

RANKING THE CRYOPROTECTANTS BY THEIR EFFECTIVENESS TO PROTECT THE BIOLOGICAL STRUCTURES FROM DAMAGES UNDER LOW TEMPERATURES

G. Simakhina

National University of Food Technologies

Key words:

Plant raw materials
Freezing
Cryogenous damages
Cryoprotection
Defrosting
Biologically active substances

Article history:

Received 09.01.2024
Received in revised form
23.01.2024
Accepted 05.02.2024

Corresponding author:

G. Simakhina
E-mail:
npnuht@ukr.net

Citation: Сімахіна Г. О. (2024). Ранжування кріопротекторів за ефективністю захисту біологічних структур від ушкоджень при низьких температурах. *Наукові праці НУХТ*, 30(1), 141—152.
DOI: 10.24263/2225-2924-2024-30-1-14

ABSTRACT

The task to improve the techniques and technologies of agricultural raw freezing is of the highest importance in food and processing industries. It is the artificial cold that would oppress or inhibit the activity of microorganisms, slow down the undesired chemical and biochemical processes connected with air oxygen, light, and so on. In other words, the artificial cold minimizes the impact of the factors that accelerate the food spoilage, retains the sensory indices of foods and half products, diversifies the array of frozen plant products, expands its market, and benefits the implementation of innovations into the preservation technologies with usage of artificial cold.

Nowadays, the domestic market of frozen fruit, berry and vegetable products is intensively developing. This tendency can be explained by the growing volumes of raw production, involving the wild fruit and berries into the food technologies, and enhancement of the level of people's awareness of the healthy food specifications.

Today, the regularity between the velocity of biological object freezing and the grade of their tissue damages has become classical. The quick freezing benefits the creation of fine ice crystals, evenly distributed in the intercellular space. Conversely, during the slow freezing it is possible to observe the dramatic damages of cells by ice crystals, which would result in the loss of 80 % of valuable biologically active substances in the raw materials.

The author of the article, having based on the experimentally obtained results, scientifically proved the expedience of using various cryoprotectants, ranking them by four categories, according to their descending effect in freezing the following sorts of raw materials: cherries (pit fruit), raspberries (complex berries), black currant (simple berries). The presented results are of scientific and practical importance and therefore can be used in educational process or academic researches while individually selecting the most effective cryoprotectants, and also in extension of the range of substances with evident cryoprotecting properties.

РАНЖУВАННЯ КРІОПРОТЕКТОРІВ ЗА ЕФЕКТИВНІСТЮ ЗАХИСТУ БІОЛОГІЧНИХ СТРУКТУР ВІД УШКОДЖЕНЬ ПРИ НИЗЬКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. О. Сімахіна

Національний університет харчових технологій

Удосконалення техніки і технологій заморожування сільськогосподарської сировини — надзвичайно актуальне завдання харчової і переробної промисловостей. Саме під впливом штучного холоду пригнічується або сповільнюється життєдіяльність мікроорганізмів, знижується швидкість негативних хімічних і біохімічних процесів, кисню повітря, світла, інших чинників. Усе це запобігає псуванню продуктів, зберіганню їхніх органолептичних показників, сприяє диверсифікації рослинної замороженої продукції, розширенню її ринку, впровадженню інновацій у технології консервування з використанням штучного холоду.

Останнім часом вітчизняний ринок замороженої плодової, ягідної та овочевої продукції перебуває у стадії інтенсивного розвитку. Ця тенденція пояснюється зростанням обсягів виробництва сировини, залученням до сфери харчових технологій дикорослих плодів і ягід, підвищенням рівня обізнаності населення в особливостях здорового харчування.

На сьогодні уже класичною стала виявлена закономірність між швидкістю заморожування біооб'єктів і ступенем руйнування їх тканинних структур. Швидке заморожування сприяє утворенню дрібних, рівномірно розподілених у міжклітинному просторі кристалів льоду. І навпаки, при повільному заморожуванні спостерігається істотне руйнування клітин утвореними кристалами льоду, внаслідок чого при дефростації напівфабрикатів утрачається до 80% цінних біологічно активних речовин сировини.

У статті за результатами експериментальних досліджень науково обґрунтовано доцільність використання і ранжування різних кріопротекторів за чотирма категоріями та спадним ефектом їх кріозахисту при заморожуванні культивованих сортів плодів і ягід: вишині (кісточкові плоди), малини (ягоди складні), смородини чорної (ягоди справжні). Наведені результати мають наукове та практичне значення і можуть бути використані в навчальному процесі, наукових дослідженнях при індивідуальному підборі найбільш ефективних кріопротекторів, а також для розширення спектра сполук із вираженими кріозахисними властивостями.

