

任 青,李越华,俞所银,等. 7 种海水鱼类冻结特性的对比研究[J]. 江苏农业科学,2013,41(8):241-244.

7 种海水鱼类冻结特性的对比研究

任 青,李越华,俞所银,包建强

(上海海洋大学食品学院,上海 201306)

摘要:用 SATO 佐藤 SK-L210T 温度计采集 7 种新鲜海水鱼类冻结过程中的温度变化数据,绘制出冻结曲线,并对从冻结曲线得到的冻结特性进行分析比较。结果表明,各鱼类的冻结曲线存在明显的冻结 3 阶段现象,冻结点在 $-1.0 \sim -1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,冻结特性由于鱼体内水分和脂质含量的不同而存在明显差异,水分含量多、脂质含量少,则通过最大冰晶生成带时间长。

关键词:海水鱼类;冻结曲线;冻结点;冻结速度;最大冰晶生成带

中图分类号: TS205.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2013)08-0241-04

冷冻技术是最古老和最常用的食品保藏技术。资料记载,早在旧石器和新石器时代,人们便开始用冰雪来冷却食品。冷冻能降低大多数生化反应的速度,减少食品营养损失,且具有高度的安全性^[1]。冻结过程中伴随着冰晶的形成,冰晶的大小直接影响食品的品质,存在于细胞间隙内的大冰晶由于数量较少且分布不均匀,极易造成细胞的破裂,使组织结构损伤,从而导致食品品质下降;而存在于细胞内和细胞间的细小冰晶,对细胞机械损伤小且解冻时汁液流失较少,能较好地保证食品的品质^[2]。冰晶的大小与冻结速率有直接关系,缓慢冷冻产生数量少而大的冰晶,快速冷冻则产生数量多且小的冰晶。据文献报道,提高冻结速率有助于保持食品的品质^[3-5]。冻结点是冰晶开始形成时的温度,纯水的冻结点为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,食品的冻结点低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。冻结点的确定方法有冰点测定仪测量法^[6-7]和果蔬物料冰点相关计算法^[8],宋丽荣等提出了食品物料电特性与温度相结合测定食品物料冻结点的新方法^[9]。冻结点测定最常用的方法为温度测定法,在食品冻结曲线上最大冰晶生成带开始的温度即为食品的冻结点。食品的冻结曲线反映了食品在冻结时温度与冻结时间的变化规律,从冻结曲线上可以清楚地看到食品冻结的快慢及冻结点的范围等冻结特性的变化特点。国内外的文献中大多集中在对冷冻条件下食品的质量变化和冻结条件对食品保鲜的影响等方面的研究,对冻结过程中冻结特性的报道较少。

本研究测定了不同海水鱼类的冻结曲线,通过对冻结曲线的分析,确定了鱼类的冻结点,为鱼类的低温保鲜技术提供温度数据支持;同时探讨了各冻结特性值不同的原因,以期为今后冻结工艺的选择提供参考依据。

1 材料与方法

1.1 材料

竹荚鱼、鲳鱼、鲱鱼、沙丁鱼、带鱼、高眼鲷、梭鱼 7 种新鲜海水鱼类,购于日本长崎县长崎市的水产市场。所有试验用鱼在购入后立即在实验室中进行宰杀,切成一定大小,制成试验样品。

1.2 试剂及仪器

$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻冰箱, SANYO, L-EM43 型;自动记录温度计, SATO, SK-L210T 型。

1.3 试验方法

1.3.1 冻结曲线绘制 将自动记录温度计的探针插入样品的中心位置,然后将样品放置于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻。自动记录温度计每 30 s 记录 1 次温度。待样品中心温度降到 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时停止测定,然后温度计主体与电脑相连,数据传入电脑中,绘制各个样品的冻结曲线。

