

УДК 664.8.037.5

**CRYOGENOUS DAMAGE OF PLANT STRUCTURES DURING FREEZING:
THEORETICAL ASPECTS**

**КРІОУШКОДЖЕННЯ РОСЛИННИХ СТРУКТУР ПРИ
ЗАМОРОЖУВАННІ І МЕТОДИ КРІОПРОТЕКЦІЇ: ТЕОРЕТИЧНІ
АСПЕКТИ**

G. Simakhina

National University of Food Technologies

Г.О. Сімахіна

Національний університет харчових технологій

Fruits, berries and vegetables occupy the special position in provision of Ukrainians with foodstuffs for well-being. However, these products are of seasonal nature and low stability during storage, thereafter it is necessary to design and develop the technologies of its preservation, primarily with the usage of artificial cold in all modification and application variants. The global perennial scientific and practical experience showed that the low-temperature preservation would be unique to retain the nutritional and biological values of plant raw materials and products obtained from it. The disadvantages of traditional freezing technologies are that the fruit and berry structural specifications made them insufficiently steady to harmful impacts of ice crystals while freezing; thenceforth, the quality decrease in such products after defrosting is far more apparent than in vegetables. The same fact concerns the losses of natural color, flavor and taste by fruits and vegetables frozen with traditional technologies, which would significantly affect the consumers' choice.

The experience of foreign and Ukrainian scientists unambiguously shows that the quick freezing of raw materials, low-temperature storage of obtained half products and improved defrosting techniques are the most perspective trend to overcome all the problems mentioned.

Such attention to quick freezing of plant materials is defined by the specifications of water crystallization in them, regarding the different velocity of a

certain period of the process. Nowadays, classical is the revealed regularity between the velocity of biological objects freezing and the grade of their tissue ruining. Alongside, the practical experience evidences that only quick or even shock freezing would not be enough to obtain the high-quality fruit and berry products which are planned to be maximally identical to their fresh analogues by all indices.

Keywords: plant raw materials, crystallization, freezing, cryogenous damages, qualitative indices, cryoprotectors.

У забезпеченні населення країни продукцією для здорового харчування плоди, ягоди та овочі посідають особливе місце. Однак це продукція сезонного характеру і низької стійкості при зберіганні, тому необхідно розробляти та вдосконалювати технології її консервування, передусім з використанням штучного холоду в усіх його модифікаціях та варіантах застосування. Багаторічний світовий науковий і практичний досвід показав, що низькотемпературне консервування є унікальним способом зберегти при переробленні харчову та біологічну цінність рослинної сировини і продукції на її основі. Недоліки традиційних технологій заморожування в тому, що особливості структурних характеристик плодів та ягід робить їх недостатньо стійкими до ушкоджуючої дії утворених кристалів льоду, тому й зниження якості такої продукції після дефростації виражено набагато істотніше, ніж для овочів. Це ж стосується втрати замороженими за існуючими технологіями плодами і овочами натурального кольору, аромату, смаку, а саме таким характеристикам приділяють найбільшу увагу споживачі.

Досвід зарубіжних і вітчизняних науковців та практиків однозначно показує, що найбільш перспективним шляхом подолання усіх зазначених проблем є швидке заморожування сировини, низькотемпературне зберігання отриманих напівфабрикатів та досконалі способи дефростації.

Така увага саме до швидкого заморожування матеріалів визначається особливостями кристалізації води в них при різних швидкостях процесу. І на сьогодні уже класичною стала виявлена закономірність між швидкістю

заморожування біоб'єктів та ступенем руйнування їх тканинних структур. Разом з тим, практичний досвід показує, що одного лише швидкого або навіть шокового заморожування матеріалів недостатньо для отримання високоякісної плодово-ягідної продукції, яка після дефростації була б максимально ідентичною за всіма показниками свіжій сировині.