Ключові слова: рослинна сировина, заморожування, кріоушкодження, кріозахист, дефростація, біологічно активні речовини.

Постановка проблеми. Попит на заморожену плодово-ягідну та овочеву продукцію в усьому світі зростає, її товарообіг щорічно збільшується майже на 4% (Frozen fruit, 2023; Світовий попит, 2023). І це цілком закономірно. Використання штучного холоду викликає мінімальні зміни харчової та біологічної цінності сировини й отриманих з неї готових продуктів, їх якості та органолептичних показ-

ників (Goyal, Verma, & Joshi, 2000). Водночас за економічністю та особливо питомими витратами енергії спосіб консервування харчових матеріалів заморожуванням має значні переваги перед методами теплового оброблення — пастеризацією, стерилізацією, сушінням тощо (Rickman, & Barrett, 2007).

Недаремно за прогнозами фахівців пріоритетним методом консервування харчової сировини визнано штучний холод у всіх його модифікаціях і варіантах використання (Frozen Foods, 2008; Silva, Gonçalves, & Brandão, 2008; Сімахіна, Кочубей-Литвиненко, Науменко, & Камінська, 2022).

Водночас у країнах Центральної та Східної Європи поки що випускається недостатньо власної замороженої рослинної продукції (DeAncos, Sanchez-Moreno, ..., & Cano, 2012), особливо плодово-ягідної, а та, що надходить у торговельну мережу, здебільшого має низьку якість у зв'язку з недосконалістю традиційних технологій заморожування і зберігання напівфабрикатів (Белоус, & Грищенко, 1994). Біооб'єкти зазнають значних кріоушкоджень під час заморожування (DeAncos, Sanchez-Moreno, Pascual-Teresa, & Cano, 2012; Белоус, & Грищенко, 1994), тому при їх дефростації втрачається клітинний сік і разом із ним — біологічно активні речовини (вітаміни, мінеральні елементи, міnorні сполуки), які, власне, і становлять основну цінність плодово-ягідної сировини (Poiana, Moigradean, Raba, Alda, & Pora, 2010).

Тому вдосконалення існуючих низькотемпературних технологій перероблення плодово-ягідної та овочевої сировини, зокрема за рахунок поєднання впливу холоду з іншими фізичними й технологічними чинниками, є актуальним для виробників заморожених напівфабрикатів (Прісс, & Жукова, 2015; Павлюк, & Погарська, 2013; Li, & Sun, 2002).

Аналіз сучасних наукових праць за темою дослідження свідчить про те, що найбільш глибоко механізми кріоушкоджень клітин біооб'єктів і способи їх кріопротекції вивчено у кріобіології (Wagner, Martowicz, Livesey, & Connor, 2002; Рамазанов, Воловельська, Коптелов, & Бондаренко, 2014) — порівняно молодій галузі загальної біології. Фундаментальні та прикладні дослідження, виконані у період 50—70-х років ХХ ст. в кріобіологічних центрах США, Англії, Франції, Японії. Загальний висновок учених такий: розвиток руйнівного поза- та внутрішньоклітинного кристалоутворення істотно гальмується при заморожуванні клітин і тканин, якщо воно відбувається під захистом різних кріопротекторів, які сприяють модифікації структури рідкої фази і характерові її кристалоутворення.

У праці А. Білоуса та В. Грищенка пропонується таке визначення: «Кріопротекторами називають сполуки, які здатні запобігати розвитку ушкоджень біологічних об'єктів при їх заморожуванні і подальшому відігріванні» (Белоус, & Грищенко, 1994). Загальними властивостями кріопротекторів дослідники вважають наявність у їхній структурі полярних молекул, здатних взаємодіяти як із молекулами води, металами, солями, так і з компонентами мембран і біополімерами; їхню здатність впливати на процеси кристалізації, сприяючи формуванню дрібнокристалічного льоду, якому не властиві сильні поля напруги.

Зміна структури льоду під дією кріопротекторів знижує ступінь механічного впливу на цитоплазматичні структури мембрани. У присутності кріопротектора

виморожування вільної фракції води з криозахисного середовища перебігає в широкій температурній зоні й завершується при концентрації невимерзлої води до 20...30% (Boutron, & Kaufmann, 1989).

