

国外现代食品科技系列

冷冻食品科学与技术

【英】 Judith A. Evans 著

许学勤 译

FROZEN FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY



中国轻工业出版社

CHINA LIGHT INDUSTRY PRESS

国外现代食品科技系列

冷冻食品科学与技术

Frozen Food Science and Technology

[英] Judith A. Evans 著

许学勤 译

 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

冷冻食品科学与技术/ (英) 埃文斯 (Evans, J. A.)
著; 许学勤译. —北京: 中国轻工业出版社, 2010. 4

(国外现代食品科技系列)

书名原文: Frozen Food Science and Technology

ISBN 978-7-5019-7399-6

I. ①冷… II. ①埃…②许… III. ①冷冻食品—食
品加工 IV. ①TS205.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 210403 号

All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by Blackwell Publishing Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with China Light Industry Press and is not the responsibility of Blackwell Publishing Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyright holder, Blackwell Publishing Limited.

责任编辑: 张 靓 责任终审: 滕炎福 封面设计: 锋尚设计
版式设计: 王超男 责任校对: 晋 洁 责任监印: 马金路

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 三河市世纪兴源印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 20.25

字 数: 450 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-7399-6

定价: 42.00 元

著作权合同登记 图字: 01-2008-5747

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

81015K1X101ZYW

译者序

本译著的原文主编者为英国布里斯托尔大学食品制冷及加工工程研究中心 Judith A. Evans 博士,参编者为来自 10 个西方国家的 24 位与冷冻食品相关学科的专家。从参编人员、前言、目录及各章引用的大量近年来文献信息来看,本书不失为一部较全面涵盖冷冻食品知识体系,反映最新研究背景和发展动态的专著。

本书第一部分为冷冻食品共性内容,包括冷冻食品的相关性质、冷冻食品营养安全问题、冷冻过程数学模型、制冷系统设计与选用及新型冷冻过程等。第二部分,除主要冷冻食品内容(肉、鱼、果蔬、焙烤产品及甜食等)分章单独介绍以外,增加了为市场开发冷冻食品的章节。最后一部分,为冷冻食品冷链环节内容,包括贮藏、运输、展示和家庭使用,涉及各环节食品品质维持的最新手段及指南,也包括了立法与标准方面的内容。此外,作为独立章节收入本书的冷冻干燥,就冻干产品品质相关问题的分析阐述有独到之处。从整书内容来看,本书属于分章综述专业书,因此,标题内容应为专业读者所熟悉。纵观全书,译者感受到其特点是逻辑系统、内容新颖、观点前瞻。译者相信,本书应能为冷冻食品工业科技人员、高校食品专业师生及对冷冻食品知识感兴趣的读者提供帮助。

感谢中国轻工业出版社约稿及其为此书出版所作的努力;感谢江南大学有关师生及社会专业伙伴对本书翻译所提供的帮助和启示;感谢家人在本书翻译期间所给予的理解和支持。

本书翻译以不偏离原著题意内容为原则,力求以通顺、流畅的文句,让读者看起来不生硬、不费力。然而,由于译者水平有限,中间不免出现谬误,在此,还望各位谅解,并提出批评指正。

译者
2009. 2

前 言

冷冻是最古老和最常用的食品保藏手段。自从旧石器和新石器时代起，冷冻便被认为是延长食品贮存期极为有效的手段，那时人们用冰雪冷却食品。虽然，盐的冷却作用到了1662年才由化学家罗伯特·波义耳（Robert Boyle）首次进行公开讨论，但在16世纪时，西班牙、意大利和印度就已经掌握了这项技术。维多利亚时代乡村大户常利用辐射“夜冷”在浅湖造冰并用冰屋保藏冰雪。那时的冰只是一种私人用品，并且冰镇甜食极为时髦，是一种富贵象征。

要在多变温度气候下保藏冰雪显然很困难，只有人工冷却才有可能广泛地供应冷冻食品。1755年，威廉库伦（William Cullen）首次在没有任何天然冷却形式的条件下，通过使水在低压下蒸发方式制成了冰。随后，雅各布·帕金斯（Jacob Pekins）在1834年首次制造成了以乙醇为介质的制冰机。在随后的30年里，由焦耳（Joule）和开尔文（Kelvin）等人引导的制冷技术迅速发展，诞生了第一项与食品冷冻相关的专利。1865年，纽约建立了第一个利用冷冻盐水的冷藏库。1868年，锚线航运公司（Anchor line）的色卡西亚号船（Circassian）和斯特拉思莱文号船（Strathlevan）装上了船用冷气机，将肉从纽约运送到格拉斯哥。19世纪80年代，很快出现了以这种方式将澳大利亚和新西兰的肉运到伦敦的运输业。

