

УДК 664.8.037

**DYNAMICS OF CRYSTALLIZATION PROCESS AND THE INDUSTRIAL
FREEZING OF RAW FRUIT AND BERRIES**

**ДИНАМІКА ПРОЦЕСУ КРИСТАЛОУТВОРЕННЯ ТА ПРОМИСЛОВЕ
ЗАМОРОЖУВАННЯ ПЛОДОВО-ЯГІДНОЇ СИРОВИНИ**

G. Simakhina

National University of Food Technologies

Г.О. Сімахіна

Національний університет харчових технологій

Fruit and berry raw materials are the main source for supplying the foodstuffs with increased amount of vitamins, mineral substances, and other biologically active substances in order to promote the satisfaction of daily physiological needs of a human body. However, they are a seasonal raw that it not suitable for long shelflife in fresh state, hence its period of consumption is comparatively limited. It is only the usage of freezing methods and low-temperature storage that would allow retaining the properties, composition and nutritional value of fruit and berries, accomplishing their deeper proccession and, essentially, provide the human needs in high-vitamin products throughout the year, especially in off-season in case of the lack of fresh raw materials. The artificial cold used in food industry gives an opportunity to obtain the standardized foodstuffs stable in terms of qualitative and sensory indices during a long storage period; to minimize labor losses as there is no need to wash and sort fruits and berries before culinary proccessing; to reduce production areas.

Despite such obvious advantages of frozen fruit and berry production and realization, the market of them is growing far slower than the one of vegetables, because the fruit and berry products obtained by traditional technologies appears to be inferior to fresh raw materials in sensory indices as well as in quality and safety. Therefore, the main attention should be paid to elaboration of the newer improved ways of freezing, primarily on the base of studying the mechanism and dynamics of

crystallization process while the fresh fruit and berries are exposed to low temperatures impact.

The author of this article elucidated the specifications of phase transitions of water in freezing the plant objects, regarding the grade of their saturation with water, the amount of proteins and pectins with high water-retaining capacity, and other factors. Besides, there were analyzed the novelty methods for freezing fruit and berries in industrial enterprises, with special accents on their advantages and disadvantages.

Keywords: freezing, phase transitions, biochemical processes, free and constrained water, rapid and shock freezing.

Плодово-ягідна сировина – основне джерело постачання населення продукцією з підвищеним вмістом вітамінів, мінеральних сполук, інших біологічно активних речовин для забезпечення необхідних щоденних фізіологічних потреб організму людини. Однак це сировина сезонна, не придатна у свіжому вигляді до тривалого зберігання, тому період її споживання досить обмежений. І лише використання методів заморожування та низькотемпературного зберігання дає можливість зберегти властивості, склад і харчову цінність плодів та ягід, здійснити їх глибше перероблення і, головне, забезпечити потреби населення у високовітамінній продукції впродовж року, особливо у міжсезонний період за відсутності свіжої сировини. Штучний холод у харчовій промисловості дає можливість: отримувати стандартизовані продукти, стабільні за якісними та органолептичними показниками впродовж тривалого терміну зберігання; зменшувати втрати робочої сили, оскільки відпадає необхідність мити, перебирати, сортувати плоди та ягоди перед кулінарним обробленням і скоротити виробничі площі.

Незважаючи на такі очевидні переваги виробництва та реалізації заморожених плодів та ягід, їх ринок зростає значно повільніше, ніж овочів, оскільки отримана за традиційними технологіями плодово-ягідна продукція

значно поступається свіжій сировині і за органолептичними показниками, і за якістю та безпекою. Тому особливу увагу необхідно приділити розробленню нових, більш досконалих способів заморожування, передусім на основі вивчення механізму і динаміки процесів кристалоутворення при дії низьких температур на плодово-ягідну сировину.

У даній статті з'ясовано особливості фазового перетворення води при заморожуванні рослинних об'єктів залежно від насиченості їхніх тканин водою, вмісту білкових та пектинових речовин з високою водоутримуючою здатністю, інших чинників. Дано аналіз сучасних способів заморожування плодово-ягідної сировини у промисловості з акцентом на їхніх недоліках та перевагах.

Ключові слова: заморожування, фазові переходи, біохімічні процеси, вільна та зв'язана вода, швидке і шокове заморожування.

