

**Світлана БЕЛІНСЬКА,  
Наталія ОРЛОВА,  
Олег КИТАЄВ**

## **ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛОУТВОРЕННЯ ПІД ЧАС ЗАМОРОЖУВАННЯ СУНИЦЬ**

Сучасні технології заморожування плодів і овочів спрямовані на створення таких умов низькотемпературного оброблення й зберігання, при яких споживні властивості цих продуктів будуть максимально наближеними до свіжих і не змінюватися протягом тривалого терміну холодильного зберігання. Фізичною сутністю процесу заморожування як способу консервування рослинної сировини є фазове перетворення води плодів і овочів із рідкого стану в кристалічний. Саме кристалізацією рідкої фракції зумовлена здатність швидкозаморожених плодів і овочів до тривалого зберігання, оскільки перетворення води у лід перешкоджає живленню мікроорганізмів, створюючи несприятливі осмотичні умови, різко уповільнює швидкість протікання хімічних і біохімічних процесів, які впливають на зміну кольору, втрату аромату, появу небажаних смакових відтінків, зменшення вмісту вітамінів тощо<sup>1</sup>.

За законом Вант-Гоффа-Арреніуса зниження температури на кожні 10 °С супроводжується уповільненням швидкості протікання

---

<sup>1</sup> *Алмаши Э.* Быстрое замораживание пищевых продуктов / Э. Алмаши, Л. Эрдели, Т. Шарой ; пер. с венгерск. О. А. Воронова. — М. : Легкая и пищевая пром-сть, 1981. — 408 с.; *Постольски Я.* Замораживание пищевых продуктов / Яцек Постольски, Збигнев Груда ; пер. с польск. Ю. Ф. Заяса, И. Е. Фельдман. — М. : Пищевая пром-сть, 1978. — 607 с.

© Світлана Белінська, Наталія Орлова, Олег Китаєв, 2008

реакцій у 2–4 рази. Однак біохімічні процеси, хоча й з надзвичайно низькою швидкістю, протікають навіть при дуже низьких температурах. Саме тому дослідження процесу кристалоутворення є доцільним. Особливості утворення кристалів льоду під час заморожування чистої води, розчинів, рослинних і тваринних тканин висвітлені у наукових працях Г. Б. Чижова, Н. А. Головкина, О. А. Цуранова<sup>2</sup>. Вода, яка входить до складу харчових продуктів, зазнає значних змін під час заморожування. Плоди й овочі відрізняються досить високим вмістом вологи (у плодах – 82–90, овочах – 74–93 %). Також має значення характер зв'язку води з іншими речовинами. Вільна волога бере участь у хімічних і біохімічних реакціях, а при температурі 0 °С перетворюється на лід. Зв'язана має змінені фізичні властивості внаслідок її взаємодії з неводними компонентами (колоїдними та розчиненими речовинами) і поділяється на колоїдно-зв'язану та осмотично-поглинену. Вміст і форми зв'язку вологи залежать від виду, ступеня стиглості, анатомічної частини, типу тканин, терміну та умов зберігання плодів і овочів. Ось чому отримання якісної швидкозамороженої плодоовочевої продукції може бути гарантованим лише при визначенні особливостей кристалоутворення.

Т. Д. Пилипенко зі співавторами методом протонного магнітного резонансу (ПМР) досліджено рухливість води під час заморожування рослинної сировини та встановлено три типи вологи у клітинах і температура їхнього замерзання, °С: вільної (0÷–4), слабозв'язаної (–4÷–14) та міцнозв'язаної (–14÷–30)<sup>3</sup>.

З погляду фазового перетворення вологи процес заморожування є сукупністю трьох послідовних етапів:

1 – охолодження продукту до кріоскопічної температури на поверхні продукту;

2 – власне заморожування;

3 – доморожування продукту до температури, передбаченої технологічним процесом.

Температура початку кристалізації води продукту (кріоскопічна) є надзвичайно важливим параметром розрахунку режимів зберігання та заморожування. Температури, близькі до кріоскопічних, уможливають продовження терміну зберігання плодів і овочів без фазових змін вологи, а швидке проходження зони кристалізації під час заморожування сприяє утворенню дрібних кристалів льоду, що позитивно впливає на збереження структури рослинної сировини після її дефростації.

