

SHIFTS IN BIOCHEMICAL INDICES OF WILD BERRIES DURING FREEZING

G. Simakhina, S. Khalapsina

National University of Food Technologies

Key words: <i>Wild berries</i> <i>Freezing</i> <i>Phase transitions</i> <i>Crystallization</i> <i>Biological value</i> <i>Biochemical changes</i>	ABSTRACT The article represents the methods of cold procession of wild berries by freezing as the most effective contemporary preservation method. The authors discussed the reasons of cryogenous damages in plant cells, which would cause the decrease of nutritional and biological value of defrosted half products, and proposed the modes of freezing that would benefit the formation of small-crystal ice to provide sturdiness of cellular membranes. The researches were conducted on wild berries of various types of texture and showed the advantages of high freezing velocities on the viewpoint of both minimizations of the losses of precious biocomponents from raw materials and achievement of high organoleptic indices of final products after freezing and defrosting. Following the optimal conditions of freezing helps eliminate the additional usage of artificial preservation substances and provide the production of high-quality and high-safety food-stuffs that corresponds the principles of healthy nutrition.
--	--

ЗМІНИ БІОХІМІЧНИХ ПОКАЗНИКІВ ДИКОРΟΣЛИХ ЯГІД ПРИ ЗАМОРОЖУВАННІ

Г.О. Сімахіна, С.В. Халапсіна

Національний університет харчових технологій

У статті розглянуто способи холодильного оброблення дикорослих ягід заморожуванням як найбільш ефективного сучасного методу консервування; причини кріоушкодження рослинних клітин, що призводять до зниження харчової та біологічної цінності розморожених напівфабрикатів; вибір режимів заморожування, які сприяють формуванню дрібнокристалічного льоду, що забезпечує цілісність клітинних стінок. Дослідження, проведені на дикорослих ягодах із різною текстурою, показали переваги високих швидкостей заморожування як з точки зору мінімізації втрат цінних біокомпонентів сировини, так і з позицій досягнення високих органолептичних показників продукції після заморожування і дефростації. Дотримання оптимальних умов заморожування виключає необхідність додаткового використання штучних консервантів, забезпечує отримання продукції високої якості та безпеки, яка відповідає усім принципам здорового харчування.

Ключові слова: дикорослі ягоди, заморожування, фазові переходи, кристалізація, біологічна цінність, біохімічні зміни.

Постановка проблеми. Плоди та овочі — надзвичайно важлива складова щоденного раціону. Однак вони належать до харчової продукції з низькою стійкістю до зберігання, тому її піддають різним методам консервування, які запобігають розвитку мікроорганізмів і сповільнюють реакції, що призводять до псування продуктів. Це надає можливість тривалого зберігання замороженої продукції без використання консервантів та інших хімічних харчових добавок, які підвищують ризик розвитку різних захворювань.

Загальновідомо, що заморожування є найбільш доцільним методом тривалого зберігання овочів, які займають важливий сектор ринку замороженої сільськогосподарської сировини. А от ринок замороженої плодово-ягідної сировини зростає менш інтенсивно, оскільки за існуючими технологіями заморожування отримана продукція поступається свіжій і за якісним складом, і за органолептичними показниками.

Разом з тим, підвищення культури харчування населення, зростання попиту на харчові продукти, які позиціонуються як корисні для здоров'я, розуміння причинно-наслідкового зв'язку між структурою харчування і станом здоров'я безумовно забезпечать популярність заморожених фруктів та ягід серед споживачів. Для цього необхідно розробляти нові технології, використання яких дозволить отримати заморожені продукти, які за якістю не поступаються вихідній сировині.

Заморожування будь-яких видів сільськогосподарської сировини з подальшим її зберіганням у замороженому вигляді — один із найкращих способів зберегти якісно і кількісно всі біокомпоненти вихідних матеріалів. Про це свідчить досвід провідних країн світу — процеси заморожування набувають дедалі більшого поширення. Так, на підприємствах США, Польщі, Франції, Італії, Німеччини, Японії у промислових масштабах організовано виробництво швидкозамороженої сільськогосподарської продукції, і її обсяги постійно зростають.

