

**THE MATHEMATICAL MODEL FOR PROGNOISING THE AMOUNT OF  
ASCORBIC ACID IN THE FROZEN BERRIES**  
**МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ПРОГНОЗУВАННЯ ВМІСТУ АСКОРБІНОВОЇ  
КИСЛОТИ В ЗАМОРОЖЕНИХ ЯГОДАХ**

**S. Kaminska, T. Mysyura, G. Simakhina**

*National University of Food Technologies*

**С.В. Камінська, Т.Г. Мисюра, Г.О. Сімахіна**

*Національний університет харчових технологій*

Світовий та вітчизняний досвід свідчить про те, що найбільш ефективним сучасним способом зберігання плодово-ягідної сировини, є її консервування заморожуванням. Проте традиційні методи заморожування не враховують явищ кріоушкодження клітин матеріалів та тих холодкових стресів, яких вони зазнають. В результаті заморожені напівфабрикати при тривалому зберіганні і особливо після дефростації мають низькі якісні та органолептичні показники і не користуються попитом у споживачів. Особливо негативним явищем є значні втрати аскорбінової кислоти, яка є пріоритетним показником якості усіх плодово-ягідних культур.

Тому в нинішніх умовах вдосконалення технології заморожування має розвиватись шляхом оптимального поєднання штучного холоду та інших чинників, наприклад, попереднього оброблення плодів та ягід перед заморожуванням розчинами різних кріопротекторів – сполук, які запобігають кріоушкодженням тканин і клітин біооб'єктів. Десятки різних сполук органічної та мінеральної природи можуть виступати в якості кріопротекторів, тому вибір серед них найбільш ефективних, що ґрунтується на використанні методів математичного моделювання, є актуальним і досі мало дослідженим напрямом.

На вирішення цього питання спрямовано мету даної роботи, в якій на основі здійсненого трифакторного експерименту визначено оптимальні значення

концентрації компонентів комбінованого кріопротектора (суміші глюкози та лимонної кислоти) та тривалості оброблення ним об'єктів заморожування. На основі отриманих даних з'ясовано, що, наприклад, у ягодах чорної смородини максимальне збереження аскорбінової кислоти досягається при концентрації розчину лимонної кислоти 1% та розчину глюкози 15% у складі комбінованого кріопротектора та тривалості оброблення ягід протягом 35 хв. Отримане рівняння регресії є адекватним проведеному експерименту, що підтверджується порівнянням дисперсій.

**Ключові слова:** ягоди, аскорбінова кислота, заморожування, кріопротектори, планування експерименту, математична модель.

The international and domestic experience is an evidence that preservation by freezing is the most effective method to store the fruit and berry raw materials. However, the traditional methods of preservation do not mention the phenomena of cryogenous damages and cooling stresses to which the cells are exposed. As a result, the frozen half products after long-term frozen storage and subsequent defrosting have got the low qualitative and sensory indices and therefore do not have demand in consumers. The most negative result is the significant loss of ascorbic acid that is the priority index of quality of all the fruit and berry cultures.

Henceforth, in the novelty conditions, the freezing technology improvement should go on as the optimal combination of artificial cold and other factors (including the preliminary procession of fruit and berries by various cryoprotectors – the substances to avoid the cryogenous damages of cells and tissue of biological objects – before freezing). Dozens of compounds of organic and mineral origin can serve as the cryoprotectors; thus, the selection of the most effective of them, based on the use of mathematical modeling methods, is the relevant but insufficiently researched trend.

This work is aimed at the solution of this problem. The authors of this article accomplished the three-factor experiment to determine the optimal parameters of concentration of the components for the complex cryoprotector (which is the mixture of glucose and citric acid) and duration of the preliminary procession of berries by it. On the base of obtained data, we found out that the optimal parameters to maximally retain

ascorbic acid in black currant, for instance, were a) the concentration of 1 percent of citric acid and 15 percents of glucose solution in the complex cryoprotector, and b) 35-minute duration of the preliminary procession of berries. The regression equation obtained in the article was adequate to the experiment conducted, which was proved by comparison of dispersions.

