

**Biên soạn: PGS. TS. NGUYỄN VĂN MƯỜI  
TS. TRẦN THANH TRÚC**

**GIÁO TRÌNH  
CÁC QUÁ TRÌNH NHIỆT ĐỘ THẤP  
TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM**



**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC CẦN THƠ  
2018**

## LỜI GIỚI THIỆU

Nhằm góp phần làm phong phú nguồn tư liệu phục vụ nghiên cứu, học tập cho bạn đọc và sinh viên Khoa Nông nghiệp và Sinh học Ứng dụng - Trường Đại học Cần Thơ, Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ ấn hành và giới thiệu cùng bạn đọc giáo trình “Các quá trình nhiệt độ thấp trong chế biến thực phẩm” do Phó Giáo sư, Tiến sĩ Nguyễn Văn Mười và Tiến sĩ Trần Thanh Trúc biên soạn.

Giáo trình gồm 02 phần chính là Cơ sở lý thuyết có 13 chương và phần thực hành có 08 bài, nội dung chủ yếu giới thiệu về vai trò của nhiệt độ thấp trong bảo quản và chế biến thực phẩm; Kỹ thuật điều khiển khí quyển trong quá trình bảo quản lạnh; các quá trình làm lạnh đông thực phẩm như lạnh đông thịt và sản phẩm thịt, lạnh đông thủy hải sản. Thêm vào đó, cuối mỗi chương còn có nhiều bài tập hữu ích cho bạn đọc. Giáo trình là tài liệu học tập có giá trị cho sinh viên các ngành có liên quan đến làm lạnh và lạnh đông thực phẩm.

Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ chân thành cảm ơn các tác giả và sự đóng góp ý kiến của quý Thầy cô trong Hội đồng thẩm định trường Đại học Cần Thơ để giáo trình “Các quá trình nhiệt độ thấp trong chế biến thực phẩm” được ra mắt bạn đọc.

Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ trân trọng giới thiệu đến sinh viên, giảng viên và bạn đọc giáo trình này.

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC CẦN THƠ

### BIÊN MỤC TRƯỚC XUẤT BẢN THỰC HIỆN BỞI TRUNG TÂM HỌC LIỆU TRƯỜNG ĐẠI HỌC CẦN THƠ

Nguyễn, Văn Mười  
Giáo trình các quá trình nhiệt độ thấp trong chế biến thực phẩm / Nguyễn Văn Mười.  
Trần Thanh Trúc. – Cần Thơ : Nxb. Đại học Cần Thơ, 2016.  
406 tr. : minh họa ; 24 cm  
Sách có danh mục tài liệu tham khảo  
ISBN: 9786049197239  
1. Food – Preservation 2. Bảo quản thực phẩm 3. Kỹ thuật bảo quản

1. Nhan đề. II. Trần. Thanh Trúc  
664.028 – DDC 23  
M558

MFN 215430



## LỜI MỞ ĐẦU

Từ năm 1875 với sự phát triển của hệ thống máy lạnh amoniac, ngành công nghiệp lạnh đã có sự lớn mạnh một cách vững chắc. Trong suốt hơn 40 năm qua, sự lựa chọn của người tiêu dùng đã được thay đổi bởi phát triển sản xuất, phân phối và bán lẻ thực phẩm. Có lẽ sự phát triển nổi bật nhất là việc tiếp thị rộng rãi và quy mô ngày càng mở rộng của các loại thực phẩm vốn dễ bị hư hỏng dạng ướp lạnh và lạnh đông. Tiện dụng, dễ chuẩn bị, hình ảnh “tươi” và “lạnh mạnh” cùng sự lựa chọn phong phú là các tính năng hấp dẫn của thực phẩm được xử lý ở nhiệt độ thấp.

Giáo trình này được chia thành 2 phần chính: Phần 1 là các lý thuyết về chế biến và bảo quản thực phẩm ở nhiệt độ thấp; phần 2 là các bài thực hành trong lĩnh vực lạnh thực phẩm.

Thực phẩm lạnh có ưu điểm là mùi vị và chất lượng rất gần với thực phẩm tươi so với các thực phẩm bảo quản hay chế biến khác (chương 1). Việc hạ thấp nhiệt độ làm chậm lại những thay đổi sinh hóa và vi sinh xảy ra trong khi bảo quản thực phẩm. Việc bảo quản bằng phương pháp hạ thấp nhiệt độ thực phẩm có những lợi ích quan trọng trong vấn đề duy trì các tính chất cảm quan và giá trị dinh dưỡng để chế biến các sản phẩm có chất lượng cao. Thực tế những sản phẩm này được nâng tầm quan trọng trong những thập niên cuối của thế kỷ XX. Chẳng hạn như việc tồn trữ thực phẩm tươi bằng làm lạnh (chilling) (chương 2) trở thành một phương thức bảo quản chủ yếu. Sự gia tăng nhanh của các thực phẩm lạnh ăn liền (ready-to-eat chilled foods) được bao gói trong khí quyển điều chỉnh (modified atmosphere) là bước phát triển quan trọng trong 20 năm gần đây (chương 3). Tăng khả năng cạnh tranh cùng với những mối quan tâm lớn hơn về an toàn và chất lượng sản phẩm đã khuyến khích một số nhà sản xuất thực phẩm sử dụng công nghệ làm lạnh chân không, trong đó những lợi thế bao gồm thời gian xử lý ngắn, tiết kiệm năng lượng đáng kể, cải thiện thời gian bảo quản, chất lượng và an toàn cho sản phẩm (chương 4).

Về căn bản, việc hạ thấp nhiệt độ bảo quản sẽ làm thực phẩm được tồn trữ lâu hơn. Sự chuyển pha của nước khi hạ thấp nhiệt độ (chương 5) ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm sau cùng và lạnh đông (chương 6, 7) tiếp tục là một phương pháp chế biến quan trọng để sản xuất thực phẩm có thời gian bảo quản dài.



Sấy thăng hoa và cô đặc nhiệt độ thấp (chương 8) vẫn là những kỹ thuật tiên tiến, trong đó việc tách nước ra khỏi thực phẩm được thực hiện bằng phương pháp lạnh đông thích hợp, kết quả là cung cấp các sản phẩm có chất lượng cao. Tuy nhiên, đầu tư thiết bị và chi phí vận hành cao của những công nghệ này làm cản trở mạnh sự tiếp nhận sản phẩm đối với người tiêu dùng.

Năm chương tiếp theo (chương 9, 10, 11, 12, 13) lần lượt đi sâu vào những kiến thức có liên quan đến việc lạnh đông các nhóm sản phẩm tiêu biểu: lạnh đông thịt, lạnh đông thủy và hải sản, lạnh đông rau củ, lạnh đông trái cây, lạnh đông các sản phẩm từ trứng và sữa. Đây là những nông sản tiêu biểu của vùng Đồng bằng sông Cửu Long, hằng năm được sản xuất với sản lượng lớn nhưng vẫn còn tồn thất nhiều sau thu hoạch vì việc chế biến và bảo quản chưa được đầu tư đúng mức, nhất là trong việc áp dụng nhiệt độ thấp.

Phân lý thuyết thực hành gồm 8 bài nhằm cung cấp cho học viên cao học và sinh viên ngành Công nghệ thực phẩm kiểm tra lại những lý thuyết có liên quan đến dây chuyền lạnh. Các bài thực hành bao gồm từ việc tính toán quá trình làm lạnh các loại thực phẩm trên cơ sở của sự truyền nhiệt bất ổn định đến những vấn đề có liên quan mật thiết đến lạnh đông thực phẩm như ảnh hưởng của trạng thái nguyên liệu, phương pháp lạnh đông, loại bao bì, tiền xử lý nhiệt. Bên cạnh đó, việc xác định các thông số kỹ thuật của quá trình như điểm đóng băng, điểm quá lạnh, thời gian và tốc độ lạnh đông cũng là những chủ đề được quan tâm. Cụ thể, 8 bài thực hành trong tài liệu này là:

1. Tính toán quá trình làm lạnh thực phẩm theo truyền nhiệt bất ổn định
2. Ảnh hưởng của trạng thái nguyên liệu đến thời gian lạnh đông
3. Lạnh đông thực phẩm bằng hỗn hợp sinh hàn
4. Xác định điểm đóng băng và điểm quá lạnh của thực phẩm
5. Xác định thời gian và tốc độ lạnh đông thực phẩm
6. Ảnh hưởng của bao bì đến sự thay đổi thời gian lạnh đông
7. Tác động của quá trình chill đến sự thay đổi chất lượng sản phẩm lạnh đông
8. Tan giá thực phẩm lạnh đông

Các hệ vi sinh vật và enzyme được kiểm hãm ở nhiệt độ thấp nhưng khác với chế biến nhiệt, chúng không bị tiêu diệt. Bất kỳ sự gia tăng nhiệt độ nào cũng có thể tạo cơ hội cho các vi khuẩn gây bệnh phát triển hoặc gia tăng tốc độ hư hỏng thực phẩm. Kiểm soát cẩn thận để duy trì nhiệt độ bảo quản thấp và chuẩn bị thực phẩm một cách nhanh chóng dưới các điều kiện vệ sinh nghiêm ngặt nhằm ngăn chặn sự hư hỏng hoặc ngộ độc thực phẩm.

Sự cần thiết về duy trì nhiệt độ làm lạnh hoặc lạnh đông trong xuyên suốt dây chuyền là đòi hỏi cơ bản đối với nhà sản xuất cũng như nhà phân phối và lĩnh vực này có sự phát triển đáng kể để cải thiện hiệu quả, giảm giá thành, đồng thời giảm nguy cơ hư hỏng và ngộ độc thực phẩm.

Giáo trình này được hoàn thành trên cơ sở tham khảo những tài liệu đã được công bố từ nhiều tác giả trên thế giới trong lĩnh vực làm lạnh và lạnh đông thực phẩm. Bên cạnh đó, những nội dung trong Giáo trình “Chế biến và tồn trữ lạnh thực phẩm” được nhóm tác giả trực tiếp giảng dạy cho sinh viên ngành Công nghệ thực phẩm – Trường Đại học Cần Thơ từ năm 1983 đến nay, tài liệu Công nghệ chế biến lạnh thực phẩm (nhà xuất bản Giáo dục, 2007) là tư liệu bổ sung cần thiết. Ngoài ra, những kinh nghiệm viết bài giảng và các kiến thức thực tế về chế biến lạnh thủy sản trong những năm tác giả cộng tác (2003 – 2005) với dự án SEAQIP (DANIDA – Đan Mạch) làm phong phú thêm nội dung và hình thức của giáo trình này.

Xin chân thành cảm ơn tất cả đồng nghiệp – những người đã góp ý cho những sai sót trong quá trình hoàn thành giáo trình.

ĐỒNG TÁC GIẢ

PGS. TS. Nguyễn Văn Mười, TS. Trần Thanh Trúc

## MỤC LỤC

|                                                                                 |           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>PHẦN 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT</b>                                                  | <b>1</b>  |
| <b>Chương 1. VAI TRÒ CỦA NHIỆT ĐỘ THẤP TRONG BẢO QUẢN VÀ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM</b> | <b>3</b>  |
| 1. KHÁI QUÁT CHUNG                                                              | 3         |
| 1.1 Phương pháp sống (biosis)                                                   | 4         |
| 1.2 Phương pháp nửa sống (anabiosis)                                            | 4         |
| 1.3 Phương pháp tiêu diệt sự sống (abiosis)                                     | 7         |
| 2. NHỮNG THÀNH TỰU ĐẦU TIÊN TRONG LĨNH VỰC NHIỆT ĐỘ THẤP                        | 7         |
| 3. GIÁ TRỊ DINH DƯỠNG CỦA SẢN PHẨM THỰC PHẨM LẠNH                               | 9         |
| 4. GIÁ TRỊ KINH TẾ XÃ HỘI CỦA VIỆC LẠNH ĐÔNG SẢN PHẨM THỰC PHẨM                 | 12        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                               | 12        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                              | 13        |
| <b>Chương 2. TỒN TRỮ THỰC PHẨM Ở NHIỆT ĐỘ LẠNH</b>                              | <b>15</b> |
| 1. TỔNG QUAN                                                                    | 15        |
| 2. PHƯƠNG PHÁP LÀM LẠNH THỰC PHẨM                                               | 16        |
| 2.1 Giới thiệu                                                                  | 16        |
| 2.2 Lý thuyết làm lạnh                                                          | 17        |
| 2.3 Hệ thống làm lạnh                                                           | 26        |
| 2.4 Thời gian làm lạnh                                                          | 31        |
| 3. TỒN TRỮ LẠNH THỰC PHẨM                                                       | 33        |
| 3.1 Kiểm soát các điều kiện tồn trữ                                             | 33        |
| 3.2 Kiểm tra nhiệt độ                                                           | 34        |
| 3.3 Tác động của quá trình tồn trữ lạnh đối với thực phẩm                       | 35        |
| 3.4 Hoạt động của thực phẩm tồn trữ ở nhiệt độ thấp                             | 36        |
| 3.5 Các nguyên nhân tổn thất chất lượng                                         | 39        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                               | 41        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                              | 41        |
| <b>Chương 3. KỸ THUẬT ĐIỀU KHIỂN KHÍ QUYỀN TRONG QUÁ TRÌNH BẢO QUẢN LẠNH</b>    | <b>44</b> |
| 1. TỔNG QUAN                                                                    | 44        |
| 2. BẢO QUẢN BẰNG KHÍ QUYỀN CẢI BIẾN (MAS) VÀ KHÍ QUYỀN KIỂM SOÁT (CAS)          | 46        |



|                                                                        |           |
|------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3. BAO GÓI VỚI KHÍ QUYỀN CẢI BIẾN (MAP)                                | 48        |
| 3.1 MAP cho thực phẩm tươi                                             | 48        |
| 3.2 MAP cho thực phẩm chế biến                                         | 51        |
| 3.3 Vật liệu bao bì dành cho MAP                                       | 53        |
| 4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU KHIỂN KHÍ QUYỀN TRONG THỰC PHẨM ĐÓNG GÓI           | 53        |
| 4.1 Đóng gói chân không                                                | 53        |
| 4.2 Bao gói khí                                                        | 54        |
| 4.3 Cải biến không khí bằng máy                                        | 54        |
| 4.4 Sự cải biến khí quyền khác nhau                                    | 55        |
| 5. KHÍ SỬ DỤNG TRONG PHƯƠNG PHÁP MAP                                   | 55        |
| 5.1 Oxygen                                                             | 56        |
| 5.2 Carbon dioxide                                                     | 56        |
| 5.3 Nitrogen                                                           | 58        |
| 5.4 Carbon monoxide (CO)                                               | 58        |
| 5.5 Các loại khí khác                                                  | 59        |
| 5.6 Hỗn hợp khí                                                        | 59        |
| 5.7 Nguồn khí                                                          | 59        |
| 6. VẤN ĐỀ VI SINH VẬT HỌC ĐỐI VỚI PHƯƠNG PHÁP MAP                      | 60        |
| 6.1 Ảnh hưởng của vi sinh vật gây hỏng thực phẩm                       | 61        |
| 6.2 Ảnh hưởng của vi sinh vật gây bệnh                                 | 62        |
| 6.3 Nhiệt độ tồn trữ                                                   | 62        |
| 7. HỆ THỐNG BAO BÌ HOẠT ĐỘNG                                           | 63        |
| 7.1 Thẩm khí ethylene                                                  | 63        |
| 7.2 Chất làm sạch oxygen                                               | 63        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                      | 66        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                     | 66        |
| <b>Chương 4. KỸ THUẬT LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM</b> | <b>70</b> |
| 1. LÝ THUYẾT VỀ LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG                                    | 70        |
| 2. ỨNG DỤNG CỦA LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG                                    | 72        |
| 2.1 Rau quả tươi                                                       | 72        |
| 2.2 Thịt và sản phẩm thịt                                              | 74        |
| 2.3 Thủy sản                                                           | 76        |
| 2.4 Sản phẩm bánh                                                      | 76        |
| 2.5 Thực phẩm chuẩn bị sẵn                                             | 77        |
| 3. THUẬN LỢI VÀ BẤT LỢI CỦA LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG                        | 77        |
| 4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG                 | 82        |

|                                                                                                                      |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5. KẾT LUẬN                                                                                                          | 83         |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                                    | 84         |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                                   | 84         |
| <b>Chương 5. SỰ CHUYỂN PHA VÀ CÁC TRẠNG THÁI TRONG THỰC PHẨM LẠNH ĐÔNG</b>                                           | <b>88</b>  |
| 1. KHÁI QUÁT CHUNG                                                                                                   | 88         |
| 2. GIỚI THIỆU VỀ SỰ CHUYỂN PHA TRONG THỰC PHẨM                                                                       | 89         |
| 2.1 Giới thiệu                                                                                                       | 89         |
| 2.2 Phân loại các quá trình chuyển pha                                                                               | 91         |
| 3. SỰ CHUYỂN PHA CỦA NƯỚC TRONG THỰC PHẨM                                                                            | 98         |
| 3.1 Giãn đồ pha của nước                                                                                             | 99         |
| 3.2 Sự đóng băng và tan chảy                                                                                         | 100        |
| 3.3 Sự tan chảy của dung dịch eutectic                                                                               | 102        |
| 3.4 Sự hiện diện của nước dạng plastic trong thực phẩm<br>(Sự chuyển pha của thành phần thực phẩm dạng vô định hình) | 103        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                                    | 106        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                                   | 106        |
| <b>Chương 6. TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ SỰ PHÁT TRIỂN TÍNH THỂ ĐÁ TRONG THỰC PHẨM LẠNH ĐÔNG</b>                         | <b>110</b> |
| 1. GIỚI THIỆU                                                                                                        | 110        |
| 2. SỰ THAY ĐỔI NHIỆT ĐỘ THỰC PHẨM TRONG QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG                                                          | 111        |
| 2.1 Đường cong lạnh đông                                                                                             | 112        |
| 2.2 Sự hình thành tinh thể đá                                                                                        | 113        |
| 2.3 Sự cô đặc của chất tan                                                                                           | 115        |
| 2.4 Sự thay đổi thể tích                                                                                             | 116        |
| 3. TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG TRONG QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG                                                                    | 117        |
| 3.1 Độ hạ băng điểm (Freezing temperature depression)                                                                | 117        |
| 3.2 Tỷ lệ nước không đóng băng                                                                                       | 120        |
| 4. TÍNH CHẤT NHIỆT LÝ CỦA THỰC PHẨM ĐÔNG LẠNH                                                                        | 122        |
| 4.1 Khối lượng riêng của sản phẩm (product density)                                                                  | 122        |
| 4.2 Nhiệt dung riêng của sản phẩm                                                                                    | 124        |
| 4.3 Hệ số truyền nhiệt của sản phẩm                                                                                  | 125        |
| 4.4 Enthalpy của thực phẩm                                                                                           | 129        |
| 4.5 Nhiệt dung riêng biểu kiến của thực phẩm                                                                         | 131        |
| 4.6 Hệ số khuếch tán nhiệt biểu kiến                                                                                 | 132        |
| 5. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN THỜI GIAN LẠNH ĐÔNG THỰC PHẨM                                                           | 133        |



|                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.1 Sự cần thiết của việc tính toán thời gian lạnh đông                                                    | 134 |
| 5.2 Công thức tính thời gian lạnh đông                                                                     | 134 |
| 5.3 Phương pháp dự đoán thời gian lạnh đông bằng cách đưa về một dạng hình học tương tự ellipsoid          | 144 |
| 6. CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ HỆ THỐNG LẠNH ĐÔNG THỰC PHẨM                                                         | 147 |
| 6.1 Hệ thống tiếp xúc trực tiếp                                                                            | 148 |
| 6.2 Hệ thống tiếp xúc gián tiếp                                                                            | 151 |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                          | 154 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                         | 154 |
| <b>Chương 7. TÁC ĐỘNG CỦA LẠNH ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG THỰC PHẨM</b>                                           | 158 |
| 1. KHÁI QUÁT CHUNG                                                                                         | 158 |
| 2. TƯƠNG QUAN CỦA TỐC ĐỘ LẠNH ĐÔNG VÀ CHẤT LƯỢNG THỰC PHẨM                                                 | 159 |
| 2.1 Tầm quan trọng của việc điều khiển tốc độ lạnh đông                                                    | 159 |
| 2.2 Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến cấu trúc tế bào thực phẩm                                           | 161 |
| 3. TÁC ĐỘNG CỦA LẠNH ĐÔNG ĐẾN SỰ PHÁT TRIỂN VI SINH VẬT                                                    | 164 |
| 3.1 Sự phát triển của vi sinh vật trong thực phẩm lạnh đông                                                | 164 |
| 3.2 Sự phá hủy của vi sinh vật trong quá trình lạnh đông và trữ đông sản phẩm                              | 165 |
| 4. SỰ BIẾN ĐỔI CHẤT LƯỢNG CỦA THỰC PHẨM ĐÔNG LẠNH TRONG QUÁ TRÌNH TRỮ ĐÔNG                                 | 166 |
| 4.1 Sự biến đổi vật lý                                                                                     | 166 |
| 4.2 Ảnh hưởng của các biến đổi hóa học xảy ra trong quá trình đông và tồn trữ đông đến chất lượng sản phẩm | 168 |
| 4.3 Sự biến đổi sinh hóa                                                                                   | 170 |
| 5. SỰ ỔN ĐỊNH CỦA SẢN PHẨM LẠNH ĐÔNG                                                                       | 170 |
| 5.1 Vai trò của nhiệt độ chuyển pha thủy tinh đến sự ổn định chất lượng thực phẩm đông lạnh                | 171 |
| 5.2 Ảnh hưởng của TTT – PPP đến khả năng tồn trữ thực phẩm                                                 | 173 |
| 6. TAN GIÁ THỰC PHẨM                                                                                       | 175 |
| 6.1 Vai trò quan trọng của công đoạn tan giá                                                               | 175 |
| 6.2 Quá trình tan giá                                                                                      | 176 |
| 6.3 Yêu cầu của kỹ thuật tan giá                                                                           | 177 |
| 6.4 Thiết bị tan giá                                                                                       | 178 |
| 6.5 Ảnh hưởng của quá trình tan giá đến sự thay đổi chất lượng thực phẩm                                   | 178 |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                          | 181 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                         | 181 |

|                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Chương 8. ỨNG DỤNG LẠNH ĐÔNG TRONG TÁCH NƯỚC THỰC PHẨM</b>                                       | 184 |
| 1. TẦM QUAN TRỌNG CỦA SẤY THĂNG HOA VÀ CÔ ĐẶC NHIỆT ĐỘ THẤP TRONG BẢO QUẢN VÀ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM    | 184 |
| 2. SẤY THĂNG HOA                                                                                    | 185 |
| 2.1 Khái quát chung                                                                                 | 185 |
| 2.2 Các bộ phận cơ bản của một máy sấy thăng hoa                                                    | 188 |
| 2.3 Các giai đoạn của quá trình sấy thăng hoa                                                       | 188 |
| 2.4 Sự truyền nhiệt và truyền khối trong sấy thăng hoa                                              | 190 |
| 2.5 Thiết bị                                                                                        | 194 |
| 2.6 Ảnh hưởng của các thông số trong quá trình sấy thăng hoa đến hiệu suất và đặc điểm của sản phẩm | 195 |
| 2.7 Tính chất của thực phẩm sấy thăng hoa                                                           | 197 |
| 3. CÔ ĐẶC NHIỆT ĐỘ THẤP                                                                             | 202 |
| 3.1 Lý thuyết                                                                                       | 202 |
| 3.2 Hệ thống cô đặc nhiệt độ thấp                                                                   | 204 |
| 3.3 Tác động của các thông số trong quá trình                                                       | 206 |
| 3.4 Ứng dụng của cô đặc lạnh trong công nghiệp thực phẩm                                            | 208 |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                   | 209 |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                  | 209 |
| <b>Chương 9. LẠNH ĐÔNG THỊT VÀ SẢN PHẨM THỊT</b>                                                    | 212 |
| 1. GIỚI THIỆU                                                                                       | 212 |
| 2. QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG THỊT                                                                         | 212 |
| 2.1 Sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình lạnh đông thịt                                             | 212 |
| 2.2 Sự kết tinh của nước trong thịt lạnh đông                                                       | 214 |
| 3. THIẾT BỊ LẠNH ĐÔNG THỊT                                                                          | 215 |
| 3.1 Lạnh đông bằng không khí                                                                        | 215 |
| 3.2 Lạnh đông bản mỏng                                                                              | 216 |
| 4. ẢNH HƯỞNG CỦA TỐC ĐỘ LẠNH ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG THỊT                                               | 216 |
| 4.1 Khía cạnh vi sinh vật                                                                           | 216 |
| 4.2 Dinh dưỡng                                                                                      | 217 |
| 4.3 Cảm quan                                                                                        | 217 |
| 4.4 Hao hụt khi tan giá                                                                             | 218 |
| 5. TRỮ ĐÔNG THỊT VÀ SẢN PHẨM THỊT                                                                   | 218 |
| 5.1 Biến đổi vật lý khi trữ đông                                                                    | 219 |
| 5.2 Chất lượng dinh dưỡng và vệ sinh                                                                | 220 |
| 5.3 Chất lượng cảm quan                                                                             | 220 |
| 5.4 Thời gian tồn trữ                                                                               | 223 |



|                                                                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.5 Bao gói                                                                                                      | 223        |
| 6. TAN GIÁ SẢN PHẨM THỊT                                                                                         | 224        |
| 6.1 Sự rã rời sản phẩm sau khi tan giá                                                                           | 224        |
| 6.2 Chất lượng vi sinh                                                                                           | 225        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                                | 225        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                               | 225        |
| <b>Chương 10. LẠNH ĐÔNG THỦY HẢI SẢN</b>                                                                         | <b>227</b> |
| 1. KHÁI QUÁT                                                                                                     | 227        |
| 2. ẢNH HƯỞNG CỦA VIỆC CHUẨN BỊ VÀ BAO BÌ ĐẾN THỦY SẢN LẠNH                                                       | 228        |
| 2.1 Chuẩn bị sản phẩm                                                                                            | 229        |
| 2.2 Vật liệu và phương pháp bao gói                                                                              | 229        |
| 2.3 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến màu sắc, hình dạng bên ngoài và sự chấp nhận của khách hàng | 230        |
| 2.4 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến vị ngon                                                     | 232        |
| 3. PHƯƠNG DIỆN SINH HÓA CỦA LẠNH ĐÔNG THỦY SẢN                                                                   | 234        |
| 3.1 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến giá trị dinh dưỡng                                          | 234        |
| 3.2 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến các phản ứng hóa học bên trong                              | 235        |
| 4. VI SINH VẬT TRONG THỰC PHẨM LẠNH ĐÔNG                                                                         | 237        |
| 4.1 Sự đề kháng của vi sinh vật đối với lạnh đông và trữ đông                                                    | 237        |
| 4.2 Sự sinh sản của vi sinh vật trong thực phẩm lạnh đông                                                        | 237        |
| 4.3 Vi sinh vật của thực phẩm tan giá                                                                            | 238        |
| 4.4 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến chất lượng và an toàn vi sinh                               | 239        |
| 5. LẠNH ĐÔNG CÁ                                                                                                  | 242        |
| 5.1 Giới thiệu                                                                                                   | 242        |
| 5.2 Nguyên tắc và ứng dụng trong hải sản lạnh đông                                                               | 244        |
| 5.3 Thời gian bảo quản hải sản lạnh đông                                                                         | 247        |
| 6. LẠNH ĐÔNG GIÁP XÁC                                                                                            | 249        |
| 6.1 Giới thiệu chung                                                                                             | 249        |
| 6.2 Phương pháp lạnh đông                                                                                        | 249        |
| 6.3 Mạ băng                                                                                                      | 254        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                                | 255        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                               | 255        |
| <b>Chương 11. LẠNH ĐÔNG RAU CŨ</b>                                                                               | <b>260</b> |
| 1. GIỚI THIỆU CHUNG                                                                                              | 260        |
| 2. TẦM QUAN TRỌNG CỦA LẠNH ĐÔNG RAU TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN THỰC PHẨM                                         | 261        |

|                                                                                                               |            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3. TÁC DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘ THẤP ĐỐI VỚI RAU CŨ                                                                  | 262        |
| 4. CÔNG NGHỆ LẠNH ĐÔNG RAU                                                                                    | 263        |
| 5. ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH CHUẨN BỊ VÀ BAO GÓI ĐẾN CHẤT LƯỢNG RAU CŨ LẠNH ĐÔNG                                | 265        |
| 5.1 Chuẩn bị rau củ                                                                                           | 265        |
| 5.2 Giai đoạn bao gói rau củ lạnh đông                                                                        | 272        |
| 6. ẢNH HƯỞNG CỦA LẠNH ĐÔNG VÀ TRỮ ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG RAU CŨ                                                  | 273        |
| 6.1 Màu sắc                                                                                                   | 273        |
| 6.2 Sự thay đổi cấu trúc                                                                                      | 278        |
| 6.3 Hương vị                                                                                                  | 280        |
| 6.4 Sự thay đổi pH                                                                                            | 281        |
| 6.5 Giá trị dinh dưỡng                                                                                        | 282        |
| 7. SỰ CHẤP NHẬN CỦA NGƯỜI TIÊU DÙNG                                                                           | 283        |
| 8. ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG VÀ TỒN TRỮ LẠNH ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG VI SINH VÀ TÍNH AN TOÀN CỦA SẢN PHẨM | 284        |
| 8.1 Chất lượng vi sinh của rau củ đông lạnh                                                                   | 284        |
| 8.2 Tính an toàn của sản phẩm lạnh đông                                                                       | 284        |
| 9. SỰ ỔN ĐỊNH CỦA SẢN PHẨM RAU LẠNH ĐÔNG                                                                      | 285        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                             | 287        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                            | 287        |
| <b>Chương 12. LẠNH ĐÔNG TRÁI CÂY</b>                                                                          | <b>293</b> |
| 1. TỔNG QUAN                                                                                                  | 293        |
| 2. CƠ SỞ KHOA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG TRÁI CÂY                                                            | 294        |
| 3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG CỦA TRÁI CÂY ĐÔNG LẠNH                                                 | 294        |
| 3.1 Ảnh hưởng của quá trình chuẩn bị và bao gói                                                               | 294        |
| 3.2 Ảnh hưởng của lạnh đông đến màu sắc, vẻ bên ngoài và sự chấp nhận của người tiêu dùng                     | 302        |
| 3.3 Ảnh hưởng của lạnh đông và tan giá đến đặc tính cảm quan của sản phẩm                                     | 305        |
| 3.4 Ảnh hưởng lạnh đông, tồn trữ lạnh đông và tan giá đến giá trị dinh dưỡng của trái cây đông lạnh           | 310        |
| 3.5 Ảnh hưởng của vi sinh vật đến chất lượng và sự an toàn thực phẩm trong lạnh đông                          | 313        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                                             | 314        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                                                            | 314        |



|                                                                                  |            |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Chương 13. LẠNH ĐÔNG SẢN PHẨM TỪ SỮA VÀ TRỨNG</b>                             | <b>318</b> |
| 1. SỰ CẦN THIẾT CỦA VIỆC ỨNG DỤNG KỸ THUẬT LẠNH ĐÔNG TRONG BẢO QUẢN TRỨNG VÀ SỮA | 318        |
| 2. CHẤT LƯỢNG VÀ SỰ AN TOÀN CỦA CÁC SẢN PHẨM SỮA LẠNH ĐÔNG                       | 319        |
| 2.1 Giới thiệu                                                                   | 319        |
| 2.2 Ảnh hưởng của lạnh đông đến các thành phần của sữa                           | 320        |
| 2.3 Kem – sản phẩm của công nghệ lạnh đông                                       | 323        |
| 2.4 Lạnh đông một số sản phẩm sữa khác                                           | 328        |
| 3. LẠNH ĐÔNG TRỨNG VÀ CÁC SẢN PHẨM TỪ TRỨNG                                      | 330        |
| 3.1 Chọn lựa nguồn nguyên liệu cho quá trình lạnh đông và trữ đông trứng         | 332        |
| 3.2 Vai trò của việc tiền xử lý nguyên liệu trước lạnh đông                      | 333        |
| 3.3 Lạnh đông trứng và sản phẩm từ trứng                                         | 336        |
| 3.4 Kiểm soát chất lượng trứng và sản phẩm lạnh đông từ trứng                    | 337        |
| CÂU HỎI THẢO LUẬN                                                                | 337        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                               | 338        |
| <b>PHẦN 2. THỰC HÀNH</b>                                                         | <b>343</b> |
| Bài 1. TÍNH TOÁN QUÁ TRÌNH LÀM LẠNH THỰC PHẨM THEO TRUYỀN NHIỆT BẤT ỔN ĐỊNH      | 345        |
| Bài 2. LẠNH ĐÔNG THỰC PHẨM BẰNG HỖN HỢP SINH HÀN                                 | 350        |
| Bài 3. XÁC ĐỊNH ĐIỂM ĐÓNG BĂNG VÀ ĐIỂM QUÁ LẠNH CỦA THỰC PHẨM                    | 353        |
| Bài 4. XÁC ĐỊNH THỜI GIAN VÀ TỐC ĐỘ LẠNH ĐÔNG THỰC PHẨM                          | 360        |
| Bài 5. ẢNH HƯỞNG CỦA TRẠNG THÁI NGUYÊN LIỆU ĐẾN THỜI GIAN LẠNH ĐÔNG              | 366        |
| Bài 6. ẢNH HƯỞNG CỦA BAO BÌ ĐẾN SỰ THAY ĐỔI THỜI GIAN LẠNH ĐÔNG                  | 369        |
| Bài 7. TÁC ĐỘNG CỦA QUÁ TRÌNH CHẦN ĐẾN SỰ THAY ĐỔI CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM LẠNH ĐÔNG | 372        |
| Bài 8. TAN GIÁ THỰC PHẨM                                                         | 375        |
| TÀI LIỆU THAM KHẢO                                                               | 380        |

## DANH MỤC HÌNH

### PHẦN 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

|           |                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Hình 1.1  | Các giai đoạn của một dây chuyền lạnh                                                                                                                                                                                                                           | 9   |
| Hình 2.1  | Truyền nhiệt không ổn định                                                                                                                                                                                                                                      | 23  |
| Hình 2.2  | Sơ đồ hệ thống máy lạnh                                                                                                                                                                                                                                         | 27  |
| Hình 4.1  | Sơ đồ hệ thống làm lạnh chân không quy mô phòng thí nghiệm                                                                                                                                                                                                      | 71  |
| Hình 4.2  | Áp suất bão hòa của nước                                                                                                                                                                                                                                        | 71  |
| Hình 4.3  | Sự phân bố nhiệt độ của các sản phẩm trong quá trình làm lạnh chân không                                                                                                                                                                                        | 79  |
| Hình 4.4  | Sự phân bố nhiệt độ của thịt nấu chín mẫu lớn (4 ÷ 5 kg) trong làm lạnh chân không                                                                                                                                                                              | 80  |
| Hình 5.1  | Phân loại các quá trình chuyển pha theo Ehrenfest (1933)                                                                                                                                                                                                        | 92  |
| Hình 5.2  | Sự thay đổi của enthalpy và năng lượng tự do Gibbs theo nhiệt độ                                                                                                                                                                                                | 93  |
| Hình 5.3  | Sự chuyển pha cơ bản của dạng vô định hình (trường hợp đường sucrose)                                                                                                                                                                                           | 95  |
| Hình 5.4  | Phương pháp xác định nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của dung dịch đường sucrose 80% (w/w) theo phương pháp DSC                                                                                                                                                   | 96  |
| Hình 5.5  | Đồ thị mô tả ảnh hưởng của sự chuyển pha thủy tinh đến hằng số điện môi, nhiệt dung riêng, hệ số giãn nở, độ nhớt, enthalpy và thể tích khi nguyên liệu ở trạng thái thủy tinh vô định hình được gia nhiệt đến nhiệt độ trên vùng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh | 97  |
| Hình 5.6  | Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự thay đổi tính chất của nguyên liệu ở vùng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh                                                                                                                                                           | 98  |
| Hình 5.7  | Giản đồ pha của nước                                                                                                                                                                                                                                            | 100 |
| Hình 5.8  | Sự chuyển pha của dung dịch sucrose 65% (w/w) khi gia nhiệt từ nhiệt độ -100°C đến 0°C ở tốc độ 5°C/phút                                                                                                                                                        | 101 |
| Hình 5.9  | Giản đồ pha của dung dịch NaCl 10%                                                                                                                                                                                                                              | 102 |
| Hình 5.10 | Khả năng hóa dẻo của nước trong thực phẩm dạng vô định hình                                                                                                                                                                                                     | 103 |
| Hình 5.11 | Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của sucrose, maltose và maltodextrin có khối lượng phân tử khác nhau                                                                                                                                                              | 104 |
| Hình 6.1  | Đồ thị biểu diễn sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian lạnh đông                                                                                                                                                                                                  | 112 |
| Hình 6.2  | Quá trình lạnh đông                                                                                                                                                                                                                                             | 114 |
| Hình 6.3  | Mối quan hệ giữa tỷ lệ nước đóng băng và nhiệt độ của quả mâm xôi                                                                                                                                                                                               | 121 |
| Hình 6.4  | Ảnh hưởng của lạnh đông đến sự thay đổi khối lượng riêng của dâu tây                                                                                                                                                                                            | 123 |



|           |                                                                                                                                                                                                  |     |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Hình 6.5  | (a) Hệ thống phân bố ba chiều của hệ hai thành phần đồng nhất;<br>(b) Hệ thống sợi hai chiều của hệ hai thành phần đồng nhất;<br>(c) Hệ thống phân lớp một chiều của hệ hai thành phần đồng nhất | 126 |
| Hình 6.6  | Ảnh hưởng của nhiệt độ lạnh đông đến sự thay đổi hệ số dẫn nhiệt của thịt nạc bò                                                                                                                 | 128 |
| Hình 6.7  | Tác động của nhiệt độ đến sự thay đổi enthalpy khi lạnh đông anh đào ngọt                                                                                                                        | 131 |
| Hình 6.8  | Tác động của nhiệt độ đến sự thay đổi nhiệt dung riêng biểu kiến của quả anh đào ngọt lạnh đông                                                                                                  | 132 |
| Hình 6.9  | Mối quan hệ giữa hệ số khuếch tán nhiệt và nhiệt độ trong suốt quá trình lạnh đông thực phẩm                                                                                                     | 133 |
| Hình 6.10 | Đồ thị xác định hằng số P và R sử dụng trong công thức Planck cho nguyên liệu có dạng hình khối                                                                                                  | 136 |
| Hình 6.11 | Đồ thị xác định giá trị P theo phương pháp thực nghiệm sử dụng trong công thức Planck theo chỉ số Planck và chỉ số Stefan                                                                        | 138 |
| Hình 6.12 | Đồ thị xác định giá trị R theo phương pháp thực nghiệm sử dụng trong công thức Planck theo chỉ số Planck và chỉ số Stefan                                                                        | 139 |
| Hình 6.13 | Đồ thị xác định giá trị của W theo tương quan giữa chỉ số Bi và yếu tố hình học $\beta$                                                                                                          | 139 |
| Hình 6.14 | Vật thể hình ellipsoid                                                                                                                                                                           | 147 |
| Hình 6.15 | Hệ thống lạnh đông tiếp xúc trực tiếp                                                                                                                                                            | 148 |
| Hình 6.16 | Hệ thống lạnh đông tầng sôi                                                                                                                                                                      | 149 |
| Hình 6.17 | Hệ thống lạnh đông kiểu nhúng                                                                                                                                                                    | 150 |
| Hình 6.18 | Hệ thống lạnh đông thương mại kiểu nhúng                                                                                                                                                         | 150 |
| Hình 6.19 | Sơ đồ hệ thống lạnh đông tiếp xúc gián tiếp                                                                                                                                                      | 151 |
| Hình 6.20 | Sơ đồ hệ thống lạnh đông bản mỏng                                                                                                                                                                | 151 |
| Hình 6.21 | Thiết bị lạnh đông bản mỏng                                                                                                                                                                      | 152 |
| Hình 6.22 | Lạnh đông kiểu thổi gió                                                                                                                                                                          | 153 |
| Hình 7.1  | Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến số lượng và kích thước tinh thể đá hình thành trong tế bào                                                                                                    | 160 |
| Hình 7.2  | Ảnh hưởng của quá trình lạnh đông đến cấu trúc mô tế bào thực vật                                                                                                                                | 162 |
| Hình 7.3  | Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến chất lượng thịt                                                                                                                                               | 163 |
| Hình 7.4  | Ảnh hưởng của thời gian bảo quản đến sự duy trì chlorophyll trong rau                                                                                                                            | 168 |
| Hình 7.5  | Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến sự thay đổi tính chất của rau                                                                                                                                | 169 |
| Hình 7.6  | Sự tồn thất vitamin C theo thời gian tồn trữ                                                                                                                                                     | 169 |
| Hình 7.7  | Giản đồ pha lý tưởng của hệ thống thực phẩm                                                                                                                                                      | 172 |
| Hình 7.8  | Ảnh hưởng của bao bì đến khả năng bảo quản thực phẩm lạnh đông                                                                                                                                   | 175 |
| Hình 7.9  | Sự biến đổi nhiệt độ của quá trình tan giá theo thời gian                                                                                                                                        | 176 |
| Hình 7.10 | Biến đổi của cấu trúc tế bào sau tan giá                                                                                                                                                         | 180 |

|                          |                                                                                                                                                                                                         |     |
|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Hình 8.1                 | Giản đồ pha của nước tinh khiết                                                                                                                                                                         | 186 |
| Hình 8.2                 | Sơ đồ mô tả hệ thống sấy thăng hoa                                                                                                                                                                      | 188 |
| Hình 8.3                 | Các dạng cơ bản của sấy thăng hoa                                                                                                                                                                       | 190 |
| Hình 8.4                 | Sơ sánh hiệu quả của 3 phương thức sấy đến đặc tính bên ngoài của cà rốt                                                                                                                                | 198 |
| Hình 8.5                 | Cấu trúc xốp của thực phẩm sấy thăng hoa                                                                                                                                                                | 198 |
| Hình 8.6                 | Ảnh hưởng của hàm lượng ẩm đến hệ số khuếch tán của nước và acetone trong maltodextrin ở nhiệt độ 25°C                                                                                                  | 201 |
| Hình 8.7                 | Giản đồ biểu thị sự thay đổi trạng thái lỏng – rắn trong hệ thống thực phẩm                                                                                                                             | 203 |
| Hình 8.8                 | Sơ đồ của quá trình cô đặc nhiệt độ thấp cho thực phẩm                                                                                                                                                  | 205 |
| Hình 9.1                 | Đồ thị nhiệt độ – thời gian của thịt heo trong suốt quá trình đông lạnh đến -18°C                                                                                                                       | 213 |
| Hình 9.2                 | Đồ thị nhiệt độ – thời gian trong suốt quá trình đông lạnh của nước và dung dịch                                                                                                                        | 214 |
| Hình 10.1                | Các giai đoạn của sản phẩm hải sản lạnh đông                                                                                                                                                            | 243 |
| Hình 10.2                | Đường cong lạnh đông cá thu Ấn Độ trong thiết bị bản mỏng                                                                                                                                               | 246 |
| Hình 11.1                | Sơ đồ tổng quát của quá trình lạnh đông rau củ                                                                                                                                                          | 264 |
| Hình 11.2                | Cơ chế biến đổi màu và hình thành mùi vị xấu trong mô tế bào rau củ                                                                                                                                     | 274 |
| Hình 11.3                | Sự biến đổi chlorophyll trên đậu xanh khi chần ở 100°C và trữ đông ở nhiệt độ -10°C                                                                                                                     | 275 |
| Hình 11.4                | Cơ chế phá hủy chlorophyll trong mô tế bào rau củ                                                                                                                                                       | 275 |
| Hình 11.5                | Các tác động chính của quá trình chần đến tế bào thực vật                                                                                                                                               | 278 |
| Hình 11.6                | Tác động của enzyme và non-enzyme lên pectin                                                                                                                                                            | 280 |
| Hình 11.7                | Biến đổi pH trong rau xúp lơ lạnh đông ở -10°C và -18°C                                                                                                                                                 | 281 |
| Hình 12.1                | Sự thay đổi của chất dễ bay hơi trong purée ôi được thanh trùng và tồn trữ ở các nhiệt độ khác nhau                                                                                                     | 308 |
| Hình 12.2                | Sự duy trì hàm lượng acid ascorbic trong nước cam cô đặc được tồn trữ trong bao bì khác nhau                                                                                                            | 312 |
| Hình 13.1                | Hình ảnh cấu trúc tinh thể đá hình thành trong kem khi quan sát ở kính hiển vi điện tử sau khi chế biến và bảo quản ở nhiệt độ ổn định (hình trái) và chịu sự dao động nhiệt độ khi tồn trữ (hình phải) | 327 |
| Hình 13.2                | Cấu tạo quả trứng gà                                                                                                                                                                                    | 332 |
| <b>PHẦN 2. THỰC HÀNH</b> |                                                                                                                                                                                                         |     |
| Hình 2.1                 | Sơ đồ thí nghiệm khảo sát sự thay đổi nhiệt độ tâm của thực phẩm khi lạnh đông bằng hỗn hợp sinh hàn                                                                                                    | 352 |
| Hình 3.1                 | Đồ thị biểu diễn sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian lạnh đông                                                                                                                                          | 356 |
| Hình 3.2                 | Sơ đồ bố trí thí nghiệm xác định điểm đóng băng và điểm quá lạnh của các mẫu thực phẩm                                                                                                                  | 358 |



|          |                                                                                                                  |     |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Hình 4.1 | Phương pháp xác định thời gian lạnh đông theo thực tế                                                            | 361 |
| Hình 5.1 | Sơ đồ thí nghiệm khảo sát sự thay đổi nhiệt độ tâm của nguyên liệu thực phẩm khác nhau trong quá trình lạnh đông | 368 |
| Hình 7.1 | Sơ đồ tiến hành thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của chế độ chân đến sự thay đổi chất lượng của rau củ lạnh đông    | 374 |

