

文章编号:0253-4339(2019)02-0001-11
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2019.02.001

食品液氮速冻技术研究进展

赵远恒^{1,2} 郭嘉¹ 陈六彪^{1,2} 顾开选¹ 王俊杰^{1,2}

(1 中国科学院理化技术研究所 中国科学院低温工程学重点实验室 北京 100190; 2 中国科学院大学 北京 100049)

摘 要 液氮速冻技术能使食品快速穿过冰晶区实现食品的玻璃化或部分玻璃化,提高速冻食品的品质,在食品冷链中广泛应用。本文概括了食品液氮速冻技术的基本原理和经典传热模型,对比了液氮浸渍冻结、冷气循环冻结和喷淋冻结等速冻方式的特点,总结了速冻食品品质评价的研究进展和液氮速冻技术在食品加工中的应用范围,并展望了液氮速冻技术未来的研究方向。

关键词 食品速冻;玻璃化;液氮速冻

中图分类号:TS205.7;TB66 **文献标识码**:A

Review of Liquid Nitrogen Quick-freezing Technology in Food

Zhao Yuanheng^{1,2} Guo Jia¹ Chen Liubiao^{1,2} Gu Kaixuan¹ Wang Junjie^{1,2}

(1.CAS Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing,100190,China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing,100049,China)

Abstract Liquid nitrogen quick-freezing technology enables food to pass quickly through the ice crystal area, and resusts in total or partial vitrification, which improves the quality of food and has been widely used in the food cold chain. In this study, the basic principles and classic heat transfer model of the liquid nitrogen quick-freezing technology are briefly introduced, and the characteristics of quick-freezing methods such as liquid nitrogen immersion freezing, cold-air circulation freezing, and spray freezing are compared. A thorough quality evaluation of quick-freezing food and research progress on applications of the quick-freezing technology are conducted. Finally, future research directions for the liquid nitrogen quick-freezing technology are considered.

Keywords food quick-freezing; glassy preserved; liquid nitrogen frozen

我国生鲜易腐食品产量巨大,2014 年生鲜食品腐损导致的直接经济损失超过 6 800 亿元(约占全国 GDP 的 1%),造成社会资源的极大浪费^[1]。冷链物流是指以冷冻工艺为基础、制冷技术为手段,使冷链物品从生产、流通、销售到消费者的各个环节中始终处于规定的温度环境下,以保证冷链物品质量,减少其损耗的物流活动^[1]。食品速冻是冷链物流中重要的一环,是指食品在低温环境中快速冷冻(一般小于 30 min),使细胞形成极小的冰晶,不严重损伤细胞组织,从而保持食物的原汁与香味的过程^[2]。常规的速冻方式(隧道式连续冻结装置、螺旋式冻结装置、流态式冻结装置、平板式冻结装置、助板鼓风式双效冻结装置等)均是采用机械制冷,强化对流换热的风速不宜过大,因此速冻时间较长,很难实现食品的玻璃化。液氮速冻技术指通过液氮与食品接触吸收大量的潜热和显热来冻结食品的技术^[3];该技术能使食品快速冻结,以最短的时间通过最大冰晶形成带(-5~-1℃),食品中水分形成的冰晶均匀细小,食

品损伤小,解冻后的食品基本能保持原有的色、香、味。液氮作为商业规模冷冻食品或非食品材料已经数年^[4]。美国最早在 20 世纪 50 年代就开始用液氮速冻食品,至 1960 年即正式用于速冻食品,1964 年开始在生产上迅速推广。20 世纪 80 年代印度将液氮技术应用于鸡肉、羊肉和土豆的速冻,我国从 80 年代开始用液氮速冻技术进行冷冻^[5],近年来液氮速冻技术有了较大发展。液氮速冻的食品品质好,液氮安全稳定、无污染,使用液氮作制冷剂可以减少氟里昂(CFC)等含氟制冷剂的使用^[6-7]。同时,由于我国冷冻食品年消耗量逐年增长,随着人们对高质量冻结食品需求的提高,液氮超低温冻结技术在速冻食品工业中将有广泛的应用前景和实际应用价值^[2]。

根据“食品聚合物科学”(A. Schmidt 等^[8-10])的理论:在足够快的冷却速率下,所有的水溶液都可迅速通过结晶区而不发生晶化,过冷成为玻璃态固体,从而避免了结晶可能引起的各种损失。液氮

的沸点到 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻结终温,相变过程吸收的汽化潜热和显热为 383.1 kJ/m^3 ,该过程能瞬间带走大量热量,使食品由外向内迅速降温至冻结。在食品冻结曲线中(如图 1 所示,A-B-C-D-E为冻结过程),液氮速冻技术能使食品快速穿过冰晶区(图中 C-D 阴影区域,一般为 $-5\sim-1\text{ }^{\circ}\text{C}$),实现食品的玻璃化或部分玻璃化,使食品在较长的冷藏时间内处于稳定状态,大大提高冻结食品的品质。

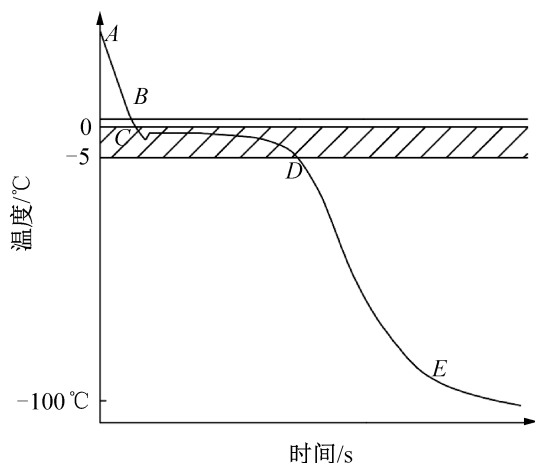


图 1 食品冻结曲线
Fig.1 Food freezing curve

液氮速冻技术优越性:1)液氮可与形状不规则食品的所有部分密切接触,使传热阻力降低,快速降低冻品温度,实现样品组织内部水分部分玻璃化的状态,从而延缓物理化学变化,降低腐败;2)液氮是惰性介质,不会与食品发生化学反应,食品几乎不发生氧化变色和脂肪酸败;3)极快的冻结速度使食品内的冰晶细小而均匀,营养成分损失和破坏少,原有风味保持好,商品价值高;4)冻结食品的干耗小,为 $0.6\%\sim1\%$,而一般冻结装置干耗率为 $3\%\sim6\%$ ^[6];5)设备占地面积小,装置效率高,运用简单方便;6)灵活性高,紧凑,可快速安装^[11]。本文总结了液氮速冻的基本原理、传热模型、设备方式、速冻食品品质和在食品中应用的研究进展,展望了液氮速冻技术未来的研究方向,对食品速冻研究发展有一定指导意义。

