

Частина 1

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ПЕРСПЕКТИВНИХ ПРОЦЕСІВ У ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЯХ

Розділ 1 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОНСЕРВУВАННЯ СІЛЬСЬКОГОСПОДАРСЬКОЇ СИРОВИНИ

1.1. Загальні поняття про використання холодових технологій у харчовій промисловості

Вперше поняття теплоти і холоду визначив 270 років тому великий російський учений М.В. Ломоносов у праці «Роздуми про причини тепла і холоду» (1747 р.). Ломоносов писав: «Природа тепла і холоду однакова, а самі поняття відносні».

Основні поняття холодових технологій. Абсолютний нуль. Ця теза лежить в основі сучасного визначення поняття «холоду» – це тепло, яке відводять від об'єкта, температура якого нижча температури навколишнього середовища. Сам процес відведення теплоти називається охолодженням.

Якщо температура об'єкта вища від температури навколишнього середовища, такий об'єкт називають гарячим, теплим або нагрітим. Самовільне зниження його температури до температури навколишнього середовища називають природним охолодженням.

Зниження температури об'єкта нижче від температури навколишнього середовища може відбуватись шляхом штучного охолодження. Його здійснюють двома способами:

- за допомогою іншого об'єкта, який має більш низьку температуру (охолодження повітрям, льодом);

- за допомогою спеціальних охолоджуючих пристроїв – холодильних машин та установок.

Розрізняють 2 області холодильної техніки за їхніми температурними рівнями:

- **область помірного холоду** (холодильна техніка): діапазон температур від 20°C до -120°C ;

- **область глибокого холоду** (кріогенна техніка): діапазон температур від -120°C до абсолютного нуля (нуля Кельвіна) – $273,15^{\circ}\text{C}$.

Вперше в світі штучним шляхом низьку температуру (-40°C) отримав М.В. Ломоносов у 1759 р. при змішуванні льоду з азотною кислотою.

Історія використання холоду. Першу парокомпресорну холодильну машину створив в Англії Джекоб Перкінс у 1834 р. Перший патент на аміачну холодильну машину було видано в Англії в 1872 р. Р. Бойлю. У Німеччині з 1876 р. почався промисловий випуск аміачних машин. У 1888 р. в Астрахані побудовано баржу для заморожування та перевезення риби.

У 1928 р. відкрито нові холодоагенти – **фреони**, і відтоді холодильні технології остаточно сформувались. У 1929 р. англійський учений Кларенс Бердслі почав розробку готових заморожених страв, і саме він запропонував ідею швидкого заморожування як найкращого способу оброблення сировини і продуктів.

Холодильні машини найбільш широко використовують у харчовій промисловості при перевезенні і зберіганні харчових продуктів, їх реалізації у торговельній мережі. Використання холоду дозволяє найкращим чином зберегти смакові якості, харчову та біологічну цінність продуктів.

Поряд із харчовими галузями штучний холод широко використовується у системах комфортного та технологічного кондиціювання повітря. Холодильні установки застосовують:

- для випробувань при низьких температурах машин та апаратів, призначених для роботи у північних районах;

- у будівництві холодильні установки використовують для заморожування ґрунтів при підземних роботах (наприклад, при будівництві метро, тунелів, гребель);

- широко використовують штучний холод у хімічній, газовій та нафтовій промисловості при виробництві пластмас, каучуку, зрідженого газу.

Особливо значна роль штучного холоду у медицині для зберігання крові, біоматеріалів; сучасні досягнення у спорті (хокей, ковзанярський спорт, фігурне катання) можливі лише з використанням штучного холоду.

Холодильна техніка молодша за теплотехніку майже на 100 років (перші парові машини створили І. Ползунов у 1763 р. та Дж. Уатт у 1774 р.), однак уже в кінці 80-х років минулого століття СРСР посідав 3-є місце у світі за ємкістю холодильників для холодильного оброблення, зберігання та транспортування харчових продуктів.

Отже, подальший інноваційний розвиток харчової промисловості неможливий без використання штучного холоду, а тому знання основ холодильної техніки і низькотемпературних процесів для сучасного фахівця в галузі харчових технологій цілком необхідне.

Типи холодильних машин. Уже зазначали, що штучне охолодження – це процес відведення теплоти від об'єкту, температура якого нижча від навколишнього середовища. Основна вимога, що ставиться до джерела холоду, полягає у його постійному безперервному функціонуванні, що забезпечується використанням різних типів холодильних машин.

1. Парокомпресорні холодильні машини. Вони знайшли найбільш широке застосування. Складається така машина з камери, усередині якої встановлено випаровувач. У ньому при низькій температурі кипить рідкий холодоагент. Його пари відводяться компресором і перетворюються на рідину. При кипінні холодоагенту відводиться тепловий потік і температура у камері знижується. Тобто, таке відведення теплового потоку і є тим корисним ефектом, для якого створено холодильні машини.

2. Абсорбційні холодильні машини. Робоча камера складається із 2-х компонентів: холодоагенту та абсорбенту. Пари, що утворюються при випаровуванні холодоагенту, надходять у абсорбер, де поглинаються розчином, який циркулює у системі. В процесі абсорбції виділяється тепло, котре відводять у навколишнє середовище.

3. Пароежекторні холодильні машини. Робочим тілом у них є вода, котра кипить у випаровувачі при температурі вище нуля, яка відповідає тискові нижче від атмосферного.

Тиск парів, що ідуть від випаровувача, підвищують за допомогою пароструминного апарата – ежектора. В ежектор надходить пара високого

тиску із генератора. Потік пари з великою швидкістю захоплює за собою холодний потік з випаровувача, і ці два потоки змішуються. Тут у процесі конденсації пара перетворюється на рідину і відводиться теплота.

Загалом тип обладнання потрібно підбирати залежно від виду сировини. І в нинішніх умовах широко використовують морозильні камери. Температура повітря в них регулюється і підтримується в межах $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при потребі – і до $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Тривалість заморожування складає, наприклад, для м'яса 1...2 доби; для овочів, фруктів – 14...20 год.

Одним із різновидів морозильних камер є тунельні морозильні установки, в яких швидкість руху повітря значно вища (4...12 м/с). Вони представляють собою досить великі морозильні камери, розділені на відсіки – тунелі, в котрих продукти заморожують потоком охолодженого повітря. В якості охолоджуючих батарей використовують повітряні охолоджувачі із ребристих труб, у яких компресори нагнітають холодне повітря.

Отож, заморожування будь-якого біоб'єкта здійснюється за допомогою низьких температур, під якими розуміють інтервал від 0 до $-273\text{ }^{\circ}\text{C}$. Заморожування – це процес фазового переходу, пов'язаний з утворенням льоду у системі.

Утворення кристалів льоду відбувається в результаті теплових флуктуацій. При охолодженні системи процес кристалізації починається за наявності в середовищі зародків кристалів. Вони можуть з'явитися в результаті спонтанної агрегації молекул води. В такому випадку процес утворення зародків називається **гомогенним**. Якщо ж агрегація молекул води проходить за участі твердих компонентів, наприклад білків, пектинових речовин тощо, процес зародження кристалів називається **гетерогенним**.

Неодмінною умовою виникнення зародків кристалів є досягнення системою певного рівня переохолодження. Критичний радіус краплин води є функцією переохолодження. Причому, чим більше переохолодження, тим меншим стає критичний радіус.

Швидкість утворення центрів кристалізації залежить від:

- імовірності утворення здатних до росту зародків кристалів;
- рухливості молекул води;
- ступеню переохолодження, котрий має певний температурний максимум для того чи іншого розчину (А. Білоус, В. Грищенко, 1994).

Сьогодні особливої популярності набуло так зване «шокове заморожування». Ідея цього процесу полягає у зниженні температури

середовища в камері до $-35...-37\text{ }^{\circ}\text{C}$ і прискореного руху холодного повітря, що досягається вентиляванням випаровувача та інтенсивним обдуванням повітрям. Подальше зниження температури недоцільно, оскільки призводить до підвищених витрат енергії.

Теоретики та практики встановили, що саме «шокове заморожування» максимально зберігає усі цінні біокомпоненти сировини і їхні органолептичні показники. При дефростації заморожених напівфабрикатів внутрішньоклітинний сік біологічних об'єктів майже не втрачається.

Поняття про шокове заморожування. Шокове заморожування – це охолодження сировини та продуктів зі швидкістю, при якій відбувається ефект мікрокристалізації води, утворюються дрібні кристали льоду, які менше руйнують структуру клітин.

При звичайному заморожуванні кристали льоду ростуть повільно і набувають великих розмірів. Вони руйнують клітини об'єктів, і при дефростації втрачається багато соку та різних БАР.

Шокове заморожування здійснюється у спеціальному високотехнічному обладнанні, в котрому реалізуються процеси повітряного, безконтактного та контактного заморожування. При цьому холодне повітря або продувають крізь шари заморожуваної сировини, або створюють так званий «киплячий» шар, котрий утворюється під дією холодного потоку повітря, яке підтримує матеріал у зваженому стані, наче киплячому. Цей спосіб називається **флюїдизацією**.

Окрім холодного повітря, при заморожуванні продукції використовують інші холодоагенти: зріджений азот, двоокис вуглецю, різноманітні фреони та сольові розчини.

Термограма заморожування продукції. В процесах заморожування виділяють 3 діапазони температур у товщі продукту, 3 етапи:

I етап: $20\text{ }^{\circ}\text{C}...0\text{ }^{\circ}\text{C}$;

II етап: $0\text{ }^{\circ}\text{C}...-5\text{ }^{\circ}\text{C}$;

III етап: $-5\text{ }^{\circ}\text{C}...-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

У межах усіх етапів динаміку процесу наглядно видно на термограмі заморожування продукції (залежність температури від часу).

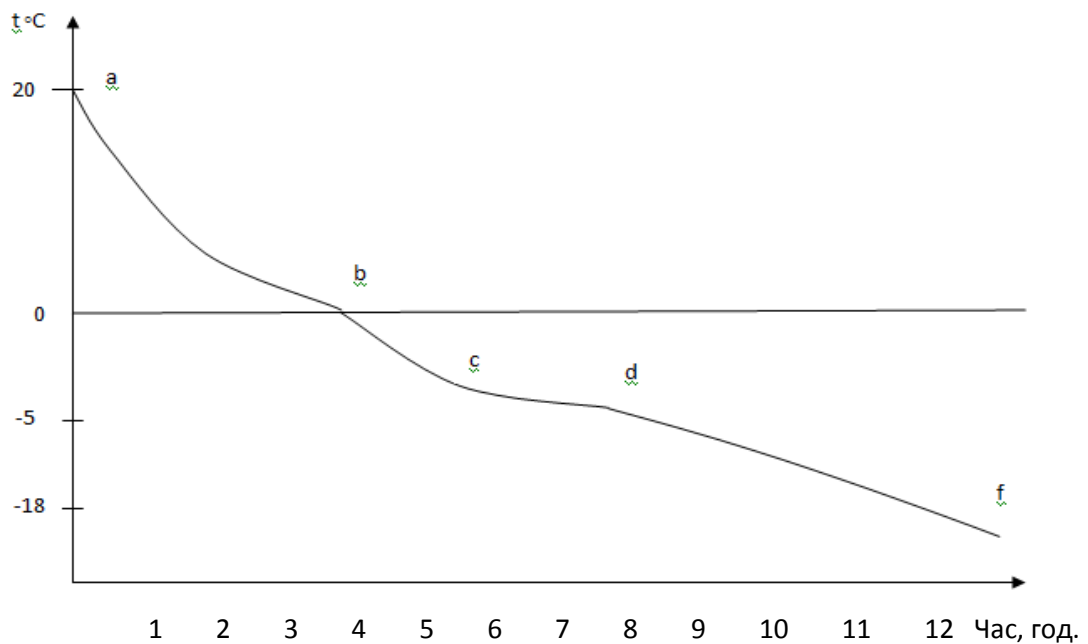


Рис. 1.1. Типова термограма заморожування біологічних об'єктів

a - b – охолодження продукту до 0 °С;

b - c – виділення прихованої теплоти кристалізації;

c - d – переохолодження системи, початок кристалізації;

d - f – повна кристалізація води.

У результаті кристалізації у продукті на лід перетворюється від 60 до 80% води, залежно від її вихідної кількості і від співвідношення різних фракцій – вільної і зв'язаної.

Переохолодження необхідне для того, щоб у розчині утворились кристалічні зародки, які перевищують критичний радіус крапель води і ростуть далі, оскільки це пов'язано зі зменшенням вільної енергії. Експеримент і практика показали, що з ростом ступеню переохолодження розчину ймовірність і швидкість його кристалізації спочатку підвищується, досягає максимуму, а потім швидко знижується.

Фізична суть заморожування. Фізичною сутністю процесу заморожування як способу консервування сільськогосподарської сировини є фазове перетворення води матеріалів із рідкого стану в кристалічний. І саме це є особливістю процесу заморожування, оскільки перетворення води на лід **перешкоджає** життєдіяльності мікроорганізмів, різко **уповільнює** швидкість перебігу хімічних і біохімічних процесів у продукті, які негативно впливають на колір, аромат, смак, викликають руйнування вітамінів.

За законом Вант-Гоффа – Арреніуса зниження температури на кожні 10 °С уповільнює швидкість перебігу реакцій у 2-4 рази, що теж обґрунтовує доцільність використання низькотемпературних процесів при переробленні сільськогосподарської сировини, зберіганні і транспортуванні готової продукції.

При заморожуванні біоб'єктів значних змін зазнає вода, яка входить до їхнього складу. А це для плодоовочевої сировини – від 74 до 93% загальної маси води, а у підсушених чи в'ялених матеріалах ця частка знижується до 30...40%.

Таким чином, раціонально проведений процес заморожування зберігає у харчових продуктах практично всі біокомпоненти сировини. Заморожування запобігає розвитку мікроорганізмів, тому продукти можна зберігати тривалий час. Відпадає необхідність у застосуванні консервантів та інших харчових добавок. Заморожування дає можливість забезпечити гнучке виробництво і графіки поставок упродовж цілого року та донести до столу споживача високовітамінну продукцію.

1.2. Механізми та динаміка процесів кристалоутворення при заморожуванні рослинної сировини

Розшифрування в 2003 р. геному людини допомогло розкрити багато таємниць її природи. Так, з'ясувався взаємозв'язок між набором генів та харчовими уподобаннями людини, і на основі цього встановлено, що саме нераціональна їжа є одним із основних чинників ожиріння, атеросклерозу, інфарктів, інсультів тощо.

