

食品的高压速冻、解冻和不冻冷藏

陈寿鹏 杭州商学院食品系 310035

摘 要 高压速冻、解冻和不冻冷藏是高压在食品领域应用的新发展和重要分支,它为不适合传统常压冷冻保藏的高水分食品如水果、蔬菜、豆腐等的冷藏开辟了一条新途,也为提高肉禽蛋等多种冻品质量展示了良好前景。本文就该过程的基本原理及最新研究进展作系统简要介绍和论述。

关键词 高压食品 速冻 解冻 不冻冷藏

Abstract Food storage using high Pressure to quick-freezing, thawing and non-freezing refrigeration is a new development and significant branch in the food Preservation field. It gives a new way to store watery food such as fruits, Vegetables, beancurd etc, which are not suited to traditional normal Pressure cooling Storage, and shows a bright Prospect in improving the quality of Cooling foods including meat, fowls and eggs. The Principle of this process and the recent Progress in the experimental researches are introduced and discussed briefly and systematically.

Key Words Quick-freezing Thawing Non-freezing refrigeration High-Pressure food

食品保藏是食品生产加工流通过程中极为重要的一环。冷冻保藏应用最广,它可以抑制大多数微生物的生长繁殖,减缓酶的反应速度和生命进程,使食品中某些化学组分与空气中氧的反应(为哈败、褐变)受阻,从而较好地保持了食品原有色泽风味和形态。然而许多高水分食品、生物材料和加工食品如组织柔软的水果蔬菜,肉禽蛋类和豆腐、果冻、琼脂等若采用传统的常压冷冻保藏和解冻处理就会产生冻品组织不可逆变性变质和破坏,从而失去了保藏价值,这是至今食品保藏的一大难题。

1987年日本京都大学林力丸教授首先倡导在食品方面采用非热高压(100~1000MPa)加工方法,先后在食品高压灭菌、风味改良、新产品开发和食品酶反应控制等方面取得了引人注目的成果^[1]。1990年前后林力丸、神田幸忠等提出在冷冻过程中引入压力,采用改变温度和压力的相转变二维操作法,从而冲破了人们长期沿用常压冷冻、解冻和冻结保藏的传统束缚,为高压速冻、解冻和不冻冷藏指出了研究方向,为解决冻品不可逆变性变质和破坏、提高冷藏质量展现了希望的前景。

1 高压不冻冷藏

通常采用的常压冷冻之所以有保藏作用主要在于低温(-12~-18℃),但常压下实现低温时水必须冻结,而冻结会使果蔬植物组织内的液泡及细胞壁破裂,冻结也会造成蛋白质分子失去结合水凝集变性,也会因冰晶生成时无机盐浓度的增高导致蛋白质变性,这些均有损于保藏质量。因此对易冻变食品来说低温不冻冷藏是最理想的,从高压下水的固液平衡相(图1)可以找到实现的可能性。

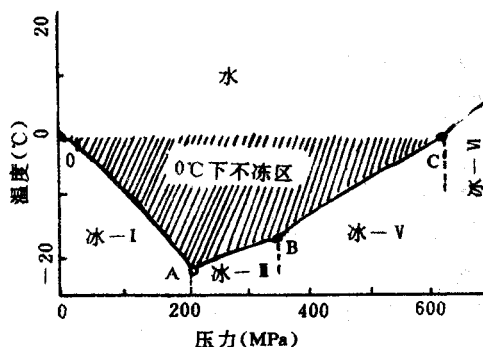


图1 水的固液平衡相

A点: -21.99℃, 209.9MPa

B点: -16.99℃, 350.1MPa

C点: +0.16℃, 632.4MPa

图1中OABC液固二相平衡线上方为水,下方为冰,阴影部分表明 0°C 以下存在一个高压低温水不冻区,OA线表明随压力的增大水的冰点迅速下降,过A点继续增大压力则冰点回升。可见若将水(或高水分物料)加压200MPa后,冷却至 -20°C 时仍处于不冻区,可以满足食品长期冷藏的要求,并从根本上避免了食品的冻结变性,同时在此高压下还具有灭菌抑菌作用。因此采用比常压冷冻保藏稍高的温度进行高压不冻冷藏也是可能的。由图1中A点可知,通常高压不冻冷藏使用压力不大于209.9MPa,温度不低于 -21.99°C (对纯水)。但若考虑借助高压实现完全灭菌则应根据具体灭菌要求确定是否应施加更高压力。

