

直接浸渍冷冻在食品加工中的应用现状与前景

林婉玲 曾庆孝

华南理工大学轻工与食品学院 广东 广州 510640

摘要: 直接浸渍冷冻技术是用载冷剂或制冷剂直接浸渍需要冷冻的食品物料,它具有冻结速率快、冻结时间短、节能和质量好的特点,但同时也具有冷冻液溶质渗透、龟裂等缺点,这些缺点制约着直接浸渍冷冻的发展。本文主要是从直接浸渍冷冻技术的优缺点这两方面进行阐述,综述直接浸渍冷冻技术在食品加工中的现状、发展前景与展望。

关键词: 浸渍 冷冻 冷冻液 食品加工

Present Situation and Application Prospect of Immersion Chilling and Freezing to Food Processing

Lin Wan-ling Zeng Qing-xiao

College of Light Industry and Food Technology, South China University of Technology, Guangzhou, China 510640

Abstract: Immersion chilling and freezing involves directly contact of food products with refrigerating medium or refrigerant, which advantages include fast velocity, shorter times of freezing, energy savings and higher quality and product besides uptaking solutes by foodstuffs and cracking ect..The drawbacks restrict immersion chilling and freezing application to food process widely. This paper presents the state and the prospects of immersion chilling and freezing application to food with respect to both characteristics.

Keywords: Immersion chilling and freezing refrigerating medium food process

冷冻技术是食品加工中的主要技术之一,目前传统的冷冻加工技术——空气强制对流冷冻和间接接触冷冻虽然结构简单,操作方便,但是能耗较高,冷冻效率低,冻结不均匀,易产生干耗,对食品的质量影响比较大,特别是对水分含量比较高的水产品,影响更大,质地差,干耗严重。因此,通过冷冻方法和技术的改进来保证冷冻食品的质量是一种趋势。直接接触冷冻法包括直接浸渍冷冻和直接喷淋冷冻。直接浸渍冷冻是利用低温的冷冻液与被冻物品直接接触,在被冻物品浸入液体后瞬间表层冻结,从而实现快速冷冻,是一种冻结速率快、低能耗、冻结均匀、干耗小的冷冻加工技术。在食品冷冻加工中,直接浸渍冷冻技术的应用非常广泛,如作为保鲜食品和空气强制对流冷冻的前处理

或者是固体食品的直接冷冻。目前,直接浸渍冷冻技术在国外研究的比较多,而国内的研究很少,所以本文主要是综述直接浸渍冷冻技术在食品加工中的应用现状,存在的问题和前景。

1 直接浸渍冷冻机理

直接浸渍冷冻主要是利用一系列对食品无味和无毒等特性的冷冻液作为载冷剂或制冷剂,与食品直接接触进行冷冻。在冷冻的过程中,直接浸渍冷冻涉及到传质与传热,这与空气对流冷冻和间接接触冷冻的机理有不同,其空气对流冷冻与间接接触冷冻只涉及到传热没有传质。在固液的交界处,食品内部的水分与溶质发生转移,同时发生能量传递,从而使食品快速冻结,其模型如图 1^[1]:

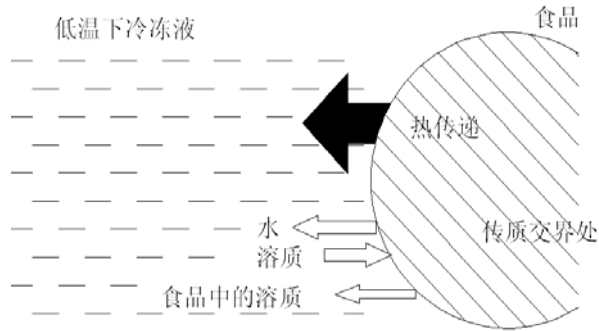


Figure1 Simultaneous heat and mass transfer between food and solution during the immersion chilling and freezing process

