЛЛК – 10,1 % від загального хімічного складу, ступінь подрібнення – 3,7 мм, співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 за часу екстракції 30 хв. Визначена поверхня відгуку з точністю 95,3 % відповідно до заданих параметрів описує мінливість функції Y.

#### **4.2. Визначення умов подрібнення сировини до розмірів переважної фракції**

Встановлено, що в процесі екстрагування відбуваються процеси масообміну, при яких забезпечується зовнішня та внутрішня дифузії [16]. За великих розмірів домінують процеси зовнішньої дифузії: відбувається підвід екстрагенту тільки до зовнішніх шарів і за ступенем просування до центру концентрації розчинника різко зменшується. Зі зменшенням розмірів швидкість масообміну зростає і внутрішня поверхня стає рівнодоступною для реагуючих молекул. Важливим із факторів масообміну є розмір та однорідність подрібненої сировини. Тому важливим є визначення умов подрібнення сировини до отримання більш однорідної за масою її частинок.

Дослідження часу подрібнення сировини на вихід ЛКК проводили за її подрібнення до розмірів переважної фракції, яка не перевищує 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50; 3,00; 3,50; 4,00 мм. Залежність масової частки фракцій від часу подрібнення сировини наведено в табл. 4. 3.

*Таблиця 4.3*

#### **Вплив часу подрібнення голово груді чорноморської тра'вяної креветки на розподіл частинок за розміром, n = 3, P ≤ 0,05**

Час подрібнення, хв	5	10	15	20	25	30	35	40
Розмір частинок фракції, не більше ніж, мм	0,50± 0,02	1,00± 0,01	1,50± 0,03	2,00± 0,02	2,50± 0,01	3,00± 0,02	3,50± 0,01	4,00± 0,03
Вміст фракції, у % до маси зразка	71±1,02	74±1,31	78±0,98	80±0,87	83±1,23	85±1,43	85±1,26	79±1,41

За результатами цих досліджень вміст переважної фракції до 85 % з розміром частинок 3,00–3,50 мм утворюється після 30–35 хв подрібнення голово груді ЧТК. Згідно з результатами математичного моделювання оптимальним розміром фракцій для забезпечення інтенсивної екстракції є розмір частинок 3,7, що погоджується з результатами експериментальних досліджень.

#### **4.3. Оцінка впливу температури екстрагування на вихід ліпідно-каротиноїдного концентрату**

Температура екстрагування є одним із важливих факторів, які впливають на ефективність вилучення ліпідної складової та її якості. Попередніми дослідженнями показано доцільність використання низьких температур для вилучення ферментів колагенолітичної дії у діапазоні від +10 до –20 °С, які дозволяють зберегти питому активність ферментів [45, 77, 81]. Біологічна активність ліпідів також зберігає свої властивості за низьких температур. Однак, вказаний діапазон температур досить великий і пов'язаний з енергозатратами, тому визначення найбільш ефективної температури є актуальним. Результати впливу температурного фактора на вилучення масової частки ліпідів та їх якості за вмістом поліненасичених жирних кислот при використанні опосередкованого показника – йодного числа – наведено на рис. 4.4.

Аналіз цих даних свідчить, що якість ліпідної складової залежить від температури екстрагування: зниження температури від +4 до –20 °С підвищує вихід біологічно цінних ПНЖК. Тому доцільно використовувати у подальших дослідженнях температуру екстрагування –20 °С та виявляти інші способи підвищення виходу ліпідної складової та ПНЖК.

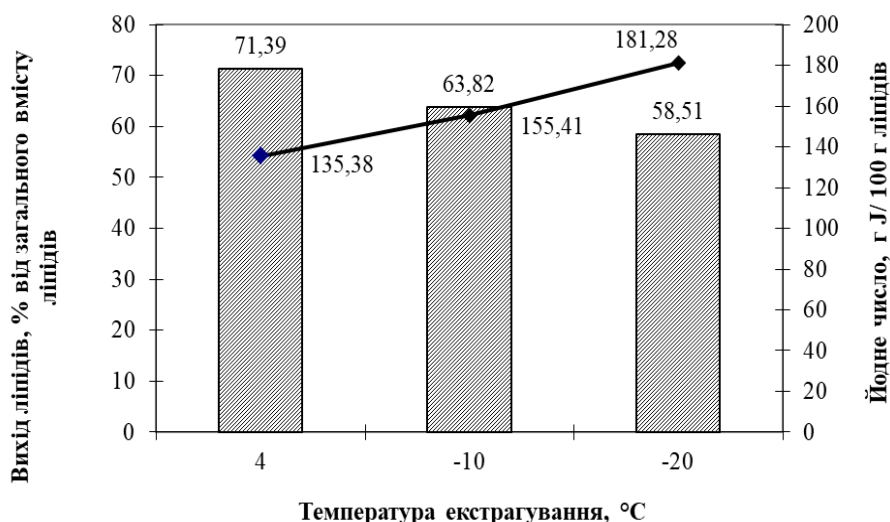


Рис. 4.4. Вплив температури екстрагування на масову частку ліпідної фракції та йодне число,  $n=3$ ,  $P \leq 0,05$

Такими способами можуть бути зміна часу і кратності екстрагування, попередня обробка сировини СВЧ, використання двох розчинників, та інші способи [86, 120, 137, 175, 208, 267, 270].

#### 4.4. Вплив часу екстракції на фракційний склад ліпідів

Фракційний склад ліпідів гепатопанкреаса ЧТК представлений тригліцеридами ( $35,2 \pm 5,3$  %), фосфоліпідами ( $16,8 \pm 3,6$  %), вільними жирними кислотами ( $12,5 \pm 2,1$  %), стеринами ( $6,5 \pm 1,4$  %), ефірами стеринів ( $6,5 \pm 1,3$  %), моно- і дигліцеридами (від  $1,5 \pm 0,5$  до  $2,7 \pm 0,4$  % кожна). Найбільшу біологічну активність мають фосфоліпіди [94, 113, 142, 172, 228, 236] і каротиноїди [112, 189, 213, 222, 231, 235, 251, 275], тому важливо оцінити вплив часу екстракції на вихід цих фракцій. Результати наших досліджень впливу часу екстракції при співвідношенні сировини та охолодженого до  $-20$  °C ацетону як 1 : 7,9 на фракційний склад ліпідів наведено в табл. 4.4.

Залежність впливу різного часу екстрагування на вихід біологічно активних фракцій ліпідів наведено на рис. 4.5.



**Вплив часу екстракції на фракційний склад ліпідів головогрудей  
чорноморської трав'яної креветки, n = 3, P ≤ 0,05**

Назва фракції	Фракційний склад ліпідів сировини	Вихід фракцій, у % від суми загальних ліпідів залежно від часу екстракції, хв			
		10	20	30	40
Тригліцериди	35,2 ± 5,3	25,13±1,23	30,65±2,31	32,44±1,99	31,95±0,98
Фосфоліпіди	16,8 ± 3,6	13,01±0,92	14,28±1,98	15,32±1,22	15,03±1,09
Вільні жирні кислоти	12,5 ± 2,1	8,87±0,87	10,11±0,45	11,21±1,32	10,11±0,98
Стерини	6,5 ± 1, 4	4,61±0,32	5,61±0,43	5,83±1,02	5,32±0,89
Ефіри стеринів	6,5 ± 1,3	4,31±0,24	5,10±0,65	5,81±0,51	5,09±0,43
Моногліцериди	1,5 ± 0,5	1,06±0,09	1,22±0,03	1,02±0,01	0,91±0,01
Дигліцериди	2,7±0,4	1,91±0,07	2,03±0,05	2,34±0,03	2,08±0,06
Каротиноїди	27,29±1,09	9,02±0,91	10,32±1,24	11,87±1,54	10,24±0,91

Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що після 10 хв відділення фракції тригліцеридів складає 71 % від їх вмісту в сировині (див. табл. 4.4 і рис. 4.5). Зі збільшенням часу екстрагування до 20 хв відбувається підвищення вилучення цієї фракції до 87 %, після 30 хв – до 92,15 %. Подальше екстрагування ліпідів до 40 хв не приводить до збільшення вилучення фракції тригліцеридів. Значення коефіцієнта апроксимації поліному 3 ступеня –  $R^2 = 0,8883$  свідчить про достовірність встановленої нами тенденції екстрагування тригліцеридів. Максимальний вихід цих фракцій визначено після 30 хв.

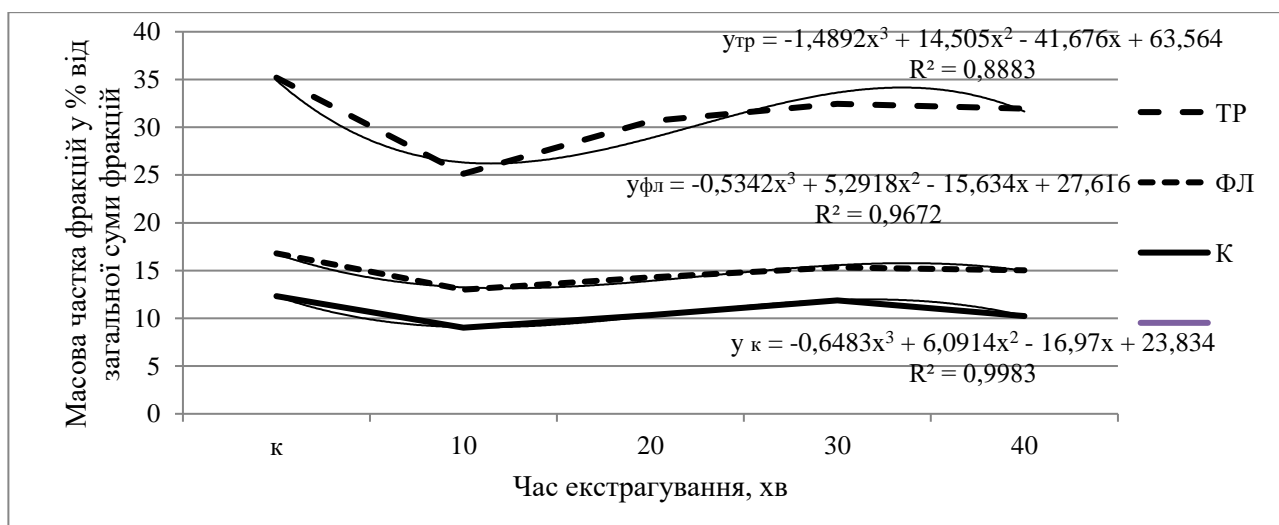


Рис. 4.5. Залежність виходу біологічно активних фракцій ліпідів від часу екстрагування, n = 3, P ≤ 0,05

Згідно з результатами наших досліджень протягом 10 хв відділяється 77,38 % фосфоліпідів від початкового їх вмісту (див. табл. 4.5 і рис. 4.5). Збільшення часу до 20 хв приводить до підвищення вилучення цієї фракції до 85,0 % і після 30 хв – до 91,00 %. Подовження екстрагування до 40 хв не приводить до збільшення виходу цієї фракції. Коефіцієнт апроксимації поліному 3 ступеня –  $R^2 = 0,9672$  свідчить про достовірність визначеної залежності.

Ефективність екстрагування каротиноїдів також залежить від часу. Встановлено, що після 10 хв масова частка каротиноїдів складає 73,21 %, після 20 хв – 83,76 і після 30 хв – 96,34 % від їх вмісту в сировині (див. табл. 4.5 та рис. 4.5). Подальше екстрагування не приводить до збільшення вилучення цієї фракції. Коефіцієнт апроксимації поліному 3 ступеня –  $R^2 = 0,9983$  свідчить про достовірність визначеної залежності ефективності екстрагування каротиноїдів від часу. Результати наших досліджень погоджуються із загальними теоретичними й експериментальними уявленнями щодо залежності ефективності екстрагування від часу [16, 267]. Збільшення часу екстрагування до 30 хв сприяє більшому вилученню усіх ліпідних фракцій і супутніх сполук (каротиноїдів).

#### **4.5. Дослідження впливу кратності екстракції на вихід ЛКК**

Кратність екстрагування також впливає на ефективність вилучення ЛКК. Відповідно до попередніх досліджень нами встановлено, що за співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 досягається оптимальне вилучення ЛКК – 10,1 % від загального хімічного складу, тобто 87,82 % від вмісту ліпідів. Згідно з хімічним складом масова частка ліпідів складає 11,50 %, що дає підставу для пошуку факторів, які можуть підвищити їх вихід. Одним із таких факторів є кратність екстрагування. Визначення впливу цього фактора проводили за дотримання співвідношення сировини й охолодженого ацетону 1 : 7,9 і подрібнення сировини до 3,7 мм за тривалості кожної екстракції впродовж 30 хв. Сировина для цих експериментів містила у середньому 133,18 мг/г каротиноїдів та 10,9 %

жиру. Результати наших досліджень впливу кратності екстрагування на вихід каротиноїдів і ЛКК представлено в табл. 4.5.

Таблиця 4.5

**Вплив кратності екстракції на вихід каротиноїдів і ЛКК  
з головогрудей ЧТК, n = 3, P ≤ 0,05**

Кратність екстракції	Вихід каротиноїдів,		Вихід ЛКК, %	
	мг/100 г ліпідів	% від загальної їх кількості	від загального вмісту ліпідів	від загального хімічного складу
1	110,32±1,23	82,83±1,41	58,60±2,12	9,61±0,23
2	10,62±0,19	7,97±0,05	13,33±1,09	1,48±0,45
3	0,99±0,01	0,74±0,01	6,57±0,92	0,61±0,03

Аналіз результатів досліджень свідчить, що первина екстракція забезпечує найбільший вихід цільових продуктів, як загальної кількості ліпідів, так і каротиноїдів. Так, при першій екстракції відділено 58,60±2,12 % ліпідів від загального їх вмісту, що складає 9,61 % ліпідів та 110,32±1,23 мг/100 г каротиноїдів, що складає 82,83% від загальної їх суми. При вторинній та третинній екстракції вилучається незначна кількість ліпідів - 13,33±1,09 % (1,48±0,45% від загальної їх кількості) та 6,57±0,92% (0,61±0,03% від загальної їх кількості) і 0,99±0,01 мг/100 г каротиноїдів, відповідно. Тому, двократна екстракція ЛКК на протязі 30 хв кожна, достатня для вилучення максимальної кількості як ліпідів, так і каротиноїдів. Результати цих досліджень погоджуються за деякими позиціями других авторів. Так, Хіе D. з співавт. досліджено триетапний метод екстракції олії з антарктичного крилю різними розчинниками (ацетоном, гексаном та етанолом) [265 – 267]. Так, при екстрагуванні ацетоном на першому етапі також відділено максимальна кількість ліпідів – 5,08% і трикратна екстракція дозволяє вилучити до 18,99% . Однак, на фоні високої кількості каротиноїдів – 505,00 мг/кг, встановлено

низький вміст фосфоліпідів та ПНЖК (2,32 і 16,63, % відповідно). У той же час, екстракція етанолом призводить до максимального відділення фосфоліпідів і ПНЖК ( 59,52 і 41,74, % відповідно) [268]. Пов'язаний вихід фосфоліпідів та ПНЖК визначено у інших дослідженнях [265]. Узгодженість результатів наших досліджень щодо відділення каротиноїдів з ЧТК і крилю при використанні ацетону, та різниця за виходом інших фракцій можна пояснити впливом температури. Так, ми використовували низькі температури (4, -10, -20 °С). У той же час, екстракцію олії з антарктичного крилю проводили при кімнатної температурі. Таким чином, використання різних розчинників та вплив температури дозволяє селективно віділяти фракції ліпідів та їх кількість.

#### **4.6. Вплив попередньої обробки сировини СВЧ-випромінюванням на вихід ліпідної фракції**

Теоретичні дослідження свідчать про те, що використання різних фізичних методів попередньої обробки сировини позитивно впливає на кількість вилучених цільових компонентів шляхом інтенсифікації теплообмінних процесів, забезпечити мікробіологічну безпечність та підвищити якість продукції [86, 120, 158, 218, 268].

Згідно з літературних даних попередня обробка сировини СВЧ випромінюванням сприяє підвищенню відділення ЛКК. В наших експериментах ми обробляли первинний, вторинний та третинний ацетонові екстракти головогруді СВЧ випромінюванням у діапазоні сантиметрових хвиль (100 мм) та частоти 3 ГГц. Дослідження підтвердили доцільність використання СВЧ з метою підвищення виходу як загального вмісту ліпідної фракції, так і каротиноїдів (рис.4.6).

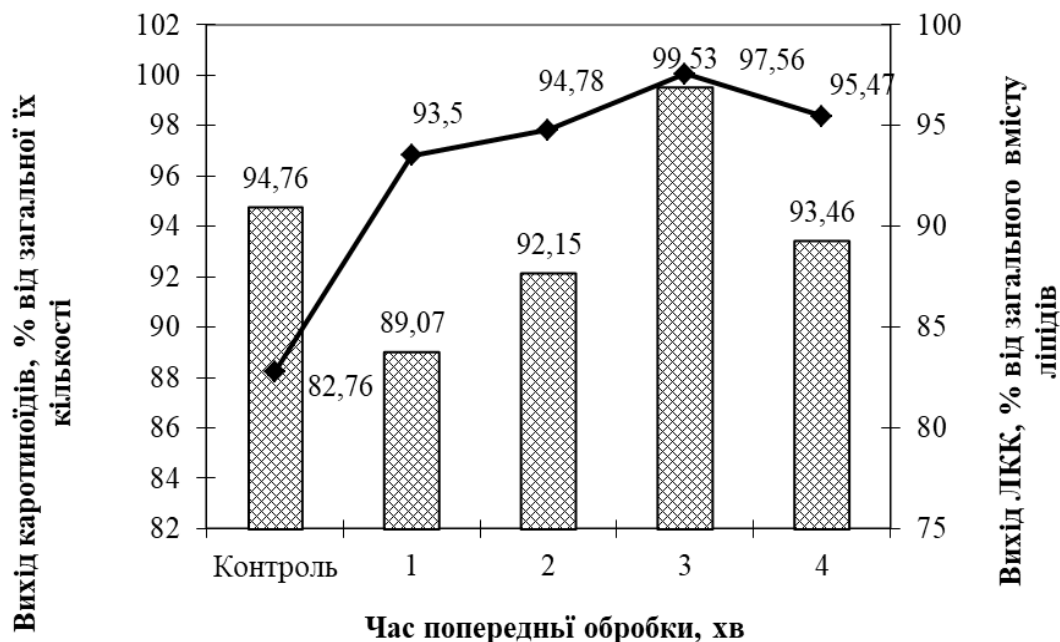


Рис. 4.6. Залежність виходу ЛКК від часу попередньої обробки сировини СВЧ у діапазоні сантиметрових хвиль (100 мм) і частоти 3 ГГц,  $n = 3$ ,  $P \leq 0,05$

Примітка. Контроль – без обробки СВЧ, двократна екстракція протягом 30 хв кожна

Аналіз результатів досліджень свідчить про те, що попередня обробка сировини СВЧ протягом 2–3 хв сприяє підвищенню вилучення як ліпідної складової, так і каротиноїдів. Подальша обробка сировини практично не впливає на цей процес. Визначену залежність можливо пояснити особливістю дії СВЧ. СВЧ-нагрів є використанням енергії електромагнітного поля надвисокої частоти з діапазоном частот  $3 \times 10^8 - 5 - 3 \times 10^9$  Гц для нагрівання різних середовищ. З погляду взаємодії харчових продуктів з електромагнітним полем компоненти харчових систем (білки, жири, вуглеводи, вода) належать до неідеальних діелектриків, а водні розчини солей (електроліти) – до провідників. При дії зовнішнього електричного поля в продукті виникають струми зміщення, що відображають діелектричні властивості, і струми провідності, що відображають переміщення вільних зарядів. Ці заряди завжди є у вологих харчових продуктах, оскільки основи, кислоти і солі дисоціюють у воді,

внаслідок чого утворюються іони та виникає активна провідність матеріалу. Можна відмітити, що обробка сировини протягом 2–3 хв супроводжується найбільш вираженою дисоціацією її молекул, підвищує контакт частинок сировини й розчинника, і таким чином забезпечується підвищення виходу ліпідів і каротиноїдів із загальної її кількості.

#### 4.7. Технологічні режими вилучення комплексу колагенолітичних ферментів

Ступінь подрібнення сировини також впливає на вихід ферментів, тому що залежно від цього показника може бути підвищений масообмін між сировиною та розчинником [16]. Залежність питомої активності ферменту колагенази від ступеня подрібнення сировини наведено на рис. 4.7.

Аналіз результатів дослідження свідчить про те, що найбільша активність комплексу ферментів колагенолітичної дії проявляється при подрібненні сировини до 3,50 мм, потім зменшується (див. рис. 4.3). Ці дані погоджуються з результатами впливу ступеня подрібнення на вихід ліпідної фракції (див. табл. 4.8).

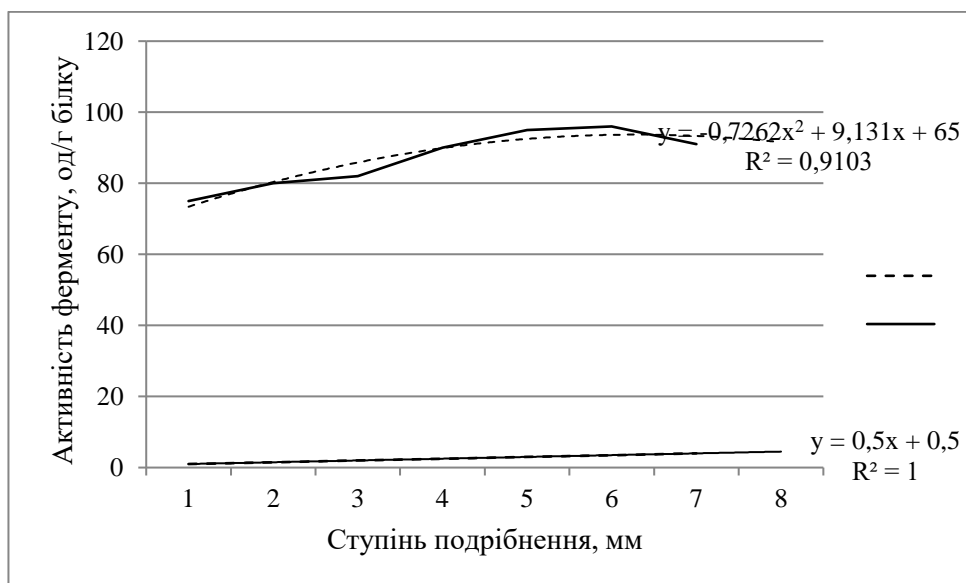


Рис. 4.7. Вплив ступеня подрібнення головогрудей чорноморської трав'яної креветки на активність ферментів колагенолітичної дії

Ацетоновий екстракт містить з'єднання як ліпідної, так і білкової природи. Подальша технологія переробки передбачає об'єднання ацетонових екстрактів, осадження білкової компоненти сульфатом амонію (50–80 % від насичення) та інкубацією протягом 1 год за температури 4 °С. Осад відокремлювали центрифугуванням за 30 000 обертів і направляли на сушку у вакуумі. Результати оцінки впливу різних концентрацій сульфату амонію на питому активність колагенази наведено на рис. 4.8.

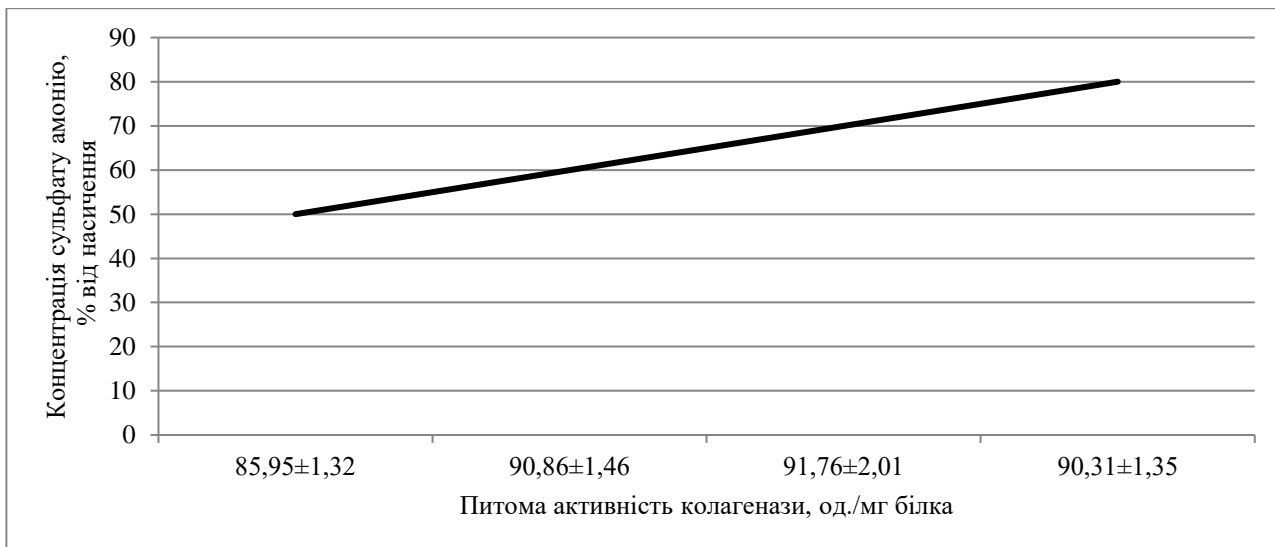


Рис. 4.8. Вплив різних концентрацій сульфату амонію на питому активність колагенази

Згідно з результатами досліджень при концентрації сульфату амонію 60–70 % від насичення виявлена найбільша питома активність колагенази, яка складає 90,86–91,76 од./мг білка. Ці дані погоджуються з результатами досліджень, у яких також встановлено аналогічні залежності [77, 224].

Співвідношення подрібненої сировини, масова частка розчинника та температура технологічного етапу також впливають на активність комплексу колагенолітичних ферментів. У табл. 4.6 наведено результати наших досліджень впливу цих факторів.

Результати досліджень свідчать про залежність виходу питомої активності ферментів колагенолітичної дії від таких умов їх вилучення, як температура та співвідношення сировини й ацетону.

**Вплив температури екстрагування та співвідношення сировини й ацетону  
на питому активність ферментів колагенолітичної дії**

Співвідношення головогрудей та ацетону	Температура екстракції, °С	Питома активність комплексу ферментів колагенолітичної дії, од./мг білка
	+4	
1 : 3		45,00±2,11
1 : 5		50,12±3,41
1 : 7		55, 31±1,97
1 : 9		64, 24±1,23
1 : 11		65,31±2,14
	-10	
1 : 3		61,22±0,93
1 : 5		68,71±1,22
1 : 7		75,23±0,89
1 : 9		80,21±1,56
1 : 11		82,32±0,91
	-20	
1 : 3		75,72±1,23
1 : 5		80,24±1,15
1 : 7		88,45±1,12
1 : 9		89,23±0,99
1 : 11		90,21±1,71

Найбільшу питому активність комплексу ферментів колагенолітичної дії нами визначено за температури екстрагування  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  та співвідношення сировини й ацетону 1:7 та 1:9. Значення питомої активності ферментів не виявляє достовірні відмінності при використанні співвідношення сировини та розчинника як 1:7 та 1:11. Тому найбільш ефективним з погляду мінімального використання ацетону є співвідношення 1:7, що погоджується з результатами математичного моделювання цього режиму технології.



#### 4.8. Вплив терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки на показники окислення та гідролізу ліпідів

Виллов ЧТК відповідно до встановленого режиму промислу заборонено з 01.06.21 по 31.08.21 р. [14], тобто вилов цієї сировини проводять у весняний та осінній періоди. Тому у разі комплексної її переробки виникає необхідність заморожування та зберігання у замороженому стані [55]. Промислові умови заморожування передбачають використання температур  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  до досягнення в товщині блоку температури  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  і зберігання за цієї температури. Ліпіди гідробіонтів, зокрема ракоподібних, завдяки високому вмісту ПНЖК схильні до окиснення та гідролітичного розпаду. Тому доцільно визначення впливу терміну зберігання головогрудей ЧТК у замороженому стані на показники окиснення та гідролітичного розпаду ліпідів. Динаміку зміни цих показників наведено на рис. 4.9.

Згідно з результатами досліджень, початкові етапи зберігання сировини за  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  до 2 міс супроводжуються повільним накопиченням первинних і вторинних продуктів окиснення ліпідів та продуктів гідролізу жиру – вільних жирних кислот.

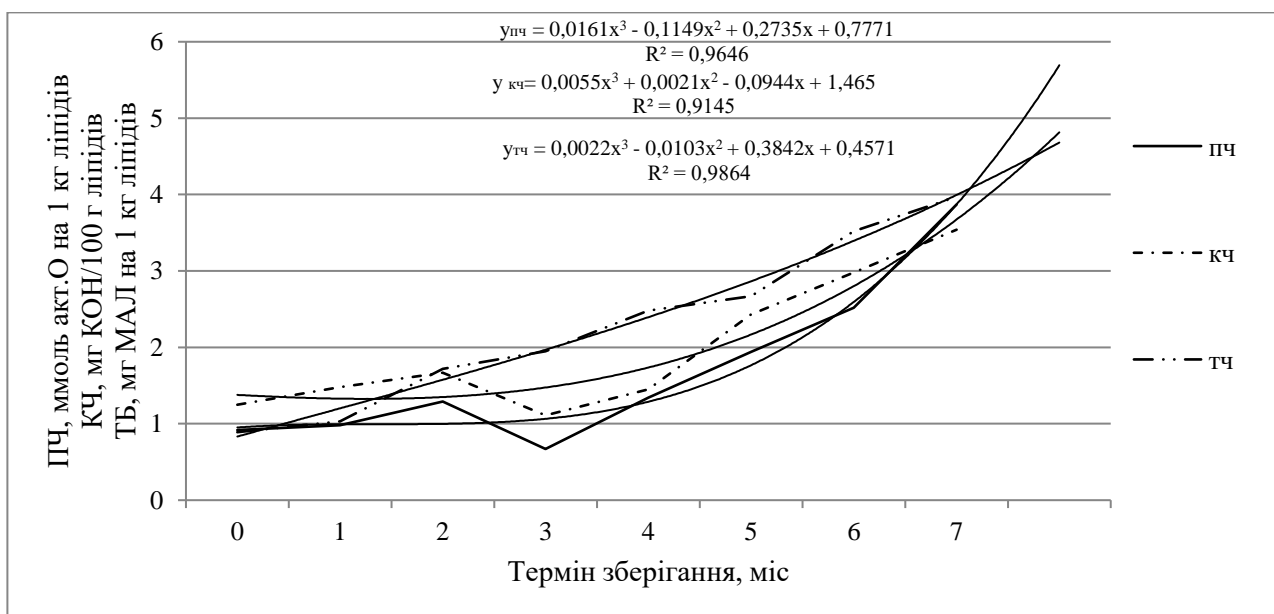


Рис. 4.9. Вплив терміну зберігання головогрудей чорноморської трав'яної креветки на показники якості ліпідів

Після цього терміну відмічено зниження цих показників з послідовним підвищенням після 4 місяців. Такі екстремальні зміни первинних продуктів окиснення та гідролізу ліпідів можна пояснити з погляду теорії ланцюгових реакцій Н. Н. Семенова [73]. Згідно з положеннями цієї теорії при зберіганні ліпідів проходять ланцюгові реакції, які супроводжуються формуванням вільних радикалів, атомів, які беруть участь у ланцюговому процесі. Продовження ланцюга проходить внаслідок реакції активних центрів з іншими центрами чи з новими продуктами розпаду ліпідів. Однак, у процесі реакцій може проходити переривання ланцюга внаслідок взаємодії двох активних центрів між собою та формування нових. Зниження показників гідролізу та первинного окиснення ліпідів можна пояснити перериванням ланцюга і послідовним підвищенням цих показників – формуванням нових активних центрів після 3 місяців зберігання. Що стосується вторинних продуктів окиснення, які ми визначали за показником «тіобарбітурове число», то зміни цього показника мають лінійну залежність, і протягом терміну зберігання відмічено зростання його значень (див. рис. 4.9).

Відповідно до вимог міжнародного стандарту [239] за показником кислотного числа ліпідів головогруди ЧТК зберігають якість до 6 місяців. Після цього терміну кислотне число складає 3,54 мг КОН/100 г жиру, що перевищує допустимі значення –  $\leq 3$  мг КОН/100 г жиру. Таким чином, термін зберігання головогрудей ЧТК слід обмежити до 6 місяців за температури  $-18$  °С.

#### **4.9. Вплив терміну зберігання сировини на активність колагенолітичних ферментів**

Активність ферментів залежить від багатьох факторів, зокрема часу й умов зберігання сировини. Технології вилучення цих ферментів пов'язані з мінімізацією часу зберігання сировини або використанням низьких температур заморожування та зберігання для запобігання автолітичним процесам [16, 77]. На прикладі антарктичного крилю і камчатського краба визначено, що завдяки

високій активності ферментів гепатопанкреаса відбувається швидке псування сировини [2, 48, 60].

Тому було проведено дослідження впливу терміну зберігання сировини за температури 18–20 °С на активність ферментів колагенолітичної дії (рис. 4.10).

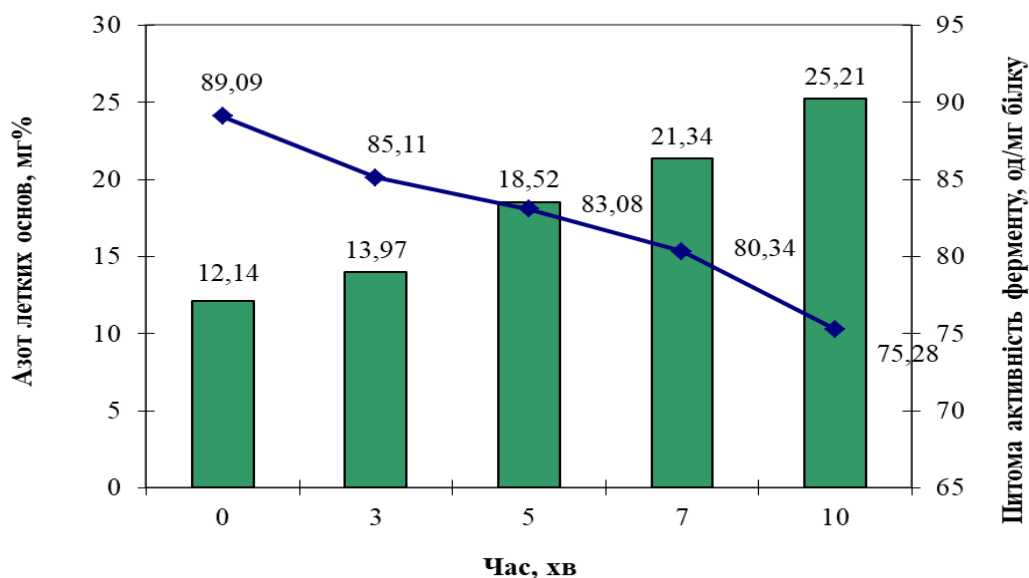


Рис. 4.10. Вплив часу зберігання головогрудей ЧТК на питому активність колагенолітичних ферментів при рН 8,0

Аналіз результатів дослідження свідчить про проходження двох взаємопов'язаних процесів: швидкого гідролізу білка за показником накопичення азоту легких основ і зниження активності ферментів колагенолітичної дії. Ці дані погоджуються з результатами попередніх досліджень, які були проведені з технології ракоподібних [2, 68]. Стрімкий розклад білкової компоненти гепатопанкреаса ЧТК свідчить про доцільність обмеження часу витримування сировини до переробки не більше 5 хв з метою відділення ферментів колагенолітичної дії, тому що вони характеризуються високою активністю і внаслідок автолізу швидко руйнуються.

#### 4.10. Удосконалення технології комплексної переробки ЧТК

З метою відділення каротиноїдно-ліпідної фракції та комплексу ферментів колагенолітичної дії використовували головогруди ЧТК, виловленої у травні 2019 р. Головогруди після подрібнення характеризувалися таким хімічним складом: вміст води –  $60,35 \pm 3,28$  %, ліпідів –  $15,46 \pm 2,31$ , білка –  $12,87 \pm 1,38$  і золи –  $12 \pm 0,96$  % відповідно до загального хімічного складу.

Подрібнену до 3,50–4,00 мм сировину направляли до екстрагування в охолоджену до  $-20$  °С ацетоні за співвідношення 1 : 7 та проводили гомогенізацію. Потім суміш фільтрували, щільний залишок промивали в подвійному об'ємі ацетону за такої ж температури, відстоювали, декантували осад і центрифугували протягом 20 хвилин за 12000 g. Ферменти колагенолітичної дії осаджували сульфатом амонію, рідину відділяли фільтруванням. Щільний осад висушували, подрібнювали на млині до частин 0,8–1,0 мм, пакували у вакуумі та зберігали за  $-20$  °С; рідку фракцію випаровували в роторному випарнику з вилученням біологічно ефективних ліпідів [81].

#### Розроблення технологічної та апаратурної схеми комплексної переробки чорноморської трав'яної креветки

*Приймання сировини.* Сировина та матеріали повинні бути не нижче І гатунку та відповідати вимогам нормативної документації:

- Чорноморська трав'яна креветка згідно з ГОСТ Р 51496-99 [25];
- Ацетон вищий сорт ГОСТ 2768-84 Ацетон технический. Технические условия (від 28.08.84 р.) [17];
- Сульфат амонію згідно з ГОСТ 9097-82 Сульфат аммония. Технические условия (від 01.01.84 р.) [18].

