



食品安全出版工程
Food Safety Series

总主编 任筑山 蔡 威

食品冷链技术与 货架期预测研究

李云飞 编著

Food Cold Chain and Shelf Life Prediction



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS



上海交通大学
陆伯勋食品安全研究中心





食品安全出版工程
Food Safety Series

陆伯勋基金赞助

总主编 任筑山 蔡威

食品冷链技术与 货架期预测研究

Food Cold Chain and Shelf Life Prediction

李云飞 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS



上海交通大学
陆伯勋食品安全研究中心

内容提要

本书从食品科学与工程角度,论述了冷链各环节的技术问题。冷链中涉及食品相变和分子迁移问题,因此在第1章和第2章中较系统地介绍了关于食品成分与相态转变的研究方法;在第3章至第5章中,分别介绍了食品冷藏技术、冷却技术和冷冻技术问题,其中以例题的方式进一步说明了用相关技术理论解决实际问题的方法。第6章较全面地分析了货架期的不同预测方法,包括基于感官、化学、微生物等评估预测以及预测模型和样本截断问题。第7章重点介绍了可食性包装、活性包装以及与货架期预测相关的智能化(TTI)包装。最后一章简略地介绍了冷藏运输车辆和信息技术,包括条码技术和RFID技术。

本书可作为相关学科高年级本科生和研究生的参考教材,也可供相关领域工程技术人员参阅。

图书在版编目(CIP)数据

食品冷链技术与货架期预测研究/李云飞编著. —上海:

上海交通大学出版社, 2014.

食品安全出版工程

ISBN 978-7-313-12334-3

I. ①食… II. ①李… III. ①冷冻食品—食品安全—研究 IV. ①TS201.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 269150 号



食品冷链技术与货架期预测研究

编 著: 李云飞

出版发行: 上海交通大学出版社

邮政编码: 200030

出 版 人: 韩建民

印 制: 上海天地海设计印刷有限公司

开 本: 710mm×1000mm 1/16

字 数: 319 千字

版 次: 2015 年 3 月第 1 版

书 号: ISBN 978-7-313-12334-3/TS

定 价: 88.00 元

地 址: 上海市番禺路 951 号

电 话: 021-64071208

经 销: 全国新华书店

印 张: 18.75

印 次: 2015 年 3 月第 1 次印刷

版权所有 侵权必究

告读者: 如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系

联系电话: 021-64835344

食品安全出版工程

丛书编委会

总主编

任筑山 蔡 威

副总主编

周 培

执行主编

陆贻通 岳 进

编 委

孙宝国 李云飞 李亚宁

张大兵 张少辉 陈君石

赵艳云 黄耀文 潘迎捷

前 言

食品冷链是保障食品质量和安全的最佳模式之一,是国内外普遍采用的食物供应方式。它是由一系列低温技术和装备,以及跟踪溯源等管理措施组成,涉及食品科学与工程、制冷与低温工程、物流信息与管理等多学科知识。

本书从食品科学与工程角度,论述了冷链各环节技术与食品质量和安全的关系,探讨了温度和温度波动对食品结构、相态、物质成分的影响;从食品安全和食品质量角度分析了冷链问题,并突出介绍了食品货架期的预测方法和相关数学模型的应用特点。全书共八章,包括食品与食品原料、食品在冷链下的相态、冷藏技术、冷却技术、冷冻技术、货架期预测方法、包装与包装材料、冷藏运输与信息技术等。

冷链各环节内容反映了国内外本领域的最新研究成果,也包括作者本人在多年教学和科研工作中所积累的知识,以及所指导的部分研究生十余年的研究成果,在此向本书中引用的博士论文和硕士论文的作者表示感谢(博士:贺素艳,杨宏顺,刘芳,邓云,周然,邵小龙,宋小勇,于华宁,钟宇,彭勇,博士研究生:梅俊、许丛丛;硕士:冯国平,吴颖,吴娟,郑远荣,莫云,俞芹,黄琛,陈家盛,张哲平,王璐怡,刘临洁,肖菲,尹璐,袁祎琳等,硕士研究生:郭琪祯,邵莅宇,余驰)。