Ключові слова: *рослинна сировина, кристалізація, заморожування, кріоушкодження, якісні показники, кріопротектори.*

Постановка проблеми. Штучний холод у харчовій промисловості дає можливість (Мостовой & Шубина, 2008; Орлова & Белінська, 2005; Сало & Попова, 2019): отримувати стандартизовані продукти, стабільні за якісними та органолептичними показниками впродовж тривалого терміну зберігання; зменшувати втрати робочої сили, оскільки відпадає необхідність мити, перебирати, сортувати плоди та ягоди перед кулінарним обробленням і скоротити виробничі площі; зменшити тривалість кулінарного оброблення, тому що під впливом низьких температур при заморожуванні сировини відбувається деяке розм'якшення структурних елементів рослинних клітин та деструкція високополімерів; тривалий час зберігати заморожені матеріали без використання штучних консервантів та антиокислювачів, шкідливих для здоров'я людини; істотно зменшити втрати вітаміну С та інших нутрієнтів при кулінарному обробленні дефростованих плодів та ягід, оскільки його тривалість зменшується в кілька разів.

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 та біохімічних процесів, кисню повітря, світла, інших чинників (Stringer & Dennis, 1992). Все це запобігає псуванню продуктів, зберігання їх органолептичних показників, сприяє диверсифікації рослинної

замороженої продукції, розширення її ринку, впровадження інновацій у технології консервування з використанням штучного холоду.

Ефективність заморожування підтверджено численними експертними дослідженнями, хіміко-технологічною оцінкою заморожених і дефростованих напівфабрикатів, їх належними споживчими характеристиками і постійно зростаючим попитом у споживачів (Одарченко, Кудряшов ... Сюсель, 2012; Плахотний & Дорошук, 2001; Сімахіна & Халапсіна, 2015). 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.

Така увага саме до швидкого заморожування матеріалів визначається особливостями кристалізації води в них при різних швидкостях процесу. І на сьогодні уже класичною стала виявлена закономірність між швидкістю заморожування біоб'єктів та ступенем руйнування їх тканинних структур (Мейс Дж., 1987; Чумак, Чепуренко та ін., 2006). Ця закономірність полягає в тому, що швидке заморожування сприяє утворенню дрібних (в середньому 11x25x30 мкм), рівномірно розподілених у міжклітинному просторі кристалів льоду (Мейс Дж., 1987). Гістологічний аналіз швидкозаморожених рослинних тканин показує, що зміни її структури загалом зводяться до певного ступеня деформації клітин без порушення їх загальної цілісності. Саме тому при дефростації заморожених матеріалів втрати клітинного соку незначні.

Проте сучасні дослідження показують, що швидке або навіть шокове заморожування матеріалів не забезпечує отримання високоякісної плодово-ягідної продукції, яка після дефростації була б максимально ідентичною за всіма показниками свіжій сировині. Тому необхідні передусім теоретичні дослідження з вивчення тих структурних змін, яких зазнають клітини рослин

при заморожуванні, зберіганні та дефростації, що дасть можливість розробити ефективні методи кріопротекції.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для пояснення зазначених явищ зарубіжні та вітчизняні фахівці в галузі кріоконсервування клітинних суспензій тканин та органів (Б. Люйє, Дж. Шерман, Т. Ней, А. Сміт, Дж. Левітт, П. Мейзур, Л. Лозина-Лозинський, А. Білоус, М. Пушкар, Є. Гордієнко, В. Грищенко) ввели поняття кріоушкодження клітин та клітинних структур.

В роботі (Білоус & Грищенко, 1994) наведено таке визначення: «Під кріоушкодженням слід розуміти структурно-функціональні зміни при зниженні температури нижче рівня, до якого адаптований біологічний об'єкт, тобто процеси, котрі відбуваються в клітинах або тканинах в циклі їх низькотемпературного консервування».