Таке відкриття викликало появу нових наукових напрямів про зв'язок між харчуванням та здоров'ям. Це – **нутриціогеноміка**, яка вивчає вплив споживаної їжі на обмін речовин; **нутриціогенетика** – вплив генотипу на розвиток хвороб, пов'язаних із метаболізмом, а **фармаконутриціологія** розшифровує роль і значення усіх компонентів їжі, механізм їхньої дії та особливості біотрансформації.

Тому продукція харчової промисловості розглядається сьогодні на якісно новому рівні, і саме харчова промисловість перетворюється на важливу складову охорони здоров'я людини.

Проблема поліпшення структури харчування, якості та безпеки продуктів стала однією із найважливіших як у межах окремої країни, так і планети Земля в цілому.

Ключовим питанням у підтриманні продовольчої безпеки України, досягнутої в останні роки, є стійке забезпечення населення харчовими продуктами, в тому числі і оздоровчого призначення, на основі раціонального використання сільськогосподарської сировини, скорочення її втрат, підвищення ефективності виробництва у всьому агропромисловому комплексі. Ці плани реально здійснити шляхом широкого використання інноваційних технологій у переробній та харчовій промисловості.

Загальним завданням є організація постачання населенню якісних продуктів не лише в сезон збору та перероблення плодоовочевої сировини, і не лише у сировинних зонах, а протягом усього року, в усіх регіонах України і в широкому асортименті.

Для скорочення втрат сировини і її цінних біокомпонентів (передусім вітамінів) у процесі перероблення необхідно розробляти та реалізувати нові, значно досконаліші технології харчових продуктів, адекватних за компонентним складом потребам сучасної людини – продуктів оздоровчого, профілактичного, функціонального призначення.

Накопичений світовий досвід показує, що найбільш ефективним способом вирішення цієї проблеми є використання низькотемпературних технологій при заготівлі сільськогосподарської продукції, її транспортуванні, переробленні, зберіганні та реалізації, оскільки традиційні високотемпературні процеси призводять до руйнування більшості біологічно активних речовин сировини, втрат мікро- та макроелементами легкозасвоюваної органічної форми, утворення неперетравлюваних протеолітичними ферментами комплексів тощо.

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.

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.

На жаль, в Україні поки що випускається недостатньо власної свіжозамороженої продукції. У незначних кількостях її виробляють приватні підприємства невеликої потужності, а отримана продукція здебільшого низької якості, вона швидко псується, оскільки відсутні ефективні технології заморожування рослинної сировини. Залишається **актуальною** проблема не тільки розроблення нових, а й удосконалення існуючих у світовій практиці холодильних технологій за рахунок поєднання холоду з іншими фізичними та технологічними впливами: контрольованою газовою атмосферою для зберігання сировини, сучасними пакувальними матеріалами, використанням електричних і магнітних полів, тиску тощо.

Актуальним вбачається також організація безпосередньо на плодоовочевих фермах цехів різної продуктивності з виробництва заморожених ягід, фруктів, овочів, сумішей напівфабрикатів. Це дасть можливість отримати якісні продукти з високим вмістом вітамінів, раціонально і без втрат переробити вирощену сировину, поліпшити постачання населення оздоровчою продукцією. Більш того, такі підприємства сприятимуть створенню стабільних колективів кваліфікованих фахівців, здатних своїми зусиллями налагоджувати і розвивати виробництво замороженої плодоовочевої сировини, генерувати нові наукові ідеї і втілювати їх у вигляді новітніх технологій, в тому числі із селекції та виведення сортів, найбільш придатних до заморожування і зберігання.

Актуальними є й подальші дослідження у напрямі отримання сухих напівфабрикатів та біологічно активних добавок до їжі методом сублімаційного сушіння. Це єдиний метод, який забезпечує максимальне збереження всіх біологічно активних речовин сировини, дає можливість використати її на якісно новому рівні і відкриває широкі перспективи постачання населенню повноцінної продукції.

Розвиток холодильних технологій, орієнтованих на виробництво високоякісної плодоовочевої продукції та харчових біодобавок, передбачає використання результатів фундаментальних досліджень в галузі біохімії, фізики, мікробіології, нутриціології та інших наук.

Разом з тим, необхідними є подальші дослідження, спрямовані на з'ясування механізму кристалізації води та ступінь кріоушкоджень рослинних клітин при низьких температурах, вивчення особливостей заморожування високовітамінної сировини, в тому числі з використанням ефективних кріопротекторів, призначених запобігати розвиткові кріоушкоджень біологічних об'єктів при заморожуванні, зберіганні та наступному їх відігріванні.

Це дасть можливість розробити нові технології свіжозамороженої плодоовочевої продукції та харчових біодобавок високої якості, з підвищеним вмістом біологічно активних речовин, бездоганними сенсорними властивостями і широким спектром використання як безпосередньо, так і у вигляді напівфабрикатів.

Збільшення виробництва таких продуктів, підвищення їхньої якості та безпеки, поліпшення споживчих властивостей потребує подальшого детального вивчення багатьох питань низькотемпературних впливів на біокомпоненти рослинної сировини при її заморожуванні, сублімації та зберіганні.

1.2.1. Роль вільної і зв'язаної води у функціонуванні біологічних об'єктів

Вуглеводовмісна плодоовочева сировина – основне джерело біологічно активних компонентів: вітамінів, поліфенольних сполук, мікроелементів, органічних кислот, пектинових та білкових речовин. Вона, разом з тим, відрізняється від інших продуктів рослинництва одним спільним показником – високим, до 90...95 %, вмістом води.

Така насиченість тканини рослин водою призводить до інтенсивного обміну речовин в період зберігання, підвищених витрат вологи на випаровування, зниженої стійкості до руйнівної дії фітопатогенних мікроорганізмів.

Наведена характеристика свідчить про те, що плодоовочеву сировину доцільно переробляти відразу після її збирання, що можна реалізувати за допомогою пересувних кріоустановок. З другого боку, наявність великої кількості води в сировині зумовлює ряд особливостей при її заморожуванні, які було виявлено за допомогою сучасних методів досліджень.

Підготовка матеріалів, що підлягають сублімації, полягає в їх попередньому заморожуванні. Цей процес проводять обробленням сировини рідким азотом чи іншими холодоагентами до максимально можливого за певних умов зниження температури, хоча, за нашими попередніми даними, ця температура повинна бути достатньою лише для того, щоб перетворити на лід основну кількість води сировини. Температуру необхідно встановлювати індивідуально для різних об'єктів, що і стало метою наших досліджень.

Відомо, що цілі плоди і ягоди потрібно заморожувати швидко, створюючи дрібнокристалічну структуру льоду в живих тканинах і запобігаючи

руйнуванню клітин. Це стосується, перш за все, ягід зі слабкою текстурою – малини, полуниць.

Вимоги швидкого заморожування перестають бути такими строгими при переході до оброблення попередньо подрібнених матеріалів, оскільки в цьому випадку збереження вихідної структури менше впливає на якість кінцевого продукту. Навпаки, більшу ефективність тут може принести повільне заморожування з утворенням відносно великих кристалів льоду, що забезпечують інтенсивний тепло- і масообмін при сублімації.

Тому вибір оптимальних параметрів заморожування матеріалів, у тому числі перед сублімаційним сушінням, необхідно встановлювати для кожного індивідуального виду сировини із врахуванням її цільового призначення.

Для отримання основних залежностей, що характеризують процеси заморожування вуглеводовмісної сировини, ми дослідили особливості кристалізації води і плавлення утвореного льоду в різних рослинних матеріалах із підвищеним вмістом БАР, що вирощуються в Україні, – коренеплодах, овочах, ягодах, зернових культурах.

Відомо, що основним фізичним процесом, який характеризує заморожування будь-яких рослинних матеріалів, є перетворення води у тверду фазу, що супроводжується зниженням температури всієї системи і виділенням теплоти льодоутворення. З цієї точки зору, вибрані нами об'єкти досліджень дали можливість установити температурні інтервали кристалізації води і плавлення льоду в широкому діапазоні значень вихідної вологості матеріалів – від 90 до 20 % – і цим надати універсальності отриманим даним.

Вода є основною складовою вуглеводовмісної сировини. Тому вивченню її стану в біологічних об'єктах присвячено велике число досліджень (С. Аксьонов, 1987; А. Залялов, 1988; Б. Люйє, 1986).

Вміст води у свіжих рослинних матеріалах складає 75...95%, а у підсушених чи в'ялих знижується до 30...40 %. Під дією води у всіх живих об'єктах відбуваються реакції гідролізу складних органічних сполук на більш прості (цукроза → глюкоза + фруктоза; молекули жиру → жирні кислоти + гліцерин), реакції гідратації (набування крохмалю).

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, овочів та ягід.

Наявність у рослинних матеріалах білкових та пектинових речовин, здатних зв'язувати велику кількість води, дає змогу зберегти форму та

структуру готових продуктів при низькотемпературному зневодненні. Теоретично оптимальний варіант отримання продукту найвищої якості – повна кристалізація води матеріалу і її повна сублімація з твердої фази. Однак його неможливо реалізувати на практиці, оскільки вода має різні форми зв'язку з різними компонентами плодів, овочів, ягід.

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 зневодненні. Вільна вода є також регулятором осмотичного тиску, поверхневого натягу та інших параметрів (Ф. Франкс, 1985).

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 і сублімації рослинних матеріалів і, як наслідок, на якість отриманих продуктів. Вільна вода досить легко кристалізується при заморожуванні сировини, а потім практично повністю сублімується з твердої фази.

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 звичайну густину води. Молекули зв'язаної води орієнтовані в просторі, тому її діелектрична стала в десятки разів менша, ніж у звичайної води. Завдяки цьому зв'язана вода дуже міцно утримується біля поверхні часток фази, не бере участі у розчиненні електролітів, не кристалізується при заморожуванні і тому потребує звичайного додаткового випаровування.

Виходячи з умов, що ставляться до продуктів сублімаційного сушіння (максимальне збереження біоактивного комплексу сировини), очевидно, що наявність зв'язаної води може погіршити їхню якість, і тим більшою мірою, чим вищий вміст зв'язаної води у вихідній сировині.

По-перше, це ускладнює висушування плодів та овочів до необхідної залишкової вологості (менше 10 %). **По-друге**, для видалення цієї форми води необхідні додаткові енерговитрати. **По-третє**, видалення зв'язаної води відбувається з рідкої фази, що спричиняє конформаційні перетворення високополімерів, їх часткову деструкцію та руйнування, тим значніші, чим вищою є температура теплового досушування. З іншого боку, зв'язана вода захищає клітину від руйнівних впливів переохолодження (Дж. Мейс, 1987).

Калориметричні дослідження останніх років переконливо довели, що ця частина особливо міцно зв'язаної з високополімерами води не перетворюється на лід навіть при дуже низьких температурах. Її назвали **незамерзаючою**.

Кількість зв'язаної води визначають різними методами. Так, при використанні теплофізичних методів кількість визначеної зв'язаної води у рослинних тканинах складає близько 6%, а при використанні біофізичних – 13...30%. Крім того, є методи, які дають можливість виявити кілька фракцій води, котрі характеризуються різною рухливістю молекул.

Враховуючи істотний вплив різних фракцій води у рослинній сировині на технологічні параметри процесу зневоднення та якість кінцевого продукту, ми спільно зі співробітниками Інституту технічної теплофізики (ІТТФ НАН України) – кандидатами технічних наук В.А. Михайликом та О.О. Давидовою визначили вміст вільної і зв'язаної води у різних видах досліджуваних матеріалів (свіжих та лежалих) з використанням диференційної скануючої мікрокалориметрії (ДСК) за методикою, розробленою в ІТТФ (В. Михайлик, 1990).

1.2.2. Оцінка за даними ДСК стану води при заморожуванні-відігріванні рослинної сировини

Дослідження процесу кристалізації води у будь-яких системах методом диференційної скануючої калориметрії дає велику інформацію не лише щодо стану води у клітинах та міжклітинниках, а й досліджуваного об'єкту в цілому.

На плодовоовочевій сировині такі дослідження проводили мало. Тому, вивчаючи залежність теплоємності її зразків від температури в області фазового переходу **лід-вода**, автори підручника отримали для всіх зразків експериментальні дані з кількості замороженої (вільної) та незамороженої (зв'язаної) води, стосовно їхньої вихідної вологості. Ці дані було покладено в основу при розробленні технологічного режиму сублімаційного зневоднення різних рослинних матеріалів.

Отримані дані наведено в таблицях 1.1 – 1.3. Ці результати є середніми даними трьох паралельних дослідів, обробленими методами математичної статистики. Згідно з даними таблиць, при заморожуванні досліджуваних зразків кристалізація вільної води в них починається при значному переохолодженні, і температура її початку знижується зі зменшенням вихідної вологості зразків.

Порівняльний аналіз таблиць показує, що здатність до переохолодження залежить від виду матеріалу, ступеня його зрілості, хімічного складу, вихідної

вологості. Важливу роль у цьому відіграють високомолекулярні сполуки, гідрофільні колоїди, схильні до набубнявіння та зв'язування води.

Відомо, що для початку процесу кристалізації у розчині необхідним є наявність стійких зародків. Вони утворюються при певному переохолодженні системи – в наших дослідках, починаючи з температури -7°C і знижуючись до -32°C . Подальше нарощування кристалів льоду є уже функцією часу, а не температури, і лід "росте" у всьому об'ємі рідини. Температура утворення стійких зародків залежить, при інших однакових умовах, від вихідної відносної вологості зразків і з її зменшенням знижується.

Таблиця 1.1.

Експериментальні дані кристалізації-плавлення води цукрових буряків

Відносна вологість	Замерзаюча вода (в % до загальної маси води)	Незамерзаюча вода (зв'язана) (в % до загальної маси води)	Температура початку кристалізації, $^{\circ}\text{C}$	Температура початку плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Температура максимуму плавлення, $^{\circ}\text{C}$
73,20	69,98	30,02	-8,0	-20,0	-1,0
67,25	60,65	39,35	-9,2	-13,0	-0,5
57,91	56,48	43,52	-11,0	-14,0	-2,0
56,89	64,84	35,16	-10,0	-20,2	-1,0
39,94	35,60	64,40	-12,0	-18,0	-2,0
39,39	38,64	61,36	-13,5	-20,0	-2,5
38,17	26,81	73,19	-16,0	-18,8	-2,0
34,15	26,91	73,09	-16,0	-20,0	0
24,43	2,01	97,99	-18,6	-19,0	+ 1,0
22,61	-	100,00	-	-	-

Таблиця 1.2.