Технологічну схему комплексної переробки головогрудей чорноморської трав'яної креветки наведено на рис. 4.11.

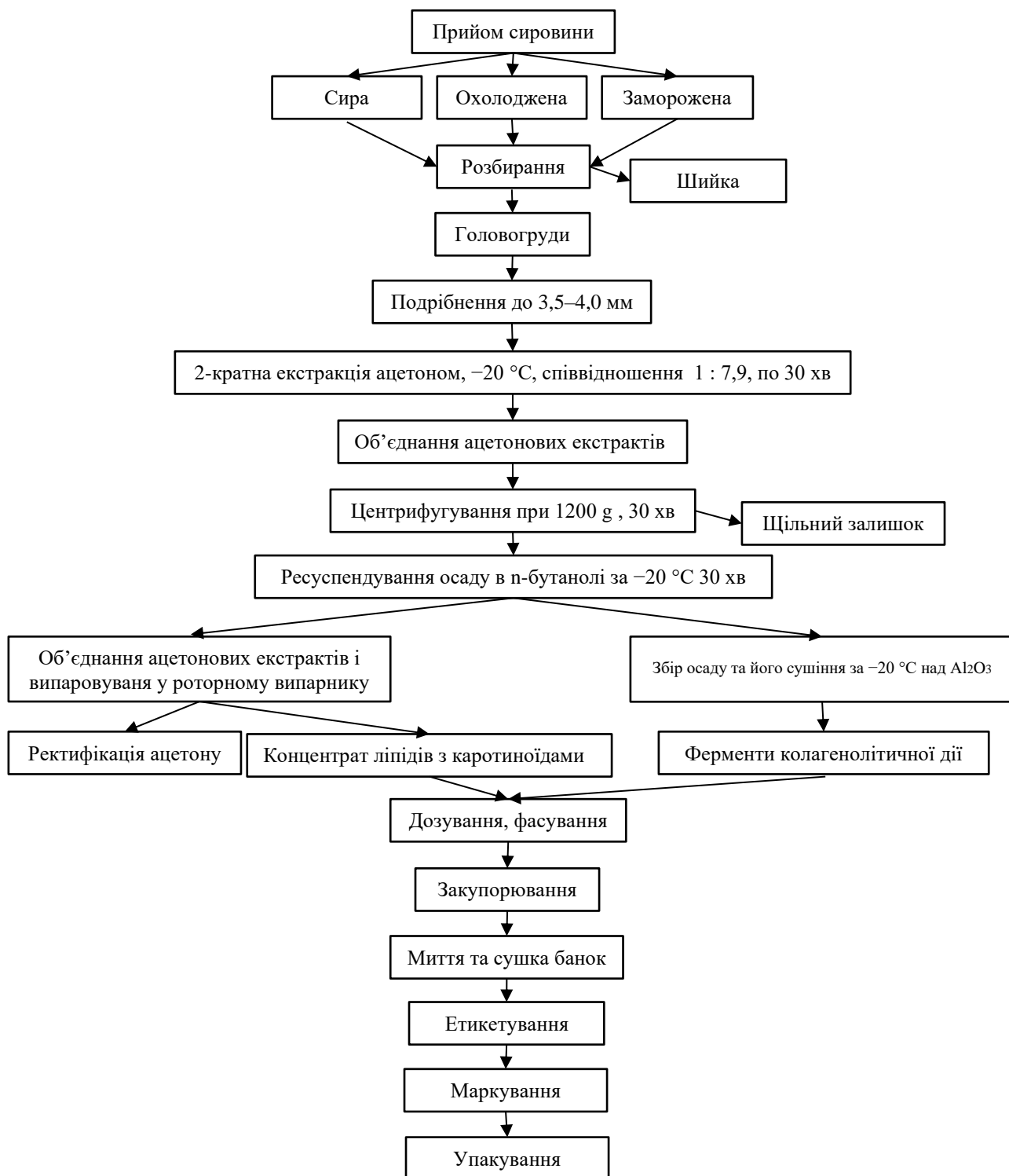


Рис. 4.11. Технологічна схема комплексної переробки головогрудей ЧТК

Апаратурну схему комплексної переробки неїстівних частин креветки наведено на рис. 4.12 та специфікацію обладнання на рис. 4.13.

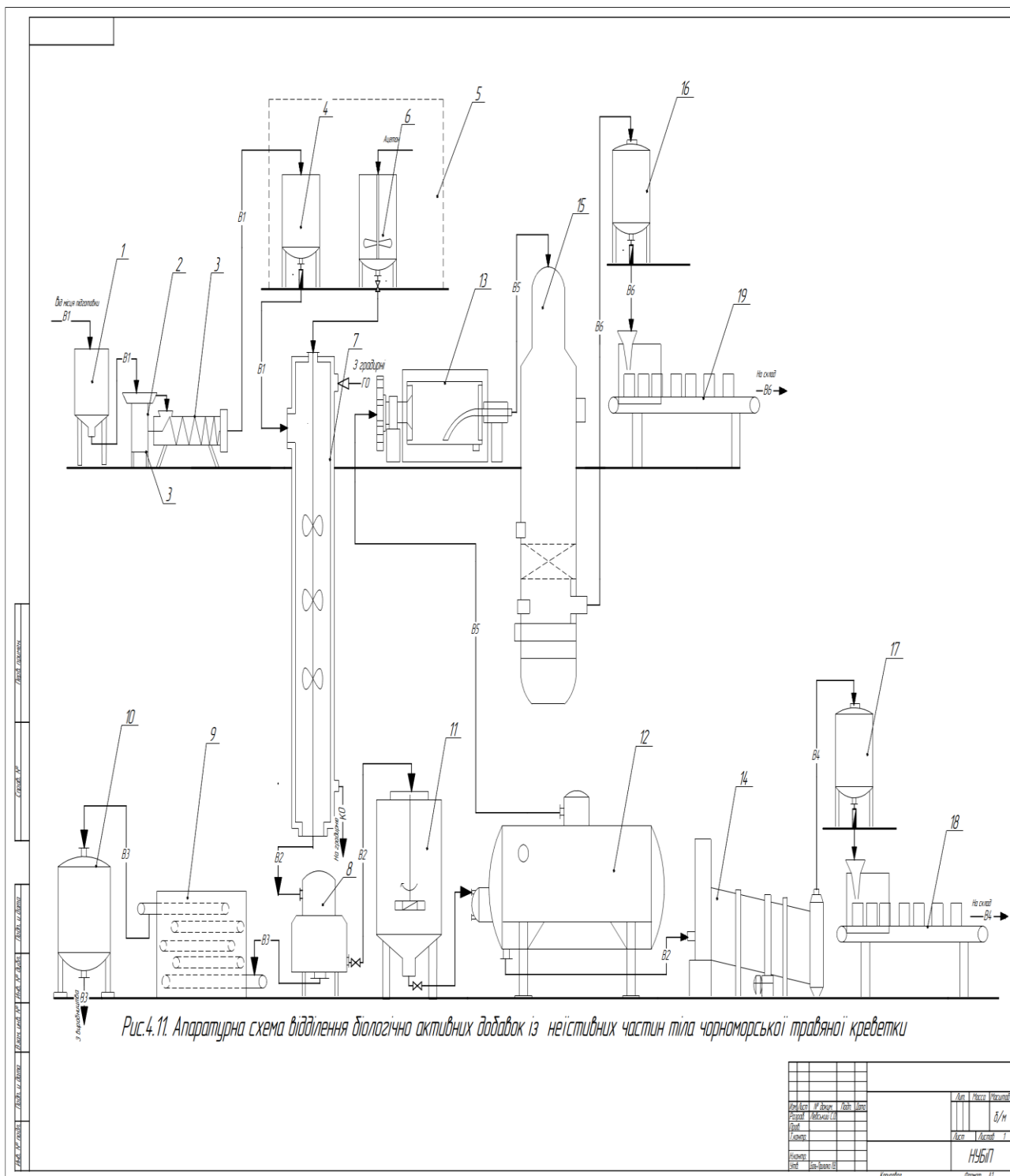


Рис. 4.12. Апаратурна схема комплексної переробки неїстівних частин тіла чорноморської трав'яної креветки

Формат	Зона	Лист	Обозначение	Наименование	Кол.	Примечание
Перв. примен.			1	Приёмник для сировини	1	
			2	Стіл для розбирання	1	
			3	Полірувач	1	
			4	Мірник для подрібненої сировини	1	
			5	Холодильна камера	1	
			6	Мірник для охолодженого ацетону	1	
Склад. №			7	Екстрактор	1	
			8	Центрифуга	1	
			9	Сушильна камера для щільного залишку	1	
			10	Збірник для щільного залишку	1	
			11	Збірник для ацетонових екстрактів	1	
			12	Декантатор	1	
			13	Роторний випарник	1	
			14	Барабанна сушарка	1	
			15	Ректифікаційна колона	1	
			16	Збірник для ЛКК	1	
			17	Збірник для ферментів	1	
			18	Дозатор по фасольно-пакфольній автомат для ферменту	1	
			19	Дозатор по фасольно-пакфольній автомат для ЛКК	1	
Підп. и дата			—— КО ——	Конденсат		
			—— ГО ——	Пара		
			—— В1 ——	Сировина		
			—— В2 ——	Ацетоновий екстракт		
			—— В3 ——	Щільний залишок		
			—— В4 ——	Фермент		
			—— В5 ——	Ліпідна фракція екстракту		
Підп. и дата			—— В6 ——	ЛКК		
	Рис. 4.12. Специфікація обладнання для виділення біологічно активних добавок із неїстівних частин тіла чорноморської трав'яної креветки					
Інв. № подл.	Изм./Лист	№ докум.	Подп.	Дата	Лист	Листов
	Разраб.	Лебський С.О.				1
	Проб.					
	Консульт.					
	И.контр.					
Чтв.	Баль-Павлик Л.В.				НУБІП	
				Копіював	Формат А4	

Рис. 4.13. Специфікація обладнання для комплексної переробки неїстівних частин тіла чорноморської трав'яної креветки

## Опис технологічної схеми

## Підготування основної сировини:

1. *Приймання чорноморської трав'яної креветки* проводиться відповідно до ГОСТ 7631-85 [19].

2. *Розмороження.* Заморожену чорноморську трав'яну креветку розморожують у машинах для розморожування за температури не більше 20 °С. Розморожування слід закінчувати тоді, коли температура в товщі тіла креветки досягне від 0 до -2 °С.

3. *Миття* креветок сирця, охолоджених, розморожених, проводять у проточній або часто змінній воді. Вода, що використовується для технологічних цілей, повинна відповідати вимогам ГОСТ 2874-82 [22]. Температура води має бути не вище 15 °С за масового співвідношення гідробіонтів і води не менше 1 : 2.

4. *Розбирання* креветки на головогруді та шийку.

5. *Миття* розібраних креветок проводять у проточній або часто змінній воді. Температура води не має перевищувати 15 °С за масового співвідношення гідробіонтів і води не менше 1 : 2.

6. *Стікання вологи.* Промиту сировину направляють на наступні операції на сітчастих транспортерах або витримують у перфорованих ємностях, ситах для стікання зайвої вологи не більше 5 хвилин.

7. *Тонке подрібнення* головогрудей. Процес тонкого подрібнення сировини до розміру часток 3,50–4,00 мм здійснюють у кутерах зі швидкістю 3000 хв<sup>-1</sup> протягом 20 хв.

8. *Екстрагування подрібнених головогрудей.* Процеси екстрагування сировини проводять двократно в охолодженому до -20 °С за співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 протягом 30 хв.

9. *Центрифугування суміші* сировини й ацетону. Процес центрифугування суміші здійснюють за 12 000 g впродовж 20 хв.

10. *Розподілення твердої та рідкої фракції.* Рідку фракцію відділяють фільтруванням. Тверду фракцію у вигляді щільного осаду направляють на



сушіння.

11. *Ресуспендування ферментів сульфатом амонію.* Відділення колагенолітичних ферментів проводять їх ресуспендуванням в ацетоновому екстракті сульфатом амонію – 70 % від насичення.

12. *Збір осаду та його сушіння* в ексикаторі за  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  над  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

13. *Об'єднання ацетонових екстрактів.* Об'єднання ацетонових екстрактів проводять за температури  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

14. *Випаровування ліпідної фракції.* Процес випаровування ліпідної фракції з об'єднаних ацетонових екстрактів проводять у роторному випарнику при  $+18\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

15. *Дозування-фасування.* Одержану масу ліпідно-каротиноїдного комплексу фасують у скляні банки об'ємом  $50\text{--}100\text{ см}^3$ , за допомогою ваг здійснюють контроль маси і закупорюють. Ферменти колагенолітичної дії фасують у скляні банки об'ємом  $10\text{--}25\text{ см}^3$ , за допомогою ваг проводять контроль маси і закупорюють.

16. *Миття і сушіння банок.* З метою видалення забруднень здійснюють операцію миття і сушіння банок у спеціальній мийній машині.

17. *Етикетування і маркування.* На тару з готовим продуктом наклеюють етикетки і наносять маркувальні дані згідно з вимогами чинних нормативних документів.

18. *Упакування.* Банки з ліпідно-каротиноїдним комплексом і ферментами колагенолітичної дії укладають у чисті, сухі, без стороннього запаху ящики з гофрованого картону або іншу тару, яка дозволена Міністерством охорони здоров'я України.

19. *Зберігання, реалізація.* Готову продукцію зберігають і реалізують за температури від  $-10$  до  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 6 міс.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Математичним моделювання – методом планування трифакторного експерименту в програмі Statgraphics Plus у вигляді ортогонального

центрального композиційного плану із зірковими точками за використання як факторів функцій таких технологічних параметрів: ступеня подрібнення, частки ацетону та часу екстракції – отримано оптимальні значення функцій відгуку: вихід ЛЛК – 10,1 % від загального хімічного складу, ступінь подрібнення – 3,7 мм, співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 за тривалості екстракції протягом 30 хв. Визначено поверхню відгуку із точністю 95,3 % відповідно до заданих параметрів, яка описує мінливість функції  $Y$ .

2. Встановлено час подрібнення сировини до розмірів переважної фракції – 3,00–3,50 мм до 85 %, який складає 30 хв.

3. Екстрагування ліпідно-каротиноїдного комплексу за температури 20 °С забезпечує найбільш високий вміст ПНЖК за опосередкованим показником – числом йоду: 181,28 проти 135,38 г I/100 г ліпідів за температури +4 °С. Встановлено, що високий вміст біологічно активних сполук – фосфоліпідів і каротиноїдів – відділяється у процесі двократного екстрагування протягом 30 хв кожен.

4. Встановлено, що питома активність ферментів колагенолітичної дії на рівні  $91,76 \pm 2,01$  од/мг білка забезпечується за концентрації сульфату амонію 60–70 % від насичення, екстрагування в охолоджену ацетоні – за –20 °С та співвідношення сировини й розчинника 1 : 9.

5. Визначено допустимий термін зберігання чорноморської трав'яної креветки в замороженому стані за –20 °С до 6 міс.

6. Удосконалено технологічну схему комплексної переробки неїстівних частин чорноморської трав'яної креветки, яка дозволяє у єдиному технологічному циклі отримати біологічно активні сполуки – ліпідно-каротиноїдний комплекс і ферментний препарат колагенолітичної дії.

Матеріали основних положень розділу викладено в публікаціях здобувача: [8, 49, 50, 51 – 57, 81, 104, 166].

**РОЗДІЛ 5****ПОКАЗНИКИ ЯКОСТІ, БЕЗПЕКИ ТА ЇХ ЗМІНА ПІД ЧАС ЗБЕРІГАННЯ  
БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ ЛІПІДІВ І КОМПЛЕКСУ  
КОЛАГЕНОЛІТИЧНИХ ФЕРМЕНТІВ**

Дієтичні харчові добавки відносяться до речовин або суміші речовин, які приймаються перорально одночасно з їжею або додаються до їжі в межах фізіологічних норм, для додаткового, у порівнянні зі звичайним харчуванням, споживання цих речовин. Дієтичні добавки (БАДи) вважаються необхідними або корисними для харчування та загального самопочуття людини. Ці продукти, крім задоволення фізіологічних потреб людини у необхідних нутрієнтах, повинні відповідати вимогам діючих нормативних документів за показниками діючих речовин, показників якості та безпеки, які становлять потенційну чи реальну загрозу для здоров'я і життя людини.

Для дослідження змін якості розроблених дієтичних харчових добавок ЛКК розфасували у пляшки скляні масою нетто 25 г знімними кришками і зберігали при двох температурних режимах: при плюсовій температурі ( $4 \pm 2$ ) °С - режим 1 і мінус ( $10 \pm 2$ ) °С - режим 2 і досліджували через 60 діб на протязі 16 міс.

Ферментні препарати колагенолітичної дії фасували у пляшки скляні масою нетто 10 г знімними кришками і зберігали у розчиненому у воді стані та сухому вигляді при двох температурних режимах: при плюсовій температурі ( $4 \pm 2$ ) °С - режим 1 і мінус ( $10 \pm 2$ ) °С - режим 2.

**5.1. Оцінювання органолептичних показників ліпідно-каротиноїдного концентрату, біологічної цінності та їх змін під час зберігання**

Методи органолептичної оцінки харчових продуктів засновані на використанні широкого спектра показників: візуальної оцінки (форма, колір,

стан), дотикової (консистенція), нюхом (запах), смакової. Переваги цих методів дослідження обумовлені можливістю в короткі строки провести оцінку якості продукту, достовірність результатів якої відповідає даним інструментальних досліджень. Органолептичну оцінку ліпідно-каротиноїдного концентрату з головогрудей чорноморської трав'яної креветки весняного й осіннього вилову наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

**Органолептична оцінка ліпідно-каротиноїдного концентрату з  
головогрудей чорноморської трав'яної креветки**

Період вилову	Характеристика показника та його оцінка в балах					Загальний бал
	Зовнішній вигляд	Колір	Запах	Смак	Консистенція	
Весняний	Однорідна, масляниста рідка маса (5,00±0,41)	Червоно-коричневий, не однорідний по всій масі (4,00±0,32)	Приємний, властивий цьому виду продукту, з ароматом креветок і рибного жиру (5,00±0,42)	Гармонійний, властивий цьому виду продукту (5,00±0,35)	Масляниста рідина (5,00±0,27)	24,00±1,92
Осінній	Однорідна, масляниста рідка маса (5,00±0,22)	Червоно-коричневий, однорідний по всій масі (5,00±0,44)	Приємний, властивий данному виду продукту з ароматом креветок та рибного жиру, (5,00±0,34)	Гармонійний, властивий цьому виду продукту (5,00±0,37)	Масляниста рідина (5,00±0,41)	25,00±1,35

За органолептичними показниками ЛКК, виготовлений з весняного й осіннього періодів вилову чорноморських трав'яних креветок, характеризується як однорідна масляниста рідка маса червоно-коричневого кольору з приємним ароматом креветок і рибного жиру, гармонійним смаком та однорідною консистенцією. Загальний бал згідно з органолептичною оцінкою ЛКК з креветок осіннього вилову вищий, порівнюючи з весняним, через неоднорідний колір ЛКК весняного промислу по всій масі продукту (24±1,92 проти 25±1,35). Встановлено, що період нагулу в осені супроводжується активним харчуванням та зміною співвідношення статей [2, 59, 259]. За показниками біологічної

цінності ліпіди креветок після нагулу містять більше ПНЖК і каротиноїдів, якщо порівняти з переднерестовим станом. Ці біологічні особливості виражені у всіх ракоподібних тварин [2, 82] та погоджуються з результатами наших досліджень.

Для характеристики смаковитості проведено профільний аналіз за методом спектру флейвору [32, 54]. Ця методологія ґрунтується на концепції, що флейвор складається з нюхових і смакових властивостей, які ідентифікуються, і частково з основного комплексу властивостей, які не ідентифікуються окремо. За результатами вивчення споживчих переваг було визначено панель дескрипторів. Серед дескрипторів смаку було виділено гармонійний, що є тотожним поняттям збалансованості продукту, тобто поєднання компонентів в оптимальній пропорції. Дескриптори (креветочний, рибного жиру, свіжий, окиснений присмак) характеризували повноту смаку ЛКК, який властивий аналогам цієї продукції, виробленої з інших видів ракоподібних (ліпідно-каротиноїдний концентрат із креветок *Pandalus borealis*, виготовлений екстрагуванням органічними розчинниками, методами докритичної (КДКД) і надкритичної (КЛКС) вуглекислотної екстракції [70, 83]. Під час дегустації відчуття дотику в ротовій порожнині дало змогу охарактеризувати консистенцію ЛКК як маслянисту й однорідну. У табл. 5.2 наведено результати профільного аналізу ЛКК, порівнюючи з еталоном і контрольним зразком.

Як видно з наведених даних, гармонійний аромат з інтенсивністю 5 балів властивий еталону. Контрольний зразок і ЛКК весняного й осіннього промислів отримали 4,5; 4,6; та 4,8 балів відповідно. За дескриптор «креветочний аромат та аромат рибного жиру» контрольний і експериментальні зразки також отримали меншу кількість балів, порівнюючи з еталоном. Аналогічну залежність визначено для дескриптора «свіжий». Усі зразки характеризувались відсутністю аромату окисненого жиру. За дескриптором «консистенція» еталон, контрольний зразок і ЛКК різних періодів вилову характеризувались

маслянистою однорідною рідиною. За дескриптором «загальне враження» ЛКК з осіннього періоду вилову отримав найвищий бал відповідно до еталону.

Таблиця 5.2

**Профільний аналіз смаковитості ліпідно-каротиноїдного концентрату  
з головогрудей чорноморської трав'яної креветки**

Дескриптори	Інтенсивність характеристик, бал			
	Еталон	Контроль	Ліпідно-каротиноїдний комплекс, період вилову	
			весняний	осінній
Характеристика аромату і смаку:				
гармонійний	5,0	4,5	4,6	4,8
креветочний	4,0	3,5	3,5	3,7
рибного жиру	4,0	3,0	3,8	4,0
свіжий	4,0	3,5	3,5	3,7
окисненого жиру	0,0	0,0	0,0	0,0
Характеристика консистенції:				
масляниста однорідна рідина	5,0	4,5	4,5	5,0
масляниста неоднорідна рідина	4,0	0,0	0,0	0,0
Загальне враження	5,0	4,5	4,6	5,0
Сума балів	31,0	23,5	24,5	26,2

За сумою балів ЛКК з осіннього періоду промислу характеризувався найвищою сумою балів (26,2), якщо порівняти з контрольним зразком (23,5) і ЛКК весняного вилову (24,5). З метою найкращого наочного сприйняття результатів для кожного зі зразків побудовано розгорнуті органолептичні профілі спектра флейвору та порівняно їх з профілем «еталону» (рис. 5.1–5.3).

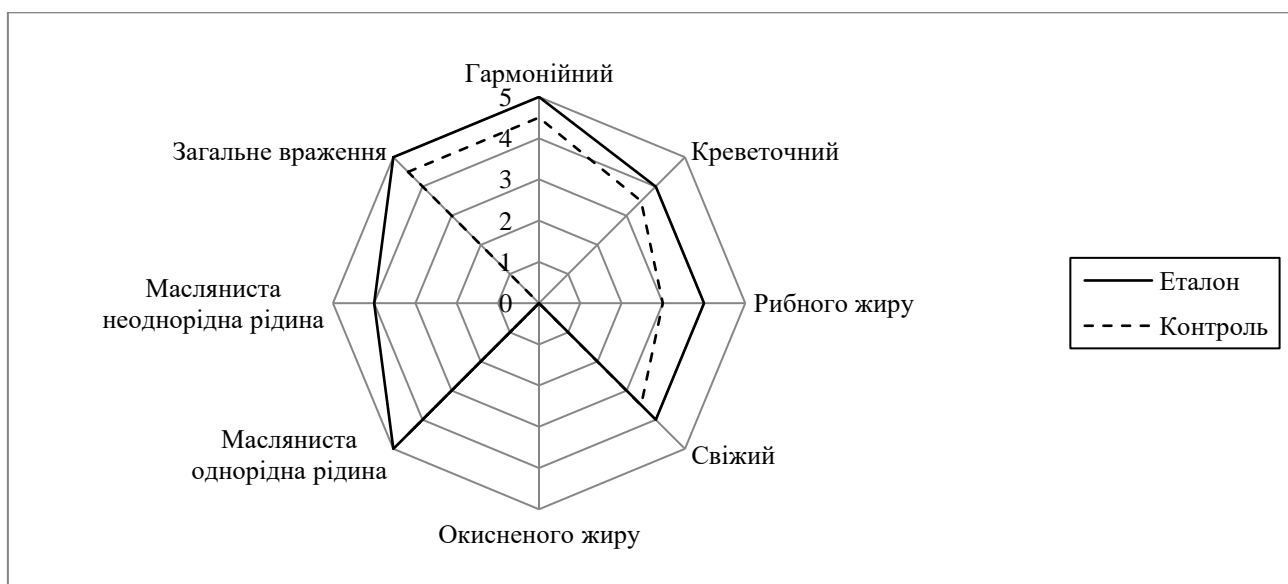


Рис. 5.1. Профілограма спектра флейвору еталону та контрольного зразка ЛКК

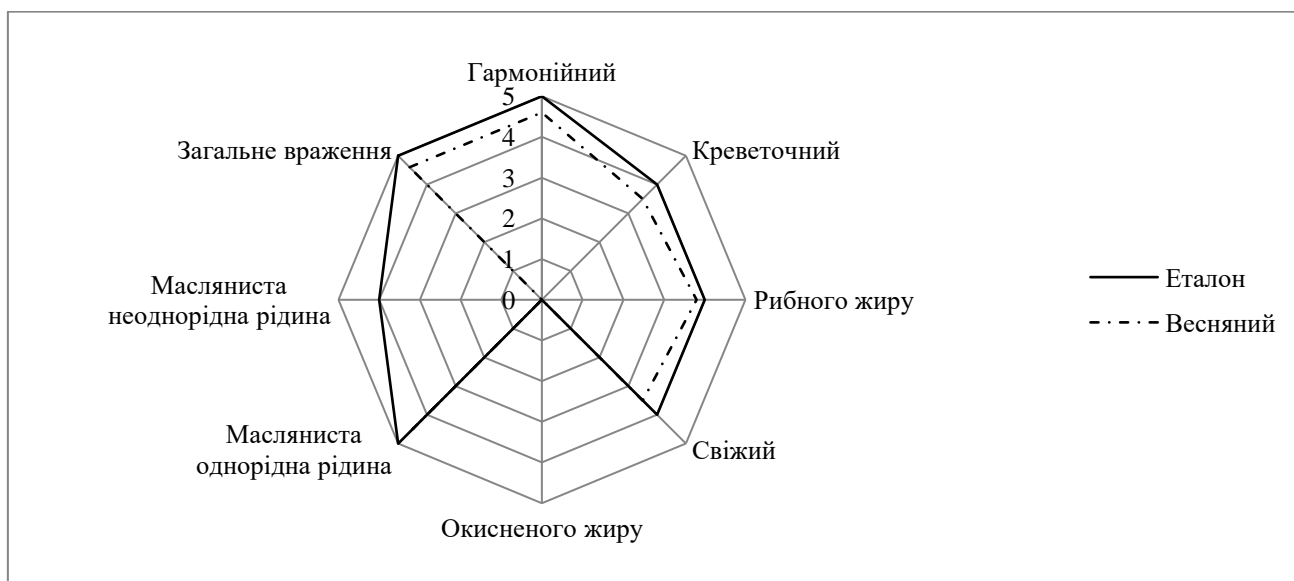


Рис. 5.2. Профілограма спектра флейвору еталону та ЛКК з весняного вилову чорноморської трав'яної креветки

За сумою балів, загальним враженням і дескрипторами аромату й смаку і характеристики консистенції еталон отримав найбільшу кількість балів, порівнюючи з контрольним зразком ЛКК.

Таким чином, органолептична оцінка й оцінка методом створення спектра флейвору визначили переваги ЛКК з чорноморської креветки осіннього вилову.

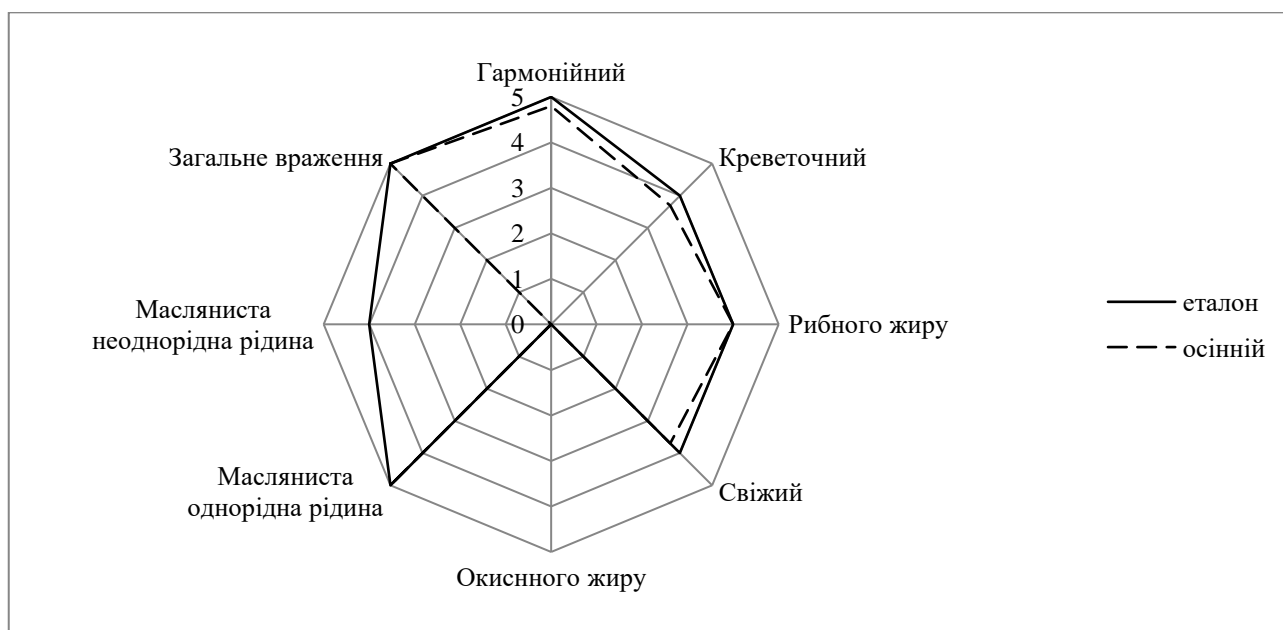


Рис. 5.3. Профілограма спектра флейвору еталону та ЛКК з осіннього вилову чорноморської трав'яної креветки

Вищевизначені методи дозволяють оцінити ЛКК за сенсорним враженням. Для повноти характеристики цих продуктів необхідна характеристика фізико-хімічних властивостей та їх зміни упродовж зберігання з використанням інструментальних методів.

## 5.2. Дослідження фізико-хімічних показників ліпідно-каротиноїдного концентрату та їх зміна в процесі зберігання

Для оцінки фізико-хімічних показників нами обрано такі, які рекомендовано у відповідній нормативно-технічній документації (кислотне і пероксидне числа), та комплекс показників, які пов'язані з характеристикою їх якості та безпеки (вміст каротиноїдів, тіобарбітурове і йодне числа).

Порівняльну характеристику фізико-хімічних показників ЛКК, відповідність окремих показників вимогам міжнародних стандартів якості та безпеки наведено в табл. 5.3 [54].

Хімічний склад ЛКК характеризується вмістом жиру до 99,42–99,78 %. 0,22 і 0,58 % представлені мінеральними сполуками та вологою.



**Фізико-хімічні показники ЛКК, відділених із креветок  
у різні періоди промислу, n = 5, P ≤ 0,05**

Найменування показника	Вимоги [239]	Період промислу	
		Весняний	Осінній
Масова частка жиру, % від загального хімічного складу	Не нормується	97,42±1,78	96,38±2,99
*Каротиноїди, мг/кг жиру	Не нормується	100,61±5,91	140,22±7,87*
Кислотне число, мг КОН/г жиру	4,50	1,51±0,23	1,34±0,11
Пероксидне число, ммоль O <sub>2</sub> /кг	5,00	1,02±0,03	1,35±0,24
Тіобарбітурове число, мг МА на 1 кг жиру	Не нормується	0,65±0,02	0,58±0,01
*Йодне число, г J/100 г жиру	Не нормується	180±3,21	210±2,41*

Примітка. \*Статистично значима різниця при P ≤ 0,05

Вміст каротиноїдів у ПНЖК (за опосередкованим показником йодного числа) в осінній період достовірно вищий, порівнюючи з весняним при рівні P ≤ 0,05, (140,22±7,87 проти 100,61±5,91 мг/кг та 210±2,41 проти 180±3,21 г J/100 г ліпідів), що підтверджує найбільш високу біологічну цінність як сировини, так і ЛКК, вилученого з головогрудей ЧТК в осінній період промислу.

Порівняльний аналіз хімічних показників ЛКК у різні періоди промислу креветок свідчить про високу їх якість за показниками пероксидного й кислотного чисел, які суттєво нижчі допустимих значень відповідно до вимог міжнародного стандарту [239]. Тіобарбітурове число, яке відображає

накопичення вторинних продуктів окиснення ліпідів, також свідчить про якість продукту та низький вміст цих сполук.

Процес зберігання продукції супроводжується змінами органолептичних і фізико-хімічних показників. Тому оцінка цих змін важлива для обмеження терміну зберігання, щоб забезпечити якість і безпечність продукції.

У табл. 5.4 наведено характеристику зміни органолептичних показників ЛКК у процесі зберігання за різних температур.

Таблиця 5.4

**Зміна органолептичних показників ліпідно-каротиноїдного концентрату в процесі зберігання за різних температур, n = 3, P ≤ 0,05**

Період промислу	Термін зберігання, міс., органолептичні показники за сумою балів								
	0	2	4	6	8	10	12	14	16
+4 °C									
весняний	24,00± 1,92	24,00± 1,00	24,00± 1,00	23,54± 1,04	23,25± 1,01	23,15,0 1±1,01	22,12± 1,04	22,02± 1,04	21,03± 1,23
осінній	25,00± 1,35	25,00± 1,35	25,00± 1,03	24,35± 1,01	23,02± 1,04	23,00± 0,02	22,57± 0,01	22,28± 0,01	22,01± 0,90-
-10 °C									
весняний	24,00± 1,92	24,00± 1,01	24,00± 1,02	24,00± 1,01	24,00± 1,01	23,51± 1,03	23,50± 1,02	23,02± 1,03	22,56± 0,03
осінній	25,00± 1,35	25,00± 1,02	25,00± 1,01	24,65± 1,03	24,02± 1,13	24,19± 1,01	24,00± 0,92	23,28± 0,93	23,17± 0,91

Органолептичні показники ЛКК за сумою балів несуттєво змінювалися протягом 16 місяців зберігання за температури +4 та -10 °C внаслідок появи не зовсім гармонійного аромату. Слід відмітити, що за двох режимів зберігання

показники якості ЛКК, вилученого з креветки осіннього вилову, були вищими за показниками цього продукту з весняного вилову.

Інструментальні методи досліджень доповнюють органолептичну оцінку та дозволяють отримати найбільш достовірну інформацію щодо зміни показників якості упродовж зберігання. Теоретичними й експериментальними дослідженнями встановлено, що процес зберігання супроводжується окисненням і гідролізом жирової компоненти продукту. Динаміка цих процесів залежить від складу продукту й умов зберігання. Відповідно до показників якості ліпідної компоненти ми визначали динаміку змін показників первинних продуктів окиснення – пероксидного числа – та накопичення продуктів гідролітичного розпаду жирів за показником кислотного числа (рис. 5.4 і 5.5).



Рис. 5.4. Динаміка зміни показників первинного розпаду жирів за показником пероксидного числа та накопиченням продуктів гідролізу ЛКК протягом 16 міс. зберігання за температури +4 °C (y1 – поліноміальне рівняння з ПЧ; y2 – поліноміальне рівняння із КЧ)

Дані аналізу результатів досліджень свідчать про екстремальний характер змін показників якості жирів (первинних продуктів окиснення): окиснення та гідролізу жиру, вільних жирних кислот – протягом зберігання за температурних умов +4 °C. Ці зміни більшою мірою проявляються до 8 міс. зберігання щодо

первинних продуктів окиснення та до 4 міс. зберігання у разі динаміки гідролізу жиру за показником кислотного числа. Після 12 міс. зберігання показник кислотного числа перевищує допустиме значення для жирів (4,8 проти 4,5 мг КОН/г жиру) та свідчить про необхідність обмеження терміну зберігання до 10 міс. Значення коефіцієнта апроксимації  $R^2$  для пероксидного й кислотного числа жиру наближається до 1,0 (0,9823 і 0,9394), що свідчить про достовірність результатів досліджень.

Динаміка показників якості ЛКК при зберіганні за температури  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  також свідчить про екстремальний характер змін показників перекисного окиснення та гідролізу жиру (рис. 5.5).