За літературними даними, найбільш дослідженими є такі кріопротектори (Юрченко, Козлова, Скорняков, Строна, & Репин, 1989; Пушкарь, Шраго, & Белоус, 1999): етанол, гліцерин, сорбіт, глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза, диметилсульфоксид (ДМСО), гліцин, лимонна кислота, декстрин, гідроксиетилкрахмаль (ГЕК), желатин, хлористий магній, сульфат натрію, цитрати натрію і калію. Також ефективним є використання комбінації кріопротекторів із числа перерахованих.

Тому вивчення теоретичних і практичних аспектів використання кріопротекторів для попереднього оброблення матеріалів перед заморожуванням є досить актуальною, багатофункціональною та важливою проблемою для інноваційних харчових технологій із застосуванням штучного холоду.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Мета заморожування, як і будь-якого іншого способу консервування, полягає в тому, щоб звести до мінімуму або сповільнити реакції, які погіршують якість продуктів і, врешті, роблять їх непридатними до вживання. При температурах нижче нуля вільна вода, як показано вище, перетворюється на лід, втрачає властивість розчину, внаслідок чого життєдіяльність мікроорганізмів пригнічується і активність ферментів втрачає практичне значення. Цей етап анабіозу називають кріоанабіозом або глибоким анабіозом (Smith, 2013).

Отже, фізичною сутністю процесу заморожування будь-яких біологічних об'єктів є фазове перетворення наявної в них води із рідкого стану в кристалічний (Franks, 1974). Це супроводжується зниженням температури всієї системи і виділенням теплоти льодоутворення.

Останнім часом на світовому ринку виробляється і споживається велика кількість замороженої плодово-ягідної та овочевої сировини. Лідерами у її споживанні є Велика Британія, Німеччина, Франція — понад 100 кг за рік на душу населення (Звіт, 2019). В Україні ця частка поки що майже в 20 разів менша. Серед країн-постачальників є Франція, Німеччина, Молдова (2,5% від усього обсягу ввозу продукції), Італія (2,1%) (Кораска, 2023).

Тому важливого значення набувають інновації в технологіях заморожування, плодово-ягідної сировини, які ґрунтуються на використанні широкого спектра кріопротекторів органічної та мінеральної природи (Сімахіна, & Халапсіна, 2017), на вивченні і впровадженні способів заморожування ягід з ніжною та щільною покривною тканиною (Сімахіна, & Халапсіна, 2016), розробленні раціональних методів дефростації заморожених напівфабрикатів з мінімальними втратами клітинного соку (Сімахіна, & Камінська, 2018), створенні системи управління безпекою виробництва заморожених плодів і ягід на етапах життєвого циклу на основі принципів НАССР (Сімахіна, Камінська, & Науменко, 2019) тощо.

Особливу увагу слід приділити інтенсифікації процесів холодильного оброблення сировини, нестійкої при зберіганні, з високим вмістом вологи, можливістю розвитку мікробіологічного забруднення, що загалом призводить до зниження харчової і біологічної цінності матеріалів та отриманих з них продуктів. Сказане стосується передусім плодів і ягід (вміст вологи в яких досягає 90%), і найбільш

перспективним способом перероблення яких є швидке заморожування (Одарченко, Кудряшов, Штих, & Сюсель, 2012; Масліков, 2007; Масліков, 2003).

Водночас при швидкому або шоковому заморожуванні відбувається значне кріоушкодження клітин і тканинних структур. І лише заморожуючи біооб'єкти під захистом сполук-кріопротекторів, вітчизняні науковці Є. Гордієнко, В. Грищенко, А. Білоус, М. Пушкар змогли практично повністю запобігти руйнуванню клітин утвореними кристалами льоду. Аналогічні результати отримано при заморожуванні дріжджів (Кирилук, 2008) та еритроцитів (Hess, 2004).

Мета статті: адаптація результатів, отриманих науковцями в галузях кріобіології та кріомедицини, до процесів заморожування плодово-ягідної сировини, вивчення ефективності кріозахисної дії різних сполук і їх ранжування за ступенем збереження клітинних структур та основних біологічно активних речовин сировини при заморожуванні, зберіганні та дефростації отриманих напівфабрикатів.

Матеріали і методи. Досліджено плоди вишні (ДСТУ 8325:2015), ягоди малини (ДСТУ 7179:2010), ягоди смородини чорної (ДСТУ 4722:2007) у свіжому, замороженому та дефростованому стані. Як кріопротектори вивчено водні розчини (10- та 15-відсоткової концентрації) сахарози, фруктози, глюкози та їхніх сумішей із одновідсотковим розчином лимонної кислоти; розчин хлористого магнію, а також одновідсоткові суміші сорбінової і бензойної кислот.