## DANH MỤC BẢNG

### PHẦN 1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT

|           |                                                                                                                  |     |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bảng 1.1  | Độ ẩm tới hạn của một số sản phẩm, %                                                                             | 5   |
| Bảng 1.2  | Tổn thất vitamin nhóm B trong quá trình trữ đông sản phẩm thịt                                                   | 11  |
| Bảng 2.1  | Chức năng sinh học liên quan đến tốc độ hô hấp và thời gian bảo quản một số thực phẩm                            | 18  |
| Bảng 2.2  | Nhiệt sinh ra do hô hấp của một số thực phẩm                                                                     | 19  |
| Bảng 2.3  | Điều kiện bảo quản tối ưu của một số rau quả                                                                     | 20  |
| Bảng 2.4  | Tính chất của các tác nhân lạnh                                                                                  | 28  |
| Bảng 2.5  | Tổn thất vitamin trong bảo quản lạnh của một số thực phẩm                                                        | 36  |
| Bảng 2.6  | Tốc độ hô hấp của rau quả dựa vào sự thoát nhiệt "                                                               | 37  |
| Bảng 3.1  | Mức độ CO <sub>2</sub> tối đa và O <sub>2</sub> tối thiểu trong bảo quản một số rau quả                          | 48  |
| Bảng 3.2  | Sự kéo dài thời hạn bảo quản khi áp dụng MAP                                                                     | 49  |
| Bảng 3.3  | Ưu điểm và hạn chế của MAP                                                                                       | 50  |
| Bảng 3.4  | Thành phần khí của khí quyển khô ở mực nước biển                                                                 | 56  |
| Bảng 3.5  | Hỗn hợp khí sử dụng cho MAP đối với một số thực phẩm                                                             | 60  |
| Bảng 3.6  | Các thí dụ về hệ thống bao bì hoạt động                                                                          | 65  |
| Bảng 4.1  | Thuận lợi và bất lợi của làm lạnh chân không đối với các lĩnh vực khác nhau trong công nghiệp chế biến thực phẩm | 78  |
| Bảng 6.1  | Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của một số thực phẩm                                                               | 116 |
| Bảng 6.2  | Nhiệt độ bắt đầu đóng băng của một số loại rau quả                                                               | 119 |
| Bảng 6.3  | Hàm lượng nước và điểm đóng băng của một số thực phẩm                                                            | 119 |
| Bảng 6.4  | Khối lượng riêng của một số thành phần tinh khiết được tính cho thực phẩm lỏng                                   | 123 |
| Bảng 6.5  | Nhiệt dung riêng của một số thành phần tinh khiết được tính cho thực phẩm lỏng                                   | 125 |
| Bảng 6.6  | Hệ số dẫn nhiệt của một số thành phần cơ bản trong thực phẩm lỏng                                                | 128 |
| Bảng 6.7  | Giá trị enthalpy của một số thực phẩm lạnh đông                                                                  | 130 |
| Bảng 6.8  | Hằng số hình học P và R để tính toán thời gian lạnh đông                                                         | 136 |
| Bảng 6.9  | Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất của nước đá                                                                 | 142 |
| Bảng 6.10 | Hệ số truyền nhiệt của môi trường lạnh đông                                                                      | 142 |
| Bảng 7.1  | Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tỷ lệ nước đóng băng trong một số sản phẩm thịt                                       | 159 |
| Bảng 7.2  | Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến giá trị cảm quan đậu xanh                                                     | 164 |



|           |                                                                                                                       |     |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bảng 7.3  | Ảnh hưởng của vận tốc làm lạnh đến tỷ lệ <i>E. coli</i> sống sót                                                      | 166 |
| Bảng 8.1  | Sự khác nhau giữa sấy bằng không khí nóng và sấy thăng hoa                                                            | 187 |
| Bảng 8.2  | Nhiệt độ sục của thực phẩm trong sấy thăng hoa                                                                        | 192 |
| Bảng 8.3  | Tổn thất vitamin trong sấy thăng hoa                                                                                  | 199 |
| Bảng 9.1  | Độ hoạt động của nước trong thịt ở nhiệt độ khác nhau                                                                 | 219 |
| Bảng 9.2  | Thời gian bảo quản tối đa (ngày) trước khi thịt giảm giá trị cảm quan về vị                                           | 223 |
| Bảng 10.1 | Thời gian bảo quản một số thủy hải sản lạnh đông                                                                      | 248 |
| Bảng 11.1 | Sự ổn định nhiệt của peroxylase trong thực vật                                                                        | 270 |
| Bảng 11.2 | So sánh hiệu suất và sự hao hụt tổng quát cho bông cải xanh sau các quá trình xử lý kết hợp chần và làm mát khác nhau | 271 |
| Bảng 11.3 | Hàm lượng (%) một số vitamin trong đậu Hà Lan từ sau thu hoạch đến các tiến trình xử lý                               | 282 |
| Bảng 11.4 | Sự thay đổi mật số vi sinh vật, nấm men, nấm mốc ở các sản phẩm lạnh đông đậu Hà Lan có kích thước nhau               | 284 |
| Bảng 11.5 | Thời gian bảo quản chất lượng cao của một số loại rau                                                                 | 286 |
| Bảng 13.1 | Nhiệt độ bắt đầu đóng băng của một số sản phẩm sữa                                                                    | 323 |
| Bảng 13.2 | Thành phần chủ yếu sử dụng trong các công thức chế biến kem                                                           | 324 |
| Bảng 13.3 | Thành phần hóa học cơ bản của trứng gà                                                                                | 331 |

## PHẦN 2. THỰC HÀNH

|          |                                                                                                                                        |     |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Bảng 1.1 | Sự thay đổi thời gian làm lạnh của fillet cá ở 3 kích cỡ khác nhau trong 2 môi trường làm lạnh                                         | 348 |
| Bảng 1.2 | Sự thay đổi thời gian làm lạnh của các loại nguyên liệu khác nhau trong 2 môi trường làm lạnh                                          | 349 |
| Bảng 2.1 | Sự thay đổi nhiệt độ của cá (tôm) và môi trường theo thời gian khi lạnh đông bằng hỗn hợp sinh hàn (cho từng loại hỗn hợp)             | 352 |
| Bảng 3.1 | Sự thay đổi nhiệt độ của sản phẩm và môi trường theo thời gian khi lạnh đông đến nhiệt độ -6°C                                         | 358 |
| Bảng 4.1 | Hệ số hình dạng P và R của thực phẩm lạnh đông                                                                                         | 362 |
| Bảng 4.2 | Sự thay đổi nhiệt độ của nước, nước quả (được cho vào bao bì có đường kính khác nhau) và môi trường lạnh đông theo thời gian đông lạnh | 364 |
| Bảng 4.3 | Sự thay đổi nhiệt độ của táo và khoai tây (có hình dạng khác nhau) và môi trường lạnh đông theo thời gian đông lạnh                    | 364 |
| Bảng 4.4 | Sự thay đổi nhiệt độ của thịt bò (có kích thước khác nhau) và môi trường lạnh đông theo thời gian đông lạnh                            | 365 |
| Bảng 8.1 | Ảnh hưởng của phương pháp tan giá đến sự thay đổi chất lượng thực phẩm lạnh đông                                                       | 379 |

## DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

|       |                                             |
|-------|---------------------------------------------|
| $a_w$ | water activity                              |
| CA    | controlled-atmosphere                       |
| CAP   | controlled-atmosphere packaging             |
| CAS   | controlled-atmosphere storage               |
| CCP   | critical control point                      |
| CFA   | Chilled Foods Association                   |
| CFC   | chlorofluorocarbon                          |
| DMA   | dimethylamine                               |
| EHTD  | equivalent heat-transfer dimension          |
| EMA   | equilibriummodified-atmosphere              |
| EVOH  | ethylene vinyl alcohol                      |
| FA    | fatty acid                                  |
| FFA   | free fatty acid                             |
| GEP   | gas exchange preservation                   |
| GMP   | Good Manufacturing Practice                 |
| HACCP | Hazard Analysis and Critical Control Points |
| HCFC  | hydrochlorofluorocarbon                     |
| HPSB  | high pressure steam blanching               |
| HQL   | high quality life                           |
| HTST  | high temperature short time                 |
| IFST  | Institute of Food Science and Technology    |
| IQF   | individual quick frozen                     |
| KS    | kali sorbate                                |
| LDL   | low-density lipoprotein                     |
| LTLT  | low temperature long time                   |
| MAP   | modified-atmosphere packaging               |
| MAS   | modified-atmosphere storage                 |
| MVC   | modulated vacuum cooler                     |
| PAM   | passive atmosphere modification             |
| PE    | polyethylene                                |
| PET   | polyethylene terephthalate                  |



|       |                                               |
|-------|-----------------------------------------------|
| PMI:  | pectin methyl esterase                        |
| PP    | polypropylene                                 |
| PPP   | Product – Processing – Packaging              |
| PSL   | Practical storage life                        |
| PVDC  | polyvinyl dichloride                          |
| SNF   | solid-non-fat                                 |
| TBA   | acid thiobarbituric                           |
| TMAO  | trimethylamine oxyde                          |
| TQM   | Total quality management                      |
| TTT   | Time – Temperature – Tolerant                 |
| UHT   | ultra high temperature                        |
| UNECE | United Nations Economic Commission for Europe |
| USDA  | United States Department of Agriculture       |
| VP    | vacuum packing                                |
| VSP   | vacuum-skin packaging                         |
| WOF   | warmed-over flavor                            |

## PHẦN 1

# CƠ SỞ LÝ THUYẾT



# Chương 1

## VAI TRÒ CỦA NHIỆT ĐỘ THẤP TRONG BẢO QUẢN VÀ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

### NỘI DUNG

1. Khái quát chung
  2. Những thành tựu đầu tiên trong lĩnh vực nhiệt độ thấp
  3. Giá trị dinh dưỡng của sản phẩm thực phẩm lạnh
  4. Giá trị kinh tế xã hội của việc lạnh đông sản phẩm thực phẩm
- Câu hỏi thảo luận  
Tài liệu tham khảo

### 1. KHÁI QUÁT CHUNG

Ngày xưa, việc tự đảm bảo nguồn thức ăn gần như là nhiệm vụ duy nhất của con người. Tuy nhiên, xã hội phát triển đã chứng tỏ thiên nhiên không phải lúc nào cũng là một kho rộng mở để từ nơi đó có thể dễ dàng lấy những thứ cần thiết. Đây chính là nền tảng cho việc tìm kiếm và bảo quản thức ăn. Với việc mở rộng lao động của con người, việc bảo quản sản phẩm thực phẩm trở nên có ý nghĩa rất lớn; đặc biệt ở những vùng có sự dao động thời tiết theo mùa.

Mặc dù con người đã nhanh chóng tìm ra và bắt đầu việc bảo quản hạt từ rất sớm nhưng việc tồn trữ thịt thường không đạt hiệu quả, dẫn đến sự ngộ độc bởi những độc tố. Đây chính là nền tảng cho việc nghiên cứu phát triển bảo quản ở nhiệt độ thấp, đặc biệt cho các sản phẩm tươi sống giàu protein (Karel and Lund, 2003).

Ngày nay, mọi người đều hiểu rằng thực phẩm nếu không cất giữ kỹ sẽ dẫn đến sự hư hỏng sau một thời gian ngắn do những nguyên nhân sau:

- Điều kiện bên trong: hệ enzyme.
- Điều kiện bên ngoài:



- + Sự xâm nhập của vi sinh vật
- + Các yếu tố vật lý: nhiệt độ, ánh sáng....
- + Hóa chất
- + Kim loại

(Japoslav, 1990).

Theo Nikitinski (1948, trích dẫn bởi Japoslav, 1990), có ba phương pháp bảo quản thực phẩm.

### 1.1 Phương pháp sống (biosis)

Phương pháp sống dựa trên nguyên tắc đảm bảo cho các sản phẩm thực phẩm ở dạng tươi sống. Vì ở dạng sống, nguyên liệu có tính miễn dịch tự nhiên để chống lại những bệnh tật bên trong và vi sinh vật từ bên ngoài vào.

Ở phương pháp này lại phân biệt sống hoàn toàn và sống không hoàn toàn.

- Sống hoàn toàn

Ở phương pháp này, thực phẩm được chuyển chở từ nơi này đến nơi khác ở trạng thái sống hoàn toàn, bảo quản được tính tự nhiên.

- Sống không hoàn toàn

Trong phương pháp này, thực phẩm vẫn còn đảm bảo sự sống, tính miễn dịch tự nhiên nhưng nguồn cung cấp sự sống lại không còn như trường hợp rau quả đã được cắt lìa cành,...

### 1.2 Phương pháp nửa sống (anabiosis)

Thường sử dụng một trong các phương pháp sau đây để hạn chế sự sống:

- Phương pháp nhiệt độ thấp
- Phương pháp sấy khô
- Phương pháp thẩm thấu
- Phương pháp acid thực phẩm
- Phương pháp dùng khí trơ
- Phương pháp tạo điều kiện lên men có lợi.

#### 1.2.1 Phương pháp nhiệt độ thấp

Đây là phương pháp có nhiều ưu điểm và được sử dụng khá rộng rãi trong công nghệ thực phẩm nhằm bảo quản những đặc điểm tự nhiên ban đầu của nguyên liệu. Đây là phương pháp chủ yếu sẽ được đề cập trong các chương tiếp theo.

#### 1.2.2 Phương pháp sấy khô

Trong các sản phẩm tươi, hàm lượng nước chiếm khoảng  $70 \div 90\%$  và là điều kiện thuận lợi cho vi sinh vật phát triển. Nếu giảm ẩm còn  $12,5 \div 14\%$  thì sự hoạt động của vi sinh vật bị ức chế rất nhiều do độ hoạt động của nước ( $a_w$ ) trong sản phẩm sấy giảm.

Khi làm khô đến độ ẩm tuyệt đối thì vi sinh vật hoàn toàn ngưng hoạt động nhưng như thế sẽ làm tăng chi phí, mất hương vị sản phẩm và quan trọng hơn là không cần thiết. Mỗi loại sản phẩm chỉ cần sấy đến độ ẩm tới hạn.

**Bảng 1.1** Độ ẩm tới hạn của một số sản phẩm. %

| Nguyên liệu                    | Độ ẩm        |
|--------------------------------|--------------|
| Sữa, trứng, đậu (giàu protein) | $10 \div 12$ |
| Quả                            | 18           |
| Rau                            | 14           |

(Nguồn: Trần Đức Ba và ctv., 2009).

Nhiệt độ làm khô giới hạn trong khoảng  $60 \div 80^\circ\text{C}$ , cũng có thể sấy ở nhiệt độ cao nhưng thời gian ngắn.

#### 1.2.3 Áp suất thẩm thấu

Ở tế bào có hai hiện tượng: trương nguyên sinh và co nguyên sinh.

- Trương nguyên sinh: nguyên sinh chất ép sát thành tế bào và xảy ra khi nồng độ chất khô môi trường nhỏ hơn nồng độ chất khô bên trong dịch bào.
- Co nguyên sinh: đây là trường hợp ngược lại và xảy ra khi nồng độ chất khô môi trường lớn hơn nồng độ chất khô bên trong dịch bào. Nước từ trong tế bào qua màng bán thấm đi ra ngoài, tạo ra một áp suất thẩm thấu lớn.



Áp suất thẩm thấu được xác định theo phương trình:

$$p = CRT = \left(\frac{g}{M}\right)RT$$

với: C là nồng độ phân tử dung dịch, mol/lít

R là hằng số khí

T là nhiệt độ (tuyệt đối) môi trường

g là khối lượng chất tan

M là khối lượng phân tử của chất tan.

Như vậy, nếu sử dụng chất tan có khối lượng phân tử lớn thì áp suất thẩm thấu sẽ nhỏ. Đây là cơ sở để lựa chọn chất tan làm môi trường bảo quản.

### 1.2.4 Acid thực phẩm

Trong thực tế thường sử dụng acid citric, acid acetic, acid lactic, acid malic,... Tùy theo mỗi loại acid mà đặc điểm tác dụng lên vi sinh vật cũng khác nhau.

- Ở cùng pH: Acid citric > Acid acetic > Acid lactic
- Ở cùng nồng độ: Acid citric < Acid acetic < Acid lactic

### 1.2.5 Khí trơ

Các tế bào sống đều cần oxygen để hô hấp. Vì thế, nếu hạn chế oxygen thì ức chế quá trình sống rất nhiều.

Khí CO<sub>2</sub> và N<sub>2</sub> được sử dụng để thay thế một phần hay gần như hoàn toàn sự hiện diện của oxygen trong môi trường nhằm ngăn cản không những quá trình hô hấp mà còn hạ thấp tốc độ của quá trình oxy hóa.

Khí CO<sub>2</sub> có tác dụng kiềm hãm khả năng hoạt động của vi sinh vật. Với nồng độ rất thấp thì CO<sub>2</sub> có tác dụng kích thích nấm mốc phát triển nhưng khi tăng nồng độ lên 1% thì bắt đầu kiềm hãm *Aspergillus niger* và một số nấm mốc khác. Với nồng độ CO<sub>2</sub> từ 10 ÷ 20% thì kiềm hãm rất mạnh các loại nấm mốc. Tuy nhiên, nếu gia tăng nồng độ CO<sub>2</sub> đến 100% cũng không đình chỉ hoàn toàn tất cả hoạt động vi sinh vật. Chính vì vậy, trong thực tế việc sử dụng CO<sub>2</sub> với nồng độ quá cao ít được áp dụng.

Bằng việc kết hợp với nhiệt độ thấp, việc điều chỉnh và kiểm soát thành phần khí trong môi trường bảo quản theo hướng giảm oxygen, tăng khí trơ (CO<sub>2</sub> và N<sub>2</sub>) mở ra hướng nghiên cứu mới trong những năm gần đây - phương pháp MA và CA (sẽ đề cập trong chương 3).

### 1.2.6 Tạo điều kiện lên men có lợi (Phương pháp kháng sinh - Antibiosis)

Dựa trên nguyên tắc sử dụng các vi sinh vật có lợi để ức chế các vi sinh vật có hại. Hương vị sản phẩm thu được khác xa với hương vị nguyên liệu ban đầu.

## 1.3 Phương pháp tiêu diệt sự sống (abiosis)

Phương pháp này nhằm mục đích tiêu diệt enzyme và vi sinh vật và bao gồm hai quá trình chính là thanh trùng và tiệt trùng.

Tiệt trùng được áp dụng cho các sản phẩm thực phẩm mà trong đó vi sinh vật dễ phát triển như hàm lượng lipid và protein cao, nồng độ acid thấp (cá, thịt, sữa, trứng, đậu,...). Nhiệt độ thường sử dụng từ 100 ÷ 121°C.

Thanh trùng được áp dụng khi nồng độ acid trong thực phẩm cao và nhiệt độ thường sử dụng là 80 ÷ 100°C.

Ngoài ra, còn có phương pháp thanh trùng kiểu gián đoạn, được áp dụng nhiều trong phòng thí nghiệm, dung dịch nuôi cấy, ít sử dụng trong công nghiệp vì thời gian xử lý nhiệt kéo dài.

Tùy theo tính chất của nguyên liệu, điều kiện chế biến và dạng sản phẩm mà người ta sẽ quyết định chọn phương pháp nào để chế biến và bảo quản sản phẩm thực phẩm. Tuy nhiên, có thể thấy một điều là ngoài phương pháp bảo quản sống, những phương pháp còn lại đều ít nhiều làm thay đổi tính chất ban đầu của nguyên liệu. Tuy nhiên, chi phí của phương pháp bảo quản sống cao và có nhiều bất tiện, đặc biệt là việc chiếm không gian bảo quản, thời gian sử dụng ngắn (Kennedy, 2000). Vì vậy, để giữ được tính chất tươi ban đầu của nguyên liệu, việc sử dụng nhiệt độ thấp trong bảo quản thực phẩm được xem là phù hợp và ngày càng có nhiều ưu thế.

## 2. NHỮNG THÀNH TỰU ĐẦU TIÊN TRONG LĨNH VỰC NHIỆT ĐỘ THẤP

Việc sử dụng nhiệt độ thấp để bảo quản thực phẩm khởi đầu từ việc sử dụng nguồn nước đá tự nhiên.



Ở thế kỷ thứ XI trước Công nguyên, người Trung Quốc đã sử dụng nhà băng như phương tiện để bảo quản nước đá hay băng tuyết qua những tháng mùa hè.

Năm 1626, Francis Bacon (huấn luyện viên người Anh) đã chứng tỏ khả năng trì hoãn quá trình thối rữa khi vùi súc thịt gà vào trong tuyết, tuy nhiên hậu quả không mong muốn là ông bị nhiễm lạnh do quá trình thực hiện thí nghiệm này và mất ngay sau đó. Đây chính là nền tảng cho phát triển hệ thống làm lạnh nhân tạo trong bảo quản thực phẩm (Farrell, 2006).

Cùng với sự phát triển của các ngành khoa học và công nghiệp trên thế giới, ngành công nghiệp lạnh đã có những bước phát triển đầu tiên từ thế kỷ XVII. Thí nghiệm đầu tiên về việc thu nhận lạnh nhân tạo thành công vào giữa thế kỷ XVIII. Năm 1755, William Cullen đã thu nhận được nước đá khi làm bay hơi nước dưới chân không trong phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, sau sự kiện này, việc sử dụng lạnh thiên nhiên để bảo quản vẫn tiếp tục thêm hơn 100 năm nữa (Pruthi, 1999).

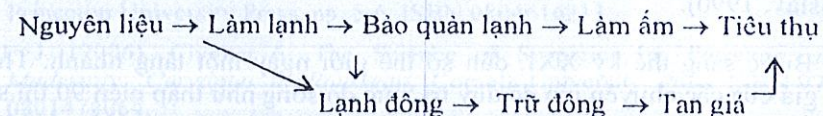
Có thể nói rằng, việc đo nhiệt độ của vật chất gắn liền với việc sử dụng lạnh. Năm 1597, Galileo đã chế tạo thành công nhiệt kế. Giữa thế kỷ XVII, nhiệt kế rượu đã được biết đến. Năm 1714, Faraday đề nghị nhiệt kế thủy ngân và năm 1742, Celcius đã tạo ra thang nhiệt kế của mình. Cuối thế kỷ XVII đến đầu thế kỷ XVIII là giai đoạn của những phát minh quan trọng với việc xuất hiện một loạt các định luật vật lý. Một trong số các định luật đầu tiên liên quan giữa thể tích và áp suất khí được Boyle tìm ra vào năm 1662. Năm 1779, Lambert thiết lập độ không tuyệt đối ứng với  $-273^{\circ}\text{C}$ . Năm 1830, Carnot đã đưa ra chu trình nhiệt bao gồm sự giãn nở và nén khí (Pentzer, 1973, trích dẫn bởi Pruthi, 1999).

Đầu thế kỷ XIX, trên cơ sở sử dụng các định luật trên đã bắt đầu những nghiên cứu làm nền tảng cho kỹ thuật lạnh. Năm 1834, Perkins phát minh ra hệ thống máy lạnh mà công việc của nó tạo cơ sở cho những nguyên lý được sử dụng cho đến ngày nay. Năm 1871, Charles Tellier chế tạo được máy lạnh làm việc với methyl ether. Hai năm sau, Linde đã chế ra một máy tương tự (Pruthi, 1999).

Kỹ thuật lạnh thực phẩm bắt đầu phát triển rộng rãi từ năm 1873 khi Tellier đọc bản báo cáo trước Viện Hàn lâm khoa học Paris về "Bảo quản thịt bằng phương pháp lạnh". Công lao của ông có giá trị rất lớn vì nó mở đầu cho lý thuyết tồn trữ thực phẩm bằng phương pháp lạnh mà trong đó không khí là môi trường vận chuyển liên tục từ nơi sinh lạnh đến thực phẩm và ngược lại (Brilley, 2004).

Đối tượng áp dụng công nghệ lạnh là các nguyên liệu có nguồn gốc động vật, thực vật vừa được giết mổ hay thu hoạch. Bên cạnh đó, các bán thành phẩm đã qua sơ chế cũng ngày càng được quan tâm nhằm cung cấp thực phẩm lạnh tiện dụng cho người tiêu dùng (Edward, 1953).

Nhằm đảm bảo mục tiêu duy trì chất lượng tươi ban đầu và thỏa mãn an toàn vệ sinh thực phẩm, các nguyên liệu và bán thành phẩm phải trải qua một số quá trình trong dây chuyền chế biến lạnh, được thể hiện ở hình 1.1.



**Hình 1.1** Các giai đoạn của một dây chuyền lạnh  
(Nguồn: Trần Đức Ba và ctv., 2009)

Từ sơ đồ trên cho thấy, việc làm lạnh đông có thể thực hiện trực tiếp từ nguyên liệu. Trường hợp này gọi là lạnh đông một pha. Bên cạnh đó, việc lạnh đông cũng có thể thực hiện đối với sản phẩm đã qua làm lạnh, thậm chí là bảo quản lạnh và khi đó được gọi là lạnh đông hai pha.

Tất cả các quá trình trong dây chuyền lạnh đều có ảnh hưởng đến chất lượng sau cùng của sản phẩm thực phẩm. Vì thế, mọi quá trình đều phải được nghiên cứu cẩn thận trước khi tiến hành và kiểm soát tiến trình là vấn đề có tính quyết định đến sự thành công của việc chế biến và tồn trữ thực phẩm ở nhiệt độ thấp.

### 3. GIÁ TRỊ DINH DƯỠNG CỦA SẢN PHẨM THỰC PHẨM LẠNH

Thức ăn đã và sẽ là yếu tố cơ bản trong việc tồn tại của loài người. Giá trị của sản phẩm thực phẩm được xác định bởi thành phần khối lượng và chất lượng của nó. Thành phần này ảnh hưởng đến sức khỏe của con người và mức độ sống của người dân.

Năm 2015 dân số thế giới là 7,3 tỷ người; trong số đó hàng trăm triệu người thiếu đạm và năng lượng dẫn đến sự suy yếu sức khỏe trầm trọng. Khẩu phần ăn của nhóm người này thường thừa đường và chất béo nhưng lại thiếu đạm; rau và quả cũng không đầy đủ. Trong khi những thực phẩm này đóng vai trò quan trọng trong dinh dưỡng bởi vì nó chứa một khối lượng cần thiết chất khoáng, nguyên tố vi lượng, vitamin, chất xơ thực phẩm (bao gồm nhóm polysaccharide: pectin, cellulose, hemicellulose,...). Việc thiếu hay không đủ các chất này trong khẩu phần ăn của con người là



Torreggiani, D. and A. Maestrelli (2006). Chapter 19: Quality and Safety of Frozen Fruits. In: Da-Wen Sun (editor). *Handbook of frozen food packaging and processing*. CRC Press, Taylor & Francis Group. pp. 417-440.

Trần Đức Ba, Trần Thu Hà, Nguyễn Văn Tài, Đỗ Hữu Hoàng và Lê Quang Liêm (2009). *Giáo trình Kỹ thuật lạnh đại cương*. NXB Đại học Quốc Gia thành phố Hồ Chí Minh.

## Chương 2

# TỒN TRỮ THỰC PHẨM Ở NHIỆT ĐỘ LẠNH

## NỘI DUNG

1. Tổng quan
2. Phương pháp làm lạnh thực phẩm
3. Tồn trữ lạnh thực phẩm

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

## 1. TỔNG QUAN

Thực phẩm được tồn trữ và phân phối ở điều kiện bảo quản lạnh đã được biết đến từ nhiều năm trước. Mặc dù thực phẩm bảo quản lạnh bắt đầu được giới thiệu trên thị trường từ những năm 1970, nhưng cho đến năm 1980, việc ứng dụng công nghệ bảo quản lạnh thực phẩm mới được phát triển và gia tăng đáng kể số lượng các dòng sản phẩm này (Bond, 1992). Xu hướng này tiếp tục gia tăng trong những năm 1990, tập trung vào các sản phẩm giá trị gia tăng, tiện dụng và tăng sự lựa chọn cho người tiêu dùng, đặc biệt là các loại sandwich, bánh ngọt, các bữa ăn sẵn, các món rau trộn, bánh pizza, mì tươi (Jennings, 1997, trích dẫn bởi Dennis and Stringer, 2000). Năm 1990, Viện Khoa học và Công nghệ Thực phẩm (Institute of Food Science and Technology, IFST) đã định nghĩa thực phẩm lạnh là “Thực phẩm dễ hư hỏng, được kéo dài thời gian bảo quản và đảm bảo an toàn về chất lượng bằng cách bảo quản ở khoảng nhiệt độ quy định trên  $-1^{\circ}\text{C}$ . Sau đó, Hiệp hội thực phẩm lạnh của Anh (UK Chilled Foods Association, CFA) đã đưa ra khái niệm “thực phẩm chuẩn bị sẵn” là nhóm thực phẩm, vì lý do an toàn và/hoặc chất lượng, được thiết kế để bảo quản ở nhiệt độ thấp (dưới  $8^{\circ}\text{C}$  nhưng không đóng băng) trong suốt thời gian tồn trữ (CFA, 1997, trích dẫn bởi Dennis and Stringer, 2000). Như vậy, thực phẩm lạnh là thực phẩm được làm lạnh đến nhiệt độ trên điểm đóng băng nhưng dưới  $8^{\circ}\text{C}$  và cần được giữ ở mức nhiệt độ này để đảm bảo chất lượng.



Thực phẩm lạnh có thể là thực phẩm sơ chế ở nhiều dạng khác nhau: từ sử dụng ngay đến thực phẩm cần gia nhiệt lại (xử lý nhiệt với thời gian ngắn trước khi sử dụng để có giá trị cảm quan tốt) hay thực phẩm cần phải được nấu chín, chế biến trước khi sử dụng (bảo quản lạnh chỉ nhằm mục đích tồn trữ, đảm bảo an toàn thực phẩm). Đồng thời bảo quản lạnh thường được áp dụng cho các thực phẩm dễ bị hư hỏng và giảm chất lượng đáng kể khi trữ đông (Anonymous, 1982). Tuy nhiên, chế độ làm lạnh thực phẩm cũng phải được kiểm soát và ứng dụng khác nhau theo từng loại nguyên liệu, có sự tham gia của bao bì phù hợp và có/không biện pháp xử lý, sơ chế sản phẩm trước khi làm lạnh. Điều này cũng dẫn đến sự khác biệt về phương pháp làm lạnh với từng đối tượng sản phẩm.

## 2. PHƯƠNG PHÁP LÀM LẠNH THỰC PHẨM

### 2.1 Giới thiệu

Làm lạnh là một quá trình mà trong đó nhiệt độ của thực phẩm được làm giảm đến giữa  $-1^{\circ}\text{C}$  và  $8^{\circ}\text{C}$ . Quá trình này được thực hiện để hạ thấp tốc độ biến đổi sinh hoá và vi sinh, do đó kéo dài thời gian bảo quản thực phẩm tươi và thực phẩm chế biến. Làm lạnh dẫn đến một ít thay đổi tính chất cảm quan và giá trị dinh dưỡng cho thực phẩm (Heap, 2000). Thực phẩm làm lạnh được người tiêu dùng nhận biết như một thực phẩm tiện dụng, dễ chuẩn bị, lành mạnh và chất lượng cao, tự nhiên và tươi.

Làm lạnh thường được sử dụng kết hợp với các quá trình khác (thí dụ như lên men hoặc thanh trùng) để kéo dài thời gian bảo quản các thực phẩm chế biến. Khi kết hợp việc làm lạnh với sự kiểm soát thành phần không khí bảo quản sẽ có một hiệu quả bảo quản đáng kể so với ứng dụng các quá trình riêng lẻ. Tuy nhiên, không phải tất cả thực phẩm đều có thể được làm lạnh. Các trái cây nhiệt đới, cận nhiệt đới và một số trái cây ôn đới bị tổn thương lạnh ở nhiệt độ  $3 \div 10^{\circ}\text{C}$  trên điểm đóng băng của chúng (Anonymous, 1982).

Thực phẩm lạnh được phân thành ba nhóm tùy vào khoảng nhiệt độ bảo quản của chúng (Hendley, 1985):

(1).  $-1^{\circ}\text{C}$  đến  $+1^{\circ}\text{C}$  (cá tươi, thịt, sausages, thịt xông khói)

(2).  $0^{\circ}\text{C}$  đến  $+5^{\circ}\text{C}$  (thịt hộp, sữa, kem, sữa chua, rau trộn giấm, sandwich, mì tươi, bánh ngọt, bột nhào)

(3).  $0^{\circ}\text{C}$  đến  $+8^{\circ}\text{C}$  (thịt và cá nấu chín, thịt muối, bơ, phô mát cứng, com, nước ép trái cây, các loại trái cây nhỏ).

Năm 1998, hiệp ước về vận chuyển quốc tế của Thực phẩm dễ hư hỏng trên các thiết bị đặc biệt (UNECE) đã đưa ra quy định cụ thể hơn về nhiệt độ bảo quản tối đa cho từng loại sản phẩm:

- Nội tạng từ thịt dơi:  $+3^{\circ}\text{C}$
- Bơ:  $+6^{\circ}\text{C}$
- Sữa tiêu thụ trực tiếp:  $+4^{\circ}\text{C}$
- Sữa công nghiệp:  $+6^{\circ}\text{C}$
- Yaourt, sữa lên men kefir, kem, phô mát tươi:  $+4^{\circ}\text{C}$
- Cá, động vật thân mềm, động vật giáp xác: tối đa ở điểm nóng chảy của nước đá thông thường ( $0^{\circ}\text{C}$ )
- Các sản phẩm thịt:  $+6^{\circ}\text{C}$
- Thịt tươi (đã loại bỏ nội tạng):  $+7^{\circ}\text{C}$
- Gia cầm, thỏ:  $+4^{\circ}\text{C}$

Tuy nhiên, bảng quy định của UNECE (1998) không bao gồm các sản phẩm từ rau quả (cà rau quả tươi hay đã qua bước chuẩn bị, sơ chế). Trong khi đó, dòng sản phẩm này rất dễ bị tổn thương lạnh (*chilling injury*), đòi hỏi phải có sự kiểm soát nhiệt độ làm lạnh và tồn trữ cho từng loại nguyên liệu (Haard and Chism, 1996).

Việc cung cấp thành công các thực phẩm lạnh cho người tiêu dùng phụ thuộc chủ yếu vào hệ thống phân phối phức tạp và khá đắt tiền (bao gồm kho lạnh, vận chuyển lạnh và các tủ lạnh trưng bày bán lẻ) cùng với sự phổ biến của tủ lạnh gia đình. Việc kiểm soát nhiệt độ chính xác là cần thiết ở tất cả các giai đoạn nhằm tránh các rủi ro về hư hỏng và ngộ độc thực phẩm. Nói một cách cụ thể, các thực phẩm lạnh độ acid thấp sẽ dễ nhiễm các vi khuẩn gây bệnh (chẳng hạn thịt tươi hoặc thịt nấu sơ bộ, pizza, khối bột nhào) nên cần được chuẩn bị, đóng gói và tồn trữ dưới các điều kiện vệ sinh cũng như kiểm soát nhiệt độ nghiêm ngặt (Stringer and Dennis, 2000).

### 2.2 Lý thuyết làm lạnh

#### 2.2.1 Thực phẩm tươi

Tốc độ của các biến đổi sinh hoá gây ra do hệ vi sinh vật hoặc enzyme tự nhiên biến đổi theo hàm logarit với nhiệt độ. Vì thế, việc làm lạnh sẽ hạ thấp tốc độ biến đổi sinh hóa cũng như thay đổi do enzyme và làm chậm lại sự hô hấp của thực phẩm tươi (Fellows, 2002).



Các yếu tố để kiểm soát thời gian bảo quản rau tươi trong bao quản lạnh bao gồm:

- Loại thực phẩm và giống
- Phần của cây được lựa chọn (phần phát triển nhanh nhất có tốc độ trao đổi chất cao nhất và thời gian tồn trữ ngắn nhất)
- Tình trạng của thực phẩm lúc thu hoạch (chẳng hạn tồn tại các tổn thất cơ học hoặc lây nhiễm vi sinh, độ chín)
- Nhiệt độ thu hoạch, bảo quản, phân phối và trưng bày bán lẻ
- Độ ẩm tương đối của không khí bảo quản ảnh hưởng đến hao hụt do mất nước.

Tốc độ hô hấp của trái cây tươi không nhất thiết là hằng số ở một nhiệt độ bảo quản không đổi (Alvarez and Thorne, 1981).

Các trái cây hô hấp đột phát (climacteric) bao gồm táo, mơ, lê, chuối, xoài, đào, mận và cà chua. Các trái cây không hô hấp đột phát (non-climacteric) gồm có anh đào (cherry), dưa leo, sung, nho, bưởi, chanh, khóm và dâu tây. Sự hô hấp của rau tương tự như trái cây non-climacteric. Sự khác nhau trong hoạt động hô hấp của một số trái cây và rau được trình bày trong bảng 2.1 và bảng 2.2.

**Bảng 2.1** Chức năng sinh học liên quan đến tốc độ hô hấp và thời gian bảo quản một số thực phẩm

| Thực phẩm    | Tốc độ hô hấp tương đối | Chức năng sinh học                       | Thời gian bảo quản (tuần lễ) ở nhiệt độ 2°C |
|--------------|-------------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Măng tây     | 40                      | Phát triển từ mầm                        | 0,2 ÷ 0,5                                   |
| Nấm rom      | 21                      |                                          |                                             |
| Artichoke    | 17                      |                                          |                                             |
| Rau bi-na    | 13                      | Phản tiếp xúc với không khí của thực vật | 1 ÷ 2                                       |
| Rau diếp     | 11                      |                                          |                                             |
| Bắp cải      | 6                       |                                          |                                             |
| Cà rốt       | 5                       | Phản rễ                                  | 5 ÷ 20                                      |
| Củ cải trắng | 4                       |                                          |                                             |
| Củ cải đường | 3                       |                                          |                                             |
| Khoai tây    | 2                       | Bộ phận đặc biệt                         | 25 ÷ 50                                     |
| Tỏi          | 2                       |                                          |                                             |
| Củ hành      | 1                       |                                          |                                             |

(Nguồn: Alvarez and Thorne, 1981).