向参与“十五”国家科技攻关项目《农产品现代物流技术研究开发与示范》、上海市科学技术委员会科技攻关重点项目《农产品绿色上市关键技术》、上海市农委科技兴农重点攻关项目《农产品产地预冷保鲜设备与工艺研究》、国家经贸委技术创新项目《果蔬保鲜技术和装备的开发及应用推广》等项目组成员表示感谢,尤其是孙向军副教授、宋立华副教授、苏树强博士、汤楠、程美蓉实验师等师生对上述项目做了大量的工作,她(他)们的成果丰富了本书的内容。

感谢我的博士后导师上海理工大学华泽钊教授,感谢上海理工大学刘宝林教授,他们在低温生物保存、食品玻璃化理论以及食品冷冻冷藏工程等方面对本书都给予大量帮助,在此表示感谢。

本书是由上海交通大学陆伯勋食品安全研究中心与上海交通大学出版社联合组织的“食品安全出版工程”系列著作之一,其目的是增进同行学术交流,提升我国食品安全技术水平。在此,向中心和出版社表示感谢,并以此书纪念学长陆伯勋先生。

由于本书内容涉及多个学科理论,受作者水平与知识面限制,书中存在的缺点与错误,恳请读者批评指正。

李云飞

2014年8月

于上海交通大学

目 录

第 1 章 食品与食品原料	1
1.1 食品中的水分	1
1.2 食品分散体系	5
1.3 动物肌肉组织	8
1.4 植物细胞组织	12
参考文献	15
第 2 章 食品相态与玻璃化问题	16
2.1 相图	17
2.2 最大冷冻浓缩温度的确定	18
2.3 玻璃化转变温度的确定	20
2.4 相图绘制与应用	36
2.5 压力与冰晶大小及分布问题	42
2.6 冰晶形态问题	50
参考文献	53
第 3 章 冷藏技术	59
3.1 制冷技术	59
3.2 冷藏库结构与布局	69
3.3 冷藏库容量设计	80
3.4 冷藏库冷负荷计算	82
3.5 冷间冷却装置	89
3.6 冷藏库管理	96
3.7 冷库 HACCP 操作规范	103

参考文献	106
第4章 食品冷却技术	108
4.1 食品冷却中的基本传热方式	108
4.2 集总参数法	112
4.3 大平板状、长圆柱状和球状食品的冷却过程	116
4.4 短方柱和短圆柱状食品的冷却	130
4.5 食品冷却技术与装备	134
参考文献	137
第5章 食品冷冻技术	140
5.1 冻结速率的表示法	140
5.2 冻结时间	141
5.3 食品冻结热负荷	154
5.4 冻结装备	161
5.5 食品冻结与解冻	167
5.6 典型食品冻结工艺	171
参考文献	174
第6章 货架期预测方法	177
6.1 货架期定义	177
6.2 货架期实验方案	179
6.3 常用分布模型简介	181
6.4 货架期——基于化学反应速率	187
6.5 货架期——基于微生物指标	195
6.6 货架期——基于消费者的认可度	205
参考文献	222
第7章 包装与包装材料	224
7.1 食品包装概论	224
7.2 新型包装材料	228
7.3 智能包装的安全性与可靠性	238

7.4 包装与运输振动损伤	245
7.5 包装与环境	249
参考文献	253
第 8 章 冷藏运输与信息技术	256
8.1 冷藏运输设备	256
8.2 物流信息技术	268
8.3 关于追溯问题	276
参考文献	282

第 1 章 食品与食品原料

水、蛋白质、碳水化合物和脂肪是食品的主要成分,由这些成分构成的聚集态结构(或者称为分散体系)和细胞组织结构(动物细胞组织和植物细胞组织)是食品的基本形态。在冷链环境下,其物理化学性质和组织结构形态将发生变化,这对食品安全、营养、质构、风味等货架期方面,以及对冷链配送和冷冻工艺选择方面都有至关重要的影响。因此,本章重点介绍食品成分和结构与冷链环境密切相关的一些特性。