Постановка проблеми. Особливе місце серед рослинної сировини, що містить значну кількість БАР, займають дикорослі плоди та ягоди – натуральні вітаміноносії, для яких характерні різні лікувально-профілактичні властивості (Петрова, 1986). Макро- та мікроелементи знаходяться в дикорослих в органічнозв'язаній, тобто найбільш доступній, засвоюваній організмом формі. Збалансованість і кількісний вміст основних нутрієнтів такий, якого немає у інших видах рослинної сировини. Їхній біохімічний склад залежить від природно-кліматичних зон зростання. Тому вміст окремих нутрієнтів у плодах і ягодах з різних зон коливається у досить широких межах, наприклад, вміст вітаміну С у лохині – від 28,0 до 120 мг/100г, у журавлині – від 13,2 до 66,9, в чорниці – 6,3...36,0 мг/100г (2).

Дикорослі плоди та ягоди перш за все являються ефективним джерелом різноманітних вуглеводів, в числі яких – цукри, поліюли, пектинові речовини, клітковина, геміцелюлози (Заморська, Волкова & Сасс, 2020), зокрема міститься 0,2...1,8% пектинових речовин з належними желуючими

властивостями, що виявляються при певному співвідношенні пектинових речовин, цукру, кислот (Павлюк, Погарська & Радченко, 2019).

Біологічна цінність плодів і ягід багато в чому визначається наявністю в них вітамінів та вітаміноподібних речовин. Це водо- та жиророзчинні вітаміни: аскорбінова кислота, вітаміни групи В (В1, В2, В6, РР та ін.), біофлавоноїди. Серед жиророзчинних вітамінів – А, D, Е, К (Сімахіна, Стеценко & Науменко, 2016).

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

Навіть короткий аналіз матеріалів свідчить про великі втрати цінних компонентів плодово-ягідної сировини при зберіганні. А якщо враховувати втрати сировини при збиранні, транспортуванні, переробленні, то за статистичними даними до столу українського споживача доходить лише 30-40% вирощеної продукції, тоді як у провідних країнах світу цей показник перевищує 80% (Заморська, 2018). Тому для скорочення втрат сировини і її цінних біокомпонентів (передусім вітамінів) на всіх етапах «від поля до столу» необхідно розробляти і реалізувати нові, значно досконаліші технології перероблення і зберігання сільськогосподарської продукції, що і визначає актуальність даної роботи.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Фізичною сутністю процесу заморожування будь-яких біологічних об'єктів є фазове перетворення наявної в них води із рідкого стану в кристалічний (Franks, 2000). Це супроводжується зниженням температури всієї системи і виділенням теплоти льодоутворення.

Температура найбільшою мірою гальмує швидкість і впливає на характер протікання обмінних процесів в системах. Модифікуючи стан рідкої фази, вона

впливає на інтенсивність ферментативних, біохімічних та інших реакцій. І саме це є особливістю процесу заморожування, оскільки перетворення води на лід перешкоджає життєдіяльності мікроорганізмів, різко уповільнює швидкість перебігу хімічних і біохімічних процесів у рослинній сировині, які негативно впливають на колір, аромат, смак, викликають руйнування вітамінів (Павлюк, Дібрівська, 2006). За законом Вант-Гоффа - Арреніуса зниження температури на кожні 10°C уповільнює швидкість перебігу реакцій у 2-4 рази, що теж обґрунтовує доцільність використання низькотемпературних процесів при переробленні сільськогосподарської сировини, зберіганні і транспортуванні готової продукції.

Від інших продуктів рослинництва плодово-ягідна сировина відрізняється високим (80-90%) вмістом води. Така насиченість рослинних тканин призводить до інтенсивного обміну речовин в період зберігання, підвищених витрат вологи на випаровування, зниженої стійкості до руйнівного впливу фітопатогенних мікроорганізмів. Тому вивченню води в біологічних об'єктах присвячено велике число фундаментальних досліджень, на основі яких встановлено, що під дією води відбуваються реакції гідролізу складних органічних сполук на більш прості (цукроза → глюкоза + фруктоза; молекули жиру → жирні кислоти + гліцерин), реакції гідратації (набубнявіння крохмалю) тощо. Великий вміст води у тканинах рослинних матеріалів зумовлює високу активність ферментів і, як наслідок, інтенсивні біохімічні процеси. При зниженні концентрації води активність ферментів значно зменшується, що широко використовується при консервуванні плодів та ягід (Одарченко, Кудряшов & Бабіч, 2014).

Наявність у рослинних матеріалах білкових та пектинових речовин, здатних зв'язувати велику кількість води, зберігає форму та структуру готових продуктів при низькотемпературному консервуванні. Теоретично оптимальний варіант отримання продукту найвищої якості – повна кристалізація води матеріалу. Однак його неможливо реалізувати на практиці, оскільки вода має

різні форми зв'язку з різними компонентами біоб'єктів, у даному випадку плодів та ягід.