**Bảng 2.2** Nhiệt sinh ra do hô hấp của một số thực phẩm

| Thực phẩm | Nhiệt (W/t) hô hấp của một số thực phẩm |           |           |
|-----------|-----------------------------------------|-----------|-----------|
|           | 0°C                                     | 10°C      | 15,5°C    |
| Táo       | 10 ÷ 12                                 | 41 ÷ 61   | 58 ÷ 87   |
| Chuối     | -                                       | 65 ÷ 116  | -         |
| Đậu       | 73 ÷ 82                                 | -         | 440 ÷ 580 |
| Cà rốt    | 46                                      | 93        | -         |
| Cần tây   | 21                                      | 58 ÷ 81   | -         |
| Cam       | 9 ÷ 12                                  | 35 ÷ 40   | 68        |
| Rau diếp  | 150                                     | -         | 620       |
| Lê        | 8 ÷ 20                                  | 23 ÷ 63   | -         |
| Khoai tây | -                                       | 20 ÷ 30   | -         |
| Dâu tây   | 36 ÷ 52                                 | 145 ÷ 280 | 510       |
| Cà chua   | 57 ÷ 75                                 | -         | 78        |

(Nguồn: Leniger and Beverloo, 1975; Lewis, 1990).

Các thay đổi không mong muốn ở một số loại trái cây và rau xuất hiện khi hạ thấp nhiệt độ xuống dưới nhiệt độ tối ưu cho từng loại trái cây. Điều này gọi là sự tổn thương lạnh và đưa đến những biến đổi sinh lý khác nhau (chẳng hạn như hoá nâu bên trong và bên ngoài, không chín tới và làm xấu vỏ ngoài). Những nguyên nhân của hiện tượng này vẫn chưa được hiểu biết một cách đầy đủ nhưng có thể bao gồm sự mất cân bằng trong hoạt động trao đổi chất, mà kết quả là sản sinh vượt quá các chất có khả năng gây hại cho tế bào (Haard and Chism, 1996). Điều này có thể thấy ở táo (thấp hơn 2 ÷ 3°C), mơ (thấp hơn 13°C), chuối (thấp hơn 12 ÷ 13°C), chanh (thấp hơn 14°C), xoài (thấp hơn 10 ÷ 13°C), hay dưa, khóm và cà chua (thấp hơn 7 ÷ 10°C).

Độ ẩm tương đối, nhiệt độ bảo quản tối ưu và thời gian bảo quản cho phép cho các loại trái cây và rau được cho trong bảng 2.3. Những thay đổi không mong muốn do độ ẩm tương đối không chính xác được mô tả bởi Van Den Berg và Lentz (1973).

Ở tế bào động vật, sự hô hấp hiếu khí giảm nhanh chóng khi dừng lại sự cung cấp máu lúc giết mổ. Sự hô hấp yếm khí glycogen thành acid lactic dẫn đến pH của thịt giảm và bắt đầu giai đoạn tê cứng (*rigor mortis*) làm cho cơ thịt trở nên cứng và co rút lại. Việc làm lạnh khi hô hấp yếm khí là cần thiết nhằm đem lại cấu trúc và màu sắc mong muốn cho thịt cũng như làm giảm lây nhiễm vi khuẩn. Những thay đổi không mong muốn gây ra do việc làm lạnh thịt trước khi xảy ra tê cứng được gọi là co rút lạnh (*cold shortening*) (Laurie, 1998).



**Bảng 2.3** Điều kiện bảo quản tối ưu của một số rau quả

| Thực phẩm      | Nhiệt độ<br>(°C) | Độ ẩm tương đối<br>(%) | Thời gian bảo quản<br>(ngày) |
|----------------|------------------|------------------------|------------------------------|
| Mơ             | -0,5 ÷ 0         | 90                     | 7 ÷ 14                       |
| Chuối          | 11 ÷ 15,5        | 85 ÷ 95                | 7 ÷ 10                       |
| Dâu            | 7                | 90 ÷ 95                | 7 ÷ 10                       |
| Bông cải xanh  | 0                | 95                     | 10 ÷ 14                      |
| Cà rốt         | 0                | 98 ÷ 100               | 28 ÷ 42                      |
| Cần tây        | 0                | 95                     | 30 ÷ 60                      |
| Anh đào        | -1               | 90 ÷ 95                | 14 ÷ 20                      |
| Dưa leo        | 10 ÷ 15          | 90 ÷ 95                | 10 ÷ 14                      |
| Cà (egg plant) | 7 ÷ 10           | 90 ÷ 95                | 7 ÷ 10                       |
| Chanh (lemon)  | 10 ÷ 14          | 85 ÷ 90                | 30 ÷ 180                     |
| Chanh (lime)   | 9 ÷ 10           | 85 ÷ 90                | 40 ÷ 140                     |
| Rau diếp       | 0 ÷ 1            | 95 ÷ 100               | 14 ÷ 20                      |
| Nấm rơm        | 0                | 90                     | 3 ÷ 4                        |
| Đào            | -0,5 ÷ 0         | 90                     | 14 ÷ 30                      |
| Mận            | -1 ÷ 0           | 90 ÷ 95                | 14 ÷ 30                      |
| Khoai tây      | 3 ÷ 10           | 90 ÷ 95                | 150 ÷ 240                    |
| Rau bi-na      | 0                | 95                     | 10 ÷ 14                      |
| Dâu tây        | -0,5 ÷ 0         | 90 ÷ 95                | 5 ÷ 7                        |
| Cà chua        | 4 ÷ 10           | 85 ÷ 90                | 4 ÷ 7                        |
| Dưa hấu        | 4 ÷ 10           | 80 ÷ 90                | 14 ÷ 20                      |

(Nguồn: Duckworth, 1966; Kader et al., 1998 và Yang, 1998).

Tiến hành làm lạnh thực phẩm tươi là cần thiết nhằm loại bỏ nhiệt cảm (*sensible heat*) và nhiệt sinh ra từ hoạt động hô hấp. Sự hình thành nhiệt hô hấp ở 20°C và áp suất khí quyển được cho bởi phương trình:



Kích thước nhà máy lạnh và thời gian đòi hỏi để làm lạnh thực phẩm được tính bằng cách sử dụng phương pháp truyền nhiệt không ổn định. Việc tính toán sẽ đơn giản hơn khi thực phẩm chế biến được làm lạnh mà không xảy ra hô hấp. Một số giả định được đưa ra nhằm đơn giản hoá việc tính toán, chẳng hạn nhiệt độ ban đầu của thực phẩm là cố định và đồng nhất ở mọi vị trí. Bên cạnh đó, nhiệt độ môi trường làm lạnh, tỉ số hô hấp và tất cả tính chất nhiệt của thực phẩm là hằng số khi làm lạnh. Tính toán lý thuyết và thí dụ tính năng suất nhiệt cũng như tốc độ làm lạnh được diễn tả bởi Van Beek và Meffert (1981).

**Thí dụ 2.1:** Quả mọng (berry) thu hoạch tươi với đường kính 2 cm được làm lạnh từ 18°C xuống 7°C trong một tủ lạnh có nhiệt độ 2°C và hệ số truyền nhiệt là 16 W/m<sup>2</sup>K. Quả được chất mỗi mẻ 250 kg vào các container và giữ 12 giờ trong kho lạnh có nhiệt độ -2°C trước khi chế biến tiếp theo. Kho lạnh chứa trung bình 2,5 tấn thực phẩm và có kích thước là 3 m x 10 m x 10 m. Các tường và trần của kho được cách nhiệt dày 300 mm bằng foam polyurethane và sàn của kho được xây dựng bằng lớp bê tông dày 450 mm. Nhiệt độ không khí xung quanh là 12°C và nhiệt độ của đất là 9°C. Mỗi ngày công nhân vận hành mất trung bình 45 phút để di chuyển các container và bật 4 bóng đèn 100 W khi ở trong kho. Mỗi container nặng 50 kg. Tính thời gian cần làm lạnh thực phẩm trong tủ lạnh và xác định xem một phân xưởng lạnh 5 kW sẽ phù hợp cho kho lạnh hay không. Biết hệ số dẫn nhiệt của thực phẩm là 0,127 W/m.K, của vật liệu cách nhiệt và nền lần lượt là 0,026 và 0,87 W/m.K, nhiệt dung riêng của thực phẩm là 3778 J/kg.K, nhiệt dung riêng của container là 480 J/kg.K, khối lượng riêng của thực phẩm là 1050 kg/m<sup>3</sup>, nhiệt tỏa ra từ công nhân là 240 W và nhiệt hô hấp của thực phẩm là 0,275 J/kg.s.

### Bài giải

Để tính thời gian làm lạnh quả, áp dụng phương trình truyền nhiệt cho hệ thống không ổn định, dựa trên sự tương quan của các chỉ số không thứ nguyên, bao gồm:

#### (1) Chỉ số Biot

$$\frac{\text{Hệ số truyền nhiệt ở bề mặt}}{\text{Độ dẫn điện đến tâm vật rắn}} = \frac{h \cdot a}{k} \quad (\text{Chỉ số Biot, Bi})$$

Trong đó:

- h: hệ số truyền nhiệt bề mặt của không khí lạnh (J/m<sup>2</sup>.s.°C, W/m<sup>2</sup>.K)
- a: kích thước hình học (tính từ tâm của nguyên liệu). trường hợp nguyên liệu có hình cầu thì a là bán kính r của quả (m)
- k: hệ số dẫn nhiệt của thực phẩm (W/mK)

$$(2) \text{ Hệ số nhiệt độ } \theta(x, t) = \frac{\theta_h - \theta_f}{\theta_h - \theta_i}$$

Trong đó: chỉ số h biểu thị môi trường truyền nhiệt, f là giá trị cuối và i là giá trị ban đầu của nguyên liệu



### (3) Chuẩn số Fourier

$$F_o = \frac{k}{C_p \rho} \frac{t}{a^2}$$

Trong đó:

$C_p$ : nhiệt dung riêng của thực phẩm (J/kg.K)

$\rho$ : khối lượng riêng của thực phẩm (kg/m<sup>3</sup>)

$t$ : thời gian truyền nhiệt (s)

Tương quan giữa các chuẩn số không thứ nguyên này ( $Bi$ ,  $F_o$ , hệ số nhiệt độ) được thể hiện bằng giản đồ truyền nhiệt bất ổn định, có quan tâm đến đặc điểm hình dạng của nguyên liệu - hình trụ, hình cầu hay hình tấm phẳng (hình 2.1).

Đặc biệt, chỉ số Biot rất quan trọng khi xét dòng nhiệt ở trạng thái không ổn định. Khi số Biot nhỏ (và trong thực tế điều này có thể thực hiện với bất kì giá trị nhỏ hơn 0,2) thì có thể xem như ở bên trong vật rắn và bề mặt của nó có cùng nhiệt độ. Vì thế, trong trường hợp ( $Bi$ ) nhỏ hơn 0,2 có thể sử dụng một sự phân tích đơn giản để dự đoán tốc độ làm lạnh của vật thể rắn.

Ở ví dụ này, thời gian làm lạnh được xác định dựa trên giá trị  $F_o$  tìm được từ tương quan của chỉ số  $Bi$  và hệ số nhiệt độ  $\theta(x,t)$ .

$$[Bi = \frac{h.a}{k}]$$

với  $h = 16 \text{ W/m}^2.\text{K}$ ;  $a = r = d/2 = 0,01 \text{ m}$ ;  $k = 0,127 \text{ W/mK}$

$$\rightarrow Bi = \frac{16(0.01)}{0.127} = 1.26$$

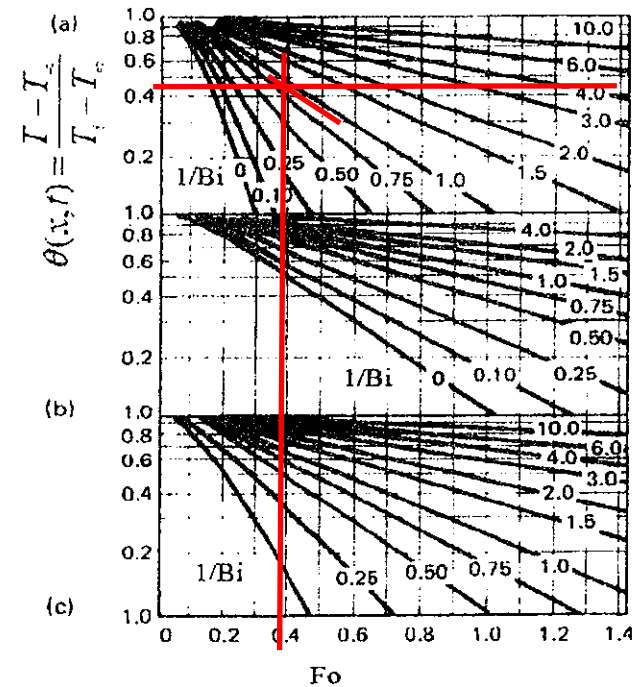
$$\text{Như vậy, } \frac{1}{Bi} = 0,79$$

Từ phương trình làm lạnh  $\frac{\theta_h - \theta_f}{\theta_h - \theta_i}$ , tính toán được:

$$\frac{\theta_h - \theta_f}{\theta_h - \theta_i} = \frac{(-2) - 7}{(-2) - 18} = 0,45$$

Quả mọng (berry) được giả thiết là hình cầu, từ giá trị  $\frac{1}{Bi}$  và  $\frac{\theta_h - \theta_f}{\theta_h - \theta_i}$

đã tính toán, sử dụng đồ thị hình 2.1 a để xác định chuẩn số Fourier cho kết quả:  $F_o = 0,38$ .



a/ Hình cầu b/ Tấm phẳng c/ Hình trụ

**Hình 2.1** Truyền nhiệt không ổn định  
(Nguồn: Henderson và Perry, 1955,  
trích dẫn bởi Dennis et al., 1990)

Mà  $F_o = \frac{k}{C_p \rho} \frac{t}{a^2}$ , với  $F_o = 0,38$ , thời gian làm lạnh có thể được xác định.

$$t = \frac{0,38 \times 3778 \times 1050 \cdot (0,01)^2}{0,127}$$



Vậy thời gian làm lạnh  $t = 1187$  giây  $= 19,8$  phút

Để xác định phân xưởng lạnh phù hợp cho kho lạnh hay không, giả sử quả dưa vào kho ở nhiệt độ lạnh.

Cân bằng năng lượng cho kho lạnh:

Nhiệt tổng cộng = Nhiệt do hô hấp + Nhiệt cảm của container + Nhiệt tỏa ra từ công nhân và đèn + Nhiệt mất qua trần và tường + Nhiệt tổn thất qua sàn kho

Trong đó:

- Nhiệt do hô hấp  $= 2500 \text{ kg} \times 0,275 \text{ J/kg.s} = 687,5 \text{ W}$

Giả sử container thay đổi nhiệt độ giống như quả, đồng thời số lượng container sử dụng để chứa hết 2500 kg quả là:  $2500 / 250 = 10$ , lúc đó:

- Nhiệt tỏa ra từ các container  $= \frac{10 \times 50 \times 480(18 - 7)}{12 \times 3600} = 61 \text{ W}$

- Nhiệt tỏa ra từ công nhân và đèn  $= \frac{(240 + 4 \times 100)(45 \times 60)}{24 \times 3600} = 20 \text{ W}$

- Diện tích truyền nhiệt của kho lạnh  $A = 60 + 60 + 100 = 220 \text{ m}^2$

Từ phương trình truyền nhiệt ổn định qua vách phẳng (tường):

$$Q = \frac{kA(\theta_1 - \theta_2)}{x}$$

Với: Q: nhiệt tổn thất qua vách phẳng (W)

k: hệ số dẫn nhiệt (W/mK)

A: diện tích bề mặt truyền nhiệt ( $\text{m}^2$ )

$(\theta_1 - \theta_2)$ : chênh lệch nhiệt độ qua vách phẳng ( $^{\circ}\text{C}$ )

x: chiều dày tấm phẳng (m)

Tính toán được nhiệt tổn thất qua tường và trần:

$$\frac{0,026 \times 220 \times [12 - (-2)]}{0,3} = 267 \text{ W}$$

Cuối cùng là nhiệt tổn thất qua sàn kho:

$$\frac{0,87 \times 100 \times [9 - (-2)]}{0,45} = 2127 \text{ W}$$

Do đó, nhiệt tổng cộng là:

$$687,5 \text{ W} + 61 \text{ W} + 20 \text{ W} + 267 \text{ W} + 2127 \text{ W} = 3162,5 \text{ W} \\ = 3,2 \text{ kW} < 5 \text{ kW}$$

Như vậy, phân xưởng lạnh 5 kW là thích hợp.

### 2.2.2 Thực phẩm chế biến

Việc hạ thấp nhiệt độ dưới mức tối thiểu cần thiết cho sự phát triển của vi sinh vật sẽ kéo dài thời gian sinh sản của nó và kết quả là ngăn ngừa hoặc làm chậm sự sinh sản. Cơ chế của nó được trình bày chi tiết trong các giáo trình vi sinh. Về cơ bản có bốn nhóm vi sinh vật tùy thuộc vào giới hạn nhiệt độ phát triển của chúng (Walker and Betts, 2000):

- Nhóm ưa nhiệt – thermophilic (nhiệt độ tối thiểu  $30 \div 40^{\circ}\text{C}$ , tối thích  $55 \div 65^{\circ}\text{C}$ )
- Nhóm ưa ấm – mesophilic (tối thiểu  $5 \div 10^{\circ}\text{C}$ , tối thích  $30 \div 40^{\circ}\text{C}$ )
- Nhóm ưa mát – psychrotrophic (tối thiểu  $0 \div 5^{\circ}\text{C}$ , tối thích  $20 \div 30^{\circ}\text{C}$ )
- Nhóm ưa lạnh – psychrophilic (tối thiểu  $0 \div 5^{\circ}\text{C}$ , tối thích  $12 \div 18^{\circ}\text{C}$ ).

Việc làm lạnh ngăn ngừa sự phát triển của vi sinh vật ưa nhiệt và đa số vi sinh vật ưa ấm. Phần lớn vi sinh vật liên quan đến thực phẩm lạnh là loại gây bệnh, chúng có thể phát triển trong khi tồn trữ lạnh kéo dài ở dưới  $5^{\circ}\text{C}$ . Vì thế bất kỳ sự gia tăng nhiệt độ nào (làm sai nhiệt độ) đều có thể gây ngộ độc thực phẩm. Trước đây người ta cho rằng nhiệt độ lạnh sẽ ngăn chặn sự phát triển của vi khuẩn gây bệnh nhưng bây giờ ai cũng biết là một số loài có thể phát triển thành số lượng lớn ở nhiệt độ này hoặc dù gây tử vong do ngộ độc sau khi ăn chỉ một vài tế bào. Điển hình cho các vi sinh vật gây bệnh này là *Aeromonas hydrophilia*, *Listeria spp.*, *Yersinia enterocolitica*, một số dòng *Bacillus cereus*, *Vibrio parahaemolyticus* và *Escherichia coli*. Vi khuẩn *E. coli* 0157: H7 có thể gây ra viêm ruột kết sau khi nhiễm chỉ khoảng 10 tế bào (Buchanan and Doyle, 1997).



Vì thế, thực hành sản xuất tốt (GMP) cần được bắt buộc khi sản xuất thực phẩm lạnh. Chi tiết về thiết kế vệ sinh cho nhà máy lạnh, chương trình làm sạch và thủ tục quản lý chất lượng tổng thể (Total quality management – TQM) được thảo luận trong các tài liệu HACCP.

Thời hạn bảo quản lạnh các thực phẩm đã chế biến được xác định bởi:

- Loại thực phẩm
- Mức độ tiêu diệt vi sinh hoặc vô hoạt enzyme của quá trình kiểm soát vệ sinh khi chế biến và bao gói
- Đặc tính bao vệ của bao bì
- Nhiệt độ chế biến, phân phối và tồn trữ.

Mỗi một yếu tố góp phần tạo nên thời hạn bảo quản của thực phẩm lạnh có thể được coi như là các rào cản ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật (Heap, 2000).

### 2.3 Hệ thống làm lạnh

Thiết bị làm lạnh được phân loại dựa vào phương pháp loại bỏ nhiệt:

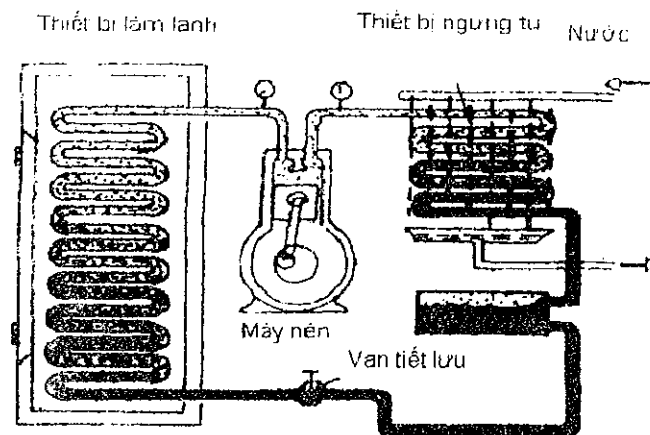
- Máy lạnh
- Hệ thống cryogenic.

Tiến trình liên tục hay gián đoạn đều có thể thực hiện với hai loại thiết bị này nhưng tất cả phải hạ thấp nhiệt độ của sản phẩm càng nhanh càng tốt để vượt qua vùng ẩm tồi tệ ( $5 \div 10^\circ\text{C}$ ) mà ở đó sự phát triển của vi sinh vật xảy ra cực đại.

#### 2.3.1 Máy lạnh

Máy lạnh có bốn bộ phận cơ bản: thiết bị bốc hơi, máy nén, thiết bị ngưng tụ và van giãn nở (hình 2.2).

Các chi tiết của máy lạnh thường được chế tạo bằng đồng vì hệ số dẫn nhiệt cao ( $388 \text{ W/m.K}$ ) nên tốc độ và năng suất truyền nhiệt cao.



**Hình 2.2** Sơ đồ hệ thống máy lạnh  
(Nguồn: Patchen, 1971, trích dẫn bởi Fellows, 2002)

Các tác nhân lạnh (bảng 2.4) tuần hoàn trong bốn bộ phận của máy lạnh, thay đổi trạng thái từ lỏng sang hơi và ngược lại.

- Ở thiết bị bốc hơi, tác nhân lạnh lỏng bốc hơi ở áp suất thấp bằng cách thu nhiệt và từ đó làm lạnh môi trường truyền lạnh. Đây là bộ phận quan trọng nhất trong máy lạnh, các thiết bị còn lại được sử dụng để hoàn lưu tác nhân lạnh.

- Hơi tác nhân lạnh từ thiết bị bốc hơi đi vào máy nén và ở đây áp suất được làm tăng lên.

- Sau đó hơi đi vào thiết bị ngưng tụ, tại đây tác nhân lạnh được ngưng tụ ở áp suất không đổi.

- Tác nhân lạnh lỏng đi qua van tiết lưu và được làm giảm áp suất để bắt đầu lại một chu trình lạnh.

Các yêu cầu cơ bản của một tác nhân lạnh là:

- Nhiệt độ sôi thấp và ẩn nhiệt bốc hơi cao
- Ít độc hại và không dễ cháy
- Ít trộn lẫn với dầu trong máy nén
- Giá thấp.



**Bảng 2.4** Tính chất của các tác nhân lạnh

| Tác nhân lạnh | Công thức phân tử               | Nhiệt độ sôi (°C) ở 100 kPa | Án nhiệt (kJ/kg) | Độc hại | Khả năng cháy | Khối lượng riêng của hơi (kg/m <sup>3</sup> ) | Hòa tan dầu |
|---------------|---------------------------------|-----------------------------|------------------|---------|---------------|-----------------------------------------------|-------------|
| R-11          | CCl <sub>3</sub> F              | -23,8                       | 194,2            | thấp    | thấp          | 1,31                                          | Hoàn toàn   |
| R-12          | CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> | -29,8                       | 163,54           | thấp    | thấp          | 10,97                                         | Hoàn toàn   |
| R-21          | CHCl <sub>2</sub> F             | -44,5                       | 254,2            | thấp    | thấp          | 1,76                                          | Hoàn toàn   |
| R-22          | CHClF <sub>2</sub>              | -40,8                       | 220,94           | thấp    | thấp          | 12,81                                         | Một phần    |
| R-717         | NH <sub>3</sub>                 | -33,3                       | 1328,48          | cao     | cao           | 1,965                                         | <1%         |
| R-744         | CO <sub>2</sub>                 | -78,5                       | 352              | thấp    | thấp          | 60,23                                         | <1%         |

(Nguồn: Fellows, 2002).

Amoniac có các tính chất truyền nhiệt rất tốt và không trộn lẫn với dầu nhưng nó độc và dễ cháy, đồng thời ăn mòn các ống đồng. Carbon dioxide thì không dễ cháy và không độc, sử dụng an toàn hơn, chẳng hạn trên các con tàu lạnh nhưng CO<sub>2</sub> vận hành với áp suất ngưng tụ cao hơn so với amoniac. Tất cả các freon (chlorofluoro – carbons hay CFC) đều không độc, không dễ cháy và các tính chất truyền nhiệt tốt cũng như giá thấp hơn những tác nhân lạnh khác. Tuy nhiên, sự tương tác của nó với tầng ozon và gây ấm quả địa cầu đã dẫn đến một lệnh cấm trên quy mô toàn thế giới về việc sử dụng chúng làm tác nhân lạnh bằng Hiệp ước Montreal. Một số freon CFC (hoặc HCFC) ít gây hại môi trường hơn, HCFC đã và đang được thay thế tạm thời cho CFC nhưng chúng được bỏ từng bước ở thập kỷ đầu tiên của thế kỷ XXI. Các tác nhân chủ yếu được sử dụng hiện tại là amoniac và Freon-22, việc sử dụng propane có triển vọng trong tương lai. Tuy nhiên, hai tác nhân lạnh sau đắt tiền hơn và có thể gây nên các mối nguy cục bộ. Vì thế, đòi hỏi cảnh báo độ an toàn và huấn luyện cho người vận hành thiết bị (Heap, 2000).

Môi trường làm lạnh trong các máy lạnh có thể là không khí, nước hoặc các bề mặt kim loại. Các tủ lạnh không khí (như tủ thổi gió) sử dụng đối lưu cưỡng bức để tuần hoàn không khí ở gần -4°C với tốc độ 4 m/s và nhờ thế làm giảm chiều dày của lớp đệm biên quanh thực phẩm làm lạnh để gia tăng tốc độ truyền nhiệt. Tủ lạnh thổi gió cũng được sử dụng trong các xe lạnh với điều kiện thực phẩm phải được làm lạnh khi chất vào trong xe, trong khi đó, nhà máy lạnh thì chỉ thiết kế để giữ thực phẩm ở nhiệt độ yêu cầu và không thể tiến hành việc làm lạnh bổ sung đối với thực phẩm lạnh chưa đầy đủ. Hệ thống tấm eutectic (*Eutectic plate system*) là dạng làm lạnh khác được sử dụng trong xe lạnh, đặc biệt trong phân phối địa phương. Các dung dịch muối (như KCl, NaCl hoặc NH<sub>4</sub>Cl) được lạnh đông đến nhiệt độ eutectic (từ -3°C đến -21°C) và không khí được tuần hoàn ngang qua các

tấm để hấp thu nhiệt từ xe. Các tấm được phục hồi bằng cách lạnh đông lại trong các tủ cấp đông bên ngoài (Heap, 1997).

Các cabin lạnh để bán lẻ sử dụng không khí lạnh đối lưu tự nhiên. Giá thành bảo quản lạnh cao và để giảm giá các cửa hiệu lớn có thể có một phân xưởng tập trung nhằm tuần hoàn tác nhân lạnh đến tất cả cabin. Nhiệt thải ra ở thiết bị ngưng tụ (hình 2.2) cũng có thể sử dụng cho việc đun nóng ở cửa hiệu.

### 2.3.2 Các phương pháp làm lạnh khác

Những thực phẩm có diện tích bề mặt lớn như rau được rửa và làm mát chân không. Thực phẩm được đặt vào một buồng chân không lớn và áp suất được hạ xuống xấp xỉ 0,5 kPa. Sự làm lạnh được tiến hành do bay hơi nước (khi giảm hàm lượng ẩm 1% thì nhiệt độ giảm gần 5°C). Việc nhúng trực tiếp trong nước lạnh (*hydrocooling*) được sử dụng để loại nhiệt khỏi rau quả còn pho mát thường được nhúng trực tiếp vào nước muối lạnh. Nước lạnh tuần hoàn cũng được sử dụng trong các thiết bị trao đổi nhiệt dạng tấm (*plate heat exchanger*) nhằm làm lạnh các thực phẩm dạng lỏng sau khi thanh trùng. Những thực phẩm lỏng và bán khô (như bơ và margarine) được làm lạnh bởi sự tiếp xúc với tác nhân lạnh (Heap, 2000; Fellows, 2002).

#### 2.3.3 Làm lạnh bằng tác nhân lạnh sôi (*cryogenic*)

Một hỗn hợp sinh hàn (*cryogen*) là một tác nhân lạnh được chuyển pha bằng cách hấp thu ẩn nhiệt từ việc làm lạnh thực phẩm. Sự làm lạnh *cryogenic* sử dụng carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) rắn hay lỏng, hoặc nitrogen (N<sub>2</sub>) lỏng. CO<sub>2</sub> rắn loại bỏ ẩn nhiệt thăng hoa (352 kJ/kg ở nhiệt độ -78°C) trong khi *cryogen* lỏng loại bỏ ẩn nhiệt hóa hơi (358 kJ/kg ở -196°C đối với N<sub>2</sub> lỏng, CO<sub>2</sub> lỏng có ẩn nhiệt tương tự như rắn) (Campbell-Platt, 1987).

Những ưu điểm của việc sử dụng CO<sub>2</sub> làm tác nhân lạnh bao gồm:

- Điểm sôi và điểm thăng hoa cao hơn N<sub>2</sub> và vì thế ít ảnh hưởng xấu đến thực phẩm
- Phần lớn enthalpy phát sinh do việc chuyển pha từ rắn hoặc lỏng sang hơi. Chỉ có khoảng 13% enthalpy của CO<sub>2</sub> lỏng và 15% của CO<sub>2</sub> dạng rắn được lưu lại trong hơi. Số liệu này đem so sánh với 52% của khí N<sub>2</sub> (nghĩa là khoảng phân nửa hiệu quả làm lạnh của nitơ lỏng phát sinh do nhiệt cảm hấp thụ bởi khí). Và vì thế CO<sub>2</sub> không yêu cầu thiết bị giữ hơi để



trích nhiệt, trong khi  $N_2$  thì cần thiết. Hạn chế chủ yếu của  $CO_2$  là khả năng gây ngạt. Do đó, giới hạn an toàn cao nhất cho người vận hành là 0,5% thể tích  $CO_2$  và lượng thừa được loại bỏ khỏi khu vực chế biến bằng một hệ thống ống xả nhằm đảm bảo sự an toàn trong vận hành. Các mối nguy khác gắn liền với các khí hoá lỏng bao gồm bóng lạnh, tê cứng và buốt lạnh sau khi tiếp xúc lạnh đột ngột.

- Carbon dioxide rắn có thể được sử dụng ở dạng viên đá khô, hoặc  $CO_2$  lỏng có thể được phun vào không khí để tạo thành các hạt mịn "tuyết  $CO_2$ " mà chúng sẽ nhanh chóng thăng hoa thành khí. Cả hai dạng này được đặt bên trên hoặc trộn lẫn với thực phẩm. Một lượng nhỏ tuyết hoặc viên đá khô thừa tiếp tục việc làm lạnh trong khi vận chuyển hoặc tồn trữ trước khi thực hiện các chế biến kế tiếp. Nếu các sản phẩm được chuyển đi tức thời trong các phương tiện cách ly thì kiểu làm lạnh này có khả năng thay thế kho lạnh và vì thế giảm không gian và chi phí lao động. Tuyết carbonic đang được thay thế các viên đá khô vì rẻ hơn và không có vấn đề phức tạp khi đóng gói, tồn trữ và vận hành an toàn. Chẳng hạn trong các quá trình chế biến thịt trước đây các viên đá khô được trải thành lớp với thịt cắt nhuyễn khi xếp vào dụng cụ chứa. Tuy nhiên, sự phân bố các viên đá khô thiếu đồng đều đã dẫn đến một phần thịt lạnh đông và phần khác vẫn còn cao hơn  $5^\circ C$ , điều này cho phép vi khuẩn phát triển và đưa đến sự thay đổi nhiệt độ sản phẩm đối với các chế biến tiếp theo. Gần đây người ta sử dụng tuyết carbonic bằng cách phủ một lớp tuyết mịn lên trên thịt cắt nhuyễn đã loại trừ được các vấn đề nêu trên và kết quả là nhanh chóng làm lạnh một cách đồng đều đến nhiệt độ  $3 \div 4^\circ C$  (Heap, 1997).

Nitrogen lỏng được sử dụng cả trong quá trình làm lạnh và lạnh đông. Đối với việc làm lạnh gián đoạn, đặt  $90 \div 200$  kg thực phẩm vào trong một cabin cách nhiệt bằng thép không gỉ có các quạt ly tâm và một vòi phun  $N_2$  lỏng.  $N_2$  lỏng ngay lập tức bốc hơi và các quạt sẽ phân phối hơi lạnh khắp cabin đến khi giảm nhiệt độ sản phẩm đồng đều.

Đối với làm lạnh liên tục, thực phẩm được di chuyển trên một băng chuyền có tốc độ có thể thay đổi đến một thùng chứa hình trụ nghiêng, cách nhiệt với đường kính  $80 \div 120$  cm và dài  $4 \div 10$  m tùy thuộc vào năng suất. Thùng xoay chậm và nâng thực phẩm bay vào bên trong để quay chúng trong hơi  $N_2$  lạnh. Nhiệt độ và tốc độ dòng hơi được kiểm soát bằng mạch vi xử lý. Phương pháp này được sử dụng để làm lạnh thịt thái hạt lựu và rau ở mức 3 tấn/giờ. Trông quay  $N_2$  lỏng có kiểm soát nhiệt độ được sử dụng để cải tiến cấu trúc và khả năng liên kết của các sản phẩm thịt nghiền cơ học. Việc quay nhẹ nhàng trong chân không, làm lạnh bằng hơi  $N_2$  đến nhiệt độ

$-2^\circ C$ , làm hòa tan protein trong thịt gia cầm nên gia tăng khả năng liên kết và khả năng giữ ẩm. Vì thế, các quá trình tạo hình sau đó được cải thiện.

Một mô hình khác là băng chuyền xoắn bằng thép không gỉ dài 2,5 m hứng vòi phun  $CO_2$  lỏng. Các thực phẩm như thịt bò băm, hỗn hợp sauce, khoai tây nghiền cũng như các loại rau thái nhỏ được làm lạnh nhanh khi chúng di chuyển qua với năng suất 1 tấn/giờ. Kiểu làm lạnh này được dùng cho các thực phẩm rắn chắc trước khi phân nhỏ hoặc định hình hay là để loại bỏ nhiệt từ các giai đoạn chế biến trước (Fellows, 2002).

Các ứng dụng khác của việc làm lạnh bằng tác nhân lạnh sôi được biết đến trong sản xuất xúc xích, ở đây tuyết carbonic loại bỏ nhiệt sinh ra trong khi nghiền và trộn, đồng thời cải thiện năng suất nhập liệu. Trong quá trình nghiền gia vị, các hỗn hợp lạnh cũng ngăn chặn sự mất mát các cấu tử tạo mùi. Trong sản xuất các thực phẩm lạnh nhiều lớp (ví dụ như bánh kem xếp hoặc các loại bánh ngọt tráng miệng khác), lớp đầu tiên của sản phẩm được làm đầy và bề mặt được làm cứng bằng  $CO_2$ . Khi đó lớp tiếp theo có thể được thực hiện ngay tức thời mà không cần đợi cho lớp thứ nhất đặc lại, vì thế cho phép việc chế biến thực hiện liên tục và nhanh hơn (Hill, 1987; Heap, 1997).

## 2.4 Thời gian làm lạnh

Như đã đề cập ở phần đầu chương này, làm lạnh thực phẩm là quá trình làm giảm nhiệt độ của chúng đến nhiệt độ mong muốn ở trên điểm đóng băng, thông thường nằm trong khoảng  $-2$  đến  $2^\circ C$  (Heap, 2000).

Nhiều máy lạnh thương mại hoạt động ở nhiệt độ cao hơn, chẳng hạn  $10-12^\circ C$ . Tác động của việc làm lạnh chỉ là hạ thấp những thay đổi không mong muốn vì các phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì thế, nhiệt độ và thời gian xử lý thực phẩm lạnh sẽ xác định thời hạn bảo quản thực phẩm.

Tốc độ làm lạnh bị chi phối bởi các định luật truyền nhiệt. Sau đây là một thí dụ về truyền nhiệt không ổn định bằng đối lưu nhiệt đến bề mặt thực phẩm và bằng dẫn nhiệt bên trong thực phẩm. Môi trường trao đổi nhiệt là không khí, nhiệt thoát ra khỏi thực phẩm và nhờ không khí nó được chuyển đến tác nhân lạnh ở thiết bị bốc hơi của hệ thống lạnh. Những kiến thức truyền nhiệt cho biết tốc độ truyền nhiệt đối lưu sẽ lớn hơn nhiều nếu không khí chuyển động.

Vì thế, để tính tốc độ làm lạnh cần đánh giá:



- Hệ số truyền nhiệt bề mặt
- Sự cản trở dòng nhiệt do bao bì chứa thực phẩm
- Phương trình dẫn nhiệt trạng thái không ổn định phù hợp.

Mặc dù hình dạng của hầu hết thực phẩm không đồng nhất nhưng một cách gần đúng chúng thường có dạng tấm phẳng, hình khối chữ nhật, hình cầu và hình trụ.

#### Thí dụ 2.2: Làm lạnh táo tươi

Trước khi cho vào kho lạnh, táo được làm lạnh đến nhiệt độ tâm khoảng 5°C nhằm tránh xếp táo ẩm vào chung với táo lạnh hơn ở trong kho. Táo có nhiệt độ ban đầu là 25°C, dạng hình cầu với đường kính 7 cm và việc làm lạnh được thực hiện trong không khí lạnh -1°C, hệ số truyền nhiệt bề mặt là 30 J/m<sup>2</sup>.s.°C. Các thông số vật lý của táo như sau: hệ số dẫn nhiệt  $k = 0,5 \text{ J/m.s.}^\circ\text{C}$ ,  $\rho = 930 \text{ kg/m}^3$ ,  $C_p = 3,6 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C}$ . Tính thời gian cần thiết để làm lạnh táo đến nhiệt độ tâm là 5°C.

#### Bài giải

Đây là một thí dụ về làm lạnh trạng thái không ổn định và có thể giải bằng cách áp dụng phương trình truyền nhiệt.

$$Bi = h.r/k = (30 \times 0,035)/0,5 = 2,1$$

$$\text{Hay } 1/Bi = 0,48$$

$$\text{Bên cạnh đó: } (t - t_0)/(t_1 - t_0) = [5 - (-1)]/[25 - (-1)] = 0,23$$

Từ hai thông số đã xác định, tìm giá trị của hằng số Fourier dựa trên đồ thị hình 2.1a, cho thấy:

$$F_0 = 0,46$$

$$\text{mà } F_0 = kt/\rho C_p r^2$$

$$\text{hay } t = F_0 \cdot \rho \cdot C_p \cdot r^2 / k$$

$$t = [0,46 \times 3600 \times 930 \times (0,035)^2] / 0,5 = 3773 \text{ s} = 1,05 \text{ giờ}$$

Hơn nữa để tính toán truyền nhiệt, việc phân tích đầy đủ sự làm lạnh phải đưa sự truyền khối vào nếu bề mặt thực phẩm ẩm và không khí chưa bão hòa. Đây là tình huống thông thường và làm phức tạp việc phân tích quá trình làm lạnh.

### 3. TỒN TRỮ LẠNH THỰC PHẨM

Bảo quản thực phẩm ở nhiệt độ trên điểm đóng băng và dưới 15°C được xem là tồn trữ lạnh. Tồn trữ lạnh được sử dụng rộng rãi bởi vì nhìn chung nó khá hiệu quả khi bảo quản thời gian ngắn nhờ làm chậm các quá trình sau (Alvarez and Thorne, 1982):

- Sự phát triển của hệ vi sinh vật;
- Các hoạt động trao đổi chất sau thu hoạch của mô thực vật và hoạt động trao đổi chất sau khi giết mổ của mô động vật;
- Các phản ứng hóa học có hại bao gồm sự hoá nâu do enzyme xúc tác hoặc sự oxy hoá chất béo và các thay đổi hoá học gắn liền với sự giảm màu sắc, sự tự phân hủy của thực phẩm, đặc biệt là thủy sản và các sản phẩm động vật cũng như sự tổn thất giá trị dinh dưỡng nói chung.

Việc tồn trữ lạnh còn được ứng dụng với mục đích phi bảo quản như làm chín rượu, bia, phó mát và làm thuận tiện cho một số tiến trình xử lý, sơ chế nguyên liệu, điển hình như lấy hạt trái đào, cắt thịt, xắt lát bánh mì (Brown and Gould, 1992).

Nói chung thực phẩm đã được làm lạnh cần phải được duy trì nhiệt độ nhờ kho lạnh. Thông thường kho được làm lạnh bằng sự tuần hoàn của không khí lạnh tạo ra từ máy lạnh, thực phẩm có thể được giữ trên các pa-lét (pallet) hoặc treo lên móc như trường hợp các súc thịt. Việc vận chuyển thực phẩm vào và ra khỏi kho có thể thực hiện bằng cách sử dụng xe đẩy, xe nâng hoặc xe có người máy và điều khiển bằng hệ thống máy tính (Nicolai et al., 1994).

