

**Сімахіна Г.О.**

Національний університет харчових технологій

## УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ЗАМОРОЖУВАННЯ ЯГІД ПОЄДНАННЯМ ШТУЧНОГО ХОЛОДУ І КРІОПРОТЕКЦІЇ

Заморожування ягід традиційним способом, який використовується у харчовій промисловості, призводить до істотних втрат більшості біологічно активних речовин, особливо за умови дефростації ягід. За результатами виконаних нами досліджень, втрати аскорбінової кислоти становили у всіх видах замороженої плодово-ягідної продукції від 16,8 до 26,3%, а дефростованої – від 55,6 до 71%. Це є наслідком кріоушкодження клітин матеріалів утвореними кристалами льоду, що призводить до окислення аскорбінової кислоти оксидоредуктазами та її втратами із клітинним соком при дефростації напівфабрикатів. Тому вдосконалення наявних низькотемпературних технологій перероблення плодово-ягідної та овочевої сировини, зокрема шляхом поєднання впливу холоду з іншими фізичними і технологічними чинниками, є актуальним для виробників заморожених напівфабрикатів. Це й стало метою цієї роботи на прикладі заморожування дикорослих ягід – чорниці, ожини та чорноплідної горобини.

Установлено, що ягоди, оброблені перед заморожуванням розчинами кріопротекторів, зберігають цілісність своєї структури у процесі заморожування, тривалому (протягом 12 місяців) зберіганні та дефростації. Тому здебільшого ефект збереження аскорбінової кислоти переважає 80% (щодо її вмісту у свіжій сировині). Завдяки захисній дії кріопротекторів на етапі заморожування ягід втрати аскорбінової кислоти не перевищують 16,8–26,3%, а після зберігання протягом 12 місяців та дефростації залишковий вміст аскорбінової кислоти становить від 62,8 до 83,5%, тоді як у контрольному зразку (без кріопротекторів) – лише 22,4–33,6%. За 5-бальною шкалою оцінки органолептичних властивостей лише ягоди, заморожені вдосконалим способом із використанням кріопротекторів, за всіма показниками отримали максимальні 5 балів.

Реалізація теоретичних знань із вивчення кріопротекторів у кріобіології показала позитивний ефект кріопротекції у процесі заморожування ягід.

**Ключові слова:** ягоди, заморожування, кріопротектори, зберігання, дефростація, вітаміни, органолептичні показники.

**Постановка проблеми.** За прогнозами аналітиків, попит на заморожену плодово-ягідну та овочеvu продукцію в усьому світі зростає, її товарообіг щорічно збільшується майже на 4% [1; 2]. І це цілком закономірно. Використання штучного холоду викликає мінімальні зміни харчової та біологічної цінності сировини і отриманих із неї готових продуктів, їх якості та органолептичних показників [3]. Разом із тим за економічністю та особливо питомими витратами енергії спосіб консервування харчових матеріалів заморожуванням має значні переваги перед методами теплового оброблення – пастеризацією, стерилізацією, сушінням тощо [4].

Недаремно, за прогнозами фахівців, пріоритетним методом консервування харчової сировини визнано штучний холод у всіх його модифікаціях і варіантах використання [5–7].

Разом із тим в Україні поки що випускається недостатньо власної замороженої рослинної продукції [8], особливо плодово-ягідної, а та, що надходить у торгівельну мережу, здебільшого має

низьку якість у зв'язку з недосконалістю традиційних технологій заморожування і зберігання напівфабрикатів [9]. Біооб'єкти зазнають значних кріоушкоджень під час заморожування [8; 9], тому у процесі їх дефростації втрачається клітинний сік і разом із ним – біологічно активні речовини (вітаміни, мінеральні елементи, мінерні сполуки), які, власне, і становлять основну цінність плодово-ягідної сировини [10].

Тому вдосконалення наявних низькотемпературних технологій перероблення плодово-ягідної та овочевої сировини є актуальною проблемою, вирішити яку реально шляхом поєднання впливу холоду з використанням сполук-кріопротекторів [11–13].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Найбільш глибоко механізми кріоушкоджень клітин біооб'єктів та способи їх кріопротекції вивчено у кріобіології [14, 15] – порівняно молодій галузі загальної біології. Фундаментальні та прикладні дослідження, виконані у період 50–70-х рр. ХХ ст. у кріобіологічних центрах США, Англії,

Франції, Японії вченими J. Lovelock, E.M. Robson, M. Takano et al., H.T. Meryman, дали змогу узагальнити результати перших робіт із кріобіології. Вони розвинуті в сучасних працях R.A. Carrow [16] та провідних українських учених А. Білоуса, В. Грищенко, М. Пушкаря та Є. Гордієнка [9; 17]. Загальний висновок учених такий: розвиток руйнівного поза- та внутрішньоклітинного кристалотворення істотно гальмується у процесі заморожування клітин і тканин, якщо воно відбувається під захистом різних кріопротекторів, що сприяють модифікації структури рідкої фази і характеру її кристалотворення.