Згідно з цим визначенням, на біоб'єкти в процесі заморожування негативний вплив справляють кристали льоду, надмірна дегідратація, гіперконцентрування солей, зміни рН тощо (Minetti, Ceccarini ... Di Stasi, 1984). Вивчення ролі кожного із цих чинників у кріоушкодженні клітин та тканин привело до появи численних концепцій та гіпотез, котрі по-різному трактують механізм дії того чи іншого ушкоджуючого чинника та його роль у руйнуванні структур біоб'єкту при заморожуванні-відігріванні. В ушкодженні клітин, викликаних кристалізацією, на перших етапах досліджень основну увагу приділяють позаклітинному льоду. Однак суперечливість результатів та висновків щодо його ролі залишається нез'ясованою і досі (Nei, 1985; Белоус, Бондаренко & Гулевский, 1987). Подальші дослідження показали, що кристали льоду можуть утворювались не лише в міжклітинному просторі, а й у середині клітин (Stiles, 1988; Dubbelman, de Bruijne ... van Steveninck, 1989).

За дослідженнями П. Мейзура, внутрішньоклітинна кристалізація відбувається, коли клітина переохолоджена до температури, за якої у протоплазмі виникають осередки кристалів критичного розміру і міститься вільна вода (Mazur, 1977). К. Діллер не лише підтверджує ці результати, а й уточнює, що виникненню кристалів всередині клітин можна запобігти, коли

внутрішньоклітинний розчин при заморожуванні знаходиться в стані малих переохолоджень. А це досягається лише повільним зниженням температури. І якщо ймовірність внутрішньоклітинної кристалізації дорівнює нулю при повільному заморожуванні, то вона досягає одиниці (максимуму) – при швидкому (Diller, 1987).

Цей висновок дає цілком об'єктивне пояснення тому фактові, що швидке і шокове заморожування, створюючи умови для утворення дрібнокристалічного льоду при заморожуванні плодової сировини, все ж допускає наявність кріоушкоджень мікроструктур біологічних об'єктів. Це відбувається за рахунок того, що при швидкому заморожуванні клітина не встигає зневоднитись і відбувається кристалізація внутрішньоклітинного розчину.

Мета статті: на основі аналізу наукових праць вітчизняних і зарубіжних кріобіологів з'ясувати теоретичні аспекти процесів кріоушкодження рослинних клітин при заморожуванні для розроблення ефективних методів захисту матеріалів від руйнування.

Викладення основних результатів дослідження. З наведеного огляду літературних джерел зрозуміло, що для всіх біологічних об'єктів, у тому числі і для плодово-ягідної сировини, існує одна закономірність – при охолодженні до 0 °C і нижче під впливом від'ємних температур клітини можуть руйнуватись. В цьому явищі варто розрізняти як ушкодження, пов'язані з комплексом процесів у мембрані і клітині при розвитку температурного шоку (Дегтярев, 1988), так і руйнування клітин, пов'язані з дією від'ємних температур. В останньому випадку це відбувається, коли кристалізується поза- і внутрішньоклітинний розчин, а клітини руйнуються утвореними кристалами.

Для нас важливим є саме цей випадок, оскільки (як зазначено вище) в зруйнованих клітинах інтенсивно діють пероксидази, а найголовніше полягає в тому, що заморожені продукти перед вживанням або подальшим переробленням піддаються розморожуванню (дефростації). І якщо заморожені продукти міститимуть багато зруйнованих клітин, то при дефростації втрачається клітинний сік, якість продукту погіршується, біологічна цінність

різко падає. І навіть із найбільш якісної сировини неможливо отримати ідентичні продукти.

Провідні вітчизняні кріобіологи Є. Гордієнко та інші називають виникнення і ріст внутрішньоклітинних кристалів летальними чинниками для клітин. І вони радять на практиці здійснювати різні багатоетапні програми заморожування, котрі спрямовані на поступове зневоднення клітин і зниження таким чином ушкоджуючої дії фізико-хімічних чинників на біооб'єкти. Автори при консервуванні матеріалів змогли загальмувати розвиток утворення кристалів всередині клітин, заморожуючи біооб'єкти під захистом різних сполук, названих кріопротекторами, які сприяють модифікації структури рідкої фази і характеру її кристалоутворення (Гордиенко, Осецкий & Розанов, 1997).