#### 3.1. Kiểm soát các điều kiện tồn trữ

Tầm quan trọng của việc duy trì nhiệt độ dưới 5°C để đáp ứng các đòi hỏi pháp lý, chất lượng, an toàn đối với các sản phẩm có nguy cơ cao đã được đề cập ở đầu chương này. Thực phẩm tươi còn đòi hỏi kiểm soát độ ẩm tương đối của một phòng bảo quản và trong một số trường hợp kiểm soát cả thành phần của khí quyển tồn trữ. Trong tất cả các kho, điều quan trọng là duy trì sự đối lưu của không khí đầy đủ bằng quạt, kiểm soát nhiệt độ, độ ẩm tương đối hoặc thành phần khí quyển. Vì thế, thực phẩm được xếp thành đống để không khí lưu thông một cách tự do xung quanh bề mặt. Điều này đặc biệt quan trọng đối với các thực phẩm có hô hấp nhằm giải phóng nhiệt sinh ra từ sự hô hấp hoặc đối với những thực phẩm, chẳng hạn phó mát, có sự phát triển mùi trong khi bảo quản. Sự tuần hoàn không khí



dây dù cũng quan trọng khi độ ẩm tương đối cao, thường sử dụng cho rau và trái cây (bảng 2.2) mà ở chừng mực nào đó sẽ có một rủi ro tăng lên bởi sự hư hỏng do phát triển của nấm mốc. Trong một vài tình huống, độ ẩm tương đối thấp hơn được sử dụng với việc chấp nhận héo sản phẩm nhưng giảm sự hư hỏng do vi sinh vật (Van Loey *et al.*, 1998; Fellows, 2002).

### 3.2 Kiểm tra nhiệt độ

Kiểm tra nhiệt độ là một phần không thể thiếu của việc quản lý chất lượng và quản lý an toàn vệ sinh thực phẩm trong suốt dây chuyền sản xuất và phân phối. Sự phát triển của vi điện tử trong 10 năm gần đây cho phép phát triển các thiết bị kiểm tra, nó có thể lưu trữ một khối lượng lớn các dữ liệu và kết hợp chúng vào hệ thống máy tính quản lý. Woolfe (2000) đã nêu các đặc điểm kỹ thuật của những data logger thường sử dụng. Tất cả được nối kết với các sensor nhiệt độ để đo nhiệt độ không khí hoặc nhiệt độ sản phẩm tạo nên hình ảnh biểu diễn của phương pháp mà trong đó hệ thống làm lạnh là hàm số.

Có ba dạng cảm biến (sensor) cơ bản thường sử dụng: cặp nhiệt điện (thermocouple), nhiệt kế điện trở platin (platinum resistance thermometer) và nhiệt kế bán dẫn (thermistor). Thermocouple là cặp kim loại không giống nhau được nối với nhau ở phần cuối. Sử dụng phổ biến nhất là cặp nhiệt điện loại K (nickel-crom và nickel-nhôm) hoặc loại T (đồng và đồng-nickel). Ưu thế của các cảm biến dạng này là giá thấp, thời gian hiển thị nhanh và dải đo nhiệt độ rộng ( $-184 \div 1600^{\circ}\text{C}$ ). Các nhiệt kế bán dẫn thay đổi điện trở do nhiệt độ và có độ chính xác cao hơn cặp nhiệt điện nhưng chúng có khoảng đo hẹp hơn nhiều ( $40 \div 140^{\circ}\text{C}$ ). Các nhiệt kế điện trở platin có độ chính xác cao và có khoảng nhiệt độ đo khá rộng, từ  $-270 \div 850^{\circ}\text{C}$  nhưng thời gian hiển thị chậm hơn và có giá đắt hơn các loại cảm biến khác. Các cảm biến thường được kết nối với thiết bị ghi hoặc màn hình vi tính mà các số liệu có thể được lưu trữ và có âm báo nếu nhiệt độ vượt quá giới hạn cài đặt (Nicolai *et al.*, 1994).

Kiểm soát nhiệt độ không khí để thực hiện hơn kiểm soát nhiệt độ sản phẩm và không làm tổn hại sản phẩm hoặc bao bì. Không khí lạnh được làm ẩm lên bởi sản phẩm, đèn trong kho, khi mở cửa hoặc công nhân ra vào. Ở kho, tủ mát không mở cửa trong một giai đoạn dài, những thay đổi nhiệt độ chỉ xảy ra từ chu trình tan giá và việc mở cửa. Khi đó, mối quan hệ giữa nhiệt độ sản phẩm và nhiệt độ không khí tương đối đơn giản (Fellows, 2002).

### 3.3 Tác động của quá trình tồn trữ lạnh đối với thực phẩm

Việc xử lý các thực phẩm lạnh đến nhiệt độ bảo quản chính xác làm ít hoặc không giảm chất lượng ăn (eating quality) hoặc đặc điểm dinh dưỡng của thực phẩm. Ảnh hưởng quan trọng nhất của lạnh lên tính chất cảm quan của thực phẩm chế biến là sự cứng chắc do sự đông đặc của dầu và mỡ. Những thay đổi hóa học, sinh hóa và vật lý trong khi tồn trữ lạnh dẫn đến hao hụt chất lượng, trong nhiều trường hợp những thay đổi này mạnh hơn sự phát triển của vi sinh vật và làm hạn chế thời gian tồn trữ thực phẩm lạnh. Những thay đổi này bao gồm sự hoá nâu do enzyme, sự phân giải chất béo, sự biến màu, giảm mùi trong một số sản phẩm và sự thoái hóa tinh bột làm bở các sản phẩm nướng (xảy ra ở nhiệt độ lạnh nhanh hơn nhiệt độ phòng). Sự oxy hóa chất béo là một trong những nguyên nhân chính làm tổn thất chất lượng trong các sản phẩm lạnh đã được nấu chín, cụ thể trong thịt nấu chín hình thành mùi vị oxy hoá - gọi là "warmed-over flavour" (WOF). Những biến đổi hóa lý bao gồm sự di chuyển của dầu từ mayonnaise sang bắp cải trong xà lách trộn làm lạnh, sự sệt lại của nước sauce vì sự thay đổi độ đặc của tinh bột, sự bay hơi ẩm từ thịt và phó mát làm lạnh không bao gói (Brown, 2000).

Tổn thất vitamin trong quá trình trữ lạnh của một số thực phẩm tươi cũng như chế biến thể hiện trong bảng 2.5.

Trong hệ thống sản phẩm lạnh nấu chín, tổn thất chất dinh dưỡng được Bogнар (1980) ghi nhận là không đáng kể đối với thiamine, riboflavin và retinol nhưng vitamin C mất  $3,3 \div 16\%$  mỗi ngày ở  $2^{\circ}\text{C}$ . Sự thay đổi lớn là do sự khác nhau về thời gian làm lạnh, nhiệt độ bảo quản, sự oxy hóa (bề mặt thực phẩm tiếp xúc với không khí) và các điều kiện truyền nhiệt. Vitamin C trong chế độ nấu - thanh trùng - làm lạnh tổn thất thấp hơn các thực phẩm được nấu - làm lạnh, điển hình như rau bi-na tổn thất 60% vitamin C trong 3 ngày bảo quản ở nhiệt độ  $2 \div 3^{\circ}\text{C}$  sau khi nấu - làm lạnh so với tổn thất 26% trong 7 ngày ở nhiệt độ tồn trữ  $24^{\circ}\text{C}$  sau khi nấu - thanh trùng - làm lạnh (Bogнар, 1990).



**Bảng 2.5** Tồn thất vitamin trong bảo quản lạnh của một số thực phẩm

| Thực phẩm         | Tồn thất, %/ngày           |                      |                         |                         |                       |
|-------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                   | Acid ascorbic <sup>1</sup> | Thiamin <sup>2</sup> | Riboflavin <sup>2</sup> | Pyridoxine <sup>2</sup> | Carotene <sup>3</sup> |
| <i>Quả và rau</i> |                            |                      |                         |                         |                       |
| Táo               | 0,1 ÷ 0,5                  |                      |                         |                         |                       |
| Cải Brussel       | 4,6                        | 0,3                  |                         |                         |                       |
| (nấu chín)        |                            |                      |                         |                         |                       |
| Bắp cải trắng     | 0,1 ÷ 0,2                  |                      |                         |                         |                       |
| Cà rốt            | 0 ÷ 0,6                    | 0                    | 0                       | 1,6                     | 0,2 ÷ 0,8             |
| Súp lơ            | 0,1 ÷ 0,2                  |                      |                         |                         |                       |
| Đậu phác          | 1,9 ÷ 10,0*                | 0                    | 0                       | 1,8                     | 1,8 ÷ 2,2             |
| Rau diếp          | 4,8 ÷ 9,7*                 | 4,7                  | 5,4                     | 2,9                     |                       |
| Cam               | 26,0                       |                      |                         |                         |                       |
| Ngò tây           | 2,2 ÷ 4,5*                 | 8,2                  | 3,9                     | 1,8                     | 1,0 ÷ 3,0             |
| Đậu hà lan        | 1,0 ÷ 2,0                  |                      |                         |                         |                       |
| Khóm              | 18,0                       |                      |                         |                         |                       |
| Khoai tây luộc    | 10,7                       | 1,3                  |                         |                         |                       |
| Dâu tây           | 0                          |                      |                         |                         |                       |
| Rau bi-na         | 6,4                        |                      |                         |                         |                       |
| Cà chua           |                            |                      |                         |                         | 41                    |
| <i>Thịt</i>       |                            |                      |                         |                         |                       |
| Gan heo (chiên)   | 10,3                       | 0,7                  | 0,7                     | 0                       |                       |
| Heo quay          |                            | 0,1                  |                         |                         |                       |

<sup>1</sup> Bảo quản ở 0 ÷ 2°C và độ ẩm tương đối 76 ÷ 98%, thời gian bảo quản: 2 ÷ 21 ngày;

<sup>2</sup> Bảo quản ở 1°C và độ ẩm tương đối 50 ± 10%, thời gian bảo quản: 3 ÷ 14 ngày;

<sup>3</sup> Bảo quản ở 7°C và độ ẩm tương đối 60 ÷ 80%, thời gian bảo quản: 2 ÷ 21 ngày;

\* Héo nhanh ở độ ẩm bảo quản thấp

(Nguồn: Ezell and Wilcox, 1959; Adisa, 1986 và Boggar, 1980).

### 3.4 Hoạt động của thực phẩm tồn trữ ở nhiệt độ thấp

Hầu hết các quá trình sinh lý trong mô động vật và thực vật bao gồm sự phát triển của vi sinh vật ở nhiệt độ phòng được enzyme xúc tác. Vì thế, ảnh hưởng của nhiệt độ đối với các phản ứng này về cơ bản phản ánh tác động của nhiệt độ trên các phản ứng xúc tác bởi enzyme. Như đã biết, ảnh hưởng của nhiệt độ lên vận tốc phản ứng được mô tả bởi hệ số nhiệt độ mà chủ yếu xác định bằng dao động nhiệt độ. Đối với các phản ứng xung quanh 30°C, hệ số nhiệt độ được xác định là Q<sub>10</sub>, nghĩa là tỷ số vận tốc phản ứng ở T+10°C với tỷ số vận tốc phản ứng ở nhiệt độ T. Đối với các phản ứng do enzyme xúc tác có Q<sub>10</sub> bằng 2, có nghĩa là tốc độ hô hấp, biến đổi của nguyên liệu ở nhiệt độ 30°C gấp đôi tốc độ ở 20°C, tương tự tốc độ ở 20°C

gấp đôi tốc độ ở 10°C và tốc độ ở 10°C gấp đôi tốc độ ở 0°C. Vì vậy, việc hạ thấp nhiệt độ từ 30°C xuống 10°C có thể làm giảm các phản ứng xúc tác bởi enzyme như sự hô hấp, sự phát triển của vi sinh vật và các phản ứng sinh lý như sự hóa nâu (Betts, 1998). Ảnh hưởng của nhiệt độ đối với tốc độ các phản ứng xúc tác bởi enzyme thường có dấu hiệu rất rõ ràng, đồng thời sự hạ thấp nhiệt độ là phương pháp được lựa chọn để kéo dài thời hạn của sản phẩm chế biến.

#### 3.4.1 Mô thực vật

Đặc điểm quan trọng nhất của mô thực vật thu hoạch (trái cây, rau, hạt) là sự hô hấp hiếu khí tiếp tục tồn tại trong suốt thời gian bảo quản sản phẩm. Sự hô hấp hiếu khí bao gồm sự chuyển hóa của carbohydrate và acid hữu cơ với sự hiện diện của oxygen không khí cho sản phẩm sau cùng là CO<sub>2</sub>, nước, nhiệt lượng, một lượng nhỏ các chất hữu cơ dễ bay hơi và một số chất khác. Để thời hạn bảo quản các mô thực vật cực đại, điều cần thiết là: (1) hô hấp hiếu khí ở tốc độ thấp với mục đích duy trì các quá trình sống và các màng bảo vệ tự nhiên ngăn cản sự xâm nhập của vi sinh vật; (2) nhiệt độ thấp để các phản ứng gây hư hỏng chủ yếu được chậm lại đến mức có thể được. Khi so sánh chất lượng được bảo quản của các loại rau quả khác nhau đã thấy có sự kết hợp giữa tốc độ hô hấp và tốc độ tồn thất chất lượng; nghĩa là thông thường những sản phẩm hô hấp mạnh có thời gian bảo quản ngắn (Haard and Chism, 1996; Fellows, 2002). Mỗi quan hệ này thể hiện rõ trong bảng 2.6. Hầu hết sản phẩm hô hấp mạnh (nhóm hô hấp nhanh) thường có mức độ hư hỏng cao.

**Bảng 2.6** Tốc độ hô hấp của rau quả dựa vào sự thoát nhiệt<sup>a</sup>

| Nhanh<br>(>11600 kJ) | Nhanh trung bình<br>(5800 ÷ 11600 kJ) | Chậm trung bình<br>(2300 ÷ 5800 kJ) | Chậm<br>(<2300 kJ) |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| Măng tây             | Chanh                                 | Táo                                 | Bắp cải            |
| Đậu (bean)           | Rau diếp (lá)                         | Củ cải đường                        | Bưởi               |
| Bông cải xanh        | Rau bi-na                             | Cà rốt                              | Nho                |
| Bắp ngọt             | Dâu tây                               | Súp lơ                              | Củ hành            |
| Mướp tây (okra)      |                                       | Cần tây                             | Cam                |
|                      |                                       | Rau diếp (thân)                     | Đào                |
|                      |                                       | Khoai lang                          | Mận                |
|                      |                                       | Củ cải tía                          | Khoai tây          |
|                      |                                       |                                     | Cà chua            |

<sup>a</sup> từ 1 tấn sản phẩm trong 24 giờ ở 4,5 °C  
(Nguồn: Haard and Chism, 1996)



Hai điểm khác về số liệu trong bảng là chủ thích đáng được cân nhắc:

(1) Ở nhiệt độ không đổi, những loài (thậm chí giống) thể hiện sự khác biệt hô hấp lớn;

(2) Lượng nhiệt giải phóng có khả năng làm ảnh hưởng nhu cầu lạnh. Vì thế, bất kỳ sự tính toán nhu cầu lạnh nào cho mô thực vật phải bao gồm nhiệt hô hấp, nhiệt cảm của sản phẩm và nhiệt tổn thất do phương tiện bảo quản.

Việc hạ thấp nhiệt độ được ứng dụng để làm chậm tốc độ hô hấp hiếu khí, điều này thường dẫn đến chậm quá trình già và thối rữa của mô thực vật cũng như quá trình làm chín tới một số loại trái cây ở tốc độ được kiểm soát.

Cùng với sự khác biệt lớn về tốc độ hô hấp của các mô thực vật, một mô đã chọn thường không hô hấp với một tốc độ ổn định khi giữ ở nhiệt độ không trải qua đột phát hô hấp.

Tính không đều đặn này của tốc độ hô hấp thể hiện rõ nhất đối với trái cây không biểu lộ hiện tượng đột phát hô hấp và nó cũng xảy ra ở một số loại quả. Về cơ bản, các trái cây không đột phát hô hấp biểu lộ một sự suy giảm hoạt động hô hấp trong khi tồn trữ. Hoạt động hô hấp của rau tương tự với các loại trái cây đột phát hô hấp, ngoại trừ các loại rau quả trải qua một sự suy giảm tốc độ hô hấp đột ngột khi thu hoạch và tiếp đó tốc độ suy giảm từ từ trong khi bảo quản.

Về cơ bản, trái cây được thu hoạch khi đạt được độ thuần thực hoàn toàn và có thể chín hoặc không chín. Việc thu hoạch ở giai đoạn chưa chín thường thực hiện đối với những trái cây có khả năng chín trong khi tồn trữ hoặc là mềm khi chín. Một vài trái cây, chẳng hạn họ citrus, không có khả năng chín trong khi tồn trữ. Rau thường được thu hoạch khi chưa già, mềm và mọng nước.

### 3.4.2 Mô động vật

Sự giết mổ gia súc dẫn đến việc phá vỡ màng bảo vệ tự nhiên và lấy đi những hoạt động phổ biến nhất của sự sống. Hậu quả chủ yếu là các mô không có quá trình sống để ngăn cản sự hư hỏng như trước đó (Marth, 1998; Fellows, 2002). Mất đi khả năng kháng lại sự tấn công của vi sinh vật – một khả năng rất hiệu quả của động vật còn sống làm cho nhiều mô bên trong tồn tại ở điều kiện vô trùng hoặc gần như vô trùng. Đồng thời cũng mất đi hệ thống trao đổi  $O_2$  –  $CO_2$  (thở và tuần hoàn máu) cần thiết cho sự hô hấp

hiếu khí bình thường ( $glucose + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{nhiệt lượng}$ ). Tiếp sau việc ngừng tuần hoàn máu, việc cung cấp oxygen bên trong giảm nhanh và sự hô hấp hiếu khí dừng lại. Sự hô hấp yếm khí ( $glycogen \rightarrow glucose \rightarrow \text{acid lactic} + \text{nhiệt lượng}$ ) xảy ra dẫn đến giảm pH từ giá trị sinh lý khoảng trên 7 xuống đến giá trị cuối cùng dao động trong khoảng 5,1 ÷ 6,5. Giá trị sau cùng của pH phụ thuộc vào loại cơ và cách xử lý trước cũng như sau khi giết mổ. Tất cả sự hô hấp dừng lại sau giai đoạn tê cứng (1 ÷ 36 giờ) (Sofos, 2005; Aidani *et al.*, 2014).

Việc hạ thấp pH trong cơ thịt làm lạnh là điều không mong muốn mặc dù nó làm chậm sự phát triển của vi sinh vật và giữ được màu ưa thích. Để đạt được chất lượng tốt (mềm mại, khả năng giữ nước, màu), súc thịt phải được làm lạnh ngay sau giết mổ (Sofos, 2005).

### 3.4.3 Các thực phẩm không mô

Các thực phẩm không mô (sữa, trứng, sò) không hoạt động sinh lý. Mặc dù các thực phẩm này hư hỏng nhanh ở các tốc độ khác nhau, việc bảo quản ngắn hạn hiệu quả hoàn toàn có thể thiết lập nhờ việc làm lạnh nhanh đến gần điểm đóng băng của chúng. Đặc biệt, sữa thường hư hỏng nhanh nên cần phải thu gom trong điều kiện vệ sinh nghiêm ngặt và được làm lạnh thật nhanh (Fellows, 2002).

## 3.5 Các nguyên nhân tổn thất chất lượng

Tồn trữ lạnh được biết đến như giải pháp làm giảm sự hư hỏng và chậm biến đổi chất lượng, tuy vậy, tổn thất chất lượng thực phẩm trong tồn trữ lạnh vẫn có thể xảy ra bởi một số cơ chế chính, phụ thuộc vào hoạt động của vi sinh vật, các hoạt động sinh lý và hóa học diễn ra trong sản phẩm sau khi xử lý, giết mổ cũng như các tổn thương vật lý (Marth, 1998; Brown, 2000; Fellows, 2002). Trong đó, tổn thương vật lý – còn gọi là tổn thương lạnh là nguyên nhân chính làm suy giảm chất lượng, thậm chí gây hư hỏng nặng sản phẩm khi bảo quản ở nhiệt độ không thích hợp.

### 3.5.1 Hoạt động của vi sinh vật

Sự phát triển của vi sinh vật là nguyên nhân chủ yếu làm hư hỏng phần lớn thực phẩm tươi và thực phẩm chế biến. Mô động vật đặc biệt nhạy cảm với hư hỏng do vi sinh vật, đặc biệt là vi khuẩn chịu lạnh từ các nguyên nhân (Gorris and Peck, 1998):

- Sự giết mổ phá hủy khả năng chống đỡ vi sinh vật của cơ



- Việc cắt thịt làm phá vỡ màng bảo vệ và làm biến các mô vô trùng trước đó bởi vi sinh vật từ nội tạng và bên ngoài của động vật

- Cơ thịt là môi trường dinh dưỡng và rất phù hợp cho sự phát triển của vi sinh vật trong khi mô thực vật nhạy cảm trung bình với vi sinh vật, đặc biệt là nấm.

### 3.5.2 Các hoạt động sinh lý và hoá học khác

Tùy thuộc vào sản phẩm, sự tổn thất chất lượng do hoạt động sinh lý và hóa học khác có thể yếu, trung bình hoặc rất mãnh liệt. Bởi vì sự già đi tự nhiên, trái cây và rau cuối cùng trở nên không được chấp nhận dưới các điều kiện tối ưu của tồn trữ lạnh. Nhiệt độ bảo quản thấp (trên điểm lạnh đông) có thể làm rối loạn sinh lý và làm tổn hại chất lượng của một số rau quả (tồn thương lạnh). Trừ khi thực hiện phòng ngừa thích hợp, sự hô hấp thông thường có thể tạo nên sự tích lũy CO<sub>2</sub> và làm cạn O<sub>2</sub> đến mức dẫn đến sự rối loạn sinh lý và sụt giảm chất lượng rau quả.

Sự tự phân là nguyên nhân chính làm hư hỏng các sản phẩm thịt và thủy sản. Sự chuyển hóa tự nhiên sau khi giết mổ gia súc nếu không được kiểm soát hợp lý có thể dẫn đến thịt có cấu trúc quá dai, khả năng giữ ẩm kém và có màu xấu. Các phản ứng hoá học như sự oxy hoá chất béo, giảm sắc tố, biến tính protein, sự hình thành mùi lạ, mất mát vitamin làm giảm chất lượng của thực phẩm có mô lẫn thực phẩm không mô (Lewis, 1990; Sofos, 2005). Hơn nữa, những hoá chất được thêm vào thực phẩm một cách vô tình hay cố ý hoặc môi trường của nó (chẳng hạn phụ gia thực phẩm, SO<sub>2</sub>, ozon, ammonia, CO<sub>2</sub> và ethylene) có thể làm tổn hại một số thực phẩm. Thí dụ, ammonia là một phụ gia vô tình (rò rỉ từ máy lạnh), cần phải ngăn ngừa sự hiện diện của nó bởi sự phá hủy mãnh liệt của nó đối với nhiều thực phẩm (Fellows, 2002).

### 3.5.3 Tổn thất do tác nhân vật lý

Sự tổn thương cơ học (bầm giập) là nguyên nhân chủ yếu làm tổn hại trái cây và tổn thất chất lượng khi làm lạnh ở nhiệt độ thấp hơn ngưỡng chịu lạnh của sản phẩm. Ngoài ra, việc điều khiển nhiệt độ thấp thường là nguyên nhân làm giảm độ ẩm tương đối trong không khí lạnh, dẫn đến sự mất hơi nước trên bề mặt sản phẩm, gây hiện tượng khô quá mức và cũng có thể làm tổn hại đáng kể phần lớn sản phẩm thực phẩm (Brown, 2000).

Chính vì vậy, mỗi loại thực phẩm cần có chế độ tồn trữ lạnh thích hợp khác nhau để ngăn sự tổn thất chất lượng – cả về 3 phương diện vi sinh, sinh hóa và đặc biệt là các tổn thất vật lý. Một trong các giải pháp được áp dụng

là bảo quản ở nhiệt độ thấp kết hợp với việc kiểm soát, sử dụng bao gói, điều kiện thông gió kho thích hợp, đặc biệt là việc điều khiển khí quyển trong bao bì hay kho bảo quản lạnh (sẽ được đề cập ở chương 3).

## CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Ưu điểm và hiệu quả của việc làm lạnh bằng tác nhân lạnh sôi.
2. Tác nhân lạnh hiện đang sử dụng trong hệ thống tủ lạnh gia dụng và tủ lạnh công nghiệp. Hiệu quả và ích lợi của các tác nhân lạnh này.
3. Ứng dụng của tồn trữ lạnh đối với từng nhóm các sản phẩm điển hình.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Adisa, V.A. (1986). The influence of moulds and some storage factors on the ascorbic acid content of orange and pineapple fruits. *Food Chemistry*, 22: 139-146.
- Aldani, E., B. Aghamohammadi, M. Akbarian, A. Morshedi, M. Hadidi, N. Ghasemkhani and A. Akbarian (2014). Effects of chilling, freezing and thawing on meat quality: a review. *International Journal of Biosciences*, 5(4): 159-169.
- Alvarez, J.S. and S. Thorne (1981). The effect of temperature on the deterioration of stored agricultural produce. In: S. Thorne (editor). *Developments in Food Preservation*, Vol. 1. Applied Science, London, pp. 215-237.
- Anonymous (1982). *Guidelines for the Handling of Chilled Foods*. Institute of Food Science and Technology, 20 Queensbury Place, London.
- Beets, G.D. (1998). Critical factors affecting safety of minimally processed chilled foods. In: S. Ghazala (editor). *Sous Vide and Cook-chill Processing for the Food Industry*. Aspen Publications, pp. 131-164.
- Bognar, A. (1980). Nutritive value of chilled meals. In: G. Glew (editor). *Advances in Catering Technology*. Applied Science, London, pp. 387-407.
- Bognar, A. (1990). Vitamin status of chilled foods. In: P. Zeuthen, J.C. Cheftel, C. Eriksson, M. Jul, H. Leniger, P. Linko, G. Varela and G. Vos (editors). *Processing and Quality of Foods Volume 3: Chilled Foods—The Revolution in Freshness*, Elsevier Applied Science, London, pp. 85-103.



- Bond, S. (1992). Marketplace product knowledge – from the consumer viewpoint. In: C. Dennis, M. Brennan, J.R. Butters, N.D. Cowell and A.E.V. Lilley (editors). *Food Engineering Operations*, 3<sup>rd</sup> edn. Elsevier Applied Science, London, pp. 1465-1493.
- Brown, H.M. (2000). Chapter 8: Non-microbiological factors affecting quality and safety. In: M. Stringer and C. Dennis (editors). *Chilled Foods*, 2<sup>nd</sup> edn. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Brown, M.H. and G.W. Gould (1992). Marketplace product knowledge – from the consumer viewpoint. In: C. Dennis and M. Stringer (editors). *Chilled Foods*. Ellis Horwood Ltd, Chichester, pp. 111-146.
- Buchanan, R.L. and M.P. Doyle (1997). Foodborne disease significance of *Escherichia coli*. A scientific status summary of the IFST's expert panel on food safety and nutrition, Chicago Ill. *Food Technology*, 51(10): 69-76.
- Campbell-Platt, G. (1987). Recent developments in chilling and freezing. In: A. Turner (editor). *Food Technology International Europe*. Sterling, London, pp. 63-66.
- Dennis, C. and M. Stringer. 2000. Introduction. In: M. Stringer and C. Dennis (editors). *Chilled Foods*, 2<sup>nd</sup> edn. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Duckworth, R.B. (1966). *Fruits and Vegetables*. Pergamon Press, Oxford.
- Ezell, B.D. and M.S. Wilcox (1959). Loss of Vitamin C in fresh vegetables as related to wilting and temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 7: 507-509.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited.
- Gorris, L.G.M. and M.W. Peck (1998). Microbiological safety considerations when using hurdle technology with refrigerated processed foods of extended durability. In: S. Ghazala (editor). *Sous Vide and Cook-chill Processing for the Food Industry*, Aspen Publications, pp. 206-233.
- Haard, N.F. and G.W. Chism (1996). Characteristics of edible plant tissues. In: O.R. Fennema (editor). *Food Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edn. Marcel Dekker, New York, pp. 997- 1003.
- Heap, R.D. (1997). Environment, law and choice of refrigerants. In: A. Devi (editor). *Food Technology International*. Sterling Publications, London, pp. 93-96.
- Heap, R.D. (2000). Chapter 3: Refrigeration of chilled foods. In: C. Dennis and M. Stringer (editors). *Chilled Foods*, 2<sup>nd</sup> edn. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Hendley, B. (1985). Markets for chilled foods. *Food Process*, 2: 25-28.
- Hill, M.A. (1987). The effect of refrigeration on the quality of some prepared foods. In: S. Thorne (editor). *Developments in Food Preservation*, 4. Elsevier Applied Science, Barking, Essex, pp. 123-152.

- Kader, A.A., R.P. Singh and J.D. Mannapperuma (1998). Technologies to extend the refrigerated shelf life of fresh fruits and vegetables. In: Taub I.A. and R.P. Singh (editors). *Food Storage Stability*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 419-434.
- Laurie, R.A. (1998). *Laurie's Meat Science*, 6th edn. Pergamon Press.
- Leniger, H.A. and W.A. Beverloo (1975). *Food Process Engineering*. Springer, pp. 346-353.
- Lewis, M.J. (1990). *Physical Properties of Foods and Food Processing Systems*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK.
- Marth, E.H. (1998). Extended shelf life refrigerated foods: microbiological quality and safety. *Food Technology*, 52(2): 57-62.
- Nicolai, B.M., M. Schellekens, T. Martens and J. De Baerdemacker (1994). Computer-aided design of cook-chill foods under uncertain conditions. In: Singh R.P. and F.A.R. Oliveira (editors). *Minimal Processing of Foods and Process Optimisation – an interface*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 293-314.
- Sofos, (2005). *Improving the Safety of Fresh Meat*. CRC Press.
- UNECE, (1998). *Consolidated text of the agreement on the international carriage of perishable foodstuffs and on the special equipment to be used for such carriage (ATP)*, UNECE Inland Transport Committee, Geneva.
- Van Beek, G. and H.F.T.H. Meffert (1981). Cooling of horticultural produce with heat and mass transfer by diffusion. In: Thorne S. (editor). *Developments in Food Preservation*, Vol. 1. Applied Science, London, pp. 39-92.
- Van den Berg, L. and C.P. Lentz (1973). High humidity storage of carrots, parsnips, rutabagas and cabbage. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 98(2): 129.
- Van Loey, A., T. Haentjens and M. Hendrickx (1998). The potential role of time-temperature integrators for process evaluation in the cook-chill chain. In: S. Ghazala (editor). *Sous Vide and Cook-chill Processes for the Food Industry*. Aspen Publications, pp. 89-110.
- Walker, S.J. and G. Betts (2000). Chapter 6 - Chilled foods microbiology. In: C. Dennis and M. Stringer (editors). *Chilled Foods*, 2<sup>nd</sup> edn. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Woolfe, M.L. (2000). Chapter 4- Temperature monitoring and measurement. In: C. Dennis and M. Stringer (editors). *Chilled Foods*, 2<sup>nd</sup> edn. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Yang, T.C.S. (1998). Ambient storage. In: I.A. Taub and R.P. Singh (editors). *Food Storage Stability*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 435-458.



### Chương 3

## KỸ THUẬT ĐIỀU KHIỂN KHÍ QUYỀN TRONG QUÁ TRÌNH BẢO QUẢN LẠNH

### NỘI DUNG

1. Tổng quan
2. Bảo quản bằng khí quyền cải biến (MAS) và khí quyền kiểm soát (CAS)
3. Bao gói với khí quyền cải biến (MAP)
4. Phương pháp điều khiển khí quyền trong thực phẩm đóng gói
5. Khí sử dụng trong phương pháp MAP
6. Vấn đề vi sinh vật học đối với phương pháp MAP
7. Hệ thống bao bì hoạt động

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

### 1. TỔNG QUAN

Việc hạ thấp nồng độ  $O_2$  và/hoặc gia tăng nồng độ  $CO_2$  của không khí bảo quản xung quanh thực phẩm sẽ làm giảm tốc độ chín của rau quả tươi, đồng thời cũng ức chế sự phát triển của vi sinh và côn trùng. Khi kết hợp với tồn trữ lạnh, khí quyền cải biến hay khí quyền kiểm soát là một phương pháp quan trọng để duy trì chất lượng cao của thực phẩm chế biến trong một thời hạn bảo quản kéo dài (Fellows, 2002). Khí quyền cải biến thường bao gồm cả những phương pháp chế biến tối thiểu khác được xem như một lĩnh vực quan trọng của sự phát triển trong tương lai những thực phẩm ăn liền, tiện dụng và chế biến nhẹ, chúng có đặc tính dinh dưỡng tốt và tượng trưng của tự nhiên (Betts, 1998).

Ở đây vẫn còn sự khác nhau cũng như nhầm lẫn trong việc sử dụng thuật ngữ. Tồn trữ trong khí quyền cải biến (*Modified-atmosphere storage* – MAS) và bao bì khí quyền cải biến (*Modified-atmosphere packaging* – MAP) là việc sử dụng các khí để thay thế không khí xung quanh thực phẩm không hô hấp mà không có sự kiểm soát sau khi bảo quản hoặc bao gói. Trong bảo quản khí quyền có kiểm soát (*controlled-atmosphere storage* –

CAS) và bao gói khí quyền có kiểm soát (*controlled-atmosphere packaging* – CAP), thành phần của khí xung quanh thực phẩm hô hấp được giám sát và kiểm soát liên tục, nhưng trong sự cải tiến của hệ thống bao gói “hoạt động” sự khác biệt giữa MAP và CAP không có sự phân biệt một cách rõ ràng (Thompson, 2010). Trong phần này MAP được dùng để đề cập đến tất cả những phương pháp làm thay đổi khí quyền trong thực phẩm bao gói mà không chú ý việc khí quyền có thay đổi hay không theo thời gian. Nó cũng bao gồm bao gói chân không (*vacuum packing* – VP), bao bì khí quyền cân bằng (*equilibriummodified-atmosphere* – EMA), cải biến khí quyền thụ động (*passive atmosphere modification* – PAM), bao bì màng chân không (*vacuum-skin packaging* – VSP) (Fellows, 2002).

Trong hoạt động thương mại, CAS và MAS được sử dụng thường xuyên nhất cho táo, một lượng nhỏ cho lê và bắp cải (Thompson, 2010). MAP được áp dụng cho thực phẩm tươi và ngày càng nhiều cho các thực phẩm chế biến sơ bộ. Các đối tượng sản phẩm MAP bao gồm thịt nguyên liệu hoặc thịt nấu chín, thịt gia cầm, cá, hải sản, rau, phô mát, sản phẩm bánh nướng, bánh sandwich, khoai tây rán, trà và cà phê. Những sản phẩm mới bao gồm xà lách trộn, bánh pizza, trái cây gọt vỏ (Church, 1994; trích dẫn bởi Fellows, 2002).

Thành phần của không khí ẩm bình thường là 21%  $O_2$ , 78%  $N_2$ , một ít  $CO_2$  (0,035%), các khí khác và hơi nước. Việc gia tăng tỷ lệ  $CO_2$  và/hoặc giảm tỷ lệ  $O_2$  trong giới hạn lý thuyết sẽ duy trì được chất lượng ban đầu của sản phẩm và kéo dài thời gian tồn trữ. Điều này đạt được là do:

- Hạn chế sự phát triển của nấm mốc và vi khuẩn
- Chống lại sự phá hoại của côn trùng
- Hạ thấp sự tổn thất ẩm
- Giảm những thay đổi do oxy hóa
- Kiểm soát hoạt động sinh hóa và enzyme để giảm sự già và chín tới.

Khí  $CO_2$  ức chế hoạt động vi sinh bằng hai cách: tan trong nước của thực phẩm thành dạng acid carbonic và vì thế làm hạ thấp pH của sản phẩm; bên cạnh đó nó cũng ảnh hưởng xấu đến hoạt tính enzyme và sinh hóa trong tế bào của cả thực phẩm lẫn vi sinh vật. Việc kiểm soát chặt chẽ mức độ cải biến khí quyền là cần thiết để ngăn ngừa rối loạn sinh lý trong mô sống và sự hư hỏng do vi sinh vật yếm khí trong những thực phẩm không hô hấp (Farber, 1991; Church, 1994, trích dẫn bởi Fellows, 2002).



## 2. BẢO QUẢN BĂNG KHÍ QUYỀN CẢI BIẾN (MAS) VÀ KHÍ QUYỀN KIỂM SOÁT (CAS)

Trong bảo quản băng khí quyền cải biến (MAS), kho được làm kín gió và hoạt động hô hấp của thực phẩm tươi làm thay đổi khí quyền như  $O_2$  được sử dụng hoàn toàn và  $CO_2$  được sinh ra (Thompson, 2010). Trong bảo quản băng khí quyền kiểm soát (CAS), nồng độ oxygen, carbon dioxide và đôi khi ethylene được giám sát và điều chỉnh (Fellows, 2002). Nồng độ oxy gần bằng không và nồng độ  $CO_2$  bằng 20% hoặc cao hơn có thể tạo nên trong trường hợp bảo quản hạt, những điều kiện như thế sẽ tiêu diệt côn trùng và ức chế sự phát triển của mốc. Khí bảo quản trái cây, nồng độ oxygen cần cao hơn để ngăn ngừa hô hấp yếm khí tạo nên mùi rượu không mong muốn. Các loại trái cây khác nhau, thậm chí giống khác nhau trong cùng một loài, đòi hỏi khí quyền khác nhau cho việc tồn trữ thành công. Chẳng hạn khí quyền đối với bảo quản táo là 8%  $CO_2$ , 13%  $O_2$ , 79%  $N_2$  và 5%  $CO_2$ , 3%  $O_2$ , 92%  $N_2$  cho cam ở 3,5°C để làm tăng từ 3 tháng bảo quản trong không khí lên 5 tháng trong điều kiện CAS. Thời gian bảo quản có thể được làm gia tăng đến 8 tháng bằng việc áp dụng CAS với khí quyền 1%  $CO_2$ , 1%  $O_2$  và 98%  $N_2$  mặc dù mức độ oxygen thấp như thế có rủi ro từ sự hô hấp yếm khí đối với một số loại trái cây khác. Bảo quản lạnh bắp cải trắng mùa đông với khí quyền 5%  $CO_2$ , 3%  $O_2$  và 92%  $N_2$  có thể kéo dài đến mùa hè (Villatoro *et al.*, 2008; Thompson, 2016).

Việc bảo quản thành công bằng việc sử dụng kho kín hơi, được phủ kín bằng lớp sơn và các ô cửa được bít kín cẩn thận. Khi mức độ  $CO_2$  và  $O_2$  thay đổi do sự hô hấp trong MAS hoặc khi điều chỉnh thành phần khí quyền trong CAS, có thể sử dụng  $CO_2$  rắn hay lỏng để tăng nồng độ khí, hệ thống lọc có kiểm soát được dùng để nhận  $O_2$  vào hoặc đuổi bớt  $CO_2$  và nhờ thế duy trì được thành phần khí không đổi trong khí quyền. Hệ thống lọc  $CO_2$  vận hành bằng cách cho khí quyền từ kho đi ngang qua các bao calcium hydroxide khan (vôi), sodium hydroxide hoặc than hoạt tính để hấp thụ  $CO_2$  (Fellows, 2002).

Hàm lượng  $CO_2$  trong khí quyền có thể giám sát bằng các cảm biến để đo sự khác biệt về độ dẫn nhiệt giữa  $CO_2$  (0,015 W/m.K) với  $N_2$  (0,024 W/m.K) hoặc sự khác biệt trong hấp thụ hồng ngoại. Thành phần khí được kiểm soát tự động bằng bộ vi xử lý với việc sử dụng các thông tin từ các cảm biến (sensor) để kiểm soát các lỗ thông không khí và hệ thống lọc hơi nhằm duy trì một khí quyền đã xác định trước (Kader *et al.*, 1998).

MAS và CAS khá hữu ích đối với các trái cây tiếp tục chín tới sau thu hoạch hoặc hư hỏng nhanh, các kho CAS ở nhiệt độ tồn trữ tối ưu có độ ẩm

tương đối cao hơn (90 + 95%) các kho lạnh bình thường và vì thế giữ được thực phẩm tươi và giảm tổn thất khối lượng.

Những nhược điểm chủ yếu của MAS và CAS có liên quan đến kinh tế: mùa vụ thu hoạch ngắn làm gia tăng giá lúc trái vụ cộng với chi phí của MAS và CAS. Việc sử dụng phân xưởng cũng không thể gia tăng với việc bảo quản chung nhiều loại trái bởi việc yêu cầu khác nhau về thành phần khí cũng như những nguy cơ của việc trao đổi mùi (Fellows, 2002). Hơn thế nữa, Fellows (2002) cũng đã tổng hợp những hạn chế khác của MAS và CAS bao gồm:

- Mức độ  $O_2$  thấp hoặc mức độ  $CO_2$  cao (để ức chế vi khuẩn và nấm) gây hại cho nhiều thực phẩm
- Các điều kiện của CAS có thể dẫn đến sự gia tăng nồng độ ethylene trong khí quyền và tăng tốc sự chín tới
- Một thành phần khí không phù hợp có thể thay đổi hoạt động sinh hóa của mô, dẫn đến việc hình thành các mùi vị lạ, giảm hương vị đặc trưng hoặc hô hấp yếm khí
- Mức chịu đựng nồng độ  $O_2$  thấp hoặc mức độ  $CO_2$  cao (bảng 3.1) thay đổi theo loại thực vật, điều kiện phát triển của nó cũng như mức độ thuần thực khi thu hoạch
- Các giống khác nhau trong cùng một loài phản ứng khác nhau với thành phần khí đã định sẵn và người trồng thay đổi đều đặn giống sẽ gặp phải rủi ro mất mát do điều kiện CAS không đúng
- Khả năng kinh tế có thể sẽ không thuận lợi do sự cạnh tranh từ các vùng sản xuất khác với các mùa vụ thu hoạch khác nhau cũng như chi phí cao hơn của CAS trong một giai đoạn tồn trữ dài (gấp hai lần bảo quản lạnh).

Một khả năng lựa chọn là bảo quản chân không một phần với việc hạ thấp nồng độ  $O_2$  cùng tỷ lệ với việc giảm áp suất không khí (nghĩa là nếu áp suất giảm bằng một thừa số 10 thì nồng độ  $O_2$  cũng được làm giảm với cùng thừa số đó). Những ưu điểm chính là đuổi ethylene và các chất dễ bay hơi khác một cách liên tục khỏi khí quyền và kiểm soát chính xác áp suất của không khí ( $\pm 0,1\%$ ). Tuy nhiên, phương pháp này không được sử dụng rộng rãi do chi phí cao (Fellows, 2002; Thompson, 2010; Thompson, 2016).