大森丘等^[2]就真空包装牛肉分别作常压 -20°C 冷冻保藏和高压200MPa、 -20°C 不冻冷藏9天,测其挥发性氨态氮含量作指标与常压 5°C 新鲜肉作对比,证明二者均可防止劣变,而高压不冻冷藏因高压与低温结合保藏期间还杀灭了乳酸菌、酵母等腐败菌;又因不冻冷藏食用时无需解冻,当然也无一般冻品解冻时产生的汁液流失和组织变性,这些都是常压冻结保藏无法比拟的。上述试验以猪里脊肉为试料结果相似。

高压不冻冷藏对防止某些酶的失活也是有益的。用 β -淀粉酶,过氧化氢酶,组织胺酶C的溶液作试验,结果在 5°C 200MPa中保藏较 5°C 常压保藏活性有所下降。但在 -20°C 常压冻结保藏活性严重损失,而在 -20°C 200MPa高压不冻冷藏其残存活性高。上述试验表明酶的失活原因主要是冻结,而高压由于能改变某些酶蛋白质空间结构故也可能导致部分失活,因此高压不冻冷藏抑制酶的失活是有针对性的。

在果品方面^[3]如草莓在 5°C 中冷藏会腐烂,若冻结保藏解冻后会失去弹性、中心出现孔洞。若将草莓真空包装后加压60 MPa 5°C 保藏8天,虽不腐烂但色泽变黑;而在60MPa -5°C 下不冻冷藏则色泽鲜艳保持原来的口感和新鲜芳香,也不会产生孔洞。小蕃茄等其它果品也有同样良好的保藏效果。日清制油公司

开发的水果高压不冻冷藏技术是在 $50\sim 300\text{MPa}$ 高压下将水果中部分水分用糖液置换后使之冷到 -18°C 左右仍不冻的果品^[4],首批菠萝、芒果、木瓜等不冻果品已上市,其最大特点是完好地保留了鲜果的组织形态和芳香,而且不需解冻食用方便,可作为冰淇淋、果子露中的果块,也可加工成冷点心或果露。

2 高压快速解冻

冻结食品自然放置解冻需时长,尤其在 $-1\sim -5^{\circ}\text{C}$ 最大冰晶生成带停留的时间长会导致冰晶的融化,引起食品结构变性、汁液流失、色香恶化。加热虽可缩短解冻时间但因食品表里热分布不均,解冻终了时部分表面会产生热变性。因此要抑制解冻时产生的不可逆变性就要求解冻时能避开最大冰晶生成带并实现快速均匀解冻。

由图1可见高压会使冰点下降而跨越最大冰晶生成带。根据实测数据计算作图得到高压冰I有关的物性数据随温度变化的关系曲线^[5](图2),由图可见随温度的降低(即对应平衡压力增高)高压冰-I的融解热、比热减小,而导热系数增大,这表明高压解冻时不仅因熔点低、增大了解冻传热温差;而且因热阻减小、融解热减小,故所需解冻热减少,传热速度加快。又因压力能瞬间均一地传递到冻品内部,内外可同时快速解冻。这就是高压能实现快速均匀解冻、提高解冻食品质量的基本原理。

