

## EFFICIENCY OF USING CRYOPROTECTORS WHEN FREEZING WILD AND CULTIVATED BERRIES

G. Simakhina, S. Khalapsina

National University of Food Technologies

---

**Key words:**

*Cryoprotectors*  
*Freezing*  
*Biological damages*  
*Ascorbic acid*  
*Storage*

---

**ABSTRACT**

The authors of the article proved the expedience of using the cryoprotectors (i.e., substances protecting the development of damages in biological objects during their freezing and defrostation) in the technologies of plant raw freezing. They also conducted some comparative researches of the influence of preliminary processing of berries with various groups of organic and mineral cryoprotectors. These researches showed the ability of plant raw materials to undergo the cold adaptations and, as a consequence, to keep the structure of berries' membranes and cells and to decrease the losses of biologically active substances during long-term storage and defrostation.

---

**Article history:**

Received 13.03.2017  
Received in revised form  
07.04.2017  
Accepted 23.04.2017

---

**Corresponding author:**

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

---

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ КРІОПРОТЕКТОРІВ ПРИ ЗАМОРОЖУВАННІ ДИКОРΟΣЛИХ І КУЛЬТИВОВАНИХ ЯГІД

Г.О. Сімахіна, С.В. Халапсіна

Національний університет харчових технологій

У статті обґрунтовано доцільність використання в технологіях заморожування рослинної сировини кріопротекторів — сполук, здатних запобігати розвитку ушкоджень біологічних об'єктів при їх заморожуванні і подальшій дефростації. Проведено порівняльні дослідження впливу попереднього оброблення ягід різними групами органічних та мінеральних кріопротекторів на здатність рослинних матеріалів до холододових адаптацій і, як наслідок, до збереження цілісності структури мембран та клітин ягід і зменшення втрат цінних біологічно активних речовин при тривалому зберіганні та дефростації.

**Ключові слова:** кріопротектори, заморожування, біологічні ушкодження, аскорбінова кислота, зберігання.

**Постановка проблеми.** Ключовим питанням у підтриманні продовольчої безпеки України, досягнутої в останні роки, є стійке забезпечення населення

харчовими продуктами, в тому числі й оздоровчого призначення, на основі раціонального використання сільськогосподарської сировини, скорочення її втрат, підвищення ефективності виробництва у всьому агропромисловому комплексі. Ці плани реально здійснити шляхом широкого використання інноваційних технологій у переробній і харчовій промисловості.

Особливо важливим є впровадження інновацій у виробництво нових видів продукції на основі плодово-ягідної сировини. За останніми даними ВООЗ, для надійного захисту організму людини від розвитку хвороб, запобігання передчасному старінню та підвищення якості життя рекомендовано включати до щоденного раціону близько 800 г фруктів та овочів. Саме вони містять природний комплекс необхідних людині біологічно активних речовин (БАР). Причому кожний рослинний об'єкт синтезує новий спектр таких сполук залежно від багатьох чинників: температури довкілля, світлового потоку, складу ґрунтів, відносної вологості повітря, географічного місця вирощування (В.П. Петрова, 1986). Тому різноманітність харчового раціону при достатній кількості плодово-овочевої продукції дає можливість досягти майже ідеальної збалансованості БАР за якісними та кількісними показниками.

Ця продукція має сезонний характер, досить швидко псується, тому для забезпечення нею населення України впродовж року необхідно розробляти та вдосконалювати високоефективні технології консервування, передусім з використанням штучного холоду в усіх його модифікаціях і варіантах застосування.

Накопичений світовий досвід показує, що саме такий спосіб консервування викликає мінімальні зміни харчової та біологічної цінності сировини й отриманих з нею продуктів, забезпечує їх високу якість, органолептичні показники. За економічністю та питомими витратами енергії спосіб заморожування має значні переваги перед методами теплового оброблення. За прогнозами аналітиків, попит на заморожену плодово-овочеву продукцію в усьому світі зростає, її товарообіг щорічно збільшується майже на 4% [1]. Разом з тим в Україні поки що випускається недостатньо власної замороженої рослинної продукції, особливо плодово-ягідної, а та, що надходить у торговельну мережу, здебільшого має низьку якість у зв'язку з відсутністю сучасних ефективних способів замороження.