1 液氮速冻过程的传热模型

1.1 食品热物理性质

液氮冻结过程传热模型的建立需确定材料的热物理性质。目前液氮的热物理性质研究已经很透彻,但食品尤其是深低温下的热物性参数尚不够完善。常见的方法有经验公式法、软件计算和实验测量。一些学者提出了经验公式,如食品密度(Hsiek(1972))

公式),比热容(Choi、Okos 公式和 Seibel 公式),导热系数(Sweat 公式、Choi 和 Okos 公式)^[12],在一定情况下有一定应用价值。但这些经验公式一方面仅适用于一定的温度范围,且很少涉及深低温下的食品热物理性质;另一方面,对不同的食品种类适用性和精度较差。COSTHERM 软件可以计算一系列物品的热物理性质^[13]。用 DSC 实验测量食品热物理性质的新方法现已广泛应用^[14]。DSC 功率补偿差示扫描量热仪按程序升温,经历样品材料的各种转变如熔化、玻璃化转变、固态转变或结晶,研究样品的吸热和放热反应。可用于测量包括高分子材料在内的固体、液体材料的熔点、沸点、玻璃化转变、比热容、结晶温度、结晶度、纯度、反应温度和反应热等。

1.2 冻结时间和速率预测模型

食品的液氮速冻过程满足基本传热方程,冻结过程换热热量 q ^[15]满足:

$$q = mc_p \frac{dT}{dt} = hA(T - T_{\infty}) \quad (1)$$

$$Q = \int q dt = q_1 + q_2 \quad (2)$$

式中: m 为冻结食品质量,kg; c_p 为食品比热容, $\text{kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$; t 为时间,s; T 为食品温度, $^{\circ}\text{C}$; h 为食品与液氮(或冷气)间的表面传热系数, $\text{W}/(\text{m}^2\cdot^{\circ}\text{C})$; A 为食品表面积, m^2 ; T_{∞} 为液氮或氮气温度的, $^{\circ}\text{C}$; Q 为食品冻结的总换热量,kJ; q_1 为液氮潜热, 199.18 kJ/kg ; q_2 为冷氮气显热, kJ/kg 。

针对上式中食品浸渍与液氮的表面传热系数,H. Macchi 等^[16]提出表达式为:

$$h = \frac{1\ 860}{\Delta T_{\text{sat}}} + 125 \quad (3)$$

式中: ΔT_{sat} 为食品材料即时温度与液氮温度差, $^{\circ}\text{C}$ 。

对食品冻结过程研究较早的普朗克提出 Plank 公式,对大多数食品,其准确度为 $60\%\sim80\%$ ^[17],由于其数学形式简明紧凑,至今仍被广泛应用,对要求不高的工程计算有较高的实用价值。为了改进 Plank 公式的计算精度,文献[18]中提出了修正式,考虑了高于冻结点和低于冻结点阶段的显热变化。目前确定食品冻结时间和速率主要有 3 种方法^[19],如表 1 所示。

对于应用较多的半经验-半理论法,经验公式往往局限于某一工况范围,文献[14]中的 Hang 和 Thompson 模型,以及 Mott 提出的模型和诺模图解法^[20]对于瘦牛肉土豆泥等食品较正确,但是对于其他食品冷冻过程误差较大。近年来,一些学者针对特

定冻结对象建立了数学模型。Huan Zhongjie 等^[21]建立了 Galerkin 有限元数值模型,预测不同冷冻条件对不同形状食品冷冻时间的影响。根据 Galerkin 有限元数值模型,提出了 3 种典型形状的最佳最终中心温度控制值。M. E. Agnelli 等^[22]对液氮、液体二氧化碳冻结装置的热传递过程做了大量的模拟研究,得出

速冻过程模拟计算公式。关于液氮制冷的经济性,田昕等^[23]研究表明,冷藏温度越低,单位冷量费用越高;在-90℃以下的温度范围,表征其经济性能的原始冷量价格低于机械制冷;且随着液氮价格降低,该温度范围上限将增大,液氮制冷也将应用于更加宽泛的温度范围。

表 1 确定食品冻结时间和速率的三种方法
Tab.1 Three ways to determine the time and rate of food freezing

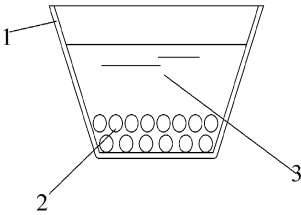
方法	定义	特点及应用	经典模型
经验法	通过实验获得大量数据,确定食品冻结时间。	此法精确、可靠,应用较多;但有较多限制,需大量实验,工作量大。	—
理论分析法	通过求解热传导微分方程获得冻结时间和速率的理论计算公式。	解热传导微分方程获得解析解,仅适用于极个别食品模型和冻结环境;获得数值解对绝大多数食品模型和冻结环境均适用。	集总参数法。
半经验-半理论法	综合实验和理论两法,对实验数据进行处理,再对理论公式引入各种修正系数,形成简化计算公式。	计算公式使用简捷方便,但局限于某一工况范围;相变问题又使理论分析得出的计算公式相当复杂,只能人为假设使其简化为近似公式,获得工程上可以接受的近似结果。	Charm 模型 ^[20] , Mott (1964) 模型和诺模图解法 ^[20] 。

2 液氮速冻装置

目前,液氮冻结已在美国几百家食品加工企业中广泛采用。液氮速冻装置有流态化冻结装置、隧道式冻结装置;在型式上有直线型和螺旋型;液氮的使用有喷雾型和浸泡型。国际上对液氮喷淋的研究主要集中在喷淋特性、传热和制冷能力等方面。国内一些研究人员对液氮制冷快速冷冻进行热力和经济性分析、液氮耗量和冷冻能力分析、液氮流态化系统的冷冻性能实验和数值计算研究^[24]。根据不同利用液氮的方法,液氮速冻的方式可分为 3 种:液氮浸渍冻结、液氮冷气循环式冻结和液氮喷淋冻结。

2.1 液氮浸渍冻结

液氮浸渍冻结是将食品完全浸入液氮中,实现快速冻结,食品占用空间小,产生能量变化的幅度显著。图 2 所示为液氮浸渍冻结原理,低温容器 1 内为液氮 3,食品 2 直接浸泡在液氮 3 中完成速冻。某直接固定式浸没速冻机(图 3),该浸没式速冻机振动入口传送带将食品直接运送至高效的浅盘式浸没液氮池,冷却的液氮迅速冻结产品表面并锁住水分,从而维持冻品产量和质量;适合大体量 IQF(单体速冻)应用场合。研究表明液氮浸渍速冻速度极快,梁伟廉^[25]发现用液氮直接浸渍处理的蟹,具有安全可食性,基本保留活蟹煮食后的风味,且卫生指标高于活蟹。林文



