

冰淇淋冰晶体再结晶的抑制作用研究进展

薛磊, 刘爱国, 刘园, 刘立增, 强锋, 曲睿晶

Research Progress on Inhibition of Recrystallization of Ice Cream Crystals

XUE Lei, LIU Aiguo, LIU Yuan, LIU Lizeng, QIANG Feng, and QU Ruijing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2023030170>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同类型稳定剂和乳化剂对冰淇淋品质特性的影响

Effect of Different Types of Stabilizers and Emulsifiers on the Quality and Characteristics of Ice Cream

食品工业科技. 2021, 42(8): 75-80 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020070130>

双蛋白对冰淇淋品质的影响

Effect of the Dual Protein on the Quality of Ice Cream

食品工业科技. 2020, 41(17): 8-12 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2020.17.002>

微胶囊技术在益生菌CICC 6075冰淇淋中的应用

Application of Microencapsulation Technology in Ice Cream with Probiotic CICC 6075

食品工业科技. 2020, 41(21): 67-74 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019120324>

冻结方式对凡纳滨对虾贮藏中组织冰晶及品质的影响

Effect of different freezing methods on the ice crystals and quality of white shrimp(*Penaeus Vannnamei*)in the storage

食品工业科技. 2018, 39(5): 280-286 <https://doi.org/>

不同乳化剂对大豆基搅打稀奶油的影响

Effects of Different Emulsifiers on Soy Whipped Cream

食品工业科技. 2019, 40(12): 96-100,162 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2019.12.016>

响应面优化乳清雪菊酒稳定剂的研究

Optimization of the stabilizer of Whey Coreopsis tinctoria Nuff wine by response surface methodology

食品工业科技. 2017(05): 252-257 <https://doi.org/10.13386/j.issn1002-0306.2017.05.039>



关注微信公众号，获得更多资讯信息

薛磊, 刘爱国, 刘园, 等. 冰淇淋冰晶体再结晶的抑制作用研究进展 [J]. 食品工业科技, 2023, 44(23): 394–402. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030170

XUE Lei, LIU Aiguo, LIU Yuan, et al. Research Progress on Inhibition of Recrystallization of Ice Cream Crystals[J]. Science and Technology of Food Industry, 2023, 44(23): 394–402. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030170

· 专题综述 ·

冰淇淋冰晶体再结晶的抑制作用研究进展

薛 磊^{1,2,*}, 刘 爱 国^{1,2,*}, 刘 园³, 刘 立 增^{1,2}, 强 锋⁴, 曲 睿 晶^{1,2}

(1. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津 300134;
2. 天津市食品生物技术重点实验室, 天津 300134;
3. 江苏省食品药品监督检验研究院, 江苏南京 210008;
4. 天津天狮学院, 天津 301700)

摘要: 冰淇淋具有热力学不稳定的特性, 在加工、储运和销售过程中, 温度波动导致冰晶体发生再结晶现象从而使得平均冰晶体尺寸增大, 导致冰淇淋质地粗糙, 口感变差。因此, 抑制冰淇淋内冰晶体再结晶现象是保证冰淇淋质量的关键。本文综述了冷冻过程中冰晶体过冷、成核、生长和再结晶的形成机理及研究进展, 冰淇淋原料中的乳化剂、稳定剂、甜味料和蛋白质对冰晶体再结晶的抑制作用, 并详细介绍了超声波辅助冷冻技术、磁场辅助冷冻技术、高压辅助冷冻技术和电场辅助冷冻技术等新兴冷冻技术对冰淇淋再结晶的抑制作用, 并对其未来的发展方向进行了展望, 为适应线上销售趋势, 研发新产品, 解决冰淇淋冰晶体再结晶难题提供了理论参考。

关键词: 冰淇淋, 乳化剂, 稳定剂, 甜味料, 蛋白质, 冰晶, 技术

中图分类号: TS277

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2023)23-0394-09

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2023030170

本文网刊:



Research Progress on Inhibition of Recrystallization of Ice Cream Crystals

XUE Lei^{1,2,*}, LIU Aiguo^{1,2,*}, LIU Yuan³, LIU Lizeng^{1,2}, QIANG Feng⁴, QU Ruijing^{1,2}

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China;
2. Tianjin Key Laboratory of Food Biotechnology, Tianjin 300134, China;
3. Jiangsu Institute of Food and Drug Supervision and Inspection, Nanjing 210008, China;
4. Tianjin Tianshi College, Tianjin 301700, China)

Abstract: Ice cream has the characteristic of thermodynamic instability. During processing, storage, transportation, and sales, temperature fluctuations cause recrystallization of ice crystals and then increase the average size of ice crystals, which leads to rough texture and poor taste of ice cream. Therefore, inhibiting the recrystallization of ice crystals in ice cream is the key to ensure the quality of ice cream. This paper reviews the formation mechanism and research progress of super-cooling, nucleation, growth and recrystallization of ice crystals during freezing. The inhibitory effects of emulsifiers, stabilizers, sweeteners, and proteins in ice cream raw materials on ice crystal recrystallization are introduced in detail. Meanwhile, it also lists the contents of freezing technologies such as ultrasonic assisted freezing, magnetic field assisted freezing, high-pressure assisted freezing, and electric field assisted freezing to inhibit ice cream recrystallization. The development direction of that is prospected, which provides a theoretical reference for adapting to the trend of online sales, developing new ice cream products and solving the problem of its crystal recrystallization.

Key words: ice cream; emulsifier; stabilizer; sweetener; protein; ice crystals; technology

近年来, 我国冰淇淋市场规模在逐渐扩大。根据中国绿色食品协会统计, 2021 年中国冰淇淋行业

市场规模已增长到 1600 亿元, 是 2015 年市场规模的两倍^[1]。有专家预测, 2023 年全球冰淇淋市场规

收稿日期: 2023-03-17

作者简介: 薛磊 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与贮藏, E-mail: 1104525905@qq.com。

* 通信作者: 刘爱国 (1964-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 乳制品与食品添加剂, E-mail: liuaiguo@tjcu.edu.cn。

模将增长到 970 亿美元^[2]。冰淇淋被誉为“冷饮之王”,是以非脂乳固体、油脂、甜味料、乳化剂、稳定剂、饮用水等作为原料及辅料制作而成,因其独特的口感深受消费者的青睐^[3-4]。然而,由于配方中原料的种类和含量不同及线上冷链物流销售使得冰淇淋在交付过程中经历较大的温度波动,从而使得冰淇淋在加工、储运和销售过程中发生不同程度的冰晶体再结晶现象,使得其口感变差,影响其质量。本文综述了冰晶体的形成过程主要包括过冷、成核、生长和再结晶的机理及研究进展,冰淇淋原料中的乳化剂、稳定剂、甜味料和蛋白质与冰晶微观结构之间的关系及其对冰晶体再结晶的抑制作用,并详细介绍了四种新兴冷冻技术,包括超声波辅助冷冻技术、磁场辅助冷冻技术、高压辅助冷冻技术和电场辅助冷冻技术对减小冰淇淋平均晶体尺寸和对冰淇淋再结晶的抑制作用,为获得更高质量的产品,适应线上销售趋势,研发新产品及有效测量和控制温度波动前后产品中冰晶的尺寸及形态具有重要指导作用。