**Keywords:** berries, ascorbic acid, freezing, cryoprotectors, experiment planning, mathematical model.

**Постановка проблеми.** Одним із сучасних способів отримання високоякісних заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів є швидке заморожування: при ньому уповільнюються всі біохімічні процеси, які протікають в клітинах, відбувається інгібування окисних ферментів і зменшується руйнівна дія мікроорганізмів.

За прогнозами аналітиків, попит на заморожену плодово-ягідну та овочеву 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 з неї готових продуктів, їх якості та органолептичних показників [3]. 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 [4].

Недаремно за прогнозами фахівців і за даними ЮНЕСКО у міжнародному прогнозі «Їжа. Третє тисячоліття» пріоритетним методом консервування харчової сировини визнано штучний холод у всіх його модифікаціях і варіантах використання [5, 6, 7].

Водночас, за традиційним технологіями заморожування біооб'єкти зазнають значних кріоушкоджень, тому при їх дефростації втрачається клітинний сік і разом із ним – біологічно активні речовини, передусім аскорбінова кислота, яка, власне, і становить основну цінність плодово-ягідної сировини.

Тому найбільш ефективним, глибоким і вагомим підходом до вдосконалення технології заморожування рослинного матеріалу є його первинне

оброблення розчинами органічних і мінеральних сполук – кріопротекторів, які запобігають ушкодженню клітин і структур біологічних об'єктів при впливі низьких температур [8], при зберіганні та дефростації, завдяки чому забезпечується мінімальні втрати клітинного соку при дефростації, що означає вищу харчову і біологічну цінність готового продукту, його смак, аромат, консистенцію та колір.

Результати літературних даних та власних експериментальних досліджень переконливо свідчать про те, що мінімізації втрат аскорбінової кислоти при заморожуванні та зберіганні ягід можна досягти саме за допомогою методів кріопротекції.

Цей напрям дуже мало досліджений у роботах і вітчизняних, і зарубіжних науковців, тому його розвиток і встановлення певних закономірностей максимального збереження аскорбінової кислоти, в тому числі за допомогою методів математичного моделювання, є актуальним як для теорії, так і для практичного вдосконалення технологій заморожування.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Планування експерименту може застосовуватись як для однофакторного експерименту, так і для багатофакторного. Планування однофакторного експерименту передбачає варіювання лише одного фактора на декількох рівнях. При цьому всі інші фактори залишаються незмінними. Це в подальшому може призвести до прийняття хибних рекомендацій та рішень. При застосуванні планування в багатофакторному експерименті передбачається варіювання одночасно декількома параметрами. В цьому випадку планування дає можливість всебічно проаналізувати експеримент, визначити: величини задіяних факторів та їх якісний вплив на характеристики і т.п. Тобто, планування багатофакторного експерименту представляє собою розширений та більш раціональний підхід до проведення експериментальних досліджень складних процесів [9].

Математичне моделювання дозволяє проаналізувати поведінку об'єкта з різними значеннями фізичних величин і технічних параметрів, а також отримати характеристики і показники, які складно визначити експериментально. Залежно від прийнятих положень при складанні моделі один і той же процес можна

описати різними математичними моделями і отримати різний ступінь точності. Математичне моделювання розглядається як узагальнення фізичного способу розширеного кодування фізичних величин. Це дає можливість додатково спростити практичні завдання, пов'язані з пошуком оптимальних технологічних режимів, які знижують витрати на виробництво необхідної якості, визначають конструкції складових машин і обладнання, а також забезпечують стабільність процесу у встановленому оптимальному режимі [10].

Використання математичної моделі дозволяє розв'язати практичні задачі: знайти оптимальні параметри технологічного процесу, щоб досягти виробництво продукту найвищої якості. В нашому випадку підібрати оптимальну тривалість оброблення, створити комбінований кріопротектор, який забезпечить максимальне збереження вітаміну С при заморожуванні, а також прогноз зміни вмісту вітаміну С від зовнішніх чинників – зміни концентрації кріопротектора та тривалості оброблення ягід.