Згідно з класифікацією академіка П.А. Ребіндера, вода у колоїдному матеріалі може бути хімічно, фізико-хімічно, фізико-механічно зв'язаною. За спрощеною класифікацією воду розділяють на вільну і зв'язану. Воду, що є розчинником цукрів, кислот, багатоатомних спиртів, азотистих речовин, фенольних та барвних сполук, водорозчинних вітамінів, солей, називають *вільною*. Цілеспрямований вплив на цю частку води, разом з іншими операціями, дає можливість регулювати процеси, що проходять у сировині при її заморожуванні. Вільна вода є також регулятором осмотичного тиску, поверхневого натягу та інших параметрів [98, 99]. Наявність вільної води в сировині, склад і концентрація розчинених у ній компонентів справляє великий вплив на хімічні і біохімічні перетворення сполук, що відбуваються при заморожуванні рослинних матеріалів і, як наслідок, на якість отриманих продуктів. Вільна вода досить легко кристалізується.

Воду, що утворює навколо макромолекул колоїдної дисперсності (клітковини, крохмалю, протопектину, білків, геміцелюлози тощо) тонку оболонку, називають *зв'язаною*. Їй властиві свої особливості. Вона міцно прилягає до поверхні часток матеріалу, густина її значно перевищує густину вільної води. Молекули зв'язаної води орієнтовані в просторі, тому її діелектрична стала в десятки разів менша, ніж у вільної. Завдяки цьому зв'язана вода дуже міцно утримується біля поверхні біомолекул, не бере участі у розчиненні електролітів, не кристалізується при заморожуванні (Белінська, Клячин, 2015).

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

Установлено, що в клітинах свіжої сировини міститься менше зв'язаної води, ніж у сухій, а в рослинах – менше, ніж у продуктах тваринного походження (Сімахіна, 2003). Сучасні методи дають можливість виявити декілька фракцій води, котрі характеризуються різною рухливістю молекул. Методом протонно-магнітного резонансу (ПМР) науковці (Манк, Мельник, Трачевский, 2011) вивчили рухливість молекул води при холодильному консервуванні рослинних об'єктів. Було зроблено висновок про наявність у рослинній клітині трьох форм води. Основна її частина заморожується при температурі від 0 до -4°C , і її можна віднести до вільної води. Воду, котра вимерзає в діапазоні температур від -4°C до -14°C , автори вважають слабкозв'язаною. А незначна частина води, зв'язана гідратно, в спектрах ПМР реєструвалась як рухлива до досягнення температури -30°C . Тобто, це всі ті фракції, які піддаються заморожуванню і кристалізації. І хоча у згадуваній роботі спектри, нижчі від -30°C , не знімались, можна прогнозувати, що при заморожуванні рослинних соковитих об'єктів зниження температури до -30°C забезпечує кристалізацію практично усієї вільної води, частка якої в свіжій сировині досягає 80% від усієї маси води.

Це підтвердилось у подальших дослідженнях. Установлено також, що чим вищий вміст в рослинній клітині розчинених речовин – цукрів, інших вуглеводів, кислот, солей, тим нижча кріоскопічна температура (у вишні вона становить $-3,5^{\circ}\text{C}$, а у винограді -5°C) (Stringer & Dennis, 2012), а значить і кінцева температура заморожування вільної води.

Мета роботи – з'ясувати особливості фазового перетворення води при заморожуванні рослинних об'єктів залежно від насиченості їхніх тканин водою, вмісту білкових та пектинових речовин з високою водоутримуючою здатністю, інших чинників; проаналізувати сучасні способи заморожування плодово-ягідної сировини у промислових умовах із акцентом на їхніх недоліках та перевагах.

Виклад основних результатів дослідження. Таким чином, при заморожуванні соковитої рослинної сировини в першу чергу починає замерзати

та частина води, яка має слабкі зв'язки з гідрофільними колоїдами, і в якій менше міститься розчинених речовин. Ця вода знаходиться в міжклітинному просторі рослинних тканин, в яких в першу чергу починають утворюватися кристали льоду, що викликає збільшення концентрації розчину, тобто збільшення осмотичного тиску. В результаті різниці концентрації всередині клітин і міжклітинному просторі відбувається переміщення води з клітин у міжклітинний простір і кристали льоду в ньому збільшуються, а клітини зневоднюються (Schwartz, 2002).