На користь холодильних технологій свідчить і той факт, що при кулінарному обробленні розморожених плодів та ягід втрачає вітаміну С значно менше, ніж при використанні свіжої сировини, оскільки тривалість процесу скорочується в декілька разів. Більш того, на думку провідних експертів, у XXI ст. холодкові технології у харчовій промисловості поступово витіснять існуючі традиційні високотемпературні процеси і забезпечать отримання харчової продукції найвищої якості [1].

Інші переваги холодильних технологій полягають у тому, що заморожування допомагає повністю зберегти урожай і донести до столу споживача не 30...40 % зібраної продукції, а 85...95 %, як, наприклад, у США. Зберігаючи плодово-ягідну сировину в замороженому стані, можна переробляти її у більш віддалені терміни і скоротити сезонність в отриманні високо-вітамінних композицій.

У нашій країні консервування плодово-ягідної сировини холодом для подальшої реалізації населенню поки що не знайшло належного застосування.

На вітчизняному ринку представлено заморожені плоди й овочеві суміші переважно зарубіжного виробництва (Польща, Угорщина, Італія).

Українські виробники спеціалізуються в основному на отриманні швидкозаморожених дрібно-штучних об'єктів (кулінарних виробів) — пельменів, вареників, млинців, котлет тощо [2]. Плодоовочеву продукцію заморожують понад 10 українських компаній, лідерами серед яких є ЗАТ «Фрау Марта», ТОВ «Краса», «Сіріус-Агро», ТОВ «Грон», що забезпечили 95 % виробництва цієї продукції. Однак в абсолютних величинах це дуже мізерна цифра — на фрукти і ягоди припадає менше 5 % всіх заморожених матеріалів.

І це досить дивно. Адже сьогодні вже немає необхідності вкотре обґрунтовувати технологічну й економічну доцільність виробництва замороженої плодово-ягідної та овочевої продукції. У численних наукових працях, публікаціях у засобах масової інформації йдеться про те, що консервування рослинної сировини холодом надає можливість практично виключити як її втрати, так і втрати її цінних біокомпонентів; зберегти якість і товарний вигляд; значно скоротити обсяги зарубіжних поставок при тих самих щорічних обсягах вирощених фруктів та ягід, в тому числі дикорослих.

Отримані нами результати підтверджують цю тезу. Для досліджень використали полуниця сорту «Мелітопольська» та яблука «Слава переможцю». Результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Біохімічний склад свіжих і заморожених плодів полуниця та яблук

Показники	Вміст у сировині, %			
	полуниця		яблука	
	свіжі	заморожені	свіжі	заморожені
Цукри	9,5	9,6	7,9	7,3
Органічні кислоти	1,0	1,1	2,4	2,3
в т.ч. у перерахунку на лимонну	0,7	0,7	1,2	1,2
Азотні речовини	1,4	1,3	0,9	0,9
Безазотисті екстрактивні речовини	6,6	6,4	8,3	8,2
Пектинові речовини	1,3	1,3	2,4	2,4
Клітковина	2,1	2,1	1,3	1,3
Мінеральні елементи, мг %, в тому числі залізо	1,8	1,8	3,6	3,6
	1,1	1,1	2,4	2,4
Вітамін С, мг %	92,0	85,0	24,0	26,6
Фолієва кислота, мкг	85,0	85,0	76,5	76,5
Біофлавоноїди, мг %	25,5	25,5	55,6	55,6

Аналіз табличних даних свідчить про те, що основні складові заморожених продуктів і вихідної сировини практично не відрізняються. Досліджувані нами сорти полуниця та яблук за повнотою біохімічного складу належать до сировини, придатної для виробництва продуктів профілактичного й оздоровчого харчування.

Разом з тим, зважаючи на багатоаспектність проблеми, подальші дослідження в напрямі отримання високоякісної замороженої продукції завжди будуть актуальними.

Метою статті є вивчення впливу різних способів заморожування дикорослих ягід на ступінь збереження їхніх основних біокомпонентів.