1 冰晶体的形成过程

在很大程度上,冰淇淋的货架期、滑润程度和口感取决于产品中的冰晶尺寸^[5]。冰晶尺寸是评价冰淇淋品质优劣的重要指标,冰晶越小,产品越细腻,口感越好,通常能被人体接受的冰晶直径<50 μm^[6-7]。冰晶体的形成过程分为 4 个阶段:过冷、成核、生长和再结晶^[8]。

1.1 过冷

当液体温度降低到冰点时,并不会立刻有冰晶核的形成。随着温度的降低并达到一定的过冷点时,水分子会不断地聚集在一起并形成由氢键连接的无定形团簇。虽然较低的温度容易促进团簇的形成,但是液相中的水分子波动使得由氢键连接的团簇不断破裂^[9-10]。Giudici 等^[11]建立了一个冰淇淋批量生产中结晶动力学的数学模型,发现冰淇淋冷冻曲线上的最低温度代表过冷,到达过冷温度所需的平均时间为 2.4~2.7 min。杨洋等^[12]研究脂肪含量对冰淇淋过冷点的影响,实验发现,随着脂肪含量的提高,冰淇淋料液的过冷温度有所增加。由于过冷程度越大,相变时间越短,晶核瞬间形成的冰量越多,冰晶尺寸就会越小。因此,过冷直接关系到冰的成核速率^[13]。

1.2 成核

成核指的是水分子变成非晶态团簇后又转变为晶格结构的过程^[10]。在成核这一随机过程中,经历一定程度的过冷后,大量来自三维空间的水分子相互碰撞并聚集在一起,使得非晶态团簇获得足够量的水分子,此时会存在一个临界半径值 r^* ,非晶态团簇的半径超过该临界值 r^* ,其作为晶核存活的几率比较大^[14-15]。非晶态团簇的形成是成核的第一步。之后随着这些非晶态团簇的进一步碰撞,团簇中的分子聚集成晶格并形成稳定的核^[16],这是成核的第二步^[10]。

根据吉布斯理论,新相形成所需的自由能变化

ΔG 是两个项的总和,分别是分子从过饱和的溶质相转移到冰晶相的团簇中所产生的自由能变化(即与团簇的体积成比例的“体积项”)和由于冰晶界面的形成而产生的自由能变化(即与团簇的面积成比例的“表面项”)。因此,球形核的 ΔG 为:

$$\Delta G = -\left(\frac{4\pi r^3}{3\Omega}\right)\Delta\mu + 4\pi r^2\gamma$$

式中: ΔG 为吉布斯自由能, kJ/mol; r 为新粒子的半径, m; γ 为表面自由能, kJ/m²; Ω 为分子的体积, m³; μ 为摩尔吉布斯能, kJ; $\Delta\mu = \mu_{\text{溶质}} - \mu_{\text{冰晶}}$ > 0 为驱动相变过程的能量。 $\mu_{\text{溶质}}$ 和 $\mu_{\text{冰晶}}$ 分别为分子在溶质和冰晶中的化学势;当 $\Delta\mu=0$ 时,系统饱和;当 $\Delta\mu<0$ 时,它处于欠饱和状态。

团簇大小的增加导致的体积项增加(三次方)比表面项的增加更快(二次方)。因此,两项的总和决定了总自由能变化 ΔG^* 的最大值,这是等温和等压条件下临界核形成的能力屏障,如图 1 所示。此外, ΔG^* 还决定成核发生的速率。

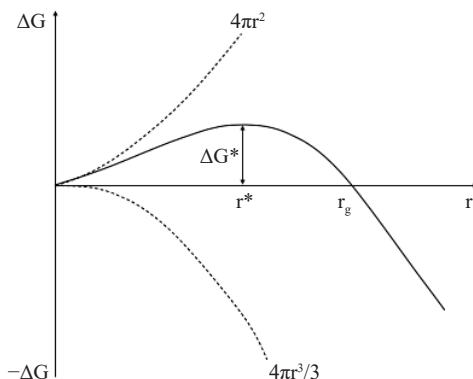


图 1 在等温和等压条件下临界核形成的能力屏障^[17]
Fig.1 Energy barrier formed by critical nuclei under isothermal and isobaric conditions^[17]

临界核半径 r^* 是相变理论中的一个基本概念,当最大 $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ 时,临界核的半径大小 r^* 的公式如下所示。

$$r^* = 2\gamma\Omega/\Delta\mu$$

式中: r^* 为临界核的半径大小, m; γ 为表面自由能, kJ/m²; Ω 为分子的体积, m³; μ 为摩尔吉布斯能, kJ; $\Delta\mu = \mu_{\text{溶质}} - \mu_{\text{冰晶}}$ > 0 是驱动相变过程的能量。 $\mu_{\text{溶质}}$ 和 $\mu_{\text{冰晶}}$ 分别为分子在溶质和冰晶中的化学势;当 $\Delta\mu=0$ 时,系统饱和;当 $\Delta\mu<0$ 时,它处于欠饱和状态^[17]。

Chen 等^[18]实验发现在慢速冻结和快速冻结的条件下,去离子水开始成核的时间分别为 774±111 s 和 508±126 s,这说明冻结速率的提高显著促进了成核过程的开始,有效缩短样品的相变时间,从而形成更多的小冰晶。成核包括一次成核和二次成核,一次成核是溶液自发形成的核,而二次成核是已有晶体或晶体碎片形成的核。一次成核又分为均相成核和非

均相成核^[16]。均相成核是指液体经历冷后因随机密度波动而自发形成的核^[19];非均相成核指的是晶核形成于外来粒子或物体,这些物质有助于冰晶体的成核,因此,需要较低的过冷度便可发生非均相成核。所以,在多组分食品体系中,与均相成核相比,非均相成核更容易发生^[14]。

1.3 生长

冰晶是冰淇淋的重要组成部分,冰晶生长导致结冰是冰淇淋中最大的缺陷之一^[20]。冰晶生长是当稳定核形成后,大于临界尺寸的水分子沿着现有的冰晶表面移动,直至到达晶格位置,然后在现有冰晶上聚集成晶体。冰晶生长阶段受溶质分子从冰晶生长表面的传质和传热两个不同过程的控制^[15,21]。溶质分子从冰晶生长表面的传质是指一旦晶体开始生长,分子扩散和积累在固液两相界面,即周围的水分子移动到临界核的表面,溶质分子扩散到溶液中,这一过程的速度受水分子扩散速度的影响。溶质分子从冰晶生长表面传热是指冰结晶过程中会释放潜热,使得固液界面的自由能降低,并形成过冷度。过冷度是水的实际温度和固液平衡温度之间的差值。当稳定核形成后,大于临界尺寸的分子聚集成可见尺寸的晶体。晶体生长速率 G 和过冷度 ΔT_s 之间的现象学关系为^[16,22]:

$$G = \beta(\Delta T_s)^n$$

式中: G 为晶体生长速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; β 和 n 为常数。

冰晶体的生长过程如图 2 所示。当冰淇淋浆料温度降低到冻结点以下,没有冰晶核形成时,就会发生过冷。a.当冰淇淋浆料达到冻结点后,水分子不断聚集并形成大的无序聚集体;b.随着温度的降低,水分子会不断地聚集在一起并形成由氢键连接的团簇,聚集体核心内的分子重新定向分布并形成更合理的几何结构;c.大量分子聚集在一起,形成热力学上稳定的聚集体,聚集体有序和稳定并形成临界核;d.随着非晶态团簇的进一步碰撞,团簇中的单体聚集成晶格并形成稳定的核;e.自由的水分子被吸附到晶体表面,并通过加入晶格而增大晶体的大小;f.自由水分子的移动^[15]。