Удосконалення існуючих низькотемпературних технологій перероблення плодово-ягідної сировини, зокрема за рахунок поєднання впливу холоду з іншими фізичними й технологічними чинниками, є актуальною проблемою, вирішенню якої присвячено дану статтю. Особливо складним об'єктом з точки зору здійснення процесу заморожування є ягідні культури. Саме для цієї групи плодово-ягідної сировини характерні найбільші втрати соку після дефростації і, як наслідок, зниження біологічної цінності продукції та її органолептичних показників. Це пояснюється структурою захисних тканин ягід — покривних і механічних [2], склад яких залежить від тих компонентів, які їх формують (протопектини, целюлоза тощо). І значна частина ягід відзначається ніжною покривною тканиною з численними міжклітинниками, наприклад малина, для збереження якої при заморожуванні та дефростації необхідні спеціальні підходи.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Технології низькотемпературного перероблення сільськогосподарської сировини, зважаючи на їхнє пріоритетне становище у сучасному світі, постійно вдосконалюються як за рахунок розвитку передових способів заморожування, так і впровадження нових видів обладнання.

Дедалі більше з'являється публікацій, у яких основною вимогою до ефективності тих чи інших технологічних процесів є якість отриманої продукції, передусім з точки зору максимального збереження в ній усього комплексу цінних біологічно активних речовин, синтезованих у сировині природою, а також досягнення мікробіологічної чистоти.

Оптимальним способом, який дає змогу бездоганно вирішити цю проблему, є швидке заморожування біологічних об'єктів, при якому різко сповільнюються біохімічні процеси, блокується участь у них окислювальних ферментів, практично нівелюється руйнівна дія мікроорганізмів [3—5].

Відомо, що підвищеною холодостійкістю відзначаються плісняві гриби та дріжджі, які можуть утворювати захисні спори, дуже стійкі до зовнішніх впливів. У [6] зазначається, що навіть у разі наявності пліснявих грибів у свіжовиготовлених зразках, після заморожування й тривалого зберігання цих організмів у дослідних зразках не було виявлено, і це є позитивним ефектом дії штучного холоду.

Оригінальним є спосіб перероблення ягід журавлини та калини з отриманням двох напівфабрикатів — жмиху та ягідної плазми — за рахунок чотириразового циклу заморожування/центрифугування. Вони відзначаються високим вмістом біологічно активних речовин [7].

Розширюється виробництво гомогенізованих швидкозаморожених сумішей з науково обґрунтованим формуванням плодово-ягідних композицій [8], у яких при тривалому зберіганні втрати вітаміну С, мінеральних елементів, поліфенольних сполук не перевищують 10...30%. Отримані продукти відзначаються достатньою мікробіологічною чистотою, високими органолептичними показниками.

Найбільш вагомим, глибоким і ефективним підходом до вдосконалення технологій заморожування рослинної сировини є попереднє її оброблення розчинами сполук органічної та мінеральної природи — кріопротекторами, які запобігають розвитку ушкоджень клітин і структур біологічних об'єктів при дії низьких температур, зберіганні, дефростації, забезпечуючи таким чином мінімальні втрати клітинного соку при дефростації, а значить, і високу біологічну цінність готової продукції, її смак, запах, консистенцію, колір.

Ефективність використання кріопротекторів було вперше доведено при заморожуванні клітин і тканин у кріомедицині та кріобіології; їх вивчення розпочалося з 50-х років минулого століття (А. Carrow, J. Lovelock, J. Rostan, D. Robson). До цього почесного переліку входять і наші вітчизняні учені О. Білоус, В. Грищенко, М. Пушкар, Є. Гордієнко.

Оскільки біологічні об'єкти у медицині та сільськогосподарській сировині мають подібний хімічний склад і будову клітин, зрозумілою є доцільність використання набутого згаданими вченими досвіду у харчових технологіях. Поки що таких спроб дуже мало [9; 10], тому кожне дослідження в даному

напрямі сприятиме розвитку та застосуванню нових ефективних методів у низькотемпературних технологіях.

**Метою статті** є дослідження ефективності застосування різних кріопротекторів, їхніх комбінацій при заморожуванні дикорослих і культивованих ягід та можливості адаптувати певні закономірності кріобіології до умов харчових середовищ.