1.1 食品中的水分

水是食品的主要成分之一,尤其是在冷链条件下的食品,其水分含量普遍较高。食品中的水分与蛋白质、碳水化合物、脂肪等物质相互作用,形成流动与扩散能力不同的各种类型水分。与亲水物质结合的若干层水分子往往被称为束缚水,在冷链条件下往往也是不冻结水。远离亲水物质一定距离的水分子,其流动能力与扩散性受到一定程度的限制,在冷链条件下这部分水分初始冻结温度将低于冰点。对于具有较强流动能力与扩散性的体相水分,这部分水分以不同的方式参与食品体系内的生物化学反应和微生物代谢过程,在冷链条件下往往将这部分水分冻结,限制其流动能力,降低其扩散性。由此可见,水分子与食品成分(亲水物质或者疏水物质)结合程度不同,冷链条件也将不同。了解水分子的基本物理性质以及水分子与其他物质的物理化学关系对研究冷链与货架期预测方法具有重要意义。

1. 水的基本性质

水虽然是极普遍的简单的化合物,然而,与相近的其他低分子量物质相比,它有许多特殊的性质,例如,它的沸点和冰点非常高,分别为 100°C 和 0°C ;而氧只有 -183°C 和 -219°C ;氢为 -253°C 和 -269°C 。在同族元素化合物中,一般周期表上侧元素的化合物分子量越小,沸点、冰点越低,如图 1-1 所示,第 VI 族元素的氢化物 H_2S (相对分子质量 34)、 H_2Se (相对分子质量 81)、 H_2Te (相对分子质量 129.6)都符合这一规律。它们在常温下都是气体,以此类推,水的沸点、冰点应分

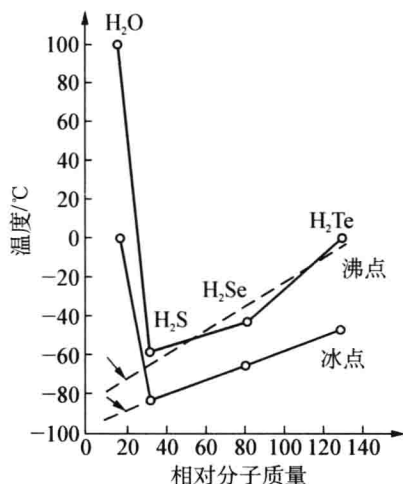


图1-1 第Ⅵ族元素氢化物的沸点和冰点^[1]

别为 -73°C 和 -91°C (见图1-1箭头所指)。而实际上水的沸点和冰点比这一推算值分别高出了 173°C 和 91°C ,在常温下呈液态。另外,在基本的有机化合物中,与水有相似的沸点、冰点的化合物并不多,只有苯、环己烷、甲酸和醋酸的沸点、冰点与水具有相似性,然而,这些物质的相对分子质量比水要大得多。目前,人们已经清楚水的特异性是由于氢键的作用。虽然水的相对分子质量较小,但是在氢键作用下,水分子构成分子团,显然,水分子团的质量要远大于单个水分子的质量。

由于水分子最大可以形成4个氢键结合[见图1-2(a)],这样每个水分子与其他水分子

则有可能形成1~4个氢键结合,从而出现结构和大小不同的分子团(cluster)。

水分子团是一种多孔隙的动态结构,每个水分子在结构中稳定的时间仅在 10^{-12} s 左右。在极短的时间内,于其平衡位置振动和排列,并不断有水分子脱离和加入分子团[见图1-2(b)],这也是水具有低黏度和较好流动性的根本原因。

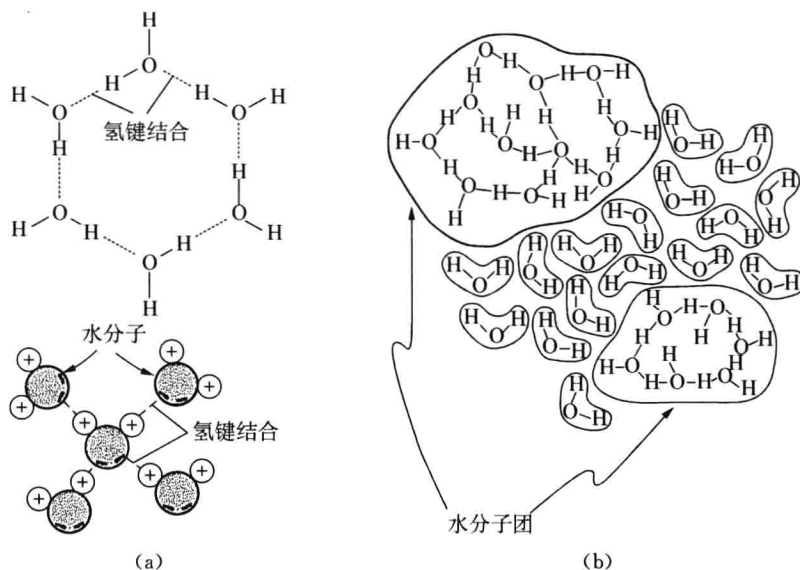


图1-2 水分子间的作用力^[2]