Після приймання сировини, миття, очищення від сторонніх домішок плоди та ягоди обробляли розчинами кріопротекторів протягом визначеного експериментально терміну при кімнатній температурі. Потім заморожували у швидкоморозильній камері розсипом при температурі $-35...-37\text{ }^{\circ}\text{C}$, що відповідає параметрам шокового заморожування. Процес триває до досягнення в центрі ягід температури $-18\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Заморожені плоди та ягоди пакували в пакети по 500 г, дотримуючись вимог цілісності і герметичності упаковки, зберігали протягом 12 місяців (максимальний термін) при температурі $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ і відносній вологості не більше ніж 95%. При підготовці напівфабрикатів до реалізації проводили дефростацію при температурі $34...40\text{ }^{\circ}\text{C}$ на водяній бані. Контролем служили плоди та ягоди, заморожені за традиційною технологією, тобто без використання кріопротекторів.

Вміст вітаміну С як основного біокомпонента плодово-ягідної сировини, що визначає її харчову та біологічну цінність, і ступінь збереження якого в процесі перероблення сировини є ймовірним індикатором досконалості технології заморожування, визначали у свіжих плодах і ягодах, заморожених та дефростованих за традиційною технологією (контроль), і заморожених під прикриттям кріопротекторів. Методика визначення вітаміну С — загальновідома і ґрунтується на використанні 2,6-дихлорфеноліндофеноляту натрію (Helrich, 1990).

Викладення основних результатів дослідження. Обґрунтування вибору основних параметрів підготовчих операцій перед заморожуванням плодово-ягідної сировини здійснювали на основі існуючих теоретичних даних. Досі механізм захисної дії кріопротекторів вивчено недостатньо. Інформація про те, що і як має змінюватись у клітинах біооб'єктів, постійно поповнюється новими даними, в основному в галузях кріобіології та кріомедицини. Ці дослідження показали, що захисні сполуки використовують у складі кріозахисних середовищ — водних розчинів кріопротекторів, а вибір кріопротектора здійснюється індивідуально для

кожної клітинної фракції, оскільки універсальних принципів підбору або синтезу кріопротектора із заданими властивостями досі не існує.

Тому для з'ясування оптимальної концентрації водного розчину кріопротектора у захисному середовищі для попереднього оброблення плодово-ягідної сировини перед заморожуванням дослідні зразки обробляли розчинами кріопротекторів концентрацією 3%, 7%, 10%, 15%, і заморожували за наведеними вище параметрами процесу. Після дефростації ягід здійснили їх оцінку за зовнішнім виглядом як комплексним показником і величиною вологовіддачі, на основі чого встановили оптимальну концентрацію розчину кріопротектора. Результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Вибір оптимальної концентрації розчину кріопротектора за величиною вологовіддачі і виглядом дефростованих плодів та ягід

Концентрація розчину кріопротектора, %	Величина вологовіддачі, %	Зовнішній вигляд плодів та ягід
0 (контроль)	23,8	Заморожені без кріопротекторного захисту, після розморожування значно деформовані, цілісність текстури порушено, що призводить до істотних втрат соку
3,0	18,5	Дефростовані втрачають сік, а разом з ним водорозчинні БАР; структура розм'якшена, ягоди втратили свою форму, значною мірою деформовані і набули бурого кольору
7,0	10,8	Втрати соку дефростованих ягід менші; у більшості з них збережена природна форма; проте в частини ягід помітні деформації та порушення цілісності, дещо змінено колір і смак
10,0	5,2	Дефростовані зберігають свою початкову форму, колір, мають блиск, деформацій або порушення цілісності, виділення соку мінімальні. За смаком і запахом різниці між розмороженими та свіжими не встановлено
15,0	4,8	Дефростовані майже не втрачають сік; смак, колір і консистенція практично рівноцінні свіжим. Вологовіддача аналогічна величині, характерній для свіжих ягід

З отриманих даних робимо висновок, що оптимальна концентрація розчину кріопротектора, незалежно від його природи, становить 10—15%. Звичайно, слід враховувати і той факт, що ягоди у своєму складі також містять і сахарозу, і глюкозу, які посилюють ефект зовнішньої кріопротекції.

Концентрація розчину кріопротектора — це перший чинник, який впливає на ефект захисту рослинних клітин від кріоушкоджень, а інший — тривалість оброблення плодів та ягід перед заморожуванням. Дослідженими розчинами кріопротекторів 10—15% концентрації обробляли плоди та ягоди протягом різної тривалості — від 10 до 60 хв, а потім заморожували у швидкокоморозильній камері.