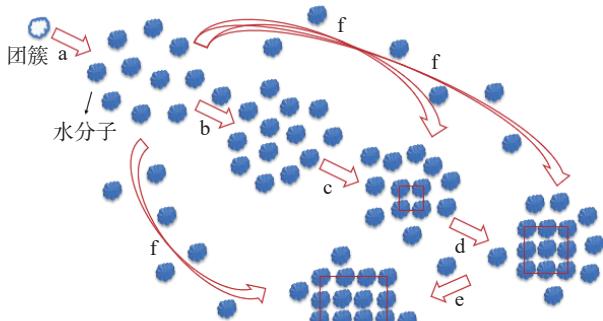


图 2 冰晶体的生长过程^[15]

Fig.2 Growth process of ice crystals^[15]

1.4 再结晶

在冷冻食品中,冰晶往往不稳定,周围环境的细微变化都极易引起冰晶的形状、大小、数量和完整度等特性发生变化^[23-24]。再结晶发生在冰淇淋的加工和储运过程中。发生再结晶后,冰晶数量减少,在较大晶体的表面形成更稳定的晶体,即总晶体系统的表面自由能会降低。冰晶通过再结晶不断生长,使得晶体平均尺寸增加、直径增大,导致冰淇淋微观结构粗糙,质量变劣^[25-26]。如 Ndoye 等^[27]发现冰淇淋的冰晶尺寸随着平均储存温度和温度波动幅度的增大而增大。因冰淇淋在加工和交付过程中具有热力学不稳定的因素,使其在加工过程和储运过程都涉及由传热和传质驱动的液-固相变。在加工过程中,体现的是过冷形成冰晶核。在储运过程中,通过液-固界面的水扩散使得冰晶体生长^[28]。如 Hagiwara 等^[29]发现冰晶体的再结晶速率与冷冻浓缩基质中的自扩散系数有关,并随着自扩散系数的增大而增大。

再结晶导致冰晶形状、数量的改变,这一过程主要由三种机制引起:吸积再结晶、迁移再结晶和等质量再结晶。三种驱动再结晶的机制如图 3 所示。吸积再结晶是在未完全冻结的溶液中,两个或多个相邻的冰晶通过表面间的接触,物理结合,形成一个较大的晶体,此过程主要发生在再结晶的早期^[30-31]。迁移再结晶,或称 Ostwald 成熟,包括小冰晶融化后的液体流向大冰晶表面并重新聚集,形成更大的结晶,此过程主要发生在再结晶的后期^[28]。等质量再结晶是单个晶体的质量不变而形状改变,包括晶体内部结构的重新组合和晶体边缘形态变得光滑,从而形成更锐利和更光滑的晶体^[30-31]。

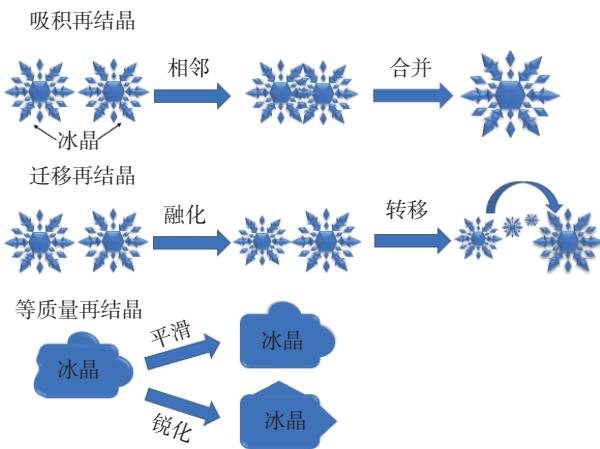


图 3 再结晶的三种机制^[30-31]
Fig.3 Three mechanisms of recrystallization^[30-31]

冰晶体再结晶现象使得冰淇淋的平均晶体尺寸增大,冰晶结构发生改变,口感变差。因此,需要通过调整冰淇淋原料的种类及用量来抑制冰淇淋再结晶和运用一些新兴冷冻技术来减小冰淇淋平均晶体尺寸和抑制冰晶体再结晶。

2 冰淇淋原料对冰晶体的抑制作用

随着社会的发展和消费水平的逐渐提高,消费

者对食品形、色、香、味、营养、质构等品质要求越来越高。在冰淇淋原料中, 对冰晶体有抑制作用的物质包括乳化剂、稳定剂、甜味料和蛋白质等, 合理利用好这些物质, 可满足消费者在冰淇淋质构方面的要求。

2.1 乳化剂对冰晶体的抑制作用

乳化剂是一种两亲性分子, 同时具有亲水基团与疏水基团。根据亲水亲油平衡值(HLB)可将乳化剂分为亲水性乳化剂(HLB>10)和亲油性乳化剂(HLB<10)^[32]。不同类型的乳化剂对冰淇淋浆料的稳定性影响不同, 对冰淇淋中冰的再结晶影响也不同^[4]。冰淇淋配方中常用的乳化剂有单硬脂酸甘油酯、蔗糖脂肪酸酯、三聚甘油单硬脂酸酯、丙二醇单硬脂酸酯等^[33]。

乳化剂对冰淇淋中冰的再结晶有抑制作用。李丹^[34]认为, 当冰淇淋浆料中乳化剂的用量占油脂总量的 2% 时, 冰淇淋混合料的乳状液较为稳定, 形成的冰晶较小, 结构细腻。此外, 冰淇淋的充气量更大, 结构更加疏松。乳化剂的亲水端与水结合, 使冰淇淋浆料中的部分自由水变成结合水。当温度降低的程度较大时, 结合水才可以形成较小的晶核, 从而达到抑制冰晶体再结晶的作用。此外, 乳化剂还可以破坏脂肪的稳定, 能包裹更多和更小的气泡, 影响脂肪球和气泡之间的界面, 并在气泡之间形成更薄的片层, 这是阻碍冰晶生长的物理障碍^[35], 从而达到降低冰晶尺寸的作用。如 Aleong 等^[36]发现丙二醇单硬脂酸酯可以直接与冰晶相互作用, 通过羟基水合作用吸附结晶晶格中的水, 形成 α 结晶凝胶, 并干扰生长冰晶的表面传播, 从而抑制冰淇淋中冰晶的再结晶。此外, 丙二醇单硬脂酸酯在动态冷冻蔗糖溶液中也能有效抑制再结晶。由此可得出, 乳化剂可以通过羟基水合作用吸附结晶晶格中的水, 降低冰淇淋的再结晶速率, 使冰淇淋浆料的冰晶尺寸降低。