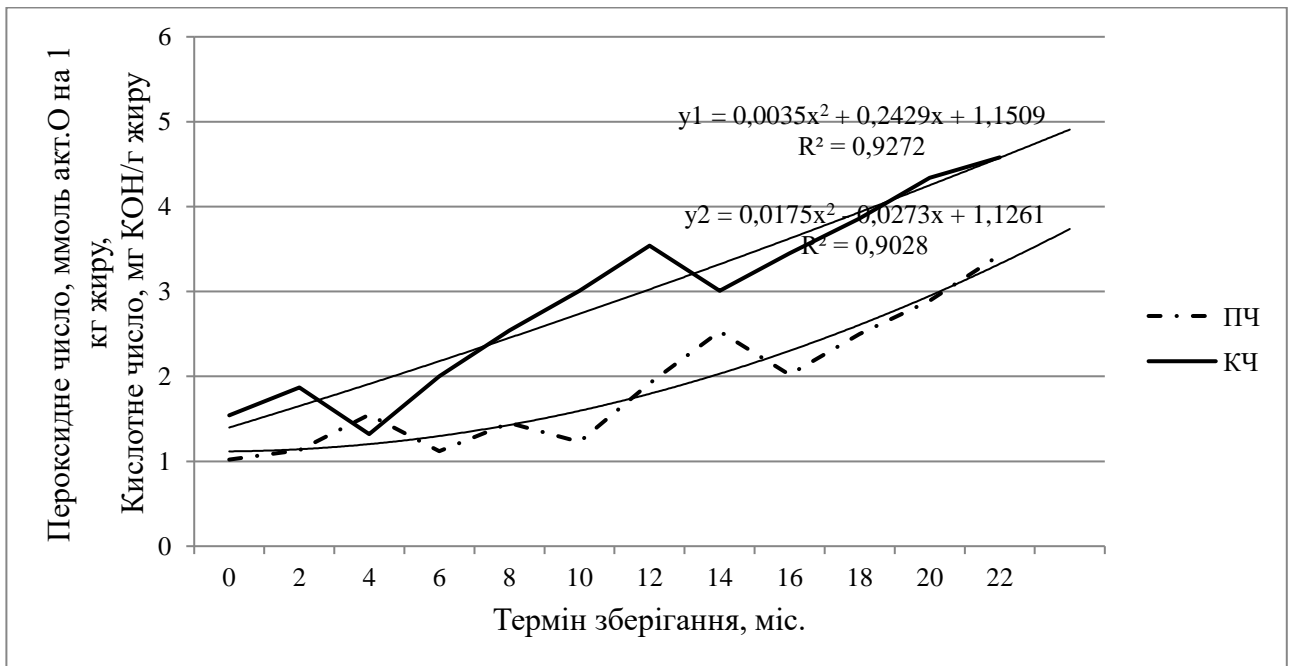


Рис. 5.5. Динаміка зміни показників перекисного окиснення жирів і гідролітичного їх розкладу протягом 22 міс. зберігання ЛКК за  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  ( $y_1$  – поліномінальне рівняння з ПЧ;  $y_2$  – поліномінальне рівняння з КЧ)

Значення коефіцієнтів апроксимації  $R^2$  для пероксидного числа наближається до 1 та складає 0,9272, для кислотного числа – 0,9028, що свідчить про достовірність результатів досліджень. За показником кислотного числа термін зберігання при  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  слід обмежити 20 міс., тому що після цього

терміну кислотне число набуває значення 4,5 мг/КОН, яке регламентовано вимогами міжнародного стандарту [239].

Визначено, що зміна показників якості ЛКК як при +4 °С, так і при –10 °С має однакову залежність: екстремальний характер на початку зберігання та послідовне лінійне збільшення цих показників (див. рис. 5.4 і 5.5). Можна допустити, що на початкових термінах зберігання відбуваються процеси первинного окиснення та гідролізу жиру. У подальшому, з накопиченням вторинних продуктів окиснення, зміни первинних продуктів окиснення та гідролізу жиру супроводжуються лінійною залежністю.

Зміна показників якості ЛКК узгоджується з теоретичними уявленнями й експериментальними даними щодо процесів окиснення та гідролізу жирів у процесі їх зберігання [73]. Механізм цих реакцій пов'язаний із тим, що первинними продуктами окиснення є нестійкі перекисні з'єднання різних типів, які здатні у процесі розкладу формувати найбільш стабільні продукти окиснення: гідроксикислоти, епоксиди, альдегіди, кетони, кополімерні й інші речовини. Внаслідок окиснення насичених ЖКС формуються насичені гідропероксиди, у процесі окиснення ПНЖК – ненасичені гідропероксиди. У такому разі окиснення проходить не завдяки з'єднання кисню з подвійним зв'язком кислоти, а внаслідок відриву водню від метиленової групи, яка перебуває «по сусідству» з подвійним зв'язком [73]. За цією теорією окислення пов'язане з ланцюговим розвитком реакції через вільні радикали, що мають вільні валентності та підвищену реакційну здатність. Ці радикали постійно переходять у стійкий валентно-насичений стан. При цьому вони самі витрачаються на утворення нових речовин та інших вільних радикалів і атомів. Останні взаємодіють у такому порядку. Таким чином, цей процес зумовлює перебіг ланцюгової реакції. Пероксиди є первинними продуктами окиснення. До утворення реакції протікають дуже повільно. У міру накопичення пероксидів вони утворюють початкові радикали, що зароджують нові ланцюги. Це призводить до автоприскорення процесу окиснення.

Зберігання ЛКК за  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  супроводжується більш повільним підвищенням значень показників первинного окиснення та гідролізу ЛКК, ніж за  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Аналіз даних свідчить про те, що швидкість зміни показників якості жирних компонентів ЛКК за різних умов зберігання має загальний вигляд і характеризується більшою швидкістю процесів гідролізу жиру, порівнюючи з процесами окиснення та накопиченням первинних продуктів окиснення.

Отже, за температури  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  термін зберігання ЛКК слід обмежити до 10 міс., за температури  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  – до 20 міс.

### **5.3. Біологічна активність ліпідно-каротиноїдного концентрату та її зміна у процесі зберігання**

ЛКК представляє собою концентрат біологічно активних сполук, а саме фосфоліпідів, каротиноїдів і ПНЖК (див. розділ 4, табл. 4.4 і 4.5).

Встановлено, що показниками функціонального призначення є характеристика жирнокислотного складу ліпідів. Цей показник відображає біологічну цінність ліпідів як сировини, так і продукту, та ефективність вилучення найбільш цінних інгредієнтів. Оцінка цих даних також дає уявлення про те, якою мірою продукт відповідає потребам людини відповідно до рекомендацій ФАО/ВООЗ [138]. Результати досліджень цих показників наведено в таблиці 5.5.

У відповідності до отриманих даних сумарна кількість окремих класів жирних кислот ЛКК не відповідає рекомендаціям ФАО/ВООЗ. У ліпідах сировини та ЛКК з весняного й осіннього виловів домінуючий клас представлено ПНЖК, кількість яких найбільша в ліпідах ЛКК осіннього вилову і складає 61,00 % проти 57,33 % у весняний період вилову. Серед ПНЖК визначено найбільший вміст  $\text{C } 20:5 \omega\text{-}3$  та  $\text{C } 22:6 \omega\text{-}3$ . Можна припустити, що екстрагування за температури  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  сприяє підвищенню рівня цих кислот, що погоджується з результатами досліджень йодного числа екстрактів (див. табл. 5.5).

**Жирнокислотний склад ліпідно-каротиноїдного концентрату з  
чорноморської трав'яної креветки, у % від загальної суми жирних кислот**

Жирні кислоти	Сировина у період вилову		ЛКК із креветок у період вилову		Рекомендації ФАО/ВООЗ [138]
	весняний	осінній	весняний	осінній	
<i>НЖК, зокрема</i>	<i>31,30</i>	<i>29,32</i>	<i>22,32</i>	<i>19,90</i>	<i>30</i>
C 12:0	0,30	0,28	0,31	0,23	
C 14:0	8,50	7,65	5,23	4,89	
C 16:0	20,40	19,87	15,21	13,32	
C 18:0	1,50	1,54	1,57	1,46	
<i>МНЖК, зокрема</i>	<i>21,20</i>	<i>19,15</i>	<i>18,23</i>	<i>17,37</i>	<i>60</i>
C 16:1	3,20	2,98	2,99	3,53	
C 17:1	0,50	0,30	0,24	0,21	
C 18:1 (ω-9)	15,70	14,59	13,89	12,31	
C 20:1 (ω-9)	0,20	0,25	0,31	0,43	
C 22:1 (ω-7)	0,70	0,61	0,48	0,54	
C 22:1 (ω-9)	0,40	0,32	0,32	0,35	
<i>ПНЖК, зокрема</i>	<i>42,70</i>	<i>56,09</i>	<i>57,33</i>	<i>61,00</i>	<i>10</i>
C 18:2 (ω-6)	2,00	2,31	1,98	2,32	
C 18:3 (ω-6)	1,70	1,93	3,22	3,58	
C 18:4 (ω-3)	4,90	9,28	6,02	6,98	
C 20:4 (ω-3)	0,80	0,92	1,34	2,81	
C 20:5 (ω-3)	18,30	22,13	24,01	24,99	
C 22:5(ω-3)	0,30	1,32	1,22	2,01	
C 22:6 (ω-3)	14,70	14,10	19,54	18,31	
Сума ω-3	39,00	47,75	52,13	55,10	
Сума ω-6	7,40	4,24	5,20	5,90	
Неідентиф.	4,80	4,10	2,12	1,73	

Друге місце за кількістю займають НЖК: 31,30 %, 22,32 та 19,90 %. Домінуюче значення в цьому класі належить кислоті С 16:0 як у сировині (20,40 %), так і в ЛКК (15,21; 13,32 %). Високий вміст цієї кислоти в класі МНЖК було визначено в ліпідах інших видів ракоподібних [2, 48, 82, 190]. Таким чином, за сумарною кількістю ПНЖК і вмістом кислот С 20:5  $\omega$ -3 і С 22:6  $\omega$ -3 ЛКК з гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки є біологічно цінним продуктом функціонального призначення та може бути використаний як дієтична добавка.

На рис. 5.6 наведено порівняльну характеристику жирно-кислотного складу жиру із сировини весняного й осіннього періодів вилову і ЛКК, вилучених із цієї сировини.

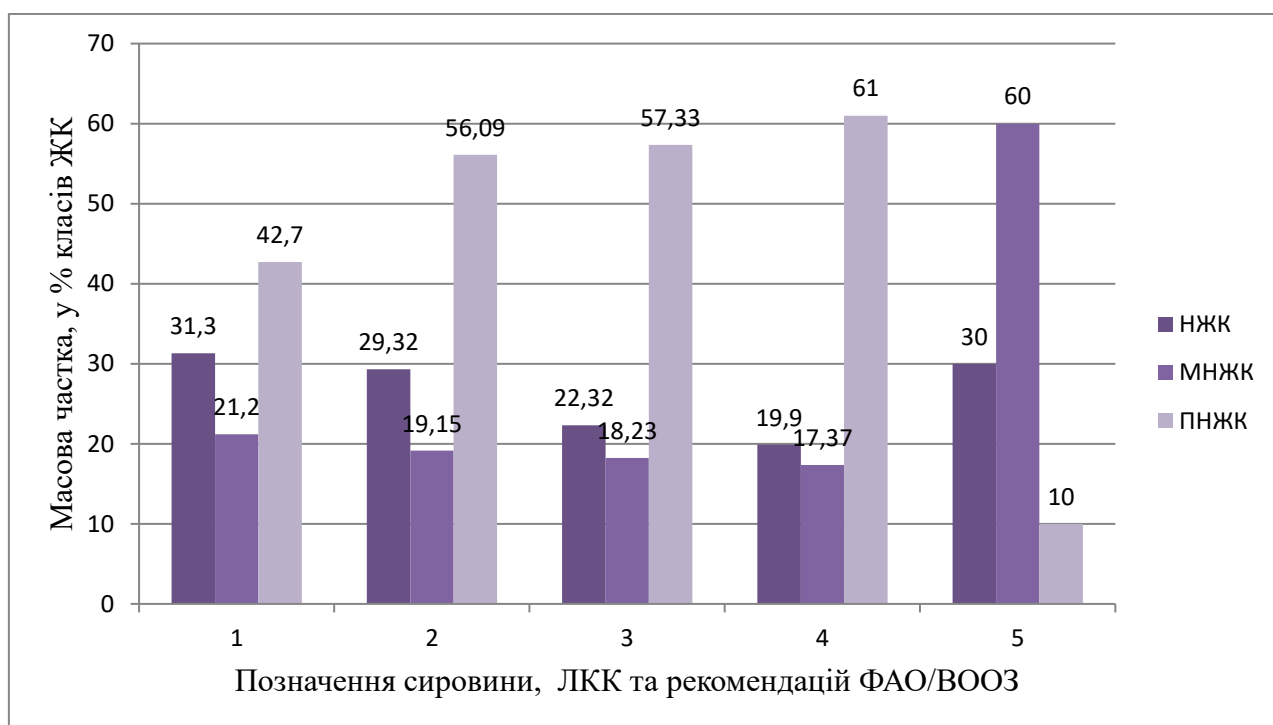


Рис. 5.6. Порівняльна характеристика основних класів жирних кислот сировини та ЛКК з чорноморської креветки різних періодів вилову: 1 – сировина весняного вилову; 2 – сировина осіннього вилову; 3 – ЛКК весняного вилову; 4 – ЛКК осіннього вилову; 5 – рекомендації ФАО/ВООЗ [138].

Визначено, що кількість НЖК знижується від сировини до ЛКК з осіннього періоду вилову від 31,30 до 19,90 %. Аналогічну тенденцію виявлено



для МНЖК: зниження від 21,20 до 17,37 %. Водночас сумарна кількість ПНЖК підвищується від 42,70 у сировині до 61,00 % у ЛКК з осіннього періоду промислу креветок.

Співвідношення ЖК є також важливим показником біологічної та харчової цінності ліпідів, які в організмі людини виконують неспецифічну функцію як джерела енергії і специфічну як джерела есенціальних жирних кислот (табл. 5.6).

Таблиця 5.6

**Порівняльна характеристика співвідношення жирних кислот у ліпідно-каротиноїдному концентраті і ідеальному ліпіді**

Назва	Співвідношення жирних кислот				
	НЖК:МНЖК:П НЖК [87]	ПНЖК:НЖК [87]	18:2:18:1 [87]	18:2 : 18:3 [87]	$\omega$ -6 : $\omega$ -3 [64]
Ідеальний ліпід	1 : 1 : 1	0,2 : 0,4	>0,25	>7	10 : 1 – 3 : 1
ЛКК весняного періоду вилову	1,22 : 1 : 3,14	2,56 : 1,0	7,01: 1	1,62	1 : 10,02
ЛКК осіннього періоду вилову	1,14 : 1 : 3,51	3,06 : 1,0	5,30 : 1	1 : 1,54	1 : 9,33

Ідеальний ліпід є гіпотетичним продуктом, у якому вказані бажані співвідношення окремих класів та індивідуальних ЖК. У природі відсутні такі продукти, тому показники ідеального ліпідів представляють орієнтири, до яких слід розроблювати нові продукти. Згідно з наших даних ЛКК з гепатопанкреаса ЧТК не відповідає жодному показнику ідеального ліпідів. Слід відмітити співвідношення ЖК  $\omega$ 6 :  $\omega$ 3, яке складає 1 : 10,02 проти рекомендованого 10 : 1 чи 3 : 1. ЖК родини  $\omega$ 3 являються дефіцитними у дієті багатьох людей і в наступний час цим кислотам відділяють велике значення у забезпеченні як здорового способу життя, так і при лікуванні багатьох захворювань. Значний вклад у суму ПНЖК вносять ЖК ЕПК та ДГК – 43,55 та 43,30 % в весняний та осінній період вилову, відповідно. Дослідження споживання ейкозапентаєнової кислоти (ЕПК) та докозагексаєнової кислоти (ДГК)

продемонстрували фізіологічну користь для артеріального тиску, частоти серцевих скорочень, тригліцеридів та ймовірне запалення, ендотеліальна функція та діастолічна функція серця, і послідовна докази зниження ризику раптової смерті при споживанні ~ 250 мг/день цих кислот. ПНЖК родини  $\omega 3$  також відіграють важливу роль у розвитку мозку та сітківки ока під час внутрішньоутробного розвитку та перших двох років, що є «вікном можливостей» також для запобігання зривам, яких можна уникнути, і недоїдання та зменшення смертності та захворювань, включаючи розвиток ожиріння та неінфекційні захворювання пізніше в житті. Що стосується співвідношення n-6 до n-3, спільна експертна консультація ВООЗ/ФАО 2002 року щодо дієти, харчування та профілактики хронічних захворювань та їх попередній науковий огляд показали, що збалансоване споживання n-6 і n-3 ПНЖК є важливими для здоров'я [90, 93, 94, 119, 122, 127, 133, 138, 155, 163, 168, 176, 180, 181, 182, 185, 195, 198, 200, 202, 205, 207, 211, 217, 219 – 221, 242, 243, 246, 252, 254, 267, 276]. Але є дискусія, що збільшення споживання ПНЖК не призводить до збільшення арахідонової кислоти в плазмі або ліпідах тромбоцитів, і не збільшує утворення протизапальних медіаторів. Крім того, визначено, що n-6, і n-3 жирні кислоти мають протизапальні властивості і захищають від атерогених змін в судинних ендотеліальних клітинах. Отже за вмістом ЖК родини  $\omega 3$  ліпідно-каротиноїдний комплекс з гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки представляє біологічно активний продукт з високими функціональними властивостями і може бути рекомендований як біологічно активна добавка.

Каротиноїди – розчинні у жирах органічні сполуки, які за хімічною будовою належать до класу терпенів; поширені як у фотосинтезуючих, так і в нефотосинтезуючих організмах. Рослини, деякі бактерії та гриби синтезують каротиноїди *de novo*, а тварини і людина одержують їх із їжею і, як правило, модифікують у процесі метаболізму [189, 213, 222]. Хромофорна група каротиноїдів представлена полієновим ланцюгом пов'язаних подвійних зв'язків, унаслідок чого вони поглинають світло в діапазоні 450–500 нм і мають

жовте або оранжеве забарвлення. Каротиноїди відомі під назвою каротинів (лікопін,  $\beta$ -каротин і його ізомери), а похідні з кисневмісними групами належать до групи ксантофілів (лютеїн, зеаксантин, астаксантин, кантаксантин). Ідентифіковано близько 600 різних каротиноїдів, з них тільки 10 % мають проА-вітамінну активність. На цей час встановлено, що каротиноїди підвищують резистентність організму до мутагенезу і канцерогенезу, уповільнюють вікові дегенеративні зміни в тканинах, інгібують проліферацію злоякісних клітин, активують синтез цитокінів та інтерлейкінів, беруть участь у регуляції транскрипції генів, а також виявляють імуномодулюючу дію [107, 123, 146, 209, 213, 222, 233, 235, 238, 251, 267].

На рис. 5.7 наведено фото зовнішнього вигляду ЛКК, вилученого з головогрудей чорноморської креветки.



Рис. 5.7. Зовнішній вигляд ЛКК, вилученого з головогрудей чорноморської креветки

Одним із тестів для характеристики пігментів, який дозволяє визначити можливу належність каротиноїдів до різних класів, є значення  $R_f$ .

Результати досліджень свідчать, що екстракти з ЧТК весняного та осіннього періодів промислу не суттєво відрізняються за характеристиками  $R_f$  (0,23 та 0,32) та пиками поглинання (483 і 485 нм). Погодження цих результатів з літературними даними свідчить, що за спектральним методом та візуальною оцінкою, каротиноїди ЧТК відносяться до астаксантину. Незначні відхилення спектральних піків можуть бути наслідком ізомеризації каротиноїдів. Під час дослідження спектральних характеристик встановлено, що максимуми поглинання цієї сполуки подібні до наведених у літературі даних для цис - астаксантину:  $R_f = 0,23$  та довжини хвилі 483 нм і транс-астаксантину:  $R_f = 0,32$  та довжини хвилі 485 нм [112, 255].

Визначено, що усі ракоподібні тварини мають каротиноїди, які проявляють біологічну активність. В останній час фосфоліпіди, каротиноїди та ПНЖК з гідробіонтів приваблюють все більш уваги для харчової та медичинської промисловості у якості дієтичних добавок та субстанцій фармацевтичних препаратів. Продукти з олією з ракоподібних доступні на ринку у вигляді харчових добавок у формі гелів, капсул, жувальних гумок і таблеток [113, 114, 152]. Такі компанії, як Aker Biomarine, Neptune Technologies and Bioresources, Rimfrost AS s Enzymotes – найбільш відомі виробники олії з антарктичного крилю у світі та їх продукція користується значним попитом на міжнародному ринку [96].

Згідно з режимами промислу ЧТК – у весняний та осінній періоди [14] ЛКК можливо виготовляти двічі у рік. Тому, цей продукт має бути зберігатися у певних умовах. У наших дослідженнях ми зберігали ЛКК в умовах  $+4^{\circ}\text{C}$  та  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Результати дослідження динаміки зміни вмісту каротиноїдів у складі ЛКК на протязі терміну в залежності від умов зберігання наведено на рис.5.8.

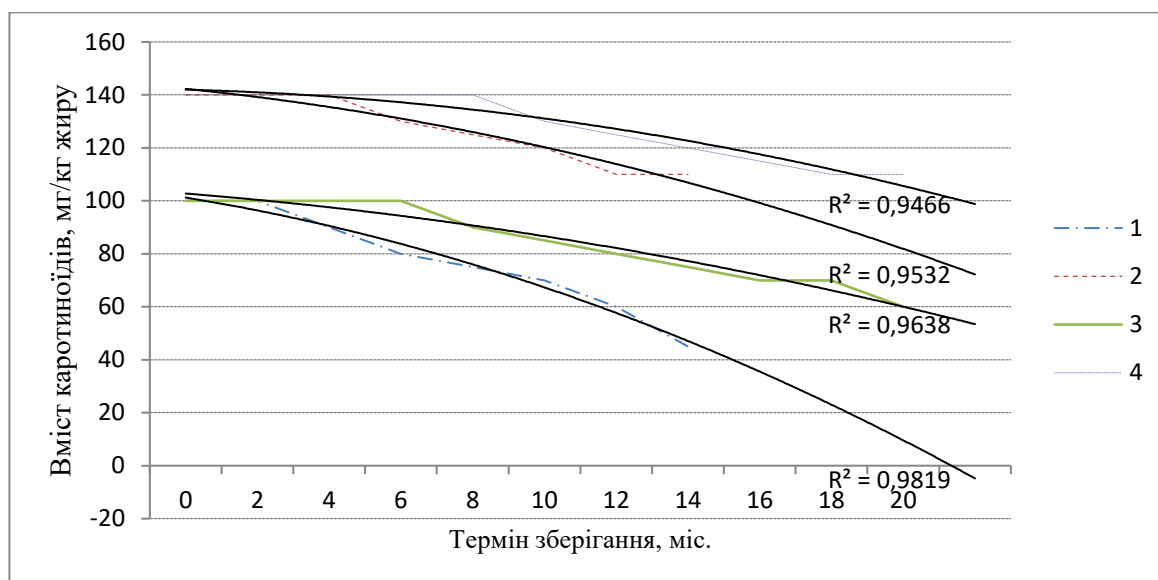


Рис.5.8. Динаміка зміни вмісту каротиноїдів у складі ЛКК на протязі зберігання при різних температурах: 1 – ЛКК з весняного, 2 – ЛКК з осіннього періоду вилову креветки (умови зберігання при  $+4^{\circ}\text{C}$ ; 3 – ЛКК з весняного 4 – ЛКК з осіннього періоду вилову (умови зберігання при  $-10^{\circ}\text{C}$ ).

Аналіз результатів досліджень свідчить про загальну залежність зміни вмісту каротиноїдів при їх зберігання від їх кількості. Найбільш висока кількість каротиноїдів у осінній період вилову у складі ЛКК забезпечує більшу їх збереженість при зберіганні як при  $+4$ , так і при  $-10^{\circ}\text{C}$ . Багаточисленними дослідженнями встановлено антиоксидантні властивості каротиноїдів [99, 107, 112, 183, 184, 213, 222, 251] і результати наших досліджень узгоджуються з цими уявленнями.

Динаміка зменшення каротиноїдів у складі ЛКК свідчить, що більша їх кількість у концентратах, відділених в осінній період, більш повільно виражена, порівнюючи з меншою їх кількістю у цих продуктах з весняної сировини чорноморських креветок, та підтверджує їх значення як антиокиснювачів.

#### 5.4. Характеристика комплексу ферментів колагенолітичної дії та зміна їх активності упродовж зберігання

Тканеві колагенази належать до родини матриксних металопротеїназ (ММП), функція яких пов'язана з обміном білків сполучної тканини [68, 71, 72, 102, 103, 105, 106, 108, 109, 111, 115, 117, 128, 130, 140, 147, 149, 150, 162, 173, 177, 179, 191, 203, 204, 210, 216, 223, 224, 229, 232, 237, 241, 249, 250, 262, 264, 269]. Ці ферменти відіграють важливу роль у таких фізіологічних процесах, як морфогенез, метаморфоз, резорбція і ремоделювання тканин, а також при патологічних станах (ревматоїдний артрит, гломерулонефрит, та інші) [68, 71, 72, 78]. Колагенолітичні ферменти ракоподібних синтезуються гепатопанкреасом – органом, який виконує функції печінки та підшлункової залози [60, 68, 71, 72]. У їжі цих тварин є шкіра та м'ясо риб, молюсків і черв'яків, які містять велику кількість колагену. Експериментально показано, що колагенолітичні ферменти ракоподібних здатні деградувати колаген, який дуже стійкий до дії інших ферментів, що проявляють широкий спектр протеолітичної активності [216].

За органолептичними показниками комплекс ферментів колагенолітичної дії за зовнішнім виглядом є порошкоподібною масою без крупинок чи злегка крупинчатою із розміром частин 0,8–1,00 мм, світло-коричневого чи бежевого кольору з питомою активністю 97 од/мг препарату по відношенню до кислоторозчинного колагену та із приємним ароматом (рис. 5.9).



Рис. 5.9. Зовнішній вигляд комплексу ферментів колагенолітичної дії з головогрудей чорноморської трав'яної креветки

На рис.5.10 наведено оцінку якості колагенолітичних ферментів за бальною шкалою, відділених у різні періоди вилову.

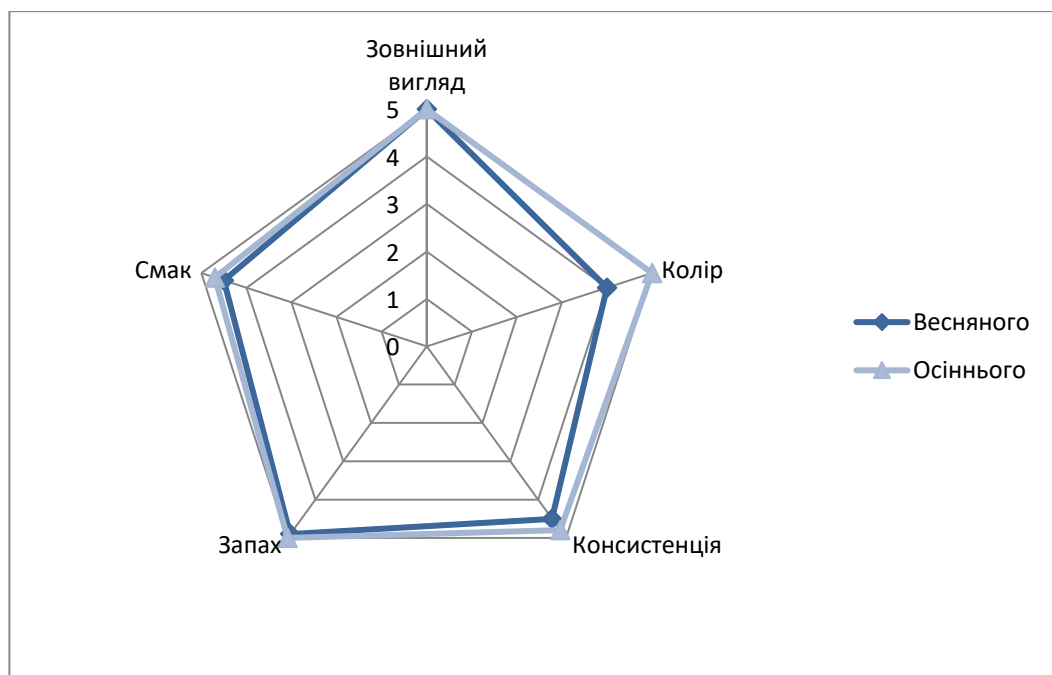


Рис.5.10. Органолептична оцінка ферментів колагенолітичної дії, відділених з гепатопанкреаса чорноморської трав'яної креветки в різні періоди вилову

Хімічний склад комплексу ферментних препаратів колагенолітичної дії характеризується вмістом  $85 \pm 6,25 - 89 \pm 7,64$  % білка,  $2,32 \pm 0,91$  % жиру,  $3,61 \pm 0,22$  % вологи,  $3,32 \pm 0,89$  % мінеральних речовин.

Існує велика кількість методів ідентифікації цих ферментів [68, 69, 71, 72, 177]. Ми використовували такі, як визначення питомої активності по відношенню до кислоторозчинного колагену [177], визначення амінокислотного складу та за допомогою колагену, міченого флюоресцеїнізотіоціанатом [69].

Питома активність комплексу колагенолітичних ферментів з чорноморської трав'яної креветки за способом [81] складає  $91,76$  од/мг білку (див.розділ 4).

Результати дослідження амінокислотного складу наведено у табл.5.7.

**Амінокислотний склад комплексу ферментів колагенолітичної дії з головогруді чорноморської трав'яної креветки, мг/100 г білка**

Назва АКС	Комплекс ферментів з колагенолітичною дією з головогруді ЧТК	
	весняного вилову	осіннього вилову
Аспарагінова	25	24,5
Треонін	14	15
Серін	26	21
Глютамінова кислота	21	18
Гліцин	33	25
Аланін	25	21
Валін	13	11
Ізолейцин	9	8
Лейцин	16	11
Тирозін	8	8
Фенілаланін	8	6
Лізін	6	4
Гістидін	5	3
Аргінін	6	7
Пролін	11	10

Амінокислотний склад комплексу ферментів колагенолітичної дії з голово груді ЧТК характеризується домінуючим вмістом таких кислот, як гліцин (25 -33), аспарагін (24,5 - 25), аланін (21 – 25) та серін (21 – 26) мг/100 г білку. Присутність більшої кількості таких негативно заряджених АКС, як аспарагінова і глютамінова, у порівнянні з вмістом позитивно заряджених – аргініном і лізином, пояснює кислий характер цього комплексу ферментів та узгоджується з результатами досліджень АКС ферментів з камчатського крабу



[68]. Суттєвої різниці у кількісному складі АКС комплексу ферментів з різних періодів вилову креветок нами не виявлено.

Однією з важливих характеристик активності ферментів є визначення оптимального рН. На рис. 5.11 наведено результати досліджень залежності активності комплексу ферментів колагенолітичної дії від рН середовища.

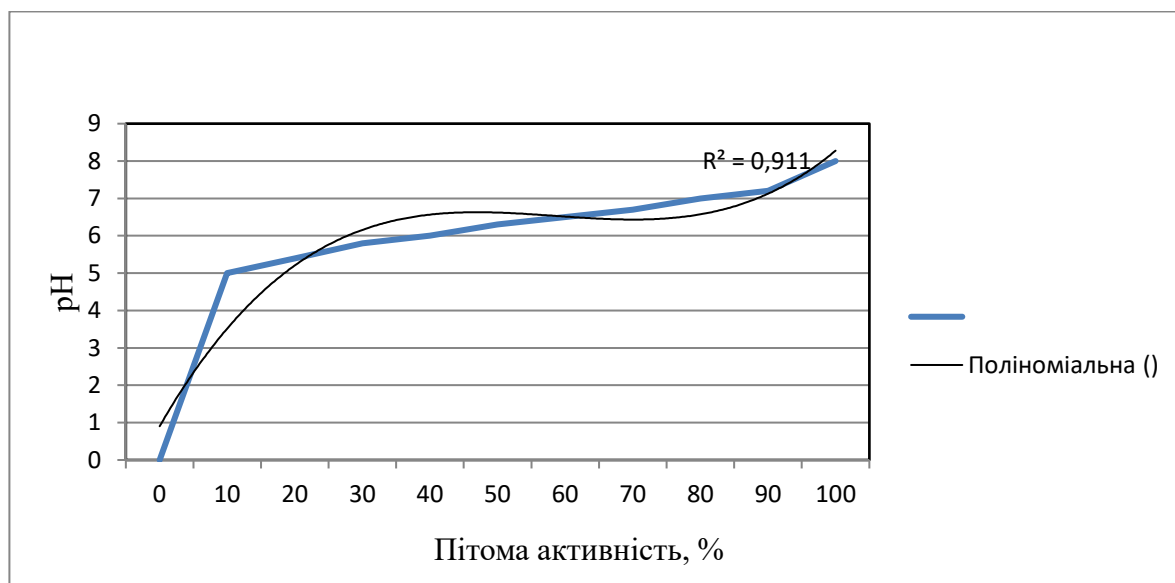


Рис.5.11. Залежність питомої активності комплексу ферментів колагенолітичної дії від рН

З даних рис.5.11 слідує, що оптимальна активність комплексу ферментів колагенолітичної з ЧТК діє припадає у діапазоні рН від 6 до 8. Коэффициент апроксимації 0,911 свідчить про достовірність отриманих результатів. Визначений нами оптимальний активності КФК з чорноморської травяної креветки узгоджується з літературними даними [71] і підтверджує належність вилучених сполук до колагенолітичних ферментів.

Встановлено, що умови зберігання ферменту впливають на його активність і визначають допустимі строки. У відповідності до прийнятих у ферментології умов зберігання ферментів ми визначали зміну їх активності у водному розчині при різних розведеннях при температурі 18 - 20°C на протязі 60 хв (рис. 5.12).

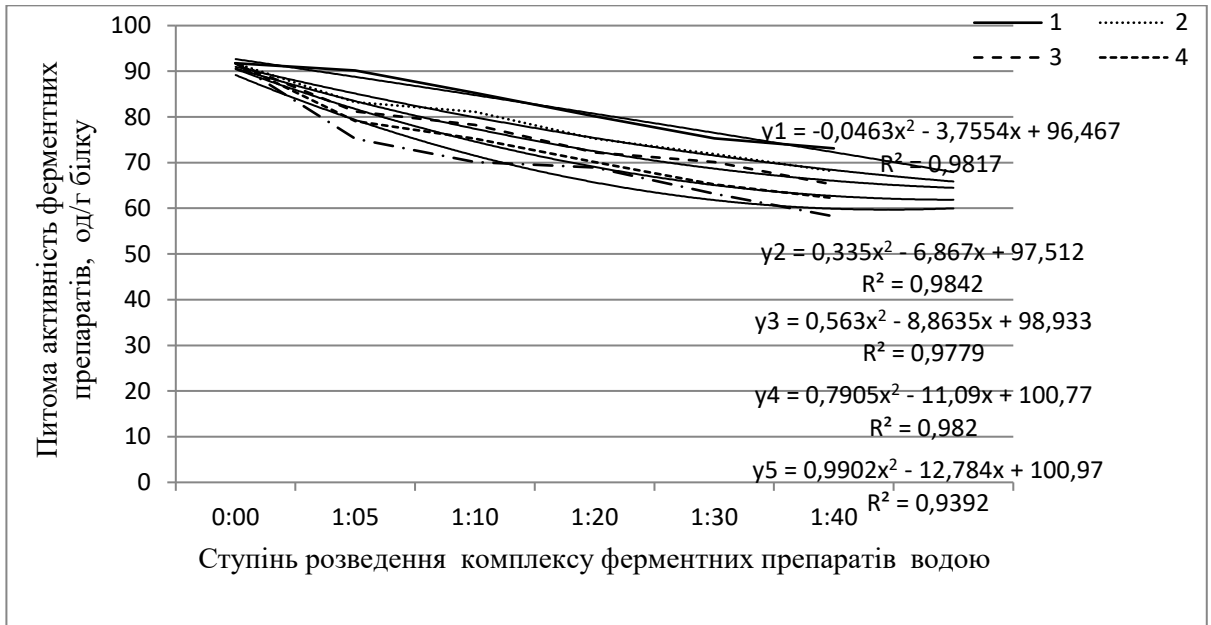


Рис.5.12. Залежність питомої активності комплексу ферментів колагенолітичної дії від ступеню розведення водою при температурі зберігання +18 °С на протязі 60 хв.: 1 – 1 : 5; 2 – 1 : 10; 3 – 1 : 20; 4 – 1 : 30; 5 – 1 : 40.

Аналіз результатів досліджень свідчить про лінійну залежність питомої активності ферменту від ступеню розведення водою, що погоджується з загальними уявленнями властивостей ферментів [60, 216]. Значення коефіцієнту апроксимації у випадках розведення ферменту від 1 : 5 до 1 : 40 наближається до 1 (1 – R<sup>2</sup>=0,9817 2 – R<sup>2</sup> = 0,9842 3 - R<sup>2</sup> =0,9779 4 – R<sup>2</sup> =0,982 5 – R<sup>2</sup> = 0,9392), що свідчить про достовірність результатів досліджень та встановленої закономірності зміни активності ферменту. Таким чином, зміна питомої активності комплексу ферментних препаратів з голово груді чорноморської трав'яної креветки має лінійну залежність при підвищенні ступеню розведення водою на протязі 60 хв зберігання при температурі 18 – 20 °С. У практиці використання ферментних препаратів використовують умови їх зберігання при – 10, - 20 °С [16], тому що постачання сировини для виготовлення ферментних препаратів з гідро біонтів має сезонний характер. У зв'язку з цим доцільно визначити допустимий термін зберігання сировини у замороженому стані.

На рис.5.13 наведено закономірності змін питомої активності комплексу ферментних препаратів з колагенолітичною дією, відділених з голови груді чорноморської креветки при зберіганні в умовах температур від 4, мінус 10, мінус 20 °С (рис. 5.13).