19世纪后期，以冷冻加工和制冷剂使用为代表的制冷和食品冷冻迅速发展。1880年，氨首次用作制冷剂，并在1882年出现了第一台板式冷冻机。虽然冷冻是一项极为重要的技术，并且在第一次世界大战中是主要的出口肉的手段，但可靠性和效率高的制冷机直到战后才得到广泛发展。

1928年，托马斯·米奇利（Thomas Midgley）发明了CFCs（氟里昂），从此制冷技术发生了永久性变化。这些制冷剂被誉为了不起的化学剂，并被号称高效且对环境无害。大约在同一时间（1929年）克拉伦斯·伯宰（Clarence Birdseye）开始开发冷冻配餐。他的最初目的〔1869年另一个法国人查理泰勒（Charles Tellier）曾设想过〕是利用冷冻来制造具有长期稳定性并可由家庭主妇复水使用的干燥食品。当发现这种方法得到的产品品质差，伯宰便转向食品速冻研究。在当时人们还习惯于慢冻的年代，他史无前例地提出了速冻给食品品质带来的好处。

20世纪后半叶，冷冻和冷冻食品技术得到迅速发展。随着消费者生活方式的改变，增加了对方便食品的需求，并且伴随着低成本制冷技术的发展，所有家庭都有可能拥有贮存食品的冰箱。到20世纪末，冷冻食品市场每年的增长率约为10%，而其中约25%的冷藏食品是冷冻食品。现在，这种增长速度已经开始有所减缓，但是某些冷冻食品（如鱼和海产品）的产量还在增加。俄罗斯每年的冷冻鱼增长率约为17%（*Cold Chain Experts Newsletter*, January, 2006），而英国冷冻食品联盟（British Frozen Food Federation）最近报道，2005—2006年间冷冻食品销售额增长率为3%（*Refrigeration and Air Conditioning*, November, 2006）。

如今可以成功地利用冷冻技术来保藏几乎原始状态的食品。这就有可能在世界范围内利用冷冻方式运输食品。由于冷冻可以防止微生物生长,因此冷冻食品可以长期贮存;不需使用防腐剂或添加剂来延长货架寿命。冷冻增加了食品制造和供应的灵活性,这意味着食品可以在接近最佳品质条件下进行配送和运输。

本书讨论保藏食品的最新冷冻技术及确保安全、高品质冷冻食品生产的最佳措施。内容也涉及一些新技术,这些新技术已经引起人们注意并且有可能对未来食品工业产生更大的影响。

过去 30 年间,制冷工业出现的最大扰动,起因于由托马斯·米基利(Thomas Midgley)提出而最终为人们认识的一些制冷化学剂对环境的危害。CFCs(含氯氟烃)及其取代物——HCFCs(氢氟碳化合物)退出使用——作为蒙特利尔和东京议定书的一部分,已经在用作制冷剂的化学物方面中引起了模式转移。许多低 ODP(臭氧层破坏指数)和 GWP(全球变暖指数)老制冷剂已经或正受到重新评估,从而提高了它们在现代制冷机中的制冷潜力。例如,将肉从英国运到美国的首批船上采用的制冷技术基础是用空气作制冷剂。虽然有效,但这一技术使用的是大型且低效率制冷机,无法与市场上出现的新型设备竞争。现代紧凑型高效涡轮机的出现,克服了这方面的缺点,从而可使空气再次成为具有竞争性的制冷剂。

除了讨论制冷技术,本书还讨论了诸如变压速冻技术之类众多引人注目的新型冷冻技术。虽然这些技术目前还未能实现大规模商业化,但在细胞能最小损伤程度下实现产品快速冻结的可能前景确实令人兴奋。

希望读者能将本书当作冷冻冻藏方面的全方位信息库。我们的目的是为读者提供已经成熟和正在出现的制冷技术,以及如何将这些技术结合到冷冻食品优化中去的知识。本书由一些著名作者撰稿,每位作者是其具体领域的专家。我感谢作者们在冷冻和冷冻食品方面所提出的实用而全面的指导。