Саме цей спосіб ми використали для вдосконалення технології заморожування плодово-ягідної сировини, оскільки незалежно від механізму руйнування клітин їхньої цілісності можна досягти за допомогою кріопротекторів (Меруман, 1990; Юрченко, Козлова ... Репин, 1989). І у цьому новизна даного способу (Сімахіна & Камінська, 2020).

На жаль, такий підхід до технологій заморожування досі не знайшов розповсюдження у вітчизняних харчових технологіях та й за кордоном. Лише роботи одеських науковців (Доценко, Кротов & Бровченко, 1997) орієнтовані на розроблення методів кріозахисту. Вдосконалення окремих етапів низькотемпературних технологій рослинної сировини спостерігається в роботах О. Прісс та В. Жукової (2015), Р. Павлюк та В. Погарської (2013), Б. Лі та Д. Сунь (2002), присвячених поєднанню холоду з іншими фізичними і технологічними чинниками – штучними та природними антиоксидантами, частковим осмотичним зневодненням (Мейс, 1987) тощо.

Ще одне дослідження спрямовано на вивчення впливу часткового зневоднення та оброблення ягід суниці, малини, аргусу, смородини, чорниці перед заморожуванням 0,5% розчином натрійкарбоксиметилцелюлози (Одарченко, 2012). Встановлено, що таким шляхом досягається позитивний вплив на анатомічну структуру ягід, а отже зменшення деформації тканин.

Методи кріопротекції виявилися ефективними і для захисту дріжджів *Saccharomyces cerevisiae* (Кирилюк, 2008): в якості кріопротекторів обрано диметилсульфоксид та гліцерил. Підвищення життєдіяльності дріжджових клітин встановлено їх озонуванням до та після кріоконсервування (Буряк, 2008).

Фахівці інституту проблем кріобіології та кріомедицини (Харків) з'ясували, що при заморожуванні еритроцитів, попередньо оброблених кріопротекторами, забезпечується висока стабільність еритроцитів в процесах заморожування–відтаювання і зберігаються їх осмотичні, антиоксидантні та морфологічні властивості. Це виявилось особливо ефективним при використанні комбінації кріопротекторів – проникаючих і непроникаючих (Сімахіна & Халапсіна, 2017).

В роботі (Белоус & Грищенко, 1994) дано таке визначення: «Кріопротекторами називають сполуки, які здатні запобігати розвиткові ушкоджень біологічних об'єктів при їх заморожуванні і подальшому відігріванні». 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, котрому не властиві сильні поля напруги (Терновий & Гассанов, 1998).

Зміна структури льоду під дією кріопротекторів знижує ступінь механічного впливу на цитоплазматичні структури мембрани. У присутності кріопротектора виморожування вільної фракції води з кріозахисного середовища перебігає в широкій температурній зоні й завершується при концентрації невимерзлої води до 20...30% (Boutron & Kaufman, 1989). Отже, у присутності кріопротекторів солі або зовсім не концентруються до ушкоджуючих меж, або ж ці межі досягаються в зоні температур, при яких ушкодження розвиваються повільно.

За літературними даними найбільш дослідженими є такі кріопротектори (Юрченко & Козлова, 1989; Boutron & Kaufman, 1989; Пушкар, 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.

Таким чином, досліджені кріопротектори охоплюють основні класи органічних і мінеральних сполук, кріозахисну дію яких при заморожуванні клітин і тканин було досліджено відомими зарубіжними і вітчизняними вченими, починаючи з 50-х років минулого століття (A. Carrow, J. Lovelock, J. Dobbler, J. Rostan, K. Polge, Au. Smith, D. Bishop, D. Robson, M. Whither, M. Максимов, А. Бернштейн, А. Білоус, В. Грищенко, М. Пушкар).