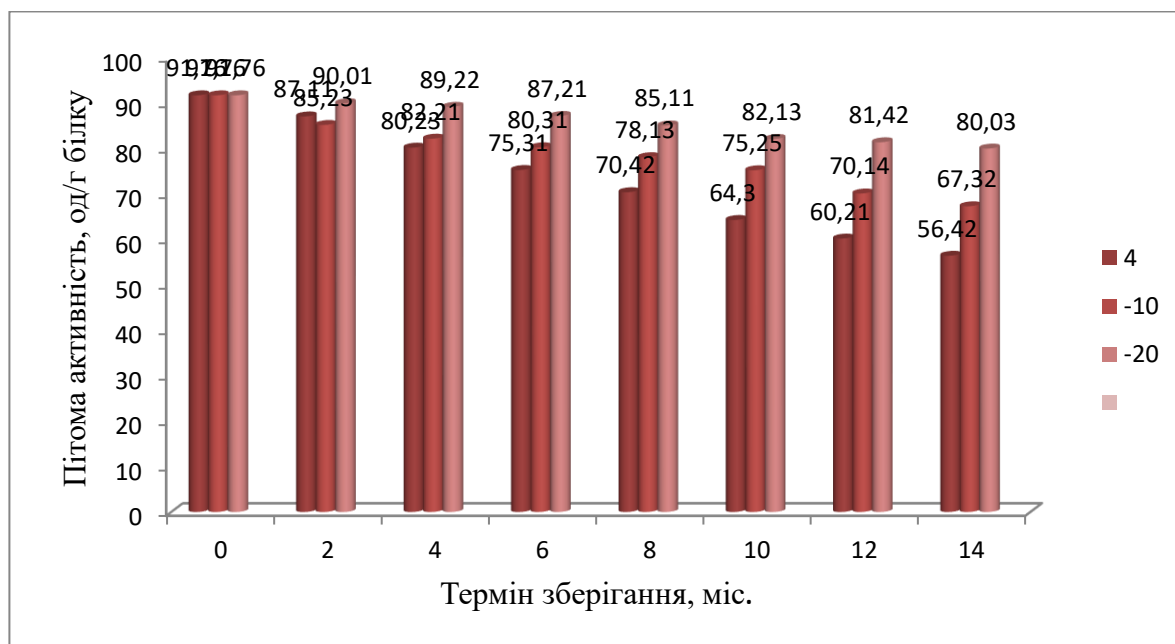


Рис.5.13. Характеристика змін питомої активності комплексу ферментних препаратів з колагенолітичної активності з головогруді чорноморської креветки при зберіганні в умовах різних температур

Умови зберігання суттєво впливають на питому активність ферментів колагенолітичної дії. Процес зберігання комплексу ферментних препаратів незалежно від умов зберігання супроводжується зменшенням їх активності. Встановлено лінійний характер цих змін. Визначено, що найбільша активність ферментів зберігається при температурі -20°C на протязі 12 міс. При цьому режимі зберігання активність ферментів зменшується на 11,27%, при зберіганні -10°C – на 23,57%, при +4°C – на 34,39% від початкового значення, відповідно. Результати наших досліджень погоджуються з попередніми даними з динаміки зміни активності ферментів аналогічної дії. Так встановлено, що активність колагеназ зберігається в умовах -20°C на протязі 12 міс зберігання.

Мікробіологічні показники продукції є важливими критерієм їх оцінки що до доброякісності і безпечності в епідеміологічному відношенні і стійкості при зберіганні. Багочисленими дослідженнями встановлено, що мікроорганізми можуть бути збудниками продукції, а токсичні продукти їх життєдіяльності, викликати захворювання людини. Результати наших досліджень мікробіологічних показників комплексу ферментів колагенолітичної дії та їх зміни у продовж зберігання в різних умовах наведені в таблицях 5.8, 5.9 та 5.10.

Таблиця 5.8

**Мікробіологічні показники комплексу ферментів колагенолітичної дії та їх зміна у продовж зберігання при 4 °С**

Показник	Допустимий рівень [37,42]	КФК, термін зберігання, міс						
		0	2	4	6	8	10	12
МАФАНМ, КУО в 1 г	$1 \times 10^5$	$1,4 \times 10^3$	$2,2 \times 10^3$	$1,9 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$
БГКП (коліформи), в 0,001г	Не доп.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.
Золотистий стафілокок, у 0,01 г	Не доп.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.
Патогенні мікроорганізми, в т.ч. роду Сальмонела, у 25 г	Не доп.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.	Не виявл.

Згідно з результатами досліджень мікробіологічних показників встановлено, що МАФАНМ, КУО в 1 г у контрольному зразку суттєво нижче допустимого рівня, встановленого відповідними нормативними документами, і на протязі терміну зберігання не визначено суттєвих змін цього показника. Щодо патогенної мікрофлори, нами не виявлено ПГКП (колі форми), золотистий стафілокок та патогенні мікроорганізми.

**Мікробіологічні показники комплексу ферментів колагенолітичної дії та їх зміна у продовж зберігання при -10 °С**

Показник	Допустимий рівень [37, 42]	КФК, термін зберігання, міс						
		0	2	4	6	8	10	12
МАФАНМ, КУО в 1 г	$1 \times 10^5$	$1,8 \times 10^4$	$2,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$
БГКП (коліформи), в 0,001г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено
Золотистий стафілокок, у 0,01 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено
Патогенні мікроорганізми, в т.ч. роду Сальмонела, у 25 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено

Зберігання КФК в умовах зберігання при -10°C не приводить до зміни мікробіологічних показників на протязі 12 міс. Умови зберігання КФК при -20°C також не приводять до суттєвих змін МАФАНМ та появи патогенної мікрофлори на протязі 12 міс. (табл.5.10).

Таким чином, проведено аналіз властивостей комплексу таких біологічно активних речовин, як ліпідно-каротиноїдний комплекс, та комплекс ферментів колагенолітичної дії з голово груді чорноморської креветки, виловленої в різні періоду вилову. Визначено, що за показниками біологічної цінності ЛКК характеризується вмістом великої кількості полі ненасичених жирних кислот (до 60%) каротиноїдів, які представлені головним чином астаксантином, що

дозволяє віднести цей продукт до біологічно активної добавки і може бути використано у якості дієтичної добавки.

Таблиця 5.10

**Мікробіологічні показники комплексу ферментів колагенолітичної дії та їх зміна у продовж зберігання при -20 °С**

Показник	Допустимий рівень [37,42]	КФК, термін зберігання, міс.						
		0	2	4	6	8	10	12
МАФАнМ, КУО в 1 г	$1 \times 10^5$	$1,8 \times 10^4$	$2,1 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$	$3,5 \times 10^4$	$3,7 \times 10^4$	$3,9 \times 10^4$
БГКП (коліформи), в 0,001 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено
Золотистий стафілокок, у 0,01 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено
Патогенні мікроорганізми, зокрема роду Сальмонела, у 25 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено	Не виявлено

Комплекс ферментів з колагенолітичної дії також володіє властивостями, які є типовими для ферментів, відділених з інших видів ракоподібних і відноситься до біологічно активних речовин, які можуть бути використанні у харчової та кормової промисловості як дієтична добавка.

### 5.5. Хімічний склад і безпека хітин-білково-мінерального комплексу

Екстрагування ЛКК і КФК супроводжується вилученням цих сполук з головогрудей чорноморської трав'яної креветки та залишком щільної частини. Зовнішній вигляд щільного залишку представлено на рис. 5.14.



Рис. 5.14. Зовнішній вигляд щільного залишку після екстрагування ЛКК і КФК з головогрудей чорноморської трав'яної креветки

Хімічний склад щільного залишку наведено у табл. 5.11.

Таблиця 5.11

**Хімічний склад щільного залишку після екстрагування ЛКК і КФК,**

**n = 3, P ≤ 0,05**

Період промислу	Волога	Вміст, у % від загального хімічного складу			
		Білок	Зола	Жир	Хітин
Весняний	7,72±0,59	58,33±0,32	7,21±0,29	0,61±0,04	13,43±0,21
Осінній	7,11±0,72	62,52±0,76	4,87±0,41	0,59±0,02	15,97±0,61

За показниками хімічного складу ХБМК характеризується високим вмістом білка ( $58,33 \pm 0,32 - 62,72 \pm 0,76$ ) і хітину ( $13,43 \pm 0,21 - 15,97 \pm 0,61$ ). Результати наших досліджень погоджуються з даними попередніх робіт з відділення білково-ліпідної компоненти у процесі екстрагування каротиноїдів з антарктичного крилю [2].

Дослідження мікробіологічних показників щільного залишку визначили його безпечність у різні періоди промислу (табл. 5.12).

Таблиця 5.12

**Мікробіологічні показники щільного залишку після екстрагування ліпідно-каротиноїдного комплексу**

Показник	Допустимий рівень [37, 42]	Щільний залишок після екстрагування неїстівних частин тіла ЧТК, період вилову	
		весняного	осіннього
МАФАНМ, КУО в 1 г	$1 \times 10^5$	$2,34 \times 10^3$	$1,99 \times 10^3$
БГКП (коліформи), в 0,001 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено
Золотистий стафілокок, у 0,01 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено
Патогенні мікроорганізми, зокрема роду Сальмонела, у 25 г	Не допускається	Не виявлено	Не виявлено

Мікробіологічні показники щільних залишків після екстрагування ЛКК свідчать про їх безпечність.

Завдяки іонообмінним властивостям ХБМК має здатність виводити важкі метали й радіонукліди [70] і може бути використаний у кормовій промисловості. Найбільша сорбційна здатність хітину виявляється до хрому ( $\text{Cr}^{2+}$ ); міді ( $\text{Cu}^{2+}$ ); ртуті ( $\text{Hg}^{3+}$ ); свинцю ( $\text{Pb}^{2+}$ ); заліза ( $\text{Fe}^{3+}$ ) та радіонуклідів (стронцію ( $\text{Sr}, 90$ ) і цезію ( $\text{Cs}, 137$ )) [193].



Екстрагування за температур  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  і  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  та використання ацетону приводить до денатураційних змін білкової компоненти, тому ці сполуки становляють інтерес для харчової та кормової промисловості як добавки. З іншого боку, висока кількість хітину також свідчить про доцільність використання цієї добавки у складі харчових продуктів, кормів. Вміст хітину в ХБК забезпечує функціональні властивості. Його введення у склад спеціалізованих харчових продуктів буде сприяти зниженню маси тіла, запобіганню онкологічних і серцево-судинних захворювань.

### Висновки до розділу 5

1. Визначено органолептичні та фізико-хімічні властивості ЛКК, вилученого з головогрудей чорноморської трав'яної креветки різних періодів вилову. За органолептичними властивостями ЛКК є однорідною рідкою масою червоно-коричневого кольору з приємними смаком і запахом. За допомогою органолептичної оцінки й оцінки методом створення спектра флейвору визначено переваги ЛКК з чорноморської креветки осіннього вилову.

2. За фізико-хімічними показниками ЛКК характеризується вмістом жиру до  $99,78 \pm 7,99\%$ , каротиноїдів – до  $140,22 \pm 7,87$  мг/кг жиру, кислотним числом –  $1,51 \pm 0,23$  мг КОН/г жиру, пероксидним – до  $1,35 \pm 0,24$  ммоль акт.  $\text{O}_2$ /кг жиру, тіобарбітуровим –  $0,58 \pm 0,01$  –  $0,65 \pm 0,02$  мг МА на 1 кг жиру та йодним числом  $180 \pm 13,21$  –  $210 \pm 12,43$  г J/100 г жиру. У процесі екстракції у складі ЛКК визначено підвищення сумарної кількості ПНЖК на 27,24–42,70; зниження суми МНЖК на 13,68–9,30; та суми НЖК – на 28,69–32,19 % відповідно із сировини весняного і осіннього періодів вилову.

3. Встановлено терміни зберігання ЛКК за показниками пероксидного й кислотного числа жиру за температури  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$  – до 10 міс., за температури  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  – до 20 міс.

4. Досліджено властивості каротиноїдів, кількість яких у ЛКК осіннього періоду промислу перевищує цей показник у ЛКК весняного вилову на 40 мг/г

жиру. Каротиноїди чорноморської креветки представлені в основному астаксантином.

5. Високий вміст ПНЖК у складі ЛКК, зокрема жирних кислот родини  $\omega$ -3: 52,13 і 55,10 % та каротиноїдів, свідчать про високу біологічну цінність цього продукту та дозволяють вважати його біологічно активною добавкою.

5. Визначено, що комплекс білкових сполук, вилучених з головогрудей чорноморської трав'яної креветки, проявляє властивості колагенолітичної дії за показниками питомої активності ферментів по відношенню до кислоторозчинного колагену 91,76 од/мг білку. Доведено, що концентрат ферментів колагенолітичної дії належить до біологічно активних сполук і може бути рекомендований для використання в харчовій промисловості та для виробництва кормів для риб.

6. Встановлено закономірності зменшення активності ферментів залежновід терміну зберігання за різних температур: від +4 °C до -10 °C і -20 °C, що дозволяє обмежити термін їх зберігання у розчиненому вигляді – не більше ніж 2 години, у сухому – за +4 °C – до 6 міс., за -10 °C та за -20 °C – до 14 міс.

7. Досліджено хімічний склад щільного залишку після екстрагування жирової компоненти та комплексу ферментних препаратів з головогрудей чорноморської трав'яної креветки. Доведено, що цей залишок містить високу кількість білка (68,33–70,52 %), хітину (13,43–15,97 %), золи (4,87–7,21 %) і може бути рекомендований для використання у складі кормів.

Матеріали основних положень розділу викладено в публікаціях здобувача: [49, 50, 52 - 57].

## РОЗДІЛ 6

## РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОРИСТАННЯ БІОЛОГІЧНО АКТИВНИХ СПОЛУК З ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ

Теоретичні й експериментальні дослідження в галузі використання біологічно активних сполук із морських гідробіонтів свідчать про доцільність більш глибоких досліджень їх користі для здоров'я людини.

Результати наших робіт показують можливість вилучення з головогрудей чорноморської трав'яної креветки в одному технологічному циклі комплексу ліпідів з каротиноїдами, комплексу ферментів колагенолітичної дії та хітино-білково-мінерального щільного залишку (рис. 6.1).

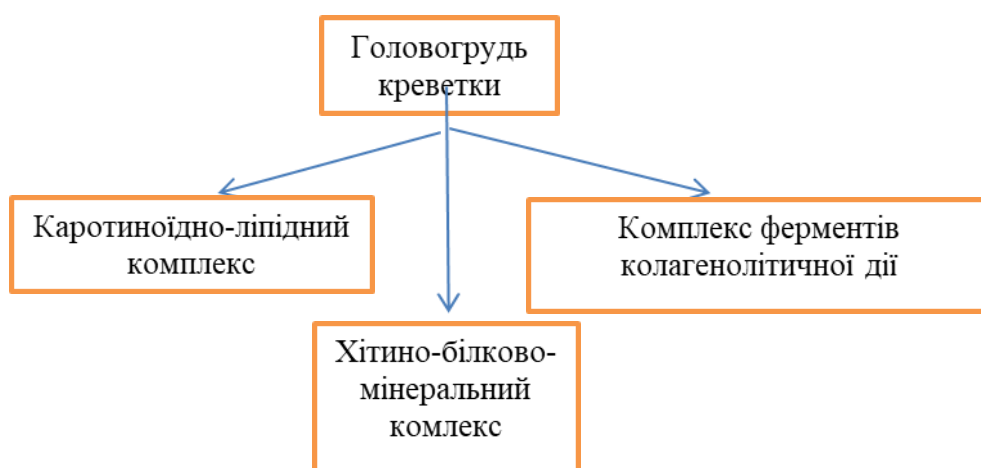


Рис. 6.1. Схема комплексної переробки головогрудей чорноморської трав'яної креветки

За органолептичними, фізико-хімічними властивостями, показниками безпеки ЛКК з чорноморської трав'яної креветки, відповідає вимогам міжнародного стандарту [239] та ідентичний до крилевого жиру, який

виготовляють з *E.superba*. багато компаній: AKER Bio Marina (Німеччина), Puritans Pride (США), Nutrilife (Німеччина) та інш. [96, 271, 275]. Використовують крилевий жир у якості харчової добавки, яка містить крилевий жир зі 60 - 125 мг жирних кислот родини  $\omega$  3: 40 - 85 мг ЕПК та 20 - 40 мг ДГК [275] та виготовляють у желатинових капсулах.

На підставі клінічних досліджень встановлено ефективність використання крилевої олії для профілактики та лікування атеросклерозу, серцево-судинних захворювань, зниження рівня холестерину, поліпшення метаболічних процесів у печінці, лікування злоякісних новоутворень, артриту, остеоартрозу, зниження запальних процесів та ін. Механізм дії комплексу природних сполук олії з ракоподібних, а саме ПНЖК  $\omega$ -3 й астаксантину пов'язаний зі здатністю цих сполук контролювати інтенсивність запалення і впливати на її зниження при різних захворюваннях [129, 138, 153, 155, 156, 168, 188, 202, 205, 207, 211, 215, 217, 219, 253, 256, 258, 274, 276]. Систематизація цих досліджень свідчить про те, що метаболіти ПНЖК є ключовими сигнальними молекулами, які сприяють придушенню експресії транскрипційних ядерних факторів, запальовальних цитокинів, модуляції експресії іонних каналів транзиторного рецепторного потенціалу і канабіноїдних рецепторів. Астаксантин проявляє антиоксидантні властивості [12, 222, 252] та у комплексі з ПНЖК посилює їх ефективність. Таким чином, КЛК становить значний інтерес для реалізації як у капсульованій формі як дієтична харчова добавка, так і для створення лікарських препаратів для хіміопрофілактики раку, зниження ризику загальної захворюваності (онкологічної, серцево-судинної, інфекційної), а також включення у схеми лікування хворих різного профілю як ефективні детоксиканти, модулятори, антиоксиданти, генорегулятори.

Комплекс ферментів колагенолітичної дії з ракоподібних проявляє високі протеолітичні властивості, тобто сприяє здатності до розкладу колагену – компоненту, який є головним компонентом ран і рубців [66, 191, 223, 224, 232, 234]. Визначено, що протеолітичні ферменти ракоподібних характеризуються високою неспецифічністю та здатні гідролізувати як нативний колаген, так і

інші білкові субстрати. На підставі цих досліджень встановлено здатність цих ферментів прискорювати очищення ран від некрозу та їх репарацію, показано ефективність використання для корекції рубцевих змін шкіри [204, 210, 216, 223], у харчовій промисловості для помягшення структури м'язової тканини [272]. На фармацевтичному ринку на основі колагенолітичних ферментів з ракоподібних наявні засоби для лікування рубців, пов'язки з колагеном для лікування ран і некротичних змін, гелі та порошки для лікування рубців. Лікарські препарати представлені тільки порошком – ліофілізатом «Колалізін».

Використання комплексу колагенолітичних ферментів невисокої очистки продемонструвало доцільність їх використання в харчовій та кормовій промисловості [60, 80]. Отже, відділений нами з чорноморської трав'яної креветки КЛК за показниками невисокої питомої активності ферментів може бути рекомендований для використання у кормовій промисловості. Для медичної практики доцільно провести очищення цього ферменту.

Хітино-мінеральний білковий комплекс з ракоподібних у практиці маловідходної технології може бути рекомендований до використання в кормах для тварин, зокрема для вирощування риб в умовах аквакультури [70].

Технологія комплексної переробки чорноморської трав'яної креветки дозволяє за один технологічний цикл вилучати біологічно активні сполуки ліпідної, білкової природи та хітино-мінерально-білкової компоненти. Результати аналізу літературних і власних досліджень свідчать про актуальні використання власної сировинної бази України, а саме чорноморської трав'яної креветки, для виготовлення дієтичних, кормових добавок, лікарських препаратів широкого спектра дії.

## **Висновки до розділу 6**

1. Розроблено схему комплексної переробки неїстівних частин тіла одного з масових видів промислових ракоподібних Чорного моря –

чорноморської трав'яної креветки, яка дозволяє отримати біологічно активні речовини ліпідної, білкової та хітино-мінерально-білкової природи.

2. На основі аналізу наукової та комерційної інформації рекомендовано використовувати каротиноїдно-ліпідний комплекс як дієтичну добавку та в подальшому досліджувати його використання як інгредієнта у складі харчових продуктів для підвищення їх біологічної цінності та безпеки.

3. Хітино-мінерально-білковий концентрат рекомендовано для збагачення раціону тварин в умовах аквакультури.

Матеріали основних положень розділу викладено в публікаціях здобувача: [8; 56].

## ВИСНОВКИ

У дисертації вперше теоретично обґрунтовано й експериментально підтверджено доцільність екстрагування біологічно активних сполук ліпідної та білкової природи з неїстівних частин тіла одного з масових видів промислових ракоподібних Чорного моря – чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837. Визначено технологічні характеристики, харчову та біологічну цінність цього виду ракоподібних тварин у різні періоди промислу, досліджено умови отримання в єдиному технологічному циклі ліпідно-каротиноїдного комплексу з високим вмістом жирних кислот  $\omega$ -3, фосфоліпідів і ферментів колагенолітичної дії. Показники їх якості та безпеки свідчать про можливість використання як біологічно активних речовин для створення дієтичних добавок і дозволять вирішити питання комплексної переробки сировини.

1. Досліджено розмірно-масовий склад чорноморської креветки у різні періоди промислового вилову (весняний та осінній): маса креветок складає від 0,88 до 2,84 г, довжина тіла – 43,32 – 65,60 мм за такого співвідношення основних частин тіла: м'ясо шийки – 31,45 – 37,23; гепатопанкреас – 12,26 – 14,11; панцир головної та черевної частин – 35,51 – 41,33; серце, статеві органи, шлунок – 8,0 % відповідно.

За показниками хімічного складу м'ясо шийки креветки належить до білкової сировини і низькожирної сировини та містить білка в межах 14,5–15,50 % з усіма незамінними амінокислотами на рівні, більшому ніж в ідеальному білку; жирів – 1,60 %. Гепатопанкреас характеризується як жирна (11,50 %) з високим вмістом ПНЖК  $\omega$ -3 та середньобілкова (9,90 %) сировина. Гепатопанкреас містить ферменти з колагенолітичною дією. Вміст каротиноїдів складає від 125,35 до 141,04 мг/кг. Масова частка хітиновмісної сировини складає понад 48,50 %. За мікробіологічними показниками, вмістом важких металів чорноморська трав'яна креветка відповідає вимогам до безпечних харчових продуктів.

За даними порівняльного аналізу встановлено, що показники розмірно-масового та хімічного складу чорноморської трав'яної креветки погоджуються з аналогічними показниками інших ракоподібних тварин, а чорноморська трав'яна креветка може бути рекомендована для комплексної переробки, яка полягає у використанні усіх частин тіла для вилучення біологічно активних речовин білкової та ліпідної природи.

2. Ліпіди креветок характеризуються високим вмістом ПНЖК  $\omega$ -3, фосфоліпідів і каротиноїдів та можуть бути рекомендовані для використання у якості БАР для підвищення біологічної цінності харчових продуктів.

Гепатопанкреас креветок містить комплекс ферментів з колагенолітичною активністю 91 од/г білку, та становить інтерес щодо вилучення цих ферментів і використання у харчовій промисловості і медицині.

Мінеральний склад чорноморської трав'яної креветки представлено усіма есенціальними, мало вивченими й токсичними елементами, рівень вмісту яких відповідає безпечній сировині.

За комплексом мікробіологічних показників чорноморська трав'яна креветка є безпечною і може бути використана на харчові цілі та для виготовлення біологічно активних сполук.

3. За допомогою математичного моделювання, а саме методом планування трифакторного експерименту в програмі Statgraphics Plus у вигляді ортогонального центрального композиційного плану із зірковими точками з використанням як факторів функцій таких технологічних параметрів: ступеня подрібнення, частки ацетону та часу екстракції – отримано оптимальні значення функцій відгуку: вихід ЛЛК – 10,1 % від загального хімічного складу, ступінь подрібнення – 3,7 мм, співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 за часу екстракції – 30 хв. Визначено поверхню відгуку з точністю 95,3 % відповідно до заданих параметрів, яка описує мінливість функції Y. Встановлено час подрібнення сировини до розмірів переважної фракції 3,00–3,50 мм до 85 %, що складає 30 хв.



4. Екстрагування ліпідно-каротиноїдного комплексу за температури  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  забезпечує найбільш високий вміст ПНЖК за опосередкованим показником – числом йоду: 181,28 проти 135,38 г J/100 г ліпідів за температури  $+4\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Встановлено, що високий вміст біологічно активних сполук – фосфоліпідів і каротиноїдів – відділяється за двократного екстрагування протягом 30 хв кожен.

5. Встановлено, що питома активність ферментів колагенолітичної дії на рівні  $91,76\pm 2,01$  од/мг білку забезпечується за концентрації сульфату амонію 60–70 % від насичення, екстрагування в охолоджену ацетоні за  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  та співвідношення сировини й розчинника 1 : 9. Визначено допустимий термін зберігання чорноморської трав'яної креветки в замороженому стані за  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  до 6 місяців.

6. Удосконалено технологічну схему комплексної переробки неїстівних частин чорноморської трав'яної креветки, яка дозволяє в єдиному технологічному циклі отримати біологічно активні сполуки – ліпідно-каротиноїдний комплекс, ферментні препарати колагенолітичної дії і щільний залишок. Розроблено апаратурна схема та специфікація обладнання для комплексної переробки неїстівних частин тіла креветок.

7. Визначено органолептичні та фізико-хімічні властивості ЛКК, вилученого з головогрудей чорноморської трав'яної креветки різних періодів вилову. За органолептичними властивостями ЛКК є однорідною рідкою масою червоно-коричневого кольору з приємним смаком і запахом. За даними органолептичної оцінки й оцінки методом створення спектра флейвору виявлено переваги ЛКК з чорноморської креветки осіннього вилову.

За фізико-хімічними показниками ЛКК характеризується вмістом жиру до  $99,78\pm 7,99\%$ , каротиноїдів – до  $140,22\pm 7,87$  мг/кг жиру, кислотним числом –  $1,51\pm 0,23$  мг КОН/г жиру, пероксидним – до  $1,35\pm 0,24$  ммоль акт.  $\text{O}_2$ /кг жиру, тіобарбітуровим –  $0,58\pm 0,01$  –  $0,65\pm 0,02$  мг МА на 1 кг жиру та йодним числом  $180\pm 13,21$  –  $210\pm 12,43$  г J/100 г жиру. Екстракція ЛКК супроводжується підвищенням сумарної кількості ПНЖК на 27,24–42,70; зниженням суми

МНЖК на 13,68–9,30; та суми НЖК – на 28,69–32,19 % відповідно із сировини весняного й осіннього періодів вилову.

Встановлено терміни зберігання ЛКК за показниками пероксидного та кислотного числа жиру за температури +4 °С до 10 місяців, а за температури –10 °С – до 20 місяців.

Досліджено властивості каротиноїдів, кількість яких у ЛКК осіннього періоду промислу перевищує цей показник у ЛКК весняного вилову на 40 мг/кг жиру. Каротиноїди чорноморської креветки представлені цис та транс формами астаксантином.

Високий вміст ПНЖК у складі ЛКК, зокрема жирних кислот родини  $\omega$ -3 52,13 і 55,10 %, і каротиноїдів свідчить про високу біологічну цінність цього продукту та є підставою вважати його біологічно активною добавкою.

8. Визначено, що комплекс білкових сполук, вилучених з головогрудей чорноморської трав'яної креветки, проявляє властивості колагенолітичної дії за показниками питомої активності ферментів - 91,76 од/мг білка.

Доведено, що концентрат ферментів колагенолітичної дії належить до біологічно активних речовин і може бути рекомендований для використання в харчовій промисловості та для виробництва кормів для риб.

Встановлено закономірності зменшення активності ферментів залежно від терміну зберігання за різних температур: від 4 до –10 і –20 °С, що дозволяє обмежити термін їх зберігання у розчиненому вигляді – не більше ніж 2 години, у сухому – за +4 °С – до 6 місяців, за –10 °С – до 14 місяців.

9. Досліджено хімічний склад щільного залишку після екстрагування жирової компоненти та комплексу ферментних препаратів з головогрудей чорноморської трав'яної креветки. Доведено, що цей залишок містить високу кількість білка (68,33–70,52 %), хітину (13,43–15,97 %), золи (4,87–7,21 %) і може бути рекомендований для використання у складі кормів.

10. Розроблено рекомендації щодо використання біологічно активних ліпідів і ферментних препаратів колагенолітичної дії як дієтичних добавок, та ТУ і ТИ на виготовлення ліпідно-каротиноїдного комплексу, ферментних

препаратів колагенолітичної дії та білково-хітиново-мінерального щільного залишку.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Аквакультура ракоподібних та її екологічний аспект. URL: <http://arktikfish.com/index.php/vyrashchivanie-rakoobraznykh/1067-akvakultura-rakoobraznykh-i-ejo-ekologicheskij-aspekt>
2. Антарктический криль. Справочник / Под ред. В. М. Быковой. М. : Изд-во ВНИРО, 2001. 207 с.
3. Балацька А. О., Лебський С. О., Лебська Т. К. Удосконалення технології пресервів з прісноводних риб та харових добавок. *VIII Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів* : збірник праць, 09–10 квітня 2020 р., Київ / 2020. С. 115–117.
4. Баль-Прилипко Л. В., Лебський С. О. Сучасний стан та перспективи розвитку рибної галузі в Україні. *Продовольча індустрія АПК*. 2017. № 4. С. 3–7.
5. Баль-Прилипко Л. В., Лебський С. О. Пищевая и биологическая ценность черноморской травяной креветки *Palaemon adspersus*. *Продовольча індустрія АПК*. 2018. № 5. С. 28–31.
6. Баль-Прилипко Л., Лебская Т., Деревянко Л., Лебский С. Белок и аминокислоты в мышечной ткани черноморской креветки под влиянием половых циклов. *Продовольча індустрія АПК*. 2019. № 1–2. 24 с.
7. Баль-Прилипко Л. В., Лебская Т., Деревянко Л., Лебський С. О. Биологическая ценность белков черноморской травяной креветки в зависимости от стадии полового цикла. *Продовольча індустрія АПК*. 2019. № 1–2. С. 24–28.
8. Баль-Прилипко Л. В., Лебский С. О. К вопросу комплексной переработки черноморской травяной креветки. *Problems and Prospects of Innovative Machinery and Technologies in the Agri-Food Sector* : proceedings of The International Scientific and Practical Conference, 24–25 апреля 2020 г., г.Ташкент /2020. С. 393–394.

9. Безусий О. Л., Борбат М. О. До проблеми отримання посадкового матеріалу річкових раків. *Рибогосподарська наука України*. 2008. № 2. С. 72–74.
10. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Литвинова Л.С., Ефимова И.И. Применение пластинок со слоем микрофракционированного силикогеля, закрепленного золев кремниевой кислоты, для анализа липидов. *Биоорг. Химия*. 1984. Т.10 (2). С.244-250.
11. Белорукова А. А., Задорожный П. А., Пивненко Т. Н., Якуш Е. В. Оценка содержания каротиноидов у асцидий *Halocynthia aurantium* и *Stiela clara*. *Известия ТИПРО*. 2006. Т. 147. С. 347–354.
12. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов. М.: Мир, 1986. 442 с.
13. Бут О. Огляд ринку рибної продукції для видання «Світ продуктів». URL: <https://uifsa.ua/news/news-of-ukraine/fish-market-survey-for-magazine-world-of-products>
14. В Черном море запрещен вылов креветок и мидий. URL: <https://chernomorsk.com.ua/news/v-chernom-more-zapretili-vylov-krevetok-i-midii>
15. Гаріна С. М., Тарасенко Р. О. Математичне моделювання та планування експерименту: метод. реком. Київ : «Спринт-Принт», 2011. 104 с.
16. Герасименко В.Г. Біотехнологія. Частина 2. Спеціальні технології. Розділ 20. Біотехнологія одержання ферментів. 2006. [https://lifelib.info/microbiology/biotechnology\\_1//24.htm1](https://lifelib.info/microbiology/biotechnology_1//24.htm1)
17. ГОСТ 2768-84. Ацетон технический. Технические условия. Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1986-07-01]. Изд.офиц.М. ИПК. Издательство стандартов. 1984. 15с.
18. ГОСТ 9097–82. Сульфат аммония. Технические условия / Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1984–01–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов. 1982. 11 с.
19. ГОСТ 7631–85. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для

лабораторных испытаний / Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1986–01–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов, 1991. 26 с.

20. ГОСТ 7636–85. Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа / Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1986–01–01]. Изд. офиц. М. : Стандартиформ, 2010. 87 с.

21. ГОСТ 26668–85. Продукты пищевые и вкусовые. Методы отбора проб для микробиологических анализов / Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1986–07–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов, 1986. 5 с.

22. ГОСТ 3351–74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности / Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1975–07–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов, 1974. 8 с.

23. ГОСТ 1368–1991. Рыба всех видов обработки. Длина и масса / Государственный стандарт Союза ССР. [Действует с 1993–07–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов, 1991. 27 с.

24. ГОСТ 30178–96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов / Межгосударственный стандарт. [Действующий от 1998–01–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов, 1997. 10 с.

25. ГОСТ Р 51496–99. Креветки сырые, бланшированные и вареные мороженые. Технические условия / Государственный стандарт Российской Федерации. [Действующий от 2001–01–01]. Изд. офиц. М. : Издательство стандартов, 2000. 10 с.

26. ГОСТ Р 55810–2013. Мясо и мясные продукты. Метод определения тиобарбитурового числа / Национальный стандарт Российской Федерации. [Действующий от 2015–01–01]. Изд. офиц. М. : Стандартиформ, 2019. 8 с.

27. ДСТУ ГОСТ 30726-2002. Продукти харчові. Методи виявлення та визначення кількості бактерій виду *Escherichia coli* (ГОСТ 30726-2001, IDT) /

Нац. стандарт України. [Чинний від 2003–01–01]. Вид. офіц. Київ : Держстандарт України, 2002. 8 с.

28. ДСТУ ISO 11290-1:2003. Мікробіологія харчових продуктів та кормів для тварин. Горизонтальний метод виявлення та підрахування *Listeria monocytogenes*. Частина 1. Метод виявлення (ISO 11290-1:1996, IDT) / Нац. стандарт України. [Чинний від 2004–10–01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2004. 22 с.

29. ДСТУ ISO 11290-2:2003. Мікробіологія харчових продуктів та кормів для тварин. Горизонтальний метод виявлення та підрахування *Listeria monocytogenes*. Частина 2. Метод підрахування (ISO 11290-2:1998, IDT) / Нац. стандарт України. [Чинний від 2004–10–01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2005. 20 с.

30. ДСТУ 4350:2004 (ISO 660: 1996, NEQ). Олії. Методи визначання кислотного числа / Нац. стандарт України. [Чинний від 2004–11–28]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт, 2005. 12 с.

31. ДСТУ EN 12824:2004. Мікробіологія харчових продуктів та кормів для тварин. Горизонтальний метод виявлення *Salmonella* (EN 12824:1997, ЮТ) / Нац. стандарт України. [Чинний від 2005-07-01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2005. 24 с.

32. ДСТУ ISO 6564: 2005. Дослідження сенсорне. Методологія. Методи створення спектру флейвору. / Нац. стандарт України. [Чинний від 2005–05–25]. Вид. офіц. Київ : Держстандарт України, 2006. 9 с.

33. ДСТУ 4570:2006. Жири рослинні та олії. Метод визначення пероксидного числа / Нац. стандарт України. [Чинний від 2006–04–27]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт, 2007. 6 с.

34. ДСТУ ISO 11885:2005. Якість води. Визначання 33 елементів методом атомно-емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою (ISO 11885:1996, IDT) / Нац. стандарт України. [Чинний від 2008–01–01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2008. 19 с.

35. ДСТУ 4785:2007. Ракоподібні. Номенклатура біологічна і товарна / Нац. стандарт України. [Чинний з 2009–01–01]. Вид. офіц. Київ : Держспоживстандарт України, 2009. 21 с.

36. ДСТУ 4739:2007. Риби, інші водні живі ресурси та харчова продукція з них. Методи відбирання і готування проб для мікробіологічного аналізування. Оцінювання результатів аналізування за трикласною системою / Нац. стандарт України. [Чинний від 2007–10–01]. Вид. офіц. Київ : Держстандарт України, 2008. 9 с.

37. ДСанПіН 4.2-180-2012. Медичні вимоги до якості та безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини. URL Режим доступу <http://zakon4.rada.gov.ua/laws/show/z0088-13>

38. ДСТУ 8446:2015. Продукти харчові. Методи визначення кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів / Нац. стандарт України. Вид. офіц. [Чинний від 2017–07–01]. Київ : Держстандарт України, 2015. 16 с.

39. ДСТУ EN ISO 3961:2019. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення йодного числа (EN ISO 3961:2018, IDT; ISO 3961:2018, IDT) / Нац. стандарт України. [Чинний від 2019–09–01]. Вид. офіц. Київ : Державний стандарт України, 2021. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293719/4293719591.htm>

40. Европа и Центральная Азия. Региональный обзор состояния продовольственной безопасности и питания за 2021 год: статистика и тенденции развития. Будапешт : Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций, 2021. 68 с. URL: <http://www.fao.org/3/cb3849ru/cb3849ru.pdf>.