Дегустаційну оцінку дефростованих плодів та ягід наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Залежність дегустаційної оцінки дефростованих плодів і ягід від тривалості оброблення розчинами кріопротекторів (за п'ятибальною шкалою, бали)

Дослідні зразки	Тривалість оброблення плодів та ягід кріопротекторами, хв					
	10	20	30	40	50	60
Вишні	3,8	4,0	4,3	4,6	4,9	5,0
Чорна смородина	4,0	4,0	4,5	4,8	5,0	5,0
Малина	3,7	4,1	4,5	4,5	4,9	4,9

Згідно з табличними даними, максимальну дегустаційну оцінку отримали плоди і ягоди, тривалість оброблення яких перед заморожуванням розчинами кріопротекторів становить 50—60 хв. Таку тривалість приймаємо за оптимальну.

Уже зазначали, що ймовірним індикатором ефективності оброблення плодів і ягід перед заморожуванням розчинами кріопротекторів є ступінь збереження основних біокомпонентів у дефростованих напівфабрикатах. Таким компонентом є передусім вітамін С, найбільш термолабільний і найбільш чутливий до будь-яких технологічних процесів. Тому за ступенем його збереження можна об'єктивно оцінити ефективність застосування тих чи тих кріопротекторів для попереднього оброблення сировини.

У табл. 3 наведено результати вмісту аскорбінової кислоти у плодово-ягідній сировині залежно від виду її оброблення.

Таблиця 3. Зміни вмісту вітаміну С у плодах і ягодах, заморожених традиційним способом

Дослідні зразки	Вміст вітаміну С, мг/100 г			НІР _{0,5}
	вишня	чорна смородина	малина	
Свіжі	130,4	243,6	193,3	0,8
Заморожені (контроль)	104,9	202,0	142,5	0,7
Заморожені і дефростовані (контроль)	48,5	108,1	56,1	0,9

Аналіз даних табл. 3 показав, що щойно заморожені за традиційною технологією плоди і ягоди вже втрачають певну кількість аскорбінової кислоти. І якщо її вміст у свіжій сировині прийняти за 100%, то втрати в заморожених вишнях склали 19,6%; чорній смородині — 16,8%; малині — 26,3%. Це є результатом руйнівного впливу поза- та внутрішньоклітинних кристалів льоду, утворених при низьких температурах, на мембрани клітин ягід і субклітинні структури. Внаслідок цього частина клітин втрачають свою цілісність, цитоплазмova оболонка (каркас клітини) розривається (Білоус, & Грищенко, 1994), призводячи до безпосереднього контакту біологічно активних речовин, які містяться всередині клітини, з оксидоредуктазами. Вони прискорюють біохімічні реакції окислення, внаслідок чого вітамін С руйнується.

Її втрати істотно зростають при дефростації ягід у результаті витікання клітинного соку разом із розчиненими в ньому біокомпонентами з кріоушкоджених клітин. Так, вони підвищилися до 62,8% у вишнях, до 55,6% — у ягодах чорної

смородини та 71% — у ягодах малини. Внаслідок цього харчова та біологічна цінність напівфабрикатів різко знижується, і навіть із найбільш якісної сировини неможливо отримати ідентичні продукти.

Наступним етапом досліджень є з'ясування вмісту вітаміну С у дефростованих плодах і ягодах, попередньо оброблених розчинами різних кріопротекторів. У табл. 4 наведено результати вмісту аскорбінової кислоти (у відсотковому співвідношенні до цього показника у свіжих плодах та ягодах: вишні — 130,4 мг/100 г; ягоди чорної смородини — 243,6 мг/100 г; ягоди малини — 193,3 мг/100 г, прийнятого за 100%) у дефростованих плодах і ягодах після 12 місяців зберігання, заморожених за вдосконаленою технологією з використанням кріопротекторів.

Таблиця 4. Залежність концентрації вітаміну С у дефростованих зразках від виду кріопротектора

Використаний кріопротектор	Вміст вітаміну С, % до вмісту у свіжій сировині		
	вишні	чорна смородина	малина
MgCl ₂ (15%)	76,8	70,7	62,4
Сахароза (10%)	78,7	76,5	64,0
Фруктоза (10%)	64,9	63,8	58,8
Глюкоза (10%)	75,8	64,2	57,7
Сахароза (10%) + лим. кислота (1%)	83,5	81,8	75,5
Фруктоза (10%) + лим. кислота (1%)	74,2	70,4	64,7
Глюкоза (10%) + лим. кислота (1%)	81,6	69,8	76,5
Сорбінова кислота (1%) + бензойна кислота (1%)	62,8	60,5	58,4
Контроль (без кріопротектора)	31,0	33,6	22,4