Зростання зовнішніх кристалів льоду залежить від швидкості охолодження системи – чим повільніше зменшується температура, тим більших розмірів набувають кристали льоду, і навпаки- збільшення швидкості охолодження забезпечує формування дрібнокристалічного льоду, руйнуюча дія якого дуже незначна. І тим більшою є ймовірність руйнування рослинних клітин. У роботах П. Мейзура (1966-1979) з'ясовано, що при повільному заморожуванні загибель клітин відбувається саме в результаті росту позаклітинних кристалів льоду і дії «ефектів розчину». Хоча, наприклад, пектинові речовини у складі плодів і ягід мають гідрофільні властивості, тобто можуть зв'язувати велику кількість води, сприяти утворенню гелеподібної структури, створюючи своєрідний бар'єр утворенню великих кристалів льоду, здатних руйнувати клітини і мембрани (Одарченко, Кудряшов & Бабіч, 2014). Це позитивно впливає на якість сировини при заморожуванні та її дефростації.

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

Мета заморожування, як і будь-якого іншого способу консервування, полягає в тому, щоб звести до мінімуму або сповільнити реакції, що погіршують якість продуктів і, врешті, роблять їх непридатними до вживання. При температурах нижче нуля вільна вода, як показано вище, перетворюється на лід, втрачає властивість розчину, внаслідок чого життєдіяльність мікроорганізмів пригнічується і активність ферментів втрачає практичне значення. Цей етап анабіозу називають кріоанабіозом або глибоким анабіозом (Zachariassen, 2005).

Встановлено, що 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 без зниження їх якості, який для кожного конкретного виду сировини потрібно встановлювати індивідуально. Відомо, що ферменти зумовлюють всі біологічні процеси, які відбуваються в живій чи зруйнованій клітині (Bolon & Mayo, 2001). Тому зміна їх активності має істотне значення для пояснення цих процесів та контролю над ними. В плодово-ягідній сировині окислювально-відновні реакції каталізують оксидоредуктази: аскорбатоксидаза, пероксидаза, каталаза, поліфенолоксидаза. Наприклад, швидке потемніння овочів та фруктів після їх подрібнення та витримці на повітрі зумовлено присутністю ферменту поліфенолоксидази, хоча участь у цьому процесі можуть брати також пероксидази та інші оксидоредуктази (Osuga, Van der Schaaf & Whitaker, 2004).

Оскільки ми обираємо рослинну сировину, перш за все, в якості природного джерела вітамінів, нас цікавлять сполуки, здатні пригнічувати чи зовсім нейтралізувати активність певних вітамінів. З цієї точки зору зазначені оксидоредуктази доцільно розглядати в ролі як антивітамінів. Таким сполукам присвячено значну кількість наукових праць, опублікованих у 50-80-ті роки минулого століття; їхні автори давали різне визначення терміну «антивітаміни», включали до цієї групи різні природні сполуки та їх синтетичні структурні

аналоги, виявляли дійсні антивітаміни у харчових продуктах (наприклад, фітин).

Однак цей широкий спектр робіт не можна вважати завершеним і на сьогодні. Сучасному розумінню терміну «антивітаміни» найбільш відповідає визначення, запропоноване Р. Сомодї: «Антивітаміни це сполуки, здатні зменшувати або повністю ліквідувати специфічний ефект вітамінів, незалежно від механізму їхньої дії» (Somogyi, 1992).

Антивітаміни у складі харчових продуктів негативно впливають на есенціальні мікронутрієнти, модифікуючи їх і зменшуючи біологічну активність шляхом інактивування або зв'язування у малорозчинні комплекси. Серед антивітамінів особливий інтерес представляє фермент аскорбатоксидаза. Під її впливом при підвищених температурах в процесах технологічного перероблення сировини на готові продукти втрачається майже або повністю увесь запас аскорбінової кислоти, синтезований у сировині природою (Zhou, Liu, 2005). Це і є однією з основних причин цілорічного дефіциту цього вітаміну у раціонах харчування населення України, оскільки на вітчизняних харчових підприємствах переважають високотемпературні способи перероблення плодів і ягід. Таку ж роль виконує фермент поліфенолоксидаза, яка містить в якості коферменту іони міді, що викликають окислення фенольних сполук з однією чи кількома фенольними групами молекулярним киснем.