41. Загуменний Д. У рік українець з'їдає в середньому 15 кг риби, в чотири рази менше, ніж у розвинених країнах. Куди слід рости рибному ринку України. URL: <https://forbes.ua/company/u-rik-ukrainets-zidaє-v-serednomu-15-kg-ribi-v-chotiri-razi-menshe-nizh-u-rozvinenikh-krainakh-kudi-slid-rosti-ribnomu-rinku-ukraini-28052021-1684>



42. Инструкция по санитарно-микробиологическому контролю производства пищевой продукции из рыбы и морских беспозвоночных: СанПиН 5319–91. URL: <https://meganorm.ru/Index2/1/4293764/4293764945.htm>

43. Карпенко П. О., Пересічна С. М., Грищенко І. М., Мельничук Н. О. Основи раціонального і лікувального харчування: навч. посіб. / за заг. ред. П. О. Карпенка Київ : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2011. 504 с.

44. Капрельянц Л. В., Петросьянц А. П. Лікувально-профілактичні властивості харчових продуктів та основи дієтології . Одеса, 2011. 269 с.

45. Коган Б. Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии. Л. : Химия, 1977. 592 с.

46. Коллагеназа. Виробник «“ENZIM BIOTECH PHARM”», Україна. URL: <https://enzim.ua>

47. Лебская Т. К., Мухортова А. М. Особенности размерно-массового и химического состава северной креветки из различных районов. *3-я Междунар. науч.-практ. конф.: Наука-Техника-Технология на рубеже третьего тысячелетия*: материалы докладов. М / 2001. С. 1–3.

48. Лебская Т. К. Химический состав и биохимические свойства камчатского краба в Баренцевом море. Камчатский краб в Баренцевом море. Мурманск : Изд-во ПИНРО, 2003. С. 292–299.

49. Лебская Т. К., Баль-Прилипко Л. В., Менчинская А. А., Лебский С. О. Липидный профиль черноморской травяной креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837. *Вопросы питания*, 2020. Т. 89, № 1. 96 с.

50. Лебська Т. К., Баль-Прилипко Л. В., Лебський С. О. Характеристика ліпідно-каротиноїдного комплексу з головогруді чорноморської трав'яної креветки. *IX Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів: «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства»*: тези доп., 22–23 квітня 2021 р., м. Київ, / 2021. С.159.

51. Лебська Т.К., Баль-Прилипко Л.В., Слободянюк Н.М., Голембовська Н.В., Менчинська А.А., Іванюта А.А. Технологія риби та морепродуктів:

підручник. Київ: Національний університет біоресурсів і природокористування України (НУБіП України). 2021. 313 с. ISBN 978-966-2245-71-4

52. Лебський С. О., Баль-Прилипка Л. В. Биологическая эффективность липидов гепатопанкреаса черноморской травяной креветки. *VIII Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів: «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства»*: тези доп., 17-18 квітня 2019 р., Київ / 2019. С.137-138.

53. Лебський С. О. Порівняльна характеристика ліпідів ракоподібних. *Международное научное издание конференции: Достижения современной науки для развития будущего '2020*: сборник тезисов №11 от 16 – 17 марта 2020, Минск: Елнать / 2020. С. 52–56. URL: <https://www.sworld.com.ua/konferbe11/be11-sbor.pdf>

54. Лебський С. Якість ліпідно-каротиноїдного концентрату з чорноморської креветки *Palaemon adspersus Rathke, 1837*. *Товари і ринки*. 2022. № 2 (42). С. 79–87.

55. Лебський С. О., Баль-Прилипка Л. В. Вплив терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки на активність колагенази. *VIII Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів: «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства»*: тези доп., 09-10 квітня 2020 р., Київ / 2020 . С.77-79.

56. Лебський С. О., Баль-Прилипка Л. В., Лебська Т. К. Удосконалення технології переробки чорноморської трав'яної креветки. *IX Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів: «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства»*: тези доп., 22-23 квітня 2021 р., Київ / 2021. С.102.

57. Лебський С. О., Баль-Прилипка Л. В., Лебська Т. К., Слободянюк Н. М. Математичне моделювання процесів екстракції біологічно

активних речовин з чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus*, Ratke, 1837. *Modern systems of science and education in the USA, EU and post-Soviet countries '2022* : сб. мат. межд. конф. URL: <https://www.proconference.org/index.php/usc>.

58. Липатов Н. Н., Башкиров О. И. Организмизмические подходы к формированию интегральных критериев оценки объектов пищевых производств. Материалы научно-практ.конф.: «Технологические аспекты комплексной переработки сельскохозяйственного сырья при производстве экологически безопасных пищевых продуктов общего и специального назначения по направлению: Пищевые технологии будущего. Гипотезы. Теория. Эксперимент». 10–14 сентября 2002 г., г.Углич. Углич. 2002. С. 265–270.

59. Макаров Ю.Н. Фауна Украины. Десятиногие ракообразные. Киев: Наукова думка. 2004. Т.26. 430 с.

60. Мухин В. А., Новиков В. Ю. Протеолиз и протеолитические ферменты в тканях морских беспозвоночных / Гос. ком. Рос. Федерации по рыболовству; Поляр. науч.-исслед. ин-т мор. рыб. хоз-ва и океанографии им. Н. М. Книповича (ПИНРО). Мурманск : Изд-во ПИНРО, 2002. 118 с.

61. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных / под ред. А. В. Скального. М. : Российский университет дружбы народов, 2008. 543 с.

62. Огляд рибного ринку України. URL: <https://uifsa.ua/news/news-of-ukraine/overview-of-the-fish-market-in-ukraine-for-2020>.

63. Паулов Ю. В., Леваньков С. В., Швидкая З. П. Шульгина Л. В., Шмакова С. И., Бывальцева Т. М. Технохимическая характеристика и технологические особенности перспективных видов охотоморских креветок. *Известия ТИНРО*, 2005. Т. 140. С. 291–301.

64. Погожева А.В. Стратегия здорового питания от юности к зрелости. М.: СВР – АРГУС, 2011. 333 с.

65. Публічний звіт голови Державного агентства рибного господарства України Ганни Шишман за 2020 рік. URL: <https://data.gov.ua>.

66. Ранозаживляющее средство «коллагеназа кк» широкого спектра действия: пат. № 95122189/14, RU 2093166С1, заявл. 29.12.1995, опубл. 27.07.1997, Бюл. №16. 12 с.

67. Рибництво: стан і перспективи розвитку. URL: <Phttp://agro-business.com.ua/agro/ekonomichnyi-hektar/item/14164-rybnytstvo-stan-i-perspektyvu-rozvytku.html>.

68. Руденская Г. Н. Брахиурины. Сериновые коллагенолитические ферменты крабов. *Биоорганическая химия*. 2003. Т. 29, № 2. С. 117–128.

69. Рыжакова О. С., Соловьева Н. И. Метод определения активности тканевых коллагеназ с помощью коллагена, меченного флуоресцеинизотиоцианатом. *Биомедицинская химия*. 2005. Т. 51, Вып. 4. С. 432–438.

70. Самсонов М. В., Винокур М. Л., Андреев М. П. Сравнительный анализ выделения астаксантина из панцирьсодержащих отходов креветки с использованием ферментных препаратов трипсина, химотрипсина и протосубтилина. *Известия КГТУ*. 2012. № 44. С. 150–156.

71. Сахаров И. Ю., Литвин Ф. Е., Артюков А. А. Физико-химические свойства коллагенолитической протеазы с камчатского краба. *Биохимия*. 1992. Т. 57, Вып. 1. С. 40–45.

72. Сахаров И. Ю., Литвин Ф. Е., Митькевич О. В. Гидролиз белков коллагенолитическими протеиназами камчатского краба. *Биоорганическая химия*. 1994. Т. 20, № 2. С. 190–195.

73. Семенов Н. Н. Цепные реакции. 2-е изд. испр. и доп. С.-Пб. : Наука, 1986. 535 с.

74. Сидоренко О., Петрова О., Иванюта А. Креветки *Palaemon adspersus*. Рациональні напрямки переробки. *Товари і ринки*. 2018. № 4 (12). С. 94–104. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/tovary\\_2018\\_4\\_12](http://nbuv.gov.ua/UJRN/tovary_2018_4_12).

75. Сидоренко О., Петрова О., Дончевська Р. Біологічна цінність порошку з креветки *Palaemon adspersus*. *Товари і ринки*. 2021. № 1. С. 115–122.
76. Сидоренко О., Петрова О. Кваліметрія інноваційних продуктів з додатком креветки *PALAEEMON ADSPERSUS*. *Food Science and Technology*. 2021. № 15 (3). URL: <https://doi.org/10.15673/fst.v15i3.2126>
77. Способ получения коллагеназы : а. с. № 1343591, СССР. Кл. С 12 № 9/64; опубл. 09.12.1986, Бюл. № 17. 4 с.
78. Состав для лечения гнойно-трофических язв и пролежнем: патент № 2074709 РФ. А61К 9/06, заявл. 10.07.1992, опубл. 10.03.1997, Бюл. №4, 6 с.
79. Способ получения препарата колагеназы: пат. № 2008353 С 1; С 12 №9/64, 9/48 РФ; заявл. 05.08.1991 № 5006985/13, опубл.: 28.02.1994, 6 с.
80. Способ приготовления корма для ранней молоди лососевых рыб : пат. № 2366265 РФ, А23 К 1/00, заявл. 19.12.2007, опубл. 10.09.2009.
81. Спосіб отримання препарату колагенази та біологічно ефективних ліпідів із чорноморської трав'яної креветки *PALAEEMON ADSPERSUS* : пат. МПКА61К 35/612(2015.01) А23L 17/40(2016/01) А23L 33/28(2016/01) UA 142275 U на корисну модель. Дата публікації 25.05.2020, Бюл. № 10.
82. Справочник по химическому составу и технологическим свойствам водорослей, беспозвоночных и морских млекопитающих / под ред. В. П. Быкова. М: Изд-во ВНИРО. 1999. 118 с.
83. Строкова Н. Г., Подкорытова А. В., Семикова Н. В., Коробицын В. С., Кирдяева О. П. Экстракция каротиноидно-липидных комплексов из панцирьсодержащих отходов ракообразных. *Известия ТИНРО*. 2012. Т. 171. С. 292–302.
84. Структура вартості всього експорту та імпорту риби і рибних продуктів на ринок світу й України за 2019 р. URL: <https://www.kmu.gov.ua/news/za-7-misyaciv-2020-roku-eksport-ukrayinskoyi-ribi-ta-rakopodibnih-zbilshivsya-na-23-derzhribagentstvo>
85. Трипсин. Виробник: “ENZIM BIOTECH PHARM”, Україна. Режим доступу: <https://enzim.ua>

86. Ушакова Н. Ф., Копылова Т. С., Касаткин В. В., Кудряшова А. Г. Опыт применения СВЧ-энергии при производстве пищевых продуктов. *Пищевая промышленность*. 2013. № 10. С. 30–32.

87. Ципріян В. І., Матасар І. Т., Слободкін В. І. та ін. Гігієна харчування з основами нутріціології: у 2 кн. Київ : Всеукраїнське спеціалізоване видавництво «Медицина», 2007. 544 с.

88. Шекк П. В., Астафуров Ю. О. Репродуктивні характеристики інтродуцента – східної прісноводної креветки (*Macrobrachium nipponense* de Naan, 1849) у пониззі Дністра. *Рибогосподарська наука України*. 2019. № 4 (50). С. 23–36. URL: <https://doi.org/10.15407/fsu2019.04.023>

89. Ярочкин А. П., Тимчишина Г. Н., Акулин В. Н., Баштовой А. Н., Касьянов С. П., Виговская И. М. Биотехнология переработки мелких креветок для использования в пищевых продуктах. *Известия ТИПРО : Технология обработки гидробионтов*. 2000. Вып. 2. С. 460–485.

90. Afshin A., Sur P.J., Fay K.A., Cornaby L., Ferrara G. Health effects of dietary risks in 195 countries, 1990-2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease study 2017. *Lancet*. 2019. P. 1958–1972.

91. Aguilar F., Autrup H., Barlow S., Castle L. Safety of aluminium from dietary intake. Scientific Opinion of the Panel on Food Additives, Flavourings, Processing Aids and Food Contact Materials (AFC). *The EFSA Journal*. 2008. Vol. 754. P. 1–34.

92. Ahmadkelayeh S., Hawboldt K. Extraction of lipids and astaxanthin from crustacean by-products: A review on supercritical CO<sub>2</sub> extraction. *Trends Food Sci. Technol*. 2020. Vol. 103. P. 94–108.

93. Ahmed A. A., Balogun K. A., Bykova N. V., Cheema S. K. Novel regulatory roles of omega-3 fatty acids in metabolic pathways: A proteomics approach. *Nutrition & Metabolism*. 2014. Vol. 11. URL: <https://nutritionandmetabolism.biomedcentral.com/articles/10.1186/1743-7075-11-6/>

94. Ahmmed M.K., Ahmmed F., Tian H., Carne A., Bekhit A.E. Marine omega-3 (n-3) phospholipids: A comprehensive review of their properties, sources,

bioavailability, and relation to brain health. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2019. Vol. 19. P. 64–123.

95. Ahn Y. T., Kim M. S., Kim Y. S., An W. G. Astaxanthin Reduces Stemness Markers in BT20 and T47D Breast Cancer Stem Cells by Inhibiting Expression of Pontin and Mutant p53. *Mar. Drugs.* 2020. Vol. 18, № 11. URL: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/33233699/>

96. AKER Bio Marina (Німеччина), Puritans Pride (США), Nutrilife (Німеччина) URL: <https://www.feelgood-shop.com/produkte/krilloil-forte-omega-3-antarktis>.

97. Ala-aho R., Kähäri V. M. Collagenases in cancer. *Biochimie.* 2005. Vol. 87 (3–4). P. 273–286.

98. Albalat A., Lauren E., Nadler L. E., Foo N., Dick J. R., Watts A. J. R., Philp H., Neil D. M., Monroig O. Lipid Composition of Oil Extracted from Wasted Norway Lobster (*Nephrops norvegicus*) Heads and Comparison with Oil Extracted from Antarctic Krill (*Euphasia superba*). *Mar Drugs.* 2016. Vol. 14 (12). P. 219.

99. Ambati R. R., Phand S. M., Ravi S., Aswathanarayana R. G. Astaxanthin: Sources, extraction, stability, biological activities and its commercial applications-a review. *Mar. Drugs.* 2014. Vol. 12. P. 128–152.

100. Amiard JC. Bio accessibility of Essential and Non-Essential Metals in Commercial Shellfish from Western Europe and Asia. *Food Chemistry and Toxicology.* 2008. Vol. 46. P. 2010–2022.

101. An G.H., Schuman D.B., Johnson E.A. Isolation of *Phaffia rhodozyma* mutants with increased astaxanthin content. *Applied Environ. Microbiol.* 1989. Vol.55, P.116 – 124.

102. Aoki H., Ahsan M. N., Matsuo K., Hagiwara T., Watabe S. Purification and characterization of collagenolytic proteases from the hepatopancreas of northern shrimp (*Pandalus eous*). *J. Agric. Food Chem.* 2003. Vol. 51 (3). P. 777–783.

103. Baichi A., Cohen G., Fehr K., Böni A. A handy assay for collagenase using reconstituted fluorescein-labeled collagen fibrils. *Anal Biochem.* 1980. Vol. 108 (2). P. 230–232. URL: [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(80\)90574-6](https://doi.org/10.1016/0003-2697(80)90574-6)

104. Ba1-Prylypko L. V., Lebskiy S. O., Lebska T. K., Menchinska A. A. Research on biologically active compounds from black sea palaemon adspersus black sea grass Palaemon Adspersus. *Химическая технология. Контроль и управление*. 2019. Т. 3 (87). С. 21–25.
105. Bassetto F., Maschio N., Abatangelo G., Zavan B., Scarpa C., Vindigni V. Collagenase from *Vibrio alginolyticus* cultures: *Experimental study and clinical perspectives*. *Surg. Innov.* 2016. Vol.23. P. 557–562.
106. Berge G. M., Storebakken T. Fish protein hydrolyzate in starter diets for Atlantic salmon *Saimo salar* fru. *Aquaculture*. 1996. Vol. 145, № 1. P. 205–212.
107. Bhatt T., Patel K. Carotenoids: Potent to Prevent Diseases Review. *Nat. Prod. Bioprospect.* 2020. Vol. 10. P. 109–117.
108. Bhagwat P.K., Dandge P.B. Collagen and collagenolytic proteases: A review. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*. 2018.Vol.15. P.43-55. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.05.005>
109. Blanco M., Vazquez J.A., Perez-Martin R.I., Sotelo C.G. Hydrolysates of fish skin collagen: An opportunity for valorizing fish industry byproducts. *Mar. Drugs*, 2017. Vol.15. P.131.
110. Blanco-Llamero C., Senorans F. J. Biobased Solvents for Pressurized Liquid Extraction of *Nannochloropsis gaditana* Omega-3 Lipids. *Mar. Drugs*, 2021. Vol. 19, № 2. P. 107.
111. Bond M. D., Van Wart H. E. Characterization of the individual collagenases from *Clostridium histolyticum*. *Biochemistry*. 1984. Vol. 23 (13). P. 3085–3091.
112. Bhatt T., Patel K. Carotenoids: Potent to Prevent Diseases Review. *Nat. Prod. Bioprospect.* 2020. Vol. 10. P.109–117.
113. Blunt J. W., Copp B. R., Keyzers R. A., Munro M. H., Prinsep M. R. Marine natural products. *Nat. Prod. Rep.* 2016. Vol. 33. P. 382–431. URL: <https://doi.org/10.1039/C5NP00156K>



114. Blunt J. W., Copp B. R., Keyzers R. A., Munro M. H., Prinsep M. R. Marine natural products. *Nat. Prod. Rep.* 2017. Vol. 34. P. 235–294. URL: <https://doi.org/10.1039/C6NP00124F>

115. Byun H. G., Park P. J., Sung N. I., Kim S. K. Purification and characterization of a serine proteinase from the tuna pyloric caeca. *J. Food Biochem.* 2002. V. 26(6). P.479-494.

116. Caesar R., Nygren H., Orešic M., Bäckhed F. Interaction between dietary lipids and gut microbiota regulates hepatic cholesterol metabolism. *J. Lipid Res.* 2016. Vol. 57. P. 474–781.

117. Cakir M., Tekin A., Kucukkartallar T., Yılmaz H., Belviranlı M., Kartal A. Effectiveness of collagenase in preventing postoperative intra-abdominal adhesions. *Int. J. Surg.* 2013. Vol. 11 (6). P. 487–491.

118. Caruso G., Floris R., Serangeli C., Di Paola L. Fishery Wastes as a Yet Undiscovered Treasure from the Sea: Biomolecules Sources, Extraction Methods and Valorization. *Mar. Drugs.* 2020. Vol. 18. P. 622.

119. Cetin I., Koletzko B. Long-chain omega-3 fatty acid supply in pregnancy and lactation. *Curr. Opin. Clin. Nutr. Metab. Care.* 2000. Vol. 11 (3). P. 297–302.

120. Cheng J.-H., Chizoba Ekezie F.-G., Sun D.-W., Han Z. Microwave-assisted food processing technologies for enhancing product quality and process efficiency: A review of recent developments. *Trends Food Sci. Technol.* 2017. Vol.67. P. 58-69. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.05.014>

121. CODEX GENERAL STANDARD FOR CONTAMINANTS AND TOXINS IN FOOD AND FEED (CODEX STAN 193-1995). URL: [https://www.fao.org/fileadmin/user\\_upload/livestockgov/documents/1\\_CXS\\_193e.pdf](https://www.fao.org/fileadmin/user_upload/livestockgov/documents/1_CXS_193e.pdf)

122. Colletti A., Cravotto G., Citi V., Martelli A. Advances in Technologies for Highly Active Omega-3 Fatty Acids from Krill Oil. Clinical Applications. *Mar. Drugs.* 2021. Vol. 19 (6). URL: <https://doi.org/10.3390/md19060306>

123. Daniotti S. Marine Biotechnology. Challenges and Development Market Trends for the Enhancement of Biotik Resources in Industrial Pharmaceutical and

Food Applications. A Statistical Analysis of Scientific Literature and Business Models. *Mar. Drugs*. 2021. Vol. 19, № 2. P. 61. URL: <https://doi.org/10.3390/md19020061>

124. Dasilva G., Pazos M., García-Egido E., Gallardo J.M., Rodríguez I., Cela R., Medina I. Healthy effect of different proportions of marine  $\omega$ -3 PUFAs EPA and DHA supplementation in Wistar rats: Lipidomic biomarkers of oxidative stress and inflammation. *J. Nutr. Biochem.* 2015. Vol. 26. P. 1385–1392.

125. Dasilva G., Pazos M., García-Egido E., Pérez-Jiménez J., Torres J.L., Giralt M., Nogués M.R., Medina I. Lipidomics to analyze the influence of diets with different EPA:DHA ratios in the progression of Metabolic Syndrome using SHROB rats as a model. *Food Chem.* 2016. Vol. 205, P. 196–203.

126. Deng, J.J., Mao H.H., Fang, W., Li Z.Q., Shi D., Li Z.W., Zhou T.; Luo X.C. Enzymatic conversion and recovery of protein, chitin, and astaxanthin from shrimp shell waste. *J. Clean. Prod.* 2020. Vol. 271. P. 122655.

127. Desbois A.P., Lawlor K.C. Antibacterial activity of long-chain polyunsaturated fatty acids against *Propionibacterium acnes* and *Staphylococcus aureus*. *Mar. Drugs*. 2013, Vol.11, P. 4544-4557.

128. Dhillon S. Collagenase *Clostridium Histolyticum*: A Review in Peyronie's Disease. *Drugs*. 2015. Vol. 75(12). P. 1405-1412.

129. Dietary Reference Values for nutrients Summary report European Food Safety Authority (EFSA) Update: 4 September TECHNICAL REPORT Approved: 4. December 2017 Amended: 23 September 2019 doi: 10.2903/sp.efsa.2017.e15121. URL: [www.efsa.europa.eu/publications](http://www.efsa.europa.eu/publications) EFSA Supporting publication 2017

130. Duarte A.S., Correia A., Esteves A.C. Bacterial collagenases- A review. *Crit. Rev. Microbiol.* 2016. Vol. 42(1). P. 106-126.

131. Dyatlov S. Ye. Heavy metals in water and bottom sediments of Odessa region of the Black Sea. *Journal of Shipping and Ocean Engineering.* 2015. Vol. 5. P. 51–58.

132. Ellulu M.S., Khaza'ai H., Abed Y., Rahmat A., Ismail P., Ranneh Y. Role of fish oil in human health and possible mechanism to reduce the inflammation. *Inflammopharmacology*. 2015. Vol. 23. P. 79–89.

133. Fabian C. J., Kimler B. F., Hursting S. D. Omega-3 fatty acids for breast cancer prevention and survivorship. *Breast Cancer Res*. 2015. Vol. 17. № 62. URL: <https://doi.org/20.1186/S13058-015-0571-6>

134. FAO. 2017. FAO/INFOODS Food Composition Database for Biodiversity Version 4.0. – *BioFoodComp4.0*. Rome, Italy. URL: <https://www.fao.org/3/i7364e.pdf>

135. FAO/WHO/UNU. Protein and amino acid requirements in human nutrition. WHO Press (2007). URL: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/43411>

136. Fassett R. G., Healy H., Driver R. Astaxanthin vs placebo on arterial stiffness, oxidative stress and inflammation in renal transplant patients (Xanthin): a randomized controlled trial. *BMC Nephrology*. 2008. Vol. 9, No 17. P. 1–8.

137. Fathi-Achachlouei B., Azadmard-Damirchi S., Zahedi Y., Shaddel R. Microwave pretreatment as a promising strategy for increment of nutraceutical content and extraction yield of oil from milk thistle seed. *Ind.Crops. Prod*. 2019. Vol. 128. P. 527-533. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.11.034>

138. Fats and fatty acids in human nutrition / Report of an expert consultation / Geneva, 10–14 November 2008. FAO “Food and Nutrition”. Paper 91. FAO. Rome, 2010. 180 p. URL: <http://www.fao.org/3/a-i1953e.pdf>

139. Ferhatoğlu M. F., Kivılcım T., Vural G., Kartal A., Filiz A. I., Kebudi A. Comparison of the effects of two different marine-derived omega-3 fatty acid sources, krill oil, and fish oil, on the healing of primary colonic anastomoses after colectomy applied Wistar albino rat model. *Turk. J. Trauma Emerg. Surg*. 2019. Vol. 25. P. 324–330.

140. Fields G. B. Interstitial collagen catabolism. *J. Biol. Chem*. 2013. Vol. 288 (13). P. 8785–8793.

141. Fleming L, Matthies-Wiesler F. “The oceans and human health. In: Shugart HH, editor. Oxford Research Encyclopedia of Environmental Science”.

Oxford: Oxford University Press, 2015. URL: <http://oxfordre.com/environmentalscience/view/10.1093/acrefore/9780199389414.001.0001/acrefore-9780199389414-e-12>, accessed 13 April 2019

142. Flowable concentrated phospholipid krill oil composition : Patent 20170020928 A1. US 2017.

143. Folch J., Lees M., Stanley G. H. S. A simple method for the isolation and purification of total lipids from animal tissues. *J. Biol. Chem.* 1957. Vol. 226. P. 497–509.

144. Frömel T., Naeem Z., Pirzeh L., Fleming I. Cytochrome P450-derived fatty acid epoxides and diols in angiogenesis and stem cell biology. *Pharmacol. Ther.* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.pharmthera.2021.108049>

145. Gang K.-Q., Wu Z.-X., Zhou D.-Y., Zhao Q., Zhou X., Lv D.-D., Rakariyatham K., Liu X.-Y., Shahidi F. Effects of hot air drying process on lipid quality of whelks *Neptunea arthritica cumingi* Crosse and *Neverita didyma*. *J. Food Sci. Technol.* 2019. Vol. 56. P. 4166–4176.

146. Giannaccare G., Pellegrini M., Senni C., Bernabei F., Scorcio V., Cicero A. F. G. Clinical applications of astaxanthin in the treatment of ocular diseases: Emerging insights. *Mar. Drugs.* 2020. Vol. 18. P. 239.

147. Glyantsev S., Adamyan A., Sakharov Y. Crab collagenase in wound debridement. *J. Wound Care.* 1997. Vol. 6 (1). P. 13–16.

148. Gómez-Ríos D., Barrera-Zapata R., Ríos-Esteba R. Comparison of process technologies for chitosan production from shrimp shell waste: A techno-economic approach using Aspen Plus. *Food Bioprod. Process.* 2017. Vol. 103. P. 49–57.

149. Grant G. A., Henderson K. O., Eisen A. Z., Bradshaw R. A. Amino acid sequence of a collagenolytic protease from the hepatopancreas of the fiddler crab, *Uca pugilator*. *Biochemistry.* 1980. Vol. 19 (20). P. 4653–4659.

150. Hamdy H.S. Extracellular collagenase from *Rhizoctonia solani*: Production, purification and characterization. *Indian J. Biotechnol.* 2008. Vol. 7. P. 333-340.

151. Helland I.B., Smith L., Blomen B., Saarem K., Saugstad O.D. & Drevon, C.A. Effect of supplementing pregnant and lactating mothers with n-3 very-long-chain fatty acids on children's IQ and body mass index at 7 years of age. *Pediatrics*, 2008. Vol.122(2). P. 472-479.
152. Higuera-Ciapara I., Felix-Valenzuela L., Goucoolea F.M., Arguelles-Monal W. Microencapsulation of astaxanthin in a chitosan matrix. *Carbohydr. Polym.* 2004. Vol. 56. P.41–45.
153. Hokari R., Matsunaga H., Miura S. Effect of dietary fat on intestinal inflammatory diseases. *J. Gastroenterol. Hepatol.* 2013. Vol. 28. P. 33-36.
154. Honda M. Application of E/Z-Isomerization Technology for Enhancing Processing Efficiency, Health-Promoting Effects, and Usability of Carotenoids : A Review and Future Perspectives. *Journal of Oleo Science.*2022. Vol. 71(2). P. 151-165.
155. Jain A.P., Aggarwal K.K., Zhang P.Y. Omega-3 fatty acids and cardiovascular disease. *Eur. Rev. Med. Pharmacol. Sci.* 2015. Vol.11. P. 441-445.
156. Joumard-Cubizolles L., Gladine C., Gérard N., Chambon C., Brachet P., Comte B., Mazur A. Proteomic analysis of aorta of LDLR<sup>-/-</sup> mice given omega-3 fatty acids reveals modulation of energy metabolism and oxidative stress pathway. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2013. Vol. 115. P. 1492–1498.
157. Kaczmarek M. B., Struszczyk-Swita K., Li X., Szczęśna-Antczak M., Daroch M. Enzymatic Modifications of Chitin, Chitosan, and Chitooligosaccharides. *Front. Bioeng. Biotechnol.* 2019. Vol. 7. P. 243.
158. Kayanan B-U.R., Sagum R.S. Microwave and Ultrasound Pretreatment of *Moringa oleifera* Lam. Seeds : Effects on Oil Expression, Oil Quality, and Bioactive Component. *J. of Oleo Science.* 2021. Vol. 70(7). P.875-884.
159. Keskin Y. Cadmium, lead, mercury and copper in fish from the Marmara Sea, Turkey. *Bulletin of Environmental contamination and Toxicology.* 2007. Vol.78. P. 258-261.
160. Kohandel Z., Farkhondeh T., Aschner d M., Pourbagher-Shahri A-M., Saeed Samarghandian S. Anti-inflammatory action of astaxanthin and its use in the

treatment of various diseases. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2022. Vol. 145. P. 112179. URL: [www.elsevier.com/locate/biopha](http://www.elsevier.com/locate/biopha) (Дата звернення: 26.02.2022).

161. Krill Oil. Puritans Pride, USA. URL: [www.Puritan.com](http://www.Puritan.com)

162. Kristjánsson M.M., Guthmundsdóttir S., Fox J.W., Bjarnason J.B. Characterization of a collagenolytic serine proteinase from the Atlantic cod (*Gadus morhua*). *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.* 1995. Vol.110(4). P. 707-717.

163. Kristmundsdóttir T., Skúlason S. Lipids as active ingredients in pharmaceuticals, cosmetics and health foods H. Thormar (Ed.), *Lipids and Essential Oils as Antimicrobial Agents*, Wiley, Chichester. 2011. P. 151-177.

164. Kumanto M. Cobalt (II) Chloride Modifies the Phenotype of Macrophage Activation. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*. 2017. Vol. 121. P. 98–105.

165. Laslett L. L., Antony B., Wluka A. E., Hill C., March L., Keen H. I., Otahal P., Cicuttini F. M., Jones G. KARAOKE: Krill oil versus placebo in the treatment of knee osteoarthritis: *Protocol for a randomised controlled trial. Trials*. 2020. Vol. 21. P. 1–14.

166. Lebska T. K., Bal-Prylypko L. V., Lebsky S. O., Slobodyanyk N.M. Comparative characteristics of the mineral composition of the meat of the Black Sea grass shrimp *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 in different fishing periods. *Acta scientific nutritional health*. 2022. Vol.6 (4). P. 91 – 102. Doi: 10.31080/ASNH.2022.06.1029.

167. Lee S-G., Koh H-Y., Lee H-K., Yim J-H. Possible roles of Antarctic krill proteases for skin regeneration. *Ocean Polar Res*. 2008. Vol. 30 (4). P. 467–472.

168. Lei Q. C., Wang X. Y., Xia X. F., Zheng H. Z., Bi J. C., F. Tian F., Li N. The role of omega-3 fatty acids in acute pancreatitis: a meta-analysis of randomized controlled trials. *Nutrients*. 2015. Vol. 7. P. 2261–2273.

169. Leyssens L. Cobalt toxicity in humans – a review of the potential sources and systemic health effects. *Toxicology*. 2017. Vol. 387. P. 43–56. URL: <https://doi.org/10.1016/j.tox.2017.05.015>.

170. Li Z. J., Kim S. M. The application of the starfish hatching enzyme for the improvement of scar and keloid based on the fibroblast-populated collagen lattice. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2014. Vol. 173 (4). P. 989–1002.

171. Li X., Li N., Zhao L., Shi J.X., Wang S.Y., Ning X.H., Li Y.R., Hu X.L. Tissue distribution and seasonal accumulation of carotenoids in Yesso scallop (*Mizuhopecten yessoensis*) with orange adductor muscle. *Food Chem.* 2022. Vol. 367. P. 130701.

172. Lim C. W., Kim B. H., Kim I.-H., Lee M.-W. Modeling and optimization of phospholipase A1-catalyzed hydrolysis of phosphatidylcholine using response surface methodology for lysophosphatidylcholine production. *Biotechnol. Prog.* 2014. Vol. 31. P. 35–41.

173. Liu Y., Zha, Y., Lu C., Fu M., Dou T., Tan X. Signatures of positive selection at hemopexin (PEX) domain of matrix metalloproteinase-9 (MMP-9) gene. *J. Biosci.* 2015. Vol. 40(5). P. 885-890.

174. Liu X., Zhao J., Qiu G., Alahmadi T.A., Alharbi S.A., Wainwright M., Duan W. Biological Activities of Some Natural Compounds and Their Cytotoxicity Studies against Breast and Prostate Cancer Cell Lines and Anti-COVID19 Studies. *J. of Oleo Science.* 2022. Vol. 71(4). P.587-597.

175. Liu H. M., Wang F. Y., Li H. Y., Wang X. D., & Qin, G. Y. Subcritical butane and propane extraction of oil from rice bran . *Bioresources.* 2015, Vol. 10, №. P. 4652– 4662.

176. Loftsson T., Ilievska B., Asgrimsdottir G.M., Ormarsson O.T., Stefansson E. Fatty acids from marine lipids: Biological activity, formulation and stability. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 2016. Vol. 34. P.71-75.

177. Mandl I., MacLennan J.D., Howes E.L. Isolation and characterization of proteinase and collagenase from *Cl.histoliticum*. *J Clin Invest.* 1953. Vol.32(12). P. 1323–1329.

178. Mayer A.M.S., Guerrero A.J., Rodríguez A.D., Tagliatela-Scafati O., Nakamura F., Fusetani N. Marine Pharmacology in 2016–2017: Marine Compounds with Antibacterial, Antidiabetic, Antifungal, Anti-

Inflammatory, Antiprotozoal, Antituberculosis and Antiviral Activities; Affecting the Immune and Nervous Systems, and Other Miscellaneous Mechanisms of Action . *Marine Drugs*. 2021. Vol. 19, №2. P.49.

179. Mehner C., Hockla A., Miller E., Ran S., Radisky D.C., Radisky E.S. Tumor cell-produced matrix metalloproteinase 9 (MMP-9) drives malignant progression and metastasis of basal-like triple negative breast cancer. *Oncotarget*. 2014. Vol. 5(9). P. 2736-2749.

180. Mendez L., Dasilva G., Taltavull N., Romeu M., Medina I. Marine Lipids on Cardiovascular Diseases and Other Chronic Diseases Induced by Diet: An Insight Provided by Proteomics and Lipidomics. *Mar. Drugs*. 2017. Vol. 15(8). P. 258. URL: <https://doi.org/10.3390/md15080258>

181. Méndez L., Ciordia S., Fernández M.S., Juárez S., Ramos A., Pazos M., Gallardo J.M., Torres J.L., Nogués M.R., Medina, I. Changes in liver proteins of rats fed standard and high-fat and sucrose diets induced by fish omega-3 PUFAs and their combination with grape polyphenols according to quantitative proteomics. *J. Nutr. Biochem*. 2017. Vol.41. P. 84–97.

182. Méndez L., Pazos M., Gallardo J.M., Torres J.L., Pérez-Jiménez J., Nogués R., Romeu M., Medina I. Reduced protein oxidation in Wistar rats supplemented with marine omega-3 PUFAs. *Free Radic. Biol. Med*. 2013. Vol. 55. P. 8–20.

183. Messina C.M., Manuguerra S., Arena R. In vitro Bioactivity of Astaxanthin and Peptides from Hydrolysates of Shrimp (*Parapenaeus longirostris*) By-Products: From the Extraction Process to Biological Effect Evaluation, as Pilot Actions for the Strategy “From Waste to Profit”. *Mar. Drugs*. 2021. Vol. 19 (4). P. 216. URL: <https://doi.org/10.3390/md19040216>

184. Messina C.M., Troia A., Arena R. Species-specific antioxidant power and bioactive properties of the extracts obtained from wild mediterranean *Calendula* Spp. (Asteraceae). *Appl. Sci*. 2019. Vol. 9. P. 4627.



185. Methods of using krill oil to treat risk factors for cardiovascular, metabolic, and inflammatory disorders: US Patent 20160095888A1, A61K35/612. 14.12.2015. Publik/ 15.08.2017 of US 9730966B2.

186. Method for processing crustaceans to produce low fluoride/low trimethyl amine products thereof. US Patent 20160345616 A1. 15/171.886. Prior. To US 15/171.886-02.06.2016/ Publ. 10.12.2019.

187. Method of extracting lipids from marine and aquatic animal tissues. US Patent Patent: Reexamination Certificate First Reexamination - United States. Application: US20010830146 on 25 Jul 2001. Publication: 25 Jul 20016800299 B 1. Okt.5.2004

188. Method of reducing appetite in a human subject comprising administering krill oil composition. US Patent 9730966 B2. Prior.to US 14/968.183. 14.12.2015. Publ.of US 20160095888A1, 04.07.2016.

189. Miki W. Biological functions and activities of animal carotenoids. *Pure & Appl. Chem.* 1991. Vol.63. P. 141–146.

190. Monroig Ó., Tocher D., Navarro J. Biosynthesis of Polyunsaturated Fatty Acids in Marine Invertebrates: Recent Advances in Molecular Mechanisms. *Mar. Drugs.* 2013. Vol.11. P.3998–4018.