Виклад основних результатів дослідження. Головним критерієм ефективності будь-якого способу консервування сировини є мінімальні втрати вітамінів в отриманому продукті, тому в роботі особливу увагу приділено з'ясуванню втрат цієї категорії біологічно активних речовин при холодовому обробленні. Цікавило нас також питання збереження вмісту органічних кислот, оскільки одним із необхідних критеріїв споживчої цінності плодово-ягідних заморожених напівфабрикатів є гармонійне співвідношення органічних кислот і цукрів (глюкоацидометричний показник).

Загалом асортимент замороженої плодово-ягідної продукції може бути надзвичайно широким, адже для заморожування придатна майже вся соковита сировина. Заморожування будь-яких біооб'єктів може здійснюватись під дією низьких температур в інтервалі від 0 до -273 °С. Основний процес заморожування — фазовий перехід вода : лід, пов'язаний з утворенням льоду з тієї вільної води, яка міститься у заморожуваній сировині.

Найважливішими чинниками, які впливають на процес виникнення та росту кристалів льоду, є інтенсивність охолодження та переохолодження, швидкість заморожування-відігрівання, природа і концентрація розчинних сполук у середовищі [3]. Всі ці процеси безпосередньо визначають якість продукції при заморожуванні, зберіганні та розморожуванні.

При проведенні дослідження нас цікавило передусім питання впливу на якісний склад замороженої продукції швидкості заморожування. Дослідження проводили на дикорослих ягодах (журавлині, калині, смородині чорній, малині, чорниці), ефективність використання яких для отримання заморожених напівфабрикатів обґрунтовано в [4].

Після сортування, миття і підсушування дослідних зразків ягід кожен із видів розділяли на три частини і заморожували різними способами: у морозильній камері без циркуляції повітря при температурі -20 °С протягом 150...180 хв.; у швидкоморозильній камері при циркуляції повітря зі швидкістю 4...6 м/с і температурі -36 °С (шокове заморожування) протягом 30...40 хв.; — зрошуванням рідким азотом при температурі його кипіння -196 °С протягом 20...30 с.

Така методика досліджень моделює повільний, середній і швидкий способи заморожування. Всі зразки заморожували до досягнення у центрі продукту температури -18 °С.

Кількісне визначення вмісту аскорбінової кислоти, біофлавоноїдів та органічних кислот проводили за стандартними методиками. Як контрольний зразок ці ж показники визначили у свіжих ягодах до заморожування. Методом дисперсійного аналізу отриманих даних визначено найменшу істотну різницю при 5-відсотковому рівні значущості.

У табл. 2 наведено результати біохімічного складу дикорослих ягід до заморожування, а в табл. 3 після заморожування різними способами.

З даних табл. 2 видно, що обрані для досліджень ягоди є багатим джерелом необхідних людині вітамінів і органічних кислот, тому їх втрати необхідно мінімізувати при подальшому консервуванні, зберіганні та розморожуванні.

Таблиця 2. Основні біохімічні показники свіжих дикорослих ягід

Вид ягід	Вміст аскорбінової кислоти, мг/100г	Вміст біофлавоноїдів, мг/100г	Вміст органічних кислот, г/100г
Журавлина	705	1345,0	3,05
Калина	424	1215,0	2,64
Смородина чорна	551	1858,0	1,16
Малина	386	1344,0	1,80
Чорниця	276	2095,0	1,56

Відомо, що ці процеси можуть викликати в біоб'єктах ряд фізичних, біологічних, біохімічних змін і погіршення органолептичних показників [5]. Так, фізичні зміни зводяться до процесу кристалоутворення. При охолодженні матеріалу процес кристалізації вільної води, що міститься в ньому, починається за наявності у середовищі зародків кристалів. Вони з'являються або в результаті спонтанної агрегації молекул води, або їх агрегації (нуклеації) за участі інших компонентів заморожуваного матеріалу.

Утворення кристалів льоду при заморожуванні плодово-ягідної сировини відбувається, ймовірно, за другим варіантом. Це гетерогенний спосіб утворення зародків кристалів, центрами яких можуть служити різні біокомпоненти — білки, пектинові речовини, солі тощо. Очевидно, такий спосіб заморожування є характерним для всіх рослинних матеріалів, тому що наявна в них вода завжди містить різноманітні гетероморфні сполуки.