Дж. Лавлок у 1954 р. запропонував класифікувати відомі на той час кріопротектори на непроникаючі (екзоцелюлярні), проникаючі (ендоцелюлярні) та змішаного типу. Непроникаючі протектори діють ззовні клітин, утворюючи навколо плазматичної мембрани своєрідну оболонку і сприяючи, таким чином, формуванню дрібнокристалічного льоду. Проникаючі кріопротектори викликають зв'язування частини поза- і внутрішньоклітинної фракцій вільної води, внаслідок чого її кристалізація сповільнюється, а концентрація електролітів поза і всередині клітини знижується. У зв'язку з цим проникаючі кріопротектори називають пасиваторами процесу ініціювання кристалоутворення.

До проникаючих кріопротекторів відносять гліцерин, диметилсульфоксид, представників одно- та багатоатомних спиртів, глюкозу. До непроникаючих – аміди кислот, високомолекулярні сахариди, білки, полімерні сполуки. І як уже зазначали, загальною властивістю і проникаючих, і непроникаючих кріопротекторів є їхня здатність сприяти утворенню дрібнокристалічного льоду і запобігати можливості внутрішньоклітинної кристалізації води.

Разом з тим, і досі механізм захисної дії кріопротекторів вивчено недостатньо. Інформація про те, що і як має змінюватись в клітинах біоб'єктів, постійно поповнюється новими даними, в основному в галузях кріобіології та кріомедицини (Мейс, 1987; Meryman, 1990; Leibo, Farrant ... Smith, 1999). Ці роботи показали, що захисні сполуки використовують у складі кріозахисних середовищ – водних розчинів кріопротекторів (Пушкар, Шраго & Белоус, 1999), а вибір кріопротектора здійснюється індивідуально для кожної клітинної фракції, оскільки універсальних принципів підбору або синтезу кріопротектора із заданими властивостями досі не існує (Белоус & Грищенко, 1994).

Як бачимо, основний внесок у вивчення механізмів кріоушкоджень клітин біологічних об'єктів, як і раніше, здійснюють фахівці в галузі кріобіології та кріомедицини.

Та оскільки структура клітин природних біологічних об'єктів у медицині та сільськогосподарській сировині схожа і кристалізація води в них має спільні закономірності, зрозумілою є обґрунтованість та доцільність використання набутого вченими-кріобіологами досвіду у харчових технологіях. І оскільки таких спроб поки що дуже мало, то кожна робота в даному напрямі сприятиме розвитку та застосуванню нових ефективних методів заморожування, основним призначенням яких є збереження у цільовому продукті максимальної кількості біокомпонентів рослинної сировини.

Висновки. Світовий досвід показує, що використання штучного холоду викликає мінімальні зміни харчової та біологічної цінності сировини і отриманих з неї готових продуктів, їх якості та органолептичних показників. Разом з тим, за економічністю та особливо питомими витратами енергії спосіб консервування харчових матеріалів заморожуванням має значні переваги перед методами теплового оброблення – пастеризацією, стерилізацією, сушінням тощо. Тому консервування сільськогосподарської сировини заморожуванням на думку фахівців і за даними ЮНЕСКО у міжнародному прогнозі «Їжа. Третє тисячоліття» визнано пріоритетним. Його рекомендовано до широкого впровадження у різних галузях харчової промисловості.

Сучасні методи вдосконалення технологій консервування рослинної сировини ґрунтуються на розробленні та впровадженні швидкого заморожування, яке визначається просуванням фронту заморожування від поверхні продукту до його центру – і становить від 1 до 10 м/с при температурі повітря -30°C ... -37°C , а при шоківому заморожуванні -35°C ... -45°C .