За даними табл. 4, позитивний вплив кріопротекторів виявлено для всіх об'єктів: ступінь збереження вітаміну С у плодах і ягодах, заморожених таким способом і дефростованих після 12 місяців зберігання, перевищує у всіх без винятку дослідях аналогічний показник для сировини, замороженої без попереднього оброблення кріопротекторами. І хоча механізми дії кріопротекторів складні й досі не повністю розкриті (а в технологіях харчових продуктів їх лише почали вивчати), можна констатувати, що з їхньою допомогою реально звести до мінімуму результати ушкоджуючої дії низьких температур при заморожуванні плодів та ягід і подальшій їх дефростації, що підтверджують дані вмісту вітаміну С.

Дані різних авторів свідчать про істотні втрати вітаміну С у плодоовочевій сировині, замороженій традиційним способом — без кріопротекторів. У праці турецьких дослідників Б. Нурсал-Тосума та С. Ючеджана заморожені ягоди суниці втратили 60% аскорбінової кислоти, а овочі — до 65% (Nursal-Tosum, & Yücesan, 2000). Ці дані зіставні з результатами інших науковців та отриманими авторами пропонованої статті. І всі вони є переконливим аргументом необхідності

використання в технологіях заморожування рослинної сировини кріопротекторів різного типу.

Тому для практичного застосування отриманих результатів ми розробили рейтингову шкалу досліджених кріопротекторів і класифікували їх на категорії за ступенем збереження вітаміну С (у відсотковому співвідношенні до його вмісту у сировині) і за зовнішнім виглядом дефростованих напівфабрикатів із умовною назвою «ефект кріозахисту»:

- I категорія — ефект кріозахисту 80% і вище;
- II категорія — ефект кріозахисту 70...79%;
- III категорія — ефект кріозахисту 60...69%;
- IV категорія — ефект кріозахисту 40...59%.

Сполуки, ефект кріозахисту яких становить менше 40%, не рекомендуємо використовувати як кріопротектори.

Розподіл досліджених кріопротекторів за категоріями ефекту кріозахисту, відповідно до розробленої рейтингової шкали, має такий вигляд (табл. 5).

Таблиця 5. Ранжування досліджених кріопротекторів за ефектом кріозахисту ягід і плодів при заморожуванні

Використаний кріопротектор	Дефростовані плоди і ягоди		
	вишні	чорна смородина	малина
MgCl ₂ (15%)	70—79%	70—79%	60—69%
Сахароза (10%)	70—79%	70—79%	60—69%
Фруктоза (10%)	60—69%	60—69%	40—59%
Глюкоза (10%)	70—79%	60—69%	40—59%
Сахароза (10%) + лим. кислота (1%)	80% і вище	80% і вище	70—79%
Фруктоза (10%) + лим. кислота (1%)	70—79%	70—79%	60—69%
Глюкоза (10%) + лим. кислота (1%)	80% і вище	70—79%	70—79%
Сорбінова кислота (1%) + бензойна кислота (1%)	60—69%	60—69%	40—59%
Контроль (без кріопротектора)	—	—	—

Дані табл. 4 і 5 свідчать, що захисний ефект кріопротекторів спрацьовує не лише на етапі заморожування, а й у процесі тривалого зберігання напівфабрикатів і їх дефростації. Найбільш ефективними виявилися комбіновані кріопротектори *сахароза + лимонна кислота* та *глюкоза + лимонна кислота*, ефект кріозахисту яких переважає 80%. Наступним за ефективністю йде комбінований протектор *фруктоза + лимонна кислота* з ефектом кріозахисту 64...74%. Такий же ефект виявили монокріопротектори *сахароза* та *хлористий магній*.

Номенклатура регламентованих нормативними документами показників оцінки якості плодів, ягід, овочів включає в основному їхні органолептичні властивості. Тому для отримання ще однієї характеристики плодів і ягід, заморожених під прикриттям кріопротекторів, провели бальне оцінювання їх органолептичних показників (на прикладі ягід чорної смородини). Результати наведено в табл. 6.