**Bảng 3.1** Mức độ CO<sub>2</sub> tối đa và O<sub>2</sub> tối thiểu trong bao quản một số rau quả

| Thực phẩm          | CO <sub>2</sub> (%) | O <sub>2</sub> (%) |
|--------------------|---------------------|--------------------|
| Táo (Anh)          | 2                   | 2                  |
| Măng tây (5°C)     | 10                  | 10                 |
| Lê                 | 5                   | 3                  |
| Chuối              | 5                   | -                  |
| Bông cải xanh      | 15                  | 1                  |
| Bắp cải            | 5                   | 2                  |
| Cà rốt             | 4                   | 3                  |
| Súp lơ             | 5                   | 2                  |
| Trái cây họ citrus | -                   | 5                  |
| Dưa leo            | 10                  | 3                  |
| Rau diếp           | 1                   | 2                  |
| Củ hành            | 10                  | 1                  |
| Đậu                | 7                   | 5                  |
| Khoai tây          | 10                  | 10                 |
| Rau bi-na          | 20                  | -                  |
| Dâu tây            | 20                  | 2                  |
| Bắp ngọt           | 20                  | -                  |
| Cà chua            | 2                   | 3                  |

(Nguồn: Ryall and Pentzner, 1982 – trích dẫn bởi Fellows, 2002).

### 3. BAO GÓI VỚI KHÍ QUYỀN CẢI BIẾN (MAP)

#### 3.1 MAP cho thực phẩm tươi

MAP là sự giới thiệu của một khí quyển, khác hơn không khí, vào trong bao bì thực phẩm mà không có sự cải biến hay kiểm soát nào. Mặc dù khái niệm MAP được sử dụng ở đây diễn tả sự đóng gói trong khí quyển cải biến, thuật ngữ khác dùng để chỉ rõ các tiến trình khác nhau (Church, 1994; Davies, 1995), bao gồm:

- Bao bì khí quyển kiểm soát (*controlled-atmosphere packaging* – CAP): giám sát và kiểm soát liên tục thành phần khí trong bao bì hàng hóa.
- Khí quyển cải biến cân bằng (*equilibrium-modified atmosphere* – EMA) hoặc cải biến khí quyển thụ động (*passive atmosphere modification* – PAM): phun khí vào lô rau quả hoặc hàn kín mà không có sự cải biến khí nhằm cho phép cân bằng hơi đã được thiết lập do sự hô hấp.

- Bao gói chân không (*vacuum packaging* – VP): rút phần lớn không khí khỏi bao bì có độ thấm oxygen thấp, sự thay đổi tiếp theo trong thành phần khí do hoạt động trao đổi chất của sản phẩm hoặc vi sinh vật.
- Bao bì màng phủ chân không (*vacuum skin packaging* – VSP): phủ một lớp màng mềm mại lên trên sản phẩm và tác động chân không để hình thành lớp phủ.
- Bảo quản trao đổi khí (*gas exchange preservation* – GEP): thay thế không khí bằng một loạt khí lần lượt nhanh chóng ức chế enzyme hoặc vi sinh vật trước khi bao gói trong nito.

MAP được áp dụng để kéo dài thời gian bảo quản sản phẩm nhằm cung cấp cho nhà chế biến thời gian bổ sung khi bán thực phẩm mà không có sự giảm sút chất lượng hoặc độ tươi (bảng 3.2). Ưu điểm và hạn chế của MAP được trình bày trong bảng 3.3. Khí quyển không phải là một hằng số trong tất cả sản phẩm MAP và sẽ thay đổi theo:

- Độ thấm của vật liệu bao bì
- Hoạt tính vi sinh vật
- Sự hô hấp của thực phẩm.

**Bảng 3.2** Sự kéo dài thời hạn bảo quản khi áp dụng MAP

| Sản phẩm                   | Thời hạn bảo quản, ngày |     |
|----------------------------|-------------------------|-----|
|                            | Không khí               | MAP |
| Thịt bò <sup>a</sup>       | 4                       | 12  |
| Bánh mì <sup>b</sup>       | 7                       | 21  |
| Bánh ngọt <sup>b</sup>     | 14                      | 180 |
| Thịt gà <sup>a</sup>       | 6                       | 18  |
| Cà phê <sup>b</sup>        | 3                       | 548 |
| Thịt nấu chín <sup>a</sup> | 7                       | 28  |
| Cá <sup>a</sup>            | 2                       | 10  |
| Mì tươi <sup>a</sup>       | 2                       | 28  |
| Pizza tươi <sup>a</sup>    | 6                       | 21  |
| Thịt heo <sup>a</sup>      | 4                       | 9   |
| Sandwich <sup>a</sup>      | 2                       | 21  |

<sup>a</sup> Bảo quản lạnh

<sup>b</sup> Bảo quản nhiệt độ phòng.

(Nguồn: Brody, 1989; Blakistone, 1998a).



MAP thành công đòi hỏi nguyên liệu ban đầu có vi sinh vật tổng số thấp và kiểm soát nhiệt độ nghiêm ngặt suốt quá trình. Ba loại khí dùng trong MAP là N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub>, mặc dù các khí khác như CO, nitrogen oxide, argon, helium và chlor cũng được nghiên cứu tỉ mỉ nhưng được loại trừ do an toàn, giá cao hoặc ảnh hưởng đến chất lượng thực phẩm. Nitrogen là khí trơ và không mùi vị, tan ít trong cả nước lẫn chất béo. Khí N<sub>2</sub> được dùng để thay thế oxygen và vì thế hạn chế sự oxy hóa hoặc sự phát triển của vi sinh vật hiếu khí.

**Bảng 3.3** Ưu điểm và hạn chế của MAP

| Ưu điểm                                                                          | Hạn chế                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Thời hạn bảo quản tăng 50 ÷ 400%                                                 | Giá tăng thêm                                                      |
| Bảo quản được kéo dài dẫn đến giảm tổn thất kinh tế và mở rộng phạm vi phân phối | Đòi hỏi kiểm soát nhiệt độ                                         |
| Ít hoặc không cần hóa chất bảo quản                                              | Mỗi loại sản phẩm đòi hỏi thành phần khí khác nhau                 |
| Sự phân chia các thực phẩm xắt lát dễ dàng hơn (ngoại trừ bao gói chân không)    | Yêu cầu thiết bị đặc biệt và huấn luyện vận hành                   |
| Giới thiệu sản phẩm thuận lợi                                                    | Thể tích bao bì tăng có tác động đến việc vận chuyển và giá bán lẻ |
|                                                                                  | Mất bao bì khi mở hoặc thủng                                       |
|                                                                                  | An toàn thực phẩm được thiết lập chỉ đối với một số thực phẩm.     |

(Nguồn: Davies, 1995; Farber, 1991 và Blakistone, 1998b).

Oxygen được sử dụng trong MAP để giữ màu đỏ của oxymyoglobin trong thịt chưa chế biến hoặc tạo cơ hội hô hấp của sản phẩm tươi, nhưng trong những ứng dụng khác mức độ của nó được hạ thấp để ngăn ngừa sự phát triển của các vi sinh vật gây hư hỏng và sự ôi hóa. Điển hình là thời hạn bảo quản của thịt đỏ còn tươi được kéo dài từ 3 đến 7 ngày ở 0 ÷ 2°C bằng việc bao gói trong khí quyển 80% O<sub>2</sub>/ 20% CO<sub>2</sub>, nhưng điều này có thể gây ra vấn đề ôi hóa cá béo hoặc phát triển các màu lạ trong thịt muối. Chẳng hạn, thịt heo muối xông khói được bao gói trong 35% O<sub>2</sub>/65% CO<sub>2</sub> hoặc 69% O<sub>2</sub> /20% CO<sub>2</sub> /11% N<sub>2</sub>. Trong cả hai khí quyển, nồng độ oxy có khả năng ức chế vi khuẩn yếm khí. Thịt heo, thịt gia cầm và thịt nấu chín không đòi hỏi oxy để giữ màu và nồng độ CO<sub>2</sub> cao hơn (90%) có khả năng kéo dài thời hạn bảo quản đến 11 ngày (Blakistone, 1998a).

Đối với rau quả tươi đòi hỏi nồng độ CO<sub>2</sub> khoảng 10 ÷ 15% để kiểm soát hư hỏng. Một số thực vật có thể chịu được mức độ này (thí dụ dâu tây) nhưng phần lớn thì không thể (bảng 2.6 – chương 2) và MAP không đủ khả năng. Nồng độ CO<sub>2</sub> cao ngăn cản sự phát triển của nấm mốc trong bánh

ngọt và gia tăng thời hạn bảo quản đến 3 ÷ 6 tháng (Guise, 1983, trích dẫn bởi Fellows, 2002).

Carbon dioxide hòa tan trong nước cũng như chất béo của thực phẩm và có thể tan trong nước lạnh nhiều hơn trong nước ấm. Nó được hấp thụ vào trong mô cá, làm giảm pH và tăng mất mát dịch. Trong MAP, việc hấp thụ của CO<sub>2</sub> phải được kiểm soát một cách cẩn thận nhằm ngăn ngừa một sự sụt giảm áp suất quá lớn làm xẹp bao bì. Nitrogen thường được thêm vào như một khí làm đầy nhằm ngăn cản sự xẹp của bao bì, mặc dù ở một vài sản phẩm sự xẹp hơi có thể có lợi (chẳng hạn phô mát cứng) vì một bao bì kín được tạo thành xung quanh sản phẩm. Ngoài ra, thể tích tương đối của khí và sản phẩm là quan trọng nhằm đảm bảo hiệu quả của MAP. Vì thế, cần có đủ không gian giữa sản phẩm và bao bì để chứa lượng khí chính xác.

Đối với các sản phẩm tươi, mục tiêu của MAP là làm giảm thiểu sự hô hấp và già đi mà không làm phá hủy hoạt động trao đổi chất dẫn đến tổn thất chất lượng. Tuy nhiên, hiệu quả của nồng độ O<sub>2</sub> thấp và CO<sub>2</sub> tăng đối với sự hô hấp là tích lũy và sự hô hấp cũng làm biến đổi liên tục khí quyển trong bao bì MAP. Tốc độ O<sub>2</sub> được sử dụng hoàn toàn và CO<sub>2</sub> sinh ra cũng phụ thuộc vào nhiệt độ bảo quản. Vì thế, khó dự đoán hoặc hoàn tất thành phần khí tối ưu trong bao bì. Trong thực tế, nồng độ CO<sub>2</sub> được gia tăng bằng việc phun hơi trước khi hàn kín và chọn màng có thể thấm O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub> để cho phép sự hô hấp tiếp tục. Những thay đổi trong thành phần khí trong khi tồn trữ phụ thuộc vào:

- Tốc độ hô hấp của thực phẩm tươi và nhiệt độ bảo quản
- Độ thấm hơi nước và thấm khí của vật liệu bao bì
- Độ ẩm tương đối bên ngoài, nó ảnh hưởng đến độ thấm của một số loại màng
- Diện tích bề mặt của bao bì trong mối quan hệ với lượng thực phẩm.

MAP cho phép kéo dài thêm thời hạn bảo quản thịt đỏ còn tươi đến 18 ngày và đối với thịt bò nguyên con là 10 ngày (Fellows, 2002).

### 3.2 MAP cho thực phẩm chế biến

Đối với các thực phẩm chế biến (nghĩa là không hô hấp), khí quyển phải càng ít O<sub>2</sub> và càng nhiều CO<sub>2</sub> nhằm loại trừ nguyên nhân làm bao bì xẹp hơi hoặc gây ra những thay đổi về mùi vị hay bề mặt ngoài của sản phẩm. Thí dụ, cà phê nguyên hạt được bảo vệ chống lại sự oxy hóa bằng việc sử dụng MAP (hỗn hợp CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) hoặc đóng gói chân không. Việc hạ



thấp nồng độ oxygen làm ức chế sự phát triển của vi sinh vật gây hư hỏng thông thường, đặc biệt là *Pseudomonas* sp. (Walker, 1992, trích dẫn bởi Fellows, 2002). Những vi khuẩn gây hư hỏng khác (có thể phát triển ở nồng độ oxygen thấp) phát triển chậm hơn và vì thế kéo dài thời gian làm hư hỏng, chẳng hạn vi khuẩn acid lactic hoặc *Brochothrix thermosphacta* gây vị chua (Nychas and Arkoudelos, 1990). Sự lo âu được thể hiện qua các rủi ro tiềm ẩn đối với an toàn của người tiêu dùng từ khí quyển cải biến hoặc bao gói chân không bởi vì chúng ức chế vi sinh vật gây hư hỏng thông thường và vì thế thực phẩm trông vẫn tươi, trong khi đó các vi sinh vật yếm khí gây bệnh vẫn phát triển. Một số vi sinh vật gây bệnh như *Clostridium botulinum*, *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Salmonella* spp., và *Aeromonas hydrophila* là các vi khuẩn yếm khí. Nhiều nghiên cứu về ảnh hưởng của MAP đối với vi sinh vật của thực phẩm đã được công bố, chẳng hạn thịt gia cầm và cá (Church, 1994; Christopher *et al.*, 1980, trích dẫn bởi Fellows, 2002). Các nghiên cứu chỉ ra rằng sự phát triển của vi sinh vật gây bệnh trong các sản phẩm MAP là không lớn và thường thấp hơn ở những thực phẩm bảo quản hiếu khí. Tuy nhiên, đối với các thực phẩm có mối nguy tiềm ẩn về an toàn, một hoặc các tiêu chí sau đây được đề nghị:

- Độ hoạt động của nước nhỏ hơn 0,92
- pH dưới 4,5
- Sử dụng sodium nitrite hoặc các chất bảo quản khác
- Nhiệt độ được duy trì dưới 3°C.

Việc áp dụng hệ thống HACCP cũng đóng vai trò quan trọng trong việc đảm bảo an toàn cho tất cả thực phẩm MAP. Các thực phẩm khác nhau sẽ có những phản ứng khác nhau (và đôi khi không thể dự đoán) đối với khí quyển cải biến. Vì thế, mỗi sản phẩm phải có thử nghiệm áp dụng MAP riêng để giám sát sự thay đổi hoạt tính vi sinh, hàm ẩm, pH, cấu trúc, mùi vị và màu nhằm xác định thành phần khí tối ưu. Cần chú ý để ngăn ngừa sự sai lệch nhiệt độ trong chế biến và phân phối, các tiêu chuẩn cao về vệ sinh cần được áp dụng trong suốt quá trình chế biến.

Trong MAP của bánh mì, CO<sub>2</sub> ức chế sự phát triển của nấm mốc và giữ ẩm nhằm duy trì sự mềm mại. MAP không ngăn cản sự lão hóa (quá trình có liên quan đến tinh bột kết tinh lại). Việc phun 1% ethanol làm tăng gấp đôi thời hạn bảo quản bánh mì nhưng làm chậm sự phát triển của nấm mốc và ức chế rõ ràng sự lão hóa tinh bột. Phương pháp MAP mới để bao gói bánh mì dài (baguette) là đóng gói trực tiếp từ lò nướng và CO<sub>2</sub> do sự lên men vẫn sản sinh ra. Chúng được đặt vào trong các bao bì chịu nhiệt,

CO<sub>2</sub> đẩy không khí ra và làm bão hòa khí quyển để đem lại thời hạn bảo quản 3 tháng ở nhiệt độ môi trường. Người tiêu dùng gia nhiệt nhanh bánh mì trong lò nướng để làm cứng vỏ và có được sản phẩm tương tự với bánh mì nướng tươi (Brody, 1989).

### 3.3 Vật liệu bao bì dành cho MAP

Hai thông số kỹ thuật quan trọng nhất của bao bì dành cho MAP là độ thấm khí và độ thấm hơi nước. Vật liệu bao bì được phân loại theo đặc tính rào cản oxygen:

- Rào cản thấp (>300 cc/m<sup>2</sup>) dành cho bao gói thịt tươi
- Rào cản trung bình (50 ÷ 300 cc/m<sup>2</sup>)
- Rào cản cao (15 ÷ 50 cc/m<sup>2</sup>)
- Rào cản cực cao (<10 cc/m<sup>2</sup>) để bảo vệ sản phẩm khỏi tác dụng của oxygen đến cuối thời hạn bảo quản mong muốn.

Vật liệu màng tiêu biểu là những màng đơn hoặc màng ghép của ethylene vinyl alcohol (EVOH), polyvinyl dichloride (PVDC), polyethylene terephthalate (PET), polypropylene (PP), polyethylene (PE), polyester, nhựa polyamide và ni lông. Các màng thường được phủ lên mặt trong của bao bì kèm theo chất chống mờ, điển hình là silicon hay stearat để phân tán các giọt ẩm ngưng tụ nhằm có thể nhìn rõ thực phẩm. Sự phát triển gần đây của những màng có khả năng thay đổi độ thấm hơi nước và khí dưới các điều kiện nhiệt độ, những điều kiện này được thiết lập để phù hợp với tốc độ hô hấp của một sản phẩm tươi (Vermeiren *et al.*, 1999).

Trong hoạt động của MAP, không khí được rút khỏi bao bì và thay thế bằng một hỗn hợp khí đã điều chỉnh và bao bì được hàn nhiệt.

## 4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU KHIỂN KHÍ QUYỂN TRONG THỰC PHẨM ĐÓNG GÓI

### 4.1 Đóng gói chân không

Hình thức sớm nhất của bao bì thay đổi khí quyển được khai thác về phương diện thương mại và vẫn còn sử dụng rộng rãi cho những sản phẩm cất trữ của thịt đỏ còn tươi, thịt đã qua xử lý, phomai cứng và cà phê. Quá trình rút chân không không thích hợp cho các sản phẩm mềm hoặc sản phẩm bánh mì vì không thể khôi phục lại hình dạng của sản phẩm.



Phương pháp này đòi hỏi bao gói sản phẩm trong màng film ít thấm khí oxygen và niêm kín ngay sau khi rút chân không không khí. Dưới điều kiện chân không tốt hàm lượng oxygen được giảm xuống thấp hơn 1%. Nhờ vào đặc tính cản trở của màng sử dụng mà hạn chế oxygen bên ngoài đi vào bên trong bao bì. Trong trường hợp bao gói chân không cho thịt, tốc độ hô hấp của thịt nhanh chóng tiêu thụ lượng oxy còn dư lại và thay thế nó bằng carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), lượng carbon dioxide trong bao bì thường tăng lên đến 10 ÷ 20%.

Tuy nhiên, thật không may là phương pháp bao gói chân không thịt không thích hợp cho việc bán lẻ vì sự rút hết khí oxygen đi đối với bao bì ít thấm khí oxygen gây ra sự biến đổi màu của thịt từ đỏ sang màu nâu gây ra bởi sự biến đổi myoglobin thành metmyoglobin. Đây là màu không được người tiêu dùng chấp nhận. Một bất lợi hơn là dịch rỉ ra và tích tụ trong suốt thời gian tồn trữ thịt trong bao bì đóng gói chân không.

#### 4.2 Bao gói khí

Khoảng chứa thêm khí mong muốn trong bao bì cải biến khí quyển có thể đạt được chủ yếu bằng hai cách. Đó là thay không khí bằng khí hoặc hỗn hợp khí bằng máy, hoặc tạo ra khí quyển bên trong bao bì một cách thụ động như trong trường hợp trái cây và rau, hoặc cách chủ động là sử dụng máy thay đổi khí quyển thích hợp như máy bơm hút oxygen.

#### 4.3 Cải biến không khí bằng máy

Có hai kỹ thuật khác nhau để thay thế không khí tự động trong bao bì là phun khí hoặc bù chân không.

- *Phun khí*: Phương pháp phun khí thường được thực hiện trong thiết bị tạo khí, làm đầy và hàn kín. Một dòng khí liên tục đưa vào bao bì để thay thế không khí. Không khí loãng này ở trong khoảng không xung quanh sản phẩm. Khi hầu hết không khí trong bao bì được thay thế thì bao bì sẽ được hàn kín lại. Không có giới hạn hiệu suất của hệ thống này, vì sự thay thế không khí được hoàn tất bằng việc pha loãng. Hàm lượng khí oxygen dư trong bao bì đã phun khí là 2 ÷ 5%. Điều này có nghĩa là kỹ thuật phun khí không thích hợp cho việc đóng gói những sản phẩm nhạy cảm với oxygen. Thuận lợi lớn của phương pháp này là tốc độ vì đây là một quá trình liên tục.

Phun khí nitrogen được đưa ra nhằm kéo dài thời gian sử dụng của nước giải khát. Một giọt N<sub>2</sub> lỏng được nạp vào hộp chứa bia hoặc thức uống có gas trước khi ghép mí hộp. N<sub>2</sub> lỏng sẽ hòa tan ngay tức thì vào khí, đẩy

khí oxygen ra suốt thời gian rót. Thuận lợi của việc phun khí nitrogen vào hộp là tăng thời gian bảo quản, giữ mùi thơm của sản phẩm và giảm sự ăn mòn hộp.

- *Bù chân không*: Trong phương pháp bù chân không, đầu tiên dưới khí trong bao bì bằng rút chân không, sau đó khí được đưa vào qua những lỗ khí hoặc ống khí. Vì đây là quá trình hai giai đoạn nên tốc độ của quá trình chậm hơn so với kỹ thuật phun khí. Tuy nhiên, do không khí đã được đuổi ra bằng chân không nên hiệu quả của quá trình đối với hàm lượng khí dư cao hơn nhiều.

#### 4.4 Sự cải biến khí quyển khác nhau

- *Sự cải biến khí quyển bị động*: Rau quả tiếp tục hô hấp sau thu hoạch, tiêu thụ oxygen, sản sinh ra carbon dioxide và hơi nước. Nếu đặc tính hô hấp của hàng hóa có thể kết hợp chính xác với tính thấm của màng sử dụng để bao gói thì khí quyển dễ dàng thay đổi và có thể một trạng thái cân bằng giữa oxygen và carbon dioxide được thiết lập một cách thụ động trong bao bì. Khí quyển cải biến cân bằng (EMA) chứa 2 ÷ 5% O<sub>2</sub> và 3 ÷ 8% CO<sub>2</sub> được tìm thấy để trì hoãn độ chín thực và mềm của rau, giảm sự mất chlorophyll, giảm hư hỏng do vi sinh vật và hóa nâu do enzyme.

- *Bao bì chủ động*: Sự kết hợp của nhiều phụ gia hiện diện trong bao bì hoặc trong vật chứa nhằm thay đổi khoảng không và kéo dài thời hạn sử dụng của sản phẩm được áp dụng như là một loại bao bì chủ động. Dưới định nghĩa này có thể phân loại thành: loại thấm O<sub>2</sub>, thấm/thải CO<sub>2</sub>, sinh ra rượu hoặc thấm ethylene.

Kỹ thuật mới này được xem là khả thi nhưng đắt tiền. Trong trường hợp thấm O<sub>2</sub> giá tiền cho phụ gia là 3 đến 5 bảng Anh cho một túi bao bì cộng thêm thiết bị cho phụ gia vào tự động.

### 5. KHÍ SỬ DỤNG TRONG PHƯƠNG PHÁP MAP

Khái niệm cơ bản của bao gói có cải biến khí quyển để tồn trữ thực phẩm tươi là thay thế không khí xung quanh thực phẩm trong bao bì bằng một hỗn hợp khí có tỷ lệ khác với không khí.

Các đặc tính chủ yếu của mỗi loại khí nêu lên trong phần dưới đây.



**Bảng 3.4** Thành phần khí của khí quyển khô ở mực nước biển

| Khí             | Thành phần, % |
|-----------------|---------------|
| N <sub>2</sub>  | 78,03         |
| O <sub>2</sub>  | 20,99         |
| Ar              | 0,94          |
| CO <sub>2</sub> | 0,03          |
| H <sub>2</sub>  | 0,01          |

(Nguồn: Parry, 1993)

### 5.1 Oxygen

Thực phẩm hư hỏng do các yếu tố như vật lý, hóa học và vi sinh vật. Oxygen là loại khí quan trọng nhất, được sử dụng một cách hữu cơ bởi vi sinh vật hiếu khí gây hư hỏng mô thực vật, đồng thời tham gia vào một số phản ứng enzyme trong thực phẩm bao gồm sự oxy hóa myoglobin trong thịt và sự oxy hóa chất béo và nhạy cảm với một số hợp chất như vitamin, mùi. Vì lý do này mà trong phương pháp MAP, oxygen được loại trừ hoặc tạo mức độ thấp đến giới hạn có thể. Trường hợp ngoại lệ là khi oxygen cần cho sự hô hấp của rau quả, giữ màu trong trường hợp của thịt đỏ và ngăn ngừa điều kiện yếm khí của cá thịt trắng (Parry, 1993). Trong MAP, nồng độ oxygen thường được thiết lập càng thấp càng tốt để giảm sự suy giảm chất lượng thực phẩm do quá trình oxy hóa. Oxygen thường sẽ kích thích sự tăng trưởng của vi khuẩn hiếu khí và có thể ức chế sự tăng trưởng của vi khuẩn kỵ khí nghiêm ngặt, mặc dù có sự khác biệt rất lớn về độ nhạy cảm của các vi khuẩn yếm khí đối với oxygen. Một trong những chức năng chính của O<sub>2</sub> trong thịt MAP là để duy trì myoglobin ở dạng oxy hóa của nó – oxymyoglobin, tạo nên màu đỏ sáng của thịt, thường được người tiêu dùng sử dụng làm tiêu chí đánh giá độ tươi của thịt (Farber, 1991).

### 5.2 Carbon dioxide

Carbon dioxide có 2 dạng hòa tan trong nước và hòa tan trong lipid. Các nghiên cứu cho thấy ở cả 2 dạng, CO<sub>2</sub> đều có khả năng hạn chế mạnh sự phát triển của vi khuẩn và nấm mốc nhưng cơ chế thật của sự ức chế này vẫn chưa được hiểu rõ ràng. Brody (1989) đã nhận thấy CO<sub>2</sub> có tác động vào pha trễ trong giai đoạn phát triển và làm giảm tốc độ phát triển của vi khuẩn trong giai đoạn tăng trưởng logarit. Ngoài ra, nghiên cứu của Daniels *et al.* (1985); Dixon and Kell (1989) cũng đưa ra một số cơ chế tác động của CO<sub>2</sub> đến tế bào vi khuẩn, bao gồm:

- Thay đổi chức năng của màng tế bào bao gồm các hiệu ứng trên sự hấp thu chất dinh dưỡng;
- Ức chế trực tiếp của các enzyme hoặc giảm tốc độ các phản ứng enzyme;
- Xâm nhập của màng vi khuẩn, dẫn đến thay đổi độ pH trong tế bào;
- Thay đổi trực tiếp với các tính chất vật lý và hóa học của protein.

Nhìn chung, tác dụng kìm hãm sự phát triển của vi khuẩn trong thực phẩm chịu ảnh hưởng của nồng độ CO<sub>2</sub> sử dụng, áp suất riêng phần của CO<sub>2</sub>, thể tích khoảng trống của khí, loại vi sinh vật, độ tuổi và mật số của các vi khuẩn ban đầu, giai đoạn tăng trưởng của vi sinh vật, môi trường tăng trưởng sử dụng, nhiệt độ bảo quản, độ acid của môi trường, độ hoạt động của nước và đặc biệt là loại sản phẩm được đóng gói (Church, 1994; Farber, 1991; Phillips, 1996; Church and Parsons, 1995).

Tuy nhiên, CO<sub>2</sub> không thể làm chậm sự phát triển của tất cả các loại vi sinh vật. Sự phát triển của vi khuẩn sinh acid lactic được tăng cường khi có sự hiện diện của CO<sub>2</sub> và hàm lượng O<sub>2</sub> thấp (Fellows, 2002). Hiệu quả ức chế của CO<sub>2</sub> tăng khi nhiệt độ thấp do sự tăng độ hòa tan của nó (179,7 mL/100mL nước ở 0°C). Ngoài ra, một số nấm men tạo CO<sub>2</sub> trong quá trình sinh trưởng và phát triển sẽ được kích thích nhờ nồng độ CO<sub>2</sub> sẵn có phù hợp. Chính vì vậy, đối với các sản phẩm dễ hư hỏng do nấm men, việc tăng nồng độ CO<sub>2</sub> trong môi trường bảo quản có thể là nguyên nhân làm giảm nhanh chất lượng, MAP không thích hợp để sử dụng. Ngoài ra các mầm bệnh có nguồn gốc từ vi khuẩn *Clostridium perfringens* và *Clostridium botulinum* không bị ảnh hưởng bởi sự hiện diện của khí carbon dioxide và tăng trưởng của vi khuẩn này thậm chí còn được khuyến khích bởi điều kiện kỵ khí, do đó việc sử dụng nồng độ CO<sub>2</sub> cao để bảo quản cũng không mang lại hiệu quả. Nhìn chung, carbon dioxide là hiệu quả nhất trong các loại thực phẩm mà các hư hỏng thông thường từ các vi sinh vật hiếu khí gây hư hỏng gram âm như *Pseudomonas* là loài gây mất màu và mùi của thịt, gia cầm và cá (Hotchkiss, 1989; Phillips, 1996).

Sự thấm hút khí CO<sub>2</sub> cao tùy thuộc vào hàm lượng ẩm và chất béo trong thực phẩm. Với thực phẩm có hàm lượng ẩm và chất béo cao như thịt, gia cầm và hải sản, quá trình thấm hút khí CO<sub>2</sub> có thể dẫn đến hiện tượng “xẹp” bao bì. Điều này cần được chú ý ở nhiệt độ lạnh đông. Dịch rỉ trong bao bì cũng được hình thành bên trong bề mặt của mô thịt tươi, điều này làm giảm pH một cách mạnh mẽ và làm giảm khả năng giữ nước của protein (McMillin *et al.*, 1999).



Nồng độ carbon oxide cao có thể gây ra sự giảm màu và vị gắt của acid trong thịt và gia cầm nhưng chúng hầu như biến mất nhanh chóng khi mở bao bì ra. Vài sản phẩm từ sữa như kem rất nhạy cảm với nồng độ CO<sub>2</sub> cao và dễ trở nên hư hỏng.

Carbon dioxide thấm qua màng nhanh gấp 30 lần so với các loại khí khác được sử dụng trong đóng gói sản phẩm thực phẩm.

### 5.3 Nitrogen

Nitrogen là loại khí trơ với khả năng hòa tan thấp trong nước và trong chất béo. Nitrogen không có tác dụng kìm hãm hoạt động vi khuẩn nhưng có vai trò cung cấp một môi trường kỵ khí, do đó làm chậm phản ứng oxy hóa hoặc ức chế sự tăng trưởng của vi sinh vật hiếu khí (Ooraikul, 2000). Vì vậy, N<sub>2</sub> được sử dụng chủ yếu để thay thế O<sub>2</sub> ở các khoảng không trong bao bì, hoặc dùng như là một khí phụ để lấp đầy và ngăn không cho bao bì xẹp sát xuống thực phẩm khi nồng độ CO<sub>2</sub> cao được sử dụng (Church, 1994). Ooraikul (1991, trích dẫn bởi Ooraikul, 2000) đã chứng minh thịt chiên giòn (như chả giò, nem) đóng gói trong 100% N<sub>2</sub> đã có thời gian bảo quản (ở nhiệt độ phòng) đến 9 ÷ 11 ngày mà không có sự phát triển của nấm mốc, trong khi đó sản phẩm chỉ bảo quản được 5 ÷ 6 ngày khi đóng gói trong không khí nhưng được duy trì phẩm chất đến 16 ÷ 18 ngày khi đóng gói trong 60% CO<sub>2</sub> và 40% N<sub>2</sub>. Nitrogen cũng được sử dụng trong phương pháp đóng gói bao bì cải biến khí quyển để thay thế cho khí oxygen nhằm làm chậm quá trình oxy hóa và ngăn ngừa quá trình ôi hóa thực phẩm như các loại hạt. Nó cũng ảnh hưởng trực tiếp lên vi sinh vật trong các thực phẩm dễ hư hỏng bằng cách làm chậm sự phát triển của sinh vật hiếu khí gây hư hỏng (Farber, 1991; Phillips, 1996).

### 5.4 Carbon monoxide (CO)

Chất này có hiệu quả trong việc giữ màu đỏ của thịt tươi vì tạo thành carboxymyoglobin (Nguyễn Văn Mười và Trần Thanh Trúc, 2014). CO không được sử dụng phổ biến cho mục đích này vì CO là một loại khí độc, có khả năng gây nguy hiểm cho công nhân vận hành máy đóng gói. Tuy nhiên, công dụng của nó được chấp nhận ở Mỹ để ngăn ngừa sự hóa nâu trong rau diếp đóng gói. CO có một ít ảnh hưởng lên vi sinh vật. Arvanitoyannis và Stratakos (2012) đã chứng minh việc sử dụng CO trong hệ thống MAP vừa có khả năng cải thiện màu sắc của thịt đỏ và cả thịt gia cầm, đồng thời ức chế hiệu quả hoạt động của vi sinh vật, nhờ đó kéo dài thời gian bảo quản thịt tươi.

### 5.5 Các loại khí khác

Các loại khí có tiềm năng khác như chlorine, ethylene oxide, nitrogen oxide, ozone, propylene oxide và sulphur dioxide (SO<sub>2</sub>) cũng được khảo sát cho phương pháp đóng gói bằng bao bì cải biến khí quyển (Fellows, 2002; Thompson, 2010). Tuy nhiên, chúng không được sử dụng phổ biến vì không được các nhà chức trách chấp thuận.

### 5.6 Hỗn hợp khí

Có ba loại hỗn hợp khí được sử dụng trong phương pháp MAP (Goodburn and Halligan, 1988):

- Khí phủ trơ (N<sub>2</sub>)
- Khí phản ứng một phần (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)
- Khí phản ứng hoàn toàn (CO<sub>2</sub> hoặc CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>).

Hỗn hợp khí phụ thuộc vào nhiều yếu tố như loại sản phẩm, vật liệu bao bì và nhiệt độ tồn trữ sản phẩm, hàm lượng ẩm và chất béo, đặc tính vi sinh vật, tốc độ hô hấp và những yêu cầu về màu sắc (thịt đỏ). Hỗn hợp khí được đề nghị cho từng sản phẩm riêng biệt được liệt kê trong bảng 3.5.

### 5.7 Nguồn khí

Khí yêu cầu trong MAP được cung cấp bởi một số công ty đa quốc gia. Chúng có thể được cung cấp như là một loại sản phẩm đơn lẻ để trộn lại hoặc là hỗn hợp trộn sẵn đáp ứng nhu cầu tiêu dùng riêng của người sử dụng.

Khí sử dụng thể tích lớn cần phải được cung cấp bằng những khí riêng lẻ ở dạng lỏng, vì điều này sẽ làm cho việc sử dụng không gian tồn trữ được kinh tế hơn. Những thiết bị cung cấp nitrogen và oxygen từ khí nén cũng có thể sử dụng được. Cho dù sử dụng phương pháp nào để tạo khí và hỗn hợp khí đi nữa thì việc thổi khí đến máy đóng gói và đảm bảo rằng những khí không sử dụng phải thoát ra lỗ thoát hơi an toàn là rất cần thiết (Thompson, 2010).

Sự lựa chọn khí để cung cấp và phương pháp tồn trữ tùy thuộc vào những yếu tố (Fellows, 2002; Thompson, 2016) sau:

- Quy mô của quá trình
- Loại sản phẩm được đóng gói



- Loại thiết bị
- Sự phức tạp của hệ thống quản lý chất lượng
- Tính kinh tế của việc phân phối

Những loại khí nào sẵn sàng được sử dụng cho lạnh đông và làm lạnh ( $N_2$  và  $CO_2$ ).

**Bảng 3.5** Hỗn hợp khí sử dụng cho MAP đối với một số thực phẩm

| Sản phẩm                  | % $CO_2$           | % $O_2$            | % $N_2$               |
|---------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| Các sản phẩm nướng        | 60                 | 0                  | 40                    |
| Phó mát (cứng)            | 100                | 0                  | 0                     |
| Thực phẩm khô/nướng       | 0                  | 0                  | 100                   |
| Kem                       | 0                  | 20 ÷ 30            | 0 ÷ 30                |
| Tôm                       | 40 ÷ 60            | 0                  | 70 ÷ 80               |
| Bánh snack                | 20 ÷ 30            | 0                  | 40 ÷ 70               |
| Cá béo                    | 30 ÷ 60            | 20 ÷ 30            | 0 ÷ 30                |
| Cá gầy                    | 40 ÷ 60            | 2 ÷ 10             | 80 ÷ 95               |
| Trái cây/rau              | 3 ÷ 10<br>(3 ÷ 5)* | 0 ÷ 10<br>(3 ÷ 5)* | 40 ÷ 60<br>(85 ÷ 95)* |
| Thịt cừu nướng<br>(Kebab) | 40 ÷ 60            | -                  | 70 ÷ 75               |
| Thịt muối, đã nấu         | 25 ÷ 35            | -                  | 65 ÷ 80               |
| Thịt tươi                 | 15 ÷ 40            | 60 ÷ 85            | -                     |
| Pa-tê thịt                | 20 ÷ 50            | -                  | -                     |
| Mì tươi                   | 50 ÷ 80            | 0 ÷ 10             | 20 ÷ 50               |
| Pizza                     | 40 ÷ 60            | -                  | 40 ÷ 60               |
| Gia cầm                   | 20 ÷ 50            | 40                 | 50 ÷ 80               |
| Sausage                   | 60                 | -                  | 0                     |

(Nguồn: Day, 2000; \*Parry, 1993).

## 6. VẤN ĐỀ VI SINH VẬT HỌC ĐỐI VỚI PHƯƠNG PHÁP MAP

Vi sinh vật đòi hỏi những điều kiện nhất định để phát triển và tái sinh. Trong sản phẩm thực phẩm những điều kiện này là những đặc tính bên trong của thực phẩm như pH và  $a_w$  hoặc những yếu tố bên ngoài liên quan tới môi trường tồn trữ. Trong đó thành phần khí của môi trường và nhiệt độ là những yếu tố bên ngoài có liên quan. Ở đây có thể điều khiển được hai yếu tố bên ngoài trong phương pháp bao bì khí quyển cải biến nhằm giảm hư hỏng và tăng thời gian sử dụng.

Trái ngược với quan niệm sai lầm phổ biến, MAP là thuốc chữa bách bệnh cho việc vệ sinh cầu thả suốt quá trình sản xuất và vận chuyển bán sản phẩm. Không hề có sự làm tăng chất lượng sản phẩm, MAP làm giảm quá trình hư hỏng tự nhiên. Chính vì vậy, để ứng dụng MAP cần một sản phẩm có chất lượng đầu vào tốt và sạch để tăng thời hạn sử dụng. Hệ thống đảm bảo chất lượng như HACCP đòi hỏi xác định mối nguy sinh học tại mọi khâu của quá trình sản xuất và đóng gói để việc sửa chữa có thể thực hiện kịp thời (Ooraikul, 2000).

Những loài vi sinh vật ảnh hưởng đến những loại thực phẩm khác nhau sẽ được đề cập tiếp theo; trong đó ảnh hưởng của MAP lên sự hư hỏng thực phẩm và bệnh do vi khuẩn cũng được trình bày.

### 6.1 Ảnh hưởng của vi sinh vật gây hỏng thực phẩm

Hư hỏng thực phẩm gây ra bởi sự phát triển của vi sinh vật làm cho thực phẩm không bán được hoặc không ăn được. Những tính chất cảm quan như màu, cấu trúc và mùi thay đổi không mong muốn.

Hàm lượng carbon dioxide vượt quá 5% sẽ tích hạn chế sự phát triển của phần lớn vi khuẩn gây hư hỏng thực phẩm; đặc biệt là những loài tác động lên hệ thần kinh, những loài này phát triển diện rộng trên thực phẩm đông lạnh. Những vi khuẩn gram âm nhạy cảm hơn những vi khuẩn gram dương.

Những sinh vật gây hư hỏng ưa khí của thịt, thịt gia cầm tươi như *Pseudomonads* và *Acinetobacter/Moraxella* hoàn toàn bị ức chế bởi  $CO_2$ . Các vi khuẩn gây hư hỏng thông thường khác như *Micrococcus* và *Bacillus* rất nhạy cảm với  $CO_2$ . Mặt khác, vi khuẩn tạo acid lactic rất kháng  $CO_2$  và thay thế các vi khuẩn ưa khí trong bao bì khí quyển cải biến. Chúng phát triển chậm nhưng không gây hư hỏng cho tới khi đạt số lượng rất lớn (Schullinger *et al.*, 1996, trích dẫn bởi Blackburn, 2006).

Phần lớn các loài mốc gây hư hỏng thực phẩm đòi hỏi sự hiện diện của  $O_2$  và rất nhạy cảm với nồng độ  $CO_2$  cao. Thông thường thì thực phẩm có  $a_w$  thấp như bánh mì dễ bị hư hỏng bởi mốc có thể bảo quản bằng MAP (Fellows, 2002).

Nhiều loại nấm men có thể phát triển trong môi trường hoàn toàn thiếu khí  $O_2$  và phần lớn kháng khí  $CO_2$  (Ngarmsak *et al.*, 2002, trích dẫn bởi Zeuthen and Bøgh-Sørensen, 2000).

Hư hỏng là một yếu tố cần phải tránh trong việc ngăn ngừa ngộ độc thực phẩm vì sự hư hỏng này cảnh báo sự không an toàn cho người sử dụng.



## 6.2 Ảnh hưởng của vi sinh vật gây bệnh

Những hiểu biết về ảnh hưởng của khí quyển cải biến đến nguồn bệnh của thực phẩm là không đầy đủ, đặc biệt là những bệnh từ *Listeria monocytogenes* và *Yersinia enterocolitica*. Hàm lượng carbon dioxide thường được cung cấp để ức chế lên *Staphylococcus aureus*, *Salmonella*, *Escherichia coli* và *Yersinia enterocolitica*. Mức độ ức chế tăng khi nhiệt độ giảm (Hinton and Hotchkiss, 1986; trích dẫn bởi Socoli and Oetterer, 2003).