Експериментальні дані кристалізації-плавлення води яблук

Відносна вологість, %	Замерзаюча вода (в % до загальної маси води)	Незамерзаюча вода (зв'язана) (в % до загальної маси води)	Температура початку кристалізації, °C	Температура початку плавлення, °C	Температура максимуму плавлення, °C
80,77	76,74	23,26	-23,0	-6,5	-2,5
80,28	80,28	74,05	-23,0	-11,5	-2,0
77,32	70,67	29,33	-26,5	-13,5	-3,5
76,79	65,22	34,78	-24,5	-12,5	-6,5
68,82	62,12	37,88	-26,5	-9,5	-4,5
62,28	54,23	44,60	-26,5	-11,5	-7,5
58,07	46,17	53,83	-26,5	-8,5	-9,5
57,09	40,99	59,01	-26,5	-11,5	-9,5
54,58	35,33	64,67	-26,5	-17,5	-11,5
38,44	-	100,00	-	-	-

Таблиця 1.3

Експериментальні дані кристалізації-плавлення води полуниці

Відносна вологість	Замерзаюча вода (в % до загальної маси води)	Незамерзаюча вода (зв'язана) (в % до загальної маси води)	Температура початку кристалізації, °C	Температура початку плавлення, °C	Температура максимуму плавлення, °C
16,83	-	100	-	-	-
53,99	51,14	48,86	-32	-28	-10,7
56,71	48,23	51,77	-17	-28	-8
57,99	55,78	44,22	-24	-40	-1,5
68,68	64,20	35,80	-15	-28	-5
76,86	71,84	28,16	-9	-27,5	-3
77,97	69,57	30,43	-21	-25	-3,5
85,71	78,52	21,48	-13	-20	-1,8

Аналіз результатів, отриманих на підставі ДСК-кривих, свідчить про наявність більш чи менш тривалого температурного інтервалу кристалізації води для кожного із досліджуваних зразків вуглеводовмісної сировини.

Наприклад, інтервал у 23 °С для зразку полуниць і 10,6 °С – для зразку буряків. Не випадково для прикладу вибрано найбільш і найменш тривалі інтервали кристалізації вільної води: саме їхнє існування зумовлене тим, що досліджувані біологічні системи містять багатокomпонентні розчини, кожна складова яких кристалізується при певній температурі.

Розчинені речовини, як відомо, приводять до зниження температури замерзання води. Вони забезпечують осмотичний тиск розчину. Одна грам-молекула ідеальної недисоціюючої і неасоціюючої сполуки, розчиненої в 1000 г води при тиску 760 мм рт. ст., викликає зниження температури її замерзання на 1,86 °С.

Оскільки поведінка реальних водних розчинів істотно відрізняється від ідеальної, достатньо хороше наближення до цієї величини відзначається лише у випадку нескінченного розбавлення, тобто екстраполяції до нульової концентрації розчиненої речовини.

Сказане пояснює той факт, що вода у зразку полуниці із вмістом сухих речовин 11,16% (табл. 1.3) починає кристалізуватися уже при –9 °С, а при 46,01% СР температуру початку кристалізації необхідно знизити до –32 °С.

При відігріванні зразків зі швидкістю 4 °С / хв. температура початку плавлення закристалізованої води також знижується. Найчастіше простежується закономірність у зміні температури максимуму ендотермічного піка. Відсутність фазового переходу I роду на термограмах зразків із низькою вихідною вологістю свідчить про те, що вся вода, яка знаходиться у досліджуваному об'єкті, є зв'язаною.

Встановлення оптимальних умов заморожування вуглеводовмісної сировини на основі визначення температурних інтервалів процесів переохолодження, початку і завершення кристалізації, інтенсивної кристалізації наглядно видно з термограм диференційно-термічного аналізу рис. 1.2 – 1.3, отриманих для ягід чорної смородини.

Заморожування на термограмі відображено відхиленням диференційної кривої вгору (рис. 1.2). Для цього процесу характерними є кілька різких зламів на диференційній кривій, що відповідають температурам певних фазових переходів: період переохолодження, що відбувається в інтервалі температур від 283 до 272 К; початок кристалізації при температурах 272,0...271 К; зона

інтенсивної кристалізації при температурах 271...269 К; подальша кристалізація при температурах 269...265 К; завершення кристалізації.

При температурі 265 К, згідно з термографічною кривою заморожування, процес кристалізації завершився, однак цю температуру не можна однозначно вважати остаточною, оскільки при цьому закристалізовано 86,3% всієї води, в той час, коли за даними методу скануючої мікрокалориметрії в досліджуваному зразку ягід вміст вільної води складає 90%.

Тому процес кристалізації води потрібно продовжити вивченням процесу її плавлення, і аналіз отриманих термограм може найповніше відобразити загальну картину фазових переходів води. З рис. 1.3 видно, що для плавлення льоду характерним є плавний початок процесу і на термографічній кривій виділяється майже прямолінійна ділянка в діапазоні температур 240...258 К. Потім слідує перехід від зони мінімального плавлення до зони інтенсивного процесу при температурах 258...260 К. І нарешті, діапазон температур 260...269 К відповідає зоні інтенсивного плавлення з піком на термографічній кривій при 265 К.

Аналіз термографічної кривої плавлення свідчить, що плавний міжфазовий перехід є результатом низької теплопровідності об'єкту дослідження. Початкова зона плавлення відображує початкову стадію процесу розупорядкування молекул, взаємно орієнтованих навколо центрів кристалізації. Потім зростає кількість дезорієнтованих молекул, порушується стан термодинамічної стійкості кристалічної ґратки молекул води і процес переходу в зону інтенсивного плавлення. Ця зона характеризується піком на диференційній кривій при 265 К, проекція якого на криву запису показів звичайної термопарі відповідає температурі, близькій до критичної.

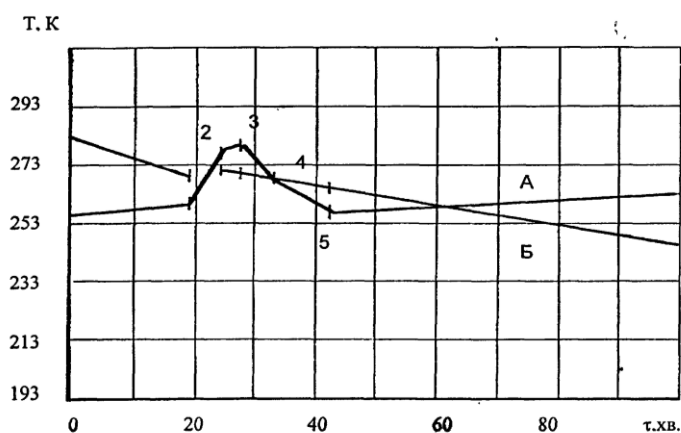


Рис. 1.2. Термограма заморожування ягід чорної смородини:
А – покази диференціальної термопарі; Б – покази термопарі

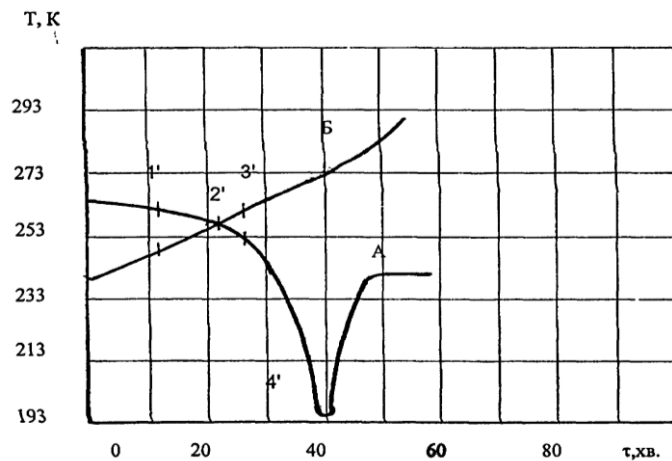


Рис. 1.3. Термограма плавлення льоду в ягодах чорної смородини:
А – покази диференціальної термопари; Б – покази термопари

З термограми видно, що повна кристалізація вільної води в смородині відбувається в зоні температур, нижчих 250 К, які відповідають евтектичним концентраціям.

Температуру заморожування води можна розглядати як максимальну температуру її тверднення. Досягнення її є необхідною і достатньою умовою заморожування рослинної сировини перед сублимацією.

Вибір оптимальної температури заморожування ґрунтується на тому, що мінімальна температура плавлення закристалізованої води, значення якої визначається дослідним шляхом, відрізняється від максимальної температури тверднення і значно вища за неї. Це пов'язано з переохолодженням у процесі заморожування проміжних евтектичних сумішей, що затримує подальшу кристалізацію (Е. Гордиенко, 1994), тому рослинну сировину слід охолоджувати до більш низьких температур. Величина граничної температури переохолодження визначається властивостями охолоджуваного об'єкту і характеристиками тіл, що перебувають у цьому ж середовищі.

За нашими результатами і даними, наведеними в літературі, гранична температура переохолодження коливається в межах 1...10 К. Тому за нижню межу температури заморожування доцільно прийняти температуру 240 ± 5 К, а верхньою може служити мінімальна температура плавлення льоду 250 ± 5 К.

Аналіз результатів таблиць 1.1 – 1.3 показує, що під впливом охолодження та заморожування вода клітин і тканин досліджених матеріалів і за тривалістю, і за характером кристалізується неоднаково, оскільки частина води вільна, а частина – міцно фіксована фізико-хімічними зв'язками з поверхнею реакційно-здатних груп макромолекул. Гідрофільні біополімери, що

містяться в клітині, здатні утримувати в своєму складі і найближчому оточенні певну кількість зв'язаної і фіксованої води, що не замерзає при досить низьких температурах.

Низька точка замерзання води з переважаючою часткою зв'язаної фракції пов'язана із здатністю останньої концентрувати велике число розчинних речовин, у тому числі іонів, в результаті чого формується високов'язка білково-мінеральна суміш у локалізованих білкових компонентах цитоплазми і мембранних структурах клітини.

В таблиці 1.4 наведено результати кількості зв'язаної води в деяких рослинних об'єктах. Згідно з цими даними, у різних зразках на зв'язану воду припадає від 7,0 до 70% всієї маси води. І ця кількість щонайперше залежить від вихідної вологості сировини – чим вона свіжіша, тим менший у ній вміст зв'язаної води і тим придатніша вона для заморожування і подальшої сублімації. Очевидно також, що при одній і тій же вихідній вологості кількість зв'язаної води залежить від виду сировини, тобто її хімічного складу.

Таблиця 1.4

Масова частка зв'язаної води в рослинних матеріалах

Матеріал	Загальна вологість, %	Зв'язана вода, % до загальної
Цукровий буряк	74,21	30,62
	55,83	36,46
	42,65	61,53
Амарант	18,40	72,84
	14,48	97,80
Яблука	80,74	23,36
	68,82	37,88
	57,09	59,01
Морква	84,51	7,29
	86,49	24,32
	72,64	28,00
	61,11	52,41
	39,37	63,50
Чорна смородина	84,45	28,85
	78,61	29,72
	67,83	48,77

Встановлена нестабільність кількості зв'язаної води в одному й тому ж матеріалі, залежність цієї кількості від низки чинників як внутрішніх, так і зовнішніх, вносять суттєві складності в експериментальні дослідження. Нестрогість самого поняття про зв'язану воду, а значить – і про її кількість, також ускладнюють розвиток уявлень про особливості поведінки зв'язаної води під дією фізичних впливів (Г. Чижев, 1979).

Однак добре відомо, що фракції зв'язаної води відіграють, як уже зазначалось, важливу роль у стабілізації структурних компонентів мембрани, захищаючи складові клітини від руйнування. Тому окрему серію дослідів присвячено з'ясуванню здатності біокомпонентів вуглеводовмісних матеріалів з різною кількістю зв'язаної води до холодової адаптації.

1.2.3. Вплив зв'язаної води на здатність біокомпонентів рослин до холодових адаптацій

Об'єктами дослідження вибрано моркву і амарант. Згідно з таблицею 1.4, у свіжій моркві на зв'язану воду припадає близько 7% всієї води, а в амаранті – понад 70%. Окрім того, морква чутливіша, ніж буряк, до різноманітних впливів та умов зберігання.

Вибрані для досліджень зразки розділили на три частини. Першу заморозили рідким азотом (протягом 8...10 с), другу – в швидкоморозильній камері (1,5...2 год.), третя частина зразку служила контролем. В зразках відразу після заморожування визначали основні біохімічні показники, а потім всі зразки помістили в поліетиленові пакети і зберігали при -18°C , а контрольні – при $7...9^{\circ}\text{C}$ у складському приміщенні протягом 16 тижнів.

Якість закладених проб аналізували на вміст вуглеводів, білків, вітамінів. Результати аналізів трьох повторностей розраховували стосовно свіжих зразків і піддавали статистичному обробленню. Результати відносно відсоткового вмісту основних компонентів в процесі зберігання зразків аналізували за варіантом подвійної класифікації і представили у таблицях 1.5 та 1.6.

Таблиця 1.5

Зміни якісних показників моркви сорту Нантська
при заморожуванні і зберіганні

Дослідні зразки	Вуглеводи, %			Аскорбі- нова к-та, мг%	β-каротин, мг%
	всього	цукроза	інв. цукор		
А					
Свіжа морква	7,8	4,8	3,0	13,3	14,06
Після заморожування	7,32	4,57	2,95	12,85	13,47
Втрати, %	6,2	4,7	1,5	3,4	4,2
Через 16 тижнів зберігання	6,61	3,25	2,88	12,09	13,08
Втрати, %	15,3	11,4	3,9	9,1	8,4
Б					
Свіжа морква	7,8	4,8	3,0	13,3	14,06
Після заморожування	6,94	4,39	2,93	12,76	13,18
Втрати, %	11,0	8,6	2,4	11,6	13,4
Через 16 тижнів зберігання	6,58	4,35	2,81	10,59	11,01
Втрати,%	15,7	9,4	6,3	20,4	21,7
В					
Свіжа морква	7,8	4,8	3,0	13,3	14,06
Через 16 тижнів зберігання	4,43	3,26	2,66	4,2	3,36
Втрати, %	43,2	32,0	11,2	68,4	76,1

Примітка: *А* – морква, заморожена рідким азотом; *Б* – морква, заморожена в морозильній камері; *В* – контрольний дослід (без заморожування).