**Виклад основних результатів дослідження.** Для досліджень обрано дикорослі ягоди ожини та чорниці і культивовані — малини та смородини. Як кріопротектори використали багатоатомний спирт гліцерин, диметилсульфоксид (димексид), вуглеводи (глюкоза, фруктоза, сахароза), лимонну кислоту, хлористий магній, а також комбінації з перерахованих кріопротекторів. Таким чином, обрані для досліджень кріопротектори охоплюють основні класи органічних і мінеральних сполук, кріозахисну дію яких описано в працях з кріобіології.

Вітамін С є найбільш термолабільною сполукою, тому ефективність будь-якого способу перероблення рослинної сировини можна цілком імовірно оцінювати за співвідношенням вмісту аскорбінової кислоти у сировині та готовому продукті. Ми використали цей підхід, визначаючи вміст даної сполуки у свіжих ягодах, заморожених без кріопротектора (контроль) і заморожених з попереднім обробленням одним із кріопротекторів, а потім дефростованих. Отримані результати наведено у таблиці.

*Таблиця. Вплив кріопротекторів на величину втрат аскорбінової кислоти при заморожуванні ягід*

Вид кріопротектора	Вміст аскорбінової кислоти в ягодах, мг %			
	ожини	чорниці	малини	смородини
<b>Свіжа сировина</b>	<b>126,72</b>	<b>203,57</b>	<b>48,89</b>	<b>193,33</b>
<b>Заморожена сировина (контроль)</b>	<b>94,94</b>	<b>169,00</b>	<b>44,38</b>	<b>142,46</b>
Гліцерин	88,14	183,94	38,67	<b>159,71</b>
Димексид (2%)	91,56	167,93	38,76	144,94
MgCl <sub>2</sub> (10%)	<b>121,34</b>	154,47	38,79	140,32
Сахароза (10%)	85,54	<b>203,52</b>	<b>48,76</b>	118,25
Фруктоза (10%)	96,49	119,23	32,05	124,31
Глюкоза (10%)	100,67	<b>203,40</b>	40,58	139,28
Сахароза (10%) + лим. к-та (1%)	64,57	154,43	<b>47,43</b>	<b>150,91</b>
Фруктоза (10%) + лим. к-та (1%)	85,03	124,13	42,81	120,16
Глюкоза (10%) + лим. к-та (1%)	<b>115,57</b>	156,54	35,24	108,19
MgCl <sub>2</sub> (5%)	85,14	<b>199,16</b>	33,85	146,67
Сахароза (5%) + лим. к-та (1%)	81,03	148,91	44,23	133,62
Фруктоза (5%) + лим. к-та (1%)	63,74	156,43	43,39	139,77
Глюкоза (5%) + лим. к-та (1%)	<b>125,69</b>	<b>202,85</b>	35,59	<b>152,64</b>
MgCl <sub>2</sub> (15%)	108,57	154,19	<b>46,45</b>	<b>175,68</b>
Сахароза (15%) + лим. к-та (1%)	68,78	141,39	40,97	130,45
Фруктоза (15%) + лим. к-та (1%)	105,91	125,65	<b>47,54</b>	133,24
Глюкоза (15%) + лим. к-та (1%)	<b>126,55</b>	<b>202,33</b>	<b>48,99</b>	<b>164,92</b>

Наведені дані дають можливість оцінити вплив різних кріопротекторів на запобігання ушкодження клітин ягід при заморожуванні та зниження втрат аскорбінової кислоти.

Так, при звичайному заморожуванні втрати аскорбінової кислоти складають 25% (до вихідної концентрації) для ягід ожини; 17% — чорниці; 9,3% — малини та 26% — смородини. Тобто при одних і тих же умовах заморожування у різних видах ягід зберігається різна кількість вітаміну С. Це, безперечно, пов'язано з якісним і кількісним складом біокомпонентів, оскільки виконані нами попередні дослідження показали, наприклад, пряму залежність між ступенем збереження вітамінів і вмістом у ягодах цукрів [11]. Це підтвердило відомі теоретичні дані, що глюкоза, фруктоза і сахароза є природними кріопротекторами.

Такі міркування підтверджують і дані, отримані при дослідженні як кріопротектора сахарози (10-відсотковий розчин). У ягодах ожини і смородини кріопротекторний ефект сахарози не відчувається, проте в заморожених ягодах чорниці і малини аскорбінова кислота збереглась повністю.

