

РОЗДІЛ 1. НАУКОВІ ТА ПРАКТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ ОТРИМАННЯ ШВИДКОЗАМОРОЖЕНИХ ПЛОДОВО-ЯГІДНИХ НАПІВФАБРИКАТІВ ПІДВИЩЕНОЇ БІОЛОГІЧНОЇ ЦІННОСТІ

Плодово-ягідна сировина – основне джерело постачання населення продукцією з підвищеним вмістом вітамінів, мінеральних сполук, інших біологічно активних речовин для забезпечення необхідних щоденних фізіологічних потреб організму людини [1]. Однак, це сировина сезонна, не придатна у свіжому вигляді до тривалого зберігання, тому період її споживання досить обмежений. І лише використання методів заморожування та низькотемпературного зберігання дає можливість зберегти властивості, склад і харчову цінність плодів та ягід, здійснити їх глибше перероблення [2] і, головне, забезпечити потреби населення у високовітамінній продукції впродовж року, особливо у міжсезонний період за відсутності свіжої сировини [3, 4, 5].

Останні кілька років асортимент замороженої плодово-ягідної продукції на вітчизняному ринку постійно розширюється [6], а попит на неї за прогнозами аналітиків щороку збільшується на 15-20%. Це пояснюється зростанням культури харчування населення, прагненням до здорового способу життя, а відтак до здорового харчування, основою якого є плоди, ягоди, овочі.

Збільшення попиту на заморожені напівфабрикати з цієї сировини визначається також постійно зростаючою тенденцією до розширення мережі готельно-ресторанного та громадського харчування. В період, коли немає свіжої сировини (а це понад 6 місяців щороку), саме заморожені плодово-ягідні напівфабрикати стають основою для виробництва холодних закусок, гарячих страв, десертів, салатів, оздобы для кондитерських виробів, наповнювачів для кисломолочних продуктів, морозива; сировиною для отримання соків, морсів, напоїв тощо. Використання заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів на підприємствах, в закладах ресторанного та громадського харчування має багато й інших переваг як з точки зору якості та безпеки замороженої продукції, так і щодо економічної складової. Штучний холод у харчовій промисловості дає можливість [16, 17, 18]: 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, так як його тривалість зменшується в кілька разів.

Незважаючи на такі очевидні переваги виробництва та реалізації заморожених плодів та ягід, їх ринок зростає значно повільніше, ніж овочів, оскільки отримана за традиційними технологіями плодово-ягідна продукція значно поступається свіжій сировині і за органолептичними показниками, і за якістю та безпекою. Недоліки традиційних технологій заморожування і в тому, що особливості структурних характеристик плодів та ягід [7] 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 [8].

Особливих умов вимагає заморожування ягід, зважаючи на їх ніжну текстуру, істотні ушкодження і руйнування мембран клітин при кристалоутворенні. За існуючих технологій цей процес проходить дуже повільно, сприяючи формуванню великих кристалів льоду, які й руйнують клітини рослинних об'єктів, викликаючи істотні втрати клітинного соку при дефростації заморожених матеріалів [9], а отже, зниження їх біологічної цінності стосовно свіжої сировини.

Таким чином, вітчизняна заморожена плодово-ягідна продукція поки що поступається імпортній за якістю та органолептичними показниками. Хоча сама сировина досить багата на біологічно активні речовини, за смаком, запахом, кольором відповідає високим споживчим вимогам і потребує лише нових та вдосконалених технологій заморожування аби відповідати світовим стандартам, наповнювати внутрішній ринок, орієнтуватися на експорт і поступово витіснити імпорتنу продукцію. Вдосконалення 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 [2]. Все це запобігає псуванню продуктів, зберіганню їх органолептичних показників, сприяє диверсифікації рослинної замороженої продукції, розширенню її ринку, впровадження інновацій у технології консервування з використанням штучного холоду.

Особлива увага приділяється розробленню нових більш досконалих способів заморожування, зберігання та дефростації плодів, овочів, фруктів, які забезпечували б максимальне збереження у цільових продуктах всіх цінних біокомпонентів сировини, їхню повну безпеку для споживачів і високу ефективність. До таких інноваційних підходів слід віднести ряд нових методів швидкого заморожування [10, 11]; заморожування після часткової дегідратації води [12], що сприятливо впливає на збереження текстури рослинних тканин; попереднє осмотичне зневоднення ягід розчином сахарози перед заморожуванням [13], що дозволяє підвищити якість продукції, оброблення ягід та зелених овочів композиціями антиоксидантів перед низькотемпературним зберіганням [158], розроблення комплексу кріозахисту рослинної сировини при холодильному консервуванні [156, 157] тощо.

З'ясувавши загальом основні наукові та практичні передумови вдосконалення технологій заморожування плодово-ягідних напівфабрикатів, доцільно перейти до більш конкретного трактування окремих позицій.

1.1. Виробництво та реалізація плодово-ягідної сировини в Україні

Останнім часом на світовому ринку виробляється і споживається велика кількість замороженої плодово-ягідної та овочевої сировини. Лідерами у її споживанні є Великобританія, Німеччина, Франція - понад 100 кг в рік на душу населення [14]. В Україні ця частка поки що майже в 20 разів менша. Серед країн-постачальників є Франція, Німеччина, Молдова (2,5% від всього обсягу ввозу даної продукції), Італія (2,1%) [15].

Сьогодні на вітчизняному ринку представлено більше десятка торговельних марок українських і європейських виробників заморожених овочів і фруктів, та майже 80 відсотків реалізованої в роздріб плодовоовочевої замороженої продукції завозиться з-за кордону. Це відкриває широкі перспективи для вітчизняних виробників замороженої продукції і дає підстави прогнозувати його позитивну динаміку. Основними чинниками таких прогнозів вбачаються наступні:

- постійне зростання серед населення України культури харчування і розуміння ролі компонентів харчових продуктів у забезпеченні нормального функціонування всіх органів та систем організму і, як наслідок, збільшення попиту на заморожені плоди і ягоди, передусім, у міжсезонний період;

- можливість досягнення високої якості заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів і можливий диференційований підхід до їх створення: експертне опитування показало, що композиційні суміші користуються великою популярністю у роздрібного покупця, а на монопродукцію більший попит відзначається з боку сфери ресторанного господарства, швидкого обслуговування, кулінарій, супермаркетів [16];

- практично необмежені ресурси плодів і ягід, у тому числі із залученням дикорослої сировини, на території України дає можливість забезпечити будь-який споживацький попит на будь-який смак. Декілька цифр: вітчизняні виробники ефективно переробляють лише 5... 10% вирощеної плодово-ягідної продукції. В 2019 р. вирощено 2500 тис. тонн такої сировини, а перероблено лише 774 тис. тонн. На 2025 рік планується отримати 4333 тис. тонн плодів і ягід та переробити 1300 тис. тонн [17].

- річне споживання високоякісних заморожених плодів і ягід необхідно підняти до європейського рівня, тобто збільшити у 10-15 разів; така тенденція має реальну основу - згідно з офіційними даними, в Україні в 2016 р. було виготовлено 6352 тонни швидкозамороженої плодоовочевої продукції, а в 2018 р. - уже 8912 тонн, тобто приріст склав 40% [18];

- висока інвестиційна привабливість даного виробництва, завдяки низьким цінам на сировину, постійно зростаючому попиту на швидкозаморожену продукцію різноманітного асортименту, нові технології вакуумного пакування (що не поступається імпортному) тощо; це гарантуватиме належну рентабельність і сприятливі терміни повернення інвестицій;

- світовий тренд натуралізації харчових продуктів і харчових інгредієнтів-збагачувачів відкриває широкі можливості використання заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів як безпосередньо, так і в якості поліфункціональних збагачувачів різних харчових середовищ, створюючи серйозну альтернативу шкідливим для здоров'я людини штучним добавкам;

- реальна можливість знизити залежність вітчизняного ринку від засилля імпоротної продукції та посилити рівень продовольчої безпеки у сфері виробництва оздоровчих продуктів [19].

Задля об'єктивності слід зазначити про кілька основних проблем, які уповільнюють подальший розвиток галузі швидкозаморожених напівфабрикатів. Це відсутність достатньої кількості вітчизняного устаткування для шокового заморожування плодів та овочів; це нестача кваліфікованих фахівців, які розуміються на сучасних процесах заморожування, їх особливостях, здатних розвивати та засвоювати нові технології, орієнтовані на мінімізацію втрат цінних БАР при заморожуванні, зберіганні та дефростації біооб'єктів. Це складність залучення необхідних фінансових ресурсів для впровадження інновацій у виробництво. Це висока залежність формування ціни на заморожену продукцію залежно від урожаю та попиту на неї.

Справді, сезонний чинник сильно виражений. За оцінками експертів [20], у літні та осінні місяці рівень продаж знижується вдвічі порівняно із зимово-весняним періодом. Проте ці проблеми поступово розв'язуються і ринок вітчизняної замороженої плодоовочевої продукції невпинно зростає. Все більш очевидними стають переваги низькотемпературного перероблення сировини та її зберігання перед іншими методами консервування. Серед них — висока якість заморожених продуктів протягом усього періоду зберігання (до 1 року і більше); їхні смакові та кольорові характеристики, близькі до натуральних, що передусім

приваблює і сектор громадського харчування, і індивідуальних споживачів; можливість повноцінної заміни свіжих плодів та ягід високовітамінною продукцією в міжсезонний період; стабільний сировинний ринок, в тому числі за рахунок дикорослої сировини, з прогнозованими обсягами заготівель і укладанням довгострокових контрактів за фіксованими цінами [21].