1.3.2 各冻结特性值的测定 冻结曲线的第 1 个拐点即为冻结点。冻结速率参照铃木徹对冻结速率做的定义:从冷却开始到冻结开始之间 1 min 下降的温度,单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ^[10]。即在冻结曲线上对第 1 阶段的曲线做切线,两点的温度之差与所对应的时间之差做比求出冻结速率。最大冰晶生成带为冻结率为 80% 时的冻结温度与冻结点之间的温度带,该温度带通过的时间即为最大冰晶生成带通过时间。

2 结果与分析

2.1 不同鱼类的冻结曲线

由图 1 可以看出,7 种鱼类都有自己的冻结曲线,均符合典型曲线的特点,有明显的冻结 3 阶段现象。从冻结曲线上可以看出,样品鱼在放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷冻箱后,随着时间的延长,样品鱼的中心温度迅速下降,在到达最低温度后出现 1 个拐点,此时冰结晶开始形成,该拐点称为冻结点。从图 1 看出 7 种鱼类的冻结点均低于 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $-1.0 \sim -1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。有的食品的冻结曲线在温度降低到最低温度时会出现一个温度的小幅而迅速的回升,到达冻结点,即当冻结温度达到冻结点时水并不结冰,温度降至冻结点以下时水才会结冰,当冰晶产生,放出相变热,导致温度回升至冻结点,冰晶开始大量生成,

收稿日期:2013-05-20

基金项目:上海海洋大学水产动物遗传育种中心项目(编号:ZF1206);上海市科委工程中心建设项目(编号:11DZ2280300);上海市教育委员会重点学科建设项目(编号:J50704)。

作者简介:任 青(1987—),女,河北石家庄人,硕士研究生,研究方向为食品科学。E-mail:renqing0713@gmail.com。

通信作者:包建强,上海人,教授,研究方向为食品科学。Tel: (021) 61900377;E-mail: baojq@shou.edu.cn。

食品进入冷冻状态,这种现象称为过冷却^[10]。在本试验中,7 种鱼类的冻结曲线中都没有出现过冷却现象。7 种鱼类的中阶段即最大冰晶生成带的时间长短也不同,最长的是带鱼,最短的是竹荚鱼。中阶段的后期出现第 2 个拐点,进入冻结曲线的终阶段,残留的水分继续结冰,直到与冰箱温度一致,7

种鱼类在终阶段的曲线没有初阶段那么陡,其中鲢鱼的最为缓和,高眼鲱的最陡。从冻结曲线上可以得到的冻结特性包括冻结点、冻结速率、最大冰晶生成带温度、最大冰晶生成带通过时间。