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

Варто звернути увагу і на ферменти пероксидазу та каталазу. Окислення БАР рослинних матеріалів відбувається під дією атомарного кисню, який відщеплюється безпосередньо від пероксиду водню або проміжних перекисних сполук. При розробленні вдосконаленої технології заморожування плодів і ягід, варто скористатись особливостями взаємодії цих ферментів, встановлених у роботі Віри Петрової (Петрова, 1985), – у незруйнованих клітинах рослинної сировини каталаза інгібує дію пероксидаз, а в зруйнованих клітинах вона сама легко інактивується і пероксидази діють особливо інтенсивно, призводячи до зниження біологічної цінності сировини і отриманих із неї готових продуктів. Тому варто орієнтуватись на якісний підбір плодів і ягід, без ушкоджень покривних тканин і за можливості уникати їх подрібнення перед дією низьких температур, що дозволить використати повною мірою інгібуючий ефект каталази.

Разом з тим, зазначені негативні впливи досить виражені саме для овочевих культур і значно менше для плодів та ягід. За існуючими даними вміст, наприклад, аскорбатоксидази в томатах досягає 80 мг% (Abdelgavad, El-Mogy & Mohamed, 2019), а в більшості плодів і ягід вона міститься або в незначних кількостях, або повністю відсутня на етапі повного дозрівання, особливо в засушливих умовах.

Теоретичні відомості про особливості кристалізації води в соковитій плодово-ягідній сировині дають підстави розробити високоефективне обладнання для заморожування рослинних об'єктів. Досвід зарубіжних і вітчизняних науковців та практиків однозначно показує, що найбільш перспективним шляхом подолання усіх зазначених проблем є швидке заморожування сировини, низькотемпературне зберігання отриманих напівфабрикатів та досконалі способи дефростації. Саме завдяки таким підходам можна в короткі строки переробити значну кількість плодів та ягід на напівфабрикати підвищеної біологічної та споживчої цінності.

Нині у світі розвивається тенденція наближення об'єктів перероблення сільськогосподарської продукції до місць її вирощування. Це допомагає

отримати в готовій продукції практично всі БАР сировини, завдяки мінімальному терміну її зберігання і відсутності втрат та товарного вигляду при транспортуванні. Проте в Україні малий і середній бізнес ще не набув такого розвитку, зокрема, забезпечення необхідним обладнанням, тому доцільно розглянути сучасні технології заморожування, які реалізуються на промислових підприємствах.

Ефективність заморожування підтверджено численними експертними дослідженнями, хіміко-технологічною оцінкою заморожених і дефростованих напівфабрикатів, їх належними споживчими характеристиками і постійно зростаючим попитом у споживачів (Одарченко, Кудряшов ... Сюсель, 2012; Плахотний, Дорошук, 2001). Особливу увагу слід приділити інтенсифікації процесів холодильного оброблення сировини, нестійкої при зберіганні, з високим вмістом вологи, можливістю розвитку мікробіологічного забруднення, що загалом призводить до зниження харчової і біологічної цінності матеріалів та отриманих з них продуктів. Сказане стосується передусім плодів і ягід (вміст вологи в яких досягає 90%), і найбільш перспективним способом перероблення яких є швидке заморожування.

Така увага саме до швидкого заморожування матеріалів визначається особливостями кристалізації води в них при різних швидкостях процесу. І на сьогодні уже класичною стала виявлена закономірність між швидкістю заморожування біоб'єктів та ступенем руйнування їх тканинних структур (Чумак, 2000). Ця закономірність полягає в тому, що швидке заморожування сприяє утворенню дрібних (в середньому 11 x 25 x 30 мкм), рівномірно розподілених у міжклітинному просторі кристалів льоду. Гістологічний аналіз швидкозаморожених рослинних тканин показує, що зміни її структури загалом зводяться до деякої деформації клітин без порушення їх загальної цілісності. Саме тому при дефростації заморожених матеріалів втрати клітинного соку незначні.

Тривале вивчення процесів заморожування дало можливість окреслити межі основних параметрів процесу швидкого заморожування харчових

матеріалів (Maslikov & Polischuk, 2013): температура заморожування $-30\dots-37^{\circ}\text{C}$; середня швидкість руху охолодженого повітря $5\dots 8\text{ м/с}$.