Важливого значення набувають інновації в технологіях заморожування, плодово-ягідної сировини, які ґрунтуються на використанні широкого спектру кріопротекторів органічної та мінеральної природи [22], на вивченні і впровадженні способів заморожування ягід з ніжною та щільною покривною тканиною [23], розробленні раціональних методів дефростації заморожених напівфабрикатів з мінімальними втратами клітинного соку [24], створенні системи управління безпекою виробництва заморожених плодів і ягід на етапах життєвого циклу на основі принципів HACCP [25] тощо.

Про динаміку розвитку ринку заморожених напівфабрикатів свідчать такі цифри. Аналітики EastFruit повідомляють, що Україна продовжує нарощувати обсяги експорту заморожених ягід і овочів в новому сезоні. За перші п'ять місяців сезону (червень – жовтень 2018 року) з України було експортовано 31,3 тис. тонн заморожених ягід і фруктів, або на 32% більше, ніж за той же період минулого року. Експорт заморожених овочів зріс на 18% за той же період, але обсяг експорту був набагато скромніше – всього 2,8 тис. тонн [26].

Однією із особливостей українського ринку заморожених напівфабрикатів є те, що виробництво фасованих заморожених плодів і ягід складає від 40 до 45%, решта продукції продається в нефасованому вигляді. Це пов'язано передусім із тим, що великий обсяг нефасованого продукту передбачено для подальшого перероблення або продається в роздріб. Він дешевший за аналогічний фасований продукт, однак з точки зору безпеки може містити ризики механічного, хімічного або мікробіологічного характеру. Тому перевагу в ході конкуренції отримують компанії, які вкладають інвестиції не лише у якість продукту, а й у упаковку; в кінцевому варіанті - в його просуванні на ринок, тобто створюють бренд, якому довіряють споживачі [27].

Зростання попиту на швидкозаморожену плодово-ягідну продукцію в Україні приводить до розширення асортименту. І якщо згідно з ОСТ III-19-84 «Страви та напівфабрикати десертні швидкозаморожені. Технічні умови» асортимент продукції складався переважно з вишень (слив, яблук) у цукровому сиропі, то тепер, наприклад, компанія «Ольвіта» нараховує більш ніж 50 найменувань, і майже половина з них - заморожені лісові ягоди, заморожені садові ягоди та фрукти [28].

Останні роки доля ринку напівфабрикатів відзначалася активним ростом та розвитком, але поки говорити про повне його насичення рано. Підбиваючи підсумки роботи у 2018 році, оператори оцінили загальний об'єм ринку у 256 тис. т. Сегмент заморожених напівфабрикатів в Україні становить 16-17% у структурі продовольчого ринку, однак цей показник нижче показника США в 4 рази [29, 30].

Більш того, зростають експортні поставки заморожених плодово-овочевих напівфабрикатів вітчизняних виробників - у 2017 р. вони склали понад 2,4 тис. тонн, що на 19% більш, ніж у попередньому році [31].

За даними щотижневого бюлетеня «Агроогляд: овочі та фрукти» (з посиланням на офіційну статистику), виробництво заморожених плодів та ягід в Україні в 2018 р. збільшилось у 9,13 разів. Тобто, в минулому році обсяги національного виробництва зросли з 588 до 7102 т [32]. Аналітики прогнозують у 2020-2021 роках розвиток ринку, який формуватиметься відповідно до тенденцій експорту. Попит на ринках насамперед європейське країн стимулюватиме українські підприємства до збільшення випуску замороженої продукції [33].

Заморожують плоди та ягоди 15 компаній, а лідерами за обсягами випуску стали ЗАТ «Фрау Марта», ТОВ «Краса», ТОВ «Арти», ТОВ «Грон» та ШП «Смілянська хłodня», які забезпечили 95% національного виробництва цієї продукції. Для прикладу: компанія «Смілянська хłodня», що на Черкащині, у 2017 р. випустила 5 тис. тонн замороженої продукції з ягід, овочів і фруктів, 90% з яких було експортовано до 15 країн Євросоюзу [34].

ТОВ «Краса» (Херсон) створено у 2002 році. Спеціалізується на заморожуванні ягід, кісточкових, баштанних культур, з 2005 р. реалізує продукцію під торговельною маркою «Дарус». ТОВ «Арти» (Харків) відзначається високоякісними свіжозамороженими сумішами для перших та других страв, фруктовими сумішами. ТОВ «Грон» (Дніпропетровськ) вважають експертом у виробництві та реалізації заморожених продуктів -ягід, фруктів, овочів у широкому асортименті, грибів. Останнім часом набуває популярності продукція компанії «Сіріус-Агро» (Звенигородський район Черкаської області, с. Водяники), яка спеціалізується на вирощуванні, фасуванні, заморожуванні плодів і ягід та їх реалізації. Загальна площа полів для вирощування становить 1100 га. У червні 2008 р. тут відкрито завод для шокового заморожування фруктів і ягід. Проектна потужність виробничих ліній заморожування продукції становить 5500 т/рік. На сьогодні завод цієї компанії вважається одним із найкращих і найпотужніших у Європі. Його продукцію сертифіковано і підтверджено Центром стандартизації й метрології України.

Всі зазначені компанії переконані, що виробництво, зберігання і реалізація ягід - дуже вигідний бізнес в Україні. Зростає попит на дану продукцію, а до зими стрибки цін на деякі ягоди можуть перевищувати вартість у 2-3 рази. Саме тому сьогодні дуже вигідно торгувати швидкозамороженими ягодами, наприклад: малиною, смородиною, чорницею, журавлиною, полуницею, вишнею, черешнею, сливою. Вони не тільки добре продаються, а й чудово зберігаються — за умови, якщо використовується шокове заморожування.

За даними, отриманими від операторів ринку, виробництво плодів та ягід шокового заморожування в Україні зросло максимум у 5,5 разів - із 1,4 тис. до 7,5...8,0 тис. Обсяг імпорту склав понад 3 тис. т. Основна частина плодово-ягідної продукції реалізується в Україні у вигляді заморожених сумішей. На їх частку припадає до 5% всієї замороженої продукції.

На прикладі аналізу діяльності провідних підприємств «Смілянська хłodня», «Фрау Марта», «Грон», «Краса», «Арти» очевидним є те, що сьогодні в українській індустрії заморожених плодів та ягід на перший план виходить орієнтація на закордонні ринки. Експорт заморожених плодів з України за останні 5 років значно збільшився і склав, згідно зі статистичними даними, близько 3600 т. Хоча високоякісною продукцією ми маємо в першу чергу забезпечити вітчизняних споживачів.

Наведені факти свідчать про те, що останнім часом вітчизняний ринок замороженої плодової, ягідної та овочевої продукції знаходиться в 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, основою якого є плодовоовочеві культури, і позитивними змінами в уподобаннях споживачів, розширенням сфери готельно-ресторанного харчування з її постійними потребами у якісних заморожених напівфабрикатах.

Ринок плодово-ягідної сировини досить перспективний. У 2019 році було вироблено 139,7 тис. т плодово-ягідної продукції, при цьому рівень її споживання в Україні (4 кг на одну особу в рік) залишається набагато нижчим європейського (36 кг) - виробництво плодів і ягід зростає в 1,5–2 рази швидше, ніж споживання [35]. На ринку ягід України лідирує полуниця. За даними Держкомстату України,

у 2013 році виробництво цієї культури становило 60,7; а у 2019 р. - 62 тис. т. - це сьоме місце в Європі за обсягами виробництва [36]. Наступними за поширенням в Україні ягідними культурами є малина та смородина. З 2011 р. виробництво малини в Україні, за оцінками проекту «АПК-Інформ: овочі і фрукти», зросло з 28 тис. т. до 1,4 млн. т. в 2019р. А експорт, якого до 2015-го практично не було, досяг 0,4 млн. т в сезон-2019 [37, 38]. Майже всю українську заморожену малину у 2019 році викупили країни ЄС [39]. В минулому році Україна експортувала майже 70 тонн замороженої чорної смородини на суму 52 тис. доларів США та 110 тонн заморожених порічок, вартістю 85 тис. доларів. В свіжому вигляді смородина та порічки з України не експортувались [40].

Україна стоїть на третьому місці в світі з виробництва заморожених дикорослих ягід. Аналітики зазначають, що плантації з журавлиною є перспективним видом ягідництва, зважаючи на поширення ідей здорового харчування у суспільстві. До того ж нові господарства можуть отримати державну підтримку в рамках програми на 2017-2021 роки. Держава виділяє фермерам кошти у сукупному розмірі до 1% ВВП, що формується в сільському господарстві [41]. Внутрішній ринок лохини за останні роки теж зростає, але, перш за все, за рахунок зниження ціни [42].