Аналіз результатів досліджень, виконаних фахівцями з кріобіології та кріомедицини дозволив виявити основний, дуже істотний недолік швидкого заморожування біоб'єктів: при цьому способі створюються умови для утворення і росту внутрішньоклітинних кристалів льоду, які є летальними для клітин, оскільки викликають їх значні кріоушкодження.

При дефростації швидкозаморожених плодів і ягід із зруйнованих клітин витікає і втрачається до 80% соку із розчиненими в ньому БАР. Тому незважаючи на інноваційність швидкого заморожування матеріалів, цей спосіб не дає можливості отримати продукцію високої якості, максимально наближеної до біокомпонентного складу сировини та з належними органолептичними показниками.

Роботи з кріобіології та кріомедицини, виконані протягом останніх 30 років, переконливо свідчать про те, що розвиток внутрішньоклітинного кристалоутворення, а отже і значні кріоушкодження, майже повністю гальмуються за рахунок попереднього оброблення біоб'єктів водними розчинами спеціальних сполук – кріопротекторів, які сприяють модифікації структури рідкої фази характеру її кристалоутворення в бажаному руслі, запобігають кріоушкодженню клітин.

Саме такий напрям удосконалення технології заморожування плодів і ягід обрано в даній роботі – сировина піддається швидкому або шоківому заморожуванню під захистом спеціально підібраних кріопротекторів. Для цього необхідно дослідити різні кріопротектори органічної та мінеральної природи, розробити їх рейтингову шкалу за ефектом кріозахисту матеріалів при заморожуванні; встановити оптимальні умови оброблення плодів та ягід і

оцінити попередньо досягнуті ефекти на етапах заморожування, зберігання та дефростації.

Для виробників плодово-ягідної замороженої продукції з використанням методів кріопротекції відкриваються широкі перспективи наповнення вітчизняного ринку та створення експортоорієнтованих продуктів підвищеної біологічної цінності. Позитивна динаміка розвитку такого ринку забезпечується об'єктивними чинниками, основними з яких є висока якість отримуваної продукції, її відповідність світовому тренду натуралізації харчових продуктів і забезпечення населення України здоровим харчуванням.

Література

Белоус А.М., Бондаренко В.А., & Гулевский А.К. (1987). Молекулярно-клеточная концепция криоповреждения клетки: роль трансмембранных дефектов. *Криобиология*, 2, 3–10.

Белоус А.М. & Грищенко В.И. (1994). Криобиология. Киев: Наукова Думка.

Буряк І.А. (2008). Застосування озону для підвищення ефективності кріоконсервування еритроцитів людини та дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*: автореф. дис. канд. біол. наук. Харків.

Гордиенко Е.А., Осецкий А.И. & Розанов Л.Ф. (1997). Научное обоснование способов низкотемпературного консервирования клеточных суспензий. *Пробл. Криобиологии*, 1-2, 67–71.

Дегтярев А.В. (1988). Механохимическая модель холодового шока эритроцитов. *Криоповреждение и криозащита биологических объектов: Сб. науч. тр.* Киев: Наукова думка, 72–80.

Доценко Н., Кротов Є. & Бровченко А. (1997). Кріозахист айви при заморожуванні. *Харчова і переробна промисловість*, 12, 24–25.

Кирилюк Г.Л. (2008). Вплив кріопротекторів і режимів заморожування на механічне пошкодження клітин в області субевтектичних температур: автореф. дис. канд. біол. наук. Харків.

Мейс Дж. (1987). Досягнення у кріогенному охолодженні і заморожуванні харчових продуктів. *Food Science and Technology Today*, **2**, 79–83.

Мостовой Ю., Шубина Г. (2008). Рынок плодоовощной заморозки – взгляд специалистов. *Продукты и ингредиенты*, **10**, 64–68.

Одарченко А.М. (2012). Зміни анатомічної будови заморожених ягід при операціях попередньої підготовки. *Товари і ринки*, **1(13)**, 117–122.

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.

Орлова Н.Я., Белінська С.О. (2005). Заморожені плодоовочеві продукти: проблеми формування асортименту: монографія. Київ: КНТЕУ.