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

Підсумовуючи накопичений досвід в даному напрямі, в тому числі кріобіохімічні дослідження, присвячені з'ясуванню процесів кристалоутворення в біологічних системах, провідні вітчизняні кріобіологи М.С. Пушкарь, А.М. Білоус і В.І. Грищенко зробили узагальнюючий висновок, що процес виникнення та росту кристалів льоду залежить від інтенсивності охолодження та переохолодження, швидкості заморожування-відігрівання, а також природи і концентрації розчинених у клітинному соці сполук (Пушкарь, Белоус & Иткин, 1987). Ці ж автори пропонують розрізняти декілька видів швидкості заморожування біоб'єктів: дуже повільне – менше 1 м/с ; повільне – $1\dots 4\text{ м/с}$; швидке – $5\dots 50\text{ м/с}$; надшвидке $50\dots 70\text{ м/с}$ (Белоус & Грищенко, 1994). Такий поділ швидкостей заморожування (тобто швидкість просування фронту заморожування в середовищі процесу від поверхні продукту до його центру) характерний і для харчових технологій (Масліков, 2003).

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

Технологію швидкого заморожування плодів та ягід здійснюють в апаратах спеціальної конструкції (Ермольев, 2004). Наприклад, тунельному морозильному апараті TROLL FREEZE фірми Frigoscandia; флюїдизаційних апаратах різних виробників, таких як Starfrost (Англія), Frigoscandia (Швеція) та інших. Розроблено і реалізуються апарати для заморожування контактним та безконтактним методом.

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

Загалом, в обладнанні для заморожування, яке використовується в даний час, закладено ті ж конструктивні особливості, як і в апаратах 70-х років минулого століття, правда з істотним вдосконаленням окремих ділянок технологічних ліній (Чумак, Старчевський & Кочетов, 2000). Як і колись, так і тепер в цих апаратах заморожують широкий асортимент сировини – ягоди (полуниці, малина, смородина, ожина, журавлина, чорниця), плоди (вишні, черешні, сливи тощо). Незмінним залишається принцип флюїдизації – у таких апаратах кожна одиниця заморожуваного матеріалу перебуває у завислому стані, безперервно рухаючись у потоці охолодженого повітря.

У більшості флюїдизаційних апаратів шар заморожуваного продукту перебуває на сітчастому конвеєрі з нержавіючої сталі (Farshi, 2013). І саме завдяки такій його конструкції повітря проходить крізь отвори конвеєру, піднімає частки заморожуваного матеріалу, відокремлює їх одна від одної і підтримує у завислому стані. До складу флюїдизаційного тунелю входить не менше двох сітчастих конвеєрів, тобто вони є невід'ємною складовою для здійснення даного способу заморожування. І з цієї точки зору мабуть більш правильно називати цей апарат флюїдизаційно-конвеєрним (за Мак Лоухленом, США) і саме таку назву він має в уже згадуваній роботі Я. Постольскі та З. Груби. За діючою технологією ягоди та фрукти заморожують в апаратах даного типу при температурі $-30...-38^{\circ}\text{C}$ і швидкості руху повітря 5...8 м/с. Це гарантує швидке «шокове» заморожування і дозволяє зберегти форму заморожених матеріалів при транспортуванні (Шокове, 2017).

Задля об'єктивності необхідно зазначити недоліки технології заморожування у флюїдизаційних апаратах. Річ у тому, що при вході в морозильний апарат плоди та ягоди мають вологу поверхню після миття. Тому для її видалення біля конвеєру встановлюють підсушуючі вентилятори. З одного боку це запобігає грудкуванню заморожуваних матеріалів і їх налипанню на поверхню конвеєру, а з іншого – призводить до значних втрат електроенергії на роботу вентиляторів апарату, системи керування ними, та системи холодопостачання (Масліков, 2003). Вентилятори також забезпечують на етапі флюїдизації необхідну для кожного продукту швидкість повітря – якщо вона буде меншою оптимального значення, то шар продукту залишається щільним, якщо більшою – часточки продукту виноситимуться в камери разом з повітрям.

До недоліків заморожування плодів та ягід у тунельних апаратах, у котрих матеріали під час заморожування перебувають у стані спокою при транспортуванні стрічковим конвеєром по морозильному тунелю (переважно розсипом) зазнають істотних втрат маси за рахунок усихання; недоліком є також значні витрати електроенергії на роботу вентиляторів, які за даними (Ермольєв, 2004), можуть досягати 25% сумарних витрат на заморожування.

Особливістю технології, що застосовується зараз на деяких вітчизняних підприємствах (наприклад, компанія «Агро-Сіріус», Черкаська область), є шокове заморожування сировини. На сьогодні його розглядають як інноваційний підхід у холодкових технологіях. Сутність шокового заморожування полягає в тому, що процес відбувається протягом 15-20 хв. при температурі $-35...-40^{\circ}\text{C}$ (Шокове, 2017).