В Європі зростає попит на корисні в косметології, кондитерському виробництві та здоровому харчуванні «супер-фрукти» – плоди, які у великих кількостях містять клітковину, вітаміни, мінерали, антиоксиданти, пектини та інші нутрієнти, що допомагають організму зберігати здоров'я і молодість. В Україні наявні усі традиційні ягоди, які входять до лінійки супер-фруктів, а саме чорниця, обліпіха, лохина, ожина, журавлина та чорноплідна горобина [43], на основі яких можна і далі розширювати ринок заморожених напівфабрикатів [44, 45].

Забезпечення продовольчої безпеки країни, зокрема самозабезпечення плодами і ягодами, повинно досягатися не тільки підвищенням ефективності їх виробництва, а й вдосконаленням технологій перероблення, підвищенням якості виробленої продукції, максимального збереження усіх цінних біокомпонентів сировини. Єдиним придатним способом, який забезпечує усі поставлені вимоги, є низькотемпературне перероблення та зберігання, використання штучного холоду на всіх етапах – від поля до споживача.

1.2. Біологічно активні речовини плодово-ягідних культур: роль у системі життєзабезпечення організму людини

Відомо, що від структури харчування залежить настрій людини, здоров'я, працездатність та довголіття. Виходячи з цього, компоненти харчових продуктів повинні задовольняти такі вимоги [46, 47, 48]: побудова нових клітин і тканин організму; забезпечення енергії для функціонування органів та витрат на фізичну й розумову роботу; синтез і функціонування ферментів, вітамінів та інших БАР.

За сучасними уявленнями науки про здорове харчування рослинна сировина набуває все більшого значення у профілактиці та лікуванні ряду захворювань [49, 50]. Значну харчову і дієтичну дію мають овочі, плоди та ягоди, виготовлені на їхній основі продукти, особливо з додаванням нетрадиційних джерел БАР – лікарських рослин [51, 52]. Останнім часом медики-дієтологи стали активно розглядати проблему профілактики ракових захворювань аліментарним шляхом, зв'язаним з рослинними інгредієнтами, особливо з високим вмістом вітамінів [53] і мінеральних речовин [54], при складанні раціонів для різних груп населення [55].

З метою зміцнення імунної системи організму й попередження онкозахворювань рекомендується також вводити до раціону впродовж року вітаміновмісні плоди та ягоди – чорну смородину, чорноплідну горобину, малину, чорницю, ожину, вишні тощо [56, 57, 58].

Відомо, що рослини справляють потужну антиоксидантну дію на організм людини [59]. Їхній вплив виявляється підвищенням його стійкості до різноманітних шкідливих чинників (фізичних, хімічних, психоемоційних тощо) [60]. Антиоксиданти забезпечують необхідну активність антиокислювальної системи як важливої складової універсальної регулюючої системи організму [61]. Вона контролює рівень вільнорадикальних реакцій окислення й перешкоджає накопиченню окисних токсичних продуктів [62].

Крім того, антиоксиданти впливають на синтез і перетворення багатьох БАР (амінів, вітамінів тощо) та беруть участь у формуванні ряду структурних елементів клітини [63]. Найбільшу антиоксидантну активність мають такі БАР рослинної сировини, як токоферолі, β -каротин, аскорбінова кислота й фенольні сполуки з Р-вітамінною активністю. З цієї точки зору нагальною, наприклад, постала проблема забезпечення раціональним харчуванням військовослужбовців Збройних сил України і плодово-ягідна складова є значною частиною такого раціону [64, 65].

Таким чином, сукупність усіх зазначених властивостей рослинної сировини і продуктів на її основі визначається наявністю в них створених природою БАР, і саме завдяки їм забезпечуються харчові та біологічні потреби організму, захисні та реабілітаційні функції, нормальний перебіг усіх фізіологічних процесів.

Якість плодово-ягідної сировини, її смакові властивості, харчову та біологічну цінність слід розглядати як динамічну сукупність корисних властивостей, запрограмовану самою природою. Причому смакові властивості цієї сировини визначають в основному склад та кількісні співвідношення цукрів і органічних кислот, а дієтичну та лікувальну цінність – вміст есенціальних біологічно активних речовин, передусім аскорбінової кислоти, поліфенольних сполук тощо (Петрова В.І., 1986). З вітамінів в організмі утворюються коферменти і простетичні групи різних ферментів, що здійснюють найважливіші реакції обміну речовин [66]. До цих вітамінів, які іноді називають ензимовітамінами, відносяться передусім водорозчинні вітаміни групи В і їх джерело - смородина, виноград, яблука, чорниця, суниця, слива, вишня та інші культури. Входячи до каталітичних центрів різних ферментів, вітаміни групи В беруть участь у здійсненні багатьох процесів обміну речовин: енергетичному (тіамін і рибофлавін), обміні жирних кислот (пантотенова кислота) та пуринових основ (фолієва кислота) тощо [67]. Вітамін РР бере участь у реакціях клітинного обміну, в білковому обміні і підвищує ступінь використання в організмі рослинних білків, нормалізує секреторну функцію шлунку тощо.

Вітамінів В₁ і В₂ у більшості видів плодово-ягідної сировини небагато. Хоча і добова потреба організму в них теж невелика – 1,3 мг вітаміну В₁ і 1,6 мг вітаміну В₂. Та, зважаючи на досить високі рівні споживання плодів та ягід, можна прогнозувати, що людина отримує необхідну добову потребу тіаміну та рибофлавіну [68].

Найбільшу групу в плодах і ягодах складають вітаміни-антиоксиданти: аскорбінова кислота, каротиноїди (зокрема, β -каротин, лікопін, лютеїн), біофлавоноїди [63]. Каротиноїди, незалежно від наявності або відсутності у них здатності перетворюватись в організмі на вітамін А, володіють власною, не пов'язаною з цим перетворенням антиоксидантною активністю [69, 70]. Вітаміни – антиоксиданти входять до всіх плодів та ягід жовтого і оранжевого кольору. Вміст β -каротину може досягати досить високих значень (до 7 мг% в абрикосах, при добовій потребі 5-6 мг), до того ж плоди містять аскорбінову кислоту та

біофлавоноїди у високих концентраціях [71]. За літературними даними розбіжність у кількостях вітаміну С для ягід чорної смородини різних сортів перебуває в інтервалі 49,8...589 мг% [71]. Тому при виборі плодово-ягідної сировини, як високовітамінного джерела, необхідно проводити ретельний аналіз в межах певних класів і родин та обирати саме тих представників, що містять найбільшу кількість вітамінів.

Відомо, що аскорбінова кислота міститься винятково в зелених рослинах і, як правило, відсутня у безхлорофільних формах. Умови, що сприяють фотосинтезу, одночасно стимулюють і накопичення аскорбінової кислоти. Не менш важливим чинником її біосинтезу є наявність необхідних вихідних речовин. У 1959 р. російський учений В. Девятнін на основі проведених досліджень висунув твердження, що попередниками в утворенні аскорбінової кислоти є сполуки, які мають подібну структурну будову: головним чином це монози та шестиатомні спирти.

Аскорбінова кислота в плодах і ягодах перебуває в трьох формах – відновленій, окисненій (дегідроформа) та зв'язаній (аскорбіген). Дегідроаскорбінова кислота має всі властивості вітаміну С, але, порівняно з ним, менш стійка до дії зовнішніх чинників і швидко руйнується. Сучасними методами встановлено, що аскорбіген за певних умов може піддаватися гідролізові, внаслідок чого вивільнюється вільна аскорбінова кислота [72].

Аскорбінова кислота блокує утворення канцерогенних нітрозамінів з нітратів – харчової добавки, яка широко використовується у виробництві харчових продуктів; бере участь у регенерації α -токоферолу при вільнорадикальному його окисленні активними формами кисню; має важливе значення для системи клітинного імунітету тощо [73]. Найбільш важливими її джерелами є такі плодово-ягідні культури: айва (23...99 мг/100 г), агрус культурний (30...60 мг/100 г), малина (30...46 мг/100 г), порічка червона (80...100 мг/100 г), смородина чорна (400...570 мг/100 г), яблука (40...50%) [74].

Біохімічний склад проаналізованих плодів та ягід відзначається, у більшості випадків, досить високим вмістом біофлавоноїдів. Причому, за незначними винятками, спостерігається кореляція між вмістом цих двох біокомпонентів для кожного виду рослин. На думку науковців М. Головкиної та М. Новотельнова (1988), динамічна рівновага цієї системи може знаходитись у стійкому стані лише при певних концентраційних співвідношеннях флавонових сполук і аскорбінової кислоти. Детально вивчаючи вплив флавоноїдів на окислення аскорбінової кислоти, І. Давідек (1961) показав, що вони запобігають окисленню аскорбінової кислоти іонами металів. Механізм дії флавоноїдів полягає у блокуванні каталітичного впливу металів шляхом зв'язування їх у стабільні, нерекційноздатні комплекси. Флавоноїди сприяють економним витратам аскорбінової кислоти в живому організмі; загальновизнаною є їхня здатність зміцнювати стінки кровоносних судин і регулювати їхню проникність. Останніми дослідженнями доведено, що ефект впливу флавоноїдів на капіляри досягає максимальної інтенсивності при одночасному введенні аскорбінової кислоти [74].