Judith Evans

参编人员

Mark Berry 英国, 贝德福特, 夏伯洛克, 联合利华公司
Teresa R. S. Brandão 葡萄牙, 波尔图, 天主教大学高等植物学院
Giovanni Cortella 意大利, 乌迪内大学, 能源技术系统
Trygve M. Eikevik 挪威, 特隆赫姆, 挪威科技大学
Kostadin Fikiin 保加利亚, 索菲亚技术大学制冷科学技术系
John Fletcher 英国, 贝德福特, 夏伯洛克, 联合利华公司
H. Douglas Goff 加拿大, 圭尔夫大学食品科学系
Elsa M. Gonçalves 葡萄牙, 里斯本, 国家工程技术和创新学院, 食品工业技术系
Ronan Gormley 爱尔兰, 都柏林, (爱尔兰农业与食品发展部) 阿什汤食品研究中心
Vidar Hardarsson 挪威, 特隆赫姆, 科研基金会能源研究所
Anne K. T. Hernimqsen 挪威, 特隆赫姆, 科研基金会能源研究所
Steve James 英国, 北萨默塞特, 朗福德, 食品制冷和加工工程研究中心
Onrawee Laguerre 法国, 安东尼, 法国国家水农林研究中心, 制冷过程研究所
Alain LeBail 法国, 南特, 农业与食品工程技术学院
Ola M. Magnussen 挪威, 特隆赫姆, 科研基金会能源研究所
Peter McClure 英国, 贝德福特, 夏伯洛克, 联合利华公司
Paul Nesvadba 英国, 阿伯丁, Angusfield 大街鲁比斯劳咨询公司
Tom S. Nordtvedt 挪威, 特隆赫姆, 科研基金会能源研究所
Girolamo Panozzo 意大利, 帕多瓦, 意大利国家研究委员会 (ITC - CNR) 建筑技术所
Andy Pearson 英国, 格拉斯哥, 明星制冷集团
Q. Tuan Pham 澳大利亚, 悉尼, 新南威尔士大学, 化学工程学院
Cristina L. M. Silva 葡萄牙, 波尔图, 天主教大学高等植物学院
Andy Stapley 英国, 拉夫堡大学, 化工系
Joy Wilkinson 英国, 贝德福特, 夏伯洛克, 联合利华公司
Noemi E. Zaritzky 阿根廷, 普拉达, 普拉达国立大学, 食品冷冻技术研究开发中心

目 录

1 冷冻食品的热性质与冰晶形成	1
1.1 引言——食品中的水	1
1.2 食品的冷冻	3
1.3 冷冻食品的解冻	8
1.4 冷冻过程的热物理性质及其测量和应用	9
1.5 物理性质的应用	17
参考文献	17
2 冷冻对食品营养和微生物学性质的影响	26
2.1 引言	26
2.2 肉、禽和鱼	27
2.3 蔬菜和水果	33
2.4 乳品	36
2.5 烘焙制品	38
2.6 未来趋势	39
2.7 结论	41
参考文献	43
3 冷冻过程建模	49
3.1 引言	49
3.2 解析解	49
3.3 经验公式	51
3.4 传导方程的数值解	54
3.5 传热与传质的耦合	59
3.6 过冷和晶核化效应	62
3.7 高压冷冻与解冻	64
3.8 冷冻过程中的热机械效应	64
3.9 液体食品的冷冻	65
3.10 结论	66
参考文献	68
4 制冷系统与冷冻设施的设计与选用	75
4.1 引言	75
4.2 制冷循环	76
4.3 制冷循环的能量效率评估	79

4.4	制冷剂的选择	81
4.5	为加工过程选择最佳制冷系统	82
4.6	性能参数的形成	86
4.7	招标过程	87
4.8	如何设计能量效率	89
4.9	如何进行环境可持续性的设计	89
4.10	如何设计使用适应性大的系统	90
4.11	制冷设备的维护和操作	90
5	沉浸和新型冷冻过程	92
5.1	食品冷冻工业过程需要创新以改善人类健康和生活质量	92
5.2	冷冻模式的现状及传统冷冻技术	93
5.3	利用水力流态化和可泵送冰悬液实现单体速冻	96
5.4	高压冷冻	101
5.5	磁共振冷冻	103
5.6	基于空气循环的冷冻系统	104
5.7	其他非传统冷冻方法及结论	107
	参考文献	108
6	肉类冷冻	112
6.1	冷冻速率	112
6.2	冷冻系统	115
6.3	接触式冷冻机	116
6.4	低温液冷冻	118
6.5	特定产品的冷冻	119
6.6	回温与表面冻结	123
6.7	肉和肉制品的冻藏	127
6.8	贮藏室类型	132
6.9	结论	133
	参考文献	133
7	鱼类冷冻	138
7.1	引言	138
7.2	冷冻前的影响	138
7.3	冷冻参数的影响	139
7.4	冷冻方法	140
7.5	冷冻后处理	145
7.6	技术发展趋势	145
7.7	冷冻的立法问题	146
7.8	食品品质与冷冻速率	146