2.2 稳定剂对冰晶体的抑制作用

稳定剂, 也称胶体, 在水中可以形成一种无定形的胶体溶液^[37]。冰淇淋配方中常用的稳定剂包括黄原胶、瓜尔胶、卡拉胶、刺槐豆胶、羧甲基纤维素钠和罗望子胶等^[38]。在冰淇淋配料中, 添加稳定剂的主要目的是使产品质地光滑, 有较好的均匀性^[39]。冰淇淋在储存期间经历温度波动时, 稳定剂可以延缓或减少冰晶体和乳糖晶体的生长^[40~41]。如 Flores 等^[42]与 Bahramparvar 等^[43]的研究都表明, 与不添加稳定剂的冰淇淋相比, 添加稳定剂的冰淇淋冰晶初始尺寸较小, 在经历-25~10 ℃ 温度循环多次后, 冰晶的生长速度降低。这可能与稳定剂的保水性、与脂肪或蛋白质的相互作用形成的凝胶网络结构造成的空间位阻有关。

在冰淇淋料液中, 稳定剂可以与水逐渐结合, 通过氢键与大量水分子相连, 形成三维网状结构, 限制了剩余水相的流动性, 使料液产生一定的黏稠度和空间障碍以阻止水的扩散^[26,44]。如 Blond 等^[45]发现稳

定剂等大分子物质可显著降低结晶速率。随着稳定剂浓度的增加, 使得水分子扩散率降低, 从而导致溶解速度降低, 结晶速率也会降低。Kd 等^[46]研究了添加刺槐豆胶、瓜尔胶、 κ -卡拉胶和 ι -卡拉胶中的两种稳定剂对乳清冰淇淋结构的影响。结果发现, 在抑制再结晶方面, 含有 ι -卡拉胶的冰淇淋混合物效果最好。样品储存 3 个月后, 冰晶体的平均直径为 28 μm 。而对于不含添加剂的样品, 冰晶体的平均直径则为 68 μm 。原因可能是 ι -卡拉胶的每个双糖都含有两个硫酸基团, 可以与乳清蛋白中结合的二价钙离子形成柔软的弹性凝胶, 产生具有最佳保水能力的良好结构, 从而抑制冰晶体的再结晶。

基于以上分析, 在冰淇淋中添加分子中含有羟基, 能够与水分子形成氢键的稳定剂, 或者将具有协同增效作用的稳定剂联用可显著降低冰淇淋混合物中的再结晶速率, 使得冰晶的初始尺寸及经历温度波动循环后样品的晶体生长速度降低, 从而起到对冰晶体生长的抑制作用。

2.3 甜味料对冰晶体的抑制作用

冰淇淋配方中的甜味料包括蔗糖、葡萄糖、饴糖、果葡糖浆和山梨糖醇等^[33]。甜味料主要通过降低冰淇淋混合物的冻结点来影响冰的结晶。不同甜味料降低冰淇淋混合物冻结点的程度不同, 这主要取决于甜味料的分子结构和分子量, 含有小分子量的分子数量越多的甜味料更能降低冰淇淋混合物的冻结点。冻结点越低, 冰晶体生长越慢^[8]。如苏蕾^[47]针对较为常见的十三种功能性糖醇以及常用糖对冰淇淋冰晶体尺寸大小的影响进行研究, 分别观测到小分子量的甜味料如 L-阿拉伯糖、麦芽糖醇、蔗糖, 以及较大分子量的甜味料如低聚果糖和聚葡萄糖等的糖溶液在模拟冰淇淋冻结温度下的冰晶体结构, 比较其冰晶体尺寸大小的不同, 筛选出添加量为 15% 的麦芽糖醇形成的冰淇淋冰晶最小。另外, 糖分子在生长晶体表面的扩散速度也会对冰晶的生长速度产生影响。此外, 甜味料还可以通过限制液-固界面水的扩散速度来抑制冰晶的生长速度^[8,48]。Klinmalai 等^[49]与 Sei 等^[50]的研究都表明, 与蔗糖相比, 添加了海藻糖的冰淇淋可以更大程度地延缓冰晶的生长。以上研究表明, 蔗糖和糖醇等对冰淇淋混合物的冰晶体再结晶有一定的抑制作用, 不同的甜味料的分子结构和分子量不同, 其形成的糖溶液在冷冻浓缩基质中的水迁移率不同, 使得冰晶体再结晶的抑制能力也不同。

2.4 蛋白质对冰晶体的抑制作用

蛋白质对冰晶体有一定的抑制作用。在冰淇淋配方中, 常用的蛋白质包括酪蛋白、乳清蛋白、大豆分离蛋白、胶原蛋白、冰结构蛋白等^[51]。由于蛋白质一般都为大分子量物质, 会比其他溶质扩散得更慢, 这可能会干扰冰结晶时晶格的形成^[28]。如 Liu 等^[52]通过冷冻显微镜观察研究了不同比例的乳清蛋白和大豆蛋白混合物的保水性及其对蔗糖溶液冰晶尺寸

的影响。当乳清蛋白与大豆蛋白混合物的比例为 3:7 时, 具有较高的持水能力, 形成的冰晶面积为 $79.49 \mu\text{m}^2$, 平均直径为 $8.61 \mu\text{m}$, 表现出较好的冰晶体抑制作用。原因是在较高温度的作用下, 蛋白质会发生变性并形成凝胶网络, 使得冰晶生长过程中的未冻结相浓度增加, 并且通过空间位阻和持水性来减缓水的流动, 从而抑制冰晶体的生长^[26]; Lomolino 等^[6]研究了添加功能性乳蛋白和稳定剂、马铃薯蛋白和稳定剂、菊粉和稳定剂、仅添加稳定剂以及不添加稳定剂和蛋白的冰淇淋在为期 14 d 的温度波动下的冰再结晶现象。结果发现, 在温度波动的作用下, 冰淇淋会发生再结晶现象, 使得所有样品的冰晶大小和形状都发生改变。其中, 添加功能性乳蛋白和稳定剂的冰淇淋的平均冰晶尺寸和标准偏差均小于其他样品, 形成了均匀的小晶体, 温度波动前后平均冰晶尺寸仅增加 1.7 倍, 而仅添加稳定剂的冰淇淋形成了非均匀的晶体, 这证明了功能性乳蛋白的存在有利于冰晶的均匀生长并且对冰再结晶现象有一定的抑制作用。

此外, 冰结构蛋白是一种广泛存在的活性蛋白, 分为抗冻蛋白和冰成核蛋白。冰结构蛋白的作用是与冰晶表面结合, 导致冰面微弯曲, 改变冰晶的形态, 使得冰晶表面积增加, 防止体系形成大的冰晶, 进而阻碍冰晶生长^[53-55]。具体机制见图 4。

图 4(a)为冰结构蛋白吸附在生长抑制的冰晶表面, 导致其局部弯曲。图 4(b)为冰结构蛋白对冰再结晶的抑制机制。不规则形状六边形为单个冰晶, 在没有冰结构蛋白的情况下, 由于水越过晶界迁移到较大的冰晶, 较小的冰晶将消失, 这被称为冰再结晶。冰结构蛋白在晶界处结合到冰晶表面, 抑制了冰再结晶中水的运动。Regand 等^[56]利用显微镜研究了温度波动下含有冬小麦草提取物的冰结构蛋白在冰淇淋浆料中的冰再结晶现象, 结果发现含有冬小麦草提取物的冰结构蛋白可以抑制冰淇淋中的冰晶生长, 冰再结晶率显著降低。因为在冻结过程中, 冰结构蛋白会从本体溶液迁移到晶体界面, 定向形成合适的构象, 然后在冰晶表面周围扩散, 找到合适的位置后与冰晶格融合, 阻止水向冰表面的移动, 从而抑制冰的再结晶现象。以上研究表明, 冰淇淋中常用的蛋白质以及冰结构蛋白会干扰冰结晶时晶格的形成, 从而限