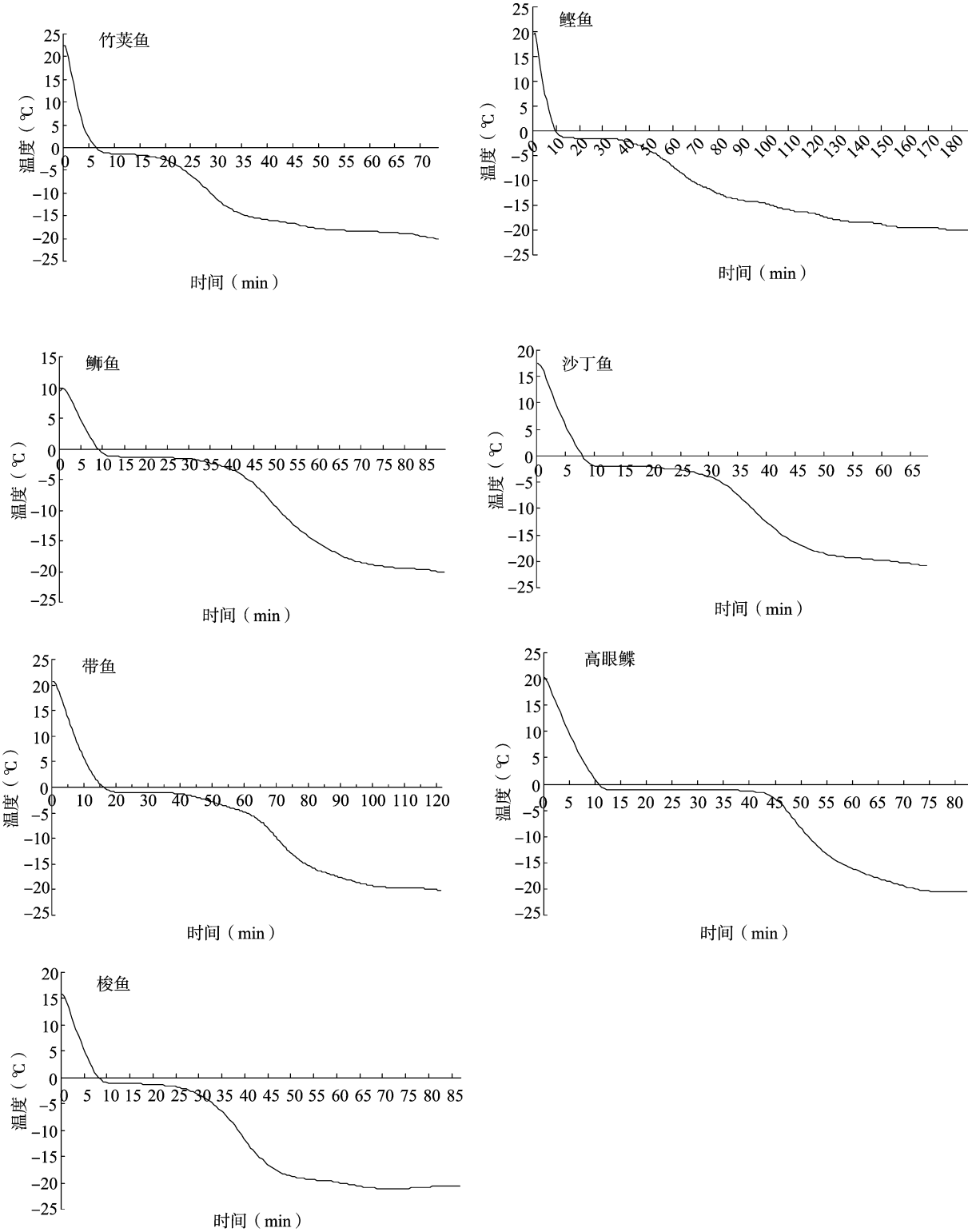


图1 7种鱼类的冻结曲线

2.2 各鱼类的冻结特性

各鱼类的冻结特性值如图 2 至图 5 所示。

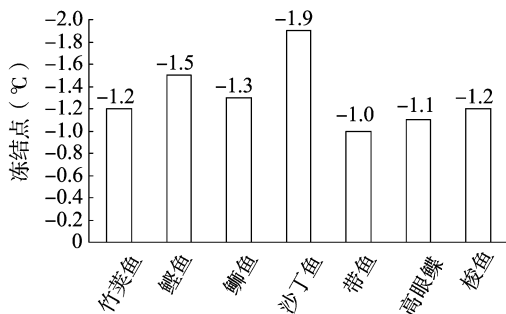


图2 7种鱼类的冻结点

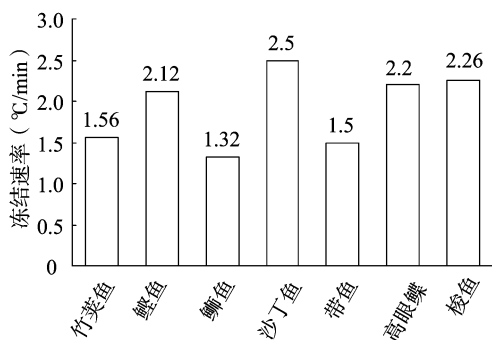


图3 7种鱼类的冻结速度

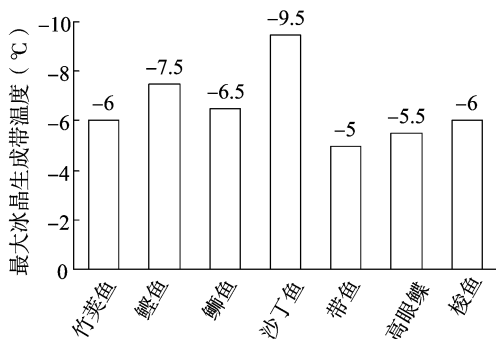


图4 7种鱼类的最大冰晶生成带结束温度

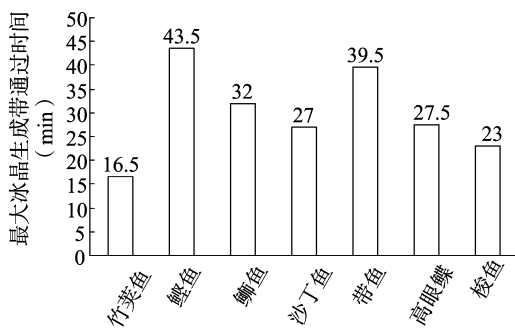


图5 7种鱼类的最大冰晶生成带通过时间

由图 2 可以看出,不同鱼类冻结点存在明显差异,冻结点最高的是带鱼,为 -1.0°C ,而沙丁鱼的冻结点最低,为 -1.9°C 。

由图 1 中看出沙丁鱼第一阶段的曲线最陡,如图 3 所示它的冻结速率也最快,为 $2.50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。鲱鱼和带鱼的曲线较缓,冻结速率分别为 1.32 、 $1.50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

最大冰晶生成带是冻结点到冻结率 80% 的温度区间,对于本试验的鱼类,因为各样品的冻结点差异很大, -5°C 时的结冰率不能达到 80%,因此最大冰晶生成带的计算需根据冻结率的计算式:冻结率 = $1 - \text{食品冻结点温度} / \text{食品冻结点以下的实测温度}$ ^{[11]61}。在已知样品冻结点的前提下,求出冻结率为 80% 时的冻结温度,即为最大冰晶生成带的温度,然后在冻结曲线上找到对应时间,算出最大冰晶生成带通过时间。本试验中 7 种鱼类的最大冰晶生成带温度结果如图 4,通过时间的结果如图 5 所示,竹荚鱼的最大冰晶生成带在 $-1.2 \sim -6.0^{\circ}\text{C}$,鲣鱼的在 $-1.5 \sim -7.5^{\circ}\text{C}$,鲱鱼的在 $-1.3 \sim -6.5^{\circ}\text{C}$,沙丁鱼的在 $-1.9 \sim -9.5^{\circ}\text{C}$,带鱼的在 $-1.0 \sim -5.0^{\circ}\text{C}$,高眼鲷的在 $-1.1 \sim -5.5^{\circ}\text{C}$,梭鱼的在 $-1.2 \sim -6.0^{\circ}\text{C}$ 。在冻结曲线上找到温度所对应时间,得到鲣鱼和带鱼的通过时间较长,分别为 43.5、39.5 min;竹荚鱼的通过时间最短,为 16.5 min。

3 讨论与结论

典型的冻结曲线一般会出现 3 个阶段。第 1 阶段(初阶段)即食品从初温降至冻结点,食品放出显热的阶段。由于此热量较之全部放出的热量,数值较小,因此初阶段降温快,曲线较陡。第 2 阶段(中阶段)是食品温度达到冻结点后,食品中的大部分水分结成冰的阶段。由于水在转变成冰的过程中放出的相变潜热是显热的 50~60 倍,因此食品在冻结过程中大部分的热量在此阶段释放,降温慢,曲线平缓。第 2 阶段是食品冻结曲线研究的重点,对于新鲜食品,当温度降至 -5°C 时,食品中 80% 的水分生成冰结晶,故将食品冻结点开始到 -5°C 的温度区域称为最大冰晶生成带。但是,有的食品在 -5°C 时有 80% 的水分不能生成冰晶,因此具体的最大冰晶生成带通过的时间要通过计算得到。食品在此阶段,放出大量的热量,食品的温度降不下来,自身的细胞组织受到冰晶的影响,造成机械损伤,蛋白质变性,对食品分子的空间结构造成破坏,因此,最大冰晶生成带是在冻结过程中对食品质量伤害最大的温度区间。在实际生产中,要最大可能地快速通过该区间,以免对食品的品质造成损害。李德宝等认为不同的冻结方式通过最大冰晶生成带的时间是不同的,通过最大冰晶生成带的时间小于 20 min 的可归于速冻范畴,通过时间为 1.5~2.5 h 的属于慢冻范畴^[12]。第 3 阶段(终阶段)即剩余的水分继续结冰,已成冰的部分再进一步降温直到冻结终温的阶段。由于冰的比热容小于水,冰进一步降温的显热减小,按常理推断曲线应该更陡,但因还有残留的水分结成冰,放出的热量大于冰和水的比热,所以降温没有第 1 阶段快,曲线也没有初阶段那样陡^{[11]62-63}。