Таблиця 1.6

Зміни якісних показників зерна амаранту при заморожуванні і зберіганні

Дослідні зразки	Білки, %	Вуглеводи,%	Вітаміни, мг %.		
			С	В ₁	В ₂
А					
Свіже зерно	19,6	65,8	21,6	0,44	0,21
Після заморожування	18,8	63,7	21,34	0,44	0,21
Втрати, %	4,2	3,2	1,2	-	-
В кінці зберігання	18,2	61,8	21,1	0,44	0,21
Втрати, %	8,16	6,2	2,4	-	-
Б					
Свіже зерно	19,6	65,8	21,6	0,44	0,21
Після заморожування	16,0	62,8	20,8	0,44	0,21
Втрати, %	8,2	4,6	3,7	-	-
В кінці зберігання	15,02	61,1	19,53	0,43	0,21
Втрати, %	22,4	7,2	9,6	2,2	-
В					
Свіже зерно	19,6	65,8	21,6	0,44	0,21
Після заморожування	13,64	43,03	11,6	0,37	0,185
Втрати, %	30,4	34,6	46,3	15,6	12,2

Примітка: *A* – зерно, заморожене рідким азотом; *B* – зерно, заморожене в морозильній камері; *B* – контрольний дослід (без заморожування).

Порівняння розрахованих значень з еквівалентними критичними величинами дало змогу констатувати, що коливання значень показників визначається як способом заморожування, так і тривалістю зберігання. Причому вплив обох чинників один від одного не залежить.

Різницю в якості, що перевірялась для кожного зразка, відзначено вже безпосередньо після заморожування. Як і слід було чекати, кращі результати отримано при швидкому заморожуванні за допомогою рідкого азоту.

Заморожена цим способом морква сорту Нантська містила β -каротину на 4,2%, аскорбінової кислоти на 3,4%, цукрози на 4,7%, інвертного цукру на 1,6% менше, ніж свіжа сировина. Така ж різниця відповідних показників характерна і для зерна амаранту. Вона зберігається для обох видів сировини протягом усього періоду дослідження.

Аналіз результатів таблиць 1.5 та 1.6 свідчить також про те, що при звичайному способі зберігання сировини (без заморожування) втрати біологічно цінних речовин досить значні і набагато перевищують показники, отримані для зразків у замороженому вигляді.

Досить сказати, що з точки зору отримання кріопродуктів з високим вмістом вітамінів низькотемпературне перероблення моркви будь-якого сорту, яка зберігалась при звичайних умовах у складському приміщенні, недоцільне і неефективне, оскільки в процесі зберігання втрати есенціальних компонентів харчування складають майже 80% за β -каротином та близько 70% за аскорбіновою кислотою.

Загалом при заморожуванні і зберіганні сировини з невеликим вмістом зв'язаної води (морква) втрати вітаміну С складали 9,5...10%, вуглеводів – 15...17%, а при заморожуванні зерна амаранту, де на зв'язану воду припадає близько 70% від загальної, відповідні показники склали 1,2...3,7%; 5,8...6,5%.

Тобто, існування в клітині фракції зв'язаної води можна розглядати як своєрідний бар'єр, що протистоїть ушкоджуючій дії концентрованих розчинів солей на біополімери клітини в процесі виморожування вільної води.

Є дані (А. Крісс, 1973), що завдяки такому механізмові забезпечується стійкість клітин до впливу не тільки температури, а й інших екстремальних чинників – радіації, отруєння тощо, а причиною стійкості деяких висушених форм бактерій до дії абсолютного спирту та інших неводних розчинників є саме високий вміст у них зв'язаних форм дуже в'язкої води.

У біологічних системах, до яких належать об'єкти наших досліджень (плодоовочева та ягідна сировина, зерно), вода у чистому вигляді практично не зустрічається, оскільки містить різноманітні гетероморфні включення (солі, біомолекули, іони тощо).

Ці компоненти впливають на повноту утворення зародків кристалів. Результати досліджень показали, що у висококонцентрованих розчинах клітин зерна амаранту кристалоутворення в деяких випадках узагалі було відсутнім – компоненти розчину перейшли повністю з рідкого стану в аморфний, так званий склоподібний стан води. Склоподібна форма системи, на думку багатьох

дослідників, є станом переохолодженої рідини, котра через велику в'язкість набирає властивих твердим тілам форм (М. Пушкар, 1984).

Щоб більш чітко відтінити специфіку заморожування зерна порівняно з плодовоовочевою сировиною, варто звернути увагу і на той факт, що результати наших досліджень підтверджують теорію Б. Люїє та його співробітників щодо надзвичайної ролі в процесах кристалізації води фізико-хімічної природи, особливо величини концентрації речовин, що знаходяться у заморожуваному розчині.

Розчинні речовини клітинного соку зерен амаранту (білки, легкорозчинні вуглеводи тощо) справляють гальмівний вплив на утворення і ріст кристалів льоду, що зумовлено зв'язуванням води внаслідок гідратації молекул розчинних сполук; адсорбцією біокомпонентів амаранту на поверхні зростаючих кристалів; ускладненням дифузії води з рідкої фази до центрів зростаючих кристалів через присутність у середовищі молекул розчинених речовин. Досить згадати, що Н. Калло ще в 1925 р. показав: в 1%-ному розчині желатини ріст кристалів льоду порівняно з чистою водою знижується в 2 рази, а в 3%-ному – в 350 разів. Ми ж маємо справу з сировиною, концентрація сухих речовин у якій може досягати 90%.

До сказаного слід ще додати таке: воду, яка перетворюється на лід при виморожуванні біооб'єктів, а потім сублімується при негативних температурах, близьких до нуля, в холодильній технології називають **вимороженою**. За нашими даними, вільна вода, що міститься в рослинній сировині всіх досліджених видів, повністю виморожується при зниженні температури до – 12...–30 °С.

1.2.4. Механізм кристалізації води при заморожуванні вуглеводовмісної сировини

Для розроблення технологічного режиму сублімаційного сушіння важливим є знання механізму кристалізації води при заморожуванні рослинних матеріалів. Тому окрему серію робіт присвячено дослідженню процесів кристалізації на тонких зрізах рослинних тканин. Доведено, що в цьому випадку відбуваються такі ж зміни, як у всьому об'ємі заморожуваного об'єкту. Наявність осмотичного тиску, котрому піддається клітина, значною мірою визначає можливі механізми кристалізації внутрішньоклітинного розчину.

Аналіз літературних відомостей (Дж. Шварц, 1982), результати власних експериментальних досліджень дали можливість сформулювати два імовірних варіанти природи кристалізації води у тканинах вуглеводовмісної сировини.

Перший полягає у властивій для певних зразків переважно внутрішньоклітинній кристалізації води з протіканням ймовірного процесу утворення стійкого зародку твердої фази у кожній клітині. **Другий** – ґрунтується на явищі відтоку внутрішньоклітинної води при охолодженні зразку у міжклітинний простір з подальшою її кристалізацією. Відомо, що обидва процеси відбуваються досить швидко.

Дані з кількості замороженої води у тканинах різних зразків вуглеводовмісної сировини показують, що при високій відносній вологості вихідної сировини (70...94%) кристалізується від 64 до 92% води до її маси (табл. 1.1). В інтервалі відносної вологості від 50 до 70% кристалізується 40...60% води. При вихідній вологості зразків полуниць нижче 50% (табл. 1.3), зразків яблук нижче 40% (табл. 1.2), буряку нижче 20% (табл. 1.1) реєстрована кристалізація води відсутня.

Тобто, при певній вихідній вологості зразків різних матеріалів уся вода, яка є у тканині, представлена зв'язаною незамерзаючою її фракцією. Причому чим більше цукрози входить до складу досліджуваного об'єкту, тим нижчою є межа, за якою вся вода переходить у зв'язану форму, – середній вміст цукрози у полуницях – 5...6%, у яблуках – 8...9%, у буряку – 15...18%.

Встановлене співвідношення між вихідною вологістю досліджуваного зразку і вмістом у ньому зв'язаної незамерзаної води можна пояснити тим, що у процесі підсушування вуглеводовмісної сировини відбувається природне випаровування вільної води (яка знаходиться переважно у міжклітинному просторі) до практично повного її видалення при зменшенні відносної вологості зразків до згаданих вище значень.

Залишається внутрішньоклітинна вода, частина якої зв'язана з цукрами, високополімерами, речовинами колоїдної дисперсності тощо. Ця частина води щільно прилягає до поверхні матеріалу, її густина, за деякими даними (В. Дербішир, 1985), вдвічі переважає густину вільної води. За такого стану зв'язана вода міцно утримується біля поверхні часток фази і практично не піддається кристалізації у вибраних нами умовах.

Згідно з дослідженнями Ф. Франкса, внутрішньоклітинна вода дифундує через мембрани і кристалізується у міжклітинному просторі лише після утворення міжклітинного льоду. Рушійною силою цього процесу є: або інверсія градієнта осмотичного тиску між внутрішньо- і позаклітинними розчинами,

зумовлена збільшенням концентрації міжклітинного розчину в результаті кристалізації води; або різниця тисків між внутрішньоклітинним розчином і міжклітинним льодом.

Таким чином, процес дифузії води з клітин зумовлюється наявністю міжклітинного льоду, котрий у відсутності вільної води не утворюється, а також значною мірою залежить від властивостей клітинних оболонок і мембран.

Можна припустити, що поступове підсушування вуглеводмісних зразків, яке супроводжується видаленням міжклітинної вологи, приводить до змін у структурі клітинних оболонок і мембран, котрі стають важкопроникними для води, ускладнюючи її відтік з клітин.

В результаті впливу цих двох чинників (відсутність міжклітинного льоду і зміна структури клітинних оболонок) внутрішньоклітинна вода не має виходу у міжклітинний простір, а наявного переохолодження недостатньо для утворення стійких зародків льоду всередині клітин і подальшої кристалізації клітинного розчину.

Практична реалізація цього висновку полягає в тому, що **піддавати заморожуванню в'ялі ягоди та плоди з відносною вологістю нижче 40...50% недоцільно**. Перевага, наприклад, цукрових буряків перед іншими видами вуглеводмісної сировини – у тому, що тут заморожуванню підлягають і в'ялі, і підсушені коренеплоди.

Природно допустити, що при переохолодженні зразків найбільш сприятливі умови для зародження й росту кристалів створюються в шарах, утворених ніжними тонкостінними і багатими на воду паренхімними клітинами та міжклітинниками тканин. Міцна покривна тканина з дрібних епідерміальних клітин із потовщеною оболонкою в переохолодженому стані за даними В. Єлисєєва (1987), здатна витримати більш низькі температури.

Після утворення льоду у міжклітинному просторі зі зниженням температури зразку відбувається, як уже зазначалось, відтік води із клітин у міжклітинники. Оскільки ми встановили пряму залежність між вихідною вологістю зразку і масою вільної води в ньому, то й кількість води, що витікає з клітин, для різних зразків різна. Ця вода, розбавляючи міжклітинний розчин, неоднаковою мірою зменшує концентрацію розчинених речовин, що і визначає різні величини температури фазового переходу **лід-вода**.

Наявність лише одного екстремуму на кривих тепловиділення вказує на те, що кристалізація льоду відбувається у міжклітинному просторі. Тобто, із висунутих раніше двох припущень щодо природи кристалізації води у тканинах

вуглеводовмісної сировини, експериментальне підтвердження отримав другий варіант.

Внутрішньоклітинна вода або взагалі не кристалізується (знаходиться у зв'язаному стані), або вихід води з клітин в результаті інверсії осмотичного градієнта має місце при охолодженні тканин. У результаті спостерігається одночасна кристалізація міжклітинної і внутрішньоклітинної води.

До відома: різниця осмотичних тисків міжклітинного і внутрішньоклітинного розчинів при температурах $-5 \dots -30$ °C досягає майже 300 атм.

Слід зазначити, що всі криві, отримані методом скануючої мікрокалориметрії, для різних зразків вуглеводовмісної сировини ідентичні, з чітко вираженим одним максимумом тепловиділення в інтервалі температур, характерному для кожного конкретного виду сировини і її вихідної вологості.

Водночас ці криві різко відрізняються від описаних у літературі для інших видів рослинних об'єктів, наприклад виноградної лози (О. Сміт, 1956). В останньому випадку мікрокалориметрична крива має складний характер, містить кілька максимумів тепловиділення, котрі розтягнуті в широкому діапазоні температур від -10 до -45 °C. Така форма реєстрованої кривої є наслідком гетерогенності зразку лози, в котрому окремі фракції води ніби ізольовані одна від одної, і кожна з цих фракцій має свою температуру утворення стійкого зародку твердої фази.

Виходячи з отриманих експериментальних даних, тканини зразків дослідженої нами вуглеводовмісної сировини практично однорідні від серцевини до поверхні (до покривної тканини – епідермісу), так що утворення зародків льоду відбувається одночасно в усьому об'ємі зразку, і вся вільна вода кристалізується в одному певному температурному інтервалі, що відображується на ДСК-кривій гострим піком тепловиділення.

1.3. Кріоушкодження клітин біологічних об'єктів та засоби кріопротекції

Будова рослинних клітин свідчить про те, що плоди і овочі, призначені для заморожування, необхідно збирати на стадії технологічної зрілості, тобто коли вони за консистенцією, ароматом, смаком, кольором, комплексом біологічно активних речовин відповідають вимогам, що ставляться до них як до технологічної сировини, яка піддається подальшому заморожуванню і зберіганню у замороженому стані.

Після збору врожаю у тканинах сировини відбуваються процеси перетворення одних сполук на інші, а також процеси розкладу, пов'язані з утворенням більш простих сполук і виділенням енергії. Зокрема, збільшується вміст цукрів, кислот, ароматоутворюючих речовин; зменшується вміст крохмалю, аскорбінової кислоти. Потім відбувається розщеплення пектинових речовин, в результаті чого плоди поступово стають більш м'якими. Знижується вміст хлорофілу. Особливо чутливою до умов зберігання є аскорбінова кислота. Проведені нами попередні дослідження показали, що протягом місяця зберігання при температурі 0 °С брюссельська капуста втрачає 50...58% вітаміну С, а протягом одного дня при кімнатній температурі – 40...46%.

Всі ці дані свідчать про те, що зібрані плоди та овочі доцільно відразу переробляти на готові продукти або заморожувати для повного збереження цінного комплексу біологічно активних речовин.

Тобто, мета заморожування, як і будь-якого іншого способу консервування, полягає в тому, щоб звести до мінімуму або хоча б сповільнити реакції, що погіршують якість продуктів і, врешті, роблять їх непридатними до вживання. Зокрема, заморожування дає можливість подолати розвиток мікроорганізмів і запобігти біохімічним перетворенням, що викликаються ферментами. І якщо вдається подолати розвиток мікроорганізмів цілком, кажуть про явище **анабіозу** (А. Гулявський, 1988).