参考文献	147
8 果蔬的冷冻	148
8.1 引言	148
8.2 冷冻果蔬的品质和安全性	149
8.3 传统冷冻技术	155
8.4 新技术	157
参考文献	159
9 焙烤与甜食产品的冷冻	166
9.1 焙烤产品	166
9.2 冷冻甜食	174
参考文献	180
10 市场冷冻产品的开发与方便餐的冷冻	184
10.1 引言	184
10.2 方便餐市场	184
10.3 制备与组合	184
10.4 健康与安全	185
10.5 PPP 和 TTT 问题	185
10.6 冷冻-冷却技术	186
10.7 真空冷冻技术	194
参考文献	199
11 冻藏	202
11.1 冷冻食品的品质下降	202
11.2 冻藏期间的温度平衡	211
11.3 冷冻食品的货架期	212
11.4 冷冻食品的包装	217
参考文献	219
12 冷冻干燥	223
12.1 引言	223
12.2 冷冻干燥的食品原料科学	226
12.3 设备和操作	229
12.4 冷冻干燥的数学模型	232
12.5 测量与控制	237
12.6 品质方面	238
12.7 其他冷冻干燥方法	239
12.8 结论	241

参考文献	242
13 冷冻食品的运输	244
13.1 运输与贮藏	244
13.2 运输模式	245
13.3 热负荷	249
13.4 老化	250
13.5 新鲜与冷冻产品运输的比较	253
13.6 标准和分类	254
13.7 运输系统	255
13.8 能量标签	261
13.9 限制值	261
13.10 用于冷藏运输的材料的未来	262
参考文献	265
14 冷冻零售展示	268
14.1 引言	268
14.2 分类	268
14.3 设计	270
14.4 操作	273
14.5 环境问题	278
14.6 结论	282
参考文献	282
15 冷冻食品的消费者处理	286
15.1 引言	286
15.2 消费者行为	287
15.3 家用冰箱/冷冻箱的制冷系统	287
15.4 家用冷冻箱的温度	289
15.5 包装袋内霜的形成	291
15.6 家用冷冻器中贮藏冷冻食品对品质的影响	295
15.7 家庭冷冻	296
15.8 家庭解冻	298
15.9 消费者建议	299
15.10 能耗标签	300
参考文献	300

1 冷冻食品的热性质与冰晶形成

Paul Nesvadba

1.1 引言——食品中的水

本书讨论的食品冷冻，是一个降低食品温度使部分水晶体化形成冰的过程。这一过程发生在冷冻干燥、果汁冷冻浓缩，以及为切片或绞肉（碎化）而使肉硬化的加工中。然而，食品冷冻的最大应用是为了食品保藏，或是为了延长其贮存寿命。食品冷冻的保藏应用，是业已广泛建立起来的，并为消费者所接受的庞大冷冻食品行业的基础。低温（家用冰箱的 -18°C ，主要冷库的 -28°C ，或某些食品冷库的 -60°C ）可减缓在室温甚至冷藏温度下发生的腐败过程（酶促自溶、氧化和细菌腐败）。

1.1.1 冷冻保藏的常见食品

水是食品生物化学变质的促进剂。干燥食品比湿的食品要稳定得多，因为任何存在于干燥食品的水具有低水分活度（ a_w ）。冷冻以形成冰晶方式从食品基质中除去水分。虽然这些冰晶仍留在食品中，但与食品基质接触的余下的水会随溶质一起浓缩，从而使食品水分活度（ a_w ）降低。因此，冷冻类似于干燥，这就是冷冻保藏食品的原理。大多数微生物在水分活度低于 0.7 时停止活动。

冷冻食品通常含有相当量的水分（表 1.1）。

表 1.1 常见冷冻食品的水分含量范围

食品	水分含量/（% 湿基）	参考文献
面包	28 ~ 46	Holland 等（1991）
面团	5 ~ 20	Miller 和 Kaslow（1963）
鱼*	50 ~ 80	Love（1982）
冰淇淋	59 ~ 62	Holland 等（1991）
肉	35 ~ 90	Holland 等（1991）
蔬菜	55 ~ 90	Holland 等（1991）
水果（草莓，黑莓）	87 ~ 90	Holland 等（1991）
方便肉	50 ~ 85	Kim 等（2007）