(a) 分子间的氢键 (b) 分子团结构

2. 水与离子、亲水溶质间的相互作用

离子和有机分子的离子基团与水形成水—离子键,其键能虽然远小于共价键,但是却大于水分子间的氢键,使水分子的流动性下降。图 1-3 是 NaCl 水溶液中 Na^+ 离子和 Cl^- 离子与水分子的相互作用,这种排列扰乱了水分子的正常结构(基于氢键的四面体排列)。当然,离子的效应远超过它们对水结构的影响。离子具有不同的水合能力(争夺水);具有改变水的结构、影响水的介电常数以及决定胶体周围双电层厚度等能力,因而离子显著地影响了其他非水溶性物质和悬浮在水介质中的物质的“相容程度”。于是,蛋白质的构象与胶体的稳定性也大大地受到共存离子的种类和数量的影响。

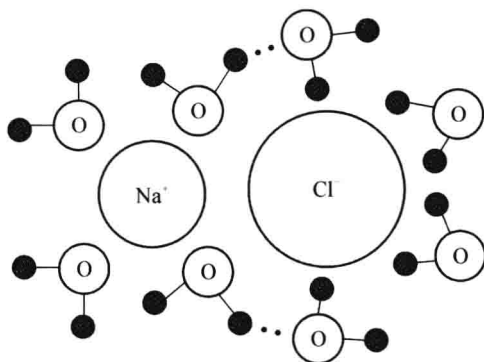


图 1-3 NaCl 水溶液中离子与水的相互作用^[2]

有些溶质具有亲水性,可以与水形成水—溶质氢键,其键能一般弱于水—离子键,与水分子之间氢键相互作用的强度大致相同。亲水溶质对水的性质的影响程度,取决于水—溶质氢键的强度,如果强度较大,可能降低第一层水的流动性,或改变第一层水与体相水的其他性质。水能与各种基团(如羟基、氨基、羰基、酰胺或亚氨基)形成氢键,即 $\text{H}-\text{O}$ 和 $\text{H}-\text{N}$,这包含了食品中的大部分物质成分,如蛋白质和碳水化合物等。由于水参与并影响了溶质结构及物性,因此,通过水的这种性质,可以改善和调控食品某些特性。例如,在淀粉糊中加入糖,糖与水的结合改变淀粉的糊化,使糊化和糊化后的老化(β 化)速度减慢。蛋白质的变性也需要水,因此,当糖存在时蛋白质的变性也会减慢。

3. 水与非极性物质的相互作用

由热力学可知,水与非极性物质(如烃类、稀有气体以及脂肪酸、氨基酸和蛋白质的非极性基团)混合时,将增大水的界面自由能,使体系不稳定。为此,体系向着降低自由能的方向发展,减少水与非极性物质的接触面积,最终形成笼状结