Зате за наявності глюкози (10-відсотковий розчин) у ягодах чорниці вітамін С зберігається на 100% і в малині — на 83%. Ще більший кріопротекторний ефект досягається при комбінованій дії двох сполук — глюкози (15-відсотковий розчин) та лимонної кислоти (1-відсотковий розчин): у ягодах ожини, чорниці, малини втрати аскорбінової кислоти відсутні, а смородини — не перевищують 14%. Така ж комбінація з фруктозою (замість глюкози) забезпечує повне збереження вітаміну С в ягодах малини, на 84% — в ожині. 10-відсотковий розчин сахарози з лимонною кислотою виявився ефективним кріопротектором для ягід малини.

Привабливість отриманих результатів не лише в тому, що вони показують фактичний позитивний ефект кріопротекції, а насамперед у виявленій можливості для кожного виду замороженої сировини знайти свій оптимальний кріопротектор і таким чином істотно підвищити вітамінну цінність заморожених і дефростованих напівфабрикатів будь-яких плодів і ягід.

Високий ефект кріопротекції виявлено також для хлористого магнію — як 10-відсоткового розчину, так і 15-відсоткового: при першій концентрації кріопротектора в ягодах ожини зберігається 95,75% досліджуваного вітаміну, а для ягід малини та смородини краще використовувати  $MgCl_2$  15-відсотковий (втрати вітаміну С, відповідно, 5% і 9%).

Дещо неочікуваними виявилися результати кріопротекторних впливів гліцерину та димексиду. Серед достатньо великої кількості різноманітних хімічних сполук саме ці дві найчастіше застосовуються у медичній практиці, тому й прогнозували їхню високу ефективність у харчових середовищах. Однак експериментальні дослідження спростували такі очікування: при використанні гліцерину лише в ягодах чорниці втрати вітаміну С не перевищували 10%, а для інших ягід склали від 17% (смородина) до 30% (ожина). Ще нижчим виявився ефект димексиду, при якому втрати вітаміну — від 21% до 28%.

Загалом для усіх видів ягід високий кріопротекторний ефект виявлено для хлористого магнію, глюкози і фруктози у комбінації з лимонною кислотою. Не встановлено чітких закономірностей між концентрацією вуглеводів у комбінованих протекторах і ступенем збереження вітаміну С. Наприклад, для ожини втрати аскорбінової кислоти зменшуються при зростанні концентрації

фруктози від 5% до 15%; для ягід чорниці та смородини найкращі результати отримано при мінімальній концентрації фруктози, для ягід малини — вони практично ідентичні при всіх концентраціях фруктози.

Відсутність певної закономірності у зіставленні наведених цифр можна пояснити так: за класифікацією J. Lovelock (1954 р.), кріопротектори поділяють на проникаючі, непроникаючі та змішаного типу. Всі обрані нами для досліджень кріопротектори відносяться до першої групи: вони проникають усередину матеріалу, викликають зв'язування частини поза- і внутрішньоклітинної фракції води, внаслідок чого її кристалізація сповільнюється і, як результат, зменшується кріоушкодження клітин [12] і втрати біокомпонентів. Ступінь проникності кріопротектора, очевидно, залежить від щільності покривних і механічних тканин, які вкривають ягоду ззовні і вистеляють зсередини шкірку. Найменшу щільність у даних дослідженнях має покривна тканина малини; відповідно, ступінь проникності високий, і п'ять різних кріопротекторів забезпечують повне збереження вітаміну С (для інших ягід — лише 2—3 протектори досягають такого результату, а для чорної смородини — жоден).

### Висновки

Ягоди, заморожені запропонованим методом з використанням кріопротекторів, зберігають свій об'єм, хімічний склад і органолептичні властивості. Їх можна застосовувати як напівфабрикати в мережі ресторанного господарства і вживати безпосередньо. З ягід можна виготовляти концентрати (киселі, желе, компоти), натуральні соки, безалкогольні напої, кондитерські вироби (цукристи і борошняні), варення, джеми тощо.

Заморожені і дефростовані ягоди можуть знайти використання в лікувальному харчуванні для приготування різноманітного дієтичного меню; в раціонах для спецконтингентів, коли внаслідок фізичних та психологічних перевантажень і негативного впливу антропогенних чинників різко зростає потреба у підвищених концентраціях вітамінів, мінеральних елементів, харчових волокон, сполук-антиоксидантів.