* 鱼的水分含量是近似值（80%——脂肪含量），Love（1982）。

天然状态下的活细胞、生物材料（植物和动物组织），通常持有 80% 的湿基水分。因此，由这些组织生产的食品也含有类似的高比例水分。诸如冰淇淋之类由水/冰混合物提供质地的“工程”食品也含有大量水分。

1.1.2 冷冻和冻藏对食品品质的影响

理想情况下,冷冻食品解冻后与新鲜产品不应有什么区别(这显然不适用于需要在冷冻状态下消费的产品,如冰淇淋)。不同食品实现这一目标的难易程度不同。结构精致的食品,其细胞容易受损伤。然而,一些主要品种的冷冻食品(面包、肉、鱼、蔬菜),其解冻产品的品质的确可与新鲜产品相比(某些场合下,用某些评判标准衡量,如维生素含量,还可使冷却状态出售的新鲜食品品质得到提高)。

由于冰晶的形成,可以通过以下三种机制使食品品质下降:

(a) 对食品结构的机械损伤。冰的比体积比水大(约10%),因此冰晶膨胀压缩了食品基质。冰晶膨胀会使某些水果(如草莓)受到严重损伤,因为这些水果结构细嫩(解冻时水果变成“浸水”)。微观上,快速低温冻结时,由膨胀引起的热应力会使食品碎裂。

(b) 蛋白质交联(发生在鱼和肉中)。冷冻使蛋白质可利用水分降低并使电解质浓度升高,从而使肌球蛋白发生聚集和变性(Connell, 1959; Buttkus, 1970)。

(c) 解冻时重新吸收水分有限。这与机制(b)有关。我们仍然可以动物组织为例,冻藏使肌肉蛋白失去水化水从而发生交联。解冻时,这些组织可能不会完全重新吸收融化的冰晶,从而使水分含量低于冷冻以前的水分含量。这就导致产生不希望出现的流出物——液汁损失——从而使解冻肌肉质地变老,而肌肉的质地是决定其品质的主要因素(Mackie, 1993)。

机制(b)和(c)通常是冷冻食品品质下降的主要原因,这意味着品质下降主要发生在冻藏阶段,而不是发生在初始冷冻阶段。小件产品有可能进行速冻,而大件商品不可行。大件产品可达到的冷冻速率很小,冷冻速率对这些食品的品质没有多大影响(在专门的实验室技术条件下,包括小件食品在内的所有样品细胞外都会结冰)。

食品损伤及消费者对其品质的评价取决于食品类型(其生物构造和结构)。例如,肉较鱼不易受冷冻和冻藏损伤。这是因为肉的蛋白质纤维较“结实”,并且,肉与鱼相比需要煮较长的时间。鱼是冷血动物,从其体温——35℃开始就受到煮熟——而肉的蛋白质较稳定(在活体动物体温与蛋白质稳定性之间似乎存在某种相关性,例如,热带海鱼与北海鱼相比就存在这种关系)。在食品中加入抗冻剂可降低冻藏期间食品品质下降程度。这一现象将在“玻璃化状态”一节进一步讨论。

不需解冻而直接能在冻结状态下快速测定冷冻食品品质的能力相当引人注目。Kent等人(2001, 2004, 2005)建立了一种微波快速测定冷冻食品品质的方法。某些场合如果不能应用这种仪器方法,就要利用感官评定小组来确定冷冻食品的品质。解冻食品的品质因素是感官性的(蒸煮后产品的外观、气味、风味、质地)。直接与食品中水分有关的品质贡献因素是持水能力和液汁损失。

在英国,冷冻后解冻的鱼,由于冷冻改变品质的原因而不能合法地当作鲜鱼出售。这就引出了如何执行这项法律的问题。除了缓慢的生物化学方法(Kitamikado等, 1990; Salfi等, 1986)以外,人们愿意采用快速物理方法,特别是已经开发的检测鱼品质的电方法,这种方法也可用来检验鱼是否受过冷冻(Jason & Richards, 1975; Rehbein, 1992)。

另一个法律问题是“加水”。在鱼排冷冻时,向其表面喷水会产生一层对冻藏期间的氧

化有防护作用的冰层。另一方面,由于鱼是按质量出售的,人们会有加水过多的企图。针对这一问题,开发出了快速检测加水量的方法(Kent等,2001; Daschner & Knöchel, 2003)。

消费者常会提问,解冻和重新冻结对食品品质是否有影响。答案是肯定的,但如果处理得当(卫生地,即解冻时防止微生物污染),则多次冻结对冷冻品质的影响(例如,液汁增加)通常并不太严重(Oosterhuis, 1981)。