制冰晶的生长, 抑制冰晶的再结晶。

3 新兴技术

目前, 一些新兴冷冻技术的兴起, 包括超声波辅助冷冻技术、磁场辅助冷冻技术、高压辅助冷冻技术和电场辅助冷冻技术等, 通过不同的原理影响着冷冻产品在冻结时冰晶的形成过程, 减少平均晶体尺寸, 为解决冰淇淋冰晶体再结晶难题提供了理论和技术参考。

3.1 超声波辅助冷冻技术

超声波辅助冷冻是近些年用来通过减少冰晶尺寸和加速冷冻过程来控制结晶的新兴技术之一^[57-58]。超声波指频率高于 20 kHz, 高于人类听力阈值的高频声波, 其传播介质有固体、液体、气体和固熔体等^[59-60], 超声波辅助冷冻技术是将冷冻技术和超声波处理技术相结合的一种新型冷冻技术, 主要利用的是超声波在介质中传播时产生的超声效应, 包括空化效应、机械效应和热效应, 并且作用于冷冻过程时去除潜热的相变阶段, 从而影响冰晶核的形成以及冰晶胚的生长, 提高食品冷冻过程的速度, 因而达到改善食品冷冻品质的目的^[61]。此外, 超声波辅助冷冻技术还可以将大冰晶破碎成更小的碎片, 并将它们从传统的树枝状变为不同类型的柱状, 对组织结构产生较小的损伤^[62], 从而达到抑制冰晶体再结晶的目的, 现已广泛应用于食品加工领域, 如冰淇淋、蔬菜、面团和水果等^[59]。如 Zheng 等^[63]发现在冰淇淋的制作过程中, 应用超声波可以避免冰淇淋表面结皮和坚硬, 原因可能是超声波在冰淇淋介质中传播时会产生空化效应, 从而引起冰淇淋的快速传热和冰晶破碎。Mortazavi 等^[64]和 Akdeniz 等^[65]都发现在冰淇淋的冷冻过程中应用超声波可以达到减小冰晶尺寸和缩短冷冻时间的效果, 从而提高冷冻效率。由于冰淇淋的冰晶大小决定冰淇淋的品质, 并且冰淇淋中的小冰晶是通过快速冷冻形成的。因此, 超声波辅助冷冻是一种很有前途的新兴技术, 可以通过缩短冷冻时间来快速冷冻, 并且产生的空化效应会使冰晶体破碎, 从而可以达到减小冰晶尺寸的目的。在实际应用中, 由于超声波通过介质时会产生热量, 因此, 可以通过测定不同介质的导热系数来研究适用于不同样品的超声功率与超声时间。

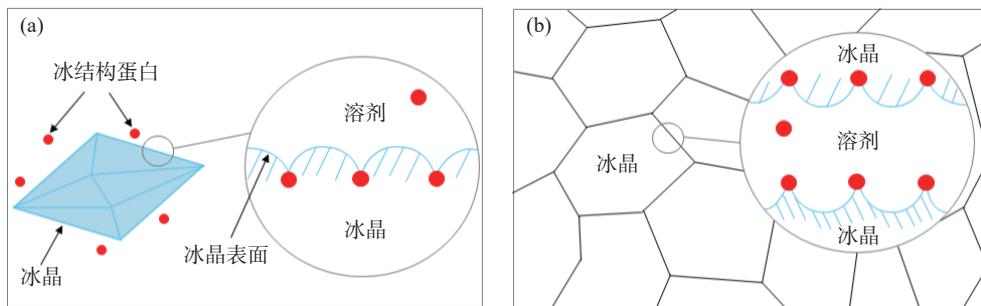


图 4 冰结构蛋白对冰晶的抑制机制^[53]

Fig.4 Inhibition mechanism of ice structural protein on ice crystals^[53]

3.2 磁场辅助冷冻技术

磁场会影响水的性质,如表面张力和粘度、电磁性质如介电常数和电导率、热力学性质如汽化焓等。应用磁场后,水的动态性质如扩散系数和分子中的氢键结构也会发生变化^[66]。磁场辅助冷冻是一种新兴的辅助冷冻技术,主要利用在冷冻过程中施加外部磁场,以此来提高冷冻食品的过冷度,从而抑制食品中冰核的形成,并加快冷冻速率,以达到减少冷冻对食品产生损害的目的^[67]。王鹏飞等^[68]将磁场辅助冷冻技术应用于含水量高的果蔬类食品中,得到体系中的过冷度降低、相变过程的持续时间减少、冰晶尺寸减小等实验现象,认为磁场的作用使得水分子及其团簇产生一个附加磁矩,扰乱了样品自身的无规则热运动,从而导致样品自由扩散的能力下降,进而抑制样品中冰晶的生长。Toledo 等^[69]研究磁场对液态水的影响,实验发现经磁场处理后,水分子内和水分子间的不同氢键网络之间存在竞争,导致较大的水分子团簇簇间的氢键作用减弱,形成簇内氢键作用更强的较小水分子团簇,使得扩散系数降低,导致自由水转变为结合水,从而对冰晶产生一定的影响。以上研究表明,磁场辅助冷冻技术可以加快水的冻结速率,得到均匀细小的冰晶。这为研究含水量高的冰淇淋对冰晶生长的影响提供了一定的思路,并且磁场的存在会对冰淇淋中的微生物产生一定的抑制作用,从而进一步提升冷冻效果。

3.3 高压辅助冷冻技术

高压辅助冷冻指样品在恒定压力下进行冷冻,同时将温度降至冰点以下,该过程除了在高压下进行外,其他条件与传统的大气条件相同^[70]。高压辅助冷冻技术的原理是施加高压后,液态水的凝固点可以大幅度降低至 0 ℃ 以下,释放压力之后,样品可以获得较高的过冷度,在整个样品体积内可瞬时形成均匀分布的小冰晶,从而对样品的冰晶形成过程产生影响^[71]。Fernandez 等^[72]利用高压辅助冷冻技术冷冻含有稳定剂与不含稳定剂的蔗糖溶液,发现蔗糖溶液冻结后的冰晶尺寸变小。并且在常温下易形成凝胶状结构的稳定剂如刺槐豆胶和黄原胶的混合物通过高压辅助冷冻技术使得凝胶效应加强,从而限制水分子的扩散和冰晶的生长,使得溶液中的冰晶尺寸变得更小。高压辅助冷冻的优势在于压力瞬间释放,整个样品的结晶过程都可以立即发生,从而在高速率过程中形成大量冰核,进而决定样品中最终冰晶的形状、大小和分布^[73]。在实际应用中,为了更好地实时测量冰淇淋冻结的试验过程,需要精准控制实验条件包括压力及温度等。

3.4 电场辅助冷冻技术

电场辅助冷冻作为一种控制冰晶的技术,已被应用于食品的冷冻过程。电场可以分为静电场和振荡电场,其中静电场主要应用于冷冻。由于水分子具有偶极结构从而具有强烈的极性,当外加电场作用于