1 低温容器;2 食品;3 液氮。
图 2 液氮浸渍速冻原理

Fig.2 The principle of liquid nitrogen immersion quick-freezing



图 3 某直接固定式浸没速冻机

Fig.3 The directly stationary immersion freezer

胜等^[15]将浸没式冷冻技术和流态化冷冻技术结合,形成了高效紧凑的液氮冷冻装置,该装置避免了食品在冷冻过程中容易产生的粘结和剥落等问题,1 h 可生产达 2.5 t 高品质的单体快速冻结产品,且占地面积小。但该方式缺点是运行成本高,目前仅适合于生产高质量的、具有高附加值的产品。

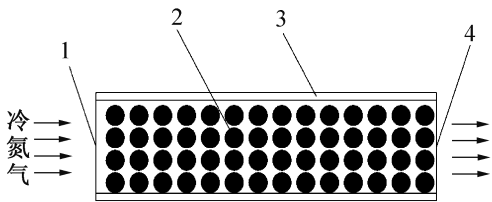
液氮浸渍超速冻结方法也有一定的缺点,张懋平^[26]指出:1) 常温状态下的食品直接浸渍到-196℃的液氮中,冻结物周围立即形成冻结层外壳,而中心部分还没有冻结结晶会引起食品龟裂;2) 必须采取措施有效回收到达常温附近为止的蒸发氮的显热。由于存在这两个缺点,液氮浸渍冻结在实际应用中应用范围较小^[6]。

2.2 液氮冷气循环式冻结

液氮冷气循环式冻结是由液氮冷却循环的空气作为载冷气体冷冻食品的一种冻结方式。图 4 所示为一种液氮冷气循环冻结原理,设备 3 内装满食品 2,经液氮换热冷却的低温冷氮气(或冷空气)从设备入口 1 进入吹过食品 2,从出口 4 出来的冷气又可经过降温循环冻结食品。常见的冷气循环冻结装置可以分为:液氮柜式冻结装置、隧道式冻结装置、旋转式冻结装置等。它摒弃了庞大的制冷设备,可减少投入节约成本。常见的液氮冷气循环式冻结将液氮冷气与流态化装置结合,在冻结过程中强化了食品与冷风的热交换,因而使冻结效率大大高于液氮浸渍冻结方式^[6]。某柜式液氮速冻机(图 5),采用液氮和液态 CO₂ 作为冷却剂,可在箱体一侧或两侧安装风机,确保冷风与食品之间的强化换热;进入冻结机的气体风量可以调节,适用于大量食品的冻结。

2.3 液氮喷淋冻结

液氮喷淋冻结是指液氮经喷嘴成雾状与食品进行热交换,液氮吸热蒸发成氮气,氮气又被用来预冷新进入的食品,使食品迅速冻结的一种速冻方式。图 6 所示为液氮喷淋冻结原理,食品物料 1 由进料输送带输送至预冷段 2,液氮由液氮喷淋头 3 喷出。由于液氮喷淋传热系数较大(约为 425 W/(m²·℃))^[27],为了避免出现低温断裂,食品物料应快速通过该段,



1 冷气进口;2 食品;3 设备外壳;4 冷气出口。

图 4 液氮冷气循环冻结原理

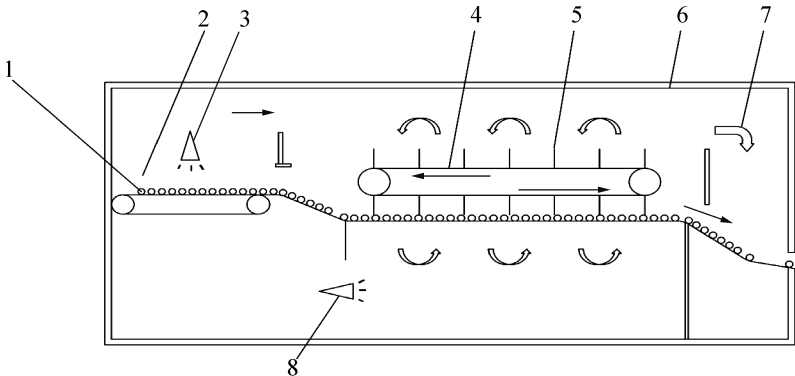
Fig.4 The principle of liquid nitrogen cold air circulation freezing



图 5 某柜式液氮速冻机

Fig.5 The cabinet type liquid nitrogen freezer

食品颗粒得到了预冻并在表面形成了较薄的冰膜,增加了机械强度。接着预冷后的食品物料进入流态化速冻段,冷冻输送链 4 上安装的刮板 5 推动物料往前。刮板 5 到达布风板极限位置时,传动装置停止工作,食品物料在布风板上实现流态化速冻,当停留时间到达预设冷冻时间,传动装置重新启动,物料在刮板推动下从出料口来,完成整个速冻^[28]。这种装置冻结食品与其他冻结方式相比,有冻结速度极快、干耗小、不发生氧化变色和脂肪的酸败等优点^[29]。因



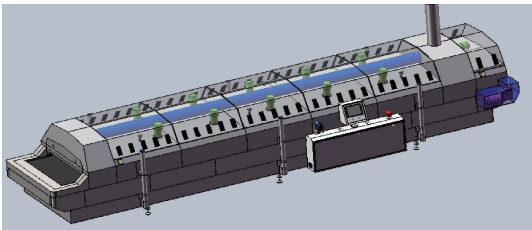
1 食品;2 预冷段;3,8 液氮喷淋头;4 冷冻输送链;5 刮板;6 围护结构;7 排废气口。

图 6 液氮喷淋冻结原理

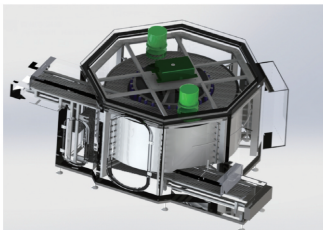
Fig.6 The principle of liquid nitrogen spray freezing

此液氮喷淋冻结方式,比液氮浸渍冻结和液氮冷气循环式冷冻优势更明显,具有“魔法冻结”的美誉^[6]。

图 7 所示为本课题组研制的液氮喷淋速冻机,该类速冻机温度从-180 ℃至常温任意可调,冷冻产量 300~5 000 kg/h,适合水果蔬菜、海鲜肉类、各种面食等食品的速冻。



(a) 隧道式



(b) 螺旋式

图 7 液氮喷淋速冻机

Fig.7 Liquid nitrogen quick-freezing machine

针对液氮喷淋速冻方式,1996 年西安交通大学张玉文等^[30]采用液氮喷雾速冻对虾,效果优于低温冰箱冷冻。玄哲浩等^[24]利用模拟计算分析方法对液氮喷淋冷藏车中影响冻结物冻藏性能的因素进行研究,分析液氮喷嘴数量和喷嘴布置形式对冻结特性的影响,以及循环风的强度对冷冻空间和冻结物温度变化的影响、液氮喷量对冻结特性的影响,提出合理喷液量的影响因素关系。A. B. Datye 等^[31]开发了计算机程序计算海产品在隧道式 LN₂速冻机中的温度变化。