<sup>2</sup> Головкин Н. А. Холодильная технология пищевых продуктов / Н. А. Головкин, Г. Б. Чижев. — М. : Изд-во торговой лит., 1963. — 240 с.; Чижев Г. Б. Формирование кристаллов льда в пищевых продуктах при их замораживании / Г. Б. Чижев, О. А. Цуранов. — М. : ММП ЦНИИТЭИмясомолпрома СССР, 1979. — 17 с.

<sup>3</sup> Пилипенко Т. Д. Подвижность воды в перечном соке при холодильном консервировании по данным протонного магнитного резонанса / Т. Д. Пилипенко, В. В. Манк, М. Ю. Корнилов // Применение искусственного холода в пищевой промышленности : сб. статей. — Л. : 1990. — С. 31—36.

Процес кристалоутворення води, яка містить розчинені органічні й мінеральні речовини та входить до складу плодів і овочів, починається при температурах нижче 0 °С після її переохолодження. Для регулювання цього процесу застосовують кріопротектори. За останні тридцять років досліджено понад 100 хімічних сполук-кріопротекторів, серед яких є органічні речовини, неорганічні солі та полімери<sup>4</sup>. Головним механізмом захисної дії є їхня здатність зменшувати кількість вологи, яка кристалізується під час заморожування. Оброблення плодів і овочів речовинами, які виявляють кріозахисну дію, супроводжується зниженням кріоскопічної температури. При цьому процес заморожування може відбуватися без утворення центрів кристалізації, проходячи через процес переохолодження розчину до його склування, що позитивно впливає на збереження структури рослинної сировини.

Кріоскопічна температура розчинів залежить від їхньої концентрації, ступеня дисоціації розчинних речовин, властивостей розчинника та не є постійною величиною під час заморожування.

У науковій літературі останніх двадцяти років містяться суперечливі дані кріоскопічної температури різних видів плодів і овочів, що зумовлено суттєвим впливом на цей показник морфологічних, сортових ознак, агрокліматичних умов вирощування. За даними А. Г. Мазуренка зі співавторами, кріоскопічна температура ягід і овочів перебуває в діапазоні від'ємних температур 0.8–1.2 та 0.4–0.9 °С відповідно<sup>5</sup>. У той же час Н. А. Головкин стверджує, що кріоскопічна температура вишні наближається до –3.5 °С, деяких сортів винограду з високим вмістом цукрів, кислот, солей заліза – до –5 °С<sup>6</sup>. Я. Постольські зазначає, що кріоскопічна температура основних видів овочів коливається в межах –2.83÷– 0.83, плодів – в діапазоні –2.67÷– 0.89 °С. При цьому початкова температура кристалоутворення всередині клітини на 0.4 °С вище температури кристалізації тканинних соків у міжклітинниках. За даними різних наукових джерел, кріоскопічною є від'ємна температура, °С: для салату – 0.5; томатів – 1.0; цибулі, гороху – 1.3; бобів – 1.8; яблук, груш, сливи, картоплі – 2.4; апельсинів, лимонів, винограду – 3.0; бананів – 4.0; смородини – 1÷1.6; обліпихи – 1÷1.4<sup>7</sup>. Wang Jie, Li Lite, Dan Yang встановили тісну обернену

<sup>4</sup> Boulran P. Stability on the amorphous state in the system water-glycerol ethylene glycol / P. Boulran, A. Kaufmann // J. Food Jci. — 1979. — No 16. — P. 83 — 89; Белоус А. М. Замораживание и криопротекция / А. М. Белоус, Е. А. Гордиенко, Л. Ф. Розанова. — М.: Высш. шк., 1987. — 80 с.; Кріопротектори / Н. С. Пушкар, М. И. Шраго, А. М. Белоус, Ю. В. Калугин. — К.: Наук. думка, 1979. — 204 с.

<sup>5</sup> Мазуренко А. Г. Замораживание пищевых продуктов в блоках / А. Г. Мазуренко, В. Г. Федоров. — М.: Агропромиздат, 1986. — 207 с.