191. Motley T.A., Lange D.L., Dickerson J.E., Slade H.B. Clinical outcomes associated with serial sharp debridement of diabetic foot ulcers with and without clostridial collagenase ointment. *Wounds.* 2014. Vol.26 (3). P. 57-64.

192. Mujika J., Rezabal E., Mercero J.M., Ruipérez F., Costa D., Ugalde J.M. Aluminium in Biological Environments: A Computational Approach. *Computational and structural biotechnology Journal.* 2014. Vol. 9 (15). P. 1–13.

193. Muzzarelli R.A.A. Chitin. Oxford Pergamon Press. 1987. 309 p.

194. Murray C. Health effects of dietary risks in 195 countries, 1990-2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease study 2017. *Lancet.* 2019. Vol. 393. P.1958–1972.

195. Nakamura A., Kawahara A., Takahashi H., Kuda T., Kimura B. Comparison between the Antimicrobial Activity of Essential Oils and Their Components in the Vapor Phase against Food-related Bacteria. *J. of Oleo Science*. 2022. Vol. 71(3). P. 411-417.
196. Nathanael D. Arnold N.D., Brück W.M., Garbe D., Brück T.B. Enzymatic Modification of Native Chitin and Conversion to Specialty Chemical Products. *Mar. Drugs* 2020. Vol.18, №2. P. 93.
197. New method for making krill meal. US Patent 20150050403 A1. Prior.to CA2839075A. Publ.oh CA 2697730A1. C11B1/10.
198. Nolan J., Mulcahy R., Power R., Moran R., Howard A.N. Nutritional Intervention to Prevent Alzheimer's Disease: Potential Benefits of Xanthophyll Carotenoids and Omega-3 Fatty Acids Combined. *J. Alzheimer's Dis*. 2018. Vol. 64. P. 367–378.
199. Olgunoglu M.P., Olgunoğlu I.A., Bayhan Y.K. Heavy metal concentrations (Cd, Pb, Cu, Zn, Fe) in Giant Red Shrimp (*Aristaeomorpha foliacea* Risso 1827) from the Mediterranean Sea". *Polish Journal of Environmental Studies*. 2015. Vol.24. (2). P. 631.
200. Oliveiraa M. R. , Nabavib S.F., Nabavib S.M., Jardimc F. R. Omega-3 polyunsaturated fatty acids and mitochondria, back to the future. *Trends in Food Science & Technology* . 2017. Vol. 67, P.76-92.
201. Omara N., Elsebaie E., Kassab H., Salama A. Production of chitosan from shrimp shells by microwave technique and its use in minced beef preservation. *Slov. Veter. Res*. 2019. Vol. 56. P. 773–780.
202. Paluchova V., Vik A., Cajka T., Brezinova M., Brejchova K., Bugajev V., Draberova L., Draber P., Buresova J., Kroupova P. Triacylglycerol-Rich Oils of Marine Origin are Optimal Nutrients for Induction of Polyunsaturated Docosahexaenoic Acid Ester of Hydroxy Linoleic Acid (13-DHAHLA) with Anti-Inflammatory Properties in Mice. *Mol. Nutr. Food Res*. 2020. Vol. 64, e1901238. URL: <https://doi.org/10.1002/mnfr.201901238>

203. Park P. J., Lee S. H., Byun H. G., Kim S. H., Kim S. K. Purification and characterization of a collagenase from the mackerel, *Scomber japonicus*. *J. Biochem. Mol. Biol.* 2002. Vol. 35 (6). P. 576–582.
204. Pereira A. O., Cartucho D. J., Duarte A. S., Hamdy H. S. Extracellular collagenase from *Rhizoctonia solani*: Production, purification and characterization. *Indian J. Biotechnol.* 2008. Vol. 7. P. 333–340.
205. Polus A., Zapala B., Razny U., Gielicz A., Kiec-Wilk B., Malczewska-Malec M., Sanak M., Childs C. E., Calder P. C., Dembinska-Kiec A. Omega-3 fatty acid supplementation influences the whole blood transcriptome in women with obesity, associated with pro-resolving lipid mediator production. *Biochim. Biophys. Acta BBA Mol. Cell Biol. Lipids.* 2016. Vol. 1861. P. 1746–1755.
206. Protein and amino acid requirements in human nutrition. FAO/WHO/UNU / WHO Technical Report Series 935. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data. WHO Press, 2007. P. 150–152. URL: [https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43411/WHO\\_TRS\\_935\\_eng.pdf?sequenct=1&isAllowed=y](https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43411/WHO_TRS_935_eng.pdf?sequenct=1&isAllowed=y)
207. Proudman S. M., James M. J., Spargo L. D., Metcalf R. G., Sullivan T. R., M. Rischmueller M., Flabouris K., Wechalekar M. D., Lee A. T. Cleland Fish oil in recent onset rheumatoid arthritis: a randomised, double-blind controlled trial within algorithm-based drug use. *Ann. Rheum. Dis.* 2015. Vol. 74. P. 89–95.
208. Radzali S. A., Baharin B. S., Othman R., Markom M., Rahman R. A. Co-solvent selection for supercritical fluid extraction of astaxanthin and other carotenoids from *Penaeus monodon* waste. *J. Oleo Sci.* 2014. Vol. 63. P. 769–777.
209. Rahman S. O., Panda B. P., Parvez S., Kaundal M., Hussain S., Akhtar M., Najmi A. K. Neuroprotective role of astaxanthin in hippocampal insulin resistance induced by A $\beta$  peptides in animal model of Alzheimer's disease. *Biomed. Pharmacother.* 2019. Vol. 110. P. 47–58.

210. Rasch M. G., Lund I. K., Illemann M., Høyer-Hansen G., Gårdsvoll H. Purification and characterization of recombinant full-length and protease domain of murine MMP-9 expressed in *Drosophila* S2 cells. *Protein Expr. Purif.* 2010. Vol. 72 (1). P. 87–94.
211. Richard D., Kefi K., Barbe U., Bausero P., Visioli F. Polyunsaturated fatty acids as antioxidants. *Pharmacol. Res.* 2008. Vol. 57. P. 451–455.
212. Rincón-Cervera M. Á., González-Barriga V., Romero J., Rojas R., López-Arana S. Quantification and Distribution of Omega-3 Fatty Acids in South Pacific Fish and Shellfish Species. *Foods.* 2020. Vol. 9. 233.
213. Rivera-Madrid R., Carballo-Uicab V. M., Cárdenas-Conejo Y., Aguilar-Espinosa M., Siva R. Overview of carotenoids and beneficial effects on human health. In *Carotenoids: Properties, Processing and Applications.* 2020. P. 1–40.
214. Rohayem J. Predictors of prophylactic response to lithium. *Encephale.* 2008. Vol. 34 (4). URL: <https://doi.org/10.1016/j.encep.2007.05.002>.
215. Rousseau G. Microbiota, a New Playground for the Omega-3 Polyunsaturated Fatty Acids in Cardiovascular Diseases. *Mar. Drugs.* 2021. Vol. 19. № 2. P. 54.
216. Rudenskaya G., Isaev V., Shmoylov A., Karabasova M., Shvets S., Miroshnikov A., Brusov A. Preparation of proteolytic enzymes from Kamchatka crab *Paralithodes camchatica* hepatopancreas and their application. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2000. Vol. 88 (1–3). P. 175–183.
217. Rudkowska I., Paradis A. M., Thifault E., Julien P., Tchernof A., Couture P., Lemieux S., Barbier O., Vohl M. C. Transcriptomic and metabolomic signatures of an n-3 polyunsaturated fatty acids supplementation in a normolipidemic/normocholesterolemic Caucasian population. *J. Nutr. Biochem.* 2013. Vol. 24. P. 54–61.

218. Rushchits A. A., Shcherbakova E. I. Use of microwave heating in food industry and public catering. *Food and Biotechnology*. 2014. Vol. 2 (1). P. 9–15.
219. Saini R.K., Keum Y.S. Omega-3 and omega-6 polyunsaturated fatty acids: Dietary sources, metabolism, and significance: A review. *Life Sci*. 2018. Vol. 203. P. 255–267.
220. Saini R.K., Song M.H., Rengasamy K.R.R., Ko E.Y., Keum Y.S. Red Shrimp Are a Rich Source of Nutritionally Vital Lipophilic Compounds: A Comparative Study among Edible Flesh and Processing Waste. *Foods*. 2020. Vol. 9. P. 1179.
221. Saini R.K., Prasad P., Sreedhar R.V., Akhilender Naidu K., Shang X., Keum Y.-S. Omega–3 Polyunsaturated Fatty Acids (PUFAs): Emerging Plant and Microbial Sources, Oxidative Stability, Bioavailability, and Health Benefits—A Review. *Antioxidants*. 2021. Vol. 10. P. 1627.
222. Saini R.K., Prasad P., Lokesh V., Shang X., Shin J., Keum Y.S., Lee J.H. Carotenoids: Dietary Sources, Extraction, Encapsulation, Bioavailability, and Health Benefits-A Review of Recent Advancements. *Antioxidants*. 2022. Vol. 11(4). P.795. doi: 10.3390/antiox11040795. PMID: 35453480 Free PMC article. Review
223. Sakharov I. Y., Litvin F. E. Stability of serine collagenolytic protease A from hepatopancreas of crab *Paralithodes camtschatica*. *Comp. Biochem. Physiol. Biochem. Mol. Biol*. 1990. Vol. 97 (3). P. 407–410.
224. Sakharov I. Y., Litvin F. E., Artyukov A. A. Purification and characterization of two serine collagenolytic proteases from crab *Paralithodes camtschatica*. *Comp. Biochem. Physiol. Biochem. Mol. Biol*. 1994. Vol. 108 (4). P. 561–568.
225. Sánchez Á., Mengíbar M., Rivera-Rodríguez G., Moerchbacher B., Acosta N., Heras A. The effect of preparation processes on the physicochemical characteristics and antibacterial activity of chitooligosaccharides. *Carbohydr. Polym*. 2017. Vol. 157, P. 251–257.

226. Sangsuriyawong A., Limpawattana M., Siriwan D., Klaypradit W. Properties and bioavailability assessment of shrimp astaxanthin loaded liposome. *Food Sci. Biotechnol.* 2019. Vol. 28. P. 529–537.
227. Sedmak J.J., Weerasinghe D.K., Jolly S.O. Extraction and quantitation of astaxanthin from *Phaffia rhodozyma*. *Biotechnol. Technol.* 1990. Vol.4. P.107 – 112.
228. Separating crustacean polar phospholipid compositions without emulsification. US Patent 9907321 B2. (2018).
229. Shekhter A.B., Balakireva A.V., Kuznetsova N.V., Vukolova M.N., Litvitsky P.F., Zamyatnin A.A. Collagenolytic enzymes and their applications in biomedicine. *Curr. Med. Chem.* 2019. Vol. 26. P.487 – 505. doi: 10.2174/0929867324666171006124236
230. Shin J., Song M.-H., Yu J.-W., Ko E.-Y., Shang X., Oh J.-W., Keum Y.-S., Saini R.K. Anticancer Potential of Lipophilic Constituents of Eleven Shellfish Species Commonly Consumed in Korea. *Antioxidants.* 2021. Vol. 10. P. 1629.
231. Sila A., Kamoun Z., Ghilissi A., Makni M., Nasri M., Sahnoun Z., Arroume N.N., Bougatef A. Ability of natural astaxanthin from shrimp by products to attenuate liver oxidative stress in diabetic rats. *Pharmacol. Rep.* 2015. Vol. 67. P. 310–316.
232. Silva T.H., Moreira-Silva J., Marques A.L., Domingues A., Bayon Y., Reis R.L. Marine origin collagens and its potential applications. *Mar. Drugs.* 2014. Vol.12. P.5881–5901.
233. Šimat V, Rathod NB, Čagalj M, Hamed I, Generalić Mekinić I Astaxanthin from Crustaceans and Their Byproducts: A Bioactive Metabolite Candidate for Therapeutic Application. *Mar Drugs.* 2022. Vol. 20(3). P. 206. doi: 10.3390/md20030206
234. Sivakumar, P.; Sampath, P.; Chandrakasan, G. Colla-genolyt-ic metalloprotease (gelatinase) from the hepatopancreas of the marine crab, *Scylla*

serrata. *Comp. Biochem. Physiol. B Biochem. Mol. Biol.* 1999. Vol. 123(3). P. 273-279.

235. Snell T.W., Carberry J. Astaxanthin Bioactivity Is Determined by Stereoisomer Composition and Extraction Method. *Nutrients*. 2022. Vol. 14(7). P. 1522. doi: 10.3390/nu14071522

236. Solvent-free process for obtaining phospholipids and neutral enriched krill oils. US Patent 8865236 B2. Appl.US 13/504,011, 30.10.2009. Publ.:17.12.2013.

237. Souchet N., Laplante S. Recovery and characterization of a serine collagenolytic extract from snow crab (*Chionoecetes opilio*) by-products. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2011. Vol. 163(6). P. 765-779.

238. Srihera N., Li Y., Zhang T-T., Wang Y-M., Yanagita T., Waiprib Y., Xue C-H. Preparation and Characterization of Astaxanthin-loaded Liposomes Stabilized by Sea Cucumber Sulfated Sterols Instead of Cholesterol. *J. of Oleo Science*. 2022. Vol. 71(3). P.401-410.

239. STANDARD FOR FISH OILS. CODEX STAN 329-2017 URL: [https://www.iffco.net/system/files/Codex%20Standard%20for%20Fish%20Oils%20CXS\\_329e\\_Nov%202017.pdf](https://www.iffco.net/system/files/Codex%20Standard%20for%20Fish%20Oils%20CXS_329e_Nov%202017.pdf) (date of access January 13, 2020)

240. Statgraphics Plus. URL: <https://www.statgraphics.com>

241. Stolow M.A., Bauzon D.D., Li J., Sedgwick T., Liang V.C., Sang Q.A., Shi Y.B. Identification and characterization of a novel collagenase in *Xenopus laevis*: possible roles during frog development. *Mol. Biol. Cell*. 1996. Vol. 7(10). P. 1471-1483.

242. Su K.-P., Matsuoka Y., Pae C.-U. Omega-3 polyunsaturated fatty acids in prevention of mood and anxiety disorders. *Clin. Psychopharmacol. Neurosci.* 2015. Vol. 13. P. 129-137.

243. Su X., Tanalgo P., Bustos M., Dass C. R. The effect of krill oil and n-3 polyunsaturated fatty acids on human osteosarcoma cell proliferation and migration. *Current Drug Targets*. 2018. Vol.19 (5). P. 479-486.

244. Sun D., Cao C., Li B., Chen H., Cao P., Li J., & Liu Y. Study on combined heat pump drying with freeze-drying of Antarctic krill and its effects on the lipids. *J. of Food Process Engineering*. 2017. Vol.40 (6). P.12577.
245. Sun D., Cao C., Li B., Chen H., Li J., Cao P., Liu Y. Antarctic krill lipid extracted by subcritical n-butane and comparison with supercritical CO<sub>2</sub> and conventional solvent extraction. *LWT-Food Science and Technology*. 2018. Vol. 94. P.1-7.
246. Sun D., Zhang L., Chen H., Feng R., Cao P., Liu Y. Effects of Antarctic krill oil on lipid and glucose metabolism in C57BL/6J mice fed with high-fat diet. *Lipids in Health and Disease*. 2017. Vol.16 (1). P. 218.
247. Sun J., Mao X. An environmental friendly process for Antarctic krill (*Euphausia superba*) utilization using fermentation technology. *J. of Cleaner Production*. 2016. Vol. 127. P.618-623.
248. Sun W., Shi B., Xue C., Jiang X. The comparison of krill oil extracted through ethanol–hexane method and subcritical method. *Food Sci. Nutr*. 2019. Vol. 7. P. 700–710.
249. Suphatharaprateep W., Cheirsilp B., Jongjareonrak A. Production and properties of two collagenases from bacteria and their application for collagen extraction. *N. Biotechnol*. 2011. Vol. 28(6). P. 649-655.
250. Supmavapol P., Sorapukdee S., Benjakul S., Tangwacharin P. Collagenolytic proteases from *Bacillus subtilis* B13 and *B. siamensis* S6 and their specificity toward collagen with low hydrolysis of myofibrils. *Drug Delivery Science and Technology*. 2020. Vol.22 (15). P.1523 – 1537.
251. Taksima T., Chonpathompikunlert P., Sroyraya M. Hutamekalin P. Effects of Astaxanthin from Shrimp Shell on Oxidative Stress and Behavior in Animal Model of Alzheimer's Disease. *Mar. Drugs*. 2019. Vol. 17(11). P. 628.
252. Taltavull N., Ras R., Mariné S., Romeu M., Giralt M., Méndez L., Medina I., Ramos-Romero S., Torres J.L. Protective effects of fish oil on pre-diabetes: A lipidomic analysis of liver ceramides in rats. *Food Funct*. 2016. Vol. 7. P. 3981–3988.



253. Tedesco P., Maida I., Palma E.F., Tortorella E., Subko K., Ezeofor C.C., Zhang Y., Tabudravu J., Jaspars M., Fani R. Antimicrobial Activity of Monoramnholipids Produced by Bacterial Strains Isolated from the Ross Sea (Antarctica) *Mar. Drugs*. 2016. Vol.14:83. doi: 10.3390/md14050083

254. Tocher D.R., Betancor M.B., Sprague M., Olsen R.E., Napier J. Omega-3 Long-Chain Polyunsaturated Fatty Acids, EPA and DHA: Bridging the Gap between Supply and Demand. *Nutrients*. 2019. Vol. 11. P. 89.

255. Tolasa S., Cakli S., Ostermeyer U. Determination of astaxanthin and canthaxanthin in salmonid. *Eur Food Res Technol*. 2005. Vol. 221. P. 787 – 791.

256. Tojo T., Tsuruoka M., Kondo T., Yuasa M. Evaluation of Cancer Cell Growth Suppressibility of  $\omega$ -3 Fatty Acids and Their Metabolites. *J. of Oleo Science*. 2022. Vol. 71(8). P. 1253-1260.

257. Ucak I., Afreen M., Montesano D., Carrillo C., Tomasevic I., Simal-Gandara J., Barba F.J. Functional and Bioactive Properties of Peptides Derived from Marine Side Streams. *Mar. Drugs*. 2021. Vol.19 (2). P. 71.

258. Vella L., Markworth J.F., Farnfield M.M., Maddipati K.R., Russell A.P., Cameron-Smith D. Intramuscular inflammatory and resolving lipid profile responses to an acute bout of resistance exercise in men. *Physiol. Rep*. 2019. Vol. 7 (13). e14108.

259. Vogt G. Morphology and physiology of digestive epithelia in Decapod crustaceans. *European journal of applied physiology*. 1996. Vol. 431. P. 239 – 240.

260. Waboi P., Kumar S., Kumar N., Kumar A., Panghal A., Kumar V., Kumar M. Novel oil extraction technologies: Process conditions, quality parameters, and optimization. *Comprehensive reviews in food science and food safety*. 2019. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12507>

261. Wang Z., Liu F., Luo Y., Zeng X., Pei X., Zhao G., Zhang M., Zhou D., Yin F. Effects of Tea Polyphenol and Its Combination with Other Antioxidants Added during the Extraction Process on Oxidative Stability of

Antarctic Krill (*Euphausia superba*) Oil. *Foods*. 2022. Vol. 23;11(23). P.3768. doi: 10.3390/foods11233768

262. Welgus H.G., Grant G.A. Degradation of collagen substrates by a trypsin-like serine protease from the fiddler crab *Uca pugilator*. *Biochemistry*. 1983. Vol. 22(9). P. 2228-2233.

263. World Health Organization/ Ambition and Action in Nutrition 2016 – 2025. World Health Organization 2017. URL: <https://www.who.int/publications/i/item/9789241512435>

264. Wu Q., Li C., Li C., Chen H., Shuliang L. Purification and characterization of a novel collagenase from *Bacillus pumilus* Col-J. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 2010. Vol. 160(1). P. 129-139.

265. Xie D., Jin J., Sun J., Liang L., Wang X., Zhang W., Wang X., Jin Q. Comparison of solvents for extraction of krill oil from krill meal: Lipid yield, phospholipids content, fatty acids composition and minor components. *Food Chem.* 2017. Vol.233. P. 434–441.

266. Xie D., Mu H., Tang T., Wang X., Wei W., Jin J., Jin Q. Production of three types of krill oils from krill meal by a three-step solvent extraction procedure. *Food Chemistry*. 2018. Vol.248. P. 279 – 286.

267. Xie D., Gong M., Wei W., Jin J., Wang X., Wang X., Jin Q. Antarctic Krill (*Euphausia superba*) Oil: A Comprehensive Review of Chemical Composition, Extraction Technologies, Health Benefits, and Current Applications. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 2019. Vol.18. P. 514–534.

268. Xu F-X., Zhang J-Y., Jin J., Li Z-G., She Y-B., Lee M-R. Microwave-assisted Natural Deep Eutectic Solvents Pretreatment Followed by Hydrodistillation Coupled with GC-MS for Analysis of Essential Oil from Turmeric (*Curcuma longa* L.). *J. of Oleo Science*. 2021. Vol. 70(10). P.1481-1494.

269. Yang X., Xiao X.,† Liu D., Wu R., Wu C., Zhang J., Huang J., Liao B., He H. Optimization of Collagenase Production by *Pseudoalteromonas*

sp. SJN2 and Application of Collagenases in the Preparation of Antioxidative Hydrolysates. *Mar Drugs*. 2017. Vol. 15(12). P. 377.

270. Yin F.-W., Liu X.-Y., Fan X.-R., Zhou D.-Y., Xu W.-S., Zhu B.-W., & Murata Y.-Y. Extrusion of Antarctic krill (*Euphausia superba*) meal and its effect on oil extraction. *International Journal of Food Science & Technology*. 2015. Vol.50 (3). P. 633– 639.

271. Zhao J., Jiang K., Chen Y, Zheng Y., Yu H., Zhu J. Preparation and Characterization of Microemulsions Based on Antarctic Krill Oil. *Mar. Drugs*. 2020. Vol.18 (10). P. 492.

272. Zhao G.Y., Zhou M.Y., Zhao H.L., Chen X.L., Xie B.B., Zhang X.Y., He H.L., Zhou B.C., Zhang Y.Z. Tenderization effect of cold-adapted collagenolytic protease mcp-01 on beef meat at low temperature and its mechanism. *Food Chem.* 2012. Vol.134. P.1738–1744. doi: 10.1016/j.foodchem.2012.03.118

273. Zhao, L., Yin, B., Liu, Q., & Cao, R. Purification of antimicrobial peptide from Antarctic krill (*Euphausia superba*) and its function mechanism. *J. of Ocean University of China*, 2013. Vol. 12(3). P. 484-490. <https://doi.org/10.1007/s11802-013-2180-2>

274. Zheng W., Wang X., Cao W., Yang B., Mu Y., Dong Y., Xiu Z. E-configuration structures of EPA and DHA derived from *Euphausia superba* and their significant inhibitive effects on growth of human cancer cell lines in vitro. *Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids*. 2017. Vol.117. P.47-53.

275. Zhu J., Zhuang P., Luan L., Sun Q., Cao F. Preparation and characterization of novel nanocarriers containing krill oil for food application. *J. Funct. Foods*. 2015. Vol. 19. P. 902–912.

276. Zhu J-J., Shi J-H., Qian W-B., Cai Z-Z., Duo Li D. Effects of krill oil on serum lipids of hyperlipidemic rats and human SW480 cells Affiliations. *Lipids Health Dis*. 2008. Vol. 29. P.7 - 30. doi: 10.1186/1476-511X-7-30

# ДОДАТКИ

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

## Монографія

1. Баль-Прилипко Л. В., Старкова Е. Р., **Лебський С. О.**, Андрощук О. С. Актуальні проблеми рибопереробної галузі: монографія. Київ, 2018. 212 с. (*Здобувач є автором розділу «Харчова та біологічна цінність промислових гідробіонтів України»*).

## Статті у наукових фахових виданнях України

2. Баль-Прилипко Л. В., **Лебський С. О.** Сучасний стан та перспективи розвитку рибної галузі в Україні. Продовольча індустрія АПК. 2017. № 4. С. 3–7. (*Здобувачем взято участь у дослідженні сучасного стану рибної галузі в Україні та виконано статистичну обробку даних*).

3. Баль-Прилипко Л. В., **Лебський С. О.** Пищевая и биологическая ценность черноморской травяной креветки *Palaemon adspersus*. Продовольча індустрія АПК. 2018. № 5. С. 28–31. (*Здобувачем виконано лабораторні дослідження з оцінки харчової і біологічної цінності чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus**).

4. Баль-Прилипко Л. В., Лебская Т., Деревянко Л., **Лебський С. О.** Биологическая ценность белков черноморской травяной креветки в зависимости от стадии полового цикла. Продовольча індустрія АПК. 2019. № 1–2. С. 24–28. (*Здобувачем виконано лабораторні дослідження з оцінки білків чорноморської трав'яної креветки та сформульовано основні висновки щодо змін досліджуваних показників у залежності від статевого циклу креветок*).

5. Лебський С. О. Якість ліпідно-каротиноїдного концентрату з креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837. Товари і ринки. 2022. № 2. С. 79–87.

## Стаття у науковому виданні іншої держави

6. Bal-Prylypko L. V., **Lebskiy S. O.**, Lebskaya T. K., Menchinskaya A. A. A research on biologically active compounds from black sea grass crab *palaemon*

*adspersus*. International scientific and technical journal. 2019. № 3 (87). P. 21–25. (Здобувачем виконано дослідження біологічно активних сполук чорноморської трав'яної креветки *palaeomon adspersus* та виконано статистичну обробку даних).

### Патент України на корисну модель

7. Баль-Прилипка Л. В., Лебська Т. К., Слободянюк Н. М., **Лебський С. О.** Спосіб отримання препарату колагенази та біологічно ефективних ліпідів із чорноморської трав'яної креветки *palaeomon adspersus*: патент на корисну модель № 142275 України, МПК А61К 35/612 (2015.01), А23L 17/20 (2016/01), А23L 17/40 (2016/01), А23L 33/28 (2016/01). Заявник та патентовласник Національний університет біоресурсів і природокористування України; u201911723; заявлено 09.12.2019; опубліковано 25.05.2020. (Здобувачем взято участь у виконанні досліджень, виконано статистичну обробку даних та підготовлено матеріали до патентування).

### Тези наукових доповідей

8. **Лебський С. О.**, Баль-Прилипка Л. В. Биологическая эффективность липидов гепатопанкреаса черноморской травяной креветки. VIII Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства, м. Київ, 17–18 квітня 2019 року: тези доповіді. Київ, 2019. С. 137–138. (Здобувачем виконано дослідження ліпідів чорноморської трав'яної креветки, статистичну обробку даних та підготовлено матеріали до публікації).

9. **Лебський С. О.**, Баль-Прилипка Л. В. Вплив терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки на активність колагенази. IX Міжнародна науково-практична конференція вчених, аспірантів і студентів «Наукові здобутки у вирішенні актуальних проблем виробництва та переробки сировини, стандартизації і безпеки продовольства, м. Київ, 09–10 квітня 2020 року: тези доповіді. Київ, 2020. С. 77–79. (Здобувачем виконано дослідження активності ензиму колагенази, статистичну обробку даних, сформульовано висновки щодо

*змін активності колагенази у залежності від терміну зберігання чорноморської трав'яної креветки та підготовлено матеріали до публікації).*

**Технічні умови (Проект)**

ДКПП

УКНД

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Проректор з науково-педагогічної  
роботи Національного університету  
біоресурсів і природокористування  
України, доктор філологічних наук,  
професор

\_\_\_\_\_ Шинкарук В. Д.  
\_\_\_\_\_ 2022 р.

**ЛІПІДНО-КАРОТИНОЇДНИЙ КОНЦЕНТРАТ**

Технічні умови

**ТУ У**

(Уведено вперше)

Дата надання чинності «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 р.  
Чинний до «\_\_» \_\_\_\_\_ 2027 р.

**РОЗРОБЛЕНО:**

Факультет харчових технологій та  
управління якістю продукції АПК  
Декан д.т.н., професор, керівник розробки

\_\_\_\_\_ Баль-Прилипко Л. В.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р.

Відповідальний виконавець – аспірант  
кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів

\_\_\_\_\_ Лебський С. О.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р.



**ПЕРЕДМОВА**

- 1 РОЗРОБЛЕНО:** Національним університетом біоресурсів і природокористування України (НУБіП України), факультет харчових технологій, кафедра технології м'ясних, рибних і морепродуктів.
- 2. РОЗРОБНИКИ:** Л.Баль-Прилипко (керівник розробки), С.Лебський, Н.Слободянюк
- 3. ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ:** наказ ректора НУБіП....
- 4. УВЕДЕНО ВПЕРШЕ ()**

**ЗМІСТ**

- 1 Сфера застосування
- 2 Нормативні посилання
- 3 Терміни та визначення понять
- 4 Технічні вимоги щодо сировини та матеріалів
- 5 Пакування
- 6 Маркування
- 7 Правила приймання
- 8 Методи контролю
- 9 Транспортування та зберігання

## 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на ліпідно-каротиноїдний комплекс, який виробляється з головогруди чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 та призначений для використання у якості дієтичної харчової добавки.

## 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ EN 1528-1–2002 Продукти харчові жири. Визначення пестицидів і поліхлорованих біфенілів (ПХБ). Частина 1. Загальні положення (EN 1528-1:1996, IDT)

ДСТУ ISO 5555-2003 Жири тваринні і рослинні та олії. Відбирання проб.

ДСТУ ISO 663–2003 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту нерозчинних домішок (ISO 663:2000, IDT)

ДСТУ ISO 6888-1–2003 Мікробіологія харчових продуктів і кормів для тварин. Горизонтальний метод підрахування коагулазопозитивних стафілококів (*Staphylococcus aureus* та інших видів). Частина 1. Метод з використанням агарового середовища Беард-Паркера (ISO 6888-1:1999, IDT)

ДСТУ ГОСТ 10117.1–2003 Пляшки скляні для харчових рідин. Загальні технічні умови (ГОСТ 10117.1–2001, IDT)

ДСТУ ГОСТ 10117.2–2003 Пляшки скляні для харчових рідин. Типи, параметри і основні розміри (ГОСТ 10117.2–2001, IDT)

ДСТУ ГОСТ 15846–2003 Продукція, що постачається до районів Далекої півночі та прирівняних до них місцевостей. Пакування, маркування, транспортування та зберігання (ГОСТ 15846–2002, IDT)

ДСТУ 4350:2004 (ISO 660: 1996, NEQ). Олії. Методи визначання кислотного числа.

ДСТУ EN 12824:2004. Мікробіологія харчових продуктів та кормів для тварин. Горизонтальний метод виявлення *Salmonella* (EN 12824:1997, ЮТ)

ДСТУ ISO 3596:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту неомильних речовин. Метод з використанням екстракції діетиловим ефіром (ISO 3596:2000, IDT)

ДСТУ ISO 3657:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення числа омилення (ISO 3657:2002, IDT)

ДСТУ ISO 12193:2004 Жири тваринні і рослинні та олії. Визначання вмісту свинцю методом атомно-абсорбційної спектрометрії з використанням графітової печі (ISO 12193:2004, IDT)

ДСТУ 4570:2006. Жири рослинні та олії. Метод визначення пероксидного числа.

ДСТУ 4739:2007. Риби, інші водні живі ресурси та харчова продукція з них. Методи відбирання і готування проб для мікробіологічного аналізування. Оцінювання результатів аналізування за трикласною системою.

ДСТУ 6050:2008 Жири тваринні і рослинні та олії. Метод визначання неомильних речовин

ДСТУ ISO 15774:2009 Жири тваринні та рослинні й олії. Визначення вмісту кадмію методом атомно-абсорбційної спектрометрії з використанням графітової печі (ISO 15774:2000, IDT)

ДСТУ OIML R 79:2012 Товари фасовані. Вимоги до маркування (OIML R 79:1997, IDT)

ДСТУ OIML R 87:2012 Кількість фасованого товару в упаковках (OIML R 87:2004, IDT)

ДСанПін 4.2-180-2012 Медичні вимоги до якості та безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини

ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначання вмісту токсичних елементів

ДСТУ 8446:2015. Продукти харчові. Методи визначення кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів.

ДСТУ EN ISO 3961:2019. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення йодного числа (EN ISO 3961:2018, IDT; ISO 3961:2018, IDT)

ГОСТ 22702–77 Ящики из гофрированного картона для бутылок с пищевыми жидкостями, поставляемыми для экспорта. Технические условия (Ящики з гофрованого картону для пляшок з харчовими рідинами, які поставляють на експорт. Технічні умови)

ГОСТ 2603 – 79. Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 24831–81 Тара-оборудование. Типы, основные параметры и размеры (Тара-устаткування. Типи, основні параметри та розміри)

ГОСТ 9097–82. Сульфат аммония. Технические условия

ГОСТ 13360-84 Ящики из древесины и древесных листовых материалов для продукции пищевой промышленности. Технические условия (Ящики з деревини і деревних листових матеріалів для продукції харчової промисловості. Технічні умови)

ГОСТ 7631-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных испытаний (Риба, морські ссавці, морські безхребетні та продукти їхньої переробки. Правила приймання, органолептичні методи оцінки якості, методи відбору проб для лабораторних випробувань)

ГОСТ 7636-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа (Риба, морські ссавці, морські безхребетні і продукти їхньої переробки. Методи аналізу)

ГОСТ 13516–86 Ящики из гофрированного картона для консервов, пресервов и пищевых жидкостей. Технические условия (Ящики з гофрованого картону для консервів, пресервів та харчових рідин. Технічні умови)

ГОСТ 26927–86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения ртути (Сировина та продукти харчові. Методи визначення ртуті)

ГОСТ 26928–86 Продукты пищевые. Метод определения железа (Продукты харчові. Метод визначення заліза)

ГОСТ 26930–86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка (Сировина та продукты харчові. Метод визначення миш'яку)

ГОСТ 11354–93 Ящики из древесины и древесных материалов многооборотные для продукции пищевых отраслей промышленности и сельского хозяйства. Технические условия (Ящики з деревини і деревних матеріалів багатооборотні для продукції харчових галузей промисловості та сільського господарства. Технічні умови)

ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов (ГОСТ 26929-94 Сировина та продукти харчові. Підготовка проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів)

ГОСТ 14192–96 Маркировка грузов (Маркування вантажів)

ГОСТ 30178–96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-адсорбционный метод определения токсичных элементов (Сировина та продукти харчові. Атомно-адсорбційний метод визначення токсичних елементів)

ГОСТ 30418–96 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава (Олії рослинні. Метод визначення жирнокислотного складу)

ГОСТ Р 51496-99. Креветки сырые, бланшированные и вареномороженные. Технические условия

ГОСТ Р 54058-2010 Продукты пищевые функциональные. Метод определения каротиноидов (Продукти харчові функціональні. Метод визначення каротиноїдів)

ГОСТ 5541-2019 Средства укупорочные корковые. Общие технические условия (Засоби закупорювальні кіркові. Загальні технічні умови)

### **3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ**

Дієтична харчова добавка – речовини або суміші речовин, у тому числі їстівні масла, протеїн, вуглеводи, амінокислоти, екстракти рослинних і тваринних матеріалів, приймаються перорально одночасно з їжею або додаються до їжі в межах фізіологічних норм, для додаткового, у порівнянні зі звичайним харчуванням, споживання цих речовин. Дієтичні добавки (БАДи) вважаються

необхідними або корисними для харчування та загального самопочуття людини.

#### 4 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ

4.1 Ліпідно-каротиноїдний комплекс повинен відповідати вимогам цих технічних умов та виробляється за технологічною інструкцією з дотриманням санітарних норм та правил, затверджених у встановленому порядку.

##### 4.2 Характеристики

4.2.1 За органолептичними показниками Ліпідно-каротиноїдний комплекс повинен відповідати вимогам, зазначеним у таблиці 1.

Таблиця 1

Найменування показника	Характеристика і норма
Зовнішній вигляд	Однорідна рідка маса
Колір	Червоно-коричневий, однорідний по всій масі
Консистенція	Масляніста
Смак	Гармонійний, властивий цьому виду продукції з відчутним присмаком креветок
Запах	Приємний, властивий цьому виду продукції з ароматом креветок

4.2.2 За фізико-хімічними показниками ліпідно-каротиноїдний комплекс повинен відповідати вимогам, наведеним у таблиці 2.

Таблиця 2

Найменування показника	Нормативне значення
Масова частка жиру, % від загального хімічного складу	97,42±1,78
Каротиноїди, мг/кг жиру, вище ніж	120
Кислотне число, мг КОН/г жиру, не більш ніж	4,50

Пероксидне число, ммоль O <sub>2</sub> /кг, не більш ніж	5,00
Йодне число, г J/100 г жиру, вище ніж	210
Поліненасичені жирні кислоти ω3, % від загальної суми жирних кислот, вище ніж	40,00

4.2.3 Сторонні домішки у продукті не допускаються.

4.2.4 Ліпідно-каротиноїдний комплекс за вмістом токсичних елементів, поліхлорированих бифенілів, радіонуклідів, мікробіологічних показників не повинен перевищувати їх вміст допустимих рівней, встановлених ДСанПіН 4.2-180-2012 і вказаних у таблиці 3.