构,如图 1-4 所示。笼状结构中的水分子,其排列类似于冰晶体,使体系的熵减少。

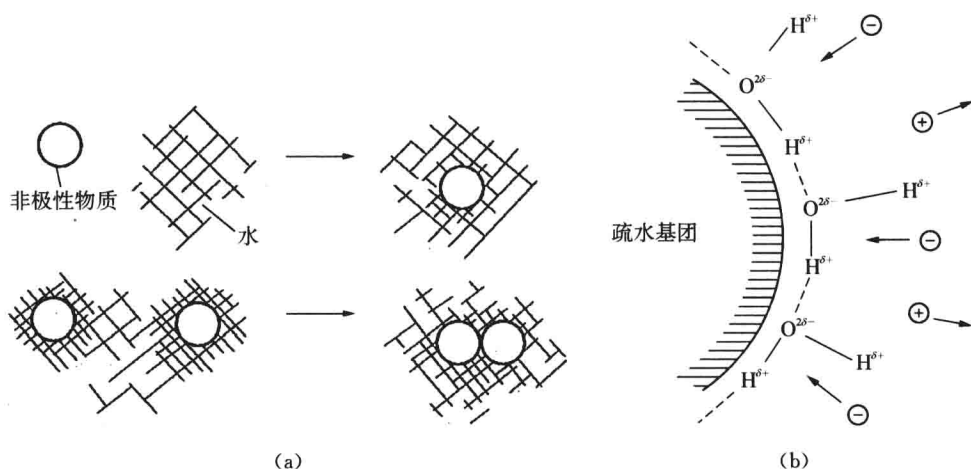


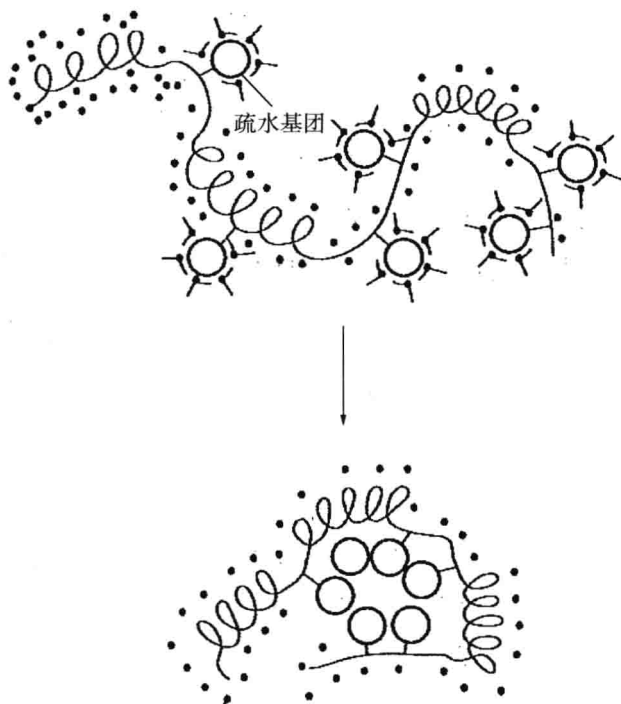
图 1-4 水与疏水物质的作用关系^[2]

(a) 疏水过程 (b) 水在非极性物质表面的排列

由于蛋白质的非极性基团暴露于水中,在疏水性作用下,使蛋白质折叠,并将大部分疏水性残基隐藏在折叠结构内部,如图 1-5 所示。事实上,尽管存在着疏水性作用,然而球状蛋白质中的非极性基团一般仍占据约 40%~50% 的表面积,因此,疏水性作用被认为是维持球状蛋白质的立体结构和生物膜稳定性的重要因素。此外,在疏水性分子周围,水的构造对液状食品的物性和稳定性有很大影响,包括酒、调味料、饮料等。白酒和威士忌即使是成分相同,但如果处理方法和存放时间不同,其风味则有很大差别。陈酿的酒在杯中显得“黏”,酒精挥发也慢一些,这可以认为,酒在长期存放中,水分子与乙醇分子形成了疏水性的水合结构。因此,陈放的酒口感比较温和,没有即时调制的酒那么“辣”。

4. 其他因素

除了上面谈到的水分子与离子、亲水物质、疏水物质间的吸引与排斥关系外,影响水分子的物化特性还有压力场、电场、磁场和红外线等电磁波,这些外界环境对水分子团的结构都可能产生影响。研究表明,为了促进发酵调味品的熟化、酒的陈化和其他含水食品的熟化,采用电磁场处理工艺,不但可以大大缩短加工时间,同时也增强了产品风味。水分子在压力场下,其晶型不同于常压下的 I 型冰,而是具有较高密度的其他类型冰(见第 2 章),在一定程度上改善了冻结食品的质量与风味问题。

图 1-5 蛋白质的疏水性作用^[2]

1.2 食品分散体系 (dispersion system)

一般的食品不仅含有固体成分,而且还含有水和空气。食品多属于分散系统,或者说属于非均质分散系统,也称分散体系。所谓分散体系是指微米以下,数纳米以上的微粒子在气体、液体或者固体中浮游悬浊(即分散)的系统。在这一系统中,分散的微粒子称为分散相,而连续的气体、液体或固体称为分散介质。分散体系的一般特点是:①分散体系中的分散介质和分散相都以各自独立的状态存在,所以分散体系是一个非平衡状态。②每个分散介质和分散相之间都存在着接触面,整个分散体系的两相接触面面积很大,体系处于不稳定状态。