图 1 浸渍冷冻过程中食品与冷冻液的传热和传质

在直接浸渍冷冻过程中，虽然传热和传质是同时进行的，但是传热比传质快，并且热比质先达到平衡^[2]。在热平衡前，食品和冷冻液之间开始出现溶质渗透，这时候的渗透速率比较慢^[3]，并且食品中有部分水分会向外移动，主要是因为同温度下水的蒸汽压大于冰的蒸汽压，在蒸汽压差作用下，细胞内的水分会向外移动。如圆柱形苹果浸泡在NaCl溶液中（NaCl浓度：21%；溶液温度：-17.8℃），在达到热平衡时，苹果中的NaCl含量为0.5%^[4]。而在食品达到热平衡之后，溶质向食品中渗透速率下降，虽然这是的渗透速率下降，但是渗透程度还是比较高^[3]。Lucas等^[5]用圆柱型明胶模拟食品在NaCl溶液（NaCl浓度：23%；溶液温度：-20.6℃）中传热与传质过程，在第一阶段，由于表面冰晶的形成阻止盐的扩散，这时NaCl在明胶中的含量比较低（0.92g/100g）；第二阶段，也即热平衡后，NaCl的渗透加快，一天后NaCl的含量为3.22%，并且温度、NaCl浓度、冷冻液的搅拌程度也会影响传热与传质。目前对浸渍冷冻过程中传热与传质的机理研究不是很多，主要是通过对传热与传质机理的研究来达到对溶质在食品中渗透的控制。Lucas等^[3]通过建立传热与传质的简单数学模型，来研究多空隙不易变形的食品的传热与传质。Lucas等^[6]通过对在浸渍冷冻过程中食品的溶解和渗透机理的研究，解释溶质渗透与冻结过程中其他因素的影响。Susana^[7]等提出一个比较复杂的模型来预测食品在浸渍冷冻过程中传热与传质的机理。他们通过平均体积的方法建立复杂的模型，并且结合热特性和热焓在初始冰点时的特点来预测溶质的浓度和温度在空间和时间上的变化。他们还通过建立模型的解决方法

预测规则食品在直接浸渍冷冻过程中的传热与传质现象^[8]。

2 直接浸渍冷冻在食品加工中的应用

现状

直接浸渍冷冻主要是利用冷冻液对食品进行冷冻，目前主要的冷冻液有三元、二元和一元液体。三元的冷冻液主要有氯化钠、乙醇和水溶在一起的混合溶液，或者是盐和糖的水溶液。由于乙醇能够在食品的保存和蒸煮的过程中挥发，所以乙醇和氯化钠溶液能够用于所有水产品 and 肉类的冷冻^[9]，同时还能提高肉类制品和水产品的保质期。二元的冷冻液主要为水和其它溶质，如氯化钠溶液、氯化钙溶液和酒精水溶液，这三种溶液应用得最多^[1]。一元冷冻液主要是利用液氮或CO₂作为冷冻剂直接对食品进行冻结，冻结的温度可以在很低的温度下进行（液氮和CO₂的沸点温度分别在-196℃和-78℃），所以利用液氮和CO₂直接浸渍冻结也称为低温冻结（Cryogenic Freezing）^[10]。直接浸渍冷冻能提高食品的冻结速度、减少能耗和降低成本，同时又能使冻结食品不粘结，易分离包装，并提高冻结终产品的质量。直接浸渍冷冻适用于组织结构比较软弱的食品冻结，如水果、蔬菜和水产品等，对于保持食品的品质和节约能源具有很重要的意义。

2.1 提高食品的冻结速度

目前食品工业中常用的冷冻方法主要有空气冻结和间接接触冻结，虽然经过了工艺及设备的不断的改进，两种冻结方法的冷冻速率有较以前有一定的提高，但是由于本身所具有的局限性从而使冷冻速率不是很高。在制冷量一致的条件下，间接接触冻结的速率主要是由冷表面与食品接触紧密程度所决定，接触越好，传热系数越大，但是，接触效果的好坏还有很多因素所决定的，如产品的规则程度、包装的空隙度，平板表面的干净程度及接触压力等，这些因素不可能达到完全的改善，只能在保证食品质量与外观的情况下进行冷冻，因此受到一定的限制。采用直接浸渍冷冻能够提高食品的冷冻速率，主要是因为直接浸渍冷冻所采用冷冻液的传热系数是空气的传热系数的好多倍，在常压下，20℃时空气的导热系数为0.0256W/(m·K)，大多数液体的导热系数值介于0.116~0.628W/(m·K)之间^[11]。在豌豆冻结过程中，直接浸渍冷冻是空气对流隧道式冻结的7-10倍，在空气温度为-40℃，流速为5m·s⁻¹的条件下冻结到所需的温度