Таблиця 3

Найменування показника	Допустимий рівень, не більше
Токсичні елементи, мг/кг:	
- свинец	1,0
- мышьяк	5,0
- кадмий	0,2
- ртуть	0,5
Поліхлорировані біфеніли	2,0
Радіонукліди, Бк/кг:	
цезій-137	130
стронцій-90	100
Мікробіологічні показники:	
КМАФАнМ, КОЕ/г	10 <sup>5</sup>
БГКП (коліформи)	Не допускається в 0,01 г
Сульфітредукуючі клостридії	Не допускається у 0,01 г
Патогені, у т.ч. салмонели і <i>L. monocytogenes</i>	Не допускається у 25 г

4.2.5 Вимоги до сировини



Для виготовлення ліпідно-каротиноїдного комплексу повинно використовуватися наступна сировина:

- креветка травяная чорноморська охолоджена за ГОСТ Р 51496–99;
- ацетон за ГОСТ 2603-79;
- сульфат амонію за ГОСТ 9097–82.

## **5. ПАКУВАННЯ**

Ліпідно-каротиноїдний комплекс розливають у:

- пляшки скляні для харчових рідин за ДСТУ ГОСТ 10117.1–2003;
- пляшки скляні для харчових рідин. Типи, параметри і основні розміри за ДСТУ ГОСТ 10117.2–2003;
- банки скляні за нормативними документами місткістю не більше 1 куб. дм.

5.1. Тару всіх видів за ГОСТ 24831-81 заповнюють екстрактом (98 + 1) % загального обсягу тари.

5.2. Тара має бути чистою, сухою без стороннього запаху.

5.3. Тара має бути герметично закупорена: Скляні пляшки та банки закупорюють металевими кришками з гумовими прокладками за нормативною документацією, дерев'яними або кірковими пробками за ГОСТ Р 5541-19 з прокладкою з жиростійкого паперу, обв'язаного зверху шпагатом та залитим тонким шаром смолки; скляні пляшки-кірковими пробками; бляшанки - металевими кришками з ущільнювальною пастою за нормативною документацією. Скляні пляшки або банки з екстрактом упаковують у дощаті обрешітки за ГОСТ 12082 або дерев'яні ящики за ГОСТ 13360-84 або ГОСТ 11354-93 з прокладкою зі стружки або паперової макулатури, або іншого пакувального матеріалу, що забезпечує збереження пляшок і запобіжного екстракту.

5.4. Скляні пляшки упаковують у дерев'яні ящики за ГОСТ – 13360 або ГОСТ 16575, або в ящики з гофрованого картону за ГОСТ 22702-77 або ГОСТ І35І6 - 86.

## **6. МАРКУВАННЯ**

6.1. Маркують тару з продукцією згідно з ДСТУ OIML R 79:2012 та ГОСТ 14192-96.

6.2. Фасують – згідно з ДСТУ OIML R 87:2012.

## **7 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ**

7.1. Правила приймання – за ДСТУ ISO 5555-2003 та ГОСТ 7631-85.

7.2. Контроль за вмістом токсичних елементів, мікробіологічних показників та показників якості здійснюється за сировиною у відповідності до «Інструкції з санітарно-мікробіологічного контролю виробництва харчової продукції з риби та морських безхребетних: СанПиН 5319-91».

## **8 МЕТОДИ КОНТРОЛЮ**

8.1. Методи відбору проб та органолептичної оцінки – за ДСТУ ISO 5555-2003 ГОСТ 7631-85.

8.2. Підготовку проб для визначення токсичних елементів проводять за ДСТУ 7670:2014.

8.3. Контроль за вмістом токсичних елементів, поліхлорованих біфенілів, пестицидів здійснюється відповідно до порядку, встановленого ДСанПін 4.2-180-2012 та ДСТУ EN 1528-1-2002, ДСТУ ISO 12193:2004, ДСТУ ISO 15774:2009, ГОСТ 26930-86, ГОСТ 26927-86, ГОСТ 30178-96.

8.4. Масову частку жиру – за ГОСТ 7636-85.

8.5. Масова частка каротиноїдів – за ГОСТ Р 54058-2010.

8.6. Масову частку неомилюваних речовин та числа омилення визначають на вимогу споживача за ДСТУ 6050:2008; або ДСТУ ISO 3596:2004 та ДСТУ ISO 3657:2004.

8.7. Мікробіологічні показники продукту – за ДСТУ 4739-2007; ДСТУ 8446:2015; ДСТУ ISO 6888-1-2003; ДСТУ EN 12824:2004.

8.8. Визначення кислотного числа – за ДСТУ 4350:2004.

8.9. Визначення пероксидного числа – за ДСТУ 4570:2006.

- 8.10. Визначення йодного числа – за ДСТУ EN ISO 3961:2019.
- 8.11. Визначення жирно кислотного складу – за ГОСТ 30418-96
- 8.12. Визначення вмісту нерозчинних домішок – за ДСТУ ISO 663-2003.

## **9 ТРАНСПОРТУВАННЯ ТА ЗБЕРІГАННЯ**

- 9.1. Транспортують екстракт ліпідно-каротиноїдного комплексу водним, залізничним або автомобільним транспортом при температурах +4, -10 та -20 °С. При транспортуванні екстракт повинен бути захищений від дії світла.
- 9.2. Зберігання ліпідно-каротиноїдного комплексу при +4°C – до 10 міс при -10°C – до 20 міс.

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Проректор з науково-педагогічної роботи Національного університету біоресурсів і природокористування України, доктор філологічних наук, професор

\_\_\_\_\_ Шинкарук В.Д.  
 \_\_\_\_\_ 2022 р.

**ТЕХНОЛОГІЧНА ІНСТРУКЦІЯ (Проект)**

**НА ВИРОБНИЦТВО ЛІПІДНО-КАРОТИНОЇДНОГО КОМПЛЕКСУ,  
 ФЕРМЕНТНИХ ПРЕПАРАТІВ КОЛАГЕНОЛІТИЧНОЇ ДІЇ ТА ХІТИНО-  
 БІЛКОВО-МІНЕРАЛЬНОГО ЗАЛИШКУ**

до ТУ

Дата надання чинності «\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 р.  
 Чинний до «\_\_» \_\_\_\_\_ 2027р

**РОЗРОБЛЕНО:**

**Факультет харчових технологій та управління якістю продукції АПК**

**Декан, д.т.н., професор, керівник роботи**

\_\_\_\_\_ Баль-Пилипко Л.В.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 р.

**Відповідальний виконавець, аспірант кафедри Технології м'ясних, рибних та морепродуктів**

\_\_\_\_\_ Лебський С.О.

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р.

Київ 2022

Дана технологічна інструкція передбачає виготовлення ліпідно-каротиноїдного комплексу, ферментних препаратів колагенолітичної дії та хітин-білково-мінерального щільного залишку після екстрагування у відповідно до ТУ.....

## 1 Сировина та матеріали

1.1 Для виготовлення екстрактів ліпідно-каротиноїдного комплексу та ферментних препаратів колагенолітичної дії і відділення щільного залишку у вигляді хітино-білково-мінерального концентрату використовується головогрудь чорноморської трав'яної креветки.

1.2 Сировина та матеріали за якістю повинні відповідати вимогам діючої документації. Допускається використовувати сировину та допоміжні матеріали за нормативними документами, у тому числі й отримані за імпортом, які погоджені з органами Державного санітарно-епідеміологічного нагляду та затверджені в установленому порядку.

- Чорноморська трав'яна креветка згідно з ГОСТ Р 51496-99.
- Ацетон ГОСТ 2603-79.
- Сульфат амонію згідно з ГОСТ 9097-82.

## 2 Технологічна схема комплексної переробки головогруді чорноморської трав'яної креветки

Схема технологічного процесу наведено на рисунку.

### 2.1. Приймання сировини.

Приймання сировини проводиться відповідно до ГОСТ 7631-85.

2.2. Розмороження. Заморожену чорноморську трав'яну креветку розморожують у машинах для розморожування за температури не більше 20 °С. Розморожування слід закінчувати тоді, коли температура в товщі тіла креветки досягне від 0 до -2 °С.

2.3. Миття креветок сирцю, охолоджених, розморожених, проводять у проточній або часто змінній воді. Вода, що використовується для технологічних цілей, повинна відповідати вимогам ГОСТ 2874-82. Температура

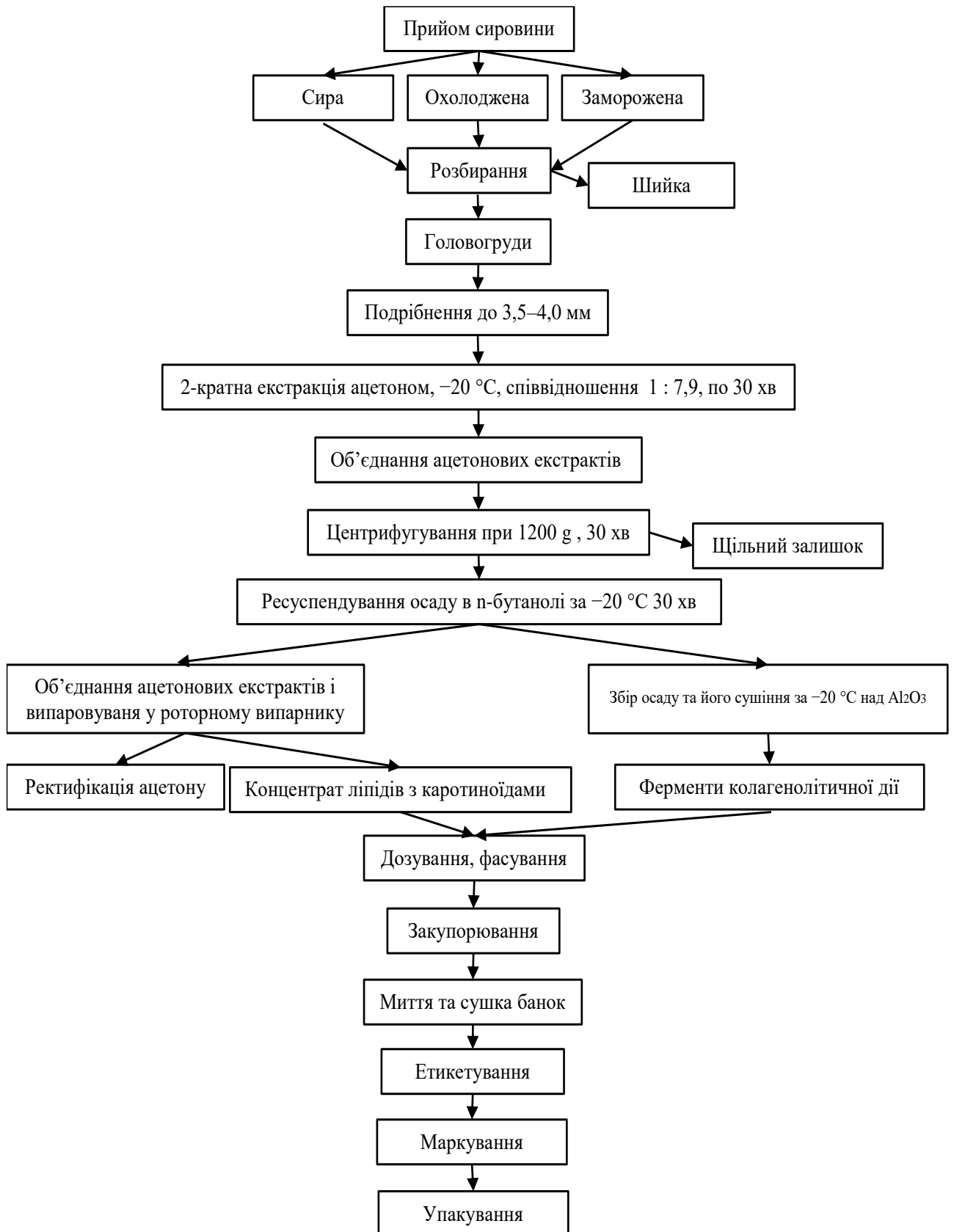


Рисунок. Технологічна схема виготовлення ліпідно-кароттиноїдного комплексу, ферментних препаратів колагенолітичної дії та хітино-білково-мінерального залишку

води має бути не вище 15 °С за масового співвідношення гідробіонтів і води не менше 1 : 2.

2.4. Розбирання креветки на головогруді та шийку.

2.5. Миття розібраних креветок проводять у проточній або часто змінній воді. Температура води не має перевищувати 15 °С за масового співвідношення гідробіонтів і води не менше 1 : 2.

2.6. Стікання вологи. Промиту сировину направляють на наступні операції на сітчастих транспортерах або витримують у перфорованих ємностях, ситах для стікання зайвої вологи не більше 5 хвилин.

2.7. Тонке подрібнення головогрудей. Процес тонкого подрібнення сировини до розміру часток 3,50–4,00 мм здійснюють у кутерах зі швидкістю 3000 хв<sup>-1</sup> протягом 20 хв.

2.8. Екстрагування подрібнених головогрудей. Процеси екстрагування сировини проводять двократно в охоложеному до –20 °С за співвідношення сировини й ацетону 1 : 7,9 протягом 30 хв.

2.9. Центрифугування суміші сировини й ацетону. Процес центрифугування суміші здійснюють за 12 000 g впродовж 20 хв.

2.10. Розподілення твердої та рідкої фракції. Рідку фракцію відділяють фільтруванням. Тверду фракцію у вигляді щільного осаду направляють на сушіння.

2.11. Ресуспендування ферментів сульфатом амонію. Відділення колагенолітичних ферментів проводять їх ресуспендуванням в ацетоновому екстракті сульфатом амонію – 70 % від насичення.

2.12. Збір осаду та його сушіння в ексікаторі за –20 °С над Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2.13. Об'єднання ацетонових екстрактів. Об'єднання ацетонових екстрактів проводять за температури –20 °С.

2.14. Випаровування ліпідної фракції. Процес випаровування ліпідної фракції з об'єднаних ацетонових екстрактів проводять у роторному випарнику при +18–20 °С.

2.15. Дозування-фасування. Одержану масу ліпідно-каротиноїдного комплексу фасують у скляні банки об'ємом 50–100 см<sup>3</sup>, за допомогою ваг здійснюють контроль маси і закупорюють. Ферменти колагенолітичної дії фасують у скляні банки об'ємом 10–25 см<sup>3</sup>, за допомогою ваг проводять контроль маси і закупорюють.

2.16. Миття і сушіння банок. З метою видалення забруднень здійснюють операцію миття і сушіння банок у спеціальній мийній машині.

2.17. Етикетування і маркування. На тару з готовим продуктом наклеюють етикетки і наносять маркувальні дані згідно з вимогами чинних нормативних документів.

2.18. Упакування. Банки з ліпідно-каротиноїдним комплексом і ферментами колагенолітичної дії укладають у чисті, сухі, без стороннього запаху ящики з гофрованого картону або іншу тару, яка дозволена Міністерством охорони здоров'я України.

2.19. Зберігання, реалізація.

Зберігання ліпідно-каротиноїдного комплексу при +4°C – до 10 міс при - 10°C – до 20 міс.

Зберігання ферментів колагенолітичної дії - у розчиненому вигляді – не більше ніж 2 години, у сухому – за +4 °C – до 6 місяців, за -10 °C – до 14 місяців.

## **ВИКОНАВЦІ:**

С.О.Лебський

Аспірант кафедри технології м'ясних, рибних і морепродуктів факультету харчових технологій і управління якістю продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України (НУБіП України)



ДКПП

**Технічні умови (Проект)**

УКНД

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Проректор з науково-педагогічної  
роботи Національного університету  
біоресурсів і природокористування  
України, доктор філологічних наук,  
професор

\_\_\_\_\_ Шинкарук В. Д.  
\_\_\_\_\_ 2022 р.

**КОМПЛЕКС ФЕРМЕНТІВ КОЛАГЕНОЛІТИЧНОЇ ДІЇ  
З ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ**

Технічні умови  
ТУ У  
(Уведено вперше)

Дата надання чинності «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р.  
Чинний до «\_\_» \_\_\_\_\_ 2027р.

**РОЗРОБЛЕНО:**

Факультет харчових технологій та  
управління якістю продукції АПК  
Декан д.т.н., професор, керівник розробки  
\_\_\_\_\_ Баль-Прилипко Л. В.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р.

Відповідальний виконавець, аспірант  
кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів  
\_\_\_\_\_ Лебський С. О.  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 р.

Київ - 2022

**ПЕРЕДМОВА**

**1 РОЗРОБЛЕНО:** Національним університетом біоресурсів і природокористування України (НУБіП України), факультет харчових технологій, кафедра технології м'ясних, рибних і морепродуктів.

**2. РОЗРОБНИКИ:** Л.Баль-Прилипко (керівник розробки), С.Лебський, Н.Слободянюк

**3. ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ:** наказ ректора НУБіП....

**4. УВЕДЕНО ВПЕРШЕ ()**

**ЗМІСТ**

- 1 Сфера застосування
- 2 Нормативні посилання
- 3 Терміни та визначення понять
- 4 Технічні вимоги щодо сировини та матеріалів
- 5 Пакування
- 6 Маркування
- 7 Правила приймання
- 8 Методи контролю
- 9 Транспортування та зберігання

## 1 СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці технічні умови поширюються на комплекс ферментів з колагенолітичною дією, який виробляється з головогруди чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus* Rathke, 1837 та призначений для використання у якості харчової добавки.

## 2 НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

У цих технічних умовах є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ ISO 6888-1-2003 Мікробіологія харчових продуктів і кормів для тварин. Горизонтальний метод підрахування коагулазопозитивних стафілококів (*Staphylococcus aureus* та інших видів). Частина 1. Метод з використанням агарового середовища Беард-Паркера (ISO 6888-1:1999, IDT)

ДСТУ ГОСТ 10117.1-2003 Пляшки скляні для харчових рідин. Загальні технічні умови (ГОСТ 10117.1-2001, IDT)

ДСТУ ГОСТ 10117.2-2003 Пляшки скляні для харчових рідин. Типи, параметри і основні розміри (ГОСТ 10117.2-2001, IDT)

ДСТУ ГОСТ 15846-2003 Продукція, що постачається до районів Далекої півночі та прирівняних до них місцевостей. Пакування, маркування, транспортування та зберігання (ГОСТ 15846-2002, IDT)

ДСТУ EN 12824:2004. Мікробіологія харчових продуктів та кормів для тварин. Горизонтальний метод виявлення *Salmonella* (EN 12824:1997, ЮТ)

ДСТУ 4739:2007. Риби, інші водні живі ресурси та харчова продукція з них. Методи відбирання і готування проб для мікробіологічного аналізування. Оцінювання результатів аналізування за трикласною системою.

ДСТУ OIML R 79:2012 Товари фасовані. Вимоги до маркування (OIML R 79:1997, IDT)

ДСТУ OIML R 87:2012 Кількість фасованого товару в упаковках (OIML R 87:2004, IDT)

ДСанПін 4.2-180-2012 Медичні вимоги до якості та безпечності харчових продуктів та продовольчої сировини

ДСТУ 7670:2014 Сировина і продукти харчові. Готування проб. Мінералізація для визначання вмісту токсичних елементів

ДСТУ 8446:2015. Продукти харчові. Методи визначення кількості мезофільних аеробних та факультативно-анаеробних мікроорганізмів.)

ГОСТ 2603 – 79. Реактивы. Ацетон. Технические условия

ГОСТ 24831–81 Тара-оборудование. Типы, основные параметры и размеры (Тара-устаткування. Типи, основні параметри та розміри)

ГОСТ 9097–82. Сульфат аммония. Технические условия

ГОСТ 13360-84 Ящики из древесины и древесных листовых материалов для продукции пищевой промышленности. Технические условия (Ящики з деревини і деревних листових матеріалів для продукції харчової промисловості. Технічні умови)

ГОСТ 7631-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных испытаний (Риба, морські ссавці, морські безхребетні та продукти їхньої переробки. Правила приймання, органолептичні методи оцінки якості, методи відбору проб для лабораторних випробувань)

ГОСТ 7636-85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа (Риба, морські ссавці, морські безхребетні і продукти їхньої переробки. Методи аналізу)

ГОСТ 26927–86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения ртути (Сировина та продукти харчові. Методи визначення ртуті)

ГОСТ 26930–86 Сырье и продукты пищевые. Метод определения мышьяка (Сировина та продукти харчові. Метод визначення миш'яку)

ГОСТ 11354–93 Ящики из древесины и древесных материалов многооборотные для продукции пищевых отраслей промышленности и сельского хозяйства. Технические условия (Ящики з деревини і деревних матеріалів багатооборотні для продукції харчових галузей промисловості та сільського господарства. Технічні умови)

ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов (ГОСТ 26929-94 Сировина та продукти харчові. Підготовка проб. Мінералізація для визначення вмісту токсичних елементів)

ГОСТ 14192–96 Маркировка грузов (Маркування вантажів)

ГОСТ 30178–96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-адсорбционный метод определения токсичных элементов (Сировина та продукти харчові. Атомно-адсорбційний метод визначення токсичних елементів)

ГОСТ 5541-2019 Средства укупорочные корковые. Общие технические условия (Засоби закупорювальні кіркові. Загальні технічні умови)

### **3 ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ ПОНЯТЬ**

Харчова добавка – речовина або суміші речовин, зазвичай не вживані як харчовий продукт, навмисно вводяться в харчовий продукт у процесі виробництва з технологічною метою та/або надання їм певних властивостей та/або збереження якості та збільшення обсягу.

### **4 ТЕХНІЧНІ ВИМОГИ**

4.1 Комплекс ферментів колагенолітичної дії повинен відповідати вимогам цих технічних умов та вироблятися з а технологічною інструкцією з дотриманням санітарних норм та правил, затверджених у встановленому порядку .

#### **4.2 Характеристики**

4.2.1 За органолептичними показниками комплекс ферментів колагенолітичної дії повинен відповідати вимогам, зазначеним у таблиці 1.

Таблиця 1

Найменування показника	Характеристика і норма
Зовнішній вигляд	Порошкоподібна пориста маса
Колір	Біла чи біла з жовтоватим відтінком
Запах	Приємний, властивий цьому виду

	продукції
--	-----------

4.2.2 За фізико-хімічними показниками комплекс ферментів колагенолітичної дії повинен відповідати вимогам, зазначеним у таблиці 2.

Таблиця 2

Найменування показника	Характеристика і норма
Масова частка білку, у % від загального хімічного складу	85 - 95
Масова доля вологи, у %	5,00
Протеолітична активність, од/мг білку	90,00±2,00

4.2.3 Комплекс ферментів колагенолітичної дії гарно розчинюється у воді, не допускається формування нерозчиненого осаду.

4.2.4 За вмістом токсичних елементів, поліхлорированих бифенілів, радіонуклідів, мікробіологічних показників не повинен перевищувати їх вміст допустимих рівней, встановлених ДСанПіН 4.2-180-2012.

4.2.5 Для виготовлення комплексу ферментів колагенолітичної дії повинно використовуватися наступна сировина:

- креветка травяная чорноморська охолоджена за ГОСТ Р 51496–99;
- ацетон за ГОСТ 2603-79;
- сульфат амонію за ГОСТ 9097–82.

## 5. ПАКУВАННЯ

Комплекс ферментів колагенолітичної дії пакують у:

- пляшки скляні для харчових рідин за ДСТУ ГОСТ 10117.1–2003;
- банки скляні за нормативними документами місткістю не більше I куб. дм.

5.1. Тару всіх видів за ГОСТ 24831-81 заповнюють ферментом (98 + 1) % загального обсягу тари.

5.2. Тара має бути чистою, сухою без стороннього запаху.

5.3. Тара має бути герметично закупорена: Скляні пляшки та банки закупорюють металевими кришками з гумовими прокладками за нормативною документацією, дерев'яними або кірковими пробками за ГОСТ Р 5541-19 з прокладкою з жиростійкого паперу, обв'язаного зверху шпагатом та залитим тонким шаром смолки; скляні пляшки-кірковими пробками; бляшанки - металевими кришками з ущільнювальною пастою за нормативною документацією. Скляні пляшки або банки з екстрактом упаковують у дощаті обрешітки за ГОСТ 12082 або дерев'яні ящики за ГОСТ 13360-84 або ГОСТ 11354-93 з прокладкою зі стружки або паперової макулатури, або іншого пакувального матеріалу, що забезпечує збереження пляшок і запобіжного екстракту.

5.4. Скляні пляшки упаковують у дерев'яні ящики за ГОСТ – 13360 або ГОСТ 16575, або в ящики з гофрованого картону за ГОСТ 22702-77 або ГОСТ І35І6 - 86.

## **6. МАРКУВАННЯ**

6.1. Маркують тару з продукцією згідно з ДСТУ OIML R 79:2012 та ГОСТ 14192-96.

6.2. Фасують – згідно з ДСТУ OIML R 87:2012.

## **7 ПРАВИЛА ПРИЙМАННЯ**

7.1. Правила приймання – за ДСТУ ISO 5555-2003 та ГОСТ 7631-85.

7.2. Контроль за вмістом токсичних елементів, мікробіологічних показників та показників якості здійснюється за сировиною у відповідності до «Інструкції з санітарно-мікробіологічного контролю виробництва харчової продукції з риби та морських безхребетних: СанПиН 5319-91».

## **8 МЕТОДИ КОНТРОЛЮ**

8.1. Методи відбору проб та органолептичної оцінки – за ДСТУ ISO 5555-2003 ГОСТ 7631-85.



8.2. Підготовку проб для визначення токсичних елементів проводять за ДСТУ 7670:2014.

8.3. Контроль за вмістом токсичних елементів, поліхлорованих біфенілів, пестицидів здійснюється відповідно до порядку, встановленого ДСанПін 4.2-180-2012 та ДСТУ EN 1528-1-2002, ДСТУ ISO 12193:2004, ДСТУ ISO 15774:2009, ГОСТ 26930-86, ГОСТ 26927-86, ГОСТ 30178-96.

### **ВИКОНАВЦІ**

С. О. Лебський

Аспірант кафедри технології м'ясних, рибних та морепродуктів факультету харчових технологій і управління якістю продукції АПК Національного університету біоресурсів і природокористування України



(19) UA

(51) МПК

A61K 35/612 (2015.01)

A23L 17/20 (2016.01)

A23L 17/40 (2016.01)

A23L 33/28 (2016.01)

(21) Номер заявки: **u 2019 11723**(22) Дата подання заявки: **09.12.2019**(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **25.05.2020**(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: **25.05.2020, Бюл. № 10**

(72) Винахідники:

**Баль-Прилипко Лариса****Вацлавівна, UA,****Лебська Тетяна****Костянтинівна, UA,****Слободянюк Наталія****Михайлівна, UA,****Лебський Сергій Олегович,****UA**

(73) Власник:

**НАЦІОНАЛЬНИЙ****УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ****І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ****УКРАЇНИ,**

вул. Героїв Оборони, 15, м.

Київ-41, 03041, UA

(54) Назва корисної моделі:

**СПОСІБ ОТРИМАННЯ ПРЕПАРАТУ КОЛАГЕНАЗИ ТА БІОЛОГІЧНО ЕФЕКТИВНИХ ЛІПІДІВ ІЗ ЧОРНОМОРСЬКОЇ ТРАВ'ЯНОЇ КРЕВЕТКИ PALAEMON ADSPERSUS**

(57) Формула корисної моделі:

Спосіб отримання препарату колагенази та біологічно ефективних ліпідів із чорноморської трав'яної креветки *Palaemon adspersus*, що включає гомогенізацію її гепатопанкреасу у охолоджену ацетоні (А) -15 - -20 °С, розведення подвійним об'ємом ацетону при тій же температурі, відстоювання, декантування осаду, промивання охолодженим ацетоном -20 °С, центрифугування при 12000 г 20 хвилин, для відділення осаду ресуспендирують у 10 об'ємах n-бутанолу, вдруге центрифугують і сушать у ексікаторі при -20 °С над оксидом алюмінію, який **відрізняється** тим, що фермент колагенази та біологічно ефективних ліпідів виділяють з гепатопанкреасу трав'яної креветки *Palaemon adspersus* у співвідношенні ацетону 1:5-12, ацетонові екстракти випаровують у ротормному випарнику при 50-60 °С і у єдиному технологічному циклі отримують фермент колагеназу з питомою активністю 95-98 од./1 мг білка та додатково біологічно ефективні ліпіди із вмістом поліненасичених жирних кислот 30-35 %, у тому числі 25-29 % біологічно ефективних жирних кислот сімейства ω-3 (ейкозапентаєнової, докозапентаєнової та докозагексаєнової кислот).

(11) **142275**

Державне підприємство  
«Український інститут інтелектуальної власності»  
(Укрпатент)

Цей паперовий документ ідентичний за документарною інформацією та реквізитами електронному документу з електронним підписом уповноваженої особи Міністерства розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України.

Паперовий документ містить 2 арк., які пронумеровані та прошиті металевими люверсами.

Для доступу до електронного примірника цього документа з ідентифікатором 4482220520 необхідно:

1. Перейти за посиланням <https://sis.ukrpatent.org>.
2. Обрати пункт меню Сервіси - Отримати оригінал документу.
3. Вказати ідентифікатор електронного примірника цього документа та натиснути «Завантажити».

Уповноважена особа Укрпатенту

І.Є. Матусевич

25.05.2020



## Основні етапи математичного моделювання технологічного процесу вилучення біологічно активних сполук з гепатопанкреаса чорноморської креветки

Планування експерименту починається з вибору пункта «Створити новий експеримент» (рис. Д.1 і Д.2).

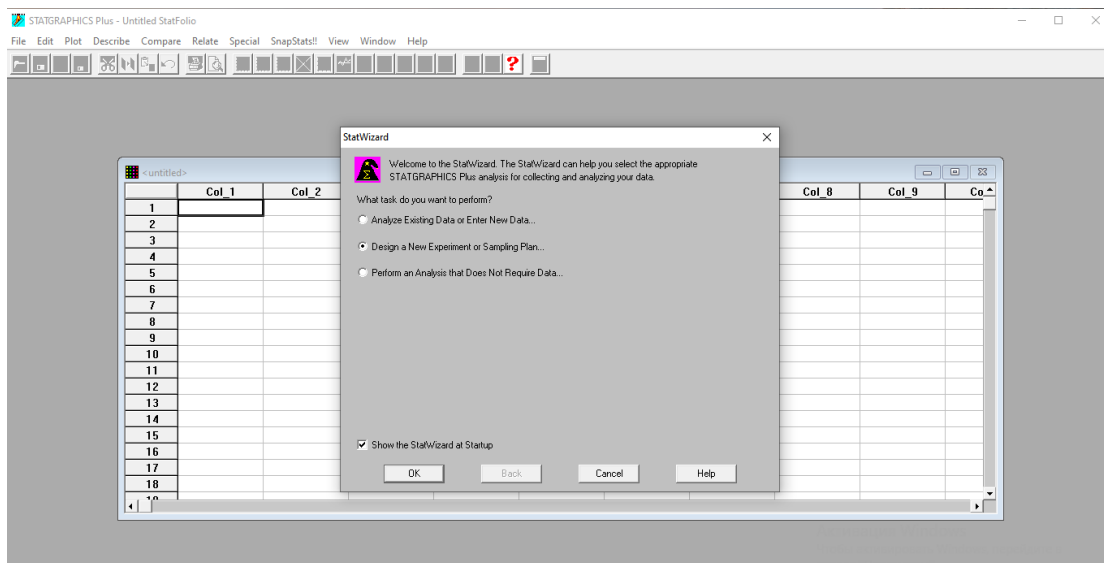


Рис. Д.1. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі початку планування експерименту

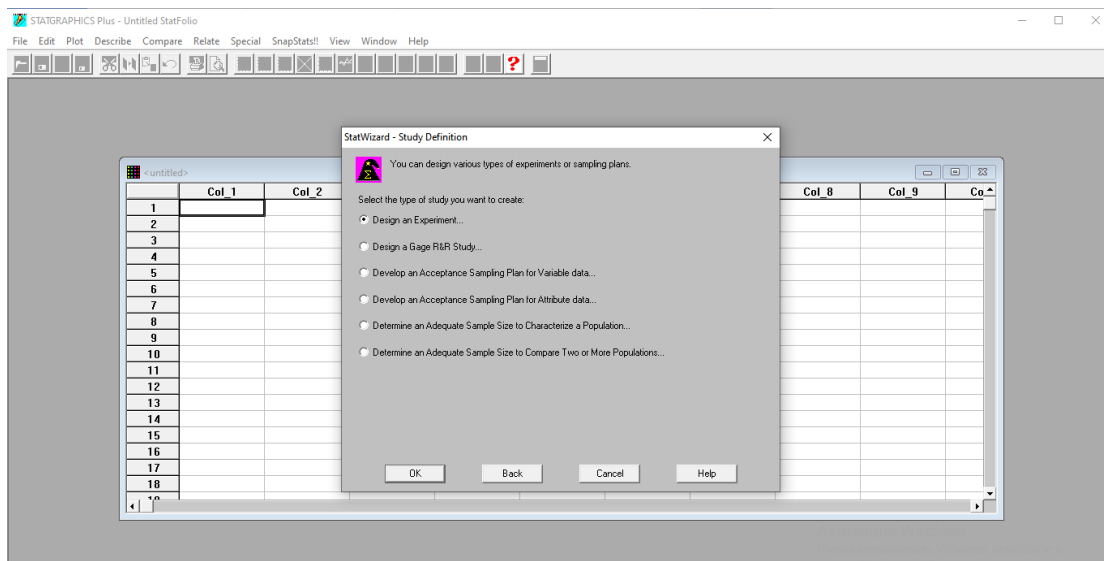


Рис. Д.2. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі створення нового плану експерименту

Для представлення результатів планування в графічному зображенні у вигляді поверхні обирають пункт «Поверхня відгуку» з трьома факторами (рис. Д.3).

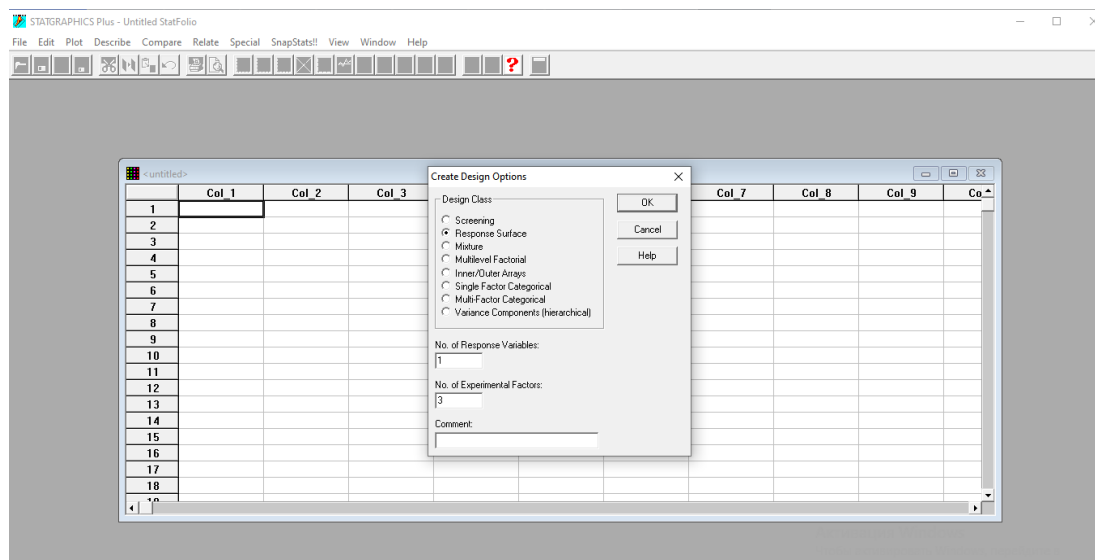


Рис. Д.3. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі вибору дизайну моделі експерименту

На основі раніше отриманих експериментальних даних вводиться позначення першого фактора (фактора А) (ступінь подрібнення) як X1, прописуються найменше і найбільше значення цього фактора, вказуються одиниці виміру (від 1 до 6 мм) (рис. Д.4).

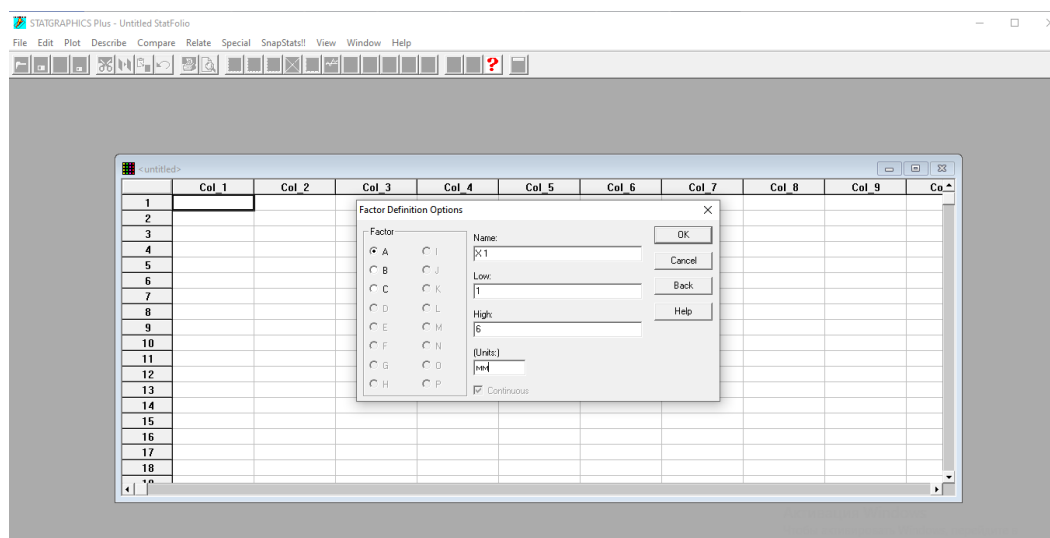


Рис. Д.4. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі введення першого фактора експерименту

Аналогічно дається позначення для другого фактора (фактора В) (частка ацетону) як X 2, прописуються найменше і найбільше значення цього фактора, вказуються одиниці виміру (від 3 до 11 од.) (рис. Д.5).