按照分散程度的高低(即分散粒子的大小),分散体系可大致分为如下3种:

(1) 分子分散体系。分散的粒子半径小于 10^{-7} cm,相当于单个分子或离子的大小。此时分散相与分散介质形成均匀的一相。因此分子分散体系是一种单相体系。与水的亲和力较强的化合物,如蔗糖溶于水后形成的“真溶液”就是例子。

(2) 胶体分散体系。分散相粒子半径在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ cm 的范围内,比单个分子大得多。分散相的每一粒子均为由许多分子或离子组成的集合体。虽然用肉眼或普通显微镜观察时体系呈透明状,与真溶液没有区别,但实际上分散相与分散介质已并非为一个相,存在着相界面。换言之,胶体分散体系为一个高分散的多相体系,有很大的比表面积和很高的表面能,致使胶体粒子具有自动聚集的趋势。与水亲和力差的难溶性固体物质高度分散于水中所形成的胶体分散体系,简称为“溶胶”。

(3) 粗分散体系。分散相的粒子半径约在 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ cm 的范围内,可用普通显微镜甚至肉眼分辨出是多相体系。“悬浮液”——泥浆和“乳状液”——牛奶就是例子。

除按分散相的粒子大小做如上分类之外,还常对多相的分散体系按照分散相与分散介质的聚集态来进行分类。可将分散体系分成如表 1-1 所示的 8 种类型。

表 1-1 多相分散体系的 8 种类型

分散介质	分散相	名称	实 例
气体	液体	气溶胶	增香用的雾气
	固体	粉体	面粉、淀粉、白糖、可可粉、脱脂奶粉
液体	气体	泡沫	搅打奶油、啤酒沫
	液体	乳胶体	牛奶、生乳油、奶油、蛋黄酱、冰淇淋
	固体	溶胶	浓汤、淀粉糊
		悬浮液	酱汁、汁
固体	气体	固体泡沫	面包、蛋糕、馒头
	液体	凝胶	琼脂、果胶、明胶
	固体	固溶胶	

(1) 泡沫(foam)。泡沫是指在液体中分散有许多气体的分散系统。气体由液体中的膜包裹成泡,这种泡称为气泡。有大量气泡悬浮的液体称为气泡溶胶。当无数气泡分散在水中时溶液呈白色,这便是气泡溶胶(也称泡沫)。

此外,液体中的气泡上浮到液面,在液体上面形成相对稳定的气泡层,气泡由很薄的液膜包裹,且相互隔壁相接,这种分布称之为泡沫,如啤酒上的气泡。有许多气泡在液体中处于分散状态,这样的气泡称之为分散气泡,如冰淇淋。

(2) 乳胶体(emulsion colloid)。乳胶体一般是指两种互不相溶的液体,其中一方为微小的液滴,分散在另一方液体中。如果把水和油轻轻地倒在杯子中,由

于水分子和油分子之间的分子力较弱,在重力作用下,形成明显的油水界面(液—液界面)。

在存在界面的情况下,液体内部的分子由于受到各方相同的分子力的作用而处于平衡状态,界面的分子则处于非平衡状态。比如,水和气体接触,由于气体的分子力很小,处于表面的水分子受到下面水分子的作用,表面积变小,这种使表面积变小的作用力称为表面张力。如果把水和油进行激烈搅拌,那么水和油的界面受到破坏,形成一种液体分散于另一种液体的乳胶体。此时,分散的粒子越小,两相界面积总和则越大。由热力学平衡定律可知,乳胶体的两相界面积越大,系统的自由能越大,系统越不稳定,系统向界面积小的稳定状态变化。如果在水中添加少量的水溶性乳化剂后搅拌,那么与未添加乳化剂的相比不仅形成乳胶体所需要的作用力小,而且状态保持时间也长。此时形成的乳胶体,称为水包油型(记作 O/W 型)乳胶体(连续相为水、分散相为油)。如果把磷脂等油溶性乳化剂溶解在油后进行搅拌,则形成油包水型(记作 W/O 型)乳胶体(连续相为油、分散相为水)。乳化剂附着在分散粒子的界面上,降低界面自由能,阻碍界面积减少速度,延长乳胶体状态维持时间。我们把具有这种作用的物质称为表面活性物质(也叫表面活性剂或乳化剂)。制作蛋黄酱时蛋黄中的脂蛋白和磷脂就起乳化剂的作用。增加油相的体积分率,可使蛋黄酱的硬度增加。如果水相和油相的体积分率相同,那么油滴越小,弹性系数和黏性系数则越大、松弛时间越长。