З точки зору біології та медицини повна характеристика рослинної сировини за вмістом капіляррозміцнюючих сполук може бути дана лише за умови одночасної наявності в ній таких основних представників Р-активних сполук як безбарвні катехіни і лейкоантоціани, жовті флавиони та червоно-фіолетові антоціани [75]. Саме в аронії чорноплідній, чорній смородині, вишні, чорниці Р-активний комплекс охоплює всі названі необхідні сполуки. Для порівняння: у шипшині, наприклад, містяться в переважаючій кількості лише дві групи: катехіни та флавиони.

Не менший інтерес представляють досліджені плоди і ягоди як джерело отримання біологічно активних концентратів та натуральних барвників.

Наприклад, у зв'язку з вивченням БАР аронії чорноплідної постало питання про значення флавоноїдів у рослинних та тваринних організмах і перспективах розвитку їх отримання.

Нині, коли велике значення у збереженні здоров'я населення надається профілактиці захворювань, передусім серцево-судинних, надзвичайно важливим є пошук нових джерел БАР, у тому числі нетрадиційних, та їх залучення до сфери харчових технологій. Головним чином це стосується рослинних матеріалів, які поєднують у своєму складі значні кількості аскорбінової кислоти та високий вміст поліфенольних сполук.

Плоди і ягоди містять певні кількості органічних кислот – від 0,76% до 3,4%, що знову ж таки залишається властивим для кожного культурного сорту та дикорослих видів. Переважають такі органічні кислоти: яблучна, лимонна, щавлева. В менших кількостях виявлено бурштинову, фумаролу, винну, хінну, хлорогенову тощо. Всі ці кислоти надзвичайно важливі для нормального функціонування організму людини – у підтриманні кислотно-лужної рівноваги, у пригніченні розвитку шкідливих мікроорганізмів, у захисті організму від радіонуклідів, променевих уражень. Та особливою увагою науковців останнім часом користується бурштинова кислота рослин. І це не дивно. Діапазон її впливів надзвичайно широкий – вона стимулює діяльність нирок і кишечника, має протистресову, протизапальну, антитоксичну дію. Бурштинова кислота використовується для лікування анемії різного походження, радикулітів, серцево-судинних захворювань [76].

На основі бурштинової кислоти українські учені розробили ряд фармацевтичних препаратів і дієтичних добавок, наприклад, «Янтарин-Детокс», яка є регулятором обміну речовин в організмі. Завдяки синергічній дії бурштинової, глютамінової, фумарової кислот, нікотинаміді та солей кальцію досягається енергетична підтримка в організмі процесів дезінтоксикації та виведення чужорідних сполук.

1.2.1. Особливості біохімічного складу дикорослих ягід як обґрунтування доцільності їх введення до сфери харчових технологій. Особливе місце серед рослинної сировини, що містить значну кількість БАР, займають дикорослі плоди та ягоди – натуральні вітаміноносії, для яких характерні різні лікувально-профілактичні властивості [78]. Макро- та мікроелементи знаходяться в дикорослих в органічнорозчинній, тобто найбільш доступній, засвоюваній організмом формі. Збалансованість і кількісний вміст основних нутрієнтів такий, якого немає у інших видах рослинної сировини. Їхній біохімічний склад залежить від природно-кліматичних зон зростання. Тому вміст окремих нутрієнтів у плодах і ягодах з різних зон коливається у досить широких межах, наприклад, вміст вітаміну С у лохині – від 28,0 до 120 мг/100г, у журавлині – від 13,2 до 66,9, в чорниці – 6,3...36,0 мг/100г [79].

Дикорослі плоди та ягоди перш за все являються ефективним джерелом різноманітних вуглеводів, в числі яких – цукри, поліоли, пектинові речовини, клітковина, геміцелюлози [79], зокрема міститься 0,2...1,8% пектинових речовин з належними желуючими властивостями, що виявляються при певному співвідношенні пектинових речовин, цукру, кислот [80].

У найбільших кількостях у дикорослих плодах та ягодах містяться лимонна, яблучна, винна, щавлева, бурштинова кислоти. Їх загальний вміст коливається в широких межах – від 0,6 до 6,0%. Крім нелетких кислот у невеликій кількості присутні леткі кислоти: оцтова, мурашина, валеріанова, капронова. Кислоти фенольної природи та їх ефіри містяться в мікрокількостях в різних ягодах. Леткі кислоти формують аромат свіжих плодів та ягід.

У складі більшості плодів та ягід азотисті речовини містяться в невеликій кількості – 0,5...1,0% в перерахунку на білок. Дикорослі матеріали не є джерелом білку, однак, як показали наші подальші дослідження [81], вони теж посідають істотне місце у подоланні білкового дефіциту. У складі ягід ліпідів небагато (0,1...0,3%), сконцентровані вони переважно в насінні.

Біологічна цінність дикорослих плодів і ягід багато в чому визначається наявністю в них вітамінів та вітаміноподібних речовин. Це водо- та жиророзчинні вітаміни: аскорбінова кислота, вітаміни групи В (В₁, В₂, В₆, РР та ін.), біофлавоноїди. Серед жиророзчинних вітамінів - А, D, Е, К. Міститься незначна кількість вітаміну D – 0,1...0,2 мкг/100г. Вітамін Е стабілізує та захищає ненасичені ліпіди мембран від надлишкового окиснення, вітамін К сприяє згортанню крові [82]. Найбільше вітаміну К накопичують горобина, чорна смородина, шипшина, чорниця. Дикорослі плоди та ягоди являються джерелом мінеральних речовин, що відіграють важливу роль в обмінних процесах. Загальна кількість мінеральних речовин 0,2...0,54%. Це калій, натрій, кальцій, магній, які дають початок лужним сполукам, регулюючи лужно-кислотну рівновагу. Дикорослі ягоди є основними постачальниками речовин вторинного синтезу - поліфенолів, ароматичних сполук - у харчовому раціоні людини [83].

Серед дикорослих ягід, передусім, слід назвати чорницю. Її смак приємний, кисло-солодкий, трохи в'язучий (завдяки великому вмісту дубильних речовин – 0,13...0,31%). Забарвлення чорниці надає антоціан – мертилін. Чорниця містить вітаміни В₁, В₂, В₆, В₉, РР, D, до 15 мінеральних елементів, Р-вітаміноактивні речовини. Оскільки чорницю за існуючими технологіями не можна довго зберігати, її відразу переробляють на варення, сік, екстракт, джем, начинки (для пирогів, карамелі), сушать, заморожують або споживають свіжою [84]. У лохини смак – слабо-кислуватий або прісний, серед БАР вітаміни С, В₁, В₂, Р, Е, К, каротини; близько 16 мінеральних елементів, антоціани, катехіни тощо. Лохину використовують для виробництва варення, соку, киселів, вина, їх також сушать [79]. Чорна смородина, як і культивована, має антивірусну, антибактеріальну, антирадіаційну дію. Її ягоди кисло-солодкі, їх широко застосовують для приготування варення, соків, желе, мармеладу, джему, повидла, для вітамінних препаратів, лікерів, компотів, вин [84]. Не менш цінними є дикорослі ягоди малини та ожини. Ягоди малини містять 5,7-11,5% цукру, 1-2% органічних кислот, 9,1-44 мг% вітаміну С. В ягодах ожини 4-8% цукрів, 0,8-1,4% органічних кислот, вітамін С, каротини. Сучасні технології недостатньо використовують багатогранний та цінний склад дикорослих. За традиційних способів їх консервування відзначаються суттєві втрати барвних і та інших БАР (20...80%), що призводить до зниження якості отриманих продуктів.

Викладені відомості показують, наскільки важливо технологічний процес перероблення плодово-ягідної сировини, в тому числі дикорослої, вести таким чином, щоб отримані з неї напівфабрикати та готові продукти зберегли практично всі цінні речовини, закладені в ній природою (за винятком видаленої вологи); щоб продукти зберігалися протягом тривалого часу без погіршення якості, могли швидко відновлюватись, не поступаючись за показниками свіжим плодам та ягодам.

Найбільш ґрунтовна інформація про дикорослі плоди і ягоди була узагальнена в монографії Віри Петрової, виданої в 1986 р. В цій фундаментальній роботі показано цінність дикорослої сировини як харчової, так і лікарської; дано якісний та кількісний склад основних біокомпонентів; описано закономірності їх зміни в процесі росту та умов зовнішнього середовища; простежено взаємозв'язки біосинтезу продуктів основного обміну і біологічно активних речовин в плодах залежно від вегетаційного періоду [78]. Із незрозумілих причин майже 20 років потому ця скарбниця знань не поповнювалась і лише останнім часом інтерес до

дикорослої сировини набув належного значення. Свідченням цього є ґрунтовні праці у вигляді монографій [85], статей [86, 87], навчальних посібників [88]. І такі комплексні дослідження доповнюють дані згаданої монографії [78], вкотре дають підстави стверджувати доцільність введення до сфери харчових технологій високовітамінні дикорослі плоди та ягоди у свіжому, сушеному та консервованому вигляді.

1.2.2. Втрати біологічно активних речовин плодово-ягідних культур при зберіганні. У зв'язку з біологічними особливостями плодово-ягідних культур, успішне їх зберігання в післязбиральний період досягається шляхом контролю умов зберігання (температура, вологість). Оптимальні для кожного виду сировини умови забезпечують не тільки стабільність її товарних якостей, а й основних біохімічних показників: кислотності, сухих речовин, вмісту вітаміну С та фенольних сполук тощо. Для зберігання непридатні як передчасно, так і пізно зібрані плоди [89]. Для зберігання і транспортування на значні відстані їх знімають з плодоніжками, без нанесення механічних травм, вкладають у плоскі кошики і транспортують до місця сортування і пакування. Товарне оброблення складається з: сортування, калібрування, пакування в тару, маркування.