需要15min-20min,而在-21.5℃的氯化钠-乙醇水溶液中只需要2min 就可以达到所需的温度,并且直接浸渍冷冻的传热系数是空气对流冷冻传热系数的24倍左右^[12]。在肉的冻结中,据Yamada^[13]的报道,不同的冻结方法冻结速率差别很大,采用空气强制对流冻结,从室温降到-30℃/-40℃需要24h,而采用冷冻液为乙醇的浸渍冷冻,从室温降到-30℃/-50℃只需要1.5h。目前有些学者通过浸渍冷冻与超声波相结合来提高浸渍冷冻的速度。超声波已经被证明有利于提高水冻结过程中晶核的形成和冰晶成长^[14],所以Sun等^[15]利用超声波结合浸渍冷冻,结果发现经过超声波处理的土豆的浸渍冷冻速率高于没经过处理的土豆,在功率为15.85W的超声波处理2min的土豆的冷冻时间最短。

2.2 减少能耗和降低成本

降低能耗一直以来都是工业中一个重要的问题。在食品加工中,如何既能保证食品的质量又能降低能耗成为了食品加工中一个很关键的问题。Chourot^[16]等人以草莓为例采用一个详细的计算模型从技术和经济上(投资、操作费用、能耗、原材料和各种辅料等)评估直接浸渍冷冻、空气强制对流冷冻和液氮超低温冷冻这三种冷冻方法在整个冷冻过程的费用。研究表明,液氮超低温冻结的成本高于空气冻结和直接浸渍冻结,直接浸渍冻结的总体成本最低,以年工作时间为4000h计,液氮-机械低温冻结、空气强制冻结和直接浸渍冷冻的总的冷冻成本分别为0.096欧元/千克、0.07欧元/千克和0.06欧元/千克。Robertson^[17]等报道在蔬菜冷冻加工过程中,采用直接浸渍冷冻的全部能耗比采用空气强制对流冷冻的能耗能够节约25%,其中直接浸渍冷冻的条件为在冷冻液流速为0.07ms⁻¹、温度为-18℃的冷冻液中冻结2min,空气强制对流冷冻的条件为在空气流速为3.81 ms⁻¹、温度为-35℃的隧道中冻结7min。在沙丁鱼的冻结中,采用直接浸渍冷冻比采用空气强制对流冷冻节省一半的成本与时间,而在牛肉糜和菠菜的冷冻中,采用氯化钙溶液直接浸渍冷冻的成本最低,并且设备费用比空气强制对流冷冻的设备费用低30%^[1]。直接浸渍冷冻的费用之所以比较低,主要是因为冷冻的过程中,冷冻液的导热很快而不必一直保持冷冻液的高流速,而空气强制对流冷冻在冷冻的过程中必须保持一定的流速,才能使食品冷冻下来,导致能耗较高,从而使整个成本增加。另有报道^[1],直接浸渍冷冻设备的费用低于空气强制对流的设备费用,主要是直接浸渍冷冻的设备比空气强制对

流的设备小。Shaikh^[18]等认为直接浸渍设备的成本是机械制冷成本的1/4。这些对于食品冷冻产业的发展有着重要的意义。

2.3 提高产品的质量

保证冷冻食品的质量一直以来都是食品加工工业中一个关键的问题,而冷冻食品质量的保证与冷冻速率有关,冷冻速度越快,形成的冰晶越小,对食品的质量影响越小。在冷冻过程中,导热越快越能降低食品中的温度,而温度的降低更能缓慢肉类中的生物化学反应,降低由酶引起的一系列变质并抑制微生物的生长,特别是对于水产品这类比较容易受污染的食品,快速降温对保证质量更加重要。采用直接浸渍冷冻技术快速冷却肉能够减少肉中挥发物质的损失,并减少汁液流失^[19]。低温盐水直接浸渍冷冻已经应用于渔船上水产品保鲜,采用温度为-5℃左右,浓度为18%的氯化钠溶液对刚捕获的水产品进行快速冷冻,能保证水产品的质量和延长水产品的保鲜期^[20]。同时,直接浸渍冷冻技术通过保持食品的质构、口感、外观来保持食品的质量,减少干耗和延长食品的货架期^[21, 22]。