生奶油(亦称稀奶油)、蛋黄酱均属于 O/W 型,而黄油、人造奶油等属于 W/O 型。乳胶体在不使油与水分离的情况下, O/W 型经一定处理,可转变为 W/O 型。而 W/O 型也能变成 O/W 型。把这种连续相与分散相间的转换现象称为相转换。例如,当持续激烈地搅拌 O/W 型生奶油时,就会发生相转换,变成 W/O 型的黄油。黄油是用这种方法由生奶油加工而成。相转换时,即使原来各相的组成比例不变,转换前与转换后乳胶体的物性也会发生明显变化。相转换的概念与过程如图 1-6 所示。

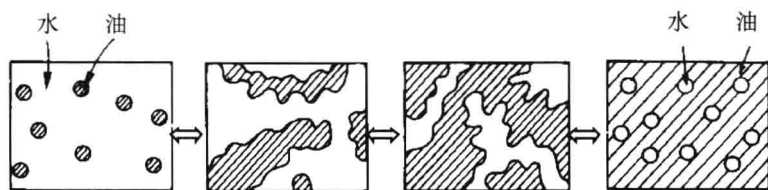


图 1-6 乳胶体相转换过程示意图

除了由两相构成的乳胶体外,还有多相乳胶体。所谓多相乳胶体是指:当把 O/W 或 W/O 型乳胶体整个看成一个连续相,给这样的乳胶体添加亲水性或亲油性的乳化剂后搅拌,此时各自的水或油又会成为分散相,得到 W/O/W 型或 O/W/O 型乳胶体。当 W/O 型乳胶体向 O/W 型相转换时,也能得到 W/O/W 型的多相乳胶体。乳胶体类型的判断,是研究其物性时首先要解决的问题。也就是说,连续相是水还是油,对它的物性可起决定性作用。

(3) 悬浮液(suspension)。固体微粒子分散于液体的分散体系,称为悬浮液。一般地说,当静止放置稀薄悬浮液时由于固体粒子受到浮力的作用,密度小于水密度的固体粒子就能浮起来,但当固体密度大于水的密度时就沉降,密度相同时固体粒子在水中保持静止状态。如果增加固体粒子的浓度,那么由于粒子之间的相互作用,黏度就增加。当水恰好填满了大量固体粒子的间隙时水起可塑剂的作用,变成黏土一样的固体状态,出现塑性。食品中的一般胶体粒子的分散介质是水,所以把分散介质(连续相)是水的胶体称为亲水性胶体,这样的溶胶称为水溶胶。

1.3 动物肌肉组织^[3]

1.3.1 肌肉的一般结构

虽然家畜体上有 300 多块形状和尺寸各异的肌肉,但其基本结构是一样的(见图 1-7,图 1-8)。肌肉的基本构造单位是肌纤维,肌纤维外有一层很薄的结缔组织,称为肌内膜;每 50~150 条肌纤维聚集成束,称为初级肌束,外包一层结缔组织,称为肌束膜;数十条初级肌束集结在一起并由较厚的结缔组织包围形成二级肌束;二级肌束再集结即形成了肌肉块,肌肉块外面包有一层较厚的结缔组织称为肌外膜。这些分布在肌肉中的结缔组织膜既起着支架的作用,又起着保护作用,血管、神经通过三层膜穿行其中,伸入到肌纤维的表面。此外,还有脂肪沉积其中,使肌肉断面呈现大理石样纹理。

1. 肌纤维(muscle fiber)

和其他组织一样,肌肉组织也是由细胞构成的,但肌细胞是一种相当特殊的细胞,呈长线状,不分支,两端逐渐尖细,因此也叫肌纤维,如图 1-9 所示。肌纤维直径为 10~100 μm ,长为 1~40 mm,最长可达 100 mm。