冻结点显示了在冻结状态下食品的热物理特性,Polley 等认为冻结点是在一定压力下,食品中的液体和固体物质达到平衡的温度^[13]。纯水在 0°C 就开始结冰,故 0°C 称为冻结点,但食品中 10%~30% 为非水成分,故食品冻结点低于 0°C 。根据拉乌尔定律,溶液冰点即冻结点的降低与溶质的浓度成正比,1 kg 水中每增加 1 mol 的溶质,水的冰点即冻结点下降 1.86°C ^[14]。鱼类的冻结点因鱼种的不同而不同,冻结点的不同是由于鱼类体内成分的不同造成的。有资料记载,淡水鱼的冻结点为 -0.5°C 、洄游性海产鱼为 -1.5°C 、底

生性海产鱼为 $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[15]。各鱼类冻结点不同的原因是由于各鱼类所生活的水域中盐度不同造成的^[16]。同时,受栖息水域中盐度的影响,淡水鱼成为低渗透压型,海水鱼成为高渗透压型,鱼体内的水分含量也发生了变化^[17]。由于此次试验鱼

类均在日本的水产品市场购得,故都是海水鱼,未能对淡水鱼的冻结点进行测定,在今后的研究中,要进一步测定以期对数据进行完善。从日本女子营养大学出版社出版的 2010 食品成分表中查到 7 种试验鱼体内的成分含量如表 1 所示。

表 1 各鱼类的营养成分

试料	营养成分(%)						
	水分	脂质	脂肪酸				n-6 系列不饱和
			饱和	一价不饱和	多价不饱和	n-3 系列不饱和	
竹荚鱼	74.4	3.5	0.86	0.81	0.95	0.81	0.10
鲭鱼	72.2	0.5	0.12	0.07	0.14	0.12	0.02
鲱鱼	59.6	17.6	4.42	4.35	3.72	3.35	0.37
沙丁鱼	64.4	13.9	3.84	2.80	3.81	3.16	0.42
带鱼	61.6	20.9	5.83	7.26	3.87	3.14	0.42
高眼鲱	77.8	1.3	0.25	0.26	0.32	0.24	0.08
梭鱼	72.7	7.2	2.09	2.23	1.80	1.50	0.26

食品的冻结过程始终伴随着热量的释放,食品内部热量的传递是以传导的方式进行的,食品的热导率与食品中的含水量和含脂量有关,通常情况下,含水量高、含脂量低则热导率高,反之亦然。比热容是单位质量物体温度升高或降低 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 所吸收或放出的热量。食品的比热容随含水量的不同而不同,含水量多的食品比热容大,含脂量多的食品比热容小,比热容大的食品在冷却和冻结时需要的冷量大^{[11]52-53}。因此,食品成分通过对热导率和比热容的影响从而使冻结曲线中冻结特性值不同。试验鱼受体内水分和脂质含量不同的影响,各冻结特性差异显著。同时,鱼体不同部位,各特性值的变化也不相同,邱澄宇等研究了罗非鱼不同部位的冻结曲线,发现鱼腹内脏部位因脂肪含量多降温最慢,且在鱼体中降温快的地方,进入最大冰晶生成带也较早,反之亦然^[18]。今后还需对此做进一步研究。