Оскільки природні біологічні об'єкти в медицині та сільськогосподарській сировині мають подібний хімічний склад і будову клітин, зрозумілою є доцільність використання набутого згаданими вченими досвіду в харчових технологіях. Поки що таких спроб дуже мало [11; 18], тому кожна робота в цьому напрямі сприятиме розвитку та застосуванню нових ефективних методів заморожування, основним призначенням яких є збереження в цільовому продукті максимальної кількості біокомпонентів сировини, передусім аскорбінової кислоти як найбільш лабільного складника.

**Постановка завдання.** Мета цієї роботи полягає у вдосконаленні технології заморожування дикорослих ягід шляхом їх попереднього оброблення розчинами кріопротекторів, що дає змогу мінімізувати втрати найбільш лабільного компонента – аскорбінової кислоти.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Дослідження проводили з ягодами чорниці, ожини, горобини чорноплідної. Після етапів відбору сировини, миття, звільнення від домішок усі досліджувані зразки обробляли розчинами кріопротекторів органічної та мінеральної природи, ефективність яких описано в роботах із кріобіології [9; 14; 17] і перевірено в наших дослідженнях. Для цієї роботи використано кріопротектори: 10%-ні розчини глюкози, фруктози, сахарози; 1%-ний розчин лимонної кислоти та 15%-ний

розчин хлористого магнію. Критерієм ефективності кріопротекторів обрано залишковий вміст аскорбінової кислоти в ягодах, дефростованих після 12 місяців зберігання, який визначали відомим методом – із 2,6-дихлорфеноліндофенолятом натрію.

Попередні дослідження показали вищу ефективність комбінованих кріопротекторів [19]. Тому з цих кріопротекторів було створено певні композиції.

Після приймання сировини, миття, очищення від сторонніх домішок ягоди обробляли розчинами кріопротекторів протягом 40–60 хв. при кімнатній температурі. Потім заморожували у швидкокоморозильній камері розсипом при температурі  $-35...-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що відповідає параметрам шокового заморожування [20]. Процес триває до досягнення в центрі ягід температури  $-18 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Заморожені 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 порівняній вологості не більше ніж 95 %. У процесі підготовки ягід до реалізації проводили дефростацію за температури  $34-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  на водяній бані. Контролем служили ягоди, заморожені за традиційною технологією, тобто без використання кріопротекторів.

Дослідження розпочали з оцінки зміни вмісту аскорбінової кислоти (АК) під час заморожування ягід традиційним способом, їх зберігання та дефростації. Отримані результати наведено в таблиці 1.

Аналіз даних таблиці показав, що щойно заморожені за традиційною технологією ягоди уже втрачають певну кількість аскорбінової кислоти. І якщо її вміст у свіжих ягодах прийняти за 100%, то втрати в заморожених ягодах ожини становили 19,6%, чорноплідної горобини – 16,8%, чорниці – 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, цитоплазматична оболонка (каркас клітини) роз-

Таблиця 1

Динаміка зміни вмісту аскорбінової кислоти в ягодах, заморожених традиційним способом

Дослідні зразки	Вміст аскорбінової кислоти в ягодах, мг / 100 г			НІР <sub>0,5</sub>
	ожина	чорноплідна горобина	чорниця	
Свіжі ягоди	130,4	243,6	193,3	0,8
Заморожені ягоди (контроль)	104,9	202,0	142,5	0,7
Заморожені і дефростовані ягоди (контроль)	48,5	108,1	56,1	0,9

ривається [21], призводячи до безпосереднього контакту біологічно активних речовин, які знаходяться всередині клітини, з оксидоредуктазами. Вони прискорюють біохімічні реакції окислення, внаслідок чого АК руйнується.