Математичне моделювання є основним сучасним методом системного дослідження. Як правило, концептуальна модель об'єкта дослідження включає проектування, формалізацію і перетворення її на математичну або комп'ютерну модель, методологію аналізу і роботи, а також подальше вивчення моделі, отриманої за допомогою сучасних комп'ютерних технологій. Використання методів моделювання дозволяє отримати більш точну інформацію про поведінку і характеристику досліджуваних систем і процесів, ніж при їх безпосередньому вивченні, витрачаючи при цьому менше коштів та часу [11].

Не випадково елементи математичного моделювання використовуються з часу виникнення точних наук, а деякі розрахункові методи, показники та критерії називаються іменами таких корифеїв, як Ньютон і Ейлер. Наступним етапом розвитку цієї системи був кінець 40-50-х років ХХ століття, принаймні з двох причин. Першою з них є поява комп'ютерів. Це допомогло вченим зменшити величезний обсяг обчислювальної роботи. Друга – реалізація національних програм у СРСР і США для створення ядерного ракетного щита, яка не могла бути здійснена звичайними засобами. Математичне моделювання також слугувало цій меті: ядерні вибухи і ракетно-супутниковий політ спочатку

спрогнозував комп'ютер з використанням математичних моделей, які пізніше були застосовані на практиці.

Математичне моделювання нині входить до структури інформаційного суспільства. Без володіння інформаційними ресурсами неможливо уявити рішення масштабних проблем, що стоять перед світовим співтовариством. Однак інформація не аналізує і не прогнозує, вона не може приймати рішення і контролювати їх реалізацію. Потрібні надійні способи перероблення інформації в готовий продукт, тобто точні знання. Історія математичного моделювання переконлива: вона повинна бути інтелектуальним ядром інформаційних технологій [12].

Проблема моделювання як вивчення різноманітних явищ і процесів знайшла своє відображення в працях А. Кочергіна, В. Венікова, М. Вартофського, І. Домашенка, О. Зинов'єва, В. Штоффа та ін.

Наприклад, В. Штофф під моделлю розуміє подумки подану або матеріально реалізовану систему, яка здатна відображати або відтворити об'єкт дослідження так, що її вивчення дає нам нову інформацію про об'єкт [13].

Таким чином, використання математичного моделювання в даному конкретному напрямі сприятиме розвитку та застосуванню нових ефективних методів заморожування, основним призначенням яких є збереження у цільовому продукті максимальної концентрації аскорбінової кислоти як найбільш лабільного складника усіх плодів та ягід.

**Метою статті** є практична реалізація однієї з відомих методик планування експерименту і побудова математичної моделі для прогнозування зміни вмісту вітаміну С у заморожених та дефростованих ягодах залежно від виду комбінованого кріопротектора та різної тривалості оброблення.

**Виклад основних результатів дослідження.** Розроблена нами технологія заморожування ягід з кріопротекторами допускає цілеспрямовану зміну всіх найбільш суттєвих вхідних факторів (тривалість обробки ягід кріопротекторами та підбір комбінованого кріопротектора) [14]. Тому для побудови математичної моделі нашого об'єкта ми застосовували повний факторний експеримент, тобто здійснили процедуру вибору числа і умов проведення досліджень, необхідних і

достатніх для отримання математичної моделі процесу заморожування біооб'єктів. При цьому ми прагнули до мінімізації числа дослідів, одночасно варіюючи всі змінні, які визначають процес; обирали чітку стратегію, що дозволяє приймати обґрунтовані рішення після кожної серії дослідів [15].

Уже зазначали, що метою заморожування плодово-ягідної сировини є максимальне збереження цінних її біокомпонентів, передусім вітаміну С. Тому параметром оптимізації ми обираємо показник вмісту аскорбінової кислоти у свіжій та замороженій сировині, оскільки саме він свідчить про досконалість розробленої технології. На збереження вмісту аскорбінової кислоти у заморожених напівфабрикатах найбільш істотний позитивний вплив справляє попереднє оброблення плодів та ягід розчинами кріопротекторів, їхній склад, тривалість оброблення.