Якщо проводити повільне охолодження рослинної сировини, процес анабіозу проходить кілька стадій і кожную з них можна використати для зберігання харчових продуктів і запобігання шкідливим мікробіологічним процесам. Так, при зниженні температури до нуля харчове середовище охолоджується, ріст і розмноження мікроорганізмів обмежується. В цьому випадку говорять про **психроанабіоз**. При зниженні температури від 25 до 0 °С інтенсивність біохімічних процесів у живій тканині знижується в 7...10 раз і такі охолоджені матеріали можна зберігати без псування протягом 72 год.

При температурах нижче нуля вільна вода 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 (А. Голдавський, 1991).

У кріомедицині до стану глибокого анабіозу відносять існування мікроорганізмів при температурах –80...–196 °С. У харчових технологіях не завжди виникає необхідність зберігання продукції при таких низьких температурах, а в сучасних технологіях із метою подовження терміну

зберігання харчових продуктів узагалі використовують консерванти або синтетичні антиоксиданти, незважаючи на те, що такі добавки знижують харчову цінність продукції, погіршують її біологічний склад і несприятливо впливають на здоров'я споживачів.

Тому лише метод консервування плодоовочевої продукції холодом є найбільш досконалим як з точки зору інноваційної технології, так і з позицій безпеки отриманої харчової продукції.

Зі сказаного зрозуміло, що криогенні температури гальмують швидкість і впливають на характер перебігу обмінних процесів у біологічних системах. І оскільки обмін речовин відбувається за участі водорозчинних ферментів, то температура, яка за об'єктивним бажанням технолога та умовами технологічного процесу модифікує стан рідкої фази при заморожуванні сировини, впливає на інтенсивність ферментативних реакцій.

Низькі температури не призводять до незворотної інактивації ферментів, а дають можливість на певний час і за певних умов різко обмежити їхню активність, що в свою чергу гарантує зберігання заморожених чи охолоджених продуктів протягом тривалого терміну, який для кожного конкретного виду сировини потрібно встановлювати індивідуально.

Для досліджуваної в нашій роботі холодильної технології найбільшу увагу необхідно приділяти ферментам, що каталізують окислювальні та гідролітичні процеси у тканинах плодоовочевої сировини. Це передусім оксидоредуктази, які каталізують всі окислювально-відновні процеси.

Зважаючи на високий вміст у досліджуваній сировині біофлавоноїдів та аскорбінової кислоти, у технології слід передбачити інактивацію, в першу чергу, фенолоксидази та поліфенолоксидази, що містять у якості коферменту іони міді і викликають окислення фенольних сполук з однією чи кількома фенольними групами молекулярним киснем.

В результаті окислені тканини набувають темно-коричневого забарвлення, неприємного смаку і запаху. Ці реакції спостерігаються не лише у фруктах та ягодах, а й овочах, картоплі, грибах.

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. 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 отриманих з неї продуктів.

Ще в 1965 р. в роботах Г. Самородової-Біанкі було показано, що біофлавоноїди здатні інгібувати активність аскорбатоксидази. Цю обставину, безумовно, слід використати при розробленні нової технології заморожування плодово-ягідної сировини, зокрема створюючи суміші напівфабрикатів (фруктово-ягідні, овочеві), до складу яких потрібно вводити рослинні матеріали, одні з яких багаті на вітамін С, а інші – на біофлавоноїди. При кулінарному приготуванні таких сумішей біофлавоноїди захищатимуть аскорбінову кислоту від окислення.

В літературі наводяться також приклади, що у певних видах плодів чи овочів з високим вмістом аскорбінової кислоти в присутності аскорбатоксидази спочатку відбувається окислення вітаміну С, завдяки чому поліфеноли зберігають свою активність (Г. Гедуспан, 1986).

На цій підставі можна зробити висновок, що для отримання заморожених продуктів із високим вмістом біофлавоноїдів сировину перед заморожуванням доцільно витримати певний час у розчині аскорбінової кислоти. Таких проблем не виникає при заморожуванні і наступному приготуванні рослинних продуктів, що не містять аскорбатоксидази.

За отриманими нами даними, це – ягоди чорної смородини, мандарини, апельсини, лимони, болгарський перець, цибуля, капуста кольрабі. Безумовно, цей перелік буде розширено при детальному вивченні інших видів плодоовочевої сировини.

Варто звернути увагу і на ферменти пероксидазу та каталазу. У певних кількостях вони містяться в овочах (у фруктах та ягодах практично немає). Окислення біологічно активних речовин рослинних матеріалів відбувається під дією атомарного кисню, який відщеплюється безпосередньо від пероксиду водню або проміжних перекисних сполук. З точки зору технології заморожування, варто скористатись особливостями взаємодії цих ферментів – **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 замороженої сировини і отриманих із неї готових продуктів.

Це ще раз підтверджує актуальність розроблення технології свіжозаморожених продуктів з використанням ефективних кріопротекторів для захисту клітинних структур від кріоушкоджень при заморожуванні.

Уже зазначали, що, як і всі живі об'єкти, овочі, ягоди і фрукти складаються із клітин, у котрих здійснюються всі життєві функції. Кожна клітина оточена полісахаридною оболонкою – каркасом клітини, який надає їй певної форм і захищає всі біологічно активні речовини клітинної структури. При певних умовах (температура, рН, концентровані розчини солей тощо) відбувається незворотна коагуляція колоїдів цитоплазми, що супроводжується граничним зростанням клітинної проникності, розривом цитоплазматичної оболонки. Клітина гине. При цьому всі компоненти, що знаходяться всередині клітини й розчинені у клітинному соку, вивільняються і крізь розірвану оболонку разом із соком виходять назовні (В. Александров, 1989).

Тобто, з фізико-хімічної точки зору, загибель живої клітини розпочинається з коагуляції колоїдів цитоплазматичної оболонки клітини.

Вивчення механізмів кріоушкоджень клітин дало можливість сформулювати у 80-х роках минулого століття концепцію кріоушкоджень (О. Білоус, 1992), у котрій постулюється важлива роль плазматичної мембрани і білків цитоскелету у збереженні структурно-функціональної цілісності клітин при заморожуванні-розморожуванні.

Таким чином, для всіх біологічних об'єктів, у тому числі і для плодовоовочевої сировини, існує одна закономірність – при охолодженні до 0 °С і під впливом негативних температур клітини можуть руйнуватись. В цьому явищі варто розрізняти як **ушкодження**, пов'язані з комплексом процесів у мембрані і клітині при розвитку температурного шоку, так і **руйнування** клітин, пов'язані з дією негативних температур. В останньому випадку це відбувається, коли кристалізується поза- або внутрішньоклітинний розчин і 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.

Можливість використання кріопротекторів для захисту клітин від руйнування в процесі заморожування рослинної сировини підказана самою природою. І дослідники лише констатували факт, що стійкість різних рослинних об'єктів (дерева, кущі тощо) до дії низьких температур зумовлена

передусім підвищеною стійкістю клітин, а залежить від фізико-хімічного стану протоплазми клітин, співвідношення вільної і зв'язаної форм води, швидкості і глибини охолодження, наявності у середовищі сольових розчинів і захисних сполук, і, безумовно, від природи самих клітин (М. Пушкар, 1990). Природні кріопротектори (цукри, жири, спирти, амінокислоти тощо) захищають білки мембран клітин від коагуляції, перешкоджаючи їх руйнуванню.

В одних випадках певні види клітин руйнуються вже після швидкого охолодження, тоді як інші, навпаки, піддаються температурному шоку лише в присутності гіпертонічних концентрацій електролітів. Проте, незалежно від механізму руйнування клітин, їхньої цілісності можна успішно досягти за допомогою кріопротекторів.

Результати численних досліджень, виконаних вітчизняними і зарубіжними авторами, зводяться до одного висновку – у морозостійкості рослинних об'єктів вирішальну роль відіграють природні захисні сполуки (цукри, жири, спирти), що містяться у клітинному соку рослин.

Аналіз умов захисту рослин у природному середовищі показує перспективність введення таких протекторних сполук (і накопичення їх) у тканини рослинних об'єктів, призначених для заморожування.

Можна прогнозувати, що така імітація природного захисту рослин оберігатиме тканини плодовоовочевої сировини від температурного шоку, внутрішньо- і зовнішньоклітинного льодоутворення, зневоднення в результаті виморожування води. Це зведе до мінімуму механічні ушкодження клітин при заморожуванні сировини і дасть можливість провести за оптимальних умов розморожування продукції (заклучний етап у складному процесі холодильного оброблення харчової сировини) без погіршення її якості.

1.4. Загальна характеристика та підбір ефективних кріопротекторів

У комплексі досліджень із розроблення нової технології замороженої плодовоовочевої продукції на першому етапі стоїть сортовідбір сировини.

Із наведених вище матеріалів зрозуміло, що при виборі рекомендованих сортів необхідно враховувати їх придатність до промислового заморожування (високий вміст сухих речовин, цукрів, аскорбінової кислоти, біофлавоноїдів, пектинових речовин, органолептичні показники, харчова та біологічна цінність, фармакологічний вплив).

Автори підручника запропонували також у якості одного із критеріїв оцінки плодовоовочевої сировини визначення вмісту антиаліментарного

ферменту аскорбатоксидази для запобігання створенню композицій плодоовочевої продукції з високим вмістом одночасно аскорбінової кислоти та аскорбатоксидази.

На наступному етапі роботи визначено основні біохімічні показники обраної для досліджень сировини; кількісні і якісні зміни цих показників в процесі заморожування, тривалого зберігання та дефростації.

Отримані результати дають можливість диференційовано підійти до обраної плодоовочевої сировини, а саме: відібрати **першу групу** біологічних об'єктів, які можна заморожувати і отримувати високоякісну продукцію без використання кріопротекторів; **другу групу** складають плодоовочеві матеріали, заморожування яких із використанням кріопротекторів забезпечує необхідний ступінь кріорезистентності рослинних тканин при низькотемпературних впливах; виявилася і **третя група** матеріалів, при заморожуванні яких важко досягти необхідного рівня холодової адаптації тканин навіть при використанні кріопротекторів, тому такі сорти рекомендовано до консервування іншими традиційними методами.

Одним із основних етапів розроблення нової технології є підбір та апробація кріопротекторів (натуральних і синтетичних) на ґрунті аналізу їх ефективності при заморожуванні клітин та тканин у кріомедицині, кріобіології тощо, і адаптація певних закономірностей, отриманих у цих галузях знань, до умов харчових середовищ і харчових технологій.

Кріопротекторами називають сполуки, які здатні запобігати розвиткові ушкоджень біологічних об'єктів при їх заморожуванні і подальшому відігріванні (М. Пушкар, 1997).

До ефективних кріопротекторів відносять сполуки, які належать до різних класів хімічних речовин: спиртів, амідів, оксидів, штучних полімерів.

Загальними властивостями кріопротекторів є наявність у їхній структурі полярних молекул, здатних взаємодіяти як із молекулами води, металами, солями, так і з компонентами мембран і біополімерами.

Важливою властивістю кріопротекторів є також їхня здатність впливати на процеси кристалізації, сприяючи формуванню дрібнокристалічного льоду, котрому не властиві сильні поля напруг (Т. Юрченко, 1989). Зміна структури льоду під дією кріопротекторів знижує ступінь механічного впливу на цитоплазматичні структури та мембрани.

Неодмінною вимогою до кріопротекторів є їхня здатність швидко проникати в клітину і легко видалятися з неї – для того, щоб зменшити осмотичні ефекти при заморожуванні та відмиванні кріопротектора.

У присутності кріопротектора виморожування фракції води з кріозахисного середовища перебігає в широкій температурній зоні й завершується при концентрації невимерзлої води до 20...30%. При збільшенні вихідного (до заморожування) вмісту кріопротектора у середовищі зв'язування солей та інших речовин збільшується, що перешкоджає їх концентруванню до критичних, згубних для клітини величин.

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 кріопротектори:

3 групи **одноатомних спиртів** – етанол;

3 групи **багатоатомних спиртів** – гліцерин, сорбіт;

3 групи **вуглеводів** – глюкоза, фруктоза, сахароза, лактоза;

3 групи **оксидів** – диметилсульфоксид (ДМСО);

3 групи **амінокислот** – гліцин;

3 групи **органічних кислот** – лимонна;

3 групи **полімерних сполук** – декстрин, гідроксиетилкрахмаль (ГЕК);

3 групи **білків** – желатин;

3 групи **солей** – хлористий магній, сульфат натрію, цитрати натрію і калію.

Також ефективним є використання комбінації кріопротекторів із числа перерахованих.

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

Автори підручника обрали для досліджень кріопротектори: з проникаючих – гліцерин, сорбіт, етанол, ДМСО, гліцин, солі; з непроникаючих – гідроксиетилкрохмаль та інші полімерні сполуки.

Такий широкий спектр досліджуваних кріопротекторів дав можливість оцінити вплив кожного із них і рекомендувати для розроблюваної холодової технології найбільш ефективні.

Слід зазначити, що серед достатньо великої кількості різноманітних хімічних сполук – кріопротекторів на практиці в медицині найчастіше використовують гліцерин, 1,2-пропандіол, ДМСО, диметилацетамід. Етиленгліколь, хоча і є активним кріопротектором, добре проникає в клітини, однак він токсичний на клітинному рівні.

Для вибору кріопротекторів у процесах заморожування плодоовочевої сировини слід також урахувати основні вимоги до кріопротекторів, оскільки йдеться про безпеку харчових продуктів для споживача. Кріопротектори мають бути нетоксичними, добре розчинятись у воді та розчинах електролітів, знижувати кількість вимороженої води при кожній даній температурі і повністю запобігати кристалізації води з евтектичної суміші «кріопротектор – вода».

Критерієм оцінки впливу захисних сполук на кріорезистентність тканин плодоовочевої сировини обирають величину вологоутримуючої здатності та вміст аскорбінової кислоти в заморожених продуктах. Саме останній показник включено до спектру об'єктивних показників якісної оцінки заморожених рослинних продуктів у США (програма ТТТ) як обов'язковий, оскільки вітамін С є найбільш термолабільною сполукою, нестійкою до фізичних і механічних впливів.