Її втрати істотно зростають під час дефростації ягід у результаті витікання клітинного соку разом із розчиненими в ньому біокомпонентами з криоушкоджених клітин. Так, вони зросли до 62,8% в ягодах ожини, 55,6% – в ягодах чорноплідної горобини та 71% – в ягодах чорниці. Внаслідок цього харчова та біологічна цінність напівфабрикатів різко знижується, і навіть із найбільш якісної сировини неможливо отримати ідентичні продукти.

У подальших дослідженнях здійснили порівняння залишкового вмісту АК у дефростованих після 12 місяців зберігання ягодах, заморожених під прикриттям кріопротекторів. Це дало змогу одночасно відповісти на кілька запитань: по-перше, оцінити позитивний вплив кріопротекції на збереження в дефростованих напівфабрикатах найбільш цінного і найбільш нестійкого вітаміну – аскорбінової кислоти; по-друге, з'ясувати ефективність використання того чи іншого моно- або комбінованого кріопротектора для різних біологічних об'єктів. По-третє, довести реальну змогу обрати для кожного виду плодово-ягідної сировини кріопротектор, який забезпечує її максимальний кріозахист і, відповідно, мінімальні втрати аскорбінової кислоти.

У таблиці 2 наведено результати вмісту аскорбінової кислоти (у процентному співвідношенні до цього показника у свіжих ягодах: ягоди ожини – 130,4 мг / 100 г; ягоди горобини – 243,6 мг / 100 г; ягоди чорниці – 193,3 мг / 100 г, прийнятого за 100%) у дефростованих ягодах після 12 місяців зберігання, заморожених за вдосконаленою технологією з використанням кріопротекторів.

За даними таблиці 2, позитивний вплив кріопротекторів виявлено для всіх об'єктів: ступінь збереження аскорбінової кислоти в ягодах, заморожених цим способом і дефростованих після 12 місяців зберігання, перевищує у всіх без винятку дослідах аналогічний показник для ягід, заморожених 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 від'ємних температур у процесі заморожування ягід та подальшої їх дефростації, про що свідчать дані залишкового вмісту АК.

Незважаючи на різноманітність обраних для дослідження кріопротекторів та їх комбінацій, їх вплив на досліджувані нами об'єкти має свої закономірності. І на основі наявних теоретичних відомостей можна сказати, що головним у механізмі захисної дії кріопротекторів є їхня властивість зменшувати кількість води, котра може кристалізуватись під час заморожування (а отже, кількість утворених кристалів), сприяти утворенню дрібнокристалічного льоду і тим самим захистити клітину від згубної дії від'ємних температур.

Автори [7] доповнюють цю теорію умовиводами щодо здатності кріопротекторів знижувати точку замерзання води (кріоскопічну температуру), підвищувати в'язкість розчинів, сповільнюючи цим ріст кристалів льоду, позитивно впливати на процес оводнення рослинної клітини під час розморожування.

Таким чином, виявлений нами позитивний вплив використання кріопротекторів у технологіях заморожування ягідної сировини, зокрема з точки зору максимального збереження вмісту АК, є результатом поєднання кількох зазначених вище ефектів, які виявили досліджені кріопротектори.

Таблиця 2

## Залишковий вміст АК у дефростованих ягодах

Використаний кріопротектор	Залишковий вміст АК, % до вмісту у свіжих ягодах		
	ожина	чорноплідна горобина	чорниця
MgCl <sub>2</sub> (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. к-та (1%)	83,5	81,8	75,5
Фруктоза (10%) + лим. к-та (1%)	74,2	70,4	64,7
Глюкоза (10%) + лим. к-та (1%)	81,6	69,8	76,5
Контроль (без кріопротектора)	31,0	33,6	22,4

З точки зору провідних фахівців у галузі кріобіології та кріомедицини А.М. Білоуса та В.І. Грищенко [6], вибір кріопротекторів здійснюється емпірично, індивідуально для кожного біологічного об'єкта, оскільки досі універсальних принципів підбору кріопротектора із заданими (стосовно цього об'єкта) властивостями не розроблено. Відповідно до даних таблиці 2, комбіновані кріопротектори відзначаються більшою ефективністю, ніж моносполуки. Найбільший кріопротекторний ефект досягається в разі комбінованої дії двох сполук – сахарози (10%-ний розчин) та лимонної кислоти (1%-ний розчин): після 12 місяців зберігання та дефростації в ягодах ожини та чорноплідної горобини зберігається понад 80% АК, а чорниці – 75,5%. Лимонна кислота у складі кріопротекторів виступає як поліфункціональна речовина, дія якої, за даними [6], спрямована на зміну характеру кристалізації води в клітинах і підтримання стабільності структурно-функціональних параметрів біооб'єктів.