传统流态化速冻装置的蒸发温度通常为-45~-40 ℃,相应的冷风温度为-35~-30 ℃,难以满足对

食品冻结品质的更高要求。郭旭峰等^[32]提出了液氮喷淋预冻和流态化速冻两种冻结方法结合于一体的食品速冻装置,并建立了基于该装置冷冻过程的焓法数学模型,以黄瓜片为冷冻对象进行了数值计算,并对冻品质量进行了分析。梁亚星等^[33]利用 FLUENT 软件对液氮喷雾式流态化食品速冻机风道内的流场进行了数值计算,分析了不同的流道模型、进口风速和导流板的有无以及个数、相对位置和曲率半径对内部流场和出口截面风速均匀性的影响,优化了液氮喷雾式流态化食品速冻机的性能。液氮喷淋冻结食品方式缺点在于:1)液氮消耗量和冷量损失造成冻结成本较高;2)由于冻结速度极快;食品表面与中心之间会产生极大的瞬时温差,膨胀压力大,造成食品龟裂,所以过厚和形体过大的食品不宜采用此法冻结,一般厚度应小于 10 cm;但对冻结含水率低的调理食品,因冻结膨胀压力较小,可适当放宽形体的限制;3)液氮的运输和贮藏需要特殊的容器和车辆^[29]。针对液氮温度过低造成食品的低温断裂的问题,刘宝林等^[35]设计了一种新型流化床速冻装置,对不同的食品通过控制液氮喷淋蒸发量进而控制床层内空气温度,一定程度上能实现食品部分玻璃化冻结,同时不会温度过低造成食品的低温断裂,但彻底解决这 3 个缺点还需进一步研究。

3 速冻食品评价指标

3.1 食品玻璃化转变温度

利用玻璃化转变温度,结合水分含量、水分活度两个重要指标可以预测液氮速冻食品的货架寿命和贮藏期,选择有效的食品加工与贮藏条件^[36]。测定玻璃化转变温度是控制食品质量和稳定性的一个关键点^[37],近年来一些研究人员对小麦原淀粉、乳糖、金枪鱼和罗非鱼等不同食品的玻璃化转变温度进行了研究,表 2 列举了部分研究内容。

水在食品中起到了增塑剂的作用,当食品处于

表 2 不同食品玻璃化转变温度研究
Tab.2 Study on glass transition temperature of different food

文献/时间	研究对象	研究方法	结果
G. P. Johari 等 ^[38] /1987	纯水	Gordon-Taylor 方程的非线性回归	纯水的玻璃化转变温度为-135 ℃。
V. Orlien 等 ^[39] /2003	金枪鱼	DSC(常规、交替和敏感微量)	最大冷冻脱水金枪鱼肌肉的浓度为 79%时,玻璃化转变温度为-74 ℃。
S. S. Sablani 等 ^[40] /2007	全鱼肌肉	DSC 和冻结曲线	固体含量为 68.8%时,玻璃化转变温度为-17.4 ℃。
E. M. Bainy 等 ^[41] /2015	罗非鱼肉汉堡	冷却曲线和 DSC	玻璃化转变温度为(-2.7±0.1) ℃。
赵金红等 ^[42] /2015	芒果	DSC(5 ℃/min)	固形物湿基质量分数为 84%时,玻璃化转变温度为-52.9 ℃。

玻璃态时,由于其黏度极高、自由体积份额很小而处于相对称状态^[36]。判断食品能否到达玻璃态的依据之一是确定温度是否达到或低于玻璃化转变温度。玻璃化转变温度 T_g 受到食品内溶液浓度 ω_c 的影响较大(如图 8 所示),浓度为 0 时(即纯水)的 T_g 为 $-135\text{ }^{\circ}\text{C}$,浓度增大时, T_g 也随之增大。借助食品部分结晶的玻璃化方法冻结时,细胞溶液浓度(质量分数)为 A 的食品从室温开始冷却,随着温度下降过冷到 B 点开始析出冰晶,结晶潜热释放使局部温度升高,溶液沿着平衡的熔融线不断析出冰晶,同时浓度增大,溶液温度降至熔融线与玻璃化转变温度交点(D 点),此时溶液达到最大冻结浓缩状态。最大冻结浓缩溶液的玻璃化转变温度为 T'_g ,相应的溶液浓度为 ω'_{cg} 。液氮速冻使食品从 A 点快速降温至 E 点,食品内溶液达到最大浓缩状态,浓度较高并以非晶态基质的形式包围在冰晶周围,最终形成镶嵌着冰晶的玻璃体。因此,液氮速冻可以实现食品处于玻璃化状态,使食品更稳定,适合速冻和保存。

3.2 微观组织

观察速冻产品微观组织中的冰晶的大小,可以评价速冻过程对细胞的破坏程度(在冻结过程中,细胞外的水分结晶,造成细胞内的水分不断渗透到细胞外并继续凝固形成较大的冰晶,大冰晶挤压细胞变形或破裂,破坏食品的组织结构)。表 3 对比了液氮速冻、平板冻结和 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰柜冻结的银鲳肌肉组织光学

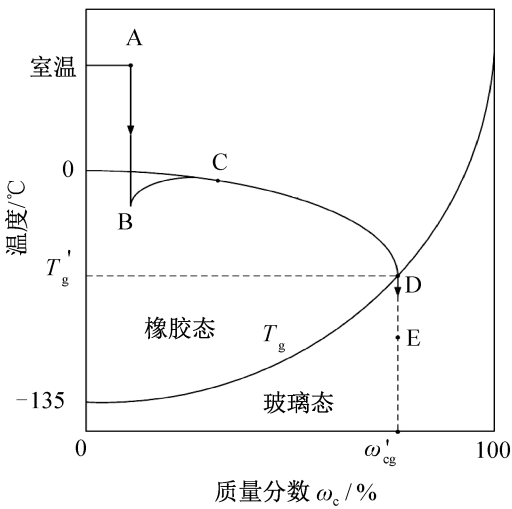


图 8 溶液玻璃化转变温度随质量分数的变化^[12]