1.5. Вплив кріопротекторів на водоутримуючу здатність рослинних об'єктів при дефростації

Важливим у розробленні холодових технологій є з'ясування придатності до зберігання заморожених біооб'єктів, критерієм якої є ступінь збереженості вітамінів, органолептичні показники замороженого продукту і водоутримуюча здатність залежно від сортових особливостей.

Усі види рослинної сировини містять до 90% води у вигляді складних водополіморфних зв'язків. Від вмісту, стану і співвідношень різних фракцій

води значною мірою залежать смакові, харчові та оздоровчі властивості плодовоовочевої сировини.

Заморожування і подальше зберігання продукції супроводжується фазовим переходом **вода-лід** і перерозподілом води в продукті. Погіршення гідрофільних властивостей і втрата продуктом води та розчинених у ній біокомпонентів при розморожуванні призводить до погіршення консистенції плодів та овочів, зниження їхньої харчової та біологічної цінності. Тобто, здатність зв'язувати і утримувати воду є одним із найважливіших показників якісного стану рослинної тканини заморожених продуктів.

Водоутримуючу здатність (ВУЗ) рослинних тканин характеризує показник вологовіддачі (ВВ), котрий рекомендовано Міжнародним інститутом холоду як стандартний показник якості заморожених продуктів. Максимальна ВУЗ відповідає живому стану тканин. При її руйнуванні та загибелі клітин здатність утримувати воду різко падає.

Температура, при якій вся вода біоматеріалу кристалізується, називається температурою повного затвердіння (T_k) і, на думку учених М. Пушкаря, О. Білоуса, може служити нижньою межею при розрахунку температурної зони заморожування конкретних видів біологічних об'єктів. Ці ж автори визначили для більшості біоматеріалів, що T_k знаходиться в діапазоні від -40 до -60 °C, а в деяких випадках від -70 до -90 °C. За результатами досліджень авторів підручника, для більшості рослинних матеріалів T_k не перевищує -40 °C.

Температура, при якій матеріал починає розморожуватись, визначається як температура плавлення кристалів льоду (T_p). Цю температуру з досить високим ступенем точності можна визначити за допомогою диференційної скануючої мікрокалориметрії за методикою, розробленою науковцями Інституту технічної теплофізики НАН України В. Михайликом та ін.

Як показали експериментальні дані, T_p значно вища від T_k . Температура плавлення льоду вища від температури кристалізації, оскільки евтектичні суміші, що утворюються при заморожуванні, переохолоджуються і затримують процес кристалізації в різних температурних зонах.

При цьому заморожені суміші будуть плавитись при більш високих температурах. Наприклад, у своїх дослідженнях автори підручника успішно розморожували продукцію, що зберігалась протягом 6 місяців, при кімнатній температурі на повітрі, і втрати БАР були значно меншими, ніж при розморожуванні у холодильній камері при 0 °C.

Разом з тим, попередні дослідження показали, що дефростувати заморожені плоди краще у потоці теплої води. Тобто, способи дефростації теж

мають велике значення, і їх потрібно уточнювати для кожного конкретного виду замороженої продукції.

Відомо, що не всі види і не всі помологічні сорти плодів і овочів придатні до заморожування і тривалого зберігання. Аналіз літературних даних, результати власних досліджень показали, що, наприклад, із сортів вишні придатні до заморожування плоди з достатньою кислотністю та цукристістю, красивим темним або рожевим забарвленням.

Цим вимогам відповідають такі сорти вишні: Володимирська, Шубинка, Мічуріна плодюча, Шпанка, Мономах. Тому вони і обрані в якості предметів досліджень.

Літературні дані з використання кріопротекторів при заморожуванні свідчать про те, що для низькотемпературного консервування різних біологічних об'єктів використовують різноманітні за своєю природою і складом композиції кріопротекторів, що містять власне кріопротектори (гліцерин, диметилсульфоксид тощо) і інші сполуки, біокатіони, метаболіти та інгібітори метаболізму, що дають можливість покращувати стан фізіологічних та метаболічних систем клітин, які піддаються заморожуванню і відігріванню.

Також індивідуальними є способи попереднього оброблення матеріалів розчинами кріопротекторів, створення їх композицій та час оброблення сировини.

На підставі виконаних попередніх досліджень було підібрано оптимальні концентрації кріопротекторів та їх композиції для досліджуваних видів плодоовочевої сировини.

Дослідні зразки заморожували розсипом при невеликих швидкостях заморожування (2...5 °/хв.) при температурі $-30...-35$ °С до досягнення в центрі плоду температури -18 ± 1 °С. Зберігання проводили при температурі -18 °С. Технологія заморожування, зберігання, дефростації відповідала вимогам чинних інструкцій – за тим винятком, що відібрані свіжі плоди, які відносяться до першого товарного сорту, попередньо обробляли розчинами кріопротекторів в середньому протягом 60 хвилин при температурі 20...25 °С.

Оцінку показників якості плодів вишні здійснювали за стандартними методиками.

Заморожені плоди зберігали протягом 6 місяців, відбираючи проби через 1, 3, 6 місяців і аналізуючи їх на величину втрат соку при дефростації. Дефростацію проводили при температурі 37...40 °С на водяній бані.

У таблиці 1.7 наведено результати досліджень величини втрат соку плодів вишні, заморожених під захисною дією різних кріопротекторів, і різних термінів зберігання.

Таблиця 1.7

Залежність втрат клітинного соку плодів вишні сорту Володимирська при заморожуванні і дефростації від виду кріопротектора, %

Вид кріопротектора	Свіжі плоди	Плоди заморо- жені	Терміни зберігання, <i>міс</i>		
			1	3	6
Контроль	4,7	26,8	27,2	25,6	26,0
Гліцерин, 10%	4,7	18,4	19,6	21,2	18,4
Гліцерин, 10% + глюкоза, 10%	4,7	11,8	12,2	13,4	12,8
Глюкоза, 10%	4,7	19,6	20,8	22,5	18,2
Сахароза, 10%	4,7	22,4	24,0	24,8	23,6
Сахароза, 10% + CaCl ₂ , 2%	4,7	16,2	17,8	19,4	19,8
Сахароза, 10% + лимонна к-та, 1%	4,7	13,0	13,4	14,2	13,5

Аналіз даних таблиці 1.7 дозволяє зробити ряд висновків:

- максимальна величина втрат клітинного соку спостерігається відразу після заморожування сировини і складає 22,1%;
- у процесі зберігання навіть протягом 6 місяців втрати клітинного соку після дефростації залишаються практично на рівні, що був виявлений при дефростації заморожених ягід;
- втрати клітинного соку при дефростації є результатом кріоушкоджуючих виявів у клітині, які залежать від одного чинника: фазового переходу води в лід.

Саме тому заморожені ягоди втрачають найбільше клітинного соку, а подальше зберігання при низьких температурах уже не поглиблює цей процес. При виморожуванні води в лід біологічні системи піддаються найбільш сильному впливові комплексу ушкоджуючих чинників (внутрішньоклітинна

кристалізація, рекристалізація, гіперконцентрації солей тощо), яким не вдається повністю запобігти навіть із використанням композицій ефективних кріопротекторів;

- разом з тим, використання кріопротекторів дає можливість значно нівелювати структурно-фізичні зміни рослинних тканин при заморожуванні і в реально доступних межах зберігати структуру і функціональну цілісність більшості клітин в процесах заморожування-відігрівання;

- порівняння втрат клітинного соку при дефростації свіжозаморожених ягід і через 6 місяців їх зберігання дає можливість припустити, що негативна температура зберігання (-18°C) також відіграє роль захисного чинника, котрий дає змогу підтримувати цілісність тих клітин, які залишились незруйнованими після заморожування;

- із досліджених кріопротекторів найбільш ефективними виявились суміші **гліцерин (10%) спільно з глюкозою (10%); сахароза (10%) спільно з лимонною кислотою (1%); сахароза (10%) спільно з CaCl_2 (2%)**.

Отримані дані добре узгоджуються з результатами досліджень Н. Доценко (1998), виконаних в Одеській національній академії харчових технологій.

За рахунок оброблення ягід вишні обраними кріопротекторами втрати клітинного соку після дефростації заморожених ягід порівняно зі свіжою сировиною зросли лише на 7,1%; 8,3% та 10,6%. Водночас заморожені ягоди, не оброблені кріопротекторами, втрачають при дефростації 22,1%.

Загалом вишні, заморожені з використанням кріопротекторів, протягом усіх 6 місяців зберігання мають приємний смак, аромат, природне забарвлення і свіжий вигляд; заморожені без кріопротекторів ягоди менш стійкі; при тривалому зберіганні, а також при нерівномірній температурі повітря в камерах, вони під впливом оксидазних ферментів і кисню повітря починають швидко міняти забарвлення, набирають бурого кольору, втрачають смак і аромат.

Для того, щоб з'ясувати залежність ступеня кріоушкодження і пов'язаних із цим втрат соку від сорту сировини, аналогічні дослідження проведено з іншими сортами вишні – Шубинкою, Мічуріна плодючою, Шпанкою, Мономахом.

Отримані результати наведено в таблицях 1.8 – 1.11.

Таблиця 1.8

Залежність втрат клітинного соку плодів вишні сорту Шубинка при заморожуванні і дефростації від виду кріопротектора, %

Вид кріопротектора	Свіжі плоди	Плоди заморожені	Терміни зберігання, міс		
			1	3	6
Контроль	5,2	34,2	35,8	36,2	35,6
Гліцерин, 10%	5,2	28,8	27,9	26,2	28,0
Гліцерин, 10% + глюкоза, 10%	5,2	22,0	24,6	23,4	23,8
Глюкоза, 10%	5,2	24,6	26,0	24,5	25,6
Сахароза, 10%	5,2	26,8	24,8	26,0	27,2
Сахароза, 10% + CaCl ₂ , 2%	5,2	23,2	25,4	24,2	24,8
Сахароза, 10% + лимонна к-та, 1%	5,2	22,4	25,8	23,0	24,0

Таблиця 1.9

Залежність втрат клітинного соку плодів вишні сорту Мічуріна плодюча при заморожуванні і дефростації від виду кріопротектора, %

Вид кріопротектора	Свіжі плоди	Плоди заморожені	Терміни зберігання, міс		
			1	3	6
Контроль	4,5	28,4	31,4	32,8	30,0
Гліцерин, 10%	4,5	22,5	24,6	25,4	24,2
Гліцерин, 10% + глюкоза, 10%	4,5	18,2	17,8	19,0	18,6
Глюкоза, 10%	4,5	21,8	22,4	23,0	22,0
Сахароза, 10%	4,5	24,4	24,0	24,2	25,6
Сахароза, 10% + CaCl ₂ , 2%	4,5	21,6	19,6	20,6	22,4
Сахароза, 10% + лимонна к-та, 1%	4,5	18,8	18,4	19,2	19,8

Таблиця 1.10

Залежність втрат клітинного соку плодів вишні сорту Мономах при заморожуванні і дефростації від виду кріопротектора, %

Вид кріопротектора	Свіжі плоди	Плоди заморожені	<i>Терміни зберігання, міс</i>		
			1	3	6
Контроль	5,1	35,6	36,6	35,2	36,2
Гліцерин, 10%	5,1	30,0	32,0	33,2	31,4
Гліцерин, 10% + глюкоза, 10%	5,1	24,8	25,4	25,0	24,2
Глюкоза, 10%	5,1	26,6	27,8	29,0	27,0
Сахароза, 10%	5,1	27,0	27,0	28,4	28,8
Сахароза, 10% + CaCl ₂ , 2%	5,1	25,4	24,4	24,8	26,2
Сахароза, 10% + лимонна к-та, 1%	5,1	25,2	22,8	20,6	24,8

Таблиця 1.11

Залежність втрат клітинного соку плодів вишні сорту Шпанка при заморожуванні і дефростації від виду кріопротектора, %

Вид кріопротектора	Свіжі плоди	Плоди заморожені	<i>Терміни зберігання, міс</i>		
			1	3	6
Контроль	6,0	41,4	42,8	40,6	44,4
Гліцерин, 10%	6,0	36,2	35,6	37,0	38,2
Гліцерин, 10% + глюкоза, 10%	6,0	36,0	34,8	36,6	37,8
Глюкоза, 10%	6,0	32,8	34,0	32,0	34,2
Сахароза, 10%	6,0	32,8	34,6	33,4	34,8
Сахароза, 10% + CaCl ₂ , 2%	6,0	30,6	32,4	33,6	31,4
Сахароза, 10% + лимонна к-та, 1%	6,0	31,4	32,8	33,0	30,6

Порівняльний аналіз даних таблиць 1.8 – 1.11 показує, що погіршення якості вишень, викликане заморожуванням, залежить від їх сорту. Причому це погіршення виявлялось незалежно від виду кріопротектора і швидкості заморожування. Ці результати є особливо характерними для сорту вишень Шпанка.

Отже, сортові особливості заморожуваної сировини значною мірою визначають ступінь кріоушкодження структури тканин і клітин, і це ще раз підкреслює необхідність індивідуального підбору кріопротекторів для кожного виду продукції, що підлягає заморожуванню.

За ступенем кріоушкоджень структури і величиною втрат клітинного соку досліджені сорти плодів вишні складають такий ряд (за зростанням зазначених показників):

Володимирська < Мічуріна плодюча < Шубинка < Мономах < Шпанка.

Це пояснюється, очевидно, різним якісним складом клітинних оболонок плодів вишні різних сортів, передусім, вмістом пектинових речовин, геміцелюлоз тощо.

Тобто, найбільш придатними до заморожування, тривалого зберігання і отримання високоякісних напівфабрикатів є перші три сорти.

Отримані порівняльні дані величини втрат соку після заморожування та в процесі зберігання для кожного дослідженого сорту вишень дають можливість прогнозувати потенційні втрати клітинного соку при будь-яких термінах зберігання за значенням цього показника у дефростованих плодах відразу після розморожування.

1.6. Технологічна схема отримання заморожених плодоовочевих напівфабрикатів

Удосконалену технологію заморожених напівфабрикатів із плодів та овочів розроблено в Проблемній науково-дослідній лабораторії та на кафедрі технології оздоровчих продуктів Національного університету харчових технологій. Вона включає такі основні послідовні процеси (рис. 1.4).

Обрана для заморожування сировина (полуниці, малина, чорна смородина, червона смородина, біла смородина, вишня, сливи, яблука, груші, персики, абрикоси, морква, буряк, перець солодкий тощо) надходить на

приймальний пункт. Під час приймання сировини плоди та овочі ретельно відбирають за якістю, визначають їх зрілість та сортність.