Основне завдання промислової або комерційної лінії шокового заморожування ягід і фруктів – це забезпечення майже миттєвої консервації продукту, що дозволить зберегти їхню харчову цінність і смакові якості. Зазвичай вона досягається шляхом швидкого охолодження плодів і ягід до температури в центрі продукту -18°C і нижчої в спеціальних морозильних камерах шокового заморожування, ціна яких сьогодні доступна навіть

невеликому бізнесові. Вперше використовувати обладнання для шокового заморожування ягід почали ще в 1910 році, проте сама технологія глибокого заморожування стала популярна тільки в середині 60-х років, коли до неї почали застосовувати флюїдизацію.

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

Для шокового заморожування рослинної сировини розробляється і реалізується спеціальне високотехнологічне обладнання для повітряного, безконтактного та контактного процесів. Така технологія, здійснена на даному обладнанні, особливо приваблива для бізнесу, оскільки дає можливість підприємству-виробнику частину своєї продукції заморозити і реалізувати безпосередньо споживачеві за більш високою ціною, ніж свіжу сировину, в будь-якому місці і в будь-який час.

Дуже важливою характеристикою продукції швидкого заморожування є її мікробіологічна та токсикологічна безпека, доведена в роботах Раїси Павлюк зі співавторами (Павлюк, Погарська, 2013). Ще один позитивний ефект швидкого заморожування рослинної сировини позиціонується в цій роботі: в ході цього процесу у ягодах після заморожування різко збільшується вміст антоціанів-антиоксидантів (наприклад, у чорноплідній горобині з 452,9 мг% у свіжій ягоді до 1743,4 мг% у швидкозамороженій) і цей показник зберігається протягом 6 місяців.

Відомо, що біологічна цінність плодів та ягід зумовлена наявністю в них вітамінів-антиоксидантів. Ефективне терапевтичне лікування багатьох захворювань досягається синергізмом взаємодії біофлавоноїдів та аскорбінової кислоти. Тому важливим є встановлений факт, що у швидкозамороженій

рослинній сировині при холодильному зберіганні втрати вітаміну С складають до 25...30%, а при повільному заморожуванні – зростають до 50% (Tiwarі, O'Donnel ... Cullen, 2008).

Висновки

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

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

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

Література

Белінська С.О., Клячин І.А. (2015). Трансформація форм води при зберіганні та заморожуванні квасолі стручкової овочевої. *Товари і ринки*, **1**(19), 154–162.

Белоус А.М., Грищенко В.И. (1994). Криобиология. Киев: Наукова думка.

Горобець А.О. (2019). Вітаміни і мікроелементи як специфічні регулятори фізіологічних та метаболічних процесів в організмі дітей та підлітків. *Український журнал Перинатологія і Педіатрія*, **4**(80), 75–92. DOI: 10.15574/PP.2019.80.75

Заморська І. (2018) Оцінка технологічних властивостей ягід суниці садової // *Технічні науки та технології*. Чернігів, 2(12), 216–221.

Заморська І.Л., Волкова Т.В., & Сасс А.В. (2020). Інноваційні технології збереження якості замороженої суниці садової для виробництва харчової продукції. *Праці ТДАТУ*, 2, 202–210.

Манк В.В., Мельник О.П., Трачевский В.В. (2011). Роль воды в процессах структурообразования биополимеров. *Химия и технология воды*, 33(6), 666–674.

Масліков М.М. (2003). Швидке заморожування харчових продуктів. *Холод*, 3, 32-35.

Одарченко Д. М., Кудряшов А.І., Штих С.В., Сюсель О.О. (2012). Дослідження функціонально-технологічних властивостей заморожених напівфабрикатів на основі дикорослих ягід. *Наукові праці ОНАХТ*, 42(2), 17–20.

Одарченко Д.М., Кудряшов А.І. & Бабіч А.О. (2014). Заморожені напівфабрикати з дикорослих ягід: монографія. Харків: ХДУХТ.

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

Павлюк Р.Ю., Дібрівська Н.В. (2006). Комплексні дослідження під час розробки технології функціональних пастоподібних оздоровчих добавок із дикорослих ягід. *Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»: сб. науч. тр. Темат. вып.: Химия, химическая технология и экология*, 25, 154–159.