Fig.8 The glass transition temperature of solution changes with concentration

显微镜图片,可以看出:速冻完成时,液氮和平板冻结的银鲳微观组织较为致密新鲜,冰柜冻结银鲳细胞间隙大,冰晶破坏细胞情况严重。速冻并在相同 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冷库下冷藏 150 d 后观察肌肉横切和纵切组织,液氮速冻细胞非常完整,只有少量的细胞边缘冰晶痕迹和稍增的细胞间隙;平板冻结肌原纤维结缔组织降解明显,导致细胞间隙较大,但细胞结构尚且完整;冰柜冻结不仅细胞间隙较大,而且大部分细胞均因为冰晶破坏作用破碎,Z 线崩溃,纤维结构散乱^[43]。可以得出结论,速冻品质排序为液氮速冻>平板冻结>冰柜冻结。

表 3 不同冻结方式下银鲳肌肉冷藏期间组织结构微观图^[6]

Tab.3 Effect of different freezing methods on microstructure of silver pomfret muscle during storage

项目	液氮速冻	平板冻结 ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	冰柜冻结 ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$)
肌肉组织 (速冻完 0 d)			
横切组织 (贮藏 150 d)			
纵切组织 (贮藏 150 d)			

3.3 液氮速冻食品品质分析

液氮速冻后食品品质分析作为食品评价指标的一部分,与一般冻结或速冻方式的食物大致相同,检验指标包括解冻失水率、感官分析、质构特性分析、理化指标、微生物检验、货架期等^[44]。速冻食品解冻失水率越低,感官分析、质构特性分析和理化指标越接近新鲜食品,微生物菌落越少,货架期越长,则速冻品质越好。不同的速冻食品种类特性不同,需要根据实际对象确定合适的检验指标。

4 液氮速冻技术在食品中的应用

液氮速冻产品范围很广,西方国家液氮主要用于鱼类、水果、蔬菜等的冻结。近年来国内外学者将液氮作为制冷剂,对果蔬、水产品、兽禽类和方便食品等的速冻工艺进行了研究;通过分析液氮速冻对不同种类食品速冻后的效果,力求为某一特定食品找到最优的液氮速冻工艺,下面分别阐述。

液氮速冻技术在果蔬中的应用。目前已有液氮喷雾和液氮浸渍装置应用于草莓、白灵芝、青刀豆、西兰花等。章斌^[45]用液氮速冻及缓冻的冻结方式冻结香蕉,结果表明:相比-80℃及-25℃(缓冻),液氮速冻的冻结速率高,能最大程度保持香蕉中多酚氧化酶(PPO)的活性;同时,液氮热力学计算结果表明:完全采用液氮冻结香蕉等附加值较低的果蔬不经济,应考虑采用液氮制冷与机械制冷相结合的联合制冷方式。段振华等^[46-47]研究表明用液氮速冻槟榔能提高果实的硬度,同时保持较高的叶绿素含量。J. Szymońska 等^[48-50]研究发现液氮速冻能较好保持马铃薯淀粉的凝胶特性、水溶性和持水能力。

液氮速冻技术在水产品中的应用。目前多数用液氮对小型水产品如鲍鱼、银鱼和三庞梭子蟹的冻结进行研究。卢定伟等^[51]在液氮冻结隧道上进行的速冻银鱼实验,并就其中存在的液氮消耗量、托盘选择、冻体开裂与干耗等问题进行了理论分析,给出了解决方案,对于液氮快速冻结的推广起到了积极作用。S. Boonsumrej 等^[52-53]通过微波和冰箱解冻的空气冻结和低温冷冻方法,研究了虎虾冷冻过程各性能的变化;通过添加绿茶的蒸馏提取物作为溶液,测量了虎虾在速冻过程中各项指标的变化。方婷等^[54-55]研究了将臭氧与液氮相结合的速冻工艺,结果表明,该速冻方法下的 TVB-N 值和菌落数增加量明显小于缓冻组鲍鱼,而且感官品质更接近新鲜鲍肉,说明臭氧+液氮速冻工艺能保持鲍鱼良好的风味并达到较高食用安全性。杨利艳等^[56]研究发现液氮速冻处理

对虾失水率最低,得出对虾品质(质构、盐溶性蛋白含量、巯基含量、ATPase 活性及 pH 值)的规律:新鲜对虾>液氮速冻>-75℃超低温速冻>-18℃冷库冷冻。张洪杰等^[57]研究表明,液氮能够在 2 min 内使样品的中心温度迅速降至-196℃,冻结速度是-18℃冻结方式的百余倍,并且用液氮速冻技术处理后的样品各项指标均优于传统的-18℃直接冻结,说明液氮速冻方法对维持金枪鱼的品质起重要作用。

液氮速冻技术在兽禽类食品中的应用。针对禽类速冻,王嵘等^[58]设计了氮喷淋速冻保鲜装置,该设备冻结质量高、结构简单、安全可靠、操作简单、耗电少、卫生清洁且无环境污染。宋立华等^[59]以液氮为制冷工质,在不同降温速率下,将不同形状的牛肉冻至不同终温,然后用自然解冻和冷藏室解冻方法升温至 0℃;结果表明液氮快速深冷冻结比普通冻结更有利于实现肉品部分玻璃化状态,适当的解冻方式可避免重结晶,从而有效减少汁液流失,改善冷冻食品的品质。但 M. M. Farouk 等^[60]研究发现-20~-18℃已经能满足牛肉的冷冻和冷藏,液氮超速冷冻和低温贮藏对牛肉影响很小或没有影响。因此,在肉制品液氮冷冻加工过程中,需控制合理的冷冻速率以确保肉制品的品质,同时考虑必要性和成本。

液氮速冻技术在米面食、方便和保健食品中的应用。对于大米的液氮超低温速冻,有效抑制大米支链淀粉凝胶的老化^[61];经液氮超低温速冻技术处理的米饭可长期保持其良好的食用品质^[62]。对于黑牛肝菌的速冻,樊建等^[63]建议采用-80℃以下温度进行液氮冻结。将液氮应用在冰淇淋工业化生产上,能显著提高冰淇淋产品质量和生产效率。液氮在茶和一些高值珍品方面也有所应用:殷杰^[64]从新型液氮真空冷冻干燥机的组成入手,指出在生物技术和制药工程领域,液氮在高附加值的药品配方(高附加值或含有溶酶的产品)真空冷冻中的应用前景巨大。

近年来,学界对液氮速冻食品的研究很广泛,对果蔬、水产品、兽禽类和方便食品等的速冻工艺有了一些研究成果,为特定食品找到最优的液氮速冻工艺,最终将成果应用于工业界。本课题组采用液氮喷淋速冻机(图 7),先后对草莓、金枪鱼、对虾、河豚、毛豆和不同果蔬进行速冻,研究表明,液氮超低温速冻技术优点在于:相比-18℃冰柜冻结,液氮速冻后的草莓冰晶较小、细胞损伤小,干耗损失小,果肉饱满,色泽鲜艳,解冻后不出水(图 9);金枪鱼中心温度可