Có năm loại vi sinh vật gây bệnh phát triển trên thực phẩm có thể sống dưới nhiệt độ 5°C được biết đến *Clostridium botulinum* loại E, *Listeria monocytogenes*, *Yersinia enterocolitica*, *Enterotoxigenic*, *Escherichia coli* và *Aeromonas hydrophilia*. Một số loài khác có thể sống ở nhiệt độ trên 5°C là *Vibrio parahaemolyticus*, *Bacillus cereus* và *Salmonella*. Thông thường, khả năng cải biến khí quyển nhằm ức chế sự phát triển của vi sinh vật trong thực phẩm ở điều kiện tồn trữ lạnh là rất quan trọng. Cliffe-Byrnes *et al.* (2003) đã đề nghị nhiệt độ lý tưởng  $\leq 4^{\circ}\text{C}$  được sử dụng đối với các sản phẩm chế biến giảm thiểu có sử dụng bao gói cải biến khí quyển.

Nguyên nhân chính cần quan tâm sự phát triển của *Clostridium botulinum* loại E là sự yếm khí và khả năng chịu được nhiệt độ thấp. Vấn đề cần chú ý là chúng có thể phát triển và sinh ra độc tố trước khi người tiêu dùng nhận ra sự hư hỏng (Kautter *et al.*, 1981; Genigeorgis, 1985; Post *et al.*, 1985, trích dẫn bởi Thompson, 2010).

Những kết quả trái ngược nhau về hiệu quả của phương pháp MAP đối với sự phát triển và sự sinh độc tố của *Clostridium botulinum* gây khó khăn và kéo dài cho việc kết luận. Tuy nhiên, tồn trữ ở nhiệt độ thấp (dưới 3.3°C) và khí quyển chứa ít nhất 2%  $\text{O}_2$  là yếu tố an toàn cho thực phẩm khỏi bị tổn thương bởi *Clostridium botulinum* (Fellows, 2002).

## 6.3 Nhiệt độ tồn trữ

Nhiệt độ là một yếu tố rất quan trọng trong việc kéo dài thời gian sử dụng của bất kỳ một loại thực phẩm dễ hỏng nào. Sự sai lệch nhiệt độ trong thực phẩm đông lạnh suốt thời gian tồn trữ dẫn đến sự gia tăng tỷ lệ của cả vi khuẩn gây bệnh và gây hư hỏng. Ngoại trừ bánh mì và một vài sản phẩm khô, sản phẩm được đóng gói trong bao bì khí quyển điều khiển phải được tồn trữ lạnh. Nhiệt độ tồn trữ tối ưu cần phải thiết lập cho từng sản phẩm (Kader, 1998; Sen *et al.*, 2012).

Tính thấm của màng bao gói cũng là một hàm theo nhiệt độ và thường tăng khi nhiệt độ tăng. Một màng thích hợp cho bao bì khí quyển cải biến tại một nhiệt độ có thể sẽ không thích hợp ở nhiệt độ khác (Yahia, 2009, trích dẫn bởi Sen *et al.*, 2012).

## 7. HỆ THỐNG BAO BÌ HOẠT ĐỘNG

Sự phát triển của các hệ thống bao bì hoạt động (cũng còn được gọi là bao bì thông minh hoặc màng thông minh “smart film”) là một lĩnh vực mới đầy ý nghĩa của công nghệ MAP. Chúng có các khả năng sau đây:

- Rào cản ẩm cho rau quả tươi hoặc rào cản oxygen để ngăn ngừa sự hóa nâu do enzyme
- Chất làm sạch ethylene. Đây là những túi chứa permanganate kali, nó oxy hóa ethylene làm chậm quá trình chín của quả.

### 7.1 Thấm khí ethylene

Ethylene là một hormone kích thích sinh trưởng do rau quả sản sinh trong suốt thời gian tồn trữ. Nếu ethylene tích lũy trong bao bì sẽ làm tăng tốc độ hô hấp và làm giảm thời hạn sử dụng. Hút ethylene ra khỏi bao bì là điều khả thi. Nhiều hệ thống thấm hút ethylene được bán ra ở Nhật sử dụng silicagel chứa permanganate. Hỗn hợp này được chứa trong những túi có độ thấm khí ethylene cao. Hệ thống thấm hút khí ethylene được sử dụng thành công đối với nhiều loại trái cây, trong đó có kiwi (Hosseinnejad, 2014).

Silicon dioxide là một hóa chất thấm khí ethylene khác có khả năng tác dụng như là chất làm khô khi kết hợp với một loại phụ gia thích hợp.

### 7.2 Chất làm sạch oxygen

Chất làm sạch oxygen để tạo ra khí quyển oxygen thấp hoặc làm chậm sự oxy hóa chất béo. Những túi làm sạch oxygen chứa sắt, nó được oxy hóa khi có sự hiện diện của hơi nước để tạo thành hydroxyt sắt. Nếu biết tốc độ oxy hóa thực phẩm và độ thấm oxygen của màng thì có thể tính toán lượng sắt cần trong túi trong thời hạn bảo quản yêu cầu. Để tránh những rắc rối với máy dò kim loại hoặc khả năng hỏng hoặc mùi do kim loại thì các chất làm sạch (scavenger) oxygen không kim loại được phát triển. Màng chứa acid ascorbic và phẩm màu nhận biết mức độ phản ứng (reactive dye); màng tráng platinum có tác dụng biến đổi oxygen thành hơi nước. Một tiếp cận mới là các màng có chứa các enzyme như glucose oxidase và alcohol oxidase ở bề mặt bên trong của màng cũng có thể được sử dụng. Tuy nhiên,



phí tổn cho việc sử dụng enzyme này làm cho khả năng ứng dụng của chúng không hứa hẹn thành công. Các sản phẩm của phản ứng enzyme này làm hạ thấp pH ở bề mặt của thực phẩm và giải phóng hydrogen peroxide, do đó kéo dài thời gian bảo quản của cá tươi. Lượng oxygen trong bao bì cũng có thể bị suy giảm khi sử dụng màng chứa các phức cang của hữu cơ có khả năng liên kết với oxygen hay các màng có chất chứa gốc tự do (free-radical scavenger) để phản ứng với oxygen. Bao bì có chứa bột sắt và calcium hydroxide có khả năng làm sạch cả O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub> cũng được sử dụng để kéo dài thời gian bảo quản của cá phi lê. Ngược lại, trong một số ứng dụng của bao bì có điều khiển khí quyển CAP/MAP yêu cầu mức độ CO<sub>2</sub> cao. Các màng này có tốc độ thấm CO<sub>2</sub> gấp 3 ÷ 5 lần so với O<sub>2</sub>. Trong các trường hợp này, thiết bị tạo CO<sub>2</sub> được sử dụng. Ở một số trường hợp khác, mức độ thấp của O<sub>2</sub> có thể tạo điều kiện cho sự phát triển của các vi khuẩn yếm khí gây bệnh. Chính vì thế, bao bì “thông minh” cho phép gia tăng khả năng thấm khí ở nhiệt độ cao hơn được sử dụng để tạo lại O<sub>2</sub> trong các bao bì thực phẩm nhằm ngăn cản sự hình thành điều kiện yếm khí.

Màng khoáng chất (zeolite) để khử hoạt tính vi sinh vật trên bề mặt thực phẩm.

Ethanol được giữ trong các gel silic dioxit chứa trong một túi có độ thấm hơi ethanol cao, sử dụng để kéo dài thời hạn bảo quản của các sản phẩm bánh mì, phô mát và các sản phẩm cá nửa khô. Tương tự, màng sinh ra SO<sub>2</sub> hoặc màng phóng thích sorbate được áp dụng trong kéo dài thời hạn bảo quản của nho nhờ ngăn chặn sự phát triển của nấm mốc. Hệ thống túi hấp thụ ẩm nhanh ở nhiệt độ điểm sương được dùng để ngăn chặn các giọt nước hình thành trên sản phẩm mà chúng có thể đẩy nhanh sự phát triển của vi sinh vật. Một tác động tương tự được tạo nên bởi glycol propylene hoặc đất diatomit nằm trong một màng đặt tiếp xúc với bề mặt của thịt tươi hoặc cá nhằm hấp thụ nước và làm tổn hại vi khuẩn gây hư hỏng.

Những vấn đề này được mô tả bởi Labuza và Breene (1989), Church (1994) và Smith *et al.* (1990), trích dẫn bởi Thompson (2016). Những nghiên cứu về màng thấm khí hoặc hơi nước có chọn lọc, việc sử dụng những khí tốt và những màng có độ thấm thay đổi nhằm bù lại sự dao động nhiệt độ cũng được quan tâm, hỗ trợ tích cực cho công nghệ cải biến và điều khiển khí quyển tồn trữ hoạt động hiệu quả.

Tác nhân làm sạch oxygen được ứng dụng rộng rãi nhất hiện nay và hoạt động theo hai cách để đuổi oxygen khỏi bao bì: có thể là cho một lượng hóa chất nhỏ vào trong túi và đặt vào bên trong bao bì thực phẩm; hoặc là thực phẩm được đặt trong các màng làm sạch oxygen, màng này hấp thụ

oxygen trong khoảng không phía trên thực phẩm. Ở phương pháp thứ nhất, sử dụng các túi chứa bột sắt hoặc hóa chất tương tự có thể hấp thụ một lượng lớn oxy. Việc áp dụng hóa chất làm sạch oxygen khá phổ biến ở Nhật nhưng cho đến nay không được chấp nhận một cách rộng rãi ở châu Âu và Hoa Kỳ, có lẽ vì những lo sợ về sự tàn phá bất ngờ của hóa chất hoặc các vụ kiện tụng. Việc sử dụng các tác nhân hấp thụ oxygen (Anonymous, 1994) có thể vượt qua được trở ngại này. Việc giữ cố định các enzyme oxy hóa (glucose oxidase, alcohol oxidase) trên bề mặt trong của màng có thể thực hiện được nhưng hiện nay còn quá đắt tiền. Cho đến bây giờ, việc áp dụng các tác nhân làm sạch oxygen đối với thực phẩm bao gồm các sản phẩm bánh mì, mì tươi, thịt muối và xông khói, phô mát, gia vị, cà phê, kẹo mềm, bánh đậu nành, bánh bột gạo, bánh xốp, thực phẩm từ rong biển ở các quốc gia phương Đông (bảng 3.6).

**Bảng 3.6** Các thí dụ về hệ thống bao bì hoạt động

| Phương pháp                      | Tác nhân                                                                                                                  | Sản phẩm ứng dụng                                              |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Làm sạch oxygen                  | Oxide sắt bột<br>Carbonat sắt<br>Sắt/lưu huỳnh<br>Chất xúc tác platin<br>Enzyme glucose oxidase<br>Enzyme alcohol oxidase | Bánh quy, thịt muối, pizza, bánh mì khô, bánh mì, bánh bột gạo |
| Làm sạch/sinh ra CO <sub>2</sub> | Oxide sắt bột/calcium hydroxide<br>Carbonat sắt                                                                           | Cà phê, thịt/cá tươi                                           |
| Chất bảo quản                    | BHA/BHT<br>Sorbate<br>Zeolit                                                                                              | Thịt, cá, bánh mì, ngũ cốc, phô mát                            |
| Tạo ra ethanol                   | Phun ethanol                                                                                                              | Bánh ngọt, bánh mì, cá                                         |
| Hấp thụ ẩm                       | Lớp phủ PVA                                                                                                               | Cá, thịt, gia cầm                                              |
| Kiểm soát nhiệt độ hoặc độ ẩm    | Plastic<br>Bao bì PET                                                                                                     | Cá, thịt, gia cầm                                              |

(Nguồn: Day, 1992)

Hệ thống sinh ra CO<sub>2</sub> gồm các túi hóa chất, phủ kín bởi một lưới nhựa. Khi kích hoạt bằng ẩm hoặc hơi nước, các túi này giải phóng CO<sub>2</sub>, chúng hấp thụ ethylene và/hoặc CO<sub>2</sub> tùy theo hóa chất sử dụng. Sự hấp thụ ethylene làm chậm quá trình chín và các hệ thống dựa trên cơ sở than hoạt tính và permanganate kali được phát triển. Những hệ thống khác bao gồm kết hợp việc làm sạch O<sub>2</sub> và CO<sub>2</sub> trong bao bì. Các công ty của Nhật cũng



đã phát triển một loại mực in nhạy cảm với oxygen và một chất chỉ thị thay đổi từ hồng sang xanh dương khi mức độ oxygen tăng từ  $< 0,1\%$  lên  $> 0,5\%$  (Church, 1994) được sử dụng nhằm đảm bảo rằng thành phần khí được duy trì và có thể dễ dàng kiểm tra tình trạng nguyên vẹn của bao bì.

Ethanol có tính sát trùng, đặc biệt là đối với nấm mốc. Các dụng cụ sinh hơi ethanol được áp dụng để làm tăng thời hạn bảo quản các sản phẩm bánh mì, phô mát và cá nửa khô (semi-dried fish).

Sự quan tâm ngày càng nhiều về các vấn đề môi trường gây ra do vật liệu bao bì làm hồi phục lại các màng bề mặt bảo vệ ăn được (edible protective superficial layers – EPSL). Các màng này được ứng dụng trực tiếp lên bề mặt thực phẩm và hoạt động như một rào cản bổ sung tránh mất mát chất lượng và bảo vệ trước những hư hỏng do vi sinh vật.

## CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Cải biến khí quyển (MA) là gì? Kiểm soát khí quyển (CA) là gì? Sự khác biệt giữa 2 phương pháp?
2. Phân tích ưu nhược điểm của 2 phương pháp bảo quản CAS và MAS.
3. Các tiến trình khác nhau của MAP và phạm vi ứng dụng?
4. Các loại khí sử dụng trong phương pháp cải biến và kiểm soát khí quyển? Vai trò của chúng trong bảo quản thực phẩm là gì? Biện pháp điều chỉnh nồng độ khí khi có dao động trong khí quyển tồn trữ?
5. Hiệu quả về mặt vi sinh của phương pháp MA và CA được thiết lập dựa trên cơ sở nào?

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Anonymus. (1994). Britons report successful use of an oxygen-removing label. *Food Engineering* March, 68 and 70.
- Arvanitoyannis, I.S. and A.Ch. Stratakis (2012). Application of Modified Atmosphere Packaging and Active/Smart Technologies to Red Meat and Poultry: A Review. *Food and Bioprocess Technology*, 5(5): 1423-1446.

- Betts, G.D. (1998). Critical factors affecting safety of minimally processed chilled foods. In: S. Ghazala (editor). *Sous Vide and Cook-chill Processing for the Food Industry*. Aspen Publications, pp. 131-164.
- Blackburn, C.D.W. (2006). *Food Spoilage Microorganisms*. Woodhead Publishing.
- Blakistone, B.A. (1998a). Meats and poultry. In: B.A. Blakistone (editor). *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods*, 2nd edn. Blackie Academic and Professional, London, pp. 240-284.
- Blakistone, B.A. (1998b). Introduction. In: B.A. Blakistone (editor). *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods*, 2nd edn. Blackie Academic and Professional, London, pp. 1-13.
- Brody, A.L. (1989). Controlled/Modified Atmosphere/Vacuum Packaging of Meat, Controlled/Modified Atmosphere/Vacuum Packaging of Foods. In: A.L. Brody (editor). *Food and Nutrition Press*. Trumbull, CT, USA, pp. 17-38.
- Church, I.J. and A.L. Parsons (1995). Modified Atmosphere Packaging Technology: A Review. *Journal of Science and Food Agriculture*, 67: 143-152.
- Church, N. (1994). Developments in Modified-Atmosphere Packaging and Related Technologies. *Trends in Food Science & Technology*, 5: 345-352.
- Cliffe-Byrnes, V., C.P. Mc Laughlin and D. O'Beirne (2003). The effects of packaging film and storage temperature on the quality of a dry coleslaw mix packaged in a modified atmosphere. *International Journal of Food Science and Technology*, 38: 187-199.
- Daniels, J.A., R. Krishnamurthy and S.S.H. Rizvi (1985). A Review of Effects of CO<sub>2</sub> on Microbial Growth and Food Quality. *Journal of Food Protection*, 48: 532-537.
- Davies, A.R. (1995). Advances in Modified-Atmosphere Packaging. In: W. Gould (editor). *New Methods of Food Preservation*, Glasgow, UK, Blackie, pp. 304-320.
- Day, B.P.F. (2000). Chapter 6 - Chilled food packaging. In: M. Stringer and C. Dennis (editors). *Chilled Foods*, 2nd edn. Ellis Horwood Ltd, Chichester.
- Dixon, N.M. and D.B. Kell (1989). The Inhibition by CO<sub>2</sub> of the Growth and Metabolism of Microorganisms. *Journal of Applied Bacteriology*, 67: 109-136.
- Farber, J.M. (1991). Microbiological Aspects of Modified-Atmosphere Packaging Technology-A Review. *Journal of Food Protection*, 54(1): 58-70.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited.



- Genigeorgis, C.A. (1985). Microbial and safety implications of the use of modified atmospheres to extend the storage life of fresh meat and fish. *International Journal of Food Microbiology*, 1: 237-251.
- Goodburn, K.E. and A.C. Halligan (1988). *Modified Atmosphere Packaging: A Technology Guide*. BFMIRA, Leatherhead, UK, pp. 44.
- Hosseinnajad, M. (2014). Active packaging for food applications - A review. *International Journal of Advanced Biological and Biomedical Research*, 2(4): 1174-1180.
- Hotchkiss, J.H. (1989). Microbiological Hazards of Controlled/Modified Atmosphere Food Packaging. *Journal of Associated Food Drugs Official*, 53(3): 41-49.
- Kader, A.A., R.P. Singh and J.D. Mannapperuma (1998). Technologies to extend the refrigerated shelf life of fresh fruits and vegetables. In: I.A. Taub and R.P. Singh (editors). *Food Storage Stability*. CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 419-434.
- Kautter, D.A., R.K. Lynt, R.Jr. Lilly and H.M. Solomon (1981). Evaluation of the botulism hazard from nitrogen-packed sandwiches. *Journal of Food Processing*, 44: 59-61.
- McMillin, K.W., N.Y. Huang, C.P. Ho and B.S. Smith (1999). Chapter 6 - Quality and Shelf-Life of Meat in Case-Ready Modified Atmosphere Packaging. In: L.X. Youling, Chi-Tang Ho and F. Shahidi (editors). *Quality attributes of muscle foods*. Springer.
- Nguyễn Văn Mười và Trần Thanh Trúc (2014). *Xử lý sau thu hoạch và chế biến sản phẩm động vật*. Nhà xuất bản Đại học Cần Thơ.
- Nychas, G.J. and J.S. Arkoudelos (1990). Microbiological and physicochemical changes in minced meats under carbon dioxide, nitrogen or air at 3°C. *International Journal of Food Science and Technology*, 25: 389-398.
- Ooraikul, B. (2000). Chapter 17 - Modified atmosphere packaging (MAP). In: P. Zeuthen and L. Bøgh-Sørensen (editors). *Food preservation techniques*. CRC Press.
- Parry, R.T. (1993). *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Food*. Glasgow, UK, Blackie, pp. 1-13.
- Phillips, C.A. (1996). Review: Modified Atmosphere Packaging and Its Effects on the Microbiological Quality and Safety of Produce. *International Journal of Food Science and Technology*, 31: 463-479.
- Post, L.S., D. Lee, D. Furgang, J. Specchio and C. Graham (1985). Development of botulinal toxin and sensory deterioration during storage of vacuum and modified atmosphere packed fish fillets. *Journal of Food Science*, 50(4): 990-996.

- Sen, C., H.N. Mishra and P.P. Srivastav (2012). Modified atmosphere packaging and active packaging of banana (*Musa spp.*): A review on control of ripening and extension of shelf life. *Journal of Stored Products and Postharvest Research*, 3(9): 122-132.
- Socol, M.C.H. and M. Oetterer (2003). Seafood as Functional Food. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 46(3): 443-454.
- Thompson, A.K. (2010). *Controlled Atmosphere Storage of Fruits and Vegetables*. CABI publisher.
- Thompson, A.K. (2016). Chapter 2: Controlled Atmosphere Storage. In: A.K. Thompson (editor). *Fruit and Vegetable Storage*. Springer Briefs in Food.
- Vermeiren, L., F. Devlieghere, M. Beest, N.D. Kruijff and J. Debevere (1999). Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science and Technology*, 10: 77-86.
- Villatoro, C., G. Echeverria, J. Graell, M.L. Lopez and I. Lara (2008). Long-term storage of pink lady apples modifies volatile-involved enzyme activities: Consequences on production of volatile esters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 9166-9174.
- Zeuthen, P. and L. Bøgh-Sørensen (2000). *Food preservation techniques*. CRC Press.



## Chương 4

# KỸ THUẬT LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG TRONG CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

### NỘI DUNG

1. Lý thuyết về làm lạnh chân không
2. Ứng dụng của làm lạnh chân không
3. Thuận lợi và bất lợi của làm lạnh chân không
4. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ làm lạnh chân không
5. Kết luận

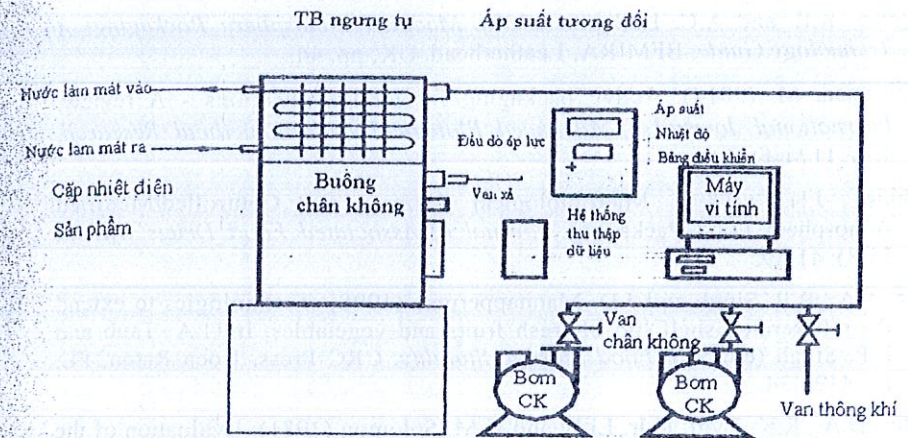
Câu hỏi thảo luận  
Tài liệu tham khảo

### 1. LÝ THUYẾT VỀ LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG

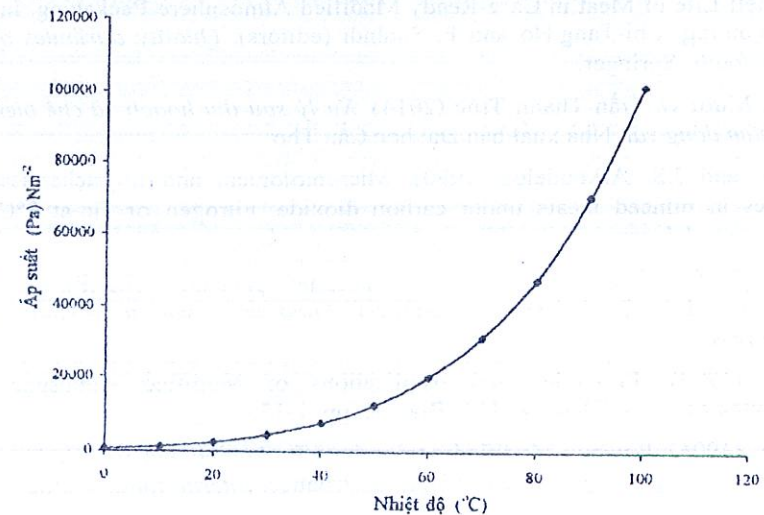
Làm lạnh chân không là một kỹ thuật làm mát bay hơi nhanh, có thể được áp dụng cho các thực phẩm đặc trưng và những rau quả đặc biệt. Tăng khả năng cạnh tranh cùng với những mối quan tâm lớn hơn về an toàn và chất lượng sản phẩm đã khuyến khích một số nhà sản xuất thực phẩm sử dụng công nghệ làm lạnh chân không. Những lợi thế của làm lạnh chân không bao gồm thời gian xử lý ngắn, tiết kiệm năng lượng đáng kể, cải thiện thời gian bảo quản, chất lượng và an toàn cho sản phẩm. Tuy nhiên, kỹ thuật làm lạnh có một khoảng giới hạn ứng dụng. Theo truyền thống, các sản phẩm như rau diếp và nấm rơm phải được làm lạnh dưới chân không. Nghiên cứu gần đây đã nêu bật khả năng ứng dụng của việc làm lạnh chân không để làm mát thịt và sản phẩm bánh mì cũng như rau quả.

Làm lạnh chân không là một quá trình gián đoạn, theo đó sản phẩm ẩm có chứa nước tự do và được làm mát bằng bay hơi ẩm dưới điều kiện chân không (Mellor, 1980). Sản phẩm chuẩn bị làm lạnh được đặt vào một buồng chân không và hệ thống đi vào hoạt động (Anon, 1995) như trong hình 4.1. Quá trình làm lạnh chân không xảy ra như sau: nhiệt độ sôi thay đổi theo hàm số của áp suất bão hòa như thể hiện trong hình 4.2, khi nhiệt độ sôi của 0°C, áp suất bão hòa sẽ là 6,09 mbar. Khi áp suất trong buồng

chân không được làm giảm, năng lượng cần thiết để làm bay hơi nước được cung cấp bởi chính từ sản phẩm ở dạng ẩn nhiệt bốc hơi. Động lực của quá trình là do chênh lệch áp suất hơi nước giữa nước trong sản phẩm và xung quanh làm thoát hơi nước ra không khí xung quanh, do đó nhiệt cảm của sản phẩm giảm xuống (Everington, 1993).



**Hình 4.1** Sơ đồ hệ thống làm lạnh chân không quy mô phòng thí nghiệm  
(Nguồn: McDonald and Sun, 2000)



**Hình 4.2** Áp suất bão hòa của nước  
(Nguồn: McDonald and Sun, 2000)



Trước khi đạt được nhiệt độ bão hòa, bơm chân không phải đuổi không khí khỏi buồng chân không mà không làm lạnh sản phẩm (Anon, 1986). Vì vậy, cần thiết giảm áp suất trong buồng chân không đến điểm chuyển pha càng nhanh càng tốt vì cả nguyên nhân chất lượng lẫn các lý do kinh tế. Áp suất trong buồng chân không được phép giảm cho đến khi các sản phẩm đạt nhiệt độ mong muốn hoặc giảm nhiệt độ dừng lại ở một điểm mà không có sẵn nước tự do để bốc hơi (Mellor, 1980; Sun, 1999).

Các máy bơm được sử dụng để đuổi không khí trong buồng chân không có hai thiết kế chính: bơm rotor dạng cơ học, dạng tia hơi nước và hệ thống ngưng tụ baromet (Decker, 1993; Di Risio, 1994). Hơi nước tách ra từ sản phẩm trong buồng chân không trong sự bay hơi phải được loại bỏ để ngăn chặn sự bão hòa của không khí làm ảnh hưởng sự bốc hơi và hiệu quả làm lạnh. Trong làm lạnh chân không cơ học, hơi nước được đi qua dàn lạnh và ngưng tụ trên bề mặt lạnh, chảy thành giọt. Nếu hơi nước không được loại bỏ, sẽ cần máy bơm rất lớn để thực hiện việc loại bỏ hơi nước, vì mỗi kg nước giãn nở đến khoảng 2000 m<sup>3</sup> hơi ở áp suất thấp được sử dụng trong làm lạnh chân không. Trong làm lạnh chân không bằng tia hơi nước, một số hơi nước được hóa lỏng bằng cách sử dụng bình ngưng baromet và thải vào khí quyển (Decker, 1993; Di Risio, 1994).

Làm mát chân không là một quá trình đặc trưng cho sản phẩm chất lượng cao. Nó đã được sử dụng để tiền xử lý cho các sản phẩm như các loại rau ăn lá và nấm rơm để loại bỏ nhiệt và vì thế kéo dài thời gian bảo quản và chất lượng.

Việc loại bỏ hơi nước từ sản phẩm trong khi làm lạnh chân không dẫn đến sự mất nhiệt, tương đương với ẩn nhiệt bốc hơi của nước (Longmore, 1971; Anon, 1971). Những sản phẩm có độ ẩm cao hơn 90% như nấm rơm và rau diếp sẽ trải qua hiệu quả làm lạnh khoảng 5,5 ÷ 6°C cho tổn thất 1% khối lượng do loại bỏ nước (Frost *et al.*, 1989). Sự đóng băng sản phẩm hoàn toàn có khả năng xảy ra khi sử dụng làm lạnh chân không. Tuy nhiên, trong hầu hết các trường hợp này là không mong muốn vì đóng băng có thể gây ra phá vỡ tế bào và cấu trúc do hình thành các tinh thể đá. Một lợi thế của làm lạnh chân không là nó có thể dừng quá trình làm mát ở áp suất và nhiệt độ đã được xác định trước (Anon, 1971).

## 2. ỨNG DỤNG CỦA LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG

### 2.1 Rau quả tươi

Các mặt hàng tươi sống như rau quả được hô hấp, thoát hơi nước, già đi và chết tất cả cùng một lúc (Shewfelt and Phillips, 1996). Nói chung, chất

lượng của các loại trái cây và rau quả bắt đầu xấu đi khi thu hoạch và tiếp tục suy giảm một cách nhanh chóng sau đó (Anon, 1981). Dòng nhiệt có thể gây ra suy thoái nhanh chóng cho một số cây trồng như rau diếp và điều cần thiết là loại bỏ nhiệt này càng nhanh khi có thể sau khi thu hoạch. Tác động của nhiệt độ đến thời gian bảo quản và hư hỏng là vô cùng đáng kể. Giảm nhiệt độ từ 10°C xuống 5°C làm tăng gấp đôi thời gian bảo quản.

Rau diếp được tồn trữ ở nhiệt độ môi trường thường có thời hạn sử dụng 3 ÷ 5 ngày. Tuy nhiên, bảo quản ở 1°C với độ ẩm tương đối 90% có thể làm tăng thời gian tồn trữ lên 14 ngày (Artes and Martinez, 1994, 1996). Sử dụng làm lạnh chân không rau cải như rau diếp có thể làm lạnh từ 25°C đến 1°C trong thời gian ít hơn 30 phút, sau đó chúng có thể được phân phối bằng xe lạnh vào kho bảo quản lạnh và các cửa hàng bán lẻ (Everington, 1993). Làm lạnh chân không là thủ tục thương mại tiêu chuẩn được sử dụng cho rau diếp ở nhiều nước Châu Âu, cũng như ở Mỹ. Nó được áp dụng phổ biến cho rau diếp trước khi gói trong màng PVC hoặc sau khi đóng gói trong túi polypropylene đục (Artes and Martinez, 1994, 1996). Các tác động tích cực của làm lạnh chân không và đóng gói là việc kéo dài thời hạn sử dụng và làm giảm sự mất trọng lượng của rau diếp (McDonald and Sun, 2000).

Nghiên cứu làm lạnh chân không cho các loại rau khác còn hạn chế. Tuy nhiên, thực tế cho thấy kỹ thuật này có thể ứng dụng cho nhiều loại rau quả và một số loại ngũ cốc bao gồm đậu tây, dưa hấu, bắp cải, cải bó xôi, bông cải xanh, gạo, ớt, củ cải, cà tím, dưa chuột và cà rốt (McDonald and Sun, 2000). Nghiên cứu đã cho thấy rằng, đối với trái cây và rau quả có độ ẩm cao, chẳng hạn như những đối tượng đã đề cập, việc giảm khối lượng của việc làm mát từ nhiệt độ môi trường 25°C đến 1°C sẽ là khoảng 4%. Việc giảm khối lượng này là một vấn đề quan trọng trong làm lạnh chân không các loại rau tươi. Tuy nhiên, làm ẩm sản phẩm với nước trước khi làm lạnh có thể giảm việc mất khối lượng (Chen, 1988; Sun, 1999). Trong một số trường hợp, quá trình hấp thụ nước có thể dẫn đến gia tăng khối lượng tịnh sau khi làm lạnh chân không (Everington, 1993). Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng khoảng thời gian làm ướt sơ bộ có ảnh hưởng đến tổn thất khối lượng (McDonald and Sun, 2000).

Một ứng dụng quan trọng của làm lạnh chân không cho rau là làm lạnh sơ bộ nấm rơm. Nấm rơm có thời gian bảo quản ngắn, khoảng 3 ÷ 4 ngày ở nhiệt độ môi trường xung quanh, mặc dù điều này có thể được cải thiện đáng kể bằng cách sử dụng kho lạnh và kỹ thuật phân phối lạnh (Murr and Morris, 1975). Tuy nhiên, không phải luôn luôn thời gian để làm lạnh nấm là một yếu tố quan trọng (Frost *et al.*, 1989). Nấm rơm chứa hơn 90% nước và cấu trúc xốp của nó cho phép nước thoát ra nhanh (Noble, 1985),



phù hợp để làm lạnh chân không. Các nhà sản xuất máy làm lạnh chân không cho rằng việc làm mát chân không có thể kéo dài thời hạn sử dụng nấm (Barnard, 1974; Anon, 1977) nhưng công việc thực nghiệm vẫn phải định lượng đầy đủ phần kéo dài này (Noble, 1985). Burton *et al.* (1987) chỉ ra rằng ưu điểm của làm lạnh chân không so với làm lạnh thông thường tương đương khoảng 24 giờ kéo dài thời hạn sử dụng sau 102 giờ tồn trữ. Tuy nhiên, điều này không thể được giải thích hoàn toàn do tốc độ làm lạnh nhanh (Burton *et al.*, 1987). Kỹ thuật này đã được áp dụng trong thương mại của Mỹ, Anh, Ireland và một phần khác của châu Âu (Lane, 1972).

Tuy nhiên, nghiên cứu đã chỉ ra rằng mặc dù làm lạnh chân không là một phương pháp làm lạnh nhanh và hiệu quả nhưng nó có thể có tác dụng phụ đến chất lượng nấm. Barnard (1974) thấy rằng tổn thất khối lượng tăng lên với sự gia tăng diện tích bề mặt nấm rom. Trong những thí nghiệm cho thấy nấm rom nở có tổn thất khối lượng lớn hơn nấm còn búp. Nó cũng chỉ ra rằng chỉ có nấm chất lượng cao là có thể được làm lạnh chân không vì sự đổi màu của nấm bị hư hỏng hoặc ướt được gia tăng trong quá trình (Barnard, 1974). Đây là phát hiện quan trọng bởi vì nó chỉ ra rằng một phần của bất kỳ nấm rom thu hoạch đều không phù hợp để làm lạnh chân không (Anon, 1986). Ngoài ra, tổn thất khối lượng do bay hơi nước trong quá trình tồn trữ ở 5°C là lớn hơn trong nấm rom làm lạnh chân không (Frost *et al.*, 1989). Lý do cho điều này là không xác định, nhưng nó được mặc nhiên công nhận có thể là do tăng diện tích bề mặt sợi nấm (Frost *et al.*, 1989). Tuy nhiên, việc kiểm tra dưới kính hiển vi điện tử quét đã chỉ ra không có phá hủy rõ ràng hoặc thay đổi trong cấu trúc sợi của nấm rom (Frost *et al.*, 1989).

Sự hóa nâu do enzyme của mũ nấm gây ra bởi enzyme polyphenol oxidase là một tiêu chuẩn chủ yếu của chất lượng nấm rom. Nghiên cứu cho thấy không có sự khác biệt đáng kể về độ trắng giữa nấm rom được làm lạnh chân không và làm lạnh thông thường ở nhiệt độ 5°C trong 102 giờ, trong khi có sự khác biệt đáng kể nếu nấm rom được bảo quản ở 18°C sau khi làm lạnh. Nấm rom làm lạnh chân không ít nâu ở cuối của giai đoạn thử nghiệm so với làm lạnh thông thường (Frost *et al.*, 1989). Gormley (1975) đã chỉ ra rằng làm lạnh chân không nấm rom hư hỏng nhẹ làm tăng tốc sự hóa nâu so với nấm rom làm lạnh không chân không được giữ ở 1°C trong 8 ÷ 10 ngày.

## 2.2 Thịt và sản phẩm thịt

Mục tiêu chính của nhà sản xuất thịt nấu chín là sản xuất một sản phẩm hiệu quả kinh tế, an toàn vi sinh và người tiêu dùng chấp nhận (McDonald *et al.*, 2000). Tuy nhiên, các hoạt động nấu ăn công nghiệp

không thể tin vào việc tiêu diệt tất cả các vi sinh vật gây bệnh hiện diện. Nếu tốc độ làm lạnh sau khi nấu là đủ chậm, bào tử vi sinh vật còn sót lại khi nấu có thể nảy mầm, phát triển và hình thành độc tố (McDonald and Sun, 2000). Vì vậy, vì lý do an toàn, xử lý nhiệt độ - thời gian tối thiểu cần phải đạt được trong quá trình nấu theo hướng làm lạnh đủ nhanh để giảm thiểu sự phát triển của bất kỳ các mầm bệnh còn sống sót (McDonald and Sun, 2000).

Hiệu quả của làm lạnh chân không phụ thuộc tỷ lệ bề mặt với thể tích được ứng dụng cho sản phẩm kích thước lớn như dăm bông (McDonald, 1999). Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã chỉ ra khả năng sử dụng làm lạnh chân không để làm mát nhanh thịt và các sản phẩm thịt đã nấu chín. James (1990) cho thấy rằng có thể làm mát lượng dăm bông lớn (6,8 ÷ 7,3 kg) từ 70°C đến 10°C trong 30 phút bằng cách sử dụng làm lạnh chân không so với 624 phút của làm lạnh kiểu thổi gió thông thường. Burfoot *et al.* (1990) cũng chứng minh hiệu quả làm lạnh chân không khối lớn của gà tây, thịt bò và dăm bông (McDonald, 1999). Hofmans and Veerkamp (1976) đã nghiên cứu hiệu quả của làm lạnh chân không trên thịt gà nguyên con và thấy rằng làm mát từ 40°C đến 10°C là tương tự như làm lạnh kiểu thổi gió tốc độ 2,5 m/s. Các nghiên cứu cho thấy rằng làm lạnh chân không là không thích hợp cho sử dụng thương mại do hiệu quả làm lạnh chậm (Veerkamp and Hofmans, 1977). Everington (1993) khảo sát hiệu quả của thanh trùng Pasteur bề mặt tiếp theo bởi làm lạnh chân không đối với phụ phẩm giết mổ và thấy rằng thời gian làm mát là 3 phút từ 95°C đến 40°C, sau thời gian này thì thời gian làm mát trở nên lâu hơn. Thời gian cần thiết để đạt 10°C là khoảng 20 phút. Tuy nhiên, bất chấp sự làm lạnh nhanh, tổn thất khối lượng do bay hơi nước đối với thịt làm lạnh chân không có thể cao tới 10% và đây là một thiệt hại lớn về kinh tế cho người sản xuất. Một số sản phẩm thịt như băm nhỏ, thái hạt lựu hoặc thái lát có thể được nấu trong khay bằng phun hơi nước và làm mát bằng chân không. Sự tích tụ của hơi nước ngưng tụ trong khay trong khi nấu sẽ bù đắp lượng nước bay hơi trong làm lạnh chân không. Tổn thất có thể so sánh với làm lạnh bằng thổi gió là 2 ÷ 3% (Everington, 1993).

Ngoài ra, mất nước có ảnh hưởng đáng kể đến chất lượng thịt, đặc biệt là cấu trúc. Sản phẩm thịt bò lạnh bằng làm lạnh chân không được cho là dai hơn (McDonald *et al.*, 2000). Tuy nhiên, Self *et al.* (1990) đã chỉ ra rằng tốc độ thay đổi áp suất trong làm lạnh chân không thì không ảnh hưởng độ mềm mại của thịt ức gà nấu chín. Làm lạnh chân không đã được chứng minh là làm giảm đáng kể mật số vi sinh vật ( $2,0 \log_{10}$  CFU/g) trong thịt bò nấu chín so với phương pháp làm lạnh thông thường khác như làm lạnh thổi gió (McDonald and Sun, 2000). Ngược lại, Burfoot *et al.* (1990) thấy rằng tình



trạng vi khuẩn trong thịt kích thước lớn không chịu tác động đáng kể bằng các phương pháp làm lạnh.

Trong sản xuất của nhiều sản phẩm thịt chế biến như dăm bông (ham), thịt tươi được tiêm nước muối bằng cách đảo trộn dưới điều kiện chân không để giúp gia tăng tốc độ tách myosin từ thịt nhằm cải thiện liên kết và chất lượng thịt. Tuy nhiên, việc đảo trộn này tạo ra nhiệt, tạo bất lợi đến hiệu quả của quá trình và việc làm lạnh phải được cung cấp để giữ sản phẩm mát trong khi đảo trộn.

### 2.3 Thủy sản

Làm lạnh chân không được áp dụng hạn chế trong ngành công nghiệp thủy sản. Tuy nhiên, công nghiệp chế biến cá ngừ đã thực hiện một số sử dụng của kỹ thuật làm lạnh. Thông thường, khi cá ngừ được đánh bắt trên biển, ngay lập tức chúng được đông lạnh trong nước muối cho đến khi vận chuyển đến nhà máy đóng hộp trên đất liền. Tại đây, cá ngừ đông lạnh được tan giá và sau đó hấp chín đến 65°C. Tiếp theo, cá ngừ được làm mát xuống 35°C đến 40°C với việc sử dụng làm lạnh chân không, thường kết quả tổn thất khối lượng là 3 ÷ 4%. Do nhiệt độ cuối của việc làm mát là khá cao (35 ÷ 40°C), thời gian làm mát lớn hơn 20 phút được yêu cầu để tránh thiệt hại cho cá ngừ (Everington, 1993). Các nghiên cứu khác đã cho thấy, hoàn toàn có khả năng áp dụng biện pháp làm lạnh chân không trên biển để làm lạnh cá nhỏ hoặc nguyên liệu thuộc họ giáp xác như tôm, đồng thời tận dụng khí thải làm nguồn năng lượng hoạt động (Carver, 1975).