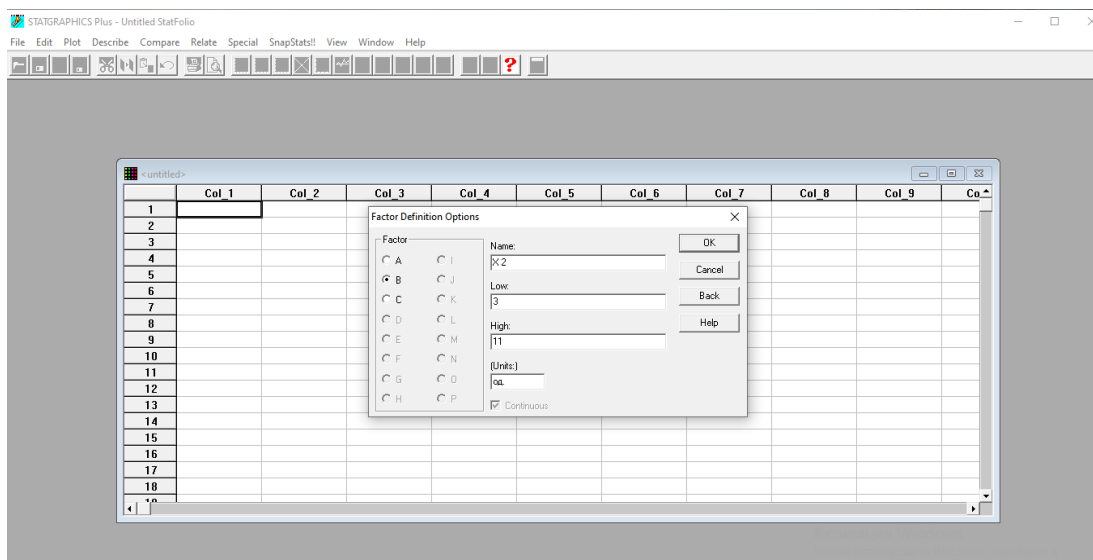


Рис. Д.5. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі введення другого фактора експерименту

Далі дається позначення третього фактора (фактора С) (час екстракції) як X 3, прописуються найменше і найбільше значення цього фактора, вказуються одиниці виміру (від 10 до 40 хв) (рис. Д.6).

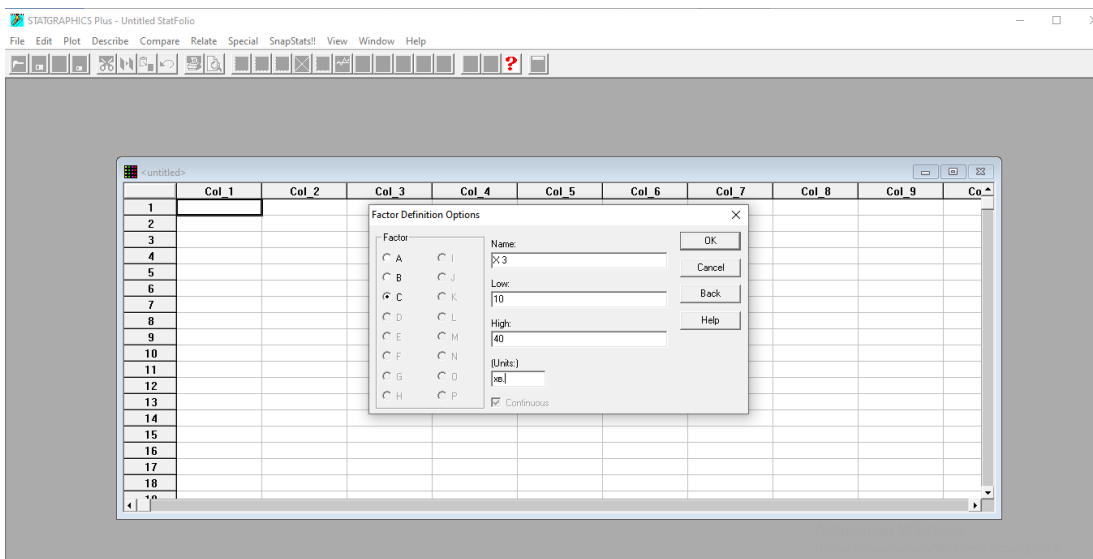


Рис. Д.6. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі введення третього фактора експерименту

Функція відгуку (вихід ЛКК у % від загальних ліпідів) позначається як Y, вказуються одиниці виміру (рис. Д.7).

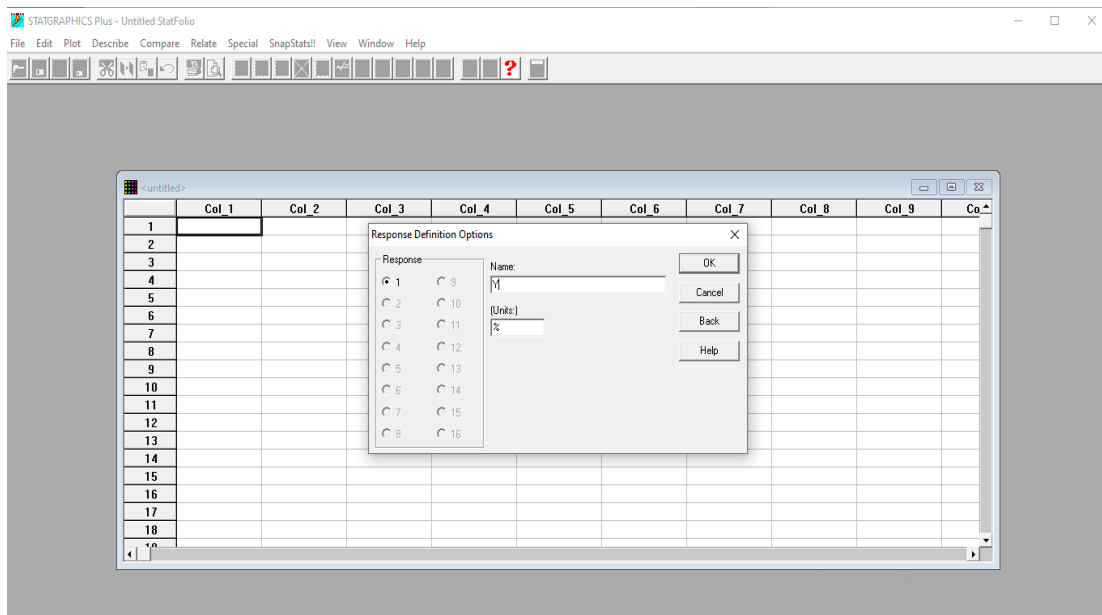


Рис. Д.7. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі введення функції відгуку експерименту

Для цього експерименту вибрано модель плану «Центральний композиційний план:  $2^3$  із зірковими точками» (рис. Д.8).

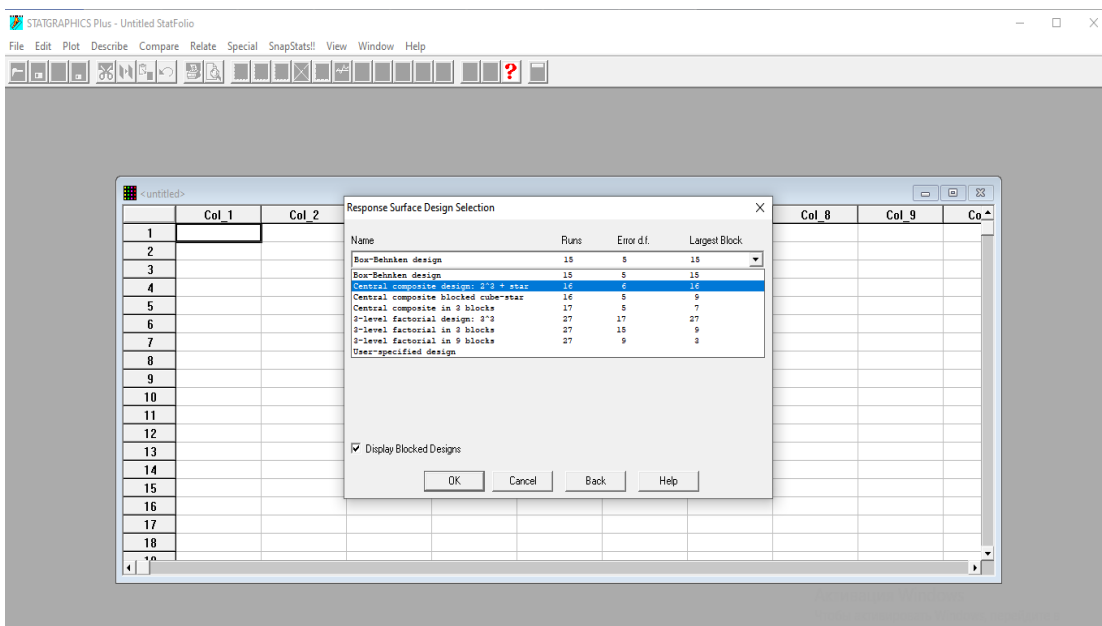


Рис. Д.8. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі вибору моделі плану експерименту



Вибираються характеристики плану «Ортогональний», порядок проведення експериментів – без рандомізації (рис. Д.9).

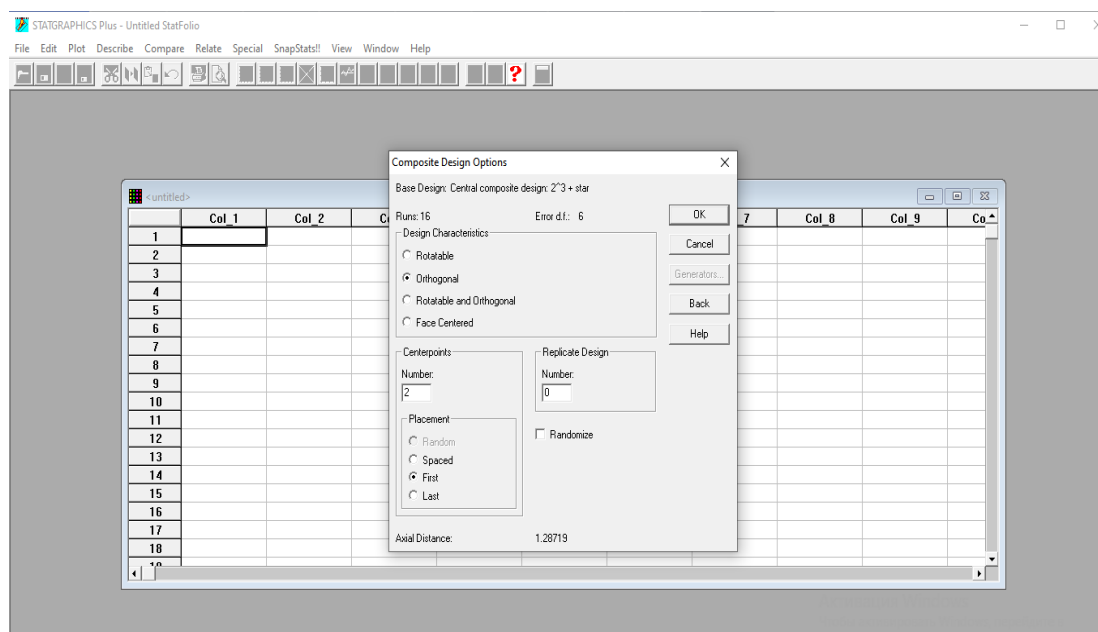


Рис. Д.9. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі вибору характеристик моделі плану експерименту

Після введення всіх параметрів сформовано відповідний план експерименту (рис. Д.10).

	BLOCK	X 1	X 2	X 3	Y	Col_6	Col_7	Col_8	Col_9	Col_10
1	1	3,5	7,0	25,0						
2	1	3,5	7,0	25,0						
3	1	1,0	3,0	10,0						
4	1	6,0	3,0	10,0						
5	1	1,0	11,0	10,0						
6	1	6,0	11,0	10,0						
7	1	1,0	3,0	40,0						
8	1	6,0	3,0	40,0						
9	1	1,0	11,0	40,0						
10	1	6,0	11,0	40,0						
11	1	0,282029	7,0	25,0						
12	1	6,71797	7,0	25,0						
13	1	3,5	1,85125	25,0						
14	1	3,5	12,1488	25,0						
15	1	3,5	7,0	5,69217						
16	1	3,5	7,0	44,3078						
17										
18										
19										
20										
21										
22										
23										
24										
25										
26										
27										
28										
29										
30										

Рис. Д.10. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі формування точок експерименту (плану експерименту)

За допомогою проведених експериментальних досліджень відповідно до отриманого плану експерименту одержано такі дані функції відгуку (табл. Д.1).

Таблиця Д.1

**Параметри експерименту й отримані значення функції відгуку**

№ досліду	X 1, мм	X 2, од.	X 3, хв	Y, % від загальних ліпідів
1	3,5	7,0	25,0	10,3
2	3,5	7,0	25,0	10,3
3	1,0	3,0	10,0	6,3
4	6,0	3,0	10,0	6,5
5	1,0	11,0	10,0	7,0
6	6,0	11,0	10,0	7,1
7	1,0	3,0	40,0	8,2
8	6,0	3,0	40,0	8,4
9	1,0	11,0	40,0	8,9
10	6,0	11,0	40,0	8,7
11	0,282029	7,0	25,0	8,9
12	6,71797	7,0	25,0	9,3
13	3,5	1,85125	25,0	8,2
14	3,5	12,1488	25,0	9,0
15	3,5	7,0	5,69217	5,5
16	3,5	7,0	44,3078	8,7

Одержані дані вводяться в програму плану експерименту (рис. Д.11).

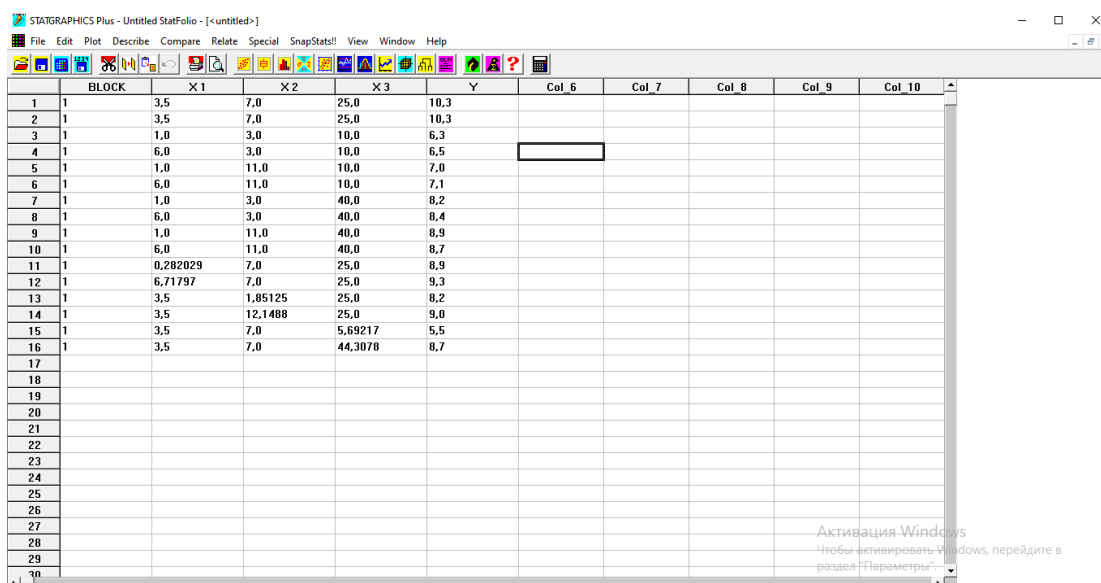


Рис. Д.11. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі введення значень функції відгуку

Проводиться аналіз отриманої моделі вибором пункту «Аналіз моделі» у вкладці «Special» (рис. Д. 12 і 13).

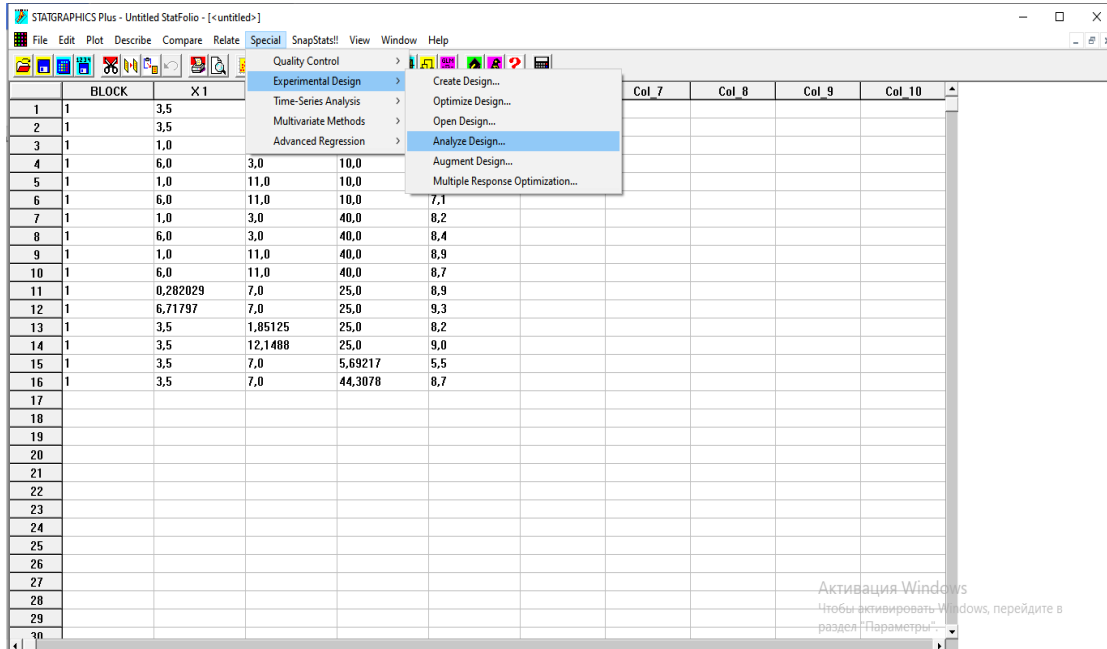


Рис. Д.12. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі аналізу отриманої моделі

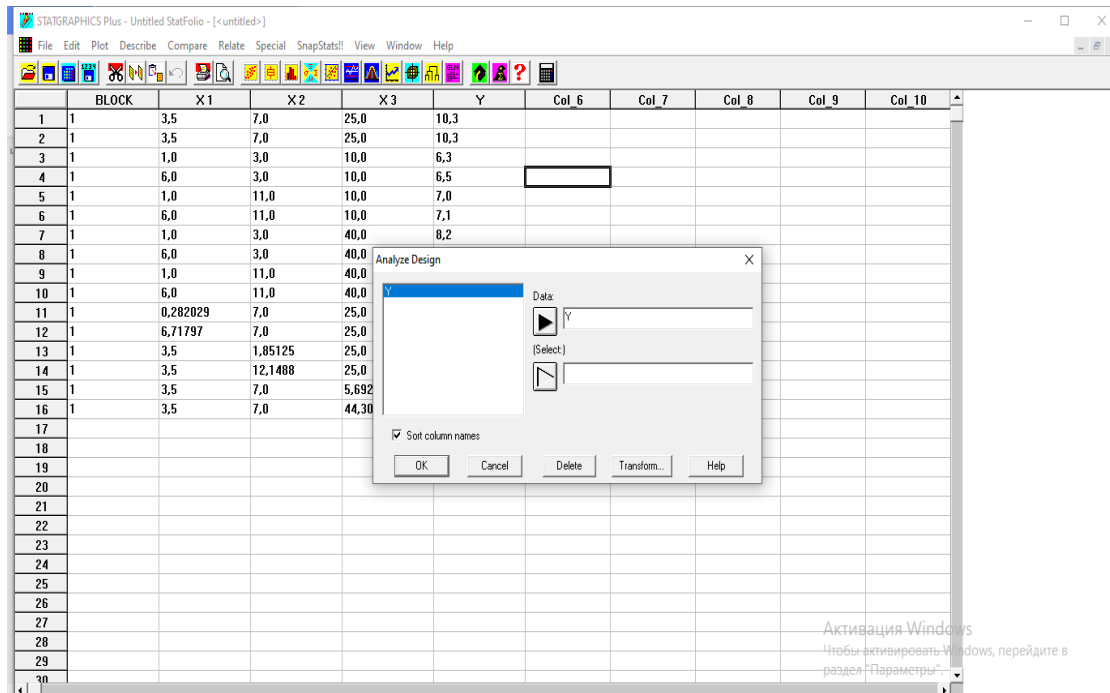


Рис. Д.13. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі аналізу отриманої моделі

Візуальне представлення результатів планування експерименту виглядає так, як показано на рис. Д.14.

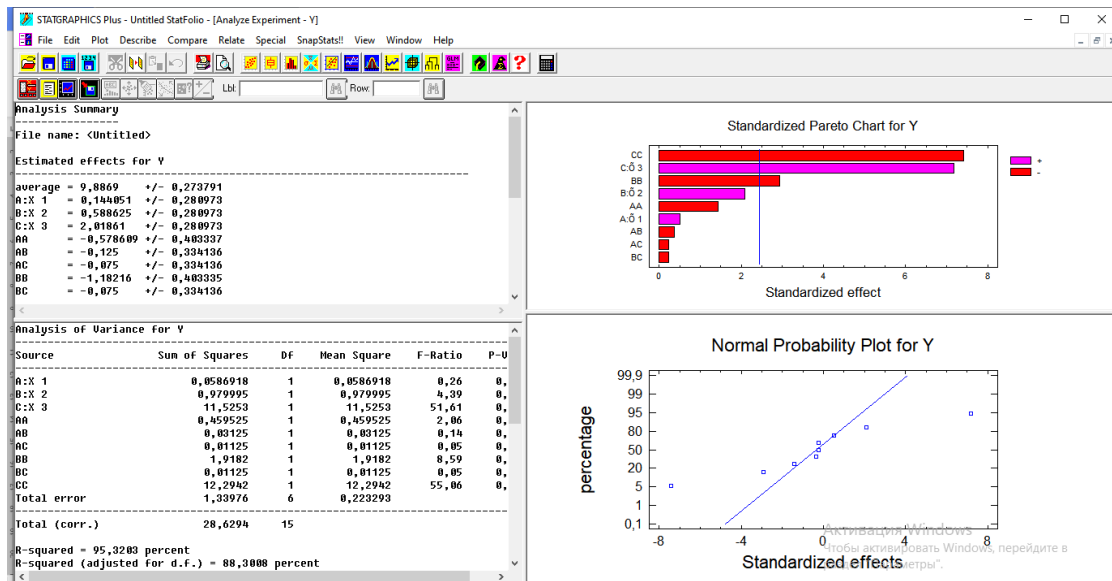


Рис. Д.14. Візуальне представлення результатів планування експерименту в програмі Statgraphics Plus

Вибором функцій «Коефіцієнти регресії» й «Оптимізація» виводиться рівняння функції і її оптимальне рішення, яке забезпечує максимальний вихід ЛЛК (рис. Д.15).

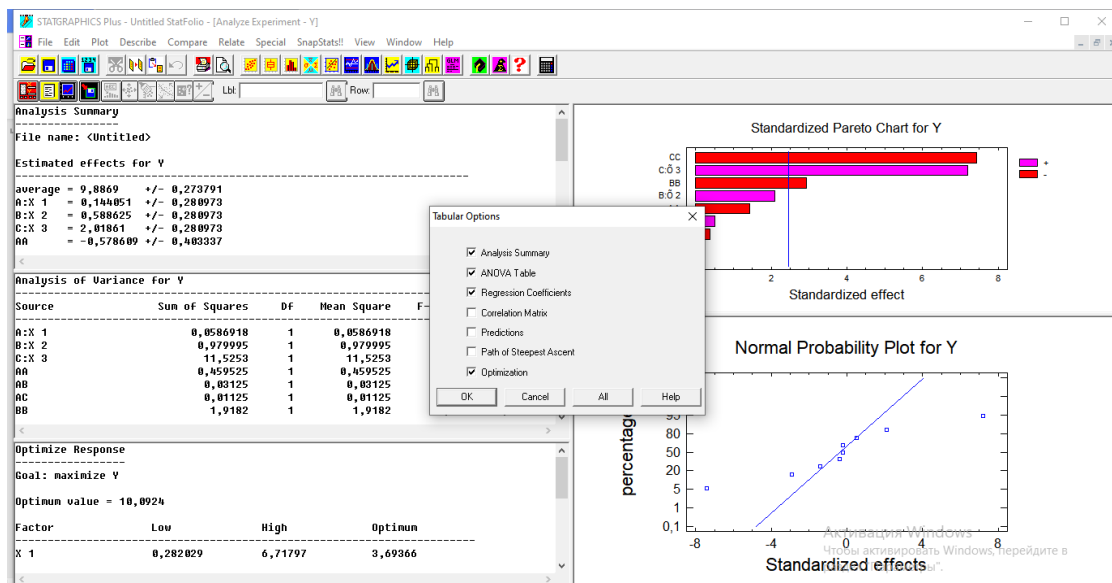


Рис. Д.15. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі виводу коефіцієнтів регресії, рівняння функції і її оптимальне рішення

Рівняння функції відгуку має такий вигляд:

$$Y = 0,704921 + 0,421581 * X_1 + 0,628272 * X_2 + 0,407698 * X_3 - 0,0462887 * X_1^2 - 0,00625 * X_1 * X_2 - 0,001 * X_1 * X_3 - 0,0369424 * X_2^2 - 0,000625 * X_2 * X_3 - 0,00665072 * X_3^2 \quad (Д.1)$$

При заданому максимальному значенні функції  $Y$  за результатами проведеного планування експерименту отримано такі оптимальні параметри технологічного процесу (табл. Д.2).

Таблиця Д.2

**Фактори планування експерименту й отримані оптимальні параметри**

Фактор	Оптимальний параметр
X 1 (ступінь подрібнення)	3,7 мм
X 2 (частка ацетону)	7,9 од.
X 3 (тривалість екстракції)	30 хв
Y (вихід ЛКК)	10,1 %

Отже, максимальний вихід ЛКК, рівний 10,1 %, може бути досягнуто за ступеня подрібнення 3,7 мм, співвідношення креветка : ацетон 1 : 7,9 і тривалості екстракції впродовж 30 хв.

Для представлення результатів планування експерименту в графічному вигляді обирається пункт «Response Plots» у меню «Graphical options» (рис. Д.16).

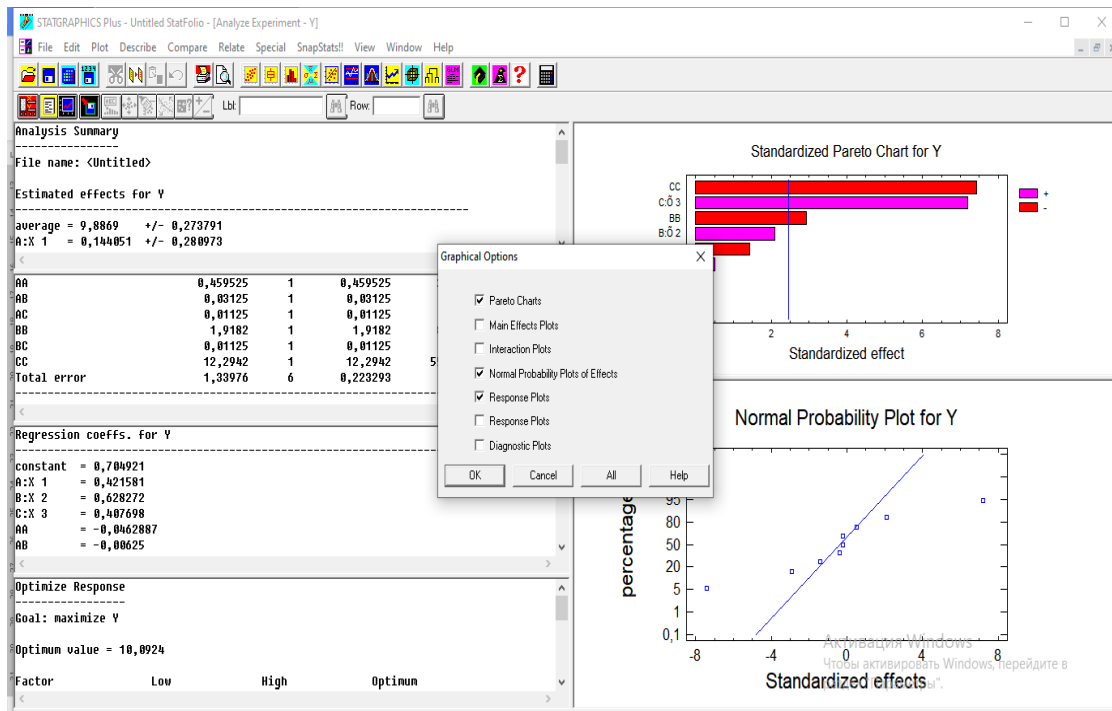


Рис. Д.16. Вікно програми Statgraphics Plus на етапі виводу поверхні відгуку функції

## АКТИ ВПРОВАДЖЕННЯ

Погоджено  
Проректор з наукової роботи та  
інноваційної діяльності НУБіП  
України

  
Вадим КОНДРАТЮК  
(ПІБ) \_\_\_\_\_  
р. \_\_\_\_\_

Затверджую  
Директор ТОВ «ВОРЛД  
ГРІНЗЕЙШЕН СИСТЕМ»

  
Анатолій БУЛАВКА  
(ПІБ) \_\_\_\_\_  
М.П. \_\_\_\_\_

## А К Т

про впровадження/використання результатів  
дисертації на здобуття ступеня доктора філософії

Даним актом стверджується, що результати дисертаційної роботи на тему  
**Обґрунтування та розробка технології біологічно активних добавок білкової  
та ліпідної природи із чорноморської трав'яної креветки  
(PALAEMON ADSPERSUS RATHKE, 1837)**

назва теми  
що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата (доктора) наук \_\_\_\_\_  
доктора філософії із спеціальності 181 "Харчові технології"

виконаної Лебським Сергієм Олеговичем  
(ПІБ здобувача)

впроваджені у ТОВ «ВОРЛД ГРІНЗЕЙШЕН СИСТЕМ»  
назва підприємства, де здійснювалось впровадження

1. Вид впроваджуваних результатів Експериментальні дані та  
(методика, рекомендації, пропозиції, модель, експериментальні дані тощо)  
технологія біологічно активних добавок (ліпідно-каротиноїдний комплекс,  
комплекс ферментів колагенолітичної дії, білково-хітиновий мінеральний  
концентрат)

2. Новизна отриманих результатів Патент на корисну модель 142275 U  
(патенти, авторські свідоцтва тощо)

Спосіб отримання колагенази та біологічно ефективних ліпідів із чорноморської  
трав'яної креветки *PALAEMON ADSPERSUS RATHKE 1837*

3. Практичне впровадження/використання результатів Виробництво  
(місце впровадження/застосування)

ТОВ «ВОРЛД ГРІНЗЕЙШЕН СИСТЕМ» з використанням концентратів ліпідів з  
каротиноїдами, комплексу ферментних препаратів у якості дієтичних добавок для збагачення  
біологічної цінності продукції грінзейшен.

4. Значущість отриманих результатів Розроблені біологічно-активні добавки білкової та ліпідної природи можна рекомендувати використовувати у якості дієтичної добавки та в подальшому досліджувати їх використання у складі інгредієнтів лікувально-профілактичних харчових продуктів для підвищення їх біологічної цінності та безпеки, а також для збагачення раціону тварин в умовах аквакультури.

(економічний, соціальний, науково-технічний ефект)

5. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

«Наукові основи створення комплексу технологій харчових продуктів спеціального призначення», № 0121U110254


(назва, № держреєстрації)

**Від Національного  
університету біоресурсів і  
природокористування України**

**Від ТОВ «ВОРЛД  
ГРІНЗЕЙШЕН СИСТЕМ»**

Начальник науково-дослідної  
частини


Головний інженер  
виробництва

  
(підпис) Володимир ОТЧЕНАШКО  
(ПІБ)

«16» листопада 2011 р.

  
Пересипко  
Олександр  
(ПІБ)

Декан факультету харчових технологій  
та управління якістю продукції АПК

  
(підпис) Лариса БАЛЬ-ПРИЛИПКО  
(ПІБ)

«16» листопада 2011 р.

Здобувач

  
(підпис) Сергій ЛЕБСЬКИЙ  
(ПІБ)

«16» листопада 2011 р.



Погоджено  
Проректор з наукової роботи  
та інноваційної діяльності

  
Вадим КОНДРАТЮК  
(підпис) (ПІБ)  
« 05 » березня 2019 р.  
М.П.

Затверджую  
ТОВ "Агрофірма Столична"

  
Петро КАНІЩЕВ  
(підпис) (ПІБ)  
« 01 » березня 2019 р.

### А К Т

про впровадження/використання результатів  
дисертації на здобуття ступеня доктора філософії

Даним актом стверджується, що результати дисертаційної роботи на тему  
**Обґрунтування та розробка технології біологічно активних добавок білкової  
та ліпідної природи із чорноморської трав'яної креветки  
(PALAEMON ADSPERSUS RATHKE 1837)**

назва теми  
що представлена на здобуття наукового ступеня кандидата (доктора) наук \_\_\_\_\_  
доктора філософії із спеціальності 181 "Харчові технології"

виконаної Лебським Сергієм Олеговичем  
(ПІБ здобувача)

впроваджені у ТОВ "Агрофірма Столична"  
назва підприємства, де здійснювалось впровадження

1. Вид впроваджуваних результатів \_\_\_\_\_  
(методика, рекомендації, пропозиції, модель, експериментальні дані тощо)

Технологія біологічно активних добавок (ліпідно-жаротиноїдний комплекс,  
білково-хітиновий мінеральний концентрат)

2. Новизна отриманих результатів Патент на корисну модель 142275 U  
(патенти, авторські свідоцтва тощо)

Спосіб отримання колагенази та біологічно ефективних ліпідів із чорноморської  
трав'яної креветки *PALAEMON ADSPERSUS RATHKE 1837*

3. Практичне впровадження/використання результатів \_\_\_\_\_  
(місце впровадження/застосування)

4. Значущість отриманих результатів

Розроблені біологічно-активні добавки білкової та ліпідної природи можна рекомендувати використовувати у якості дієтичної добавки та в подальшому досліджувати їх використання у складі інгредієнтів харчових продуктів для підвищення їх біологічної цінності та безпеки, а також для збагачення раціону тварин в умовах аквакультури.

(економічний, соціальний, науково-технічний ефект)

5. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

(назва, № держреєстрації)

Наукові основи створення комплексу технологій харчових продуктів спеціального призначення, № 0121U110254

**Від Національного  
університету біоресурсів і  
природокористування України**

**Від організації**

Начальник науково-дослідної  
частини

Директор ТОВ "Агрофірма  
Столична"

  
(підпис) Володимир ОТЧЕНАШКО  
(ПІБ)

«07» вересня 2022 р.

  
(підпис) Петро КАНІЩЕВ  
(ПІБ)

«07» вересня 2022 р.

Декан факультету харчових технологій  
та управління якістю продукції АПК

  
(підпис) Лариса БАЛЬ-ПРИЛИПКО  
(ПІБ)

«07» вересня 2022 р.

Здобувач

  
(підпис) Сергій ЛЕБСЬКИЙ  
(ПІБ)

«07» вересня 2022 р.

Погоджено  
Проректор з науково-педагогічної роботи та розвитку  
Сергій КВАША

(підпис)

(Прізвище, ініціали)

«15»

травня 2023

р. « »

Затверджую  
Проректор з науково-педагогічної роботи  
Василь ШИНКАРУК

(підпис)

(Прізвище, ініціали)

15 травня 2023

р.

М.П.

## А К Т

про впровадження/використання результатів  
дисертаційної роботи на здобуття наукового ступеня доктора філософії  
у навчальний процес

Даним актом стверджується, що результати дисертаційної роботи на тему: **Обґрунтування та розробка технології біологічно активних добавок білкової та ліпідної природи із чорноморської трав'яної креветки (*Palaemon adspersus* Rathke 1837)**

назва теми

що представлена на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 181 "Харчові технології"

виконаної **Лебським Сергієм Олеговичем**

ПІБ здобувача

впроваджено у навчальну програму при викладанні дисциплін: технологія риби та морепродуктів для студентів ОС "Бакалавр" спеціальності 181 "Харчові технології"; біологічно-активні речовини з риби та морепродуктів; технологія виготовлення рибного борошна для студентів ОС "Магістр" ОПП "Технології зберігання та переробки водних біоресурсів"; сучасні технології м'ясних, молочних та продуктів з гідробіонтів для збувачів третього освітньо-наукового рівня PhD доктор філософії ОНП "Харчові технології" на кафедрі технології м'ясних, рибних та морепродуктів факультету харчових технологій та управління якістю продукції АПК у підготовці фахівців ОС "Бакалавр" спеціальності 181 "Харчові технології", ОС "Магістр" ОПП "Технології зберігання та переробки водних біоресурсів"; для збувачів третього освітньо-наукового рівня PhD доктор філософії ОНП "Харчові технології" у Національному університеті біоресурсів і природокористування України.

Декан факультету харчових технологій  
та управління якістю продукції АПК  
д.т.н., професор

Лариса БАЛЬ-ПРИЛИПКО

В.о. завідувача кафедри  
технології м'ясних, рибних  
та морепродуктів  
к.с.-г.н., доцент

Наталія СЛОБОДЯНЮК