在 100 s 内达到 $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下,失水率小于 1.5%;速冻后的河豚可以冷藏超过 90 d 不变色;速冻后的毛豆能保持甘甜、保持形状、保持脆性;速冻后的果蔬表面形成均匀冻膜、呈颗粒状不粘连、色泽鲜亮果肉饱满(图 10)。该液氮技术在市场上得到了广泛应用。

综上所述,国内外对液氮速冻技术在各种食品的应用研究较多,但多数只针对特定的食品研究,规律性和实用性不强,更没有提出合理的理论及完善的数学模型。同时,文献报道的液氮速冻技术对多数食品的效果很好,但仍需要在大量实验研究基础上,提出合理的液氮速冻技术理论,进而指导工业生产^[2]。



(a) $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰柜冻结



(b) 液氮速冻

图 9 草莓速冻后复温效果对比

Fig.9 Comparison of the rewarming effect of strawberry after different freezing



(a) 金枪鱼



(b) 河豚肉



(c) 毛豆

图 10 金枪鱼、河豚肉、毛豆液氮速冻效果图

Fig.10 Tuna, puffer fish, green bean quick-freezing liquid nitrogen renderings

5 总结与展望

低温冷冻能有效降低微生物、酶、氧化和呼吸等对食品的影响。液氮速冻技术能使食品快速冻结,以最短的时间通过最大冰晶形成带,食品中水分形成的冰晶均匀细小,食品机械损伤小,营养成分损失和破坏少,解冻后的食品基本能保持原有的色、香、味;冻结食品的干耗小。液氮速冻过程理论研究需要获得速冻食品玻璃化转变温度和低温下食品热物性参数,然后建立合理的数学模型。对不同液氮速冻设备进行研究,利用液氮浸渍、冷气循环式冻结和喷淋等 3 种冻结方式可研制出一系列高性能智能化超低温速冻设备^[15]。对果蔬、水产品、兽禽类和方便食品等的速冻工艺进行研究;通过分析液氮速冻对不同种类食品速冻后的效果,可以最终为某一特定食品找到最优的液氮速冻工艺。

液氮速冻技术将来可进一步研究的方向有:1) 确定不同食品在冷冻过程中的玻璃化转变温度,研究玻璃化状态的最优获得方法;2) 研究得到不同食品的热物性参数,建立合理的数学模型分析不同食品的液氮速冻过程;3) 将液氮速冻技术推广扩大,研究不同食品的液氮速冻规律及效果,最终为某一特定食品找到最优的液氮速冻工艺;4) 由于液氮冻结速度极

快,需解决食品低温断裂和液氮显热回收问题;5) 开发新型的液氮速冻装置。新型装置要向品质更优、更节省液氮和更加智能化发展。液氮作为一种制冷剂,与其他强化换热速冻方式相结合将是很有前途的一种方法,尤其需要开发智能化的液氮喷淋速冻装置^[6],例如液氮喷淋式流化床速冻设备、液氮喷淋式隧道速冻设备和液氮冷气螺旋式速冻设备等。

本文受北京市科技计划课题(Z171100001317016)项目资助。(The project was supported by the Beijing Science and Technology Plan (No. Z171100001317016).)

参考文献

- [1] 中国科学院. “实施专项,发展冷链装备技术,保障食品安全,促进国民经济增长”咨询报告[R].2016. (Chinese Academy of Sciences. “Implementation of special, development of cold chain equipment technology to ensure food safety and promote national economic growth” advisory report [R].2016.)
- [2] 余世锋. 液氮速冻技术在食品中应用的研究进展[J]. 食品工业,2013(1): 150-153. (YU Shifeng. Research progress of the application of liquid nitrogen quick freezing technology in foods[J]. The Food Industry, 2013(1): 150-153.)
- [3] 张国治. 速冻及冻干食品加工技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007: 1-2. (ZHANG Guozhi. Frozen and

- freeze-dried food processing technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 1-2.)
- [4] BRAITHWAITE D C, REDLARCZYK C. Recirculating liquid nitrogen immersion bath and method for freezing a product therein; 20110120150[P]. 2011-05-26.
- [5] 顾荣而. 鸡肉、羊肉和土豆的液氮冷冻与解冻[J]. 深冷技术, 1986(3): 51-53. (GU Ronger. Liquid nitrogen freezing and thawing of chicken, mutton and potato [J]. Cryogenic Technology, 1986(3): 51-53.)
- [6] 鲁珺. 液氮深冷速冻对带鱼和银鲳品质及其肌肉组织的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2015. (LU Jun. Effect of cryogenic freezing by liquid nitrogen on the quality and microstructure of hairtail and silver pomfret [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.)
- [7] BETETA O, IVANOVA S. Cool down with liquid nitrogen [J]. Chemical Engineering Process, 2015, 9: 30-35.
- [8] SCHMIDT A, MARLES C. Principles of high polymer theory and practice [M]. New York: McGraw-Hill Book Company, 1948: 191.
- [9] WHITE G W, CAKEBREAD S H. The glassy state in certain sugar-containing food products [J]. Journal of Food Technology, 1966, 1: 73-82.
- [10] LEVINE H, SLADE L. A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs) [J]. Carbohydrate Polymers, 1986, 6(3): 213-244.
- [11] GOSWAMI T K. Role of cryogenics in food processing and preservation [J]. International Journal of Food Engineering, 2010, 6(1): 2.
- [12] 华泽钊. 食品冷冻冷藏原理与设备 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1999. (HUA Zezhao. Food refrigeration and refrigeration principles and equipment [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1999.)
- [13] JOWITT R. Physical properties of foods [M]. London: Applied Science Publishers, 1983.
- [14] 刘朝华. 形状规则食品冻结过程的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2005. (LIU Zhaohua. A research for freezing process of food with regular shape [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2005.)
- [15] 林文胜, 鲁雪生, 顾安忠. 食品液氮速冻处理的热力与经济分析 [J]. 食品科技, 2003(5): 49-52, 54. (LIN Wensheng, LU Xuesheng, GU Anzhong. The fast freezing treatment of food with liquid nitrogen [J]. Food Science and Technology, 2003(5): 49-52, 54.)
- [16] MACCHI H. Mixed cold food freezing: process with pre-treatment by immersion in liquid nitrogen [D]. Paris: IN-RA, 1995.
- [17] Cooling and freezing times of foods [M]//1998 ASHRAE Handbook: Refrigeration, 1998, chapter 9.
- [18] 黑龙江商学院食品工程系. 食品冷冻理论及应用 [M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1989. (Department of Food Engineering, Heilongjiang Business School. Food freezing theory and application [M]. Harbin: Heilongjiang Science and Technology Press, 1989.)
- [19] 郑晓. 食品冻结时间简化计算方法的研究进展 [J]. 冷饮与速冻食品工业, 2000, 6(4): 6. (ZHENG Xiao. Research progress on the simplified method for calculating the freezing time of foods [J]. Beverage & Fast Frozen Food Industry, 2000, 6(4): 6.)
- [20] 蒋汉文. 热工学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1994: 146-154. (JIANG Hanwen. Thermal engineering [M]. Beijing: Higher Education Press, 1994: 146-154.)
- [21] HUAN Zhongjie, HE Shaoshu, MA Yitai. Numerical simulation and analysis for quick-frozen food processing [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 60(3): 267-273.
- [22] AGNELLI M E, MASCHERONI R H. Cryomechanical freezing. A model for the heat transfer process [J]. Journal of Food Engineering, 2001, 47(4): 263-270.
- [23] 田昕, 周峰, 马国远. 液氮制冷的技术经济性分析 [C]//中国冷冻冷藏新技术新设备研讨会论文集. 北海: 中国制冷空调工业协会, 2009. (TIAN Xin, ZHOU Feng, MA Guoyuan. Tech-economic analysis of liquid nitrogen refrigeration [C]// Proceedings of China Refrigeration Technology and Equipment Conference. Beihai: China Refrigeration and Air-conditioning Industry Association, 2009.)
- [24] 玄哲浩, 高青, 李艳, 等. 液氮喷淋冷冻性能计算分析 [J]. 低温工程, 2007(3): 50-54. (XUAN Zhehao, GAO Qing, LI Yan, et al. Analysis of freezing characteristics on spraying liquid nitrogen [J]. Cryogenics, 2007(3): 50-54.)
- [25] 梁伟廉. 液氮速冻生物(蟹)的实验 [J]. 深冷技术, 1988(1): 50-52. (LIANG Weilian. Experiments of liquid nitrogen quick-frozen organism (crab) [J]. Cryogenic Technology, 1988(1): 50-52.)
- [26] 张懋平. 液氮超速冻技术 [J]. 制冷, 1995(1): 22-27. (ZHANG Maoping. Technique on liquid nitrogen flash freezer [J]. Refrigeration, 1995(1): 22-27.)
- [27] 陈绍桥. 液氮在食品速冻中的应用 [J]. 肉类工业, 2002(10): 36-37. (CHEN Shaoqiao. Application of liquid nitrogen in food quick-freezing [J]. Meat Industry, 2002(10): 36-37.)
- [28] 刘贵庆, 陶乐仁, 郑志皋. 液氮喷雾流态化速冻机的研制 [J]. 冷饮与速冻食品工业, 2004, 10(3): 28-30. (LIU Guiqing, TAO Leren, ZHENG Zhigao. Development of liquid nitrogen spraying fluidified quick freezer [J]. Beverage & Fast Frozen Food Industry, 2004, 10(3): 28-30.)
- [29] 陈廷强. 液氮在食品速冻中的应用 [J]. 制冷学报, 1986, 7(1): 38-42. (CHEN Tingqiang. Application of liq-