Таблиця 6. Бальна оцінка органолептичних показників заморожених ягід чорної смородини з використанням кріопротекторів

Показники	Коефіцієнт вагомості	Бали	Характеристика
Зовнішній вигляд	0,35	5	Ягоди чисті, рівномірно заморожені, з сизуватим нальотом, тургор пружний, цілісність покриву не порушена, форма збережена; придатні до тривалого зберігання
Смак	0,2	5	Ідентичний натуральним свіжим ягодам, сторонній присмак відсутній
Колір	0,1	5	Інтенсивний, насичений, дещо посилений порівняно зі свіжими ягодами, очевидно, за рахунок синтезу антоціанів при холодовому стресі
Стан поверхні	0,2	5	Без пошкоджень, дефектів, тріщин, без зміни форми, без втрат клітинного соку
Аромат	0,15	5	Властивий свіжим ягодам; інтенсивніший за рахунок синтезу ароматоутворюючих сполук при холодовому стресі

Ягоди чорної смородини, заморожені з використанням кріопротекторів, за всіма показниками органолептики отримали максимальні 5 балів, підтвердили свій статус надійного джерела вітамінів і мінеральних елементів у міжсезонний період до нового врожаю.

Висновки

Отримані результати дають підстави стверджувати, що одним із інноваційних шляхів удосконалення технологій заморожування плодово-ягідної сировини є використання водних розчинів сполук-кріопротекторів, які сприяють цілісності структури заморожуваних матеріалів у процесі зберігання та дефростації, забезпечуючи високу харчову та біологічну цінність напівфабрикатів.

Критерієм ефективності кріопротекторів у пропонуваному дослідженні є залишковий вміст вітаміну С (як найбільш лабільної сполуки) у дефростованих плодах і ягодах; запропоновано показник «ефект кріозахисту» та рейтингову шкалу, за якою можна об'єктивно підібрати ефективний кріопротектор для кожного виду сировини. Кріопротектори, ефективність яких менша від 40%, не рекомендовано до застосування. Завдяки захисній дії кріопротекторів на етапі заморожування втрати вітаміну С не перевищують 16,8...26,3%, а після зберігання протягом 12 місяців та дефростації залишковий вміст вітаміну С становить від 62,8 до 83,5%, тоді як у контрольному зразку (без кріопротекторів) — лише 22,4...33,6%.

Перспективними напрямками подальших досліджень є розширення спектра ефективних природних кріопротекторів для попереднього оброблення інших видів сільськогосподарської сировини, з'ясування механізму дії кріопротекторів, що загалом збільшить виробництво заморожених напівфабрикатів підвищеної вітамінної цінності.

Література

- Белоус, А. М., & Грищенко, В. И. (1994). *Криобиология*: монографія. Київ: Наукова думка.
- Звіт (2019). Звіт «Аналіз світового ринку заморожених продуктів харчування за видом продукції та географічним розташуванням: тенденції та прогнози (2010—2018)». Взято з: <http://www.ucca.org.ua/ua/information/news/21#>.
- Кирилюк, Г. Л. (2008). *Вплив кріопротекторів і режимів заморожування на механічне пошкодження клітин в області субекстремальних температур*: автореф. дис. канд. біол. наук. Харків: 2008.
- Масліков, М. М. (2003). Швидке заморожування харчових продуктів. *Холод*, 3, 32—35.
- Масліков, М. М. (2007). *Холодильна технологія харчових продуктів*: навч. посібник. Київ: НУХТ.
- Одарченко, Д. М., Кудряшов, А. І., Штих, С. В., Сюсель, О. О. (2012). Дослідження функціонально-технологічних властивостей заморожених напівфабрикатів на основі дикорослих ягід. *Наукові праці Одеської національної академії харчових технологій*, 42(2), 17—20.
- Павлюк, Р. Ю., Погарська, В. В. (2013). Нове в технології отримання заморожених ягід та пюре з рекордними характеристиками. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства*, 1(1), 3—9.
- Прісс, О. П., Жукова, В. Ф. (2015). Збереження плодів томатів і перцю за обробки екстрактами кореня хрену. *Харчова наука і технологія*, 5, 68—74.
- Пушкар, Н. С., Шраго, М. И., & Белоус, А. М. (1999). *Криопротекторы*. Київ: Наукова думка.
- Рамазанов, В. В., Воловельська, Е. Л., Коптелов, В. О., Бондаренко, В. А. (2014). Властивості еритроцитів з невисоким ступенем збереження після заморожування в середовищі з непроникними та проникними кріопротекторами. *Фізіологічний журнал*, 60(6), 46—53.
- Світовий попит (2023). Світовий попит на заморожену продукцію продовжує зростати. Взято з: <http://www.lol.org.ua/rus/showart.php?id=114914>. (дата звернення 12.12.2023).
- Сімахіна, Г. О., Камінська, С. В., Науменко, Р. Ю. (2019). Управління безпекою швидкозамороженої плодово-ягідної продукції на етапах її життєвого циклу. *Харчова промисловість*, 25, 60—69.
- Сімахіна, Г. О., Камінська, С. В. (2018). Оцінка втрат клітинного соку та зміни органолептичних показників заморожених плодів при тривалому зберіганні і дефростації. *Харчова промисловість*, 23, 13—21. DOI: 10.24263/2225-2916-2018-23-4.
- Сімахіна, Г. О., Халапсіна, С. В. (2016). Отримання заморожених напівфабрикатів дикорослих ягід зі щільною покривною тканиною. *Наукові праці НУХТ*, 22(3), 198—205.
- Сімахіна, Г. О., Халапсіна, С. В. (2017). Ефективність використання кріопротекторів при заморожуванні дикорослих і культивованих ягід. *Наукові праці НУХТ*, 23(3), 179—185.
- Сімахіна, Г. О., Кочубей-Литвиненко, О. В., Науменко, Н. В. & Камінська, С. В. (2022). *Кріоушкодження та кріозахист у холодових технологіях*: монографія. Київ: Видавництво «Сталь».
- Юрченко, Т. Н., Козлова, В. Ф., Скорняков, Б. А., Строна, В. И., & Репин, Н. В. (1989). Влияние криопротекторов на биологические системы. Київ: Наукова думка.
- Boutron, P., Kaufmann, A. (1989). Stability of the amorphous state in the system water-glycerol ethylene glycol. *Cryobiology*, 1, 83—89.
- DeAncos, B., Sanchez-Moreno, C., Pascual-Teresa, D., & Cano, M. P. (2012). Freezing preservation of fruits. *Handbook of Fruits and Fruit Processing*. Oxford, UK: Wiley-Blackwell, 103—119.
- Franks, F. (1974). The Solvent Properties of Water. In: *Water in Crystalline Hydrates Aqueous Solutions of Simple Nonelectrolytes*. Springer Books, 1—54. Взято з: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4757-6958-6_1 (access date 05.01.2024).
- Frozen Foods (2008). Frozen Foods Handling. Взято з: <http://www.cold.org.gr/library/downloads/Docs/FrozenFoodsHandling.pdf>. (access date 06.01.2024).