2.4 减少干耗

干耗是衡量冻结食品质量好坏的一个重要经济指标,特别是对于价格比较高的食品,如虾、扇贝和蘑菇等。干耗率高一直以来都是空气对流冷冻和间接接触冷冻法所面临的问题,而采用直接浸渍冷冻,干耗率远远低于空气冻结和间接接触冻结。Boonsumrej等^[23]在研究虾的冷冻中发现,采用低温浸渍冷冻的虾(-70℃)的干耗率为1.83±0.01%,而采用强制空气对流的冷冻方法(空气流速:6 m/s, -28℃)冻结虾肉后的干耗率为2.14±0.29%,并且解冻之后,采用浸渍冷冻的虾肉的脂肪氧化程度低于采用空气对流的冷冻的虾肉。但是对于采用低温冷冻法,如采用液氮或CO₂干燥时,干耗更少,Awonorin^[21]在液氮冷冻皮萨的过程发现,采用液氮冻结时,皮萨的干耗非常低,其干耗率才为0.55-0.6%。

3 直接浸渍冷冻所存在的问题

直接浸渍冷冻虽然能够提高冻结速率,提高产品的质量,减少能耗和降低成本等优点,但也存在着一些问题制约着直接浸渍冷冻技术的发展,如冷冻液的安全性;随之冷冻地进行,冷冻液的浓度也随之降低,从而导致溶液中微生物的污染和冷冻槽的腐蚀;很难控制食品对溶质的吸收,溶质的吸收对最终产品产生不利,可能污染食品或者改变食

品的风味，同时还因为冻结速度极快，易造成食品发生龟裂，特别是对于体积较大的食品等等。所以对冷冻液污染情况的控制和保证冷冻终产品的质量是提高直接浸渍冷冻技术适应程度的关键所在，同时对冷冻工艺的改良也是提高终产品质量的一个有效的途径。

3.1 冷冻液质量下降

在冻结的过程中，由于冷冻剂的循环使用，食品溶出的成分和残留物会使冷冻液的质量下降。造成这种原因主要有两方面。一是微生物的污染，但这种情况主要发生在浸渍冷却，因为冷却的温度比较高，由于食品中营养物质的溶出给微生物的生长提供有利的条件。减少这种污染的途径是频繁更换冷冻剂，但这会增加生产成本和污染环境，有人提出提高冻前产品的质量、冷冻液的连续温度控制、冷冻液与食品之间的进出采用逆流方式等方法来控制^[1]。二是冷冻液的理化特性发生变化。由于食品的溶出物和残留物中含有蛋白质和脂肪会发生变化，特别是脂肪氧化，可由容器金属离子的释放而加剧，但这方面的报道很少。所以对于冷冻液的控制主要从防止溶液的污染和一旦溶液发生质量下降时对其成分和物理化学性质的控制。

3.2 对冷冻液溶质吸收

造成制约直接浸渍冷冻技术发展的主要原因是由于在浸渍冻结的过程中，冷冻液中溶剂在食品中渗透与扩散，同时食品中部分水分的流失，会导致食品中溶剂增多和冷冻液溶剂减少。解决上面问题的关键在于控制浸渍冻结过程中的传质。Lucas等人^[24]通过研究苹果在NaCl溶液中浸渍冻结过程中不同因素对传质的影响，结果发现，当冷冻液的温度降低时，传质作用比较弱，也即当冷冻液温度为-17.8℃时，苹果中NaCl的含量2%。而当冷冻温度为-5℃时，NaCl的含量7%。在直接浸渍冷冻前对食品进行包装是一个最有效的方法，但是会影响热传递，降低效率^[1]。减少传质另一个有效的控制方法是对食品表面的处理。镀冰衣能够减少食品对溶质的吸收，特别是对于含水量较高的食品，可先水浸之后进行浸渍冷冻，在食品表面形成冰衣^[1]。另外对食品进行涂膜，在食品表面形成一层薄膜，阻止溶质进入食品内部。在直接浸渍冷冻之前先用大分子物质在食品的表面涂一层波层，可以减少溶质在食品中的扩散，如在苹果的表面先用1%壳聚糖和1%乙酸溶液进行涂膜后再进行浸渍冷冻，能够减少90%^[25]。采用其它大分子物质进行涂膜也有报道，如果胶、淀粉等^[26]。Noyes认为表面涂膜是一种比