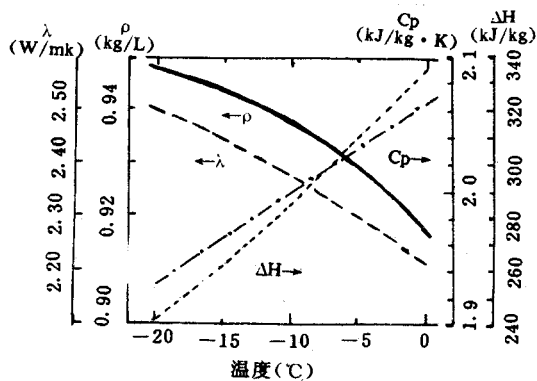


图2 高压下冰-I的密度(ρ)、导热系数(λ)、比热(C_p)、融解热(ΔH)与温度的关系

蒔田董^[5]等以冰块和冻牛肉进行高压解冻试验。冰块解冻试验:以直径100mm长200mm冰块置于10℃静置水中,常压解冻需180min而加压120MPa和200MPa解冻仅需20和11.5min。与常压解冻不同的是加压解冻开始时冰块内部温度剧降。这是由于加压后冰点下降,如加压120MPa冰点降至-10℃以下,此时原有0℃的冰将降温放出显热并转化为融解潜热使部分冰融化,此过程无需传入外热故降温迅速直至与该压力对应的二相平衡温度(约-10℃)。又因冰的导热系数比水约大4倍,所以冰表面融化时,除部分从周围水吸热外还将大量从冰内部吸热,致使内部温度剧降。牛肉解冻试验:将50×150×290mm块状牛腿肉(约2.2kg)真空包装后置于5℃的媒体水中分别加压100、200MPa,以中心温度达牛肉冰点-1℃为解冻终点,测定高压解冻时间已缩短到通常采用的常压低温高湿空气解冻所需时间的1/3和1/5。试验还就不同条件解冻牛肉的质量进行对比、冻品置于0、5、10℃媒体水中加压100、150、200MPa进行条件组合解冻试验,测定解冻汁液流出量、色泽和硬度与常压法对比,结果是汁液流出量:以0或5℃在100或200MPa的加压解冻较常压解冻少,而200MPa 10℃解冻者较多。色泽:据解冻牛肉表面部位(厚1~2mm)测定,以0或5℃在100或150MPa解冻者鲜艳度较常压法略好,而200MPa 10℃解冻则表面稍有白化,这是高压下蛋白质轻微变性的表现,而解冻条件对肉内部色泽无影响。硬度:解冻牛肉经70℃加热30min后测定,以100MPa 0或5℃者最柔嫩,150MPa 0或5℃者与常压者基本相同,而加压200MPa者略变硬。大森丘^[2]的高压解冻试验与上述结果极为相似。由此可见冻牛肉高压解冻条件以媒体水温5℃以下,压力100~150MPa最佳,与常压法相比不仅解冻时间大大缩短,快速而且汁液流失少,色泽鲜艳,肉质柔嫩,提高了质量。

3 高压速冻

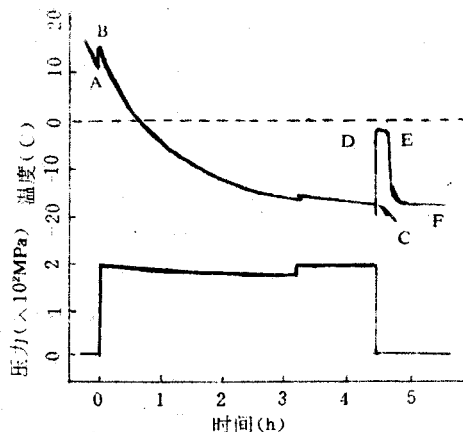
影响常压冷冻冻品质量的根源是冷冻过程

必须移走大量凝固潜热,由于热阻的存在冷冻过程需经历较长时间,为冰晶长为较大冰粒提供了条件;而常压下冰的比容较水大(约9%),因此冻结时将产生巨大的冷冻应力导致冻品组织不可逆变性变质和破坏。为克服上述缺点目前一般采用-30℃以下低温常压速冻法,希望加大传热温差,快速越过-1~-5℃最大冰晶生成带,使组织内生成细小冰晶、降低冷冻应力提高冻品质量。然而因热阻的存在,靠外界移走凝固热的冻结过程不可能瞬间完成,生成的冰晶分布不均也不能很细,故冻品质量仍无根本好转。