Павлюк Р.Ю., Погарська В.В. ... Радченко Л.О. (2019). Відкриття прихованих резервів плодоовочевої сировини під час виготовлення оздоровчих харчових продуктів для кулінарів світу. *Scientific Journal "ScienceRise"*, 5(58), 57–64. DOI: 10.15587/2313-8416.2019.168943

Петрова В.П. (1985). Особенности биохимического состава дикорастущих и интродуцированных на Украину дикоплодовых, их ценность как пищевого и лекарственного сырья. Дис. докт. техн. наук. Одесса.

Петрова В.П. (1986). Биохимия дикорастущих плодово-ягодных растений. Киев: Вища школа.

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

Пушкарь Н.С., Белоус А.М. & Иткин Ю.А. (1987). Низкотемпературная кристаллизация в биологических системах: монография. Киев: Наукова думка.

Сімахіна Г.О. (2003). Стан води в біологічних матеріалах. *Наукові праці ОНАХТ*, **26**, 37–44.

Сімахіна Г.О., Науменко Н.В. ... Кочубей-Литвиненко О.В. (2022). Кріоушкодження та кріозахист у холодових технологіях: монографія. Київ: Сталь.

Слащева А.В., Никифоров Р.П., Зирянов В.В. (2018). Розробка технології напоїв на основі ягідних вичавок з підвищеним вмістом біофлавоноїдів. *Обладнання та технології харчових виробництв*, **36**, 5–13. URL: http://elibrary.donnuet.edu.ua/1060/1/Slashcheva_article_26_06_2018.pdf

Українець А.І., Сімахіна Г.О. ... Кочубей-Литвиненко О.В. (2017). Нові продукти для раціонів військовослужбовців: монографія. Київ: Сталь.

Хомич Г.П., Капрельянц Л.В. (2013). Фенольні сполуки дикорослих плодів і ягід: склад, властивості, зміни при переробці: монографія. Полтава: ПУЕТ.

Чумак І.Г., Старчевський І.П., Кочетов В.П. (2000). Концепція створення сучасної системи зберігання сільськогосподарської продукції в Україні. *Холодильна техніка і технологія*, **65**, 10–15.

Шокове (2017). Шокове заморожування ягід. Що це? URL: <https://holodprom.com.ua/ua/shokovaya-zamorozka-yagod>

Abdelgavad, K.F., El-Mogy, M.M., Mohamed, M.I. (2019). Increasing Ascorbic Acid Content and Salinity Tolerance of Cherry Tomato Plants by Suppressed Expression of the Ascorbate Oxidase Gene. *Agronomy*, **9**(2), 1–14.

Bolon, D.N., Mayo, S.L. (2001). Enzyme-like proteins by computational design. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98**, 14274–14279.

Сімахіна Г.О., Науменко Н.В. (2020). Удосконалений спосіб отримання заморожених ягідних напівфабрикатів. *Харчова промисловість*, **27**, 80–88. DOI: 10.24263/2225-2916-2020-27-11

Dennis, C., Stringer, M. (2012). *Chilled Foods: A Comprehensive Guide*. Chichester: Ellis Horwood Ltd.

Farshi, A. (2013). Experimental Measurement of Different Fluidization Parameters. *Petroleum and Coal*, **55**(4), 311.

Franks, F. (2000). *Water: A Matrix of Life*. London. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781847552341>

Maslikov, M. & Polischuk, G. (2013). Unit for Food's Temperature Control during Their Refrigeration. *Ukrainian Journal of Food Science*, **1**(2), 194–198.

Osuga, D., Van Der Schaaf, A., Whitaker, J. R. (2004). Control of polyphenol oxidase activity using a catalytic mechanism. *Protein Structure-Function Relationships in Foods*. Scotland, 62–88.

Schwartz, A. (2002). Solutions and solution properties. URL: <https://www.sciencedirect.com/book/9780750670128/handbook-of-industrial-crystallization>.

Somogyi, R. (1992). Effects of Chronic Central Cooling on Alimentation and Thermoregulation. *Acta Physiologica Scandinavica*, **55**(2-3), 177–188.

Tiwari, B.K., O'Donnell, C.P., Patras, A., Cullen, P.J. (2008). Anthocyanin and ascorbic acid degradation in sonicated strawberry juice. *J Agric Food Chem.*, **21**, 10071–10077.

Zachariassen, K.E. (2005). Freezing and Supercooling of Water. *Water Encyclopedia*. <https://doi.org/10.1002/047147844X.pc1502>

Zhou, Bo, Liu, Zhong-Li (2005). Bioantioxidants: from chemistry to biology. *Pure and Applied Chemistry*, **77**(11), 1887–1903. DOI: [10.1351/pac200577111887](https://doi.org/10.1351/pac200577111887)