Процес кристалоутворення певною мірою впливає на клітини й тканини заморожуваних об'єктів, і його найбільш негативним наслідком є так зване кріоушкодження клітин, тобто руйнування клітинних оболонок. Це призводить до значних втрат соку при дефростації заморожених ягід і фруктів та різкого зниження їхньої біологічної цінності.

У наукових працях з даного питання причини кріоушкоджень трактують однозначно — повільне заморожування з утворенням великих кристалів льоду, що руйнують клітини матеріалів [6]. При розморожуванні продукції з великою кількістю ушкоджених клітин втрачається значна частина клітинного соку, а з нею і розчинні біологічно активні речовини. В результаті знижується і харчова цінність продукту, і його органолептичні показники.

У табл. 3 наведено результати вмісту вітамінів та органічних кислот у ягодах, заморожених різними способами.

Таблиця 3. Залежність динаміки зміни якісних показників дикорослих ягід від способу заморожування

Вид ягід	Вміст аскорбінової кислоти, мг/100г			Вміст біофлавоноїдів, мг/100г			Вміст органічних кислот, г/100г		
	-20 °С	-36 °С	-196 °С	-20 °С	-36 °С	-196 °С	-20 °С	-36 °С	-196 °С
Журавлина	622,5	664,1	704,4	1213,6	1267,0	1339,0	2,6	2,87	2,96
Калина	363,8	402,8	420,2	1074,4	1162,7	1202,0	2,31	2,49	2,60
Смородина чорна	497,9	525,6	550,8	1713,5	1757,6	1834,6	1,03	1,11	1,14
Малина	323,7	346,6	384,5	1130,7	1103,4	1328,0	1,46	1,60	1,79
Чорниця	242,3	267,2	276,0	1875,0	1990,2	2090,5	1,36	1,47	1,48

Аналіз отриманих даних дає змогу зробити ряд висновків. Передусім різні температури і, відповідно, різні швидкості заморожування по-різному впливають на ступінь збереження основних біокомпонентів.

При повільному заморожуванні (температура $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) для всіх видів ягід відзначено зменшення вмісту і вітамінів, і органічних кислот. Так, у журавлині вміст аскорбінової кислоти зменшився на 11,7%; у калині — на 13,4%; у чорній смородині — на 9,6%; у малині — на 15,8%; у чорниці — на 12,2%. Біофлавоноїди меншою мірою піддаються холодовим стресам, і їхні втрати дещо нижчі: у журавлині — на 9,8%; у калині — на 11,6%; у чорній смородині — на 7,8%; у малині — на 16,3%; у чорниці — на 10,5%.

Дія низьких температур при повільному заморожуванні негативно впливає і на вміст органічних кислот у всіх дослідних видах ягід. Журавлина втратила 14,5% органічних кислот; калина — 12,8%; чорна смородина — 10,9%; малина — на 18,8%; чорниця — 11,6%.

Наведені дані показують також, що найбільших кріоушкоджень і, відповідно, втрат біокомпонентів зазнають ягоди з нижньою текстурою — у нашому випадку це малина. При середній швидкості заморожування (температура $-36\text{ }^{\circ}\text{C}$) втрати по всіх біокомпонентах значно менші і не перевищують 5...6%.

Як і слід було очікувати, найкращі результати отримано при зрошуванні ягід рідким азотом за високої швидкості заморожування. Втрати біокомпонентів мінімальні. Разом з тим, вони неістотно відрізняються від попереднього способу, і тому для практичної реалізації шокове заморожування є цілком прийнятним, зважаючи на високу якість отриманої продукції, пригнічення розвитку мікробіологічних процесів і наявність необхідного обладнання.

Біологічні зміни при повільному заморожуванні ягід виявляються в зниженні ферментативної активності, зменшенні концентрації ароматичних сполук та інших летких компонентів. Спостерігається також істотне зниження органолептичних показників продукції, замороженої повільним способом. Причому у процесі заморожування погіршуються переважно зовнішній вигляд і колір, при зберіганні — аромат і смак, а при розморожуванні — консистенція м'якоті та забарвленість.