- Frozen fruit (2023). Frozen fruit market in the EU: Germany remains the largest importer. Взято з: <https://www.freshplaza.com/article/9020192/frozen-fruit-market-in-the-eu-germany-remains-the-largest-importer> (дата звернення 5.02.2023).
- Goyal, R. K., Verma, L. R. & Joshi, V. K. (2000). Nutritive value of fruits, vegetables, and their products in postharvest technology of fruits and vegetables. Indus Publishing, New Delhi, 337—389.
- Helrich, K. (1990). Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists. 15th, Arlington, Virginia, 1058—1059.
- Hess, J. R. (2004). Red cell freezing and its impact on the supply chain. *Transfus. Med.*, 14(1), 1—8. DOI: 10.1111/j.0958-7578.2004.00472.x.
- Копачка, К. (2023). Food trends 2024: To know today what we will eat tomorrow. Взято з: <https://www.ktchnrebel.com/food-trends-2024-gastronomy/> (access date 06.01.2024).
- Li, B., Sun, D. W. (2002). Novel methods for rapid freezing and thawing of foods: A Review. *Journal of Food Engineering*, 54(3), 175—182.
- Nursal-Tosun, B., Yuçecan, S. (2000). Vitamin C losses in some frozen vegetables due to various cooking methods. *Food / Nahrung*, 44(6), 451—453.
- Poiana, M., Moigradean, D., Raba, D., Alda, L.-M., Popa, M. (2010). The effect of long-term frozen storage on the nutraceutical compounds, antioxidant properties and color indices of different kinds of berries. *Journal of Food, Agriculture & Environment*, 8(1), 54—58.
- Rickman, J. C., Barrett, D. M., Bruhn, C. M. (2007). Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. *Journal of Sci Food Agric.*, 87, 930—944.
- Silva, C. L. M., Gonçalves, E. M., & Brandão, T. R. S. (2008). Freezing of Fruits and Vegetables. In: J. A. Evans (eds). *Frozen Food Science and Technology*. Oxford, UK: Blackwell Publishing Ltd., 165—183.
- Smith, A. (2013). Biological Effect of Freezing and Supercooling: Monographs of the Physiological Society. No 9.
- Wagner, C. T., Martowicz, M. L., Livesey, S. A., Connor, J. (2002). Biochemical stabilization enhances red blood cell recovery and stability following cryopreservation. *Cryobiology*, 45(2), 153—166.