Павлюк Р.Ю. Погарська В.В. та ін. (2013). Нове в технології отримання заморожених ягід та пюре з рекордними характеристиками. *Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі*, **1**, 3–9.

Плахотний В., Дорошук В. (2001). Консервування: охолодження і глибоке заморожування. *Харчова і переробна промисловість*, **5**, 23–26.

Прісс О.П. & Жукова В.Ф. (2015). Збереженість томатів і перцю за обробки екстрактами кореня хрону. *Харчова наука і технологія*, **2(31)**, 68–74.

Пушкарь Н.С., Шраго М.И., Белоус А.М. (1999). Криопротекторы. Киев: Наукова думка.

Сало І.А., Попова О.П. (2019). Розвиток українського ринку плодів і ягід в умовах глобалізації. *Садівництво. Міжсвідомчий тематичний науковий збірник*, **74**, 160–170.

Сімахіна Г.О., Камінська С.В. (2020). Стан і перспективи розвитку вітчизняного ринку заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів. *Наукові праці НУХТ*, **26(3)**, 234–242.

Сімахіна Г.О., Халапсіна С.В. (2015). Зміни біохімічних показників дикорослих ягід при заморожуванні. *Наукові праці НУХТ*, **21(5)**, 225–231.

Сімахіна Г.О., Халапсіна С.В. (2017). Ефективність використання кріопротекторів при заморожуванні дикорослих і культивованих ягід. *Наукові праці НУХТ*, **23**(3), 179–185.

Терновий К. & Гассанов Л. (1998). Низкие температуры в медицине. Киев: Наукова думка.

Чумак І.Г., Чепуренко В.П., Лар'яновський С.Ю. та ін. (2006). Холодильні установки: підручник. Одеса: Рефпринтінфо.

Юрченко Т.Н., Козлова В.Ф., Скорняков Б.А., Строна В.И. & Репин Н.В. (1989). Влияние криопротекторов на биологические системы. Киев: Наук. думка.

Boutron, P. & Kaufmann, A. (1989). Stability of the amorphous state in the system water-glycerol ethylene glycol. *Cryobiology*, **1**, 83–89.

Diller, K.R. (1987). Intracellular freezing: effect of extracellular supercooling. *Cryobiology*, **4**, 69–81.

Dubbelman, T.M., de Bruijne, A.W., Christiansen, K., van Steveninck, J. (1989). Hypertonic cryohemolysis of human red blood cells. *J Membrane Biol.*, **3-4**, 225–241.

Leibo, S.P., Farrant, J., Mazur, P., Hanna Jr, M.G., Smith, L.H. (1999). Effects of freezing on marrow stem cell suspensions: interactions of cooling and warming rates in the presence of PVP, sucrose, or glycerol. *Cryobiology*, **4**, 315–332.

Li, B., Sun, D.W. (2002). Novel methods for rapid freezing and thawing of foods – a review. *Journal of Food Engineering*, **54**, 175–182.

Mazur, P. (1977). The role of intracellular freezing in the death of cells cooled at supraoptimal rates. *Cryobiology*, **14**, 251–272.

Meryman, H.T. (1990). Modified model for the mechanism of freezing injury in erythrocytes. London: Nature, **2**, 333–345.

Minetti, M., Ceccarini, M., Maria, A., Di Stasi, M. (1984). Role of membrane thermotropic properties on hypotonic hemolysis and hypertonic cryohemolysis of human red blood cells. *J. Cells. Biochem.*, **25**, 61–72.

Nei, T. (1985). Freezing injury to erythrocytes. II. Morphological alterations of cell membranes. *Cryobiology*, **1**, 287–294.

Stiles, W. (1988). On the cold death on plants. *Protoplasma*, **9**, 459–468.

Stringer, M., Dennis, C. (1992). Chilled Foods: A Comprehensive Guide. Chichester: Ellis Horwood Ltd.