1.1.3 食品结合水的能力(或持水能力)

食品结合水的机理有很多种。细胞可以通过细胞膜或细胞间毛细管多孔形式持水。这种水可以通过施加压力而除去。食品亲水性组分(蛋白质、碳水化合物、盐和微量营养素)通过包括氢键在内的范德华力与水结合。

由于疏水性的脂肪(脂质)不太溶于水,因此与水结合力弱。在细胞水层面上,细胞水的外排通过细胞(或胶束)双脂层渗透性和渗透压机制调节。蛋白质周围水化层的分子力自外向内逐步增加。结合得最牢的水不会因冻结而除去;这种水称为“不冻水”。

测量食品结合水能力的方法具有极大的商业和科学意义。Trout(1988)对下列测量食品结合水能力的方法进行了综述:压力法、离心法、细胞吸收法、滤纸法、小规模蒸煮试验法和核磁共振法(NMR)。

1.2 食品的冷冻

1.2.1 冷冻曲线

食品与冷媒接触便开始冻结,冷媒可以是固体[例如,温度在 $-40 \sim -30^{\circ}\text{C}$ 间的热交换板, -78.5°C 的固体二氧化碳(干冰)]、液体(浸在冷却混合物或低温液体,如 -196°C 的液氮)或气体(空气流、氮气或 CO_2)。由于食品内部热量必须通过传导方式到达食品表面,因此食品的表面比中心冷却得快。

图1.1所示为冻结过程的典型温度记录。食品表面温度在迅速增加到接近初始冻结温度 T_f 以前会表现出过冷[A点(t_1 , T_s)],而后由于开始从食品除去水的冻结潜热(纯水为 334kJ/kg)的缘故而继续沿热力静止平台(B-C部分)发展。第一粒冰晶出现在A和B之间,此后,在达到最终温度 T_e 以前不断形成冰晶,到达最终温度时,食品的温度与冷却介质的温度达到平衡。除了1.2.4讨论部分以外,冰晶数量不再出现快速增加。

1.2.2 过冷

温度低于初始冻结温度的液体称为过冷态液体。这是一种亚稳状态液体;这种液体的状态可长时间保持到第一粒晶体发生晶核化作用。然后,晶体会生长,其体积会迅速沿四周长大。纯水(不含诸如可起晶核中心作用尘粒之类不纯物的)可过冷到 -40°C 附近。更低的温度下,水会因均一晶核化作用而形成冰晶并生长。由于各向异性晶核化作用的原因,食品的过冷程度远小于纯水的过冷度。过冷在自然界的必要性在于它是一种使植物和动物尸体在低于零度条件下保持活性的机制,或者说是一种使它们的组织在冰晶形成时受到最小损伤的机制。

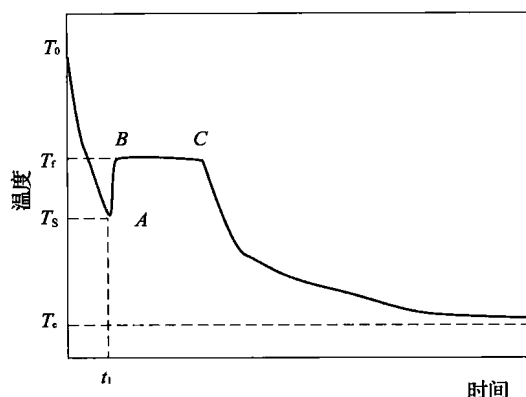


图 1.1 食品冻结时的温度变化曲线，其中标出了起始温度 T_0 ，起始冻结温度 T_f ，食品过冷温度 T_s ，冻结平台 $B-C$ 以及平衡温度 T_e 。

1.2.3 冰晶核化作用与生长

冰晶以临界尺寸晶核（晶种）形式出现，随后生长。临界尺寸是由于晶核体积增加导致其表面能 σ 与 Gibbs 自由能 γ 之比值出现下降时的晶核尺寸（对于半径为 r 的球形冰晶，发生在 $\sigma r^2 < \gamma r^3$ ）。

晶核化作用既可以各向同性，也可以各向异性。各向同性晶核化作用只发生在不存在粒子的均一液体，并且是由分子随机波动引起的（分子临时构成的随机簇呈现出冰的构象，并起晶种作用）。固体食品中的晶核化过程是各向异性的，其晶核作用点位于细胞表面。如果某细胞表面分子结构类似于冰的结构，即与冰晶晶格的尺寸相当，则该位置发生晶核化作用并起模板作用的概率便增强。某些细菌和植物中存在的冰核化活性（INA，ice nucleation active）蛋白质明显表现出这一现象（Govindarajan 和 Lindow，1988）。