Загалом вітамінна цінність ягід, заморожених під прикриттям кріопротекторів, досить висока, чого не вдалося досягти традиційною технологією заморожування, – з табличних даних видно, що залишковий вміст аскорбінової кислоти в ягодах, заморожених без кріопротекторів, становить від 22,4 до 33,6% до її вмісту у свіжій сировині.

Номенклатура регламентованих нормативними документами показників оцінки якості плодів, ягід, овочів включає в основному їхні органолептичні властивості. Тому з метою отримання ще однієї порівняльної характеристики ягід, заморожених за традиційною технологією, і ягід, заморожених під прикриттям кріопротекторів, провели бальне оцінювання їх органолептичних показників (на прикладі ягід чорниці). За результатами досліджень виявлено, що ягоди, заморожені за традиційною

технологією, за жодним органолептичним показником не отримали максимальної кількості балів, вони придатні, за розробленими нами рекомендаціями, лише до нетривалого (протягом місяця) зберігання, тому не варто розраховувати на них як на джерело вітамінів та інших цінних нутрієнтів у зимово-весняний період за відсутності свіжої плодово-ягідної сировини. На противагу цьому фактові ягоди чорниці, заморожені з використанням кріопротекторів, за всіма показниками органолептики отримали максимальні 5 балів, підтвердили свій статус надійного джерела вітамінів та мінеральних елементів у міжсезонний період до нового врожаю. Підвищення якості отриманих заморожених ягідних напівфабрикатів та досягнуті їхні високі органолептичні показники є результатом здатності досліджених кріопротекторів зменшувати кількість замороженої води і, відповідно, утворених кристалів льоду (як основного чинника кріоушкоджень рослинних клітин) та сприяти формуванню його *дрібнокристалічної структури*.

**Висновки.** Кріозахист, здійснений дослідженими протекторами, виконав одне із найважливіших завдань – звів до мінімуму ушкоджуючу дію низьких температур і їхніх наслідків, внаслідок чого в заморожених ягодах після 12 місяців зберігання і дефростації вдалося зберегти понад 70% аскорбінової кислоти, тоді як традиційні технології заморожування (без застосування кріопротекторів) дають змогу отримати в заморожених і дефростованих ягодах близько 30% аскорбінової кислоти від її вмісту в сировині. Застосування методів кріопротекції, проведення інноваційних досліджень, спрямованих на подолання недоліків традиційних технологій заморожування, є перспективним напрямом удосконалення технологій консервування рослинної сировини з використанням штучного холоду.

#### Список літератури:

1. Frozen fruit market in the EU: Germany remains the largest importer. URL: <https://www.freshplaza.com/article/9020192/frozen-fruit-market-in-the-eu-germany-remains-the-largest-importer> (Дата звернення: 05.02.2019).
2. Світовий попит на заморожені продукти продовжує зростати. URL: <http://www.lol.org.ua/rus/showart.php?id=114914> (Дата звернення: 12.12.2018).
3. Goyal R.K., Verma L.R. and Joshi V.K. Nutritive value of fruits, vegetables, and their products in postharvest technology of fruits and vegetables. Indus Publishing, New Delhi, 2000. Pp. 337–389.
4. Rickman J.C., Barrett D.M., and Bruhn C.M. Nutritional comparison of fresh, frozen and canned fruits and vegetables. Part 1. Vitamins C and B and phenolic compounds. *Journal of Sci Food Agric*. 2007. № 87. Pp. 930–944.
5. Frozen Foods Handling. URL: <http://www.cold.org.gr/library/downloads/Docs/FrozenFoodsHandling.pdf> (Дата звернення: 18.05.2019).
6. Silva C.L.M., Gonçalves E.M. and Brandão T.R.S. Freezing of Fruits and Vegetables. *J.A. Evans (eds) Frozen Food Science and Technology*. Oxford, UK : Blackwell Publishing Ltd. 2008. Pp. 165–183.