<sup>6</sup> Головкин Н. А. ... 240 с.

<sup>7</sup> Фролов С. В. Тепло- и массообмен в расчетах процессов холодильной технологии пищевых продуктов / С. В. Фролов, В. Е. Куцакова, В. Л. Кипнис. — М.: Колос-пресс, 2001. — 144 с.; Короткий И. А. Определение температуры замерзания черной смородины / И. А. Короткий, Е. В. Короткая // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2005. — № 4. — С. 30; Короткий И. А. Определение температуры замерзания плодов облепихи / И. А. Короткий, Е. В. Короткая // Хранение и переработка сельхозсырья. — 2008. — № 1. — С. 24—25.

кореляційну залежність між криоскопічною температурою та масовою часткою розчинних сухих речовин плодів<sup>8</sup>.

Наступний етап – власне заморожування – можна розглядати як процес просування льодового фронту від поверхні до центру продукту. Я. Постольські стверджує, що ефект заморожування досягається у діапазоні температур  $-20\div-40$  °С. За Е. Алмаши оптимальна температура заморожування рослинної сировини з урахуванням її особливостей  $-35\div-50$  °С. Закінченням процесу заморожування є повне фазове перетворення вологи плодів і овочів із рідкого стану в твердий<sup>9</sup>.

Заключний етап процесу – доморожування продукту до температури, передбаченої нормативними документами. За ДСТУ 2074–92 "Продукти переробки овочів і фруктів. Терміни та визначення" температура всередині швидкозаморожених овочевих і фруктових продуктів не повинна перевищувати  $-18$  °С. Відповідно такою ж вона має бути під час зберігання й реалізації, оскільки коливання та порушення рекомендованих температур призводить до активації біохімічних процесів, рекристалізації кристалів льоду у тканинах плодів і зниження споживних властивостей продукту. В останні роки у зарубіжній літературі зустрічаються рекомендації щодо зберігання швидкозамороженої плодоовочевої продукції при температурах  $-23\div-25$  °С<sup>10</sup>.

Мета роботи – дослідження процесу льодоутворення в ягодах суниці та визначення температур, при яких відбувається кристалізація вологи під час заморожування.

Об'єкт дослідження – ягоди суниці сорту "Дарунок учителю" без обробки (*контроль*) та з попередньою обробкою 0.3 %-ним розчином гуарової камеді для стабілізації консистенції після розморожування (*дослід*). Доведено, що псевдоплівка, яка утворюється на поверхні оброблених ягід, зберігається під час заморожування, сприяє збільшенню вологоутримувальної здатності заморожених ягід та захищає клітини від негативного впливу низьких температур<sup>11</sup>.

Дослідження процесу льодоутворення в ягодах суниці проведено методом диференційного термічного аналізу (ДТА), який базується на безперервній реєстрації різниці температур між досліджуваним зразком і еталоном (матеріалом порівняння, термічно неактивним у межах температур термічного аналізу). Метод ДТА виявляє фазові перетворення та фізико-хімічні процеси за термічними ефек-