### 2.4 Sản phẩm bánh

Làm lạnh dưới chân không có thể tăng tốc việc làm mát sản phẩm bánh mì. Ví dụ như sản phẩm panettoni (một loại bánh lên men của Ý) có thể được làm lạnh trong 4 phút dưới chân không so với 24 giờ trong không khí. Điều này dẫn đến nhiều nhà sản xuất của Ý chuyển đổi sản phẩm này sang làm lạnh chân không (Everington, 1993). Tuy nhiên, đối với dòng sản phẩm này, do lớp vỏ bánh mì có độ ẩm hơi thấp nên dễ bị biến đổi do sự tích tụ của áp suất hơi, kỹ thuật làm lạnh chân không đặc biệt - sử dụng một máy làm lạnh chân không có điều chỉnh (modulated vacuum cooler - MVC) cho phép làm mát nhanh sản phẩm bánh mì mà không có tác dụng xấu đến thể tích và cấu trúc (Bradshaw, 1976) được sử dụng. Ở thiết bị này, thay vì áp dụng chân không liên tục lên sản phẩm, áp suất được điều chỉnh trong khi làm lạnh. Hệ thống MVC cho phép tốc độ mà tại đó chân không rút ra phải được kiểm soát, dẫn đến rút ngắn thời gian làm lạnh và cải thiện chất lượng.

Làm lạnh chân không sản phẩm bánh mì điển hình được thực hiện trong phạm vi nhiệt độ 98 ÷ 30°C mà kết quả là tổn thất khối lượng khoảng 1% khi giảm 10°C hoặc 6,8% từ 98°C đến 30°C. Tuy nhiên, thông thường làm lạnh kiểu thổi gió làm khối lượng giảm 3 ÷ 5% phụ thuộc vào vận tốc không khí (Everington, 1993). Do đó, sự khác biệt trong tổn thất khối lượng giữa 2 phương pháp làm lạnh là nhỏ với sự mất mát khối lượng do làm lạnh chân không được bù đắp bằng cách giảm thời gian nướng để tăng lưu giữ độ ẩm trong sản phẩm (Acker and Ball, 1977). Sản phẩm sau đó sẽ trải qua làm mát với khối lượng cao hơn, do đó bù đắp cho mất nước trong làm lạnh chân không (Bradshaw, 1976). Các nghiên cứu đã chỉ ra tác động của làm lạnh chân không đến mùi thơm của bánh mì. Việc làm lạnh chân không được thể hiện như giảm hàm lượng chất thơm của bánh mì, đặc biệt nhiều chất dễ bay hơi được xác định bởi sắc ký khí và phân tích cảm quan. Tuy nhiên, không thấy khác biệt đáng kể về vị giữa làm lạnh chân không và đối lưu gió thông thường (Kratochvil, 1981; Kratochvil and Holas, 1984).

### 2.5 Thực phẩm chuẩn bị sẵn

Hệ thống làm lạnh chân không thích hợp cho sự tích hợp rộng với các hoạt động nấu nướng của nhiều nhà sản xuất thức ăn sẵn. Trong những trường hợp này, cùng một đơn vị có thể được sử dụng cho cả nấu ăn và làm mát mà không cần hoặc lùi lại trong việc chuyển giao vật chất của sản phẩm giữa các dụng cụ chứa. Chẳng hạn như một tiến trình làm giảm thời gian chế biến, tăng năng suất nhập liệu, duy trì chất lượng cao của sản phẩm nhạy cảm nhiệt và cung cấp một phương pháp làm lạnh hiệu quả nước sốt (James et al., 1987). Tuy nhiên, các phương pháp và việc mở rộng làm lạnh chân không cần xem xét cẩn thận. Sử dụng chân không cao có thể hút sản phẩm nấu chín vào máy bơm chân không. Trong những tình huống này, các hoạt động làm sạch rộng rãi được yêu cầu để loại bỏ các sản phẩm từ các thiết bị và ngăn ngừa sự phát triển của vi sinh vật. Sử dụng chân không thấp sẽ tăng thời gian làm lạnh (Carver, 1975).

## 3. THUẬN LỢI VÀ BẤT LỢI CỦA LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG

Bảng 4.1 tóm tắt các thuận lợi và bất lợi của làm lạnh chân không đối với các lĩnh vực khác nhau trong công nghiệp chế biến thực phẩm.

Hầu hết các thiết bị làm lạnh chân không làm việc gián đoạn. Nghĩa là, thực phẩm được đặt trong một buồng chân không đến mức xác định trước, thực phẩm được làm lạnh và sau đó được tháo ra. Tuy nhiên, phương pháp sản xuất này tốn thời gian và không hiệu quả. Trong một số sự cố, cần thiết giữ sản phẩm tạm thời cho đến khi chúng được làm lạnh bằng cách sử dụng các thiết bị lạnh chân không.



**Bảng 4.1** Thuận lợi và bất lợi của làm lạnh chân không đối với các lĩnh vực khác nhau trong công nghiệp chế biến thực phẩm

| Sản phẩm         | Thuận lợi                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Bất lợi                                                                                                                                                                              |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Rau quả          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Tăng thời gian bảo quản</li> <li>Thời gian làm lạnh nhanh</li> <li>Chi phí vận hành thấp</li> <li>Kiểm soát nhiệt độ chính xác</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Áp dụng chủ yếu cho sản phẩm rau lá lớn</li> <li>Mất ẩm do kỹ thuật làm lạnh giảm khối lượng sản phẩm</li> <li>Đầu tư vốn cao</li> </ul>      |
| Nấm rom          | <ul style="list-style-type: none"> <li>Tăng thời hạn sử dụng lên đến 24 giờ</li> <li>Làm lạnh đồng nhất trong một khối</li> <li>Không có tổn thất cơ học do làm lạnh</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>Làm việc gián đoạn</li> <li>Tăng mất ẩm do sự gia tăng diện tích bề mặt của nấm rom</li> <li>Mất màu làm chất lượng nấm rom xấu đi</li> </ul> |
| Sản phẩm thịt    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Vệ sinh và an toàn thực phẩm tăng</li> <li>Giảm mật số vi sinh</li> <li>Làm mát rất nhanh giúp tiết kiệm tài chính đáng kể và tuân thủ các hướng dẫn hiện hành về làm mát các loại thịt nấu chín</li> <li>Đơn vị làm lạnh nhỏ gọn và ít đòi hỏi bảo trì</li> </ul>                                                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>Mất mát lớn về năng suất sản phẩm do tổn thất ẩm</li> <li>Chất lượng sản phẩm giảm do sự mất ẩm</li> </ul>                                    |
| Sauce và soup    | <ul style="list-style-type: none"> <li>Cho phép phát triển một hệ thống kín, ở đó sauce được nấu và làm mát trong cùng một thùng chứa</li> <li>Hệ thống làm lạnh hiệu quả cho các thực phẩm dạng nhão vốn khó làm mát</li> </ul>                                                                                                                                                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Khó vận hành trên hệ thống liên tục</li> <li>Sauce văng lên phía trên bên trong nồi nấu khi làm lạnh chân không và khó làm sạch</li> </ul>    |
| Sản phẩm bánh mì | <ul style="list-style-type: none"> <li>Làm lạnh rất nhanh cho các sản phẩm bánh kẹo</li> <li>Tổn thất khối lượng nhỏ hơn sản phẩm làm lạnh chân không khác</li> <li>Sử dụng MVC kéo dài độ bền của lớp vỏ bánh mì và cải thiện hình dạng sản phẩm</li> <li>Tăng tuổi thọ của nhiều sản phẩm do sự vắng mặt của nấm mốc trong làm mát</li> <li>Tăng năng suất do thời gian làm lạnh ngắn hơn</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Đòi hỏi công nghệ MVC</li> <li>Mất một ít mùi sản phẩm do làm lạnh chân không</li> </ul>                                                      |

Thức ăn  
sẵn

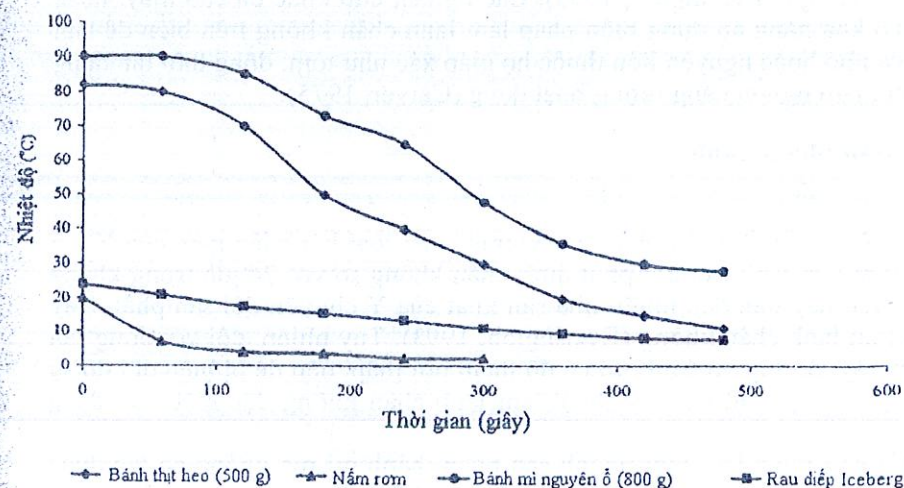
- Thích hợp cho việc tích hợp rộng rãi với các tiến trình nấu của nhiều loại thức ăn sẵn
- Không bị chậm trễ do chuyển sản phẩm đến dụng cụ chứa riêng để làm lạnh từ hệ thống tích hợp
- Tốt cho việc làm lạnh các thực phẩm nhạy cảm với nhiệt như sản phẩm từ kem

- Độ chân không cao có thể cuốn hút sản phẩm vào máy bơm
- Độ chân không thấp sẽ kéo dài thời gian làm lạnh
- Những lo ngại về an toàn trong hệ thống khi vận hành trên một khoảng rộng của áp suất dư và chân không

(Nguồn: McDonald and Sun, 2000)

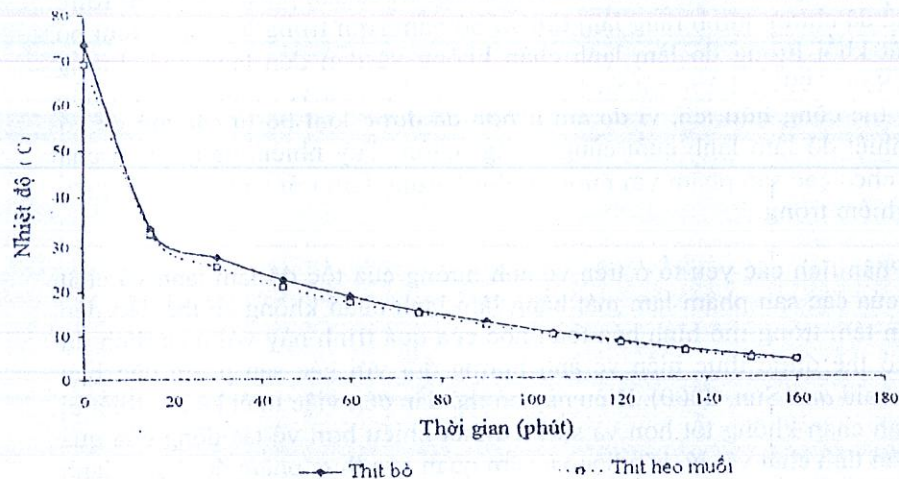
Trong trường hợp này thời gian giữ có thể được thay đổi. Ví dụ, một số lô sản phẩm nấu chín có thể phải được giữ ở nhiệt độ cao trong thời gian dài hơn so với các lô khác, mà có thể có các ảnh hưởng tiêu cực trên cả an toàn sản phẩm và chất lượng. Tuy nhiên, mục tiêu phát triển gần đây nhằm làm lạnh chân không cho một quá trình liên tục.

Ưu điểm chính của làm lạnh chân không so với các kỹ thuật làm lạnh khác là thời gian yêu cầu để làm lạnh sản phẩm đến nhiệt độ cho trước thì ngắn (hình 4.3 và 4.4). Một số nghiên cứu đã được minh họa việc làm lạnh chân không nhanh như thế nào so với nhiều hình thức làm lạnh thông thường như thổi gió, ngâm nước lạnh, tồn trữ lạnh (hình 4.5), do ảnh nhiệt lớn loại ra khi ẩm bay hơi từ bề mặt sản phẩm (Burfoot *et al.*, 1990; McDonald *et al.*, 2000).



**Hình 4.3** Sự phân bố nhiệt độ của các sản phẩm trong quá trình làm lạnh chân không (Nguồn: McDonald and Sun, 2000)





**Hình 4.4** Sự phân bố nhiệt độ của thịt nấu chín mẫu lớn ( $4 \div 5$  kg) trong làm lạnh chân không  
(Nguồn: McDonald and Sun, 2000)

Không giống như các phương pháp làm lạnh khác như làm lạnh thổi gió, hiệu quả làm lạnh của làm lạnh chân không được tạo ra trong một sản phẩm, cho phép làm lạnh đồng nhất ngay cả sản phẩm quán chặt (Noble, 1985). Tuy nhiên, ẩm phải được phép bay hơi từ sản phẩm để tạo điều kiện làm lạnh chân không, do đó việc thông thoáng đầy đủ cho container hoặc bao bì là cần thiết. Nếu một sản phẩm được rửa sạch và nếu có một nhu cầu cho giai đoạn sấy, làm lạnh chân không có thể được sử dụng không chỉ để làm mát mà còn để loại bỏ lượng ẩm dư thừa có thể có mặt trên bề mặt của sản phẩm (Longmore, 1971).

Trong trường hợp bình thường, rau được làm mát bằng hệ thống lạnh thổi gió hoặc trong kho lạnh. Tuy nhiên, điều này đòi hỏi một diện tích bề mặt tồn trữ lớn nếu rau được làm lạnh một cách chính xác. Ngoài ra, trong việc cài đặt nhiều kho lạnh rau được xếp chồng lên nhau trong thùng với một tương đối nhỏ số lượng sản phẩm mỗi thùng. Điều này sẽ làm tăng chi phí để nhà sản xuất. Làm mát chân không có thể giúp giảm chi phí này. Hơn nữa, các loại bao bì sử dụng để giữ sản phẩm trong kho lạnh sẽ có ảnh hưởng đến tốc độ làm lạnh, không giống như làm lạnh chân không tác động này là không đáng kể (Longmore, 1973). Nghiên cứu đã chỉ ra rằng ngược lại với làm lạnh chân không, làm lạnh kiểu thổi gió là nhanh hơn cho các loại rau không có lá và chậm hơn đối với giống rau ăn lá. Điều này là do trong làm lạnh kiểu thổi gió, nhiệt được truyền bởi sự đối lưu bên ngoài bề

mặt và do dẫn nhiệt từ bề mặt đến trung tâm. Đối với các loại rau ăn lá, không khí giữa các lá hạn chế quá trình dẫn nhiệt do hệ số dẫn nhiệt thấp của nó và do đó việc làm mát xảy ra chậm hơn.

Cấu trúc và các đặc điểm của nhiều sản phẩm có thể tạo ra một số vấn đề trong việc làm lạnh. Ví dụ như nấm rơm thì khó làm lạnh hiệu quả theo cách truyền thống do độ ẩm cao và cấu trúc vật lý mềm mại của nó. Tuy nhiên, làm lạnh chân không đã được chứng minh để làm mát các sản phẩm như nấm một cách nhanh chóng, đồng nhất, hiệu quả trong cung cấp chân không thích hợp (Longmore, 1971; Anon, 1971). Làm lạnh chân không được thực hiện trong một trạng thái tĩnh, không có tổn thương cơ học (bầm tím hoặc tiêu hao của sản phẩm) như ở một số phương pháp làm mát khác, chẳng làm lạnh kiểu nhúng (Longmore, 1971; Anon, 1971).

Trong ngành công nghiệp rau đều thừa nhận rằng việc làm lạnh sơ bộ và tồn trữ lạnh giúp duy trì chất lượng sản phẩm và tăng thời gian bảo quản. Tuy nhiên, thực hành làm lạnh sơ bộ trong khu vực kho lạnh có những hạn chế mà có thể được khắc phục bằng cách sử dụng làm lạnh chân không. Tốc độ làm lạnh trong kho lạnh có thể bị làm chậm tùy thuộc vào các loại thùng đựng sản phẩm và vị trí của sản phẩm trong một thùng hoặc pallet. Tốc độ làm lạnh nhanh hơn có thể thu được trong kho lạnh bằng cách gia tăng hệ thống làm lạnh và tốc độ không khí lạnh. Tuy nhiên, điều này có thể dẫn đến đóng băng bề mặt của sản phẩm, bên trong của sản phẩm làm mát không đều và thiệt hại tiếp theo (Longmore, 1971). Ngược lại, tốc độ làm lạnh chân không có thể cao khoảng  $0,5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$  mà không gây đóng băng. Thời gian làm lạnh nhanh hơn cho phép thời gian sử dụng tăng lên do thời gian giảm trong kho lạnh (Longmore, 1973).

Bất lợi chủ yếu của làm lạnh chân không là sự mất mát khối lượng do bay hơi ẩm. Mất mát khối lượng là một hậu quả tất yếu của việc làm lạnh chân không liên quan đến giảm nhiệt độ. Sự mất mát khối lượng phụ thuộc vào một số yếu tố cụ thể là diện tích bề mặt. Tăng diện tích bề mặt sẽ tạo điều kiện cho tồn thất khối lượng gia tăng trong làm lạnh chân không (Noble, 1985). Việc thêm nước trong quá trình làm lạnh ngăn ngừa sự mất mát khối lượng, nhưng các thiết bị liên quan đến có thể tốn kém và cần bao bì có khả năng cách ẩm (Chen, 1988; Sun, 1999). Quá trình làm mát chân không và mất ẩm tiếp theo cũng có thể tác động xấu đến chất lượng sản phẩm như cấu trúc, màu sắc và cảm quan (Gormley, 1975; McDonald *et al.*, 2000).

Giá của thiết bị trong làm lạnh chân không cao và quá trình này không áp dụng cho tất cả các sản phẩm (Longmore, 1973). Tuy nhiên, chi phí của làm lạnh chân không tương đương với chi phí của quá trình làm lạnh



chắc mặc dù vốn đầu tư ban đầu là cao. Năng suất của máy làm lạnh chân không càng cao thì chi phí ban đầu cho mỗi đơn vị nhập liệu càng thấp (Longmore, 1973). Việc tiêu thụ năng lượng trong lắp đặt làm lạnh chân không là thấp hơn nhiều so với các phương pháp làm lạnh khác với hệ số sử dụng năng lượng cao (nhiệt cảm/năng lượng điện) là 2,65 so với 0,52 và 1,2 cho làm lạnh kiểu thổi gió và hydrocooling (Chen, 1986).

#### 4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TỐC ĐỘ LÀM LẠNH CHÂN KHÔNG

Như đã đề cập, tốc độ cao để hạ thấp nhiệt độ sản phẩm của làm lạnh chân không là lợi thế lớn của nó so với các phương pháp làm lạnh khác. Kiểu thiết bị làm lạnh chân không và loại sản phẩm sẽ có ảnh hưởng đến tốc độ làm lạnh chân không. Công suất của bơm chân không được sử dụng trong máy làm lạnh chân không (hình 4.1) sẽ ảnh hưởng đến thời gian cần thiết để giảm áp suất trong buồng chân không từ khi quyển đến điểm bay hơi của sản phẩm (Haas and Gur, 1987). Ngoài ra, điều chỉnh tốc độ bơm tại các thời điểm đặc trưng trong làm lạnh sẽ tăng hoặc giảm tốc độ làm lạnh (Barger, 1963). Áp suất tối thiểu đạt được trong buồng chân không cũng sẽ tác động đến tốc độ làm lạnh của sản phẩm. Sử dụng áp suất thấp hơn trong các máy làm lạnh chân không thương mại là một cách để giảm nhiệt độ sản phẩm cuối trong một thời gian ngắn hơn so với ở áp suất cuối cao hơn (Harvey, 1963). Điều chỉnh nhiệt độ ngưng tụ cũng có thể được sử dụng để tăng hoặc giảm tốc độ làm lạnh cho các sản phẩm. Tuy nhiên, việc kiểm soát cẩn thận của cả áp suất cuối và nhiệt độ ngưng tụ là cần thiết để tránh thiệt hại cho các sản phẩm, thí dụ như đóng băng bề mặt.

Nhiệt độ ban đầu của sản phẩm có ảnh hưởng đáng kể đến nhiệt độ cuối của sản phẩm khi các sản phẩm có nhiệt độ ban đầu khác nhau được làm lạnh. Tuy nhiên, sản phẩm có nhiệt độ ban đầu cao hơn chẳng hạn như thịt nấu chín sẽ đòi hỏi nhiều thời gian để làm mát hơn so với rau diếp, do cấu trúc tương đối của chúng, độ xốp và dạng hình học (Burfoot *et al.*, 1990; McDonald *et al.*, 2000). Hơn nữa, việc bao gói sản phẩm cũng sẽ ảnh hưởng đến tốc độ làm lạnh trong máy làm lạnh chân không mát do việc hạ thấp nhiệt độ phụ thuộc vào mức độ tự do của sự bay hơi nước từ sản phẩm. Một số bao bì có thể làm chậm sự di chuyển ẩm từ sản phẩm. Phần đầu tiếp xúc bên ngoài của rau diếp hoặc đóng gói trong bao bì đục lỗ mát nhanh hơn so với đóng gói trong thùng carton hoặc bao bì không thấm hơi.

Nghiên cứu đã chỉ ra ứng dụng tích cực của việc làm ẩm sơ bộ trái cây và rau quả với nước trước khi làm lạnh chân không để giảm sự mất khối lượng và tăng tốc độ làm lạnh (Sun, 1999). Làm ướt sơ bộ là hữu ích trong

một số sản phẩm không có một diện tích bề mặt lớn và không loại bỏ ẩm dễ dàng như bắp ngọt, cần tây hay búp xà lách. Ngoài ra, thời gian làm ướt sơ bộ dài hơn sẽ giảm mất mát khối lượng trong nhiều sản phẩm như nấm rơm. Thực tế đã chứng minh rằng làm ướt sơ bộ nấm rơm trong 5 phút sẽ loại bỏ tổn thất khối lượng do làm lạnh chân không và dẫn đến tăng khối lượng 0,6% (Sun, 1999). Làm ướt sơ bộ sản phẩm thịt nấu với nhiệt độ ban đầu cao có thể cũng hữu ích, vì độ ẩm ít hơn đã được loại bỏ từ các mô để có được nhiệt độ làm lạnh cuối cùng mong muốn. Tuy nhiên, nguy hiểm của nhiễm chéo các sản phẩm với nước sử dụng trong làm ướt sơ bộ là mối quan tâm nghiêm trọng.

Phân tích các yếu tố ở trên về ảnh hưởng của tốc độ làm lạnh và chất lượng của các sản phẩm làm mát bằng làm lạnh chân không có thể dẫn đến sự quan tâm trong mô hình hóa toán học của quá trình này với mục đích dự đoán có thể được thực hiện về ảnh hưởng đối với các sản phẩm đặc biệt (McDonald and Sun, 2000). Điều này có thể dẫn đến việc thiết kế các thiết bị làm lạnh chân không tốt hơn và sự hiểu biết nhiều hơn về tác động của quá trình đến tính chất vật lý, hóa học và cảm quan của thực phẩm được làm lạnh bằng kỹ thuật này. Tuy nhiên, mô hình hóa quá trình làm lạnh chân không vẫn còn chưa được khám phá nhiều và đòi hỏi phải nghiên cứu thêm. Sáng kiến Flair Flow ở châu Âu nhằm giúp cho dự đoán của các hoạt động nhiệt trong thực phẩm chính xác hơn bằng cách thu thập, đo lường và xác nhận số liệu về kỹ thuật chế biến bao gồm làm lạnh chân không (Anon, 1995).

#### 5. KẾT LUẬN

Làm lạnh chân không là một kỹ thuật làm lạnh được thiết lập trong làm mát các loại rau ăn lá như rau diếp và có thể ứng dụng rộng rãi hơn trong làm lạnh nhiều loại thực phẩm khác và các sản phẩm thực vật ở nhiều nơi trên thế giới. Phương pháp này có tốc độ làm lạnh và tổn thất khối lượng của một số sản phẩm đặc trưng cũng như sự giảm nhiệt độ tương đối dễ dự đoán. Ưu điểm của việc làm lạnh dưới chân không là thời gian làm lạnh giảm và nhiệt độ có thể được kiểm soát để duy trì hoặc nâng cao chất lượng sản phẩm. Các lợi ích đạt được trong việc làm tăng tuổi thọ thời gian bảo quản và sử dụng cho các loại trái cây và rau đã được khẳng định qua nghiên cứu. Tuy nhiên, làm lạnh chân không vẫn còn là kỹ thuật làm lạnh chuyên biệt cao, chỉ áp dụng cho các sản phẩm có tỷ lệ bề mặt và thể tích lớn cũng như đối với các sản phẩm có thể mất một ẩm mà không ảnh hưởng xấu đến chất lượng. Rõ ràng là làm lạnh chân không chỉ đáng giá trong tình huống mà nó được bao gồm như là một phần của một dây chuyền lạnh tổng thể. Nghiên cứu vẫn tiếp tục ngày càng tăng các ứng dụng thực tế của làm lạnh chân không và nâng cao chất lượng của sản phẩm làm lạnh chân không, sự hấp



dẫn của làm lạnh chân không về vốn và chi phí vận hành thấp hơn hệ thống làm lạnh thông thường sẽ làm cho việc sử dụng nó trong công nghiệp chế biến thực phẩm và rau trở nên cạnh tranh và lan rộng hơn.

## CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Làm lạnh chân không là gì? Khác biệt cơ bản giữa làm lạnh chân không và các phương pháp làm lạnh đối lưu không khí thông thường?
2. Làm lạnh chân không được ứng dụng hiệu quả trong việc làm lạnh những thực phẩm nào?
3. Thuận lợi và bất lợi của phương pháp làm lạnh chân không?
4. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ làm lạnh chân không?

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Acker, R. and K.M.J. Ball (1977). Modulated vacuum cooling and vacuum treatment of bakery products. *Getreide Mehl und Brot*, 31: 134-138.
- Anon. (1971). Vacuum cooling - handling difficult products. *Canadian Food Industries*, 42: 17-18.
- Anon. (1977). Vacuum cooling - its application advantages and disadvantages. Report No. 4152. Camberley, Surrey, UK: Penwalt Stokes.
- Anon. (1981). Rapid vacuum cooling. *Food Processing Industry*, 9: 49.
- Anon. (1986). Vacuum cooling. In: C.W. Hall, A.W. Farrall and A.C. Rippen (editors). *Encyclopaedia of Food Engineering*. AVI Publishing Company, Westport, Connecticut, USA, pp. 817.
- Anon. (1995). Thermophysical properties and behaviour of foods. *Flair Flow Europe Reports*. F-FE 173/95.
- Artes, F. and J.A. Martinez (1994). *Effects of vacuum cooling and packaging films on the shelf life of salinas lettuce*. I.I.F./I.I.R. - Commissions C2, D2/D3. Brest, France.
- Artes, F. and J.A. Martinez (1996). Influence of packaging treatments on the keeping quality of salinas lettuce. *Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie*, 29: 664-668.

- Barger, W.R. (1963). Vacuum cooling: a comparison of cooling different vegetables. Marketing Research Report 600. U.S. Department of Agriculture, Washington, DC.
- Barnard, N. (1974). Some experiments in vacuum cooling. *Mushroom Journal*, 14: 48-51.
- Bradshaw, W. (1976). Modulated vacuum cooling for bakery products. *Bakers Digest*, 50: 26-31.
- Burfoot, D., K.P. Self, W.R. Hudson, T.J. Wilkins and S.J. James (1990). Effect of cooking and cooling method on the processing times, mass losses and bacterial condition of large meat joints. *International Journal of Food Science and Technology*, 25: 657-667.
- Burton, K.S., C.E. Frost and P.T. Atkey (1987). Effect of vacuum cooling on mushroom browning. *International Journal of Food Science and Technology*, 22: 599-606.
- Carver, C.H. (1975). *Vacuum cooling and thawing fishery products*. Marine Fisheries Review. National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, USA, 37: 15-21.
- Chen, Y.L. (1986). Vacuum cooling and its energy use analysis. *Journal of Chinese Agricultural Engineering*, 32: 43-50.
- Chen, Y.L. (1988). Vacuum, hydro, and forced-air cooling of farm produce and their energy consumption. FFTC Book Series, Taiwan, 37: 104-111.
- Decker, L.O. (1993). Consider the cold facts about steam-jet vacuum cooling. *Chemical Engineering Progress*, 1: 74-77.
- Di Risio, T. (1994). Steam ejector vacuum systems keep food processors cool. *Food Processing*, 1: 73-74.
- Everington, D.W. (1993). Vacuum technology for food processing. *Food Technology International Europe*, 71-74.
- Frost, C.E., K.S. Burton and P.T. Atkey (1989). A fresh look at cooling mushrooms. *Mushroom Journal*, 193: 23-29.
- Gormley, T.R. (1975). A laboratory vacuums cooler. *Irish Journal of Agricultural Research*, 14: 211-213.
- Haas, E. and G. Gur (1987). Factors affecting the cooling rate of lettuce in vacuum cooling installations. *International Journal of Refrigeration*, 10: 82-86.
- Harvey, J.M. (1963). Improved techniques for vacuum cooling vegetables. *ASHRAE Journal*, 5: 41-44.
- Hazards Associated with Slow Cooling of Hams and Other Large Cooked Meats and Meat Products Review No. 8 (pp. 1-12). Campden and Chorleywood Food Research Association, Gloucestershire, UK.



- Hofmans, G.J.P. and C.H. Veerkamp (1976). Vacuum cooling of broiler carcasses. In: Erdtsieck B (editor). *Proceedings of the Second European Symposium on Poultry Meat Quality*. European Federation Branch of the World Poultry Science Association.
- James, S.J. (1990). The cooling of cooked meat products. *Proceedings of the Future Meat Manufacturing Processes* London, UK, 1-9.
- James, S.J., D. Burfoot and C. Bailey (1987). The engineering aspects of ready meal production. In: R.W. Field and J.A. Howell. *Process Engineering in the Food Industry: Developments and Opportunities*. London: Elsevier, 43-58.
- Kratochvil, J. (1981). Effect of vacuum cooling on bread aroma. *Proceedings of the Fifth Symposium on Aroma Substances in Foods*. Prague, Czech Republic: 143-149.
- Kratochvil, J. and J. Holas (1984). Effect of vacuum cooling on aroma of bread. *Getreide-Mehl-und-Brot*, 38: 173-177.
- Lane, W.C. (1972). Pre-packaging and marketing of fresh mushrooms. *Mushroom Science*, 8: 763-775.
- Longmore, A.P. (1971). Vacuum cooling of food products. *Chemical Processing*, 2: 17-18.
- Longmore, A.P. (1973). The pros and cons of vacuum cooling. *Food Industries of South Africa*, 26: 6-7, 9, 11.
- McDonald, K. (1999). Safety in the cooling of large cooked meats. *The Food Science Times*, 2: 3-12.
- McDonald, K. and D.W. Sun (2000). Vacuum cooling technology for the food processing industry: a review. *Journal of Food Engineering*, 45: 55-65.
- McDonald, K., D.W. Sun, and T. Kenny (2000). *Comparison of the quality of cooked beef products cooled by vacuum cooling and by conventional cooling*. Lebensmittel - Wissenschaft und - Technologie (in Press).
- Mellor, J.D. (1980). Vacuum techniques in the food industry. *Food Technology Australia*, 32: 397-398, 400-401.
- Murr, D.P. and L.L. Morris (1975). Effect of storage temperature on post-harvest changes in mushrooms. *Journal of American Society of Horticultural Science*, 100: 16-19.
- Noble, R. (1985). A review of vacuum cooling of mushrooms. *Mushroom Journal*, 149: 168-170.
- Self, K.P., G.R. Nute, D. Burfoot and C.B. Moncrieff (1990). Effect of pressure cooking and pressure rate change during cooling in vacuum on chicken breast quality and yield. *Journal of Food Science*, 55: 1531-1535, 1551.

- Shewfelt, R.L. and R.D. Phillips (1996). Seven principles for better quality of refrigerated fruits and vegetables. *Refrigeration Science and Technology Proceedings - New Developments in Refrigeration for Food Safety and Quality*. Lexington, Kentucky: 231-236.
- Sun, D.W. (1999). *Effect of pre-wetting on weight loss and cooling times of vegetables during vacuum cooling*. ASAE Paper No. 996119, ASAE, 2950 Niles Road, St. Joseph, MI 49085-9659, USA.
- Veerkamp, C.H. and G.J.P. Hofmans (1977). Cooling processes for poultry. *Koeltechniek-Klimaatregeling*, 70: 76-79.



## Chương 5

# SỰ CHUYỂN PHA VÀ CÁC TRẠNG THÁI TRONG THỰC PHẨM LẠNH ĐÔNG

### NỘI DUNG

1. Khái quát chung
  2. Giới thiệu về sự chuyển pha trong thực phẩm
  3. Sự chuyển pha của nước trong thực phẩm
- Câu hỏi thảo luận  
Tài liệu tham khảo

### 1. KHÁI QUÁT CHUNG

Việc hạ thấp nhiệt độ của thực phẩm đã được biết như một biện pháp hữu hiệu để làm chậm những thay đổi sinh hóa cũng như vi sinh có thể xảy ra trong suốt thời gian tồn trữ thực phẩm. Bảo quản thực phẩm ở nhiệt độ thấp có vai trò quan trọng trong việc duy trì tính chất cảm quan cũng như giá trị dinh dưỡng của sản phẩm, giúp chất lượng thực phẩm luôn được duy trì ở mức độ cao. Bảo quản các sản phẩm thực phẩm bằng phương pháp làm lạnh và lạnh đông ở nhiệt độ thấp được phát triển mạnh mẽ trong thập niên từ năm 1980 đến 1990 (Fellows, 2002). Theo đó, tồn trữ lạnh thực phẩm kết hợp với điều chỉnh khí quyển tồn trữ (MAS) hiện được xem là bước phát triển quan trọng nhất trong việc duy trì tính chất tươi của thực phẩm.

Nhìn chung, bảo quản ở nhiệt độ càng thấp có thể kéo dài hơn thời gian tồn trữ thực phẩm. Lạnh đông là một tiến trình bảo quản được phát triển tiếp sau quá trình làm lạnh nhằm giúp cho thực phẩm có thể duy trì chất lượng tươi trong thời gian rất dài. Trong khi đó, sấy thăng hoa (sấy đông khô) hay cô đặc nhiệt độ thấp là quá trình quan trọng nhằm duy trì chất lượng cho các sản phẩm có giá trị cao. Tuy nhiên, do giá các thiết bị quá đắt làm dạng sản phẩm này không được phát triển và sử dụng phổ biến.

Việc thay đổi nhiệt độ trong quá trình lạnh đông ở cả ba trường hợp (lạnh đông và trữ đông thực phẩm, sấy thăng hoa hay cô đặc nhiệt độ thấp) là nguyên nhân chính làm cho nước và chất tan thay đổi trạng thái, tính chất

so với điều kiện bình thường. Điều này làm hạn chế sự phát triển của vi sinh vật, ngăn cản các biến đổi không mong muốn về mặt sinh hóa, hóa học có thể xảy ra. Tuy nhiên, sự chuyển đổi pha có thể là nguyên nhân tạo nên biến đổi vật lý làm hư hỏng cấu trúc tế bào, suy giảm chất lượng. Chính vì thế, việc tìm hiểu về quá trình chuyển pha và sự thay đổi đặc tính trong quá trình chuyển pha của nước bên trong thực phẩm cần phải được quan tâm, nhằm giúp quá trình chế biến và tồn trữ đạt hiệu quả tốt nhất.

### 2. GIỚI THIỆU VỀ SỰ CHUYỂN PHA TRONG THỰC PHẨM

#### 2.1 Giới thiệu

Các quá trình chuyển pha chỉ phối sự thay đổi trạng thái vật lý của tất cả nguyên vật liệu. Tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu, sự chuyển pha xảy ra ở nhiệt độ khác nhau trong sự phụ thuộc vào áp suất. Trong thực phẩm, sự chuyển pha giữ vai trò quan trọng đối với việc xác định trạng thái vật lý thực phẩm trong suốt quá trình chế biến, tồn trữ và tiêu thụ. Hầu hết quá trình chuyển pha trong thực phẩm là sự thay đổi pha của các thành phần cơ bản như carbohydrate, lipid, protein và nước. Ở hầu hết thực phẩm, trạng thái vật lý được xác định bởi sự thay đổi tính chất vật lý các thành phần chủ yếu, đặc biệt là nước và lipid.

Lý thuyết cơ bản về cân bằng nhiệt động có thể được áp dụng trong nghiên cứu của quá trình thay đổi trạng thái bậc một của các thành phần tinh khiết. Nguyên liệu thực phẩm biểu thị cả hai trạng thái cân bằng và không cân bằng trong một số thành phần có cấu trúc phức tạp. Chính các thành phần này làm cho sự chuyển pha của chúng trở nên phức tạp hơn và gần giống với tính chất của polymer (Slade and Levine, 1991). Trạng thái vật lý của vật chất là một hàm của nhiệt độ  $T$ , thể tích  $V$  và áp suất  $P$ ; được biểu thị trên giản đồ pha ba chiều với các đường cân bằng nhiệt độ, thể tích và áp suất (Roos, 2007).

Thực phẩm không phải là hợp chất hóa học tinh khiết, do đó sự chuyển pha cũng như sự thay đổi nhiệt độ thực phẩm đều phụ thuộc vào thành phần của chúng; và nó thường được biểu thị ở các trạng thái không cân bằng, siêu ổn định, vô định hình theo thời gian.

Thành phần quan trọng nhất của thực phẩm là nước. Trong hầu hết thực phẩm tươi sống, kể cả ngũ cốc chứa từ 60 đến 95% nước. Nước trong thực phẩm tồn tại dưới tất cả trạng thái vật lý của nó ở nhiệt độ thường được sử dụng trong chế biến và bảo quản thực phẩm: rắn, lỏng, hơi. Nước đóng vai trò quan trọng đối với sự thay đổi tất cả tính chất vật lý của thực phẩm



và có chức năng quan trọng nhất trong quá trình biến đổi pha do khả năng hoạt động như một dung môi hoặc như chất tạo độ mềm dẻo cho sản phẩm (plasticizer). Nước có tác động đến sự chuyển pha và nhiệt độ chuyển pha các thành phần khác trong thực phẩm; cần thiết cho quá trình đông tụ protein (Hagerdal and Martens, 1976; Wright, 1982) và hồ hóa tinh bột (Lund, 1984).

Ở trạng thái tinh khiết về mặt hóa học (chemically pure state), hầu hết các thành phần trong thực phẩm tồn tại dạng rắn ở nhiệt độ phòng. Chính vì thế, trong trường hợp không có sự hiện diện của nước, thực phẩm có thể tồn tại ở dạng tinh thể hoàn toàn, bán tinh thể, kết tinh một phần hay trạng thái vô định hình. Tính chất nhiệt động và sự biến đổi pha của các trạng thái này có tác động rất quan trọng đến quá trình tách loại nước trong thực phẩm hay duy trì tính ổn định của thực phẩm khô. Điều này phụ thuộc vào hàm lượng nước có trong thực phẩm và đặc tính hấp thụ của nước trong thực phẩm (White and Cakebread, 1966; Karel, 1973; Levine and Slade, 1986; Roos, 1987; Roos and Karel, 1990).

Ehrenfest (1933, trích dẫn bởi Heldman and Lund, 2007) đã xác định sự chuyển pha có thể tuân theo phương trình động học bậc một, bậc hai hay bậc cao hơn. Trong đó, sự chuyển đổi trạng thái của nước giữa hai pha rắn – lỏng, lỏng – hơi tuân theo phương trình động học bậc một. Các phương trình động học bậc một quan trọng khác thường xảy ra trong thực phẩm là sự chuyển pha của chất béo ở hai trạng thái lỏng – rắn, sự hồ hóa tinh bột và sự đông tụ protein. Tuy nhiên, trong tự nhiên, các quá trình chuyển pha này thường xảy ra phức tạp hơn và sự biến đổi động học của chúng chưa được hiểu biết đầy đủ (Roos, 2007).

Trong các sản phẩm lạnh đông, độ ẩm thấp hay sản phẩm sấy, sự tồn tại ở trạng thái vô định hình của các thành phần thực phẩm là điều rất được mong muốn và chiếm ưu thế (Levine and Slade, 1986; Roos, 1987; Roos and Karel, 1990). Sự chuyển đổi trạng thái quan trọng nhất trong pha vô định hình là sự chuyển đổi bậc hai của nước ở trạng thái thủy tinh “glass” sang trạng thái cao su “rubber” trong suốt quá trình gia nhiệt ở trên nhiệt độ thủy tinh  $T_g$ . Trạng thái vô định hình của polymer đã được xác định tính chất, tìm hiểu đặc tính một cách đầy đủ (Tant and Wilkes, 1981) nhưng trạng thái vô định hình của thực phẩm và tác động của nó trong quá trình chế biến và duy trì sự ổn định trong thời gian tồn trữ chỉ được chú trọng trong những năm gần đây (Biliaderis *et al.*, 1986; Roos, 1987; Zeleznak and Hosney, 1987; Simatos and Karel, 1988; Roos and Karel, 1990). Trạng thái vô định hình có tính chất siêu ổn định và đặc tính này phụ thuộc vào thời gian. Trong thực phẩm chứa các thành phần vô định hình, trạng thái của

hệ thống ở nhiệt độ và thời gian tương ứng có thể được xác định dựa vào quá trình truyền và đặc tính biến dạng của các thành phần. Sự tồn tại của nguyên liệu thực phẩm dạng vô định hình và sự chuyển đổi pha bậc hai làm gia tăng tính phức tạp của các thay đổi vật lý và hóa học xảy ra trong hệ thống thực phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ và hàm lượng nước (Slade and Levine, 1991).