7. Сімахіна Г.О., Науменко Н.В. Низькі температури в технологіях оздоровчих продуктів : монографія. Київ : Сталь, 2011. 363 с.
8. DeAncos B., Sanchez-Moreno C., Pascual-Teresa D., Cano M.P. Freezing preservation of fruits. Handbook of Fruits and Fruit Processing. Oxford, UK : Wiley-Blackwell, 2012. Pp. 103–119.
9. Белоус А.М., Грищенко В.И. Кробиология : монографія. Киев : Наукова думка, 1994. 431 с.
10. Poiana M., Moigradean D., Raba D., Alda L.-M. and Popa M. 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*. Vol. 8 (1). 2010. Pp. 54–58.
11. Прісс О.П., Жукова В.Ф. Збереження плодів томатів і перцю за обробки екстрактами кореня хрону. *Харчова наука і технологія*. 2015. Вип. 5. С. 68–74.
12. Павлюк Р.Ю., Погарська В.В. Нове в технології отримання заморожених ягід та пюре з рекордними характеристиками. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства*. 2013. Вип. 1 (1). С. 3–9.
13. Li B., Sun D.W. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods: A Review. *Journal of Food Engineering*. Vol. 54 (3). 2002. Pp. 175–182.
14. Wagner C.T., Martowicz M.L., Livesey S.A., Connor J. Biochemical stabilization enhances red blood cell recovery and stability following cryopreservation. *Cryobiology*. Vol. 45, № 2. Pp. 153–166.
15. Кадникова Н.Г. Зависимость криоустойчивости *Bifidobacterium bifidum* 1 от фазы роста и свойств криоконсерванта. *Действие холода на биологические объекты. Сборник научных трудов*. Киев : «Наукова думка», 1992. С. 26–29.
16. Carrow R.A., MacGrath J.J. Thermodynamic modeling and cryomicroscopy of cell-size unilamellar and paucilamellar liposomes. *Cryobiology*. Vol. 22. 1985. P. 251–267.
17. Гордиенко Е.А., Осецкий А.И., Розанов Л.Ф. Научное обоснование способов низкотемпературного консервирования клеточных суспензий. *Проблемы кробиологии*. 1997. № 1. С. 67–71.
18. Доценко Н.В. Комплекс криозащиты растительного сырья при холодильном консервировании: дис. ... канд. техн. Наук : 05.18.13. Одесса, 1998. 186 с.
19. Сімахіна Г.О., Халапсіна С.В. Ефективність використання кріопротекторів при заморожуванні дикорослих і культивованих ягід. *Наукові праці НУХТ*. 2017. Т. 23, № 3. С. 179–185.
20. Singh R.P., Mannapperuma J.D. Development in Food Freezing. In: *Biotechnology and Food Process Engineering*. H.G. Schwartzberg, M.A. Rao (eds). New York : Marcel Dekker, 1990. 540 p.
21. Белоус А.М., Бондаренко В.А. Структурные изменения биологических мембран при охлаждении : монографія. Киев : «Наукова думка», 1982. 257 с.

### **Simakhina G.O. IMPROVEMENT OF BERRY FREEZING TECHNOLOGY BY COMBINATION OF ARTIFICIAL COLD AND CRYOPROTECTION**

*Freezing berries with traditional methods used in food industry can lead to significant losses of the majority of biologically active substances, especially during berries' defrosting. According to the results of our own researches, the losses of ascorbic acid made up from 16.8 to 26.3 percents in frozen fruit and berry products, and from 55.6 to 71.0 percents in those defrosted. This is the consequence of cryogenous damages of plant cells by the ice crystals formed in freezing, which would cause the oxidation of ascorbic acid by oxide reductases and the loss of the latter because of cellular juice leakage during defrosting. Therefore, improvement of the existing low-temperature technologies of fruit, berry and vegetable procession, particularly with combination of cold and other physical and technological factors, is relevant for producers of frozen half products. This was the purpose of this article, based on the research of freezing three sorts of berries – bilberries, blackberries, and chokeberries.*

*We confirmed that the berries processed by cryoprotective solutions before freezing remain undamaged in freezing, long-term shelflife (during 12 months) and defrosting. Hence, in the majority of cases, the effect of ascorbic acid retention exceeded 80 percents (relatively to its content in the raw material). Thanks to the impact of cryoprotectors at the freezing stage, the losses of ascorbic acid did not overcome 16.8...26.3 percents; after 12-month storage and subsequent defrosting the residual amount of ascorbic acid was 62.8...83.5 percents, while in the control specimen (frozen without cryoprotectors) it was only 22.4...33.6 percents. Having been estimated with the 5-point scale, only the berries frozen by the improved method (with cryoprotectors) received the highest grade of 5 according to all the indices.*

*Practical realization of theoretical knowledge in the field of cryobiology has shown the positive effect of cryoprotection in berry freezing.*

**Key words:** berries, freezing, cryoprotectors, storage, defrosting, vitamins, organoleptic indices.