Розглянемо ефективність попереднього оброблення плодово-ягідної сировини (на прикладі ягід чорної смородини).

Для перевірки достовірності отриманих результатів складаємо математичні моделі та побудову плану фактичного експерименту.

Ми здійснили трифакторний експеримент для визначення умов попереднього оброблення ягід комбінованим кріопротектором – сумішшю глюкози і лимонної кислоти.

На основі результатів попередніх досліджень прийняли вміст лимонної кислоти від 0,5 до 1,5%, оскільки збільшення концентрації негативно впливало на органолептичні показники заморожених ягід. При трифакторному експерименті в якості змінних виступають такі показники:

$x_1 (C_1)$  – вміст глюкози, %;

$x_2 (C_2)$  – вміст лимонної кислоти, %;

$x_3 (t)$  – тривалість оброблення, хв.

$y (BimC)$  – вміст вітаміну С в ягодах чорної смородини.

У загальному вигляді функцію можна представити так:

$$y = f(x_1, x_2, x_3)$$

(1)

Загальна схема математичної моделі має вигляд:

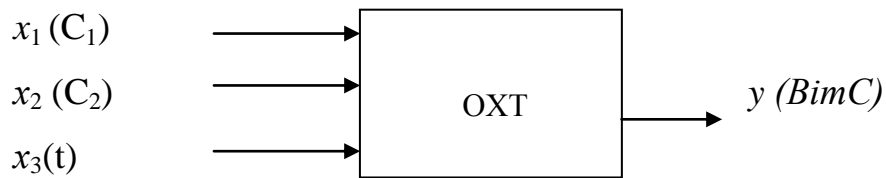


Рис.1. Загальна схема математико-статистичної моделі

Залежність вхідних параметрів від вихідної функції є лінійною, виходячи з цього, складаємо рівняння регресії:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (2)$$

де  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$  — коефіцієнти регресії.

Для проведення досліду складаємо спеціальні матриці планування експерименту з указаним їх числом та межами зміни факторів. Матриця представляє собою перелік варіантів, взятих в даній серії дослідів. У безвимірному виразі верхній рівень буде позначений (+1), а нижній (-1).

У таблиці 1 наведено матрицю трифакторного експерименту з факторами та параметром оптимізації (вмістом вітаміну С) в в ягодах чорної смородини.

Таблиця 1. Матриця трифакторного експерименту

№ п/п	Фактори			Параметр оптимізації (вміст вітаміну С)			
	C <sub>1</sub> , %	C <sub>2</sub> , %	t, хв	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	У <sub>ср.</sub>
1	10	0,5	10	145,4	150,6	132,2	142,7
2	20	1,5	10	162,2	146,8	164,6	157,9
3	10	1,5	60	158,8	166,4	149,5	158,2
4	20	0,5	60	196,6	182,1	190,4	189,7
5	10	0,5	60	146,6	150,8	154,4	150,6
6	20	1,5	60	237,4	240,1	246,8	241,4
7	10	1,5	10	158,8	150,2	160,4	156,5
8	20	0,5	10	155,5	158,8	142,6	152,3



Враховуючи попередню інформацію, для даного експерименту можна обрати рівні факторів та інтервали їх варіювання, наведені в табл. 2.

**Таблиця 2. Умови проведення експерименту з попереднього оброблення ягід кріопротекторами**

Умови експерименту	Позначення	Фактори		
		Вміст глюкози, С <sub>1</sub> , %; (x <sub>1</sub> )	Вміст лимонної кислоти, С <sub>2</sub> , %; (x <sub>2</sub> )	Тривалість оброблення, t, хв. (x <sub>3</sub> )
Нульовий рівень	x <sub>0</sub>	15	1,0	35
Крок варіювання	Δ x	5	0,5	25
Верхній рівень	x <sub>i</sub> <sup>+</sup>	20	1,5	60
Нижній рівень	x <sub>i</sub> <sup>-</sup>	10	0,5	10

Перевірка адекватності регресійної моделі виконується за критерієм Фішера [16, 17]:

$$F_p = \frac{s_{\text{заг}}^2}{s_0^2} = \frac{90,517}{56,25} = 1,61 \quad (3)$$

де  $s_{\text{заг}}^2$  – дисперсія адекватності;  $s_0^2$  – дисперсія відтворюваності; за таблицями для ступеня свободи  $f_1 = N - l = 8 - 4 = 4$  та  $f_2 = N(m - 1) = 8(3 - 1) = 16$  та для рівня значущості  $\alpha = 5\%$ ; де  $l = 4$  – кількість коефіцієнтів в рівнянні регресії.