Висновки

Основна мета консервування плодово-ягідної продукції заморожуванням — максимальне збереження усього комплексу біологічно активних речовин вихідної сировини, яке досягається при середній і високій швидкостях зниження температури. За таких умов вільна вода, що міститься в сировині, кристалізується у вигляді дрібних кристалів льоду, які практично не руйнують клітинні стінки, зберігаючи якісно і кількісно усі біокомпоненти.

Утворення міжклітинного льоду при повільному заморожуванні призводить до руйнування клітинних мембран, істотної дезорганізації клітин і зниження тургору рослинної тканини. Всі ці чинники є причиною погіршення харчової та біологічної цінності, органолептичних замороженої продукції, особливо при її дефростації.

Процес заморожування, проведений при оптимальних параметрах, повністю зберігає якість продуктів. Це дозволяє забезпечити населення

високовітамінною продукцією впродовж року, зберігати й транспортувати заморожені продукти в усі регіони країни. Заморожування пригнічує розвиток мікроорганізмів, завдяки чому відпадає необхідність використання консервантів та інших штучних харчових добавок.

Швидкозаморожені ягоди можна віднести до сфери здорового харчування XXI ст., оскільки вони відповідають усім його принципам — якість, безпека та ефективність. Подальші дослідження у цьому напрямі будуть спрямовані на вивчення біохімічних змін плодово-ягідної сировини при зберіганні у замороженому вигляді та після дефростації, а також розробленні нових способів зниження ефектів криошкоджень.

Література

1. Li B. Novel methods for rapid freezing and thawing of foods — a review / B. Li , D. Sun // Journal of Food Engineering. — 2002. — Vol. 54. — P. 175—182.
2. Производство изделий из замороженного теста / под ред. К. Кульпа, К. Лоренца, Ю. Брюммера. — СПб : Профессия, 2005. — 288 с.
3. Белоус А.М. Криобиология : учеб. пособие / А.М. Белоус, В.И. Грищенко. — К.: Наукова думка, 1994. — 430 с.
4. Сімахіна Г.О. Обґрунтування вибору дикорослих ягід для отримання свіжо-заморожених напівфабрикатів / Г.О. Сімахіна, С.В. Халапсіна // Наукові праці НУХТ. — 2013. — № 52. — С. 75—82.
5. Куцакова Е.В. Холодильная технология пищевых продуктов: уч. для вузов: в 3-х частях. — Ч. III / Е.В. Куцакова [и др.]. — СПб : ГИОРД, 2011. — 287 с.
6. Сімахіна Г.О. Низькі температури у технологіях оздоровчих продуктів / Г.О. Сімахіна, Н.В. Науменко. — К.: Видавництво «Сталь», 2011. — 363 с.

ИЗМЕНЕНИЯ БИОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДИКОРАСТУЩИХ ЯГОД ПРИ ЗАМОРАЖИВАНИИ

Г.А. Симахина, С.В. Халапсіна

Национальный университет пищевых технологий

В статье рассмотрены способы холодильной обработки дикорастущих ягод замораживанием как наиболее эффективного современного метода консервирования; причины криоповреждений растительных клеток, приводящих к снижению пищевой и биологической ценности размороженных полуфабрикатов; выбор режимов замораживания, способствующих формированию мелкокристаллического льда, что обеспечивает целостность клеточных стенок. Исследования, проведенные на дикорастущих ягодах с разной текстурой, показали преимущества высоких скоростей замораживания как с точки зрения минимизации потерь ценных биоконпонентов сырья, так и с позиций достижения высоких органолептических показателей продукции после замораживания и дефростажи. Соблюдение оптимальных условий замораживания исключает необходимость дополнительного применения искусственных консервантов, обеспечивает получение продукции высокого качества и безопасности, отвечающей всем принципам здорового питания.

Ключевые слова: дикорастущие ягоды, замораживание, фазовые переходы, кристаллизация, биологическая ценность, биохимические изменения.