较有效的控制传质的方法^[1]。对食品的表面处理虽然能够减少溶质在食品中的渗透，但是操作比较繁琐，对有些食品的感官有些影响，特别是有些有机溶剂，对食品的安全性有一定的影响，有人提出采用低温流体直接对食品浸渍冷冻，如液氮和CO₂。液氮和CO₂无毒，对食品无不利影响，并且液氮和CO₂的沸点分别在-196℃和-78℃，冻结可以在很低的温度进行，并且冻结速率极快，冻结过程形成的冰晶小，产品的质量高，干耗小等优点^[10]。低温浸渍冷冻后的食品干耗率不超过0.5%，而采用强制空气对流冷冻或其它冷冻方法的食品的干耗率超过了4%^[27]。

3.3 龟裂

龟裂是直接浸渍冷冻技术-低温冷冻技术的另一个需要解决的问题。由于低温冷冻技术最主要的特点是冷冻速度极快，食品表面与中心之间会产生极大地瞬时温差，膨胀压大，易造成食品龟裂^[28, 29]。特别是对于体积较大的食品，更容易出现龟裂现象。Kim和Hung^[30]根据食品的物理特性建立经验方程来预测低温冷冻过程中食品龟裂的可能性。Q.Tuan Pham等^[31]建立一个模型解释一旦在食品表面出现龟裂，在膨胀压的作用下龟裂会一直延伸到食品中心。他们^[32]建立一个球体模型更深入研究相变膨胀和热收缩的影响，结果发现两者的作用是相反的，相变膨胀产生的压力是径向应力和切向应力，两者作用于冰晶外壳，而热收缩产生的是均布应力作用于未冻结中心。这种热收缩是低温冻结所具有的特点，可能与龟裂产生有关。

4 结论与展望

直接浸渍冷冻作为一种快速冷冻技术，通过革新的冷冻方法和食品制冷系统提高传热效果，与传统的空气强制对流冻结和间接接触冻结相比，具有高效、节能和提高产品终质量的优点，可在食品加工中应用与推广。同时由于直接浸渍冷冻还存在一些缺点，如冷冻液溶质渗透和龟裂等，限制了直接浸渍冷冻在食品工业中的应用。为了提高直接浸渍冷冻在食品加工中的应用，可从下面几个方面进行进一步的研究：（1）可通过建立数学模型对直接浸渍冷冻过程中传热和传质的机理的研究，从原理上对传热与传质的控制，从而达到对终产品质量的控制；（2）对制冷设备的改良；（3）与其它技术相结合，如超声波和超高压相结合，研究协同方法的冻结机理。总之，随着直接浸渍冷冻技术的改进，其在食品加工中将会有广泛的应用。