目前水产品冷冻保鲜研究热点是微冻保鲜和冰温保鲜,微冻的温度范围是冰点和冰点以下 $1\sim 2\text{ }^{\circ}\text{C}$,保鲜期是 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷藏的 $2.5\sim 5$ 倍^[19]。 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到冰点的温度带为冰温带,在冰温带食品的贮藏期比常温下延长 $2\sim 10$ 倍^[20]。本试验的研究结果表明,各鱼类的冻结点不同,冻结点在 $-1.0\sim -1.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间,这些冻结特性的不同在以后制定鱼类冻结工艺时要加以考虑。

参考文献:

[1]赵金红,胡 锐,刘 冰,等. 几种冷冻新技术对食品冻结过程中冰晶形成的影响[J]. 食品与机械,2012,28(6):241-245.
[2]邢 华,周国燕,蓝 浩. 食品冷冻干燥物料共晶、共融点测量[J]. 食品与机械,2012,28(1):19-21,49.
[3]俞裕明,李汴生,朱志伟,等. 不同冻结速率对南方鲇冷冻鱼片理化和感官品质的影响[J]. 上海水产大学学报,2008,17(3):350-356.
[4]汪之和,王 憫,苏德福. 冻结速率和冻藏温度对鲢肉蛋白质冷冻变性的影响[J]. 水产学报,2001,25(6):564-569.

[5]关志强,蒋小强,李 敏,等. 冻结速率和冻藏温度对文蛤蛋白质冷冻变性的影响[J]. 食品与发酵工业,2005,31(11):137-140.
[6]孙长青,王世平. 牛奶的冰点测定及利用冰点下降检测牛奶中掺水及其他掺杂技术[J]. 中国乳品工业,1991,19(3):110-124.
[7]BS EN ISO 5764:2002. Milk - determination of freezing point - Thermistor cryoscope method(reference method)[S]. 2002.
[8]王 颀,李里特,丹 阳,等. 果品蔬菜冰点同可溶性固形物含量关系的研究[J]. 制冷学报,2005,26(1):14-18.
[9]宋丽荣,陈淑湘,林向东. 食品物料冻结点测定方法研究[J]. 食品科学,2011,32(增刊1):126-131.
[10]上海水产学院,湛江水产学院,浙江水产学院. 食品冷冻工艺学[M]. 上海:上海科学技术出版社,1984:40-41.
[11]冯志哲. 食品冷藏学[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001:52-53,61-63.
[12]李德宝,肖宏艳,曾庆孝. 冻结速率对罗非鱼鱼肠品质的影响[J]. 食品工业科技,2010,31(5):117-120.
[13]Polley S L,Snyder O P,Kotnour P, et al. A compilation of thermal properties of foods[J]. Food Technology,1980,34(11):76-94.
[14]James C,Seignemartin V,James S J. The freezing and supercooling of garlic(*Allium sativum* L.)[J]. Internation Journal of Refrigeration,2009,32(2):253-260.
[15]須山三千三. 食品学[M]. 东京:恒星社厚生閣,1989:204-218.
[16]渡辺悦夫. 魚介類の鮮度と加工・貯蔵[M]. 东京:成山堂,1995:108-134.
[17]渡辺悦夫. ビジュアルでわかる魚の鮮度[M]. 东京:成山堂,2007:46-77.
[18]邱澄宇,黄小勇. 罗非鱼冷冻曲线的研究[C]. 北京:中国制冷学会 2009 年学术年会,2009:1-4.
[19]马海霞,李来好,杨贤庆,等. 水产品微冻保鲜技术的研究进展[J]. 食品工业科技,2009,30(4):340-344.
[20]应 月,李保国,董 梅,等. 冰温技术在食品贮藏中的研究进展[J]. 制冷技术,2009,29(2):12-15.