过冷水时,水的偶极极化可以重新排列,从而水分子会向电场方向移动,导致体系中连接水分子簇的氢键变得更强^[71,74],进而使得整个体系的吉布斯自由能降低^[75],成核温度升高,过冷度降低以及冰晶成核率的提高^[76]。如 Wang 等^[77]将一种改进的高压静电场体系应用于琼脂糖凝胶中,结果表明该体系可以显著降低凝胶的过冷度,提高成核速率。此外,随着静电场强的增加,冰晶的尺寸逐渐减小。高文宏等^[78]研究静电场辅助冷冻技术对蔗糖溶液中冰晶生长的影响,发现静电场能够抑制水分子的扩散运动从而抑制冰晶生长。电场辅助冷冻技术在冰淇淋冻结方面的应用虽不广泛,但具有一定的发展潜力,可以抑制水分子的扩散运动,降低体系的过冷度,提高冰晶的成核率,减小体系中的冰晶尺寸。

4 结论

综上所述,冰淇淋是一种热力学不稳定的体系,极易受温度波动的影响,使得体系中的冰晶体微观结构发生变化,因此,控制冰淇淋在加工、储运和销售过程中的冰晶体再结晶现象意义重大。由于冰淇淋是一个成分复杂的体系,冰淇淋原料中所用的乳化剂、稳定剂、甜味料和蛋白质都对冰淇淋混合物中冰晶的生长有一定的抑制作用,并且不同种乳化剂、稳定剂和蛋白质间还存在着协同增效作用,导致冰淇淋体系中冰晶体再结晶的作用机理受多种因素相互影响从而很难被阐述清楚。因此,调整四种冰淇淋原料的用量、研发出新的原料、将不同种乳化剂、稳定剂和蛋白质进行复配发挥其协同增效作用并且进一步研究多种因素之间的相互作用以提高冻结速率和改善冻结过程来减少冰晶的生成量及大小,降低冰晶对组织结构的损害是提高冰淇淋品质极其有效的方法。此外,虽然目前一些新兴技术,包括超声波辅助冷冻技术、磁场辅助冷冻技术、高压辅助冷冻技术和电场辅助冷冻技术在冷冻食品方面应用广泛,但是其作用机理还不够完善。因此,要获得组织细腻、口感较好的冰淇淋,还需要深入研究新兴冷冻技术的原理和工艺参数及其对冰淇淋冰晶体再结晶的抑制作用机理,或将各种新兴技术联合使用,将新兴冷冻技术应用于冰淇淋冰晶的实验研究中。在冷冻过程中,冰晶体再结晶速率与冰淇淋浆料的导热系数及持水能力有一定的相关性。未来还可以通过测定不同冰淇淋浆料的水分活度及运用低场核磁共振技术来测定冰淇淋浆料内自由水的含量,从而得到冰晶体再结晶与冰淇淋浆料的持水能力之间的关系,为解决冰淇淋冰晶体再结晶现象难题提供了理论和技术参考,使冷冻饮品行业受益。

参考文献

- [1] 2023 年迎恢复和扩大消费新机遇消费品牌韧性生长重点在这三方面 [N]. 第一财经日报, 2022-12-28(T01). [2023 to meet the recovery and expand consumption of new opportunities consumer brand resilience growth focus on these three aspects[N]. China Business News, 2022-12-28(T01).]

- [2] 周悦, 刘立增, 刘爱国, 等. 稳定剂对冰淇淋抗融性影响的研究进展[J]. 食品工业科技, 2023, 44(13): 440–449. [ZHOU Y, LIU L Z, LIU A G, et al. Research progress of effect of stabilizer on melting resistance of ice cream[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2023, 44(13): 440–449.]
- [3] 刘婷婷, 张闪闪, 赵文婷, 等. 奇亚籽皮多糖对冰淇淋乳化稳定性及品质的影响[J]. 食品科学, 2021, 42(10): 32–37. [LIU T T, ZHANG S S, ZHAO W T, et al. Effect of chia seed peel polysaccharide on the emulsification stability and quality of ice cream[J]. *Food Science*, 2021, 42(10): 32–37.]
- [4] 孙梦雅, 刘珊, 顾文娟, 等. 不同类型稳定剂和乳化剂对冰淇淋品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2021, 42(8): 75–80. [SUN M Y, LIU S, GU W J, et al. Effect of different types of stabilizers and emulsifiers on the quality and characteristics of ice cream[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2021, 42(8): 75–80.]
- [5] SHARQAWY M H, GOFF H D. Effect of temperature variation on ice cream recrystallization during freezer defrost cycles[J]. *Journal of Food Engineering*, 2022, 335: 111188.
- [6] LOMOLINO G, ZANNONI S, ZABARA A, et al. Ice recrystallisation and melting in ice cream with different proteins levels and subjected to thermal fluctuation[J]. *International Dairy Journal*, 2020, 100: 104557.
- [7] MO J, GROOT R D, MCCARTNEY G, et al. Ice crystal coarsening in ice cream during cooling: A comparison of theory and experiment[J]. *Crystals*, 2019, 9(6): 321.
- [8] 张幸运, 钟秋婵, 王树欣, 等. 亲水胶体对糖溶液模拟冷冻过程中冰晶生长的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(22): 21–27. [ZHANG X Y, ZHONG Q C, WANG S X, et al. Effects of hydrocolloids on the growth of ice crystals in simulated freezing of sugar solutions[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(22): 21–27.]
- [9] 崔自成, 黄东, 赵日晶, 等. 水产品冷冻品质影响因素[J]. 食品工程, 2022(1): 12–15. [CUI Z C, HUANG D, ZHAO R J, et al. Factors affecting of freezing quality about aquatic products[J]. *Food Engineering*, 2022(1): 12–15.]
- [10] HARTEL R W. Advances in food crystallization[J]. Annual Review of Food Science & Technology, 2013, 4(1): 277–292.
- [11] GIUDICI P, BAIANO A, CHIARI P, et al. A mathematical modeling of freezing process in the batch production of ice cream[J]. *Foods*, 2021, 10(2): 334.
- [12] 杨洋, 李一松. 冰淇淋料液脂肪含量对产品冰点及水存在形式的影响[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(12): 10–13. [YANG Y, LI Y S. Effect of fat in the ice cream mix on freezing point and water form[J]. *Food Research and Development*, 2018, 39(12): 10–13.]
- [13] OTERO L, RODRIGUEZ A C, SANZ P D. Effect of the frequency of weak oscillating magnetic fields on supercooling and freezing kinetics of pure water and 0.9% NaCl solutions[J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 273: 109822.
- [14] COOK K L K, HARTEL R W. Mechanisms of ice crystallization in ice cream production[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9(2): 213–222.
- [15] KRAUSS I R, MERLINO A, VERGARA A, et al. An overview of biological macromolecule crystallization[J]. *International Journal of Molecular Science*, 2013, 14(6): 11643–11691.
- [16] ZHU Z W, ZHOU Q U, SUN D W. Measuring and controlling ice crystallization in frozen foods: A review of recent developments[J]. *Trends in Food Science and Technology*, 2019, 90: 13–25.
- [17] NANEV C N. On the vitality of the classical theory of crystal nucleation: crystal nucleation in pure own melt; atmospheric ice and snow; ice in frozen foods[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2022, 68(2): 100567.
- [18] CHEN Y M, XIAO W, JIA G L. Initial ice growth control mechanism for CMC-Na in model systems[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2022, 171: 114118.
- [19] DALVI-ISFAHAN M, HAMDAMI N, XANTHAKIS E, et al. Review on the control of ice nucleation by ultrasound waves, electric and magnetic fields[J]. *Journal of Food Engineering*, 2017, 195: 222–234.
- [20] 颜蕾. 大豆蛋白水解物/黄原胶低脂冰淇淋制备及抗融品质研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2021. [YAN L. Preparation of soy protein hydrolysate /xanthan gum low fat ice cream and its anti-melting quality[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2021.]
- [21] KUMAR P K, RASCO B A, TANG J, et al. State/Phase transitions, ice recrystallization, and quality changes in frozen foods subjected to temperature fluctuations[J]. *Food Engineering Reviews*, 2020, 12(part 2B): 1–31.
- [22] 周倩云. 正交单频/双频超声波场对冰淇淋凝冻过程及其品质的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2020. [ZHOU Q Y. Effect of orthogonal single/dual ultrasonic field on ice cream freezing process and quality[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.]
- [23] PETZOLD G, AGUILERA J M. Ice morphology: Fundamentals and technological applications in foods[J]. *Food Biophysics*, 2009, 4: 378–396.
- [24] 芮李彤, 刘畅, 夏秀芳. 水-冰-水动态变化引起冷冻肉类食品品质变化机理及控制技术研究进展[J]. 食品科学, 2023, 44(5): 187–196. [RUI L T, LIU C, XIA X F. Research progress on mechanism and control technology of frozen meat food quality change induced by water-ice-water dynamic transformation[J]. *Food Science*, 2023, 44(5): 187–196.]
- [25] VAN WESTEN T, GROOT R D. Predicting the kinetics of ice recrystallization in aqueous sugar solutions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2405–2416.
- [26] REGAND A, GOFF H D. Structure and ice recrystallization in frozen stabilized ice cream model systems[J]. *Food Hydrocolloids*, 2003, 17(1): 95–102.
- [27] NDOYE F T, ALVAREZ G. Characterization of ice recrystallization in ice cream during storage using the focused beam reflectance measurement[J]. *Journal of Food Engineering*, 2015, 148: 24–34.
- [28] SOUKOULIS C, FISK I. Innovative ingredients and emerging technologies for controlling ice recrystallization, texture, and structure stability in frozen dairy desserts: A review[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2016, 56(15): 2543–2559.
- [29] HAGIWARA T, HARTEL R W, MATSUKAWA S. Relationship between recrystallization rate of ice crystals in sugar solutions and water mobility in freeze-concentrated matrix[J]. *Food Biophysics*, 2006, 1(2): 74–82.
- [30] KOT A, KAMINSKA-DWORZNICKA A, ANTCAK A, et al. Effect of l -carrageenan and its acidic and enzymatic hydrolysates on ice crystal structure changes in model sucrose solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 643: 128744.
- [31] 谭明堂, 王金锋, 谢晶. 水产品中冰晶再结晶机理及控制方法的研究进展[J]. 食品科学, 2021, 42(19): 343–349. [TAN M T, WANG J F, XIE J. Progress in the mechanism and control methods of ice recrystallization in frozen aquatic products[J]. *Food Science*,