1.2.4 结冰分数

纯水在 0°C 结冰（除过冷现象外），但水溶液（食品中的氯化钠或其他盐溶液）具有较低的冰点，其冰点降低可以根据拉乌尔方程进行近似估计（Miles 等，1997）。在冷却到低于 T_f 的过程中，细胞外区域首先形成冰，然后细胞内区域开始改变状态。这可以归因于细胞（直径通常为 $50\mu\text{m}$ ）的膜对外部冰进入细胞（称为细胞内区域）有防护作用，从而使得内部区域形成过冷（约 -8°C ）。

图 1.2 所示为双组分溶液相图。温度 T_f 以下所形成的冰与余下溶液之间的平衡要求两者的化学势相同（Pippard，1961）。这就可以建立起溶液水分活度 a_w 与组分分子质量及其分数

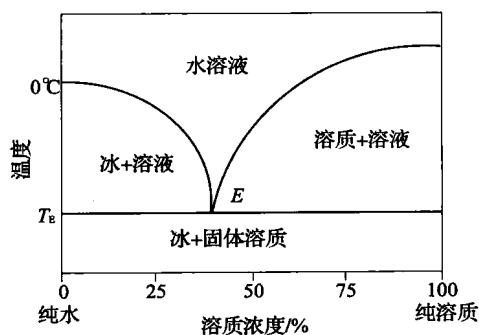


图 1.2 具有共晶点 E 和共晶温度 T_e 双组分溶液相图

之间的关系。根据这些热力学关系（例如，Miles, 1991），就可以对理想双组分溶液和小温差 $T_f - T$ 情形下每一温度 $T < T_f$ 的结冰量 x_i 用下式近似估计：

$$x_i = (x_w - x_u)(1 - T_f/T) \quad (1.1)$$

式中， T_f 和 T 取摄氏温度， x_w 是食品的总水分含量， x_u 是未冻结水分含量。包括所谓的结合水在内的未冻结水含量通常为 5%，因此 $x_u > x_b$ （ x_b 是结合水含量）。

所谓“结合水”还未了解得十分清楚，因此没有明确定义。Fennema（1985）将其定义为存在于溶质和其他非水组分附近的水，与体系的“主体水”相比，它表现出分子运动能力降低及其他明显改变了的性质，并且不会在 -40°C 时冻结。

这一定义有两点贡献：一是它为结合水提供了一个概念性描述，二是它提供了一种定量估计结合水的实用方法。利用质子 NMR 或气相色谱方法对 -40°C 时的非冻结水进行测量均得到了满意的结果。

图 1.3 所示为 $T_f = -1^\circ\text{C}$ 及 $x_u = 5\%$ 时冻结水含量与温度的关系曲线。Riedel（1957, 1978）利用气相色谱方法首次系统实验测量了结冰分数 x_i 。其他实验方法，如 NMR 法，也证实了利用方程 $x_i = (x_w - x_u)(1 - T_f/T)$ （1.1）进行 x_i 近似估计，对于精度要求约为 $\pm 10\%$ 的冷冻食品热性质计算在工程上的可接受性（Novikov, 1971）。