Застосовують кілька режимів зберігання плодів: при знижених температурах у звичайних атмосферних умовах, у холодильнику з регульованим газовим середовищем (РГС) та в холодильнику в поєднанні з модифікованим газовим середовищем (МГС) [90]. Найкраще серед ягід (брусниці, агрусу, чорниці, обліпихи, журавлини, смородини) зберігається журавлина, завдяки високому вмісту лимонної (2–3 %) та бензойної (0,02 %) кислот, які є консервантами. Брусницю й чорницю можна тривалий час зберігати в свіжому стані при температурі 0–1°C та відносній вологості повітря не менше 90 %. Ягоди чорної смородини не належать до сировини тривалого зберігання, але в холодильнику їх можна зберегти до 2-3 місяців [91] у ящиках, кошиках, невеликих коробках і поліетиленових пакетах. Білу і червону смородину в лотках при температурі від 0°C до -1°C можна зберігати 10-15 діб [92].

Малина і суниця при оптимальних умовах (температура 0...0,5°C, відносна вологість повітря 90...95%) зберігається лише кілька днів, а в камерах холодильника з регульованим газовим середовищем (CO₂-5...8%, O₂ - 3%, N₂-89...92%) при температурі 0...1°C і відносній вологості повітря 90...95% – 15 діб [93]. Чорниця, лохина, брусниця добре зберігаються в МГС, створюваному в поліетиленових пакетах (товщина плівки 30...60мкм): чорниця, лохина - до 15 діб, брусниця - до 2 міс.

У процесі зберігання ягід суниці спостерігали природне зменшення маси протягом 11 діб на 4,5-11,3%; втрати цукрів за цей час склали 23,3-35,5%, а органічних кислот – 31,6-35,8% [94]. Втрати аскорбінової кислоти протягом місяця зберігання становлять 32,1-43,4% [95]. Втрати вітамінів пояснюються негативним впливом зовнішніх чинників (кисень, світло, підвищена температура, мікробіологічні процеси у умовах високого вмісту води в плодах і ягодах), а втрати органічних кислот, пов'язані з інтенсивним диханням біооб'єктів, витрачанням кислот на частковий гідроліз сахарози до моносахаридів, дією кислотознижуючих бактерій і дріжджів, які розкладають яблучну кислоту на молочну та карбонову [92].

Навіть короткий аналіз матеріалів даного підрозділу свідчить про великі втрати цінних компонентів плодово-ягідної сировини при зберіганні. А якщо враховувати втрати сировини при збиранні, транспортуванні, переробленні, то за статистичними даними до столу українського споживача доходить лише 30-40% вирощеної продукції, в той час, як у передових країнах світу цей показник перевищує 80%. Тому для скорочення втрат сировини і її цінних біокомпонентів

(передусім вітамінів) на всіх етапах «від поля до столу» необхідно розробляти і реалізувати нові, значно досконаліші технології перероблення і зберігання сільськогосподарської продукції, що і визначає актуальність даної роботи.

На подальшому етапі теоретичних досліджень, на основі сучасної літератури узагальнено дані про особливості заморожування рослинних матеріалів з високим вмістом води (80...90%), про чинники кріоушкоджень клітин та характеристику сполук, здатних запобігати кріоушкодженню, забезпечуючи належну якість отриманих плодово-ягідних напівфабрикатів.

1.3. Фізико-хімічні основи заморожування плодово-ягідної сировини

1.3.1. Механізми і динаміка процесів кристалоутворення при заморожуванні сировини. Фізичною сутністю процесу заморожування будь-яких біологічних об'єктів є фазове перетворення наявної в них води із рідкого стану в кристалічний [96]. Це супроводжується зниженням температури всієї системи і виділенням теплоти льодоутворення [97].

Температура найбільшою мірою гальмує швидкість і впливає на характер протікання обмінних процесів в системах. Модифікуючи стан рідкої фази, вона впливає на інтенсивність ферментативних, біохімічних та інших реакцій. І саме це є особливістю процесу заморожування, оскільки перетворення води на лід перешкоджає життєдіяльності мікроорганізмів, різко уповільнює швидкість перебігу хімічних і біохімічних процесів у рослинній сировині, які негативно впливають на колір, аромат, смак, викликають руйнування вітамінів [98]. За законом Вант-Гоффа - Арреніуса зниження температури на кожні 10°C уповільнює швидкість перебігу реакцій у 2-4 рази, що теж обґрунтовує доцільність використання низькотемпературних процесів при переробленні сільськогосподарської сировини, зберіганні і транспортуванні готової продукції.

Від інших продуктів рослинництва плодово-ягідна сировина відрізняється високим (80-90%) вмістом води. Така насиченість рослинних тканин призводить до інтенсивного обміну речовин в період зберігання, підвищених витрат вологи на випаровування, зниженої стійкості до руйнівного впливу фітопатогенних мікроорганізмів. Тому вивченню води в біологічних об'єктах присвячено велике число фундаментальних досліджень (С. Аксьонов, 1987; А. Залялов, 1988; Б. Люйє, 1986), на основі яких встановлено, що під дією води відбуваються реакції гідролізу складних органічних сполук на більш прості (цукроза → глюкоза + фруктоза; молекули жиру → жирні кислоти + гліцерин), реакції гідратації (набубнявіння крохмалю) тощо. Великий вміст води у тканинах рослинних матеріалів зумовлює високу активність ферментів і, як наслідок, інтенсивні біохімічні процеси. При зниженні концентрації води активність ферментів значно зменшується, що широко використовується при консервуванні плодів та ягід [99].

Наявність у рослинних матеріалах білкових та пектинових речовин, здатних зв'язувати велику кількість води, зберігає форму та структуру готових продуктів при низькотемпературному консервуванні. Теоретично оптимальний варіант отримання продукту найвищої якості - повна кристалізація води матеріалу. Однак його неможливо реалізувати на практиці, оскільки вода має різні форми зв'язку з різними компонентами біооб'єктів, в даному випадку плодів та ягід [98].

Згідно з класифікацією академіка П.А. Ребіндера, вода у колоїдному матеріалі може бути хімічно, фізико-хімічно, фізико-механічно зв'язаною. За спрощеною класифікацією воду розділяють на вільну і зв'язану. Воду, що є розчинником цукрів, кислот, багатоатомних спиртів, азотистих речовин, фенольних та барвних

сполук, водорозчинних вітамінів, солей, називають *вільною*. Цілеспрямований вплив на цю частку води, разом з іншими операціями, дає можливість регулювати процеси, що проходять у сировині при її заморожуванні. Вільна вода є також регулятором осмотичного тиску, поверхневого натягу та інших параметрів [98, 99]. Наявність вільної води в сировині, склад і концентрація розчинених у ній компонентів справляє великий вплив на хімічні і біохімічні перетворення сполук, що відбуваються при заморожуванні рослинних матеріалів і, як наслідок, на якість отриманих продуктів. Вільна вода досить легко кристалізується.

Воду, що утворює навколо макромолекул колоїдної дисперсності (клітковини, крохмалю, протопектину, білків, геміцелюлози тощо) тонку оболонку, називають *зв'язаною*. Їй властиві свої особливості. Вона міцно прилягає до поверхні часток матеріалу, густина її значно перевищує густина вільної води. Молекули зв'язаної води орієнтовані в просторі, тому її діелектрична стала в десятки разів менша, ніж у вільної [98]. Завдяки цьому зв'язана вода дуже міцно утримується біля поверхні біомолекул, не бере участі у розчиненні електролітів, не кристалізується при заморожуванні [100].

Існування в рослинній клітині фракції зв'язаної води розглядається як своєрідний бар'єр, котрий протидіє ушкоджуючій дії концентрованих розчинів солей на біополімери клітин в процесі виморожування вільної води. Тому співвідношення вільної і зв'язаної води потрібно враховувати при розробленні технологічних режимів заморожування для кожного виду сировини.

Встановлено, що в клітинах свіжої сировини міститься менше зв'язаної води, ніж у сухій, а в рослинах – менше, ніж у продуктах тваринного походження [101, 102]. Сучасні методи дають можливість виявити декілька фракцій води, котрі характеризуються різною рухливістю молекул. Методом протонно-магнітного резонансу (ПМР) науковці [103] вивчили рухливість молекул води при холодильному консервуванні рослинних об'єктів. Було зроблено висновок про наявність у рослинній клітині трьох форм води. Основна її частина заморожується при температурі від 0 до -4°C , і її можна віднести до вільної води. Воду, котра вимерзає в діапазоні температур від -4°C до -14°C , автори вважають слабкозв'язаною. А незначна частина води, зв'язана гідратно, в спектрах ПМР реєструвалась як рухлива до досягнення температури -30°C . Тобто, це всі ті фракції, які піддаються заморожуванню і кристалізації. І хоча у згадуваній роботі спектри, нижче -30°C , не знімалися, можна прогнозувати, що при заморожуванні рослинних соковитих об'єктів зниження температури до -30°C забезпечує кристалізацію практично усієї вільної води, частка якої в свіжій сировині досягає 80% від усієї маси води.