На наступному етапі проводять сортування плодів і овочів для отримання однорідної за якістю і розмірами сировини. В процесі сортування (або до нього) плоди очищують від стеблин, гілочок, чашолистків, плодоніжок тощо. Сортують сировину на інспекційних конвеєрах або (на невеликих підприємствах) – вручну на сортувальних столах.

Відповідно до вимог стандартів на заморожені плоди та овочі, їх сортують на 3 сорти: вищий, перший та другий.

Для **вищого** сорту плоди або овочі мають бути відбірними, цільними, одного помологічного сорту і однакових розмірів.

Для **першого** сорту допускаються плоди або овочі як великих, так і середніх розмірів, нормального забарвлення, що відповідає свіжим зрілим плодам кожного помологічного сорту. Змішування помологічних сортів не допускається.

Для **другого** сорту можна використовувати зрілі плоди або овочі, різні за розмірами, а також різних помологічних сортів.

Плоди вищого та першого сортів заморожують для виробництва різноманітних харчових продуктів, у тому числі десертів, для отримання харчових біодобавок з підвищеним вмістом БАР. Плоди другого сорту використовують як напівфабрикат чи сировину для подальшого перероблення. Заморожені овочі використовують для приготування різних сумішей та готових страв.

Миття плодів (овочів) виконують ручним способом або за допомогою спеціальних мийних машин (конвеєрна мийна машина з душовим пристроєм, вентиляторна мийна машина, елеваторна мийна машина, роторна мийна машина тощо).

Миття плодів (овочів) здійснюють у проточній чистій холодній воді за температури бажано не вище ніж 20 °С. Вода для миття має задовольняти всім вимогам, які ставляться до питної води. Вона не повинна містити заліза, оскільки при реакції заліза з дубильними речовинами сировини світле забарвлення темніє, змінюється колір шкірки.

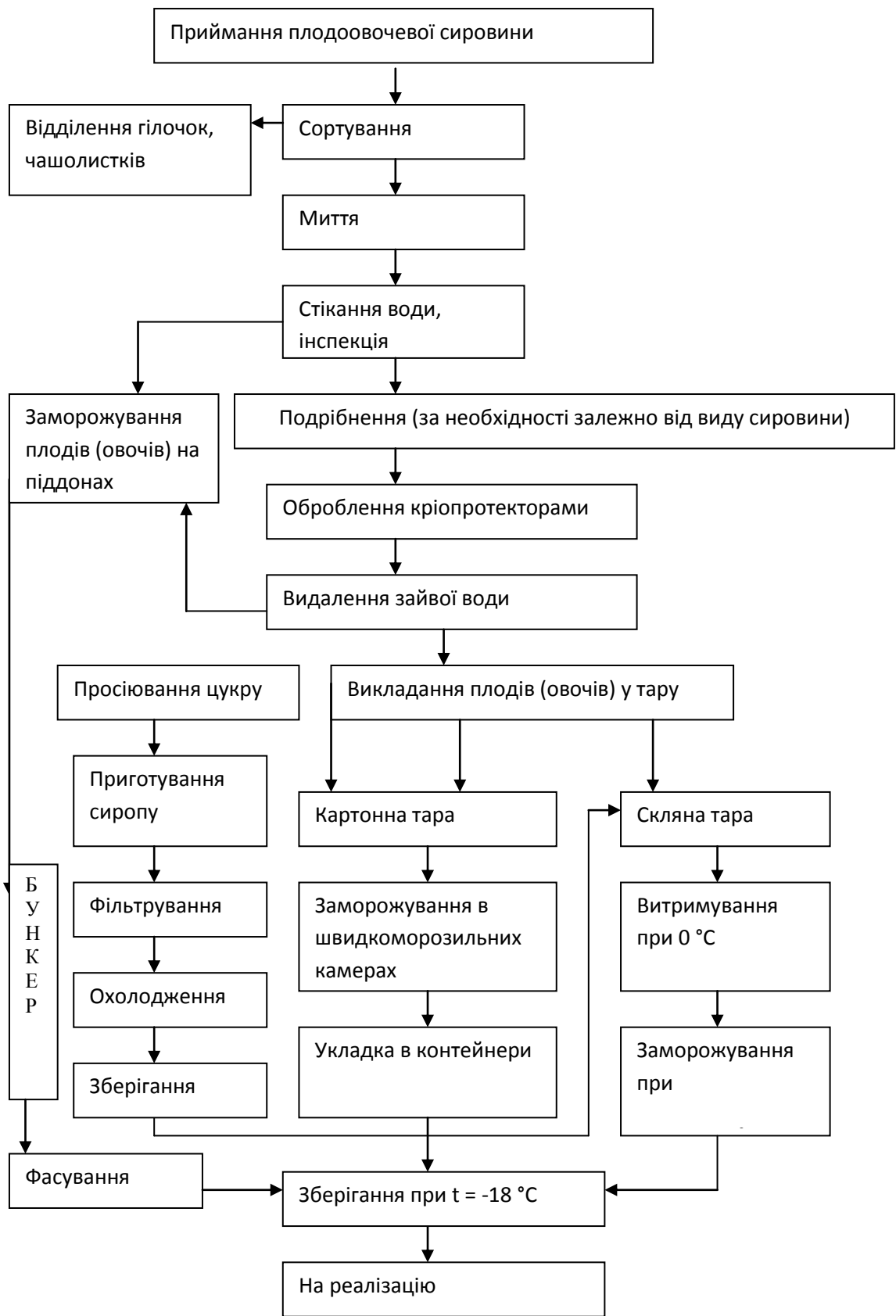


Рис. 1.4. Принципова технологічна схема отримання заморожених плодово-ягідних напівфабрикатів

Реакція води має бути нейтральною або слабколужною. За хорошої ефективності миття сировина звільнюється від 80...90% мікроорганізмів, що містяться на її поверхні.

З метою контролю ефективності процесу миття передбачено систематичне проведення мікробіологічних аналізів сировини перед миттям та після нього.

При виборі мийних машин необхідно враховувати той факт, що під час миття сировина має бути захищена від механічних ушкоджень.

Після миття плоди (овочі) надходять на сітчастий конвеєр, де з них стікає вода. Тут же здійснюють остаточну перевірку якості сировини, видаляють побиті та пом'яті екземпляри. У невеликих цехах для видалення зайвої води плоди (овочі) можна насипати у решета чи корзини, де вони знаходяться протягом 10...15 хвилин.

За необхідності (залежно від виду сировини) її перед заморожуванням подрібнюють.

При проведенні етапу заморожування в даній технології передбачено три варіанти отримання заморожених плодів і овочів:

- заморожування плодів (овочів) без використання кріопротекторів;
- заморожування плодів з цукром або цукровим сиропом і лимонною кислотою;
- заморожування плодів (овочів) із використанням різних кріопротекторів.

Кожен із цих варіантів відзначається привабливими сторонами, і отримана продукція матиме широкі перспективи для реалізації.

Оброблення плодів та овочів перед заморожуванням кріопротекторами (гліцерином, моносахаридами, дисахаридами, неорганічними солями тощо) запобігає ушкодженню тканини сировини кристалами льоду, котрий утворюється в ній під час заморожування.

Кріопротектори захищають поверхню сировини від окислювальної дії кисню, а також послаблюють ферментативні реакції. Поряд із цим, у тканинах плодів (овочів) підвищується осмотичний тиск, що негативно впливає на розвиток шкідливих мікроорганізмів. Кріопротектори, зокрема дицукри, справляють консервуючу дію на плоди, сприяють кращому збереженню кольору, аромату, смакових властивостей, захищають вітаміни плодів від руйнування.

З використанням математичного моделювання встановлено оптимальну тривалість оброблення плодовоовочевої сировини розчинами кріопротекторів:

20%-ним розчином глюкози та сахарози – протягом 45 хв.; 10%-ним розчином гліцерину – протягом 50 хв.; 2%-ним розчином солей CaCl_2 і MgCl_2 – протягом 30 хв.; 10%-ним розчином глюкози та 1%-ним розчином лимонної кислоти – 20 хв.

Завдяки використанню кріопротекторів знижується температура замерзання води (на 2,3...4,7 °C), зменшується кількість вимороженої води (на 4,6...24,5%) та вологовіддача (на 19,4...37,5%). Низькотемпературний зсув кристалізації прямо пропорційно залежить від концентрації кріопротектора.

Мінімальні втрати соку із замороженої таким способом сировини при дефростації досягаються шляхом її відігрівання на водяній бані при температурах 35...40 °C.

Для заморожування плодів за варіантом 2 використовують цукор або цукровий сироп різної концентрації – від 20 до 60%. Наприклад, для полуниць ми пропонуємо цукровий сироп концентрацією 60%, для вишні – 20%, для інших плодів – 40...50%.

Проведені нами дослідження показали, що вищі концентрації сиропу призводять до зменшення об'єму плодів та погіршення їхніх смакових властивостей, – очевидно, в результаті плазмолізу плодових клітин. Концентрація лимонної кислоти, як зазначено вище, становить 1% до маси розчину.

Плоди та овочі, заморожені з використанням кріопротекторів, зберігають протягом певного часу (6...9 місяців) приємний смак, аромат, природне забарвлення і свіжий вигляд. Пропонується використовувати заморожені таким способом плоди в якості десертів, а також як напівфабрикат для виробництва морозива та високоякісних кондитерських виробів; овочі – для приготування різних сумішей та готових страв.

Заморожування плодів та овочів за першим варіантом (без кріопротекторів) спрощує технологічний процес виробництва, а отже, й здешевлює отриману продукцію. Разом з тим, заморожену таким способом сировину рекомендовано для нетривалого зберігання і подальшого використання в якості напівфабрикатів для виробництва морозива, натуральних соків, варення, компотів, киселів, овочевих сумішей тощо.

Результати виконаних нами досліджень свідчать про те, що цілком ефективно можна заморожувати за таким варіантом ягоди (малину, суницю, чорну, червону та білу смородину, журавлину), вишні, сливи, – очевидно, у зв'язку з тим, що сахароза, яка входить до їхнього складу, виконує роль природного протектора.

Заморожені без кріопротекторів плоди та овочі менш стійкі при зберіганні. Через 2 місяці зберігання, а також при нерівномірній температурі повітря в камерах, вони під впливом оксидазних ферментів і кисню повітря починають швидко змінювати колір на брунатний (іноді фіолетовий), а також втрачають свій природний смак і аромат.

Згідно з запропонованою технологією, частина плодів та овочів заморожується після оброблення кріопротекторами насипом на піддонах.

Для того щоб надати запропонованій схемі універсальності, розглянемо детальніше особливості заморожування плодів у присутності цукру або цукрового сиропу з лимонною кислотою.

Цей варіант заморожування потребує додаткових операцій, пов'язаних із приготуванням цукрового сиропу. Його готують із високоякісного цукру-піску, а також цукру-рафінаду. При неправильному приготуванні цукрові сиропи в процесі заморожування і зберігання плодів в умовах недостатньо низьких температур можуть перетворитись на слизові грудочки, а цукор – на позбавлений смаку декстрин. Таке псування цукрового сиропу спричинюється розвитком у ньому слизотворних бактерій – стрептококів.

Цукор-пісок просіюють, розчиняють у киплячій воді, отриманий сироп кип'ятять 10 хвилин. Потім сироп фільтрують крізь фільтрувальну бавовняну тканину, охолоджують у холодильниках до температури 5 °C і нижче.

За наявності відповідних технологічних вимог сироп можна освітлювати. Це роблять за допомогою яєчного білку. Його збивають, а потім вливають у сироп із розрахунку: білок одного яйця на 20 кг цукру. Суміш перемішують і підігрівають. При температурі 70...80 °C білок згортається, захоплюючи зважені в сиропі часточки і барвні речовини та осаджуючи їх.

Після освітлення та охолодження сироп направляють на зберігання у спеціальні ємності, звідки він надходить самопливом для заливання плодів перед заморожуванням.

Цукровий сироп зберігають при температурі нижче 0 °C. Не рекомендується створювати запас сиропу у кількості, що переважає дводобову потребу.

Разом із тим, сироп концентрацією 60% можна зберігати досить тривалий час. Перед використанням його розбавляють водою до потрібної концентрації.

Плоди, передбачені для заморожування у присутності цукрового сиропу, можна бланшувати, тобто обробляти киплячою водою або парою протягом 1...3 хвилин. При цьому руйнуються окислювальні ферменти (оксидаза та

каталаза), що викликають потемніння плодів. Бланшування сприяє також частковому знищенню мікроорганізмів.

Після дефростації (розморожування) заморожених плодів підвищується активність їхніх окислювальних ферментів, головним чином каталази, в результаті чого вони набувають стороннього присмаку, змінюють колір, різко погіршується їхня якість, і вони швидко псуються. Інактивація ферменту каталази в процесі бланшування й запобігає погіршенню якості заморожених плодів у процесі зберігання та після дефростації. Ефективність бланшування плодів оцінюють за вмістом у них каталази.

Крім того, при бланшуванні із тканини плодів частково видаляється повітря, і це запобігає руйнуванню вітамінів при заморожуванні та подальшому зберіганні.

Водночас дія підвищених температур при бланшуванні викликає певні втрати вітаміну С, цукрів, кислот та інших сполук. Ці втрати збільшуються залежно від тривалості процесу. І якщо тривалість бланшування перевищує встановлене оптимальне значення для даного виду плодів, вони набувають вареного смаку й надмірно м'якої консистенції. Тому режим бланшування плодів має контролюватись шляхом визначення вмісту каталази.

Результати наших досліджень переконливо показали, що використання ефективних кріопротекторів приводить до інактивування оксидаз, тому в цьому випадку етап бланшування можна вилучити.

Мідь є активним каталізатором руйнування вітаміну С при обробленні сировини. Тому, згідно з технічними умовами, в апаратурі відсутні мідні деталі.

Після видалення зайвої води плоди (овочі) викладають у відповідну тару: картонну – при заморожуванні сировини з кріопротекторами; скляну – при заморожуванні плодів у цукровому сиропі.

Плоди, призначені для заморожування у цукровому сиропі з лимонною кислотою і викладені у скляну тару, перед заморожуванням ставлять у холодильну камеру з температурою 0 °С і витримують при цій температурі протягом 8...10 годин. Цей процес дає змогу прискорити вилучення соку з плодів, розчинити цукор, якомога швидше просочити плоди сиропом, що в сукупності сприяє інтенсифікації процесу заморожування і поліпшує якість готової продукції.

Плоди та овочі у картонній тарі заморожують відразу після їх викладання у тару при температурі –25...–30 °С.