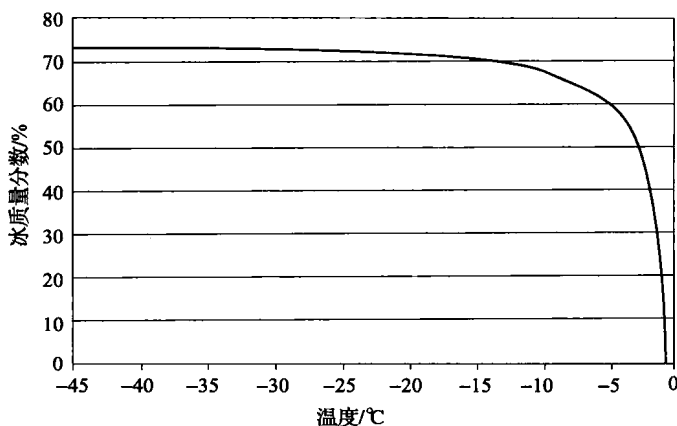


图 1.3 利用水分含量 x_w 为 80% 和非冻结水含量 x_u 为 5% 的食品计算得到的食品中冻结水与温度的关系

方程 1.1 是通过热力学途径推导得到的 [例如参见 Miles (1991)]，这一推导未考虑即使在恒温时结冰分数也会随时间增加这一事实 [例如，Kent (1975) 所观察到的]。这种时间关系是由于水分子的动力学运动性所引起的。冷冻食品不是一个平衡体系，与食品基质接近的水可以玻璃态形式存在，从而图 1.2 中的简单双组分相图可以拓展为一种食品的“附加”状态图（Roos, 1992, 1995; Rahman, 2006）。这种状态图（图 1.4）包含了平衡熔点、各向异性晶核化温度、重结晶化温度，以及适当场合的溶质溶解性和共晶温度（MacKenzie 等, 1977）。迄今为止，只有如水-葡萄糖这样的简单二组分体系受到过足够彻底的研究。

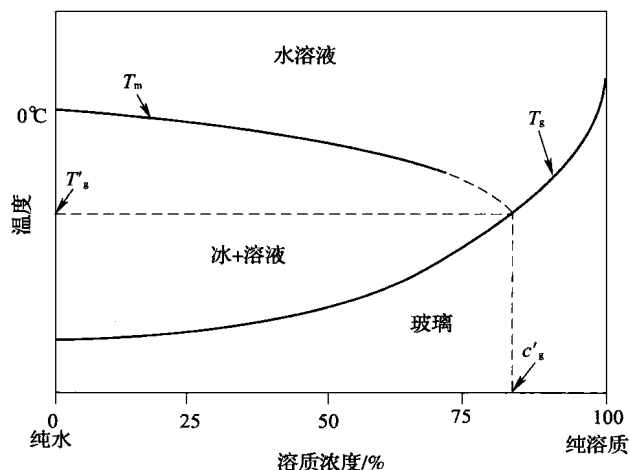


图 1.4 包括熔解曲线 T_m 、玻璃化曲线 T_g ，浓缩液最大浓度 c'_g 及相应玻璃化转变温度的水溶液补充相图

1.2.5 冷冻速率对冰晶结构的影响

Hayes 等 (1984) 将冷冻速率定义为冰 - 水冻结前沿的移动速度，这一定义也被国际制冷学会 (International Institute of Refrigeration) 的“红皮书” (Bøgh - Sørensen 等, 2007) 所采纳。

冷冻速率决定了冰晶形成的类型、大小和分布。所形成的冰晶可以是细胞外的，也可以是细胞内的，可以是树枝状的，也可是球形的（在溶液速冻情形下出现；Hey 等, 1997），并且部分冰晶可包在食品基质内。利用非常高的冷冻速率（高达 $10000^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ），有可能避免整体形成冰晶，而直接进入玻璃态。

Angell (1982), Franks (1982), Garside (1987), Blandshard & Franks (1987) 以及其他研究人员也对食品冰晶化作用进行过综述。由于难以对复杂食品基质中冰晶形成的测量结果进行解释，因此，多数权威性研究对象都是水溶液的简单体系 (Bald, 1991)。在医药应用领域，为了保藏生物组织的有效性，人们也利用抗冻剂或抗冻蛋白开展了一些冰晶形成和防止结冰的研究，这方面比较值得注意的是 Mazur (1970, 1984) 的研究。这充分说明食品科学与医药科学的研究存在相当大的“共性”。

缓慢冷冻产生数量少而大的冰晶，快速冷冻产生数量多而小的冰晶。所需冰晶体的大小取决于冷冻目的。在冰淇淋中，冰晶必须尽量小，这样能使产品尽量柔滑。然而，为了浓缩液体食品，大冰晶容易从冷冻浓缩液中分离出来 (Fellows, 2000)。在冷冻干燥 (第 12 章) 中，为了加速后面的升华过程，通常希望冷冻产生量少而体大冰晶的效果 (Fellows, 2000)。

冷冻生鲜产品时，存在于食品中的水分会发生迁移，从而使冰晶长大。植物或动物组织速冻时（在实验室条件下，具有足够小或足够薄的样品），水分不会在细胞膜间迁移，而是在细胞内形成小而均匀分布的冰晶体。

商业食品冷冻时，冷冻速率通常太慢，从而会在细胞外结冰。缓慢冷冻的食品，会形成大冰晶，细胞外的冰会导致细胞脱水。冰晶迫使细胞或组织纤维分离。虽然快速冷冻过程可产生小冰晶，但这些冰晶会通过一个称为重结晶（或称为 Ostwald 熟化作用）作用而