- 2021, 42(19): 343–349.]
- [32] 刘娟, 吴玥琦, 张小薇, 等. 不同结构的非离子型乳化剂对冷冻面团及其面包品质的变化[J]. 现代食品科技, 2022, 38(12): 281–289. [LIU X, WU Y Q, ZHANG X W, et al. Effect of nonionic emulsifiers with different structures on the quality of frozen dough and bread[J]. Modern Food Science and Technology, 2022, 38(12): 281–289.]
- [33] 刘爱国, 杨明. 冰淇淋配方设计与加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. [LIU A G, YANG M, Ice cream formula design and processing technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.]
- [34] 李丹. 食品乳化剂在冰淇淋制作中的应用[J]. 食品安全导刊, 2021, 15(22): 168–169. [LI D. Application of food emulsifier in the preparation of ice cream[J]. China Food Safety Magazine, 2021, 15(22): 168–169.]
- [35] 刘亚勇. 复配蛋白质功能特性的研究以及在冰淇淋中的应用[D]. 天津: 天津商业大学, 2020. [LIU Y Y. Study on the functional properties of mixed protein and its application in ice cream[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2020.]
- [36] ALEONG J M, FROCHOT S, GOFF H D. Ice recrystallization inhibition in ice cream by propylene glycol monostearate[J]. Journal of Food Science, 2008, 73(9): 463–468.
- [37] 朱礼强, 金丽梅. 凝固型酸奶稳定剂的研究现状及进展[J]. 农产品加工, 2022(13): 97–103, 106. [ZHU L Q, JIN L M. Research status and development of set yoghurt stabilizer[J]. Farm Products Processing, 2022(13): 97–103, 106.]
- [38] 吴新宇, 吴立军. 高级冰淇淋中复合乳化稳定剂的研究[J]. 冷饮与速冻食品工业, 2004, 10(2): 30–32. [WU X Y, WU L J. Application of mixed emulsifying stabilizer in ice cream[J]. Beverage & Fast Frozen Food Industry, 2004, 10(2): 30–32.]
- [39] SEO C W, OH N S. Functional application of maillard conjugate derived from a kappa-carrageenan/milk protein isolate mixture as a stabilizer in ice cream[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 161: 113406.
- [40] BAHRAMPARVAR M, MAZAHERI T. Application and functions of stabilizers in ice cream[J]. Food Reviews International, 2011, 27(4): 389–407.
- [41] FREIRE D O, WU B, HARTEL R W. Effects of structural attributes on the rheological properties of ice cream and melted ice cream[J]. Journal of Food Science, 2020, 85(11): 3885–3898.
- [42] FLORES A A, GOFF H D. Recrystallization in ice cream after constant and cycling temperature storage conditions as affected by stabilizers[J]. Journal of Dairy Science, 1999, 82(7): 1408–1415.
- [43] BAHRAMPARVAR M, GOFF H D. Basil seed gum as a novel stabilizer for structure formation and reduction of ice recrystallization in ice cream[J]. Dairy Science & Technology, 2013, 93(3): 273–285.
- [44] 吴立军, 李兵, 潘振华. 新型增稠剂的性质及其在冰淇淋生产中的应用[J]. 冷饮与速冻食品工业, 1998, 4(2): 28–31. [WU L Y, LI B, PAN Z H. Properties of new thickener and its application in ice cream production[J]. Beverage & Fast Frozen Food Industry, 1998, 4(2): 28–31.]
- [45] BLOND G. Velocity of linear crystallization of ice in macromolecular systems[J]. Cryobiology, 1988, 25(1): 61–66.
- [46] KD A, SA B, EJ A. The effects of selected stabilizers addition on physical properties and changes in crystal structure of whey ice-cream[J]. LWT-Food Science and Technology, 2022, 154: 112841.
- [47] 苏蕾. 糖醇对冰晶大小的影响及在冰淇淋中的应用[D]. 天津: 天津商业大学, 2017. [SU L. The effect of sugar alcohol on the size of ice crystals and the application in ice cream[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2017.]
- [48] HAGIWARA T, HARTEL R W. Effect of sweetener, stabilizer, and storage temperature on ice recrystallization in ice cream[J]. Journal of Dairy Science, 1996, 79(5): 735–744.
- [49] KLINMALAI P, SHIBATA M, HAGIWARA T. Recrystallization of ice crystals in trehalose solution at isothermal condition[J]. Food Biophysics, 2017, 12(4): 404–411.
- [50] SEI T, GONDA T, ARIMA Y. Growth rate and morphology of ice crystals growing in a solution of trehalose and water[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 240(1): 218–229.
- [51] 张慧. 蛋清蛋白基脂肪替代品的研究及其在冰淇淋中的应用[D]. 南昌: 江西农业大学, 2019. [ZHANG H. Research on egg white protein-based fat substitute and its application in ice cream[D]. Nanchang: Jiangxi Agricultural University, 2019.]
- [52] LIU Y, LIU A, LIU L, et al. The relationship between water-holding capacities of soybean-whey mixed protein and ice crystal size for ice cream[J]. Journal of Food Process Engineering, 2021, 44(7): 1–6.
- [53] DAVIES P L. Ice-binding proteins: A remarkable diversity of structures for stopping and starting ice growth[J]. Trends in Biochemical Sciences, 2014, 39(11): 548–555.
- [54] CHEN X, SHI X, CAI X, et al. Ice-binding proteins: a remarkable ice crystal regulator for frozen foods[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020(17): 1–14.
- [55] 刘梅芳. 抗冻蛋白在冰晶表面吸附结合的分子动力学模拟[D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2017. [LIU M F. A molecular simulation of antifreeze protein binding to ice crystal plane[D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2017.]
- [56] REGAND A, GOFF H D. Ice recrystallization inhibition in ice cream as affected by ice structuring proteins from winter wheat grass[J]. Journal of Dairy Science, 2006, 89(1): 49–57.
- [57] KIANI H, ZHANG Z H, SUN D W. Effect of ultrasound irradiation on ice crystal size distribution in frozen agar gel samples[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies Ifset, 2013, 18(2): 126–131.
- [58] 李秀霞, 刘孝芳, 刘宏影, 等. 超声波辅助冷冻与低温速冻对海鲈鱼冰晶形态及冻藏期间鱼肉肌原纤维蛋白结构的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21(10): 169–176. [LI X X, LIU X F, LIU H Y, et al. Effects of ultrasound-assisted freezing and cryogenic quick freezing on ice crystal morphology and myofibrin structure of sea bass(*Lateolabrax japonicus*) during frozen storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 169–176.]
- [59] 蓝蔚青, 赵家欣, 谢晶. 超声波处理技术在水产品加工中的应用研究进展[J]. 包装工程, 2022, 43(11): 132–139. [LAN W Q, ZHAO J X, XIE J. Research progress on the applications of ultrasound treatment technology in the processing of aquatic products[J]. Packaging Engineering, 2022, 43(11): 132–139.]
- [60] ZHANG C, SUN Q, CHEN Q, et al. Effects of ultrasound-assisted immersion freezing on the muscle quality and physicochemical properties of chicken breast[J]. International Journal of Refrigeration, 2020, 117(4): 247–255.
- [61] 孙献坤, 王庆玲, 刘瑞, 等. 超声波辅助冷冻技术及其对肉品质影响的研究进展[J]. 食品科技, 2022, 47(6): 153–158.
- [62] SUN X K, WANG Q L, LIU R, et al. Ultrasonic assisted freezing technology and its effect on meat quality: A review[J]. Food Science and Technology, 2022, 47(6): 153–158.]
- [63] CHEN X Q, LIU H Y, LI X X, et al. Effect of ultrasonic-as-