参考文献

- [1] Lucas,T.,Raoult-Wack,A.L..Immersion chilling and freezing in aqueous refrigerating media: review and future trends[J].International of Journal of Refrigeration.1998,21(6): 419-429
- [2] Lucas T. Chourot J.M.,. Bohuon Ph., Flick. D.. Freezing of a porous medium in contact with a concentrated aqueous freezant: numerical modelling of coupled heat and mass transport. International Journal of Heat and Mass Transfer[J]. 2001,44:2093-2106
- [3] Lucas T.,Flick D.,Raoult-Wack A.L..Mass and thermal behaviour of the food surface during immersion freezing.Journal of Food Engineering[J].1999,41:23-32
- [4] Lucas T.,Francois J., Raoult-Wack A.L..Transport phenomena in immersion-cooled apples[J]. International Journal of Food Science and Technology.1998,33:489-499
- [5] Lucas T., Raoult-Wack A.L..Immersion chilling and freezing: phase change and mass transfer in model food[J]. Journal of Food Science.1996,61(1):127-132
- [6] Lucas T., Flick D., Chourot J. M., Raoult-Wack, A. L. .Modeling and control of thawing phenomena in solute-impregnated frozen foods[J]. Journal of Food Engineering. 2000,45: 209 - 218.
- [7] Susana E. Zorrilla , Amelia C. Rubiolo. Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods.Part I: Model development[J]. Journal of Food Engineering. 2005,66: 329 - 338
- [8] Susana E. Zorrilla , Amelia C. Rubiolo.Mathematical modeling for immersion chilling and freezing of foods. Part II: Model solution[J]. Journal of Food Engineering. 2005,66: 339 - 351
- [9] Cipolletti J.C., Robertson G.H., Farkas D.F..Freezing of vegetable by direct contact with aqueous solutions of ethanol and sodium chloride[J]. Journal of Food Science.1977,42(4):911-916
- [10] 曾庆孝主编.食品加工与保藏原理[M].化学工业出版社.2002,107
- [11] 时钧主编. 化学工程手册-化工基础数据[M]. 化学工业出版社.2002,141,145
- [12] Fellows P.. Freezing in food processing technology: Principles and Practice, ed.P.Fellows. Ellis Horwood, Chichester. 1990, 375-400
- [13] Yamada Y.. Method for freezing foods and freezer thereof. European Patent. 91300541.9.1992
- [14] Li Bing, Sun D.-W. Effect of power ultrasound on freezing rate during immersion freezing[J]. Journal of Food Engineering. 2002,55: 85 - 90
- [15] Sun Da-Wen , Li Bing. Microstructural change of potato tissues frozen by ultrasound-assisted immersion freezing[J]. Journal of Food Engineering. 2003,57: 337 - 345
- [16] Chourot, J.M., Macchi, H., Fournaison,L., Guilpart, J.. Technical and economical model for the freezing cost comparison of immersion, cryomechanical and air blast freezing processes[J]. Energy Conversion and Management. 2003, 44 : 559 - 571
- [17] Robertson G.H., Cipoletti, J.C., Farkas D.F., Secor G.E. .Methodology for direct contact freezing of vegetables in aqueous freezing media[J]. Journal of Food Science.1976,41:845-851
- [18] Nazrul I. Shaikh, Vittal Prabhu. Mathematical modeling and simulation of cryogenic tunnel freezers[J]. Journal of Food Engineering . 2007, 80:701 - 710
- [19] Weakkey D.F., Mckeith F.K., Bechtel P.J., Maetin S.E., Thomas D.L..Effects of different chilling methods on hot processed vacuum packaged pork[J]. Journal of Food Science.1986,51(3):757-765
- [20] 王振武.低温盐水微冻保鲜技术在渔船上应用的研究[J].福建水产.1998,20(3):87-90
- [21] Awonorin S. O.. An appraisal of the freezing capabilities of tunnel and spiral belt freezers using liquid nitrogen sprays[J]. Journal of Food Engineering.1997,34(2): 179 - 192.
- [22] Miller J. P., Roberts W. J. How to minimize startup costs.Process cooling and equipment. 2001.
- [23] Sirintra Boonsumrej , Saiwarun Chaiwanichsiri , Sumate Tantratian,Toru Suzuki , Rikuo Takai. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (Penaeus monodon) frozen by air-blast and cryogenic freezing[J]. Journal of Food Engineering . 2007,80: 292 - 299
- [24] Lucas T. ,Francois J., Bohuon P., Factors Influencing Mass Transfer During Immersion Cold Storage of Apples in NaCl/Sucrose Solutions[J]. Lebensm.-Wiss. u.-Technol., 1999,32: 327-332
- [25] Ishikawa,M., Nara,H.. Osmotic dehydration of food by semipermeable membrane coating.Adv. Food Engng. 1992,73-77
- [26] Camirand, W. M., Forrey, R. R., Popper,K., Stanley, W.L..Dehydration of membrane coated foods by osmosis. Journal Science and Food Agriculture.1968,19,472-474
- [27] Khadatkar R.M., Kumar S., Pattanayak S.C.. Cryofreezing and cryofreezer[J]. Cryogenics .2004,44: 661 - 678

[28] Kim, N. K. . Mathematical modeling of cryogenic food freezing.PhD dissertation. University of Georgia, Athens. 1993.

[29] 陈绍桥. 液氮在食品速冻中的应用 [J]. 肉类工业.2002,(10):28-29

[30] Kim N.K., Hung Y.-C.. Freezing-crack in foods as affected by physical properties[J]. Journal of Food Science. 1994, 59:669–674.

[31] Q. Tuan Pham, Alain Le Bail , Muriel Hayert , Brice Tremeac. Stresses and cracking in freezing spherical foods: a numerical model[J]. Journal of Food Engineering. 2005,71: 408 - 418

[32] Q. Tuan Pham, Alain Le Bail , Brice Tremeac. Analysis of stresses during the freezing of solid spherical foods[J]. International Journal of Refrigeration. 2006,29: 125–133

第一作者简介：林婉玲（1979—），女，专业：食品科学

研究方向：水产品加工与保藏

地址：华南理工大学轻工与食品学院 13406

邮编：510642

邮箱：linwanling0307@tom.com