Важливість отриманих результатів полягає в тому, що вони підтверджують позитивний ефект кріопротекції, даючи можливість використовувати закономірності, отримані у кріобіології та кріомедицині, для харчових технологій. Для кожного виду замороженої сировини існує оптимальний кріопротектор, завдяки якому зберігається цілісність структури біологічних об'єктів при заморожуванні та істотно підвищується вітамінна цінність заморожених і дефростованих напівфабрикатів.

### Література

1. Світовий попит на заморожені продукти продовжує зростати [Електронний ресурс]. — Режим доступу : <http://www.lol.org.ua/rus/showart.php?id=114194>. — Заголовок з екрана.
2. *Сербін А.Г.* Фармацевтична ботаніка : підручник / А.Г. Сербін, Л.М. Сіра, Т.О. Слободянюк. — Вінниця : Нова книга, 2007. — 488 с.
3. *Белоус А.М.* Кріобіологія : монографія / А.М. Белоус, В.И. Грищенко. — Київ : Наукова думка, 1994. — 431 с.

4. *Стрингер М.* Охлажденные и замороженные продукты / М. Стрингер, К. Деннис ; пер. с англ. / под науч. ред. Н.А. Иваровой. — Санкт-Петербург : Профессия, 2004. — 496 с.
5. *Сімахіна Г.О.* Низькі температури в технологіях оздоровчих продуктів : монографія / Галина Сімахіна, Наталія Науменко. — Київ : Видавництво «Сталь», 2011. — 363 с.
6. *Борщ Г.Г.* Вплив заморожування та холодильного зберігання овочів на життєдіяльність мікроорганізмів / Г.Г. Борщ, С.О. Белінська // Проблеми харчування. — 2003. — № 1. — С.71—73.
7. *Одарченко Д.М.* Спосіб виробництва заморожених напівфабрикатів на основі журавлини та калини / Д.М. Одарченко, М.С. Одарченко, А.І. Кудряшов, О.О. Сюсель // Вост.-Европ. журн. передових технологій. — 2013. — № 4/10. — С. 31—33.
8. *Гусейнова Б.М.* Пищевая ценность и безопасность гомогенизированных быстро-замороженных смесей, приготовленных из плодов и ягод, выращиваемых в Дагестане / Б.М. Гусейнова, Т.И. Даудова // Вопросы питания. — 2008. — Т. 77, № 4. — С. 77—82.
9. *Доценко Н.В.* Комплекс криозащиты растительного сырья при холодильном консервировании: дис. на соис. уч. степени канд. техн. наук: 05.18.13 / Н. В. Доценко. — Одесса, 1998. — 186 с.
10. *Сімахіна Г.О.* Зміни біохімічних показників дикорослих ягід при заморожуванні / Г.О. Сімахіна, С.В. Халапсіна // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — 2015. — Т. 21, № 5. — С. 225—232.
11. *Сімахіна Г.О.* Отримання заморожених напівфабрикатів дикорослих ягід зі щільною покривною тканиною / Г.О. Сімахіна, С.В. Халапсіна // Наукові праці Національного університету харчових технологій. — 2016. — Т. 22, № 3. — С. 198—205.
12. *Пушкарь Н.С.* Низкотемпературная кристаллизация в биологических системах / Н.С. Пушкарь, А.М. Белоус, Ю.А. Иткин и др. — Киев : Наук, думка, 1997. — 238 с.

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КРИПРОТЕКТОРОВ ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ ДИКОРАСТУЩИХ И КУЛЬТИВИРОВАННЫХ ЯГОД**

**Г.А. Симахина, С.В. Халапсіна**

*Национальный университет пищевых технологий*

*В статье обоснована целесообразность использования в технологиях замораживания растительного сырья крипротекторов — соединений, способных предотвращать развитие поврежденных биологических объектов при их замораживании и последующей дефростации. Проведены сравнительные исследования влияния предварительной обработки ягод разными группами органических и минеральных крипротекторов на способность растительных материалов к холодовым адаптациям и, как следствие, к сохранению целостности структуры мембран и клеток ягод и уменьшению потерь ценных биологически активных веществ при длительном хранении и дефростации.*

**Ключевые слова:** крипротекторы, замораживание, биологические повреждения, аскорбиновая кислота, хранение.