- sisted immersion freezing and quick-freezing on quality of sea bass during frozen storage[J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2021, 154: 112737.
- [63] ZHENG L, SUN D W, et al. Innovative applications of power ultrasound during food freezing processes-A review[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 17(1): 16–23.
- [64] MORTAZAVI A, TABATABAIE F. Study of ice cream freezing process after treatment with ultrasound[J]. *World Applied Sciences Journal*, 2008, 4(2): 188–190.
- [65] AKDENIZ V, AKALIN A S. New approach for yoghurt and ice cream production: High-intensity ultrasound[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, 86: 392–398.
- [66] JHA P, XANTHAKIS E, JURY V, et al. An overview on magnetic field and electric field interactions with ice crystallisation; application in the case of frozen food[J]. *Crystals*, 2017, 7(10): 299.
- [67] 林珩迅. 静磁场辅助超冰温贮藏对牛肉品质的影响[D]. 天津: 天津商业大学, 2021. [LIN H X. Effect of static magnetic field assisted controlled supercooling-point storage on quality of beef[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2021.]
- [68] 王鹏飞. 电磁场对细胞冻结特性的影响[D]. 天津: 天津商业大学, 2015. [WANG P F. The effect of electromagnetic field on cell freezing properties[D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2021.]
- [69] TOLEDO E J L, RAMALHO T C, MAGRIOTIS Z M. Influence of magnetic field on physical-chemical properties of the liquid water: Insights from experimental and theoretical models[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 888(1-3): 409–415.
- [70] FERNANDEZ P P, OTERO L, GUIGNON B, et al. High-pressure shift freezing versus high-pressure assisted freezing: Effects on the microstructure of a food model[J]. *Food Hydrocolloids*, 2006, 20(4): 510–522.
- [71] 孙志利, 李婧, 王波, 等. 食品冻结过程的辅助技术研究进展[J]. *冷藏技术*, 2022, 45(2): 1–11. [SUN Z L, LI J, WANG B, et al. Research progress of assistant technology in food freezing process[J]. *Journal of Refrigeration Technology*, 2022, 45(2): 1–11.]
- [72] FERNANDEZ P P, MARTINO M N, ZARITZKY N E, et al. Effects of locust bean, xanthan and guar gums on the ice crystals of a sucrose solution frozen at high pressure[J]. *Food Hydrocolloids*, 2007, 21(4): 507–515.
- [73] ALIZADEH E, CHAPLEAU N, DE-LAMBALLERIE M, et al. Impact of freezing process on salt diffusivity of seafood: Application to salmon (aalmo salar) using conventional and pressure shift freezing[J]. *Food and Bioprocess Technology*, 2009, 2(3): 257–262.
- [74] TAN M, MEI J, XIE J. The formation and control of ice crystal and its impact on the quality of frozen aquatic products: A review[J]. *Crystals*, 2021, 11(1): 68.
- [75] FALLAH-JOSHAQANI S, HAMDAMI N, KESHAVARZI E, et al. Evaluation of the static electric field effects on freezing parameters of some food systems[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2019, 99: 30–36.
- [76] PAHLAVANZADEH H, HEJAZI S, MANTEGHIAN M. Hydrate formation under static and pulsed electric fields[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 77: 103232.
- [77] WANG Q, LI Y, SUN D W, et al. Effects of high-voltage electric field produced by an improved electrode system on freezing behaviors and selected properties of agarose gel[J]. *Journal of Food Engineering*, 2019, 254: 25–33.
- [78] 高文宏, 陈秋妍, 王启军, 等. 静电场对葡萄糖溶液和蔗糖溶液冰晶生长影响[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(10): 21–29. [GAO W H, CHEN Q Y, WANG Q J, et al. Effects of electrostatic field on ice crystals formation of glucose and sucrose solution[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(10): 21–29.]