Розрахункове значення критерію  $F$  порівнювали з критичним.

$$F_p = 1,61 < F_T = 2,5911$$

Робимо висновок, що отримане рівняння регресії є адекватним дослідженому процесові, що також підтверджується порівнянням дисперсій.

На підставі численних необхідних розрахунків (їх у статті не наведено) створено математичну модель прогнозування зміни вмісту аскорбінової кислоти у будь-яких видах плодово-ягідної сировини, обробленої комбінованим кріопротектором (глюкоза + лимонна кислота) перед заморожуванням, яка має вигляд:

$$\hat{y} = 3,094 * C_1 + 74,547 * C_2 + 0,551 * t - 3,659 * C_1 * C_2 + 0,007 * C_1 * t - 1,568 * C_2 * t + 0,105 * C_1 * C_2 * t + 79,74$$

Загальна похибка експерименту  $\Delta = 2,876 \%$ .

Для конкретного виду сировини (ягід чорної смородини) максимальна збереженість аскорбінової кислоти досягається при використанні комбінованого кріопротектора, концентрація складових якого становить 1% для розчину лимонної кислоти і 15% для розчину глюкози при тривалості оброблення ягід перед заморожуванням 35 хв.

На рисунках 2 – 4 зображено поверхні відгуку математичних моделей зміни вмісту аскорбінової кислоти від різних факторів.

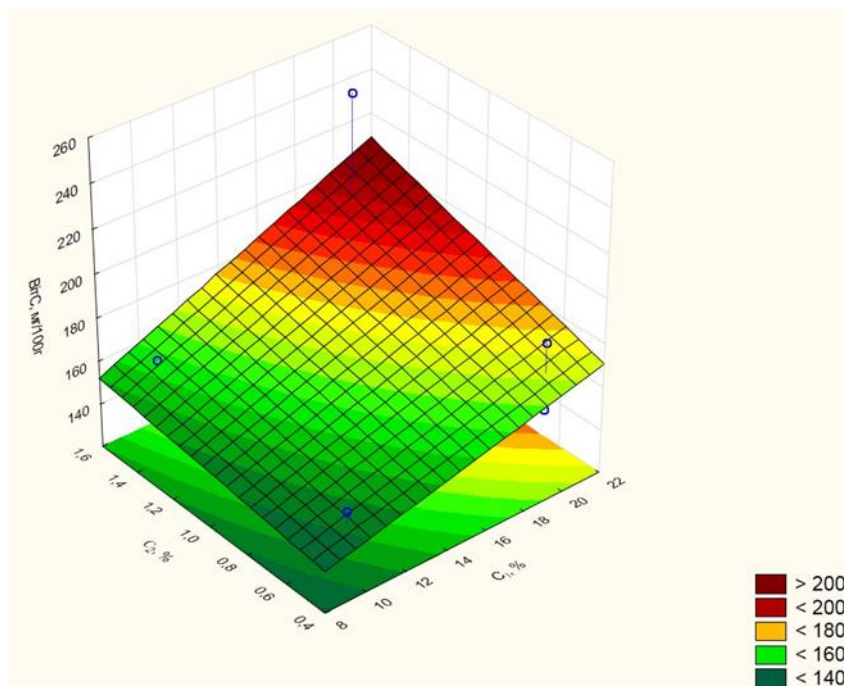


Рис. 2. Поверхня відгуку математичної моделі залежності вмісту вітаміну С від  $C_1$  і  $C_2$  при  $t = \text{const} = 35$  хв.