Це підтвердилось у наших подальших дослідженнях. Встановлено також, що чим вищий вміст в рослинній клітині розчинених речовин – цукрів, інших вуглеводів, кислот, солей, тим нижча криоскопічна температура (у вишні вона становить $-3,5^{\circ}\text{C}$, а у винограді -5°C) [104], а значить і кінцева температура заморожування вільної води.

Таким чином, при заморожуванні соковитої рослинної сировини в першу чергу починає замерзати та частина води, яка має слабкі зв'язки з гідрофільними колоїдами, і в якій менше міститься розчинених речовин. Ця вода знаходиться в міжклітинному просторі рослинних тканин, в яких в першу чергу починають утворюватися кристали льоду, що викликає збільшення концентрації розчину, тобто збільшення осмотичного тиску. В результаті різниці концентрації всередині клітин і міжклітинному просторі відбувається переміщення води з клітин у міжклітинний простір і кристали льоду в ньому збільшуються, а клітини зневоднюються [105].

Зростання зовнішніх кристалів льоду залежить від швидкості охолодження системи – чим повільніше зменшується температура, тим більших розмірів

набувають кристали льоду, і навпаки- збільшення швидкості охолодження забезпечує формування дрібнокристалічного льоду, руйнуюча дія якого дуже незначна. І тим більшою є ймовірність руйнування рослинних клітин. У роботах П. Мейзура (1966-1979) з'ясовано, що при повільному заморожуванні загибель клітин відбувається саме в результаті росту позаклітинних кристалів льоду і дії «ефектів розчину». Хоча, наприклад, пектинові речовини у складі плодів і ягід мають гідрофільні властивості, тобто можуть зв'язувати велику кількість води, сприяти утворенню гелеподібної структури, створюючи своєрідний бар'єр утворенню великих кристалів льоду, здатних руйнувати клітини і мембрани [85]. Це позитивно впливає на якість сировини при заморожуванні та її дефростації.

Від розмірів утворених кристалів льоду залежить також здатність заморожених матеріалів до відновлення, а також величина втрат клітинного соку при дефростації [99], і чим дрібнішими є утворені кристали, тим більшою мірою проявляються зазначені властивості, тобто підвищується здатність до відновлення і до мінімуму зводяться втрати клітинного соку. Таким чином, при визначенні технологічних режимів заморожування ягід і плодів необхідно враховувати характер кристалоутворення і локалізацію льоду в рослинних тканинах.

Мета заморожування, як і будь-якого іншого способу консервування, полягає в тому, щоб звести до мінімуму або сповільнити реакції, що 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 [9].

Встановлено, що низькі температури не призводять до незворотної інактивації ферментів, а дають можливість на певний час і за певних умов різко обмежити їхню активність [106], що в свою чергу гарантує зберігання заморожених чи охолоджених продуктів протягом тривалого терміну без зниження їх якості, який для кожного конкретного виду сировини потрібно встановлювати індивідуально. Відомо, що ферменти зумовлюють всі біологічні процеси, які відбуваються в живій чи зруйнованій клітині [107]. Тому зміна їх активності має істотне значення для пояснення цих процесів та контролю над ними. В плодово-ягідній сировині окислювально-відновні реакції каталізують оксидоредуктази: аскорбатоксидаза, пероксидаза, каталаза, поліфенолоксидаза [78]. Наприклад, швидке потемніння овочів та фруктів після їх подрібнення та витримці на повітрі зумовлено присутністю ферменту поліфенолоксидази, хоча участь у цьому процесі можуть брати також пероксидази та інші оксидоредуктази [108].

Оскільки ми обираємо рослинну сировину, перш за все, в якості природного джерела вітамінів, нас цікавлять сполуки, здатні пригнічувати чи зовсім нейтралізувати активність певних вітамінів. З цієї точки зору зазначені оксидоредуктази доцільно розглядати в ролі як антивітамінів. Таким сполукам присвячено значну кількість наукових праць, опублікованих у 50-80-ті роки минулого століття. Їхні автори (В. Туманов, 1959; М. Островський, 1973; І. Єфремов, 1976; О. Покровський, 1976; W.Wooly, 1959) давали різне визначення терміну «антивітаміни», включали до цієї групи різні природні сполуки та їх синтетичні структурні аналоги, виявляли дійсні антивітаміни у харчових продуктах (наприклад, фітин).

Однак цей широкий спектр робіт не можна вважати завершеним і на сьогодні. Сучасному розумінню терміну «антивітаміни» найбільш відповідає визначення, запропоноване Р. Сомодї: «Антивітаміни це сполуки, здатні зменшувати або повністю ліквідувати специфічний ефект вітамінів, незалежно від механізму їхньої дії» [109].

Антивітаміни у складі харчових продуктів негативно впливають на есенціальні мікронутрієнти, модифікуючи їх і зменшуючи біологічну активність шляхом інактивування або зв'язування у малорозчинні комплекси. Серед антивітамінів особливий інтерес представляє фермент аскорбатоксидаза. Під її впливом при підвищених температурах в процесах технологічного перероблення сировини на готові продукти втрачається майже або повністю увесь запас аскорбінової кислоти, синтезований у сировині природою [68]. Це і є однією з основних причин цілорічного дефіциту цього вітаміну у раціонах харчування населення України, оскільки на вітчизняних харчових підприємствах переважають високотемпературні способи перероблення плодів і ягід. Таку ж роль виконує фермент поліфенолоксидаза, яка містить в якості коферменту іони міді, що викликають окислення фенольних сполук з однією чи кількома фенольними групами молекулярним киснем.

Аскорбатоксидаза теж містить у складі молекули іони міді. Цей фермент шляхом ініціювання перетворень у ряду аскорбінова кислота - дегідроаскорбінова кислота - дикетогулонова кислота призводить до утворення з аскорбінової кислоти надзвичайно термолабільних форм [67]. Ось чому, незважаючи на те, що в організмі людини дегідроаскорбінова кислота виявляє майже таку ж біологічну активність, як і вітамін С, її накопичення у харчовій сировині під впливом аскорбатоксидази свідчить про практично повну втрату вітамінної цінності і сировини, і продуктів, якщо технологічний процес перероблення передбачає використання високих температур.

Варто звернути увагу і на ферменти пероксидазу та каталазу. Окислення БАР рослинних матеріалів відбувається під дією атомарного кисню, який відщеплюється безпосередньо від пероксиду водню або проміжних перекисних сполук. При розробленні вдосконаленої технології заморожування плодів і ягід, варто скористатись особливостями взаємодії цих ферментів, встановлених у роботі Петрової В.П. [71] – у незруйнованих клітинах рослинної сировини каталаза інгібує дію пероксидаз, а в зруйнованих клітинах вона сама легко інактивується і пероксидази діють особливо інтенсивно, призводячи до зниження біологічної цінності сировини і отриманих із неї готових продуктів. Тому варто орієнтуватись на якісний підбір плодів і ягід, без ушкоджень покривних тканин і за можливості уникати їх подрібнення перед дією низьких температур, що дозволить використати повною мірою інгібуючий ефект каталази.

Разом з тим, зазначені негативні впливи досить виражені саме для овочевих культур і значно менше для плодів та ягід. За існуючими даними вміст, наприклад, аскорбатоксидази в огірках, кабачках досягає 80 мг% [110], а в більшості плодів і ягід вона знаходиться або в незначних кількостях, або повністю відсутня на етапі повного дозрівання, особливо в засушливих умовах [71].

1.3.2. Сучасні способи заморожування плодово-ягідної сировини.

Уже зазначали, що за даними статистики, експертних оцінок понад 50% врожаю плодів та овочів не доходить до столу вітчизняного споживача внаслідок транспортних втрат, недосконалих технологій перероблення, відсутності належних умов зберігання та достатньої кількості надійного вискоєфективного обладнання.

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. Саме завдяки таким підходам можна в короткі строки переробити значну кількість плодів та ягід на напівфабрикати підвищеної біологічної та споживчої цінності.

В даний час в світі розвивається тенденція наближення об'єктів перероблення сільськогосподарської продукції до місць її вирощування. Це допомагає отримати в готовій продукції практично всі БАР сировини, завдяки мінімальному терміну її зберігання і відсутності втрат та товарного вигляду при транспортуванні. Проте в Україні малий і середній бізнес ще не набув такого розвитку, зокрема, забезпечення необхідним обладнанням, тому доцільно розглянути сучасні технології заморожування, які реалізуються на промислових підприємствах.

Ефективність заморожування підтверджено численними експертними дослідженнями, хіміко-технологічною оцінкою заморожених і дефростованих напівфабрикатів, їх належними споживчими характеристиками і постійно зростаючим попитом у споживачів [111-115]. 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 біооб'єктів та ступенем руйнування їх тканинних структур [116, 117, 118]. Ця закономірність полягає в тому, що швидке заморожування сприяє утворенню дрібних (в середньому $11 \times 25 \times 30$ мкм), рівномірно розподілених у міжклітинному просторі кристалів льоду [117]. Гістологічний аналіз швидкозаморожених рослинних тканин показує, що зміни її структури загалом зводяться до деякої деформації клітин без порушення їх загальної цілісності. Саме тому при дефростації заморожених матеріалів втрати клітинного соку незначні.