Плоди та овочі після заморожування вкладають у контейнери і відправляють на зберігання при температурі –18 °С.

Доцільно детальніше зупинитися на процесі заморожування плодів та овочів насипом на піддонах, оскільки останнім часом саме цей вид консервування отримав досить широке розповсюдження у промисловості.

Сутність цього способу полягає в тому, що після відповідного оброблення кріопротекторами або безпосередньо після інспекції (згідно зі схемою) сировину викладають у 1...2 шари на піддони або конвеєрну стрічку морозильного тунелю і заморожують у потоці охолодженого повітря.

При цьому більшість об'єктів майже не змерзаються, і їх легко знімають із піддонів. Заморожені таким чином плоди та овочі рекомендовано зсипати не відразу в тару, щоб не затримувати процес, а в проміжний бункер. Їх виготовляють з ізольованими стінками, а в окремих випадках – з охолоджувальними батареями. Бункери розташовують на такій висоті, щоб створити самоплив замороженого продукту в тару.

Щоб заморожений продукт не піддавався дії підвищених температур, необхідно швидко розвантажувати піддони, фасувати, пакувати заморожені насипом плоди (овочі) й доставляти їх до камер зберігання, підтримувати відносно низьку температуру в пакувальному приміщенні. При ручному пакуванні плодів та овочів температура повітря у приміщенні не повинна перевищувати 0 °С.

Результати виконаних нами досліджень показали, що на піддон розміром 60×50 см можна помістити таку кількість ягід: полуниць – 2,1 кг; малини – 1,6 кг; смородини – 2,2 кг; вишні – 2,5 кг.

При заморожуванні плодів насипом відбувається часткове випаровування води і втрати маси продукту. Ці втрати залежать від виду плодів і, за даними П. Лобзіна та Н. Померанцевої, складають: для вишні – 0,33%; чорної смородини – 0,68%; малини – 1,12%; полуниць – 1,5%.

Очевидно, ці втрати залежать від величини питомої поверхні плодів, відношення площі поверхні до маси, а також від здатності шкірки об'єкта заморожування до десорбції води.

З метою зменшення випаровування води доцільно при заморожуванні плодів насипом підтримувати в морозильних камерах підвищену відносну вологість повітря. Цього можна досягти, якщо не допускати значного підвищення температури повітря, яке надходить до продукту, і підтримувати мінімальну різницю між температурами повітря та холодоагенту.

Важливим з точки зору якості замороженої продукції є той факт, що при заморожуванні плодів та овочів насипом утворений у клітинах лід має

дрібнокристалічну структуру і не руйнує тканини сировинних матеріалів як при заморожуванні, так і при зберіганні та дефростації.

Утворення дрібнокристалічного льоду свідчить про те, що заморожування насипом сировини, попередньо обробленої кріопротекторами, відбувається дуже швидко. Літературні дані підтверджують цей факт. Так, у роботі А. Бурмакіна «Довідник із виробництва заморожених продуктів» наведено експериментальні результати, згідно з якими чорна смородина у скляних банках заморожується протягом 4 годин, у картонних коробках – протягом 4,2 години, а насипом – 0,25 години.

Завершальний етап технологічного процесу отримання заморожених плодів та овочів – їх зберігання. Цьому процесові слід приділяти велику увагу, бо погіршення смакових, ароматичних і харчових властивостей продукту часто відбувається саме при неправильному зберіганні.

Більшість дослідників вважають, що для зберігання заморожених плодів необхідною є температура $-15...-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, а відносна вологість повітря – $95...98\%$. Рекомендовано регулярно, не рідше ніж один раз на місяць, визначати якісний стан замороженої продукції. Нашими дослідженнями переконливо доведено, що плоди, оброблені кріопротекторами, при зберіганні за температури $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ навіть через 6 місяців не втрачають високих якісних показників; зберігання при -8 та $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ дає змогу підтримувати високу якість заморожених плодів протягом не більше ніж двох місяців.

Реалізацію заморожених плодів проводять або для їх безпосереднього вживання, або використовують у якості напівфабрикатів для виробництва морозива, киселів, кондитерських виробів, овочевих сумішей тощо.

З метою доведення до споживача заморожених плодів та овочів у хорошому стані необхідно, щоб роздрібна торгівельна мережа була обладнана ізоtermічними холодильними шафами та прилавками з температурою не вищою ніж $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$, що забезпечить короткочасне зберігання продукту.

Розморожені плоди та овочі зберігаються не більш ніж добу. Повторне їх заморожування категорично забороняється для запобігання розвитку небажаних мікробіологічних процесів.

При змішуванні заморожених плодів за певною рецептурою можна отримати дуже смачні фруктові асорті, що відрізняються від звичайних фруктових компотів, консервованих при високих температурах, своїм натуральним смаком, ароматом і високим вмістом вітамінів. Це ж стосується й овочів, заморожених із використанням кріопротекторів.

ВИСНОВКИ

Для цілорічного забезпечення населення України високовітамінною плодоовочевою продукцією необхідно розробляти нові технології її ефективного консервування. На сьогодні найбільш прогресивним методом консервування плодоовочевої сировини є її заморожування та, за необхідності, сублімаційне сушіння. У заморожених плодах та овочах основні компоненти сировини зберігаються набагато краще, ніж при консервуванні будь-яким іншим методом. Готові вироби та напівфабрикати відзначаються високою біологічною та харчовою цінністю завдяки практично повному збереженні вітамінів, поліфенольних сполук, амінокислот, мінеральних елементів. За органолептичними показниками – смаком, ароматом, кольором, зовнішнім виглядом – заморожені плоди та овочі практично не відрізняються від свіжих.

На сьогодні в багатьох країнах світу швидко розвиваються холодильні технології, зростають обсяги виробництва заморожених продуктів, особливо плодів та овочів. Сучасні швидкозаморозильні апарати, фасувальне та інше обладнання характеризуються високим ступенем автоматизації і великою продуктивністю.

У цілому в розвинених країнах накопичено значний теоретичний та практичний досвід виробництва швидкозаморожених продуктів. В Україні низькотемпературні технології свіжозамороженої харчової продукції не досягли ще бажаного рівня як за обсягами виробництва, так і за його апаратним обладнанням.

При охолодженні і особливо заморожуванні рослинної сировини властивості води, що підтримують у фізіологічних умовах нативну конформацію біомакромолекул, дуже змінюються. Тому з'ясування ролі води в структурній стабільності охолоджених до 0 °C або заморожених клітин рослинних матеріалів є важливим для розуміння механізмів кріоушкоджень клітин, їхньої зворотності в циклі кріоконсервування сировини і розроблення ефективних засобів кріозахисту.

При заморожуванні біологічних об'єктів згубними чинниками для клітин є виникнення і ріст внутрішньоклітинних кристалів льоду. Тому в практичних умовах кріоконсервування клітинних суспензій людини і тварин, різноманітних тканин і органів, репродуктивних клітин рослин тощо використовують багатоступінчасті програми заморожування, спрямовані на поступове зневоднення клітин і зниження рівня ушкоджуючого впливу фізико-хімічних чинників на біоб'єкти.

З цією ж метою широкого розповсюдження набуло використання різноманітних складних середовищ, кріопротекторів, мембранних та метаболічних стабілізаторів. Тому перспективним є застосування в холодильних технологіях недорогих і ефективних кріопротекторів (у тому числі природних), здатних підтримувати цілісність клітин плодоовочевої сировини в циклах заморожування – зберігання – відігрів, що забезпечує високу якість і біологічну цінність харчової продукції.

Заморожування рослинних матеріалів під захистом кріопротекторів відчутно гальмує розвиток внутрішньоклітинного льодоутворення, оскільки кріопротектори здатні модифікувати структуру рідкої фази і характер кристалізації води. Завдяки цьому лід, який формується, має дрібнокристалічну структуру зі слабкими полями напруженості й не здатний руйнувати рослинні клітини.

Загальними властивостями кріопротекторів є наявність у їхній структурі полярних молекул, здатних взаємодіяти як із молекулами води, іонами металів, так і з компонентами мембран і біополімерів. Зміна структури льоду під впливом кріопротекторів знижує ступінь руйнівного механічного впливу на рослинні тканини при заморожуванні і втрати клітинного соку та розчинених БАР при дефростації замороженої продукції.

Подальший прогрес у галузі розроблення холодових технологій для харчової промисловості, пов'язаних із заморожуванням біологічних об'єктів різного ступеня складності під захистом штучних і природних кріопротекторів, здійснюється на основі вивчення як механізмів кріоушкоджень тканин рослинної сировини та методів їх запобігання, так і особливостей взаємодії біокомпонентів сировини з кріопротекторами на молекулярному і клітинному рівнях.

Поєднання цих двох напрямів – розкриття механізмів кріоушкоджень у широкому температурному діапазоні в процесах заморожування і зберігання замороженої продукції та взаємодії кріопротекторів з БАР на молекулярному рівні – дає можливість розробити раціональну технологію свіжозамороженої продукції з максимально збереженим полівітамінним комплексом, що повністю відповідає сучасним принципам здорового харчування і формулі харчування XXI століття.

Заморожування будь-яких біоб'єктів, у тому числі плодоовочевої сировини, здійснюється за допомогою низьких температур, під якими розуміють температурний інтервал від 0 до -273°C .

Утворення кристалів льоду у водному та в інших розчинах відбувається в результаті теплових флуктуацій. При охолодженні рідини процес кристалізації починається за наявності у середовищі зародків кристалів.

У плодоовочевій сировині вода у чистому вигляді не зустрічається, оскільки містить різноманітні гетероморфні включення у вигляді солей мінеральних елементів, біомолекул тощо. Тому кристалоутворення в плодоовочевій сировині є гетерогенним. Гетерогенне зародкоутворення відбувається за участі добавок та поверхонь розділення.

Рушійною силою процесу кристалізації може бути інверсія градієнта осмотичного тиску між внутрішньо- та позаклітинними розчинами, яка є результатом збільшення концентрації міжклітинного розчину внаслідок кристалізації води. Кристалізація може бути викликана також різницею тисків між внутрішньоклітинним розчином та міжклітинним льодом.

Швидкість росту і структура кристалів льоду в плодоовочевій сировині залежать від числа центрів зародків, швидкості охолодження та кінцевої температури заморожування.

Стійкі зародки утворюються при певному переохолодженні системи – в наших дослідках, починаючи від температури -7°C і знижуючись до температури -32°C для різних рослинних об'єктів. Подальше нарощування кристалів льоду є уже функцією часу, а не температури.

Заморожування складного розчину, властивого для плодоовочевої сировини, відбувається в дві стадії: на першій проходить первинна кристалізація, при якій кристалізується вода, а на другій – вторинна кристалізація, при якій твердіють розчинник і розчинені в ньому біокомпоненти.

Зміна структури льоду під впливом кріопротекторів знижує ступінь механічного впливу на руйнування рослинних тканин при заморожуванні і втрати клітинного соку та розчинених у ньому біологічно активних речовин при дефростації замороженої продукції. Завдяки використанню кріопротекторів знижується температура замерзання води (на $2,3...4,7^{\circ}\text{C}$), зменшується кількість вимороженої води (на $4,6...24,5\%$) та вологовіддача (на $19,4...37,5\%$). Низькотемпературний зсув кристалізації прямо пропорційно залежить від концентрації кріопротектора. Мінімальні втрати соку із замороженої з використанням кріопротекторів сировини при дефростації досягаються при її відігріванні на водяній бані при температурах $35...40^{\circ}\text{C}$.

Запропонована вискоєфективна технологія отримання заморожених продуктів підвищеної біологічної цінності з плодоовочевої сировини з

використанням кріопротекторів дає можливість значно розширити наявний на сьогодні спектр високовітамінної продукції, що за своїми якісними та кількісними показниками не поступається свіжозібраним плодам та овочам, і забезпечити постачання населення України такою продукцією у міжсезонний період. Отримана за запропонованою технологією продукція користуватиметься широким попитом на внутрішньому ринку України і матиме значні експортні можливості, зважаючи на несприятливе екологічне довкілля і прагнення населення до здорового харчування.

Подальший прогрес у галузі розроблення холодкових технологій для харчової промисловості, пов'язаних із заморожуванням біологічних об'єктів різного ступеня складності під захистом штучних і природних кріопротекторів, ґрунтується на вивченні як механізмів кріоушкоджень тканин рослинної сировини і методів їх запобігання, так і особливостей взаємодії біокомпонентів сировини з кріопротекторами на молекулярному і клітинному рівнях. Поєднання цих двох напрямів – розкриття механізмів кріоушкоджень у широкому температурному діапазоні в процесах заморожування, зберігання, дефростації замороженої продукції та взаємодії кріопротекторів з біологічно активними речовинами на молекулярному рівні – дає можливість подальшого вдосконалення технології отримання свіжозамороженої продукції з максимально збереженим полівітамінним комплексом, що повністю відповідає сучасним принципам здорового харчування і формулі харчування XXI століття.

КОНТРОЛЬНІ ЗАПИТАННЯ

1. Назвіть області холодильної техніки за температурними рівнями.
2. Сфери використання холодкових технологій.
3. Порівняльна характеристика основних типів холодильних машин.
4. Переваги шокового заморожування та обладнання для його реалізації.
5. Характеристика термограм заморожування біоб'єктів.
6. Актуальність розроблення та впровадження у харчову промисловість холодкових технологій
7. Поведінка вільної та зв'язаної фракцій води при заморожування матеріалів.

8. Особливості методу диференційної скануючої мікрокалориметрії для кількісної оцінки різних фракцій води.
9. Інформативність термограм диференційно-термічного аналізу щодо фазових переходів води.
10. Роль фракцій зв'язаної води у стабілізації структурних компонентів мембран клітин.
11. Механізм кристалізації води при заморожуванні біооб'єктів.
12. Причини кріоушкоджень біооб'єктів при температурах нижчих нуля.
13. Основні засоби кріопротекції та поняття про кріопротектори.
14. Критерії добору кріопротекторів при заморожуванні плодоовочевої сировини.
15. Залежність водоутримуючої здатності дефростованих біооб'єктів від виду кріопротектора.
16. Технологія заморожених напівфабрикатів насипом.
17. Технологія заморожених напівфабрикатів з застосуванням цукрових сиропів.
18. Технологія заморожених напівфабрикатів з застосуванням кріопротекторів.
19. Вимоги до кріопротекторів у харчовій промисловості.
20. Умови зберігання заморожених напівфабрикатів та оцінки зміни їхньої якості.
21. Оптимізація умов проведення дефростації заморожених матеріалів із мінімальними втратами клітинного соку.