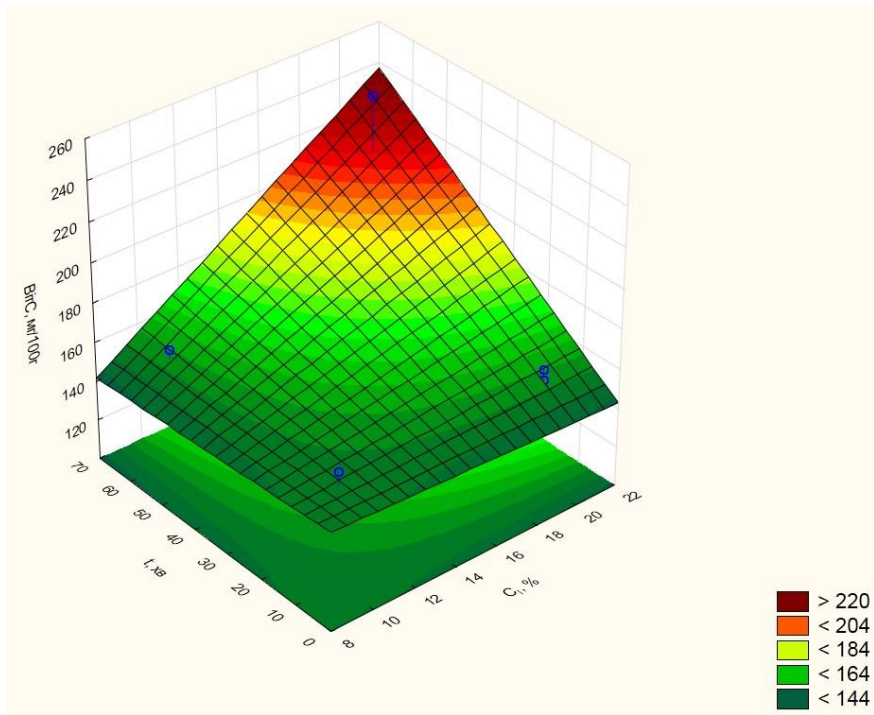


Рис.3. Поверхня відгуку математичної моделі залежності вмісту вітаміну С від  $C_1$  і  $t$  при  $C_2 = \text{const} = 1,0\%$ .

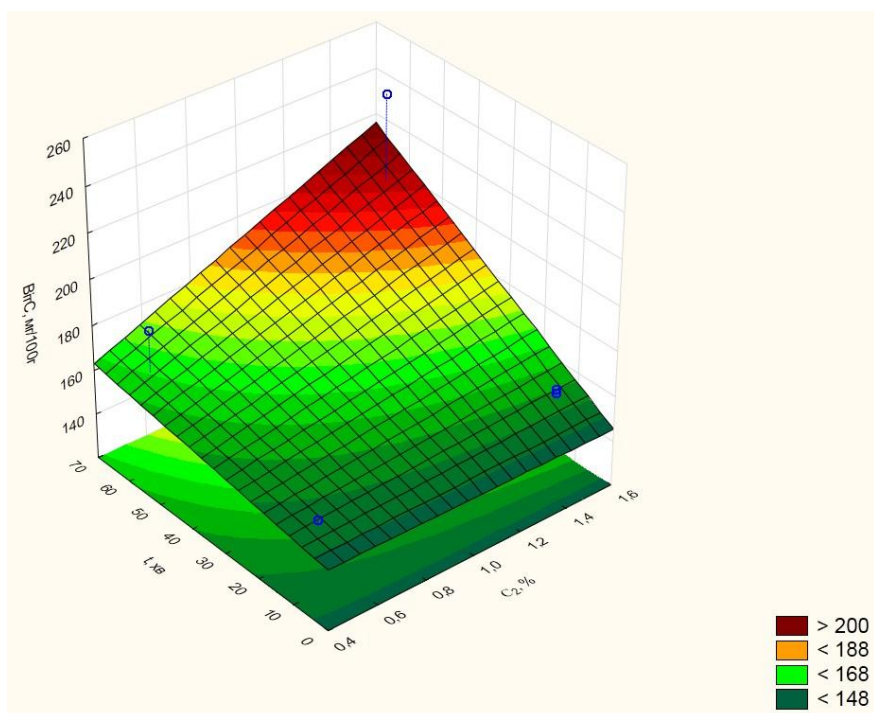


Рис.4. Поверхня відгуку математичної моделі залежності вмісту вітаміну С від  $C_2$  і  $t$  при  $C_1 = \text{const} = 15\%$ .