Як уже зазначено вище [117] при повільному заморожуванні, навпаки, утворюються великі кристали льоду (в середньому $200 \times 400 \times 800$ мкм), розміщені у міжклітинному просторі. В результаті тиску кристалів льоду на оболонки клітин, особливо в місцях їх найбільшого скупчення, вони частково або повністю руйнують мікроструктури об'єктів заморожування. Негативний вплив такого явища особливо проявляється при дефростації заморожених матеріалів – вологоутримуюча здатність тканин різко знижується і, відповідно, зростає вологовіддача і витікання із зруйнованих клітин соку разом з розчиненими в ньому БАР. Їх втрати досягають 70-80%. Більш того, саме збільшення втрат клітинного соку при дефростації можна розглядати як показник ступеню руйнування мікроструктури клітин при повільному заморожуванні. Разом з тим, температура заморожування не є критерієм руйнування мікроструктури клітин [116].

Тривале вивчення процесів заморожування дало можливість окреслити межі основних параметрів процесу швидкого заморожування рослинних матеріалів [117]: температура заморожування $-30...-37^{\circ}\text{C}$; середня швидкість руху охолодженого повітря 5...8 м/с.

Зрозуміло, що тривалість заморожування безпосередньо залежить від розміру плодів і ягід, їх заморожування в цілому чи подрібненому вигляді тощо, і повинна визначатись для кожного конкретного виду сировини.

Підсумовуючи накопичений досвід в даному напрямі, в тому числі кріобіохімічні дослідження, присвячені з'ясуванню процесів кристалоутворення в біологічних системах, провідні вітчизняні кріобіологи М.С. Пушкар, А.М. Білоус і В.І. Грищенко зробили узагальнюючий висновок, що процес виникнення та росту кристалів льоду залежить від інтенсивності охолодження та переохолодження, швидкості заморожування-відігрівання, а також природи і концентрації

розчинених у клітинному соці сполук [119]. Ці ж автори пропонують розрізняти декілька видів швидкості заморожування біооб'єктів: дуже повільне – менше 1 м/с; повільне – 1...4 м/с; швидке – 5...50 м/с; надшвидке 50...70 м/с [127]. Такий поділ швидкостей заморожування (тобто швидкості просування фронту заморожування в середовищі процесу від поверхні продукту до його центру) характерний і для харчових технологій [120].

Отже, виходячи з класичного твердження, що заморожування – це фазовий перехід, пов'язаний із утворенням льоду в біооб'єкті, зрозуміло, що здійснення процесу кристалізації води в заморожених матеріалах з дотриманням оптимальних умов, запобіганням кріоушкодженню клітинних структур рослин є основним чинником отримання заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів високої біологічної та споживчої якості.

Технологію швидкого заморожування плодів та ягід здійснюють в апаратах спеціальної конструкції [121]. Наприклад, тунельному морозильному апараті TROLL FREEZE фірми Frigoscandia; флюїдизаційних апаратах різних виробників, таких як Starfrost (Англія), Frigoscandia (Швеція) та інших. Розроблено і реалізуються апарати для заморожування контактним та безконтактним методом [112].

Слід зазначити, що методи флюїдизаційного та напівфлюїдизаційного заморожування набули високої популярності уже в 70-х роках минулого століття і їх детально описано для отримання заморожених плодів та ягід у фундаментальній роботі авторів Я. Постольски і З. Груды «Замораживание пищевых продуктов» (1978 р). Ці методи значною мірою витіснили колись надзвичайно популярні способи заморожування полуниць, суниць і інших видів ягід в індивідуальній упаковці в сиропі або цукрі.

Загалом, в обладнанні для заморожування, яке використовується в даний час, закладено ті ж конструктивні особливості, як і в апаратах 70-х років минулого століття, правда з істотним вдосконаленням окремих ділянок технологічних ліній [118]. Як і колись, так і тепер в цих апаратах заморожують широкий асортимент сировини – ягоди (полуниці, малина, смородина, ожина, журавлина, чорниця), плоди (вишні, черешні, сливи тощо). Незмінним залишається принцип флюїдизації – у таких апаратах кожна одиниця заморожуваного матеріалу перебуває у завислому стані, безперервно рухаючись у потоці охолодженого повітря.

У більшості флюїдизаційних апаратів шар заморожуваного продукту перебуває на сітчастому конвеєрі з нержавіючої сталі [123]. І саме завдяки такій його конструкції повітря проходить крізь отвори конвеєру, піднімає частки заморожуваного матеріалу, відокремлює їх одна від одної і підтримує у завислому стані. До складу флюїдизаційного тунелю входить не менше двох сітчастих конвеєрів, тобто вони є невід'ємною складовою для здійснення даного способу заморожування. І з цієї точки зору мабуть більш правильно називати цей апарат флюїдизаційно-конвеєрним (за Мак Лоухленом, США) і саме таку назву він має в уже згадуваній роботі Я. Покровськи та З. Груды. За діючою технологією ягоди та фрукти заморожують в апаратах даного типу при температурі $-30...-38^{\circ}\text{C}$ і швидкості руху повітря 5...8 м/с. Це гарантує швидке «шокове» заморожування і дозволяє зберегти форму заморожених матеріалів при транспортуванні [126].

Задля об'єктивності необхідно зазначити недоліки технології заморожування у флюїдизаційних апаратах. Річ у тому, що при вході в морозильний апарат плоди та ягоди мають вологу поверхню після миття. Тому для її видалення біля конвеєру встановлюють підсушуючі вентилятори З одного боку це запобігає грудкуванню заморожуваних матеріалів і їх налипанню на поверхню конвеєру, а з іншого – призводить до значних втрат електроенергії на роботу вентиляторів апарату, системи керування ними, та системи холодопостачання [122]. Вентилятори також

забезпечують на етапі флюїдизації необхідну для кожного продукту швидкість повітря – якщо вона буде меншою оптимального значення, то шар продукту залишається щільним, якщо більшою – часточки продукту виноситимуться в камери разом з повітрям.

Авторам [124] вдалось досягти помітного зниження енерговитрат здійсненням заморожування матеріалів у дві стадії: заморожування поверхневого шару, що забезпечує збереження поверхні і форми плодів та ягід, а на другій стадії - їх дозаморожування в поліетиленових пакетах безпосередньо в камерах зберігання при -20°C . Внаслідок цього істотно знижується енергоспоживання та тепловий еквівалент вентиляторів флюїдизаційного апарата.

Для встановлення раціональних варіантів системи холодопостачання цієї ділянки автори отримали чисельну інформацію про температурне поле конкретного об'єкту заморожування в певний момент часу на основі методу елементарних теплових балансів і вирішення задач нестационарної теплопровідності [125]. Це дало можливість точніше оцінити теплове навантаження на різні складові системи і визначити економічний ефект від впровадження запропонованої технології.

До недоліків заморожування плодів та ягід в тунельних апаратах, в яких матеріали під час заморожування перебувають у стані спокою при транспортуванні стрічковим конвеєром по морозильному тунелю (переважно розсипом) зазнають істотних втрат маси за рахунок усихання; недоліком є також значні витрати електроенергії на роботу вентиляторів, які за даними [121] можуть досягати 25% сумарних витрат на заморожування.

Особливістю технології, що використовується зараз на деяких вітчизняних підприємствах (наприклад, компанія «Агро-Сіріус», Черкаська область) є шокове заморожування сировини. На сьогодні його розглядають як інноваційний підхід у холодних технологіях. Сутність шокового заморожування полягає в тому, що процес відбувається протягом 15...20 хв. при температурі $-35...-40^{\circ}\text{C}$ [123, 126].

Основне завдання промислової або комерційної лінії шокового заморожування ягід і фруктів - це забезпечення майже миттєвої консервації продукту, що дозволить зберегти їхню харчову цінність і смакові якості. Зазвичай вона досягається шляхом швидкого охолодження плодів і ягід до температури в центрі продукту -18°C і нижчої в спеціальних морозильних камерах шокового заморожування, ціна яких сьогодні доступна навіть невеликому бізнесові [126]. Вперше використовувати обладнання для шокового заморожування ягід почали ще в 1910 році, проте сама технологія глибокого заморожування стала популярна тільки в середині 60-х років, коли до неї почали застосовувати флюїдизацію.

Найбільшою популярністю користуються два типи камер шокового заморожування: комерційна серія - продуктивність від 65 до 300 кг/год. Такі шафи шокового заморожування варто купувати для невеликих харчових виробництв, кейтерингу і громадського харчування; промислова серія - продуктивність від 220 до 660 кг/год. Це можуть бути цілі лінії шокового заморожування плодів та ягід, камери яких зазвичай встановлюють на великих харчових виробництвах, а також супермаркетах і гіпермаркетах.