- uid nitrogen in food quick freezing[J]. Journal of Refrigeration, 1986, 7(1): 38-42.)
- [30] 张玉文,袁秀玲. 深冷急冻技术冻结对虾的应用[J]. 深冷技术, 1996(2): 42-43. (ZHANG Yuwen, YUAN Xiuling. Application of cryogenic freezing technology to frozen prawn[J]. Cryogenic Technology, 1996(2): 42-43.)
- [31] DATYE A B, SHARMA G K, NARAYANKHEDKAR K G. Application of finite difference for estimation of temperature variation in prawns during liquid nitrogen based individual quick freezing process[C]//Proceedings of the 18th International Cryogenic Engineering Conference. India: 2000.
- [32] 郭旭峰,陶乐仁. 液氮喷淋流态化速冻系统及冷冻性能研究[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(3): 475-477. (GUO Xufeng, TAO Leren. Research on fluidized freezing system and freezing performance of liquid nitrogen spray [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(3): 475-477.)
- [33] 梁亚星,陶乐仁,郑志皋. 新型流态化食品速冻机内风道流场的数值模拟[J]. 食品与机械, 2005, 21(2): 37-40. (LIANG Yaxing, TAO Leren, ZHENG Zhigao. Numerical simulation of the air flow channel in LN₂-spraying fluidized freezer[J]. Food & Machinery, 2005, 21(2): 37-40.)
- [34] FENNEMA O. Cryogenic freezing of foods[M]//Advances in Cryogenic Engineering, 1978, 23: 712-720.
- [35] 刘宝林,郭勇建,屠建祥,等. 一种新型的流态化速冻装置[J]. 制冷学报, 2000, 21(4): 49-52. (LIU Baolin, GUO Yongjian, TU Jianxiang, et al. A new type of fluidized freezing system[J]. Journal of Refrigeration, 2000, 21(4): 49-52.)
- [36] 周顺华,刘宝林. 玻璃化转变理论及其在冷冻食品中的应用[J]. 食品研究与开发, 2001, 22(增刊1): 69-72. (ZHOU Shunhua, LIU Baolin. Glass transition theory and its application in frozen food[J]. Food Research and Development, 2001, 22(Suppl. 1): 69-72.)
- [37] RUAN R, CHEN P L. Measurement of state transition temperature using NMR and MRI[J]. Leatherhead Food RA Food Industry Journal, 1999, 2(3): 238-250.
- [38] JOHARI G P, HALLBRUCKER A, MAYER E. The glass-liquid transition of hyperquenched water [J]. Nature, 1987, 330: 552-553.
- [39] ORLIEN V, RISBO J, ANDERSEN M L, et al. The question of high- or low-temperature glass transition in frozen fish. Construction of the supplemented state diagram for tuna muscle by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51(1): 211-217.
- [40] SABLANI S S, RAHMAN M S, AL-BUSAIDI S, et al. Thermal transitions of king fish whole muscle, fat and fat-free muscle by differential scanning calorimetry [J]. Thermo-chimica Acta, 2007, 462(1/2): 56-63.
- [41] BAINY E M, CORAZZA M L, LENZI M K. Measurement of freezing point of tilapia fish burger using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 161: 82-86.
- [42] 赵金红,朱明慧,温馨,等. 芒果玻璃化转变与状态图研究[J]. 农业机械学报, 2015, 46(4): 226-232. (ZHAO Jinhong, ZHU Minghui, WEN Xin, et al. Study on glass transition and state diagram of mango[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery, 2015, 46(4): 226-232.)
- [43] 鲁珺,余海霞,杨水兵,等. 液氮速冻对银鲷鱼品质及微观结构的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(4): 210-216. (LU Jun, YU Haixia, YANG Shuibing, et al. Effects of cryogenic freezing by liquid nitrogen on the quality and microstructure of silver pomfret (*pampus argenteus*) [J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(4): 210-216.)
- [44] 王永华. 食品分析[M]. 3版. 北京: 中国轻工业出版社, 2017: 15-150. (WANG Yonghua. Food analysis[M]. 3rd ed. Beijing: China Light Industry Press, 2017: 15-150.)
- [45] 章斌. 冻结速率对香蕉 PPO 和 POD 活性的影响及香蕉片液氮冻结热力学计算[J]. 食品科技, 2008, 33(11): 60-63. (ZHANG Bin. Study of the effect of freezing rate on banana's polyphenol oxidase and peroxidase activities and its thermodynamics calculation of liquid nitrogen[J]. Food Science and Technology, 2008, 33(11): 60-63.)
- [46] 段振华,张魁,张剑峰,等. 槟榔速冻工艺研究[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2002, 8(3): 10-13, 16. (DUAN Zhenhua, ZHANG Jian, ZHANG Jianfeng, et al. Study on technology of quick frozen areca fruits[J]. Beverage & Fast Frozen Food Industry, 2002, 8(3): 10-13, 16.)
- [47] ZHANG Min, DUAN Zhenhua, ZHANG Jianfeng, et al. Effects of freezing conditions on quality of areca fruits[J]. Journal of Food Engineering, 2004, 61(3): 393-397.
- [48] SZYMOSKA J, KROK F, TOMASIK P. Deep-freezing of potato starch[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2000, 27(4): 307-314.
- [49] SZYMONSKA J, KROK F, KOMOROWSKA-CZEPISKI E, et al. Modification of granular potato starch by multiple deep-freezing and thawing[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(1): 1-10.
- [50] SZYMONSKA J, WODNICKA K. Effect of multiple freezing and thawing on the surface and functional properties of granular potato starch[J]. Food Hydrocolloids, 2005, 19(4): 753-760.
- [51] 卢定伟,陈年林,徐锡斌,等. 工业用液氮速冻银鱼试验及优化方案[J]. 低温工程, 1999(4): 228-230. (LU