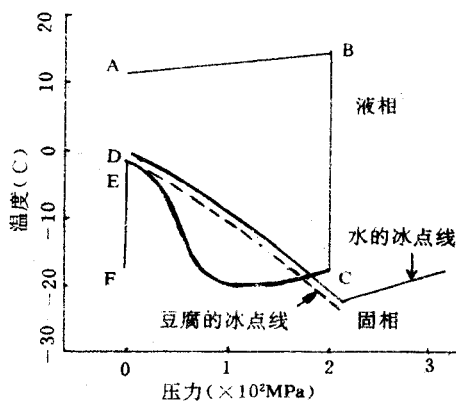
当冻结过程引入压力参数、采用温度压力二维操作时,冻结过程出现了根本变化。由图1可见将水(或高水分物料)加压200MPa后冷却至-20℃因仍高于其冰点而不冻,从而跨越了最大冰晶生成带;然后快速降至常压,状态点移入冰-I区,0℃成为冰点,此时-20℃的水变成极不稳定的过冷态,故无须与外界换热,仅靠自身放出凝固潜热瞬间产生大量极细微的冰晶核,同时潜热转化为显热使温度回升,又因压力能同步传递到冻品各个部位,所以晶核分布均匀,进一步冷却就形成大量细小冰晶均布于冻品组织中,使冷冻应力大大减小,基本避免了冻品组织的不可逆变性。这种在冻结过程中改变温度压力二维参数的操作法称为“压力移动冻结法”(Pressure shift freezing method简称PSF法)即高压速冻法,可见它不仅实现了快速冻结而且有效地提高了冻品质量,实现了真正的“速冻”。

神田幸忠^[6]以水豆腐为试料采用-18℃200MPa作PSF试验测得压力温度随时间的变化(图3),压力与试料温度变化的对应关系(图4)。用偏光显微镜和扫描电镜观测PSF豆腐冰晶呈30~100μm粒状,对照的常压-18℃空气鼓风冻结(简称常压法)豆腐冰晶为细长形体积比前者大多倍,冰晶之外的其它豆腐成分形成对冰晶的包围层厚度达30~100μm,而PSF法仅为1μm。将冻结处理后的豆腐在室温自然解冻时常压法豆腐出现滴水流失变形,而

PSF 豆腐无滴水并保持原形。试验表明采用 PSF 法在整个试料内部相变均一,并保持原有组织、外观、口感和风味。这就证明前述高压速冻原理的分析论述是正确的,从而为水果蔬菜和其它水分食品的速冻开辟了一条新的途径。



A—B 加压, B—C 预冷, C—D 减压生成晶核, D—E 冻结, E—F 冷却
图 3 水豆腐压力移动冻结时压力、温度随时间的变化



A—B 加压, B—C 预冷, C—D 减压生成晶核, D—E 冻结, E—F 冷却

图 4 压力移动冻结时压力和温度的关系

4 结束语

综上所述在传统的食品常压冷冻保藏领域引入加压后形成的高压速冻、解冻跨越了最大冰晶生成带,实现了快速冻结和解冻,有效地抑制了在冻结和解冻时造成的不可逆变性。高压低温不冻冷藏既保持了冷冻保藏的优点,又从根本上避免了冻结带来的种种不良影响,既省去了冻结和解冻装备又大大减少了冷耗和能耗。由于高压的引入还能有效地灭菌或抑菌使保藏更有效。高压冷藏压力一般小于 200MPa,此压力对大多数食品品质的影响甚小。由此可见由高压速冻、解冻和不冻冷藏构成的高压冷藏为不适于传统常压冷冻保藏的易冻变食品开辟了一条冷藏新途。目前制造这种加压装置从技术到材料已无困难,只是价格尚待降低。几年来高压冷藏探索性研究取得了初步的、极为重要的成果,基本理论已经形成,预计今后在深入理论研究的同时应用开发将迅速发展,走向产业走向市场的时日已为时不远。

参考文献

- 1 陈寿鹏. 高压在食品方面的应用. 食品科学. 1994, (3): 3~7.
- 2 大森丘. 高压对肉品质的影响及肉制品加工方面的应用. 食品工业. 1991, 34(12): 26~31.
- 3 林力丸, 出内智子. 加压在食品不冻保存和解冻方面的应用. 食品与开发. 1990, 25(12): 8~10.
- 4 食品与开发编辑部. 食品领域的高压应用. 食品与开发. 1992, 27(12): 5~7.
- 5 蒔田董. 高压低温技术的应用. 食品工业. 1993, 36(4): 26~32.
- 6 神田幸忠. 压力移动冻结法—压力速冻法的研究. 食品与工发. 1991, 26(12): 12~14.

天然防腐剂溶菌酶有待开发

谢宪章 福州大学生物与食品工程系 350002

食品保藏是针对食品腐败变质而采取的控

制措施,其基本原理是改变食品的温度、水分、