Для шокового заморожування рослинної сировини розробляється і реалізується спеціальне високотехнологічне обладнання для повітряного, безконтактного та контактного процесів [144, 146, 147]. Така технологія, здійснена на даному обладнанні, особливо приваблива для бізнесу, оскільки дає можливість підприємству-виробнику частину своєї продукції заморозити і реалізувати безпосередньо споживачеві за більш високою ціною, ніж свіжу сировину, в будь-якому місці і в будь-який час. Автори [147] відзначають переваги використання шокового заморожування продуктів: бактеріологічна чистота, істотне скорочення втрат маси продуктів, збільшення терміну зберігання та значно вища якість

заморожених продуктів порівняно із традиційним способом. Такі результати цілком обґрунтовані, адже на сьогодні накопичено значний науковий потенціал з виробництва швидкозамороженої продукції, основу якого складають фундаментальні дослідження А.М. Бражникова, О.М. Буянова, К.П. Венгера, М.А. Головкина, Е.І. Каухчешвілі та інших вчених [116, 121, 123, 147].

Дуже важливою характеристикою продукції швидкого заморожування є її мікробіологічна та токсикологічна безпека, доведена в роботах [150, 151]. Ще один позитивний ефект швидкого заморожування рослинної сировини позиціонується в роботі [152] – в ході цього процесу у ягодах після заморожування різко збільшується вміст антоціанів-антиоксидантів (наприклад, у чорноплідній горобині з 452,9 мг% у свіжій ягоді до 1743,4 мг% у швидкозамороженій) і цей показник зберігається протягом 6 місяців.

Відомо, що біологічна цінність плодів та ягід зумовлена наявністю в них вітамінів-антиоксидантів. Ефективне терапевтичне лікування багатьох захворювань досягається синергізмом взаємодії біофлавоноїдів та аскорбінової кислоти. Тому важливим є встановлений факт, що у швидкозамороженій рослинній сировині при холодильному зберіганні втрати вітаміну С складають до 25...30%, а при повільному заморожуванні – зростають до 50% [154, 155].

Справедливим є твердження [153], що технології перероблення харчової сировини з використанням штучного холоду є перспективними також не лише з точки зору отримання якісних готових виробів та збільшення тривалості їх холодильного зберігання, а й з можливістю залучати до сировинної бази вторинні, малоцінні та некондиційні продукти, створюючи безвідходні та екологічні технології при значній економії енерго- і матеріальних ресурсів.

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.

Тому необхідне детальне вивчення зміни властивостей компонентів харчових продуктів при заморожуванні, особливо процесів кристалоутворення, і поєднання методів швидкого заморожування з іншими чинниками для запобігання негативного впливу низьких температур на біоб'єкти.

1.3.3. Кріоушкодження біоб'єктів і методи захисту клітинних структур при заморожуванні. Для пояснення зазначених явищ зарубіжні та вітчизняні фахівці в галузі кріоконсервування клітинних суспензій тканин та органів (Б. Люїє, Дж. Шерман, Т. Ней, А. Сміт, Дж. Левітт, П. Мейзур, Л. К. Лозина-Лозинський, А. М. Білоус, М. С. Пушкар, Е.А. Гордієнко, В.І. Грищенко) ввели поняття кріоушкодження клітин та клітинних структур.

В роботі [127] 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 [128]. 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 [128, 129, 130]. Подальші дослідження показали, що кристали льоду можуть утворювались не лише в міжклітинному просторі, а й в середині клітин [131, 132].

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 [134]. 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 [133].

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.

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 [135], 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 Гордієнко Е.А. 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 [136].

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 [137, 138, 139]. І у цьому новизна даного способу.

На жаль, такий підхід до технологій заморожування досі не знайшов розповсюдження у вітчизняних харчових технологіях та й за кордоном. Лише роботи одеських науковців [156, 157] орієнтовані на розроблення методів кріозахисту. Вдосконалення окремих етапів низькотемпературних технологій рослинної сировини спостерігається в роботах [158, 159, 160], присвячених поєднанню холоду з іншими фізичними і технологічними чинниками – штучними та природними антиоксидантами, частковим осмотичним зневодненням [117] тощо.

Ще одне дослідження спрямовано на вивчення впливу часткового зневоднення та оброблення ягід суниці, малини, аргусу, смородини, чорниці перед заморожуванням 0,5% розчином натрій-карбоксиметилцелюлози [161]. 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* [162]: в якості кріопротекторів обрано диметилсульфоксид та гліцерил. Підвищення життєдіяльності дріжджових клітин встановлено їх озонуванням до та після кріоконсервування [163].

Фахівці інституту проблем кріобіології ті 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 [164].

В роботі [127] дано таке визначення: «Кріопротекторами називають сполуки, які здатні запобігати розвитку 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 [140].

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% [141].

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 [139, 141, 142]: етанол, гліцерин, сорбіт, глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза, диметилсульфоксид (ДМСО), гліцин, лимонна кислота, декстрин, гідроксиетилкрохмаль (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, О. Білоус, В. Грищенко, М. Пушкар).

Дж. Лавлок (1954) 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 [117, 137, 143]. Ці роботи показали, що захисні сполуки використовують у складі кріозахисних середовищ – водних розчинів кріопротекторів [142], а вибір кріопротектора здійснюється індивідуально для кожної клітинної фракції, оскільки універсальних принципів підбору або синтезу кріопротектора із заданими властивостями досі не існує [127].

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 до розділу 1

Теоретичний аналіз літературних джерел вітчизняних та зарубіжних авторів за даним напрямом роботи, результати власних досліджень дали можливість оцінити плодово-ягідну сировину на якісно новому рівні як основного джерела необхідних для організму людини біологічно активних речовин; обґрунтувати актуальність вдосконалення способів її перероблення, зокрема консервування з використанням низьких температур; визначити напрями подальших досліджень.

Основні висновки за цим розділом можна сформулювати наступним чином.

1. Біокомпоненти плодово-ягідної сировини, перетворюючись у процесах метаболізму на структурні та функціональні елементи клітин живого організму, забезпечують його фізичну та розумову працездатність, адаптаційні можливості, імунний статус, визначаючи стан здоров'я людини, тривалість її життя, соціальну та індивідуальну активність. За даними ВООЗ щоденна частка цієї продукції в раціонах харчування має складати не менше 800 г.

2. Зважаючи на сезонність виробництва плодів і ягід, їхню нестійкість при зберіганні завдяки високому вмісту води, необхідно розробляти нові та вдосконалювати існуючі технології перероблення, прагнучи до мінімальних втрат цінних біокомпонентів у готовій продукції.

3. Традиційні високотемпературні процеси консервування плодово-ягідної сировини призводять до руйнування більшості біологічно активних речовин, втрат мікро- та макроелементами легкозасвоюваної органічної форми, утворення неперетравлюваних протеолітичними ферментами комплексів тощо.

4. 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.

5. 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 шоковому заморожуванні -35°C ... -45°C .

Розробляється також і надходить в експлуатацію нове, більш досконале обладнання – тунельні морозильні апарати з примусовою циркуляцією повітря періодичної та безперервної дії; флюїдизаційні апарати тунельного типу тощо. Всі вони мають свої переваги та недоліки, що спонукає науковців та практиків до постійного вдосконалення їх конструкції. А самі технології не враховують явищ кріоушкодження клітин біооб'єктів та тих холодових стресів, яких зазнають рослинні матеріали при заморожуванні. Тому якість такої продукції і органолептичні характеристики не відповідають світовим стандартам.

6. Аналіз результатів досліджень, виконаних фахівцями з кріобіології та кріомедицини дозволив виявити основний, дуже істотний недолік швидкого заморожування біооб'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.

7. 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 біооб'єктів водними розчинами спеціальних сполук – кріопротекторів, які сприяють модифікації структури рідкої фази характеру її кристалоутворення в бажаному руслі, запобігають кріоушкодженню клітин.

8. Саме такий напрям удосконалення технології заморожування плодів і ягід обрано в даній роботі – сировина піддається швидкому або шоковому 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.

9. 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.

10. Заморожені плодово-ягідні напівфабрикати не потребують додаткового використання штучних антиоксидантів, консервантів, барвників, інших хімічних сполук. Вони є прекрасною основою для приготування різноманітних страв, в тому числі дієтичних, низькокалорійних, для дитячого і геронтологічного харчування, вони відіграють велику роль у створенні в Україні індустрії здорового харчування як пріоритетного сучасного напрямку розвитку харчової промисловості в усьому світі.

11. Переваги використання заморожених напівфабрикатів для виготовлення готових страв досить різнобічні: для їх приготування потрібно вдвічі менше часу, ніж для свіжих, витрати часу зменшується також за рахунок використання готових напівфабрикатів, особливо в упаковці, що дозволяє здійснювати їх безпосереднє розігрівання; при роботі із замороженими продуктами і напівфабрикатами значно поліпшуються санітарно-гігієнічні умови приготування їжі, як у домашніх умовах, так і у сфері ресторанного господарства.

Усе це важливо, адже роль ресторанного господарства постійно зростає, вимагаючи пошуку нових шляхів вдосконалення якісних і органолептичних показників їжі, розширення її асортименту і гарантії абсолютної безпеки для споживачів.

12. Виконання усіх поставлених у роботі завдань забезпечує теоретичні та практичні передумови розроблення вдосконаленої технології швидкозамороженої плодово-ягідної продукції підвищеної біологічної цінності на основі поєднання штучного холоду і методів кріопротекції, а розширення асортименту заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів, їх реалізація на внутрішньому та зовнішньому ринках має важливе соціально-економічне значення для України і її продовольчої безпеки.