- Dingwei, CHEN Nialin, XU Xibin, et al. Experiment and optimization of industrial liquid-nitrogen frozen whitebait [J]. *Cryogenics*, 1999(4):228-230.)
- [52] BOONSUMREJ S, CHAIWANICH SIRI S, TANTRATIAN S, et al. 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(1):292-299.
- [53] SUNDARARAJAN S, PRUDENTE A, BANKSTON J D, et al. Evaluation of green tea extract as a glazing material for shrimp frozen by cryogenic freezing [J]. *Journal of Food Science*, 2011, 76(7):511-518.
- [54] 方婷, 姜琼一, 胡洁, 等. 速冻鲍鱼贮藏期间品质研究 [J]. 山西农业大学学报(自然科学版), 2010, 30(5):443-448. (FANG Ting, JIANG Qiongyi, HU Jie, et al. Study on quality of frozen abalone during storage [J]. *Journal of Shanxi Agricultural University (Natural Science Edition)*, 2010, 30(5):443-448.)
- [55] 姜琼一. 臭氧杀菌结合液氮深冷冻技术在鲍鱼加工中的应用研究 [D]. 福州: 福建农林大学, 2009. (JIANG Qiongyi. Studies on application of ozone sterilization combined with liquid nitrogen freezing on abalone processing [D]. Fuzhou: Fujian Agriculture and Forestry University, 2009.)
- [56] 杨利艳, 曹文红, 章超桦, 等. 冷冻方式对凡纳滨对虾品质特性的影响 [J]. 食品与机械, 2011, 27(5):149-152, 192. (YANG Liyan, CAO Wenhong, ZHANG Chaohua, et al. Effects of different quick freezing processes on the characteristics of *litopenaeus vannamei* [J]. *Food & Machinery*, 2011, 27(5):149-152, 192.)
- [57] 张洪杰, 于刚, 杨少玲, 等. 船上液氮速冻技术对金枪鱼保鲜质量的影响 [J]. 广东农业科学, 2014, 41(4):122-125, 135. (ZHANG Hongjie, YU Gang, YANG Shaoling, et al. Effect on the tuna quality with liquid nitrogen quick-freezing technology on fishing vessels [J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2014, 41(4):122-125, 135.)
- [58] 王嵘, 王仲礼. 液氮在禽类食品速冻中的应用 [J]. 肉类工业, 2007(6):40-41. (WANG Rong, WANG Zhongli. Application of liquid nitrogen in frozen food of poultry [J]. *Meat Industry*, 2007(6):40-41.)
- [59] 宋立华, 李云飞. 低温速冻实现肉品部分玻璃化工艺探讨 [J]. 上海交通大学学报(农业科学版), 2002, 20(3):244-247. (SONG Lihua, LI Yunfei. Low temperature quick freezing meat part of the vitrification process [J]. *Journal of Shanghai Jiao Tong University (Agricultural Science)*, 2002, 20(3):244-247.)
- [60] FAROUK M M, WIELICZKO K J, MERTS I. Ultra-fast freezing and low storage temperatures are not necessary to maintain the functional properties of manufacturing beef [J]. *Meat Science*, 2004, 66(1):171-179.
- [61] YU Shifeng, MA Ying, ZHENG Xiqun, et al. Impacts of low and ultra-low temperature freezing on retrogradation properties of rice amylopectin during storage [J]. *Food & Bioprocess Technology*, 2012, 5(1):391-400.
- [62] YU Shifeng, MA Ying, SUN Dawen. Effects of freezing rates on starch retrogradation and textural properties of cooked rice during storage [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2010, 43(7):1138-1143.
- [63] 樊建, 赵天瑞, 李永生, 等. 液氮速冻黑牛肝菌冻结规律初步研究 [J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2004, 29(5):120-123. (FAN Jian, ZHAO Tianrui, LI Yongsheng, et al. Studies on freezing regulation of frozen black porcini in liquid nitrogen [J]. *Journal of Kunming University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2004, 29(5):120-123.)
- [64] 殷杰. 新型液氮真空冷冻干燥机的组成及特点 [J]. 机电信息, 2008(23):28-30. (YIN Jie. The composition and characteristics of a new type of liquid nitrogen vacuum freeze-drying machine [J]. *Mechanical and Electrical Information*, 2008(23):28-30.)

通信作者简介

王俊杰, 男, 研究员/教授, 中国科学院理化技术研究所, 13701168507, E-mail: wangjunjie@mail.ipc.ac.cn。研究方向: 食品冷冻技术及装备, 新型制冷方法及低温科学仪器, 材料低温处理技术及装备, 低温流体的贮存、传输和控制。

About the corresponding author

Wang Junjie, male, researcher/professor, Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, +86 13701168507, E-mail: wangjunjie@mail.ipc.ac.cn. Research fields: food freezing technology and freezers, new refrigeration method and cryogenic scientific instrument, material cryogenic treatment technology and equipment, storage, transmission and control of cryogenic fluids.