**Висновки.** Математична модель прогнозування перебігу певних технологічних процесів відіграє велику роль у проведенні наукових досліджень, вона допомагає визначити оптимальні параметри експерименту за мінімальний

час та заощадити витратні ресурси.

За результатами експериментальних та теоретичних досліджень розроблено за спланованою матрицею експерименту математичну модель залежності вмісту вітаміну С у заморожених ягодах, попередньо оброблених комбінованим кріопротектором (сумішшю глюкози та лимонної кислоти в різних концентраціях) та за різної тривалості оброблення у вигляді регресійної залежності; побудовано поверхні відгуку цієї моделі – вміст вітаміну С в ягодах чорної смородини в площинах досліджених параметрів впливу, які дозволяють наочно проілюструвати залежність від них даної цільової функції.

Реалізація теоретичних знань особливостей математичного моделювання показала позитивний ефект кріопротекції в технологіях заморожування, критерієм оцінки якого є мінімізація втрат аскорбінової кислоти при заморожуванні, зберіганні та дефростації ягід.

Застосування методів математичного моделювання у проведенні інноваційних досліджень, спрямованих на подолання недоліків традиційних технологій заморожування, є перспективним напрямом удосконалення методів консервування рослинної сировини з використанням штучного холоду.

## Література

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: 5.02.2019.
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*. 87. 2007. Pp. 930–944.

звернення: 18.05.2019.

6. Silva C. L. M., Gonçalves E. M. and Brandão T. R. S. Freezing of Fruits and Vegetables. In: 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 охдоровчих продуктів: монографія. Київ: Сталь, 2011. 363 с.

8. Белоус А.М., Грищенко В.И. Криобиология: монография. Киев: Наукова думка, 1994. 431 с.

9. Ляшок А. В. Планування багатофакторного експерименту при дослідженні процесу ультразвукового розпилення в тонкому шарі. *Вісник Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут". Сер. Машинобудування*. 2013. № 3. С. 13-17.

10. Марценюк О.С., Мисюра Т.Г., Попова Н.В. Особливості моделювання складних технологічних систем у харчових технологіях. *Наукові праці НУХТ*. 2018. Том 24, № 3. С. 122–131.

11. Семенова І. Ю. Математичні моделі МСС: навчальний посібник. Київ: Київський нац. ун-т ім. Т. Г. Шевченка, 2014. 82 с.

12. Худолей Г.М. Математичне моделювання та застосування ЕОМ у хімічній технології: конспект лекцій. Суми: Сумський державний університет, 2013. 183 с.

13. Хом'юк В. В. Структурна модель формування математичної компетентності майбутніх інженерів. *Науковий вісник Кременецької обласної гуманітарно-педагогічної академії ім. Тараса Шевченка. Серія: Педагогіка*. Кременець: ВЦКОГПА ім. Тараса Шевченка, 2015. Вип. 5. С. 160–168.

14. Сімахіна Г.О., Халапсіна С.В. Особливості заморожування ягід з ніжною текстурою. *Наукові праці НУХТ*. 2015. Т. 21, №4. С. 198–205.

15. Бодров В.С., Зав'ялов В.Л., Мисюра Т.Г. Математико-статистичні методи досліджень: Курс лекцій. Київ: НУХТ, 2007. 106 с.

16. Остапчук М.В., Станкевич Г.М. Математичне моделювання на ЕОМ:

підручник. Одеса: Друк, 2006. 313 с.

17. Дерканосова Н.М., Журавлев А.А., Сорокина И.А. Моделирование и оптимизация технологических процессов пищевых производств. Воронеж: Издательство ВГТА, 2011. 195 с.