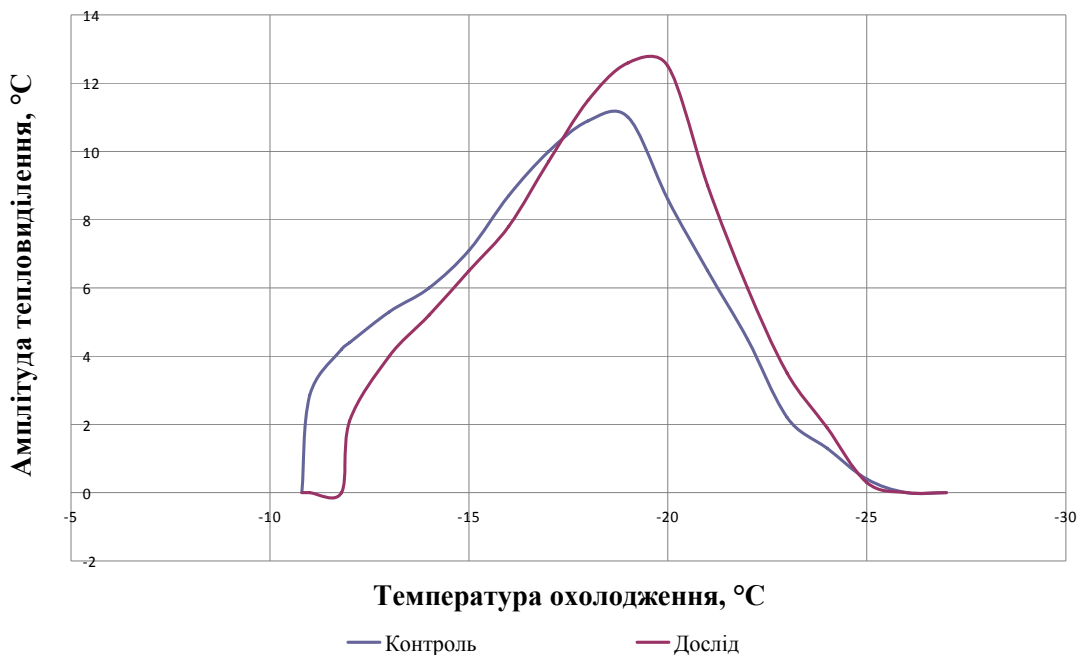
<sup>8</sup> Wang Jie. The correlation between freezing point and soluble solids of fruits / Wang Jie, Li Lite, Dan Yang // Journal of Food Engineering. — 2003. — No 60. — P. 481—484. — Way of access : <http://www.elsevier.com/locate/jfoodeng>.

<sup>9</sup> Постольски Я. ... 607 с.; Алмаши Э. ... 408 с.

<sup>10</sup> Legaretta I. G. Handbook of Frozen Foods / Isabel Guerrero Legaretta, Y. H. Hui. — Marcel Dekker Inc. : CRC Press. — 2004. — 1293 p.

<sup>11</sup> Белінська С. Зміни структури рослинних тканин під час швидкого заморожування / С. Белінська // Товари і ринки. — 2007. — № 2. — С. 124—130.

тами, що супроводжують ці зміни при охолодженні<sup>12</sup>. Відомо, що заморожування й перетворення води, яка міститься у плодах і овочах, із рідкого стану в твердий є екзотермічним процесом, який супроводжується виділенням прихованої теплоти. Завдяки реєстрації динаміки виділення теплоти у процесі безперервного рівномірного охолодження зразка в діапазоні температур  $20^{\circ}\text{C}$ – $40^{\circ}\text{C}$  визначено амплітудні й температурні параметри екзотерм льодоутворення. Швидкість зниження температури становила  $2^{\circ}\text{C}$  за 1 хв. У результаті виділення теплоти під час фазового переходу води на термограмах зафіксовано екзотермічні піки, аналіз яких уможливив визначення особливостей кристалізації. Отже, екзотерми відображають зміну тепловиділення на фоні поступового зниження температури. Діапазон спостереження екзотермічного процесу, починаючи з температури ініціації льодоутворення, розбито на ділянки в  $1^{\circ}\text{C}$ , у кожній з яких визначено амплітуду екзотермічного процесу (рисунок).



#### Екзотерми льодоутворення в ягодах суниці

Графіки екзотермічного процесу переведено у цифрові значення, середні з яких наведено у таблиці.

<sup>12</sup> ДСТУ Б.А.1.1–7–94 Методи термічного аналізу матеріалів. Терміни та визначення. — К. : Держкоммістобудування, 1994. — 25 с. Чинний від 12.04.1994 р.

**Параметри екзотермічних процесів при льодоутворенні  
у тканинах ягід суниці, °С**

**( $P \geq 0.95$ ;  $n=5$ )**

Варіант	Температура екзотермічних процесів			Температурний діапазон льодоутворення			Амплітуди екзотермічних процесів при льодоутворенні		
	ініціації	максимум ВТЕ*	максимум НТЕ**	ВТЕ	НТЕ	ягоди в цілому	фронт ініціації	максимум ВТЕ	максимум НТЕ
Контроль	-11.4	-13.4	-18.6	2.8	10.2	13.0	2.8	5.3	11.2
Дослід	-11.9	-13.1	-18.9	1.6	10.9	12.8	2.8	4.5	12.6

*Примітки:* \* високотемпературна екзотерма; \*\* низькотемпературна екзотерма.

Наведені термограми відображають процеси виділення тепла, які зумовлені міграцією переохолодженої води до центрів льодоутворення. Оскільки процес льодоутворення в ягодах суниці є нерівномірним (адже залежить від концентрації розчинних речовин всередині клітини та у міжклітинниках), тому на екзотермах наявні смуги тепловиділення з різною температурою ініціації. На графіку зниження кривої перед безпосереднім виникненням екзотермічного процесу можна пояснити переохолодженням води з розчиненими в ній речовинами, а подальше поступове підвищення кривої – кристалізацією переохолодженого розчину. Наявність на ізотермах декількох піків, їхня амплітуда й положення на температурній шкалі зумовлено не тільки різною температурою замерзання переохолоджених водних розчинів, а й загальним вмістом вологи, її формами зв'язку із сухою речовиною, а, можливо, й особливостями тканинної будови.

За результатами досліджень, кріоскопічна температура зразків суниці дослідного та контрольного варіантів становить  $-11.9$  і  $-11.4$  °С відповідно, що не збігається з даними наукової літератури. Можливо, на це впливають особливості хімічного складу ягід суниці, а саме – достатньо високий вміст цукрів, які характеризуються кріопротекторними властивостями та відповідно знижують температуру кристалоутворення. Нижча температура ініціації кристалоутворення у зразках суниці дослідного варіанту, напевно, зумовлена водопоглинальними властивостями гуарової камеді, внаслідок чого концентрація сухих розчинних речовин вища.

На рисунку видно, що відведення теплоти від об'єкта заморожування відбувається нерівномірно. Висока амплітуда екзотермічного процесу та достатньо широкий діапазон льодоутворення корелює із значним вмістом вологи у ягодах суниці. Для зразків контрольного варіанта, які містять 88.19 % вологи, максимальна амплітуда екзотермічного процесу становить 11.2 °С, дослідного – 12.6 °С при вмісті вологи 89.3 %. Із пониженням температури амплітуда сигналу ДТА зменшується, що відповідає завершенню кристалізації та максимальному переходу рідкої фази у кристалічну.

При аналізі термограм встановлено наявність високотемпературних екзотерм –13.1 для дослідного і –13.4 °С для контролю та низькотемпературних – відповідно –18.9 і –18.6 °С. Наявність цих піків вказує на відмінності кристалізації осмотично- та колоїдно-зв'язаної вологи, на що впливає різна сила зв'язку із сухими речовинами. Можна припустити, що високотемпературні та низькотемпературні екзотерми, які з'являються у формі піків на термограмі в процесі заморожування, зумовлені особливостями міжклітинного та внутріклітинного льодоутворення.

За результатами диференційного термічного аналізу встановлено незначні відмінності у процесах льодоутворення в ягодах суниці дослідного та контрольного варіантів (див. *таблицю*). На екзотермі останнього наявний невисокий згладжений пік при температурі –23 °С. Це свідчить про те, що навіть при такій температурі відбувається незначне тепловиділення, на яке впливає кристалізація фракцій вологи, зв'язаної гідрофільними компонентами ягід. У зразках дослідного варіанту цей пік відсутній, що, можливо, зумовлено водопоглинальними властивостями гуарової камеді.

Таким чином, застосування методу диференційного термічного аналізу уможливило встановлення особливостей кристалоутворення та визначення температурних діапазонів на всіх етапах заморожування: температура плоду – температура ініціації льодоутворення – максимально низька температура кристалізації осмотично-зв'язаної вологи – максимально низька температура кристалізації колоїдно-зв'язаної вологи – температура доморожування.

На основі аналізу екзотермічних процесів можна стверджувати, що оптимальною для зберігання заморожених ягід суниці є температура –23 °С і нижче. Саме при цій температурі, на відміну від рекомендованої –18 °С, відбувається максимальна кристалізація всіх видів фізико-хімічно зв'язаної вологи, що унеможливило протікання біохімічних процесів і сприяє максимальному збереженню споживних властивостей заморожених ягід.