Trạng thái hơi không phải là trạng thái tiêu biểu của carbohydrate, lipid và protein. Tuy nhiên, thực phẩm chứa nhiều hợp chất bay hơi cần thiết cho sự hình thành mùi và vị của sản phẩm. Sự chuyển pha của nước từ lỏng sang hơi là biến đổi cơ bản xảy ra trong quá trình cô đặc, sấy thực phẩm. Như vậy, trạng thái hơi có vai trò quan trọng đối với tất cả quá trình chuẩn bị và chế biến thực phẩm. Trạng thái hơi của nước cũng có vai trò quan trọng trong việc xác định lượng nước được hấp thụ bởi thực phẩm ở các độ ẩm tương đối khác nhau.

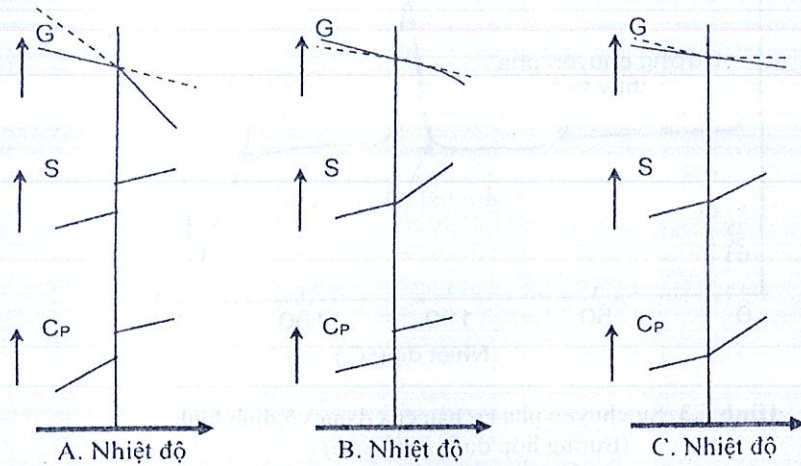
Nhiệt độ chuyển pha của các thành phần thực phẩm và ảnh hưởng của các thành phần đến sự biến đổi pha có thể được sử dụng trong việc nghiên cứu cách thức chế biến thực phẩm, thiết kế quy trình chế biến, hay ước đoán điều kiện bảo quản cần thiết giúp tính chất thực phẩm được duy trì ổn định đến mức tối đa. Sự biến đổi pha của các thành phần trong thực phẩm phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ và sự hiện diện của các thành phần khác. Do tính phức tạp của quá trình chuyển pha trong môi trường khác nhau hay do sự hiện diện của một số thành phần, chỉ có sự biến đổi cơ bản của lipid, protein và nước được quan tâm; trong đó, nước có tác động rất lớn (Roos, 2007).

## 2.2 Phân loại các quá trình chuyển pha

Ehrenfest (1933, trích dẫn bởi Ross, 2007) đã phân loại sự chuyển pha thành ba dạng chính: sự chuyển đổi bậc một, bậc hai và bậc cao (Hình 5.1).

Quá trình chuyển pha được nghiên cứu dựa trên các biến đổi về nội năng  $U$ , nhiệt độ  $T$ , thể tích  $V$ , áp suất  $P$ , số mol  $N$  và khối lượng  $M$ . Nội năng, thể tích, số mol và khối lượng là các tính chất quảng tính (extensive functions) của trạng thái, tỷ lệ với số lượng của vật chất. Trong khi đó, nhiệt độ và áp suất là tính chất cường tính (intensive functions) của trạng thái, không phụ thuộc vào số lượng của vật chất. Ở điều kiện cân bằng, mối quan hệ tương hỗ của các hàm trạng thái được xác định bởi cân bằng động học.





A: Sự chuyển pha bậc 1  
B: Sự chuyển pha bậc 2  
C: Sự chuyển pha bậc 3

$C_p$ : Enthalpy  
 $S$ : Entropy  
 $G$ : Năng lượng tự do Gibbs

**Hình 5.1** Phân loại các quá trình chuyển pha theo Ehrenfest (1933)  
(Nguồn: Roos, 2007)

Theo định luật nhiệt động thứ nhất, tổng năng lượng  $U$  có giá trị cố định khi các trị số của trạng thái đã biết:

$$dU = dQ + dW \quad (\text{Nội năng} = \text{Nhiệt} + \text{Công})$$

Nếu thể tích và số mol là hằng số, sự thay đổi giá trị của nội năng có thể được đo đạc dựa vào kết quả đo nhiệt lượng. Ở trạng thái ngược lại,  $dQ$  và  $dW$  là hàm số trạng thái, được xác định theo đại lượng entropy  $S$ :

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

và năng lượng tự do Helmholtz  $F$ :

$$F = U - TS$$

Đại lượng entropy  $S$  là thông số đo lường mức độ hỗn loạn của vật chất.

- Ở trạng thái cân bằng:  $dS = 0$
- Ở trạng thái không cân bằng:  $dS > 0$ .

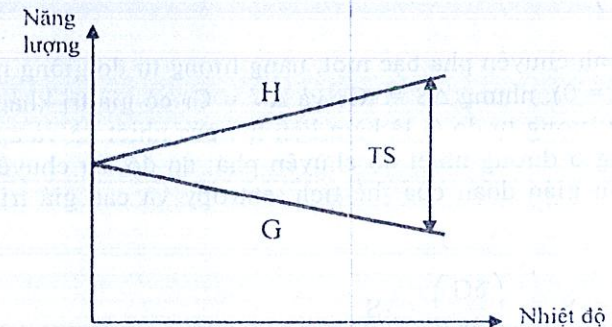
Giá trị enthalpy  $H$  của hệ thống có thể được xác định bằng tổng của năng lượng và công, và được định nghĩa như năng lượng bên trong (internal energy) ở áp suất không đổi:

$$dH = dU + d(pV)$$

Enthalpy  $H$  cũng được xác định theo năng lượng tự do Gibbs, nhiệt độ  $T$  và entropy  $S$ :

$$H = G + TS$$

Năng lượng tự do có giá trị âm ( $dG \leq 0$ ). Phương trình  $H = G + TS$  cho thấy mối quan hệ của enthalpy, năng lượng tự do Gibbs và entropy  $S$  là một hàm số phụ thuộc vào nhiệt độ (Hình 5.2).



**Hình 5.2** Sự thay đổi của enthalpy và năng lượng tự do Gibbs theo nhiệt độ  
(Nguồn: Roos, 2007)

Trong đó, sự thay thể tích  $dV$  và số mol  $dN$  ở quá trình chuyển pha có thể xác định được bằng dụng cụ thích hợp (đo độ nở – dilatometry, đo nhiệt lượng – thermogravimetry). Thông thường, giá trị biểu kiến của enthalpy  $H$  và năng lượng tự do  $G$  không biết trước nhưng giá trị giữa các nhiệt độ tham chiếu có thể xác định. Khi đó, sự thay đổi enthalpy có thể được xác định theo hàm của nội năng  $U$  và công:

$$\Delta H = \Delta U + pV$$

Nhiệt dung riêng  $C_p$  của nguyên vật liệu ở áp suất không đổi là một hàm của enthalpy và nhiệt độ:

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$



Khi nhiệt độ tăng, giá trị  $C_p$  tăng. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp, giá trị  $C_p$  lược gia thiết không đổi. Sự thay đổi nhiệt dung riêng ( $\Delta C_p$ ) xảy ra ở cả hai quá trình chuyển pha bậc một và bậc hai (Hình 5.1). Do đó, giá trị nhiệt dung riêng của chất lỏng có thể cao hơn của nguyên liệu ở trạng thái kết tinh lỏng/rắn). Nhiệt dung riêng của nguyên liệu ở trạng thái giống cao su cũng cao hơn ở trạng thái thủy tinh.

### 2.2.1 Sự chuyển pha bậc một

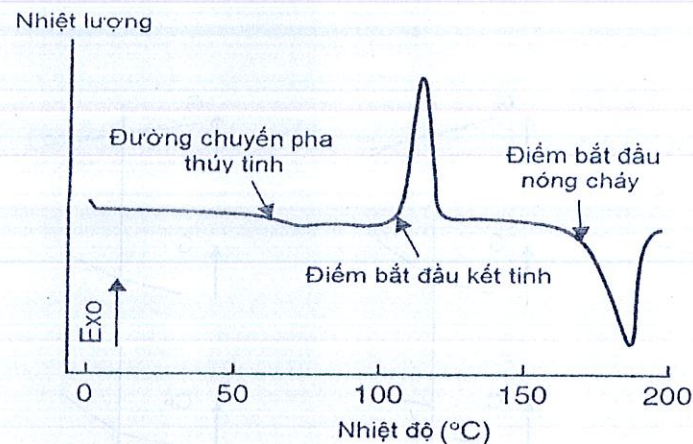
Quá trình chuyển pha bậc một chỉ phối sự thay đổi trạng thái vật lý giữa các pha rắn, lỏng và hơi. Ở một nhiệt độ chuyển pha bậc một (thí dụ như nhiệt độ nóng chảy, kết tinh, ngưng tụ, bốc hơi), sự thay đổi trạng thái vật lý xảy ra đẳng nhiệt, lượng nhiệt cần cung cấp hay phóng thích ra khỏi vật liệu chủ yếu là ẩn nhiệt ( $\Delta H_f$ ) cho quá trình chuyển pha. Sự thay đổi entropy có thể được xác định dựa vào ẩn nhiệt chuyển pha:

$$\Delta S = \frac{\Delta H_f}{T}$$

Trong quá trình chuyển pha bậc một, năng lượng tự do giống nhau ở tất cả các pha ( $\Delta G = 0$ ), nhưng  $\Delta S = -G_T$  và  $\Delta V = G_P$  có giá trị khác nhau giữa hai pha. Năng lượng tự do  $G$  là hàm liên tục của nhiệt độ và áp suất, nhưng bị đứt quãng ở đường nhiệt độ chuyển pha; do đó, sự chuyển pha được xem như hàm gián đoạn của thể tích, entropy và các giá trị nhiệt động khác.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = -S$$

Ẩn nhiệt của quá trình chuyển pha bậc một của các thành phần không phải là nước trong thực phẩm thường được xác định bằng cách sử dụng kỹ thuật DSC, dựa vào kết quả lấy tích phân theo giá trị đỉnh của quá trình chuyển pha bậc một, từ đó suy ra giá trị  $\Delta H$  của sự chuyển pha. Trong nóng chảy hay tan giá, năng lượng cần thiết cho quá trình chuyển pha ( $\Delta H_m$ : enthalpy của quá trình tan chảy, hay ẩn nhiệt nóng chảy) có giá trị bằng với năng lượng giải phóng ra trong quá trình kết tinh ( $\Delta H_{cr}$ ):  $\Delta H_m = \Delta H_{cr}$  nhưng ngược dấu (Hình 5.3).



Hình 5.3 Sự chuyển pha cơ bản của dạng vô định hình (trường hợp đường sucrose)  
(Nguồn: Roos, 2007)

Sucrose vô định hình ở trạng thái khan nước có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh ( $T_g$ ) ở 62°C, nhiệt độ bắt đầu kết tinh ( $T_{cr}$ ) là 103°C và nhiệt độ tan chảy 185°C (Roos, 2007).

### 2.2.2 Sự chuyển đổi pha bậc hai

Sự chuyển đổi pha bậc hai xảy ra trong thành phần thực phẩm dạng vô định hình, ở đó quá trình chuyển pha xảy ra từ trạng thái rắn “giống thủy tinh” sang trạng thái lỏng hơn “giống cao su” ở nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (glass transition temperature)  $T_g$ . Do đó, nhiệt độ  $T_g$  cũng được xem như nhiệt độ đặc trưng cho quá trình chuyển pha này. Trong trạng thái thủy tinh, trạng thái trung gian có thể được hình thành trong trường hợp lạnh đông ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, đến trạng thái không cân bằng với mức năng lượng cao hơn và thể tích tương xứng với trường hợp cân bằng (Tant and Wilkes, 1981). Tất cả nguyên liệu dạng vô định hình đều có cấu trúc tự do, có đặc tính giống với chất lỏng khi chúng hiện diện ở nhiệt độ trên nhiệt độ chuyển pha thủy tinh. Không giống chất lỏng, dạng thủy tinh không có sự thay đổi cấu hình phân tử ở nhiệt độ dưới  $T_g$ .

Trong sự chuyển pha bậc hai, cả năng lượng tự do Gibbs và đạo hàm bậc một của nó là một hàm liên tục theo sự thay đổi nhiệt độ và áp suất. Tuy nhiên, có tối thiểu một dạng trong đạo hàm bậc hai của  $G$  là hàm không liên tục ở nhiệt độ chuyển pha (Hình 5.1). Không có ẩn nhiệt được cung cấp cho



sự thay đổi pha ở nhiệt độ chuyển pha thủy tinh. Quá trình lạnh đông của phân tử di động trong pha thủy tinh phụ thuộc vào thời gian.

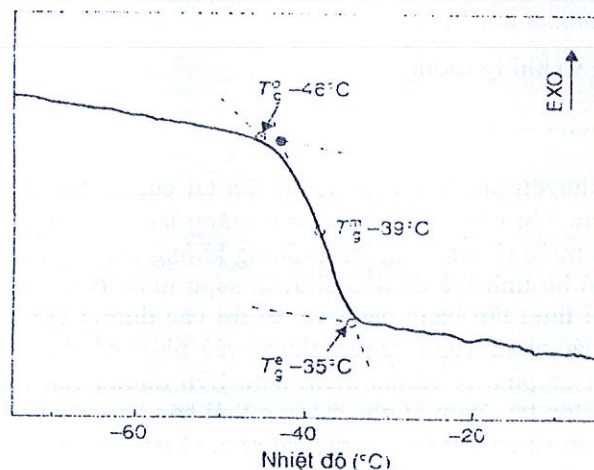
$$\frac{\delta^2 G}{\delta T^2} = -\frac{C_p}{T} \quad \frac{\delta^2 G}{\delta T^2} = V\alpha \quad \frac{\delta^2 G}{\delta T^2} = -V\beta$$

$$G_T = -S_T = -c/T \quad \text{với: } c = \text{hằng số}$$

$$G_{pp} = V_p = -V\beta \quad \beta : \text{hệ số nén đẳng nhiệt}$$

$$G_{TT} = -S_p = V_T = V\alpha \quad \alpha : \text{hệ số giãn nở nhiệt}$$

Sự thay đổi nhiệt dung riêng ( $\Delta C_p$ ) xảy ra trong khoảng thay đổi nhiệt độ từ  $10 \pm 20^\circ\text{C}$  trong sự chuyển pha bậc hai có thể được xác định bằng kỹ thuật DSC (Hình 5.3 và Hình 5.4).



$T_g^o$ : nhiệt độ bắt đầu xảy ra chuyển pha thủy tinh

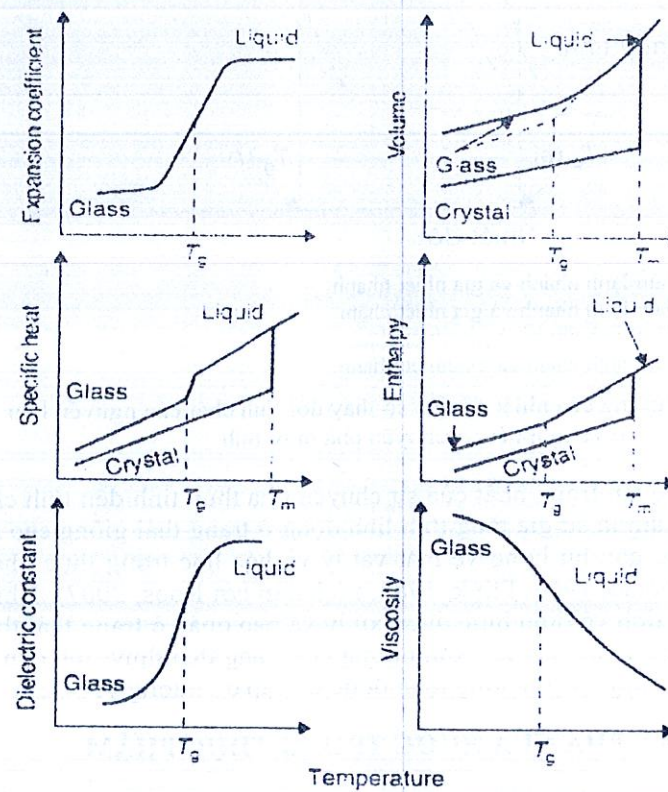
$T_g^m$ : nhiệt độ trung bình của quá trình chuyển pha thủy tinh

$T_g^e$ : nhiệt độ kết thúc của quá trình chuyển pha thủy tinh

**Hình 5.4** Phương pháp xác định nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của dung dịch đường sucrose 80% (w/w) theo phương pháp DSC

Nhiệt độ chuyển pha có thể được xác định như nhiệt độ ban đầu hay nhiệt độ trung bình của quá trình tác động nhiệt. Theo Wunderlich (1981), nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của nguyên liệu có đặc tính dẻo có thể xác định chính xác nhất bằng cách làm lạnh nguyên liệu đang ở trạng thái chảy lỏng ở tốc độ nhất định; nhiệt độ chuyển pha có thể xác định dựa vào sự thay đổi nhiệt dung riêng, hệ số giãn nở nhiệt và lực nén (Hình 5.5).

Tuy nhiên, phương pháp này không thể áp dụng cho các nguyên liệu thực phẩm mà đặc tính dẻo được tạo thành chủ yếu do nước hay trong một số trường hợp có sự phân rã xảy ra khi nhiệt độ giảm thấp hơn nhiệt độ tan chảy. Thêm vào đó, tốc độ làm lạnh và đun nóng khác nhau sẽ cho giá trị nhiệt độ  $T_g$  khác nhau (Hình 5.6). Tuy nhiên, sự thay đổi của nhiệt độ  $T_g$  do nhiệt độ thường được bỏ qua.

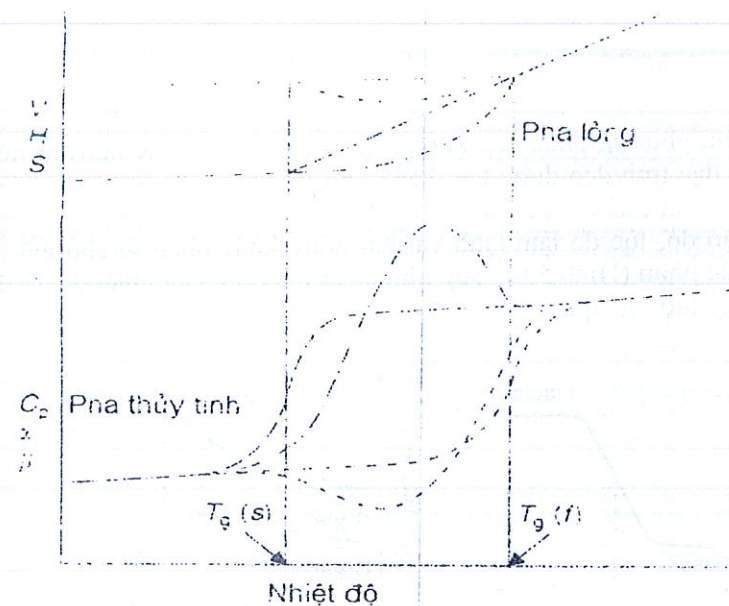


Expansion coefficient: Hệ số giãn nở  
Specific heat: Nhiệt dung riêng  
Dielectric constant: Hằng số điện môi  
Volume: Thể tích  
Viscosity: Độ nhớt

Glass: Pha thủy tinh  
Liquid: Pha lỏng  
Crystal: Tinh thể  
 $T_g$ : Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh  
 $T_m$ : Nhiệt độ tan chảy

**Hình 5.5** Đồ thị mô tả ảnh hưởng của sự chuyển pha thủy tinh đến hằng số điện môi, nhiệt dung riêng, hệ số giãn nở, độ nhớt, enthalpy và thể tích khi nguyên liệu ở trạng thái thủy tinh vô định hình được gia nhiệt đến nhiệt độ trên vùng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh





- ..... : làm lạnh nhanh và gia nhiệt nhanh
- : làm lạnh nhanh và gia nhiệt chậm
- : làm lạnh chậm và gia nhiệt chậm
- : làm lạnh chậm và gia nhiệt nhanh

Hình 5.6 Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự thay đổi tính chất của nguyên liệu ở vùng nhiệt độ chuyển pha thủy tinh

Ảnh hưởng quan trọng nhất của sự chuyển pha thủy tinh đến tính chất vật lý của thực phẩm là sự gia tăng tính linh động ở trạng thái giống cao su, làm giảm tác động gây hư hỏng về mặt vật lý và hóa học trong thực phẩm (White and Cakebread, 1966; Flink, 1983, trích dẫn bởi Roos, 2007). Nhiều thực phẩm có đặc tính vô định hình được xử lý và bảo quản ở trạng thái thủy tinh để tránh các hư hỏng xảy ra. Ảnh hưởng của trạng thái thủy tinh đến sự ổn định chất lượng thực phẩm đông lạnh được đề cập ở chương 7.

### 3. SỰ CHUYỂN PHA CỦA NƯỚC TRONG THỰC PHẨM

Trong lạnh đông thực phẩm, một lượng lớn nhiệt được di chuyển để hình thành tinh thể và làm giảm nhiệt độ của nước đá và phần không đóng băng. Trong suốt quá trình rã đông và tan chảy tinh thể đá, một lượng nhiệt bằng với ẩn nhiệt đóng băng cũng phải được cung cấp khi thực phẩm đông lạnh được tan giá. Do chỉ có nước trong thực phẩm được kết tinh thành đá nên nhiệt độ nóng chảy của thực phẩm khi tan giá cũng chính là ẩn nhiệt

nóng chảy khi rã đông nước tinh khiết đóng băng (334 kJ/kg). Ẩn nhiệt nóng chảy luôn là hằng số và phụ thuộc vào nhiệt độ (Simatos *et al.*, 1975).

Trong quá trình cô đặc và sấy, nước được chuyển từ lỏng sang hơi. Trong khi đó, quá trình thăng hoa của nước đá là cơ sở cho quá trình sấy đông khô hay sấy thăng hoa (King, 1970; Mellor, 1978). Sự thăng hoa của nước đá hay sự bốc hơi của nước xảy ra ở tất cả nhiệt độ thực tế; điều này dẫn đến sự thay đổi chất lượng trong suốt quá trình bảo quản thực phẩm. Nhiệt cung cấp cho quá trình bốc hơi phụ thuộc vào nhiệt độ và được xác định theo phương trình Clausius – Clayperon:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-\Delta H_v}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Trong đó:

$p_1$  và  $p_2$ : áp suất ở nhiệt độ tương ứng  $T_1$  và  $T_2$ ;

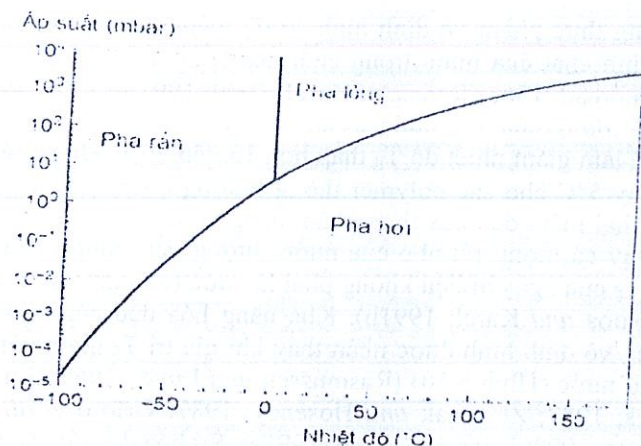
$\Delta H_v$ : ẩn nhiệt bốc hơi;

$R$ : hằng số khí lý tưởng.

### 3.1 Giản đồ pha của nước

Ở quá trình chuyển pha bậc một có sự tồn tại của cả hai pha. Trong trường hợp của nước, khi nhiệt độ của nước đá tăng lên đến  $0^\circ\text{C}$ , chỉ có sự chuyển đổi pha của nước từ rắn sang lỏng nhưng không có sự gia tăng nhiệt độ cho đến khi toàn bộ tinh thể đá đều chuyển sang nước (pha lỏng). Giản đồ pha có thể được thiết lập bằng cách vẽ đồ thị các đường cân bằng của những trạng thái khác nhau trong sự phụ thuộc vào nhiệt độ, áp suất và thể tích. Trên một giản đồ pha, có nhiều điểm nằm trên đường cân bằng phân tách vùng chỉ có sự tồn tại của một pha ở trạng thái bão hòa. Sự thay đổi thể tích  $\Delta V$  giữa chất rắn và chất lỏng thường rất nhỏ. Ở trạng thái khí (hơi) tại một điều kiện nhiệt độ – áp suất nhất định, một trạng thái tới hạn được thiết lập và ở trên nhiệt độ này, chỉ có trạng thái hơi có thể tồn tại độc lập với áp suất. Nếu áp suất cao hơn áp suất tới hạn, nguyên liệu tồn tại ở trạng thái siêu tới hạn. Giản đồ pha hai chiều đơn giản (Hình 5.7) thường được sử dụng để biểu thị đường cân bằng phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất.





Hình 5.7 Giản đồ pha của nước  
(Nguồn: Roos, 2007)

### 3.2 Sự đóng băng và tan chảy

Án nhiệt của quá trình nóng chảy nước đá ( $\Delta H_m = \Delta H/m$ ) có giá trị tương đối cao (334 J/g). Ở dưới mức nhiệt độ 0°C, nước tinh khiết (có điểm ba ở giá trị 0,0099°C và áp suất 6,104 mbar) có thể tồn tại chỉ ở dạng rắn hay hơi (hình 5.8). Điểm bắt đầu đóng băng của thực phẩm luôn thấp hơn nhiệt độ kết tinh của nước tinh khiết. Ở nhiệt độ tan chảy,  $\Delta G = 0$ , và do đó  $T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$ . Thông thường, nguyên liệu giãn nở và gia tăng thể tích từ 1 đến 20% trong suốt quá trình thay đổi pha từ dạng kết tinh sang dạng tan chảy. Tuy nhiên, nước là trường hợp ngoại lệ, có sự thay đổi ngược lại so với các nguyên vật liệu khác: nước ở trạng thái rắn có sự gia tăng thể tích từ 8 đến 10% so với thể tích nước ở trạng thái lỏng (Roos, 2007).

Sở dĩ nước trong thực phẩm có nhiệt độ bắt đầu đóng băng thấp hơn nhiệt độ bắt đầu đóng băng của nước tinh khiết là do sự hiện diện của các thành phần thực phẩm khác. Hầu hết sự kết tinh của nước là sự hình thành tinh thể đá tinh khiết, xảy ra ở nhiệt độ hơi thấp hơn 0°C. Lượng nước kết tinh phụ thuộc vào nhiệt độ và thành phần thực phẩm. Do các thành phần chất tan hiện diện làm giảm điểm đóng băng của nước và sự cô đặc chất rắn ở nhiệt độ thấp xảy ra cùng với sự hình thành tinh thể đá sẽ làm giảm điểm đóng băng của phần nước chưa đóng băng.

Sự thay đổi tính chất pha của nước khi thay đổi nhiệt độ xung quanh 0°C được sử dụng để giải thích quá trình lạnh đông – tan giá của thực phẩm (Chương 6) và sự cô đặc ở nhiệt độ thấp (Chương 8).

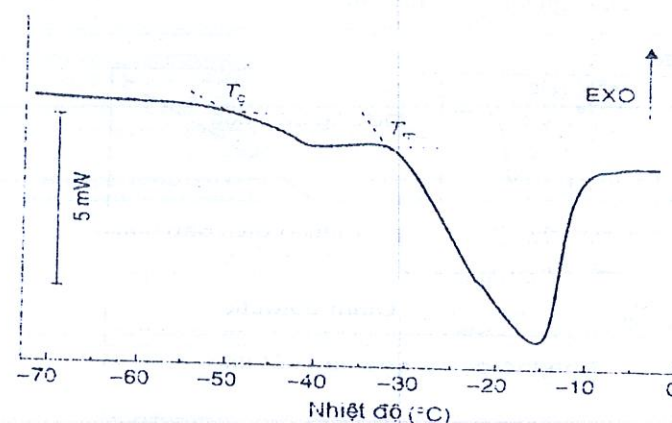
Giữa nhiệt độ mà các tinh thể đá đầu tiên bắt đầu tan chảy (nhiệt độ trước tan chảy, antemelting temperature  $T_{am}$ ) (Luyet and Rasmussen, 1967, 1968; Rasmussen and Luyet, 1969; Simatos *et al.*, 1975; LeMeste and Simatos, 1980) hay nhiệt độ tinh thể đá bắt đầu tan chảy mạnh mẽ (onset temperature,  $T_m$ ) (Roos and Karel, 1991a) và nhiệt độ mà tất cả các tinh thể đá đều tan chảy, tỷ lệ của lượng nước không đóng băng và tinh thể đá được điều khiển bởi áp suất hơi riêng phần (Hình 5.8).

Ở trạng thái cân bằng, áp suất hơi của nước không đóng băng ( $p_u$ ) có giá trị bằng với áp suất hơi của nước đá ( $p_i$ ) ở nhiệt độ không đổi ( $p_u = p_i$ ).

- Khi  $p_u < p_i$ : sự tan chảy xảy ra
- Khi  $p_u > p_i$ : sự hình thành tinh thể đá.

Do đó, hoạt độ nước của thực phẩm đông lạnh được định nghĩa như tỷ lệ của sự thay đổi áp suất:

$$a_w = \frac{p_u}{p_i}$$



Hình 5.8 Sự chuyển pha của dung dịch sucrose 65% (w/v) khi gia nhiệt từ nhiệt độ -100°C đến 0°C ở tốc độ 5°C/phút  
(Nguồn: Roos, 2007)

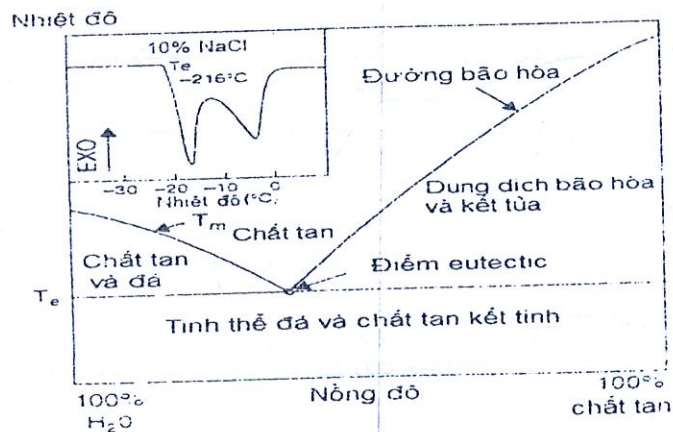
Quá trình lạnh đông xảy ra không hoàn toàn ở nhiệt độ lạnh đông và tồn trữ lạnh thông thường, một lượng nhỏ nước vẫn duy trì ở trạng thái không đóng băng ngay cả ở nhiệt độ rất thấp (Roos, 2007).



Sự cô đặc ở nhiệt độ thấp của các thành phần chất tan (không phải là nước) gia tăng khi nhiệt độ giảm. Điều này có tác động đến sự thay đổi pH, giá trị acid chuẩn độ, lực ion, độ nhớt, điểm đóng băng, sức căng ở trên bề mặt và giữa hai bề mặt tiếp xúc giữa hai pha và thế oxy hóa - khử của pha không đóng băng (Fennema, 1985). Ở nhiệt độ thấp, phân không đóng băng tồn tại ở dạng rắn như dạng thủy tinh vô định hình (Rey and Bastien, 1962; Rasmussen and Luyet, 1969; Bellows and King, 1973; Simatos *et al.*, 1975; Levine and Slade, 1988; Roos and Karel, 1991b; Slade and Levine, 1991). Thực phẩm không có điểm nóng chảy chính xác mà chỉ có khoảng nóng chảy rộng. Mặc dù các dạng tinh thể đá khác nhau có thể được hình thành ở áp suất khác nhau, điểm nóng chảy của nước không ảnh hưởng đáng kể bởi áp suất ở điều kiện chế biến và bảo quản thực phẩm thông thường (Roos, 2007).

### 3.3 Sự tan chảy của dung dịch eutectic

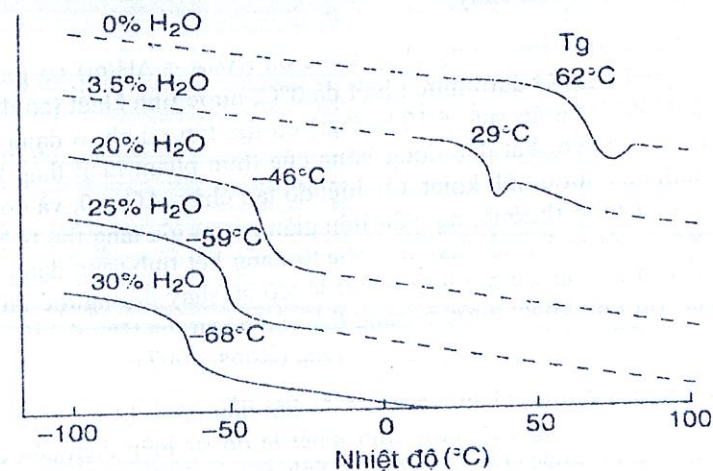
Chất tan eutectic trong nước có thể được kết tinh ở nhiệt độ eutectic của nó (Hình 5.10). Trong suốt quá trình lạnh đông dung dịch eutectic, sự cô đặc chất tan ở nhiệt độ thấp được hình thành, và ở điểm bão hòa, chất tan sẽ kết tinh (Rey, 1960). Điểm eutectic được quan sát như quá trình thu nhiệt nóng chảy gồm hai bước khi sử dụng kỹ thuật DSC (Hình 5.9). Thực phẩm chứa muối (thí dụ như muối  $\text{CaCl}_2$ ) có điểm eutectic thấp và có trạng thái pha phức tạp do nhiều thành phần thực phẩm hầu như hóa rắn với phần nước không đóng băng hiện diện ở trạng thái thủy tinh trước khi điểm eutectic được hình thành. Điều này có thể giải thích do độ nhớt cao không cho phép sự kết tinh của nguyên liệu eutectic.



Hình 5.9 Giản đồ pha của dung dịch NaCl 10%  
(Nguồn: Roos, 2007)

### 3.4 Sự hiện diện của nước dạng plastic trong thực phẩm (Sự chuyển pha của thành phần thực phẩm dạng vô định hình)

Nước trong thực phẩm vô định hình có độ mềm dẻo cao, có đặc tính tương tự như tính chất của nước trong chất dẻo (Levine and Slade, 1986; White and Cakebread, 1966; Roos and Karel, 1990, 1991b). Ellis (1988) đã tìm được sự tác động của 1% nước trong chất dẻo (water - plasticizable polymer) có thể làm giảm nhiệt độ  $T_g$  thấp hơn 15 đến 20°C khi so sánh với nhiệt độ 4°C hay 5°C cho các polymer thông thường do sự pha loãng chất hữu cơ. Trạng thái mềm dẻo của thực phẩm dạng vô định hình có tính chất tương tự và ngay cả lượng rất nhỏ của nước (lượng vết) cũng có tác động lớn đến giá trị  $T_g$  của nguyên liệu không phải là nước (nonaqueous material) (Roos, 1987; Roos and Karel, 1991b). Khả năng hóa dẻo của nước trong thực phẩm dạng vô định hình được nhận thấy khi giá trị  $T_g$  giảm với sự gia tăng hàm lượng nước (Hình 5.10) (Rasmussen and Luyet, 1969; Simatos *et al.*, 1975; Roos, 1987; Zeleznak and Hoseney, 1987; Orford *et al.*, 1989; Levine and Slade, 1990; Roos and Karel, 1991a). Sự hóa dẻo của nước cũng làm giảm nhiệt độ kết tinh của tinh thể vô định hình và làm giảm nhiệt độ tan chảy của tinh thể.

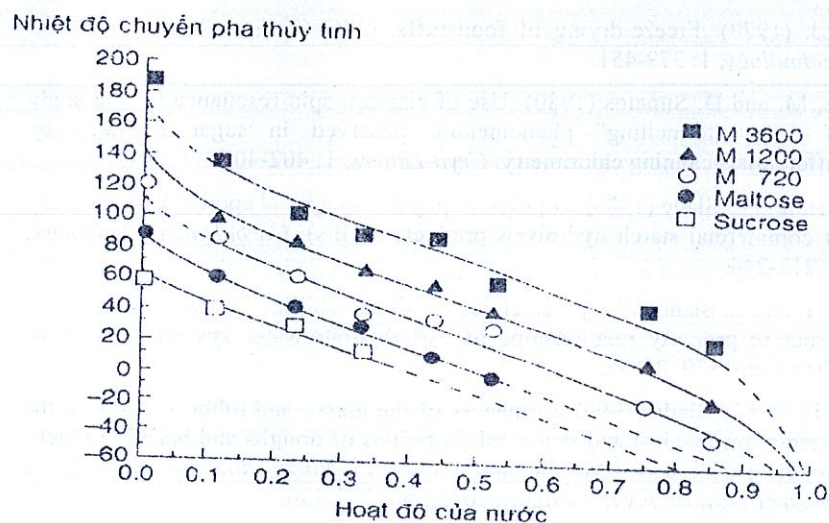


Hình 5.10 Khả năng hóa dẻo của nước trong thực phẩm dạng vô định hình  
(Nguồn: Roos, 2007)



### 3.4.1 Dự đoán giá trị $T_g$ ở độ ẩm tương đối thay đổi

Ở hàm lượng ẩm thấp và trung bình, giá trị  $T_g$  của nguyên liệu thực phẩm dạng vô định hình giảm tuyến tính (theo đường thẳng) với sự gia tăng hoạt độ của nước. Mỗi quan hệ theo đường thẳng này rất quan trọng trên thực tế, cho phép dự đoán nhiệt độ  $T_g$  của nguyên vật liệu ở các giá trị độ ẩm tương đối khác nhau (Roos, 1987; Roos and Karel, 1991a). Sự phụ thuộc của giá trị  $T_g$  của maltodextrine khi khối lượng phân tử thay đổi đến hoạt độ của nước được biểu thị ở hình 5.11.



Hình 5.11 Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của sucrose, maltose và maltodextrin có khối lượng phân tử khác nhau  
(Nguồn: Roos and Karel, 1991c)

Roos và Karel (1991b) đã cho thấy nhiệt độ chuyển pha thủy tinh  $T_g$  của tất cả các loại maltodextrine nghiên cứu giảm dần theo sự gia tăng hàm lượng nước và hoạt độ của nước. Đồng thời có sự tương quan giữa sự gia tăng hoạt độ nước và giảm giá trị  $T_g$  giữa các loại maltodextrine khác nhau, thể hiện qua hệ số góc không đổi, bằng 150°. Đường thẳng giữa  $T_g$  và  $a_w$  cho phép dự đoán giá trị  $T_g$  khi độ ẩm tương đối thay đổi (có một giá trị của hệ số góc hay nhiệt độ hay độ ẩm tương đối đã được xác định).

### 3.4.2 Dự đoán nhiệt độ $T_g$ theo phương trình hỗn hợp (mixing equation)

Khả năng dự đoán nhiệt độ  $T_g$  dựa vào sự thay đổi  $a_w$  hay độ ẩm tương đối chỉ có ý nghĩa và có độ chính xác cao trong trường hợp dung dịch pha loãng vô hạn (nồng độ chất tan trong dung dịch rất thấp) và không xảy ra sự tương tác giữa chất tan – chất tan (Franks, 1983; Slade and Levine, 1991). Tuy nhiên, hệ thống thực phẩm không đồng nhất và quá trình lạnh đông là nguyên nhân làm tăng nồng độ chất tan của dung dịch. Trong quá trình lạnh đông, sự gia tăng số lượng tinh thể đá hình thành khi nhiệt độ càng giảm thấp và nồng độ chất tan càng tăng làm cho trạng thái thực phẩm trở nên không lý tưởng, không cân bằng (Sahagian and Goff, 1996). Việc dự đoán nhiệt độ  $T_g$  dựa vào sự thay đổi độ ẩm tương đối trở nên không chính xác. Các nghiên cứu của Levine và Slade (1986), Slade và Levine (1988) đã cho thấy “thực phẩm có đặc tính giống polymer” và do đó ảnh hưởng của sự dẻo hóa nước (water plasticization) trên nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của thực phẩm có đặc tính giống polymer có thể được xác định dựa vào phương trình của Gordon và Taylor (1952, trích dẫn bởi Roos, 2007; Sahagian and Goff, 1996):

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$$

Với  $T_g$ : nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của hỗn hợp

$T_{g1}$  và  $T_{g2}$ : giá trị  $T_g$  của thành phần 1 và 2

$w_1$  và  $w_2$ : tỷ lệ khối lượng của thành phần 1 và 2

$k$ : hằng số

Năm 1978, Couchman đã chứng minh hệ số  $k$  của phương trình Gordon và Taylor chịu chi phối của nhiệt dung riêng và do đó, phương trình được hiệu chỉnh lại:

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + k w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}$$

Ở đây:

$$k = \frac{\Delta C_{p2}}{\Delta C_{p1}}$$

$\Delta C_{p1}$  và  $\Delta C_{p2}$ : độ chênh lệch nhiệt dung riêng của thành phần 1 và 2



Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của nước dạng vô định hình được Johari *et al.* (1987) xác định là  $-135^{\circ}\text{C}$ . Giá trị  $\Delta C_p$  của nước vô định hình ở vùng nhiệt độ chuyển pha là  $1,94 \text{ J/kgK}$  (Sugisaki *et al.*, 1968).

Về mặt lý thuyết, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của nước gia tăng khi tỷ lệ khối lượng của nước tiến đến 1. Tuy nhiên, nước trong thực phẩm và các nguyên vật liệu sinh học khác thuộc dạng chất dẻo kết tinh, do đó nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ lạnh đông sẽ thấp hơn nước. Trong thực phẩm, sự kết tinh của nước dẫn đến sự cô đặc của phần chất rắn hòa tan; điều này làm cho điểm tan chảy giảm dần và đạt đến nhiệt độ  $T_g$  không đổi. Khi đó, nồng độ chất tan trong pha không đóng băng được duy trì ở một giá trị nhất định, không thay đổi. Chính vì thế, trạng thái thủy tinh được xem như trạng thái ổn định, giúp kéo dài thời gian tồn trữ của thực phẩm lạnh đông (Chương 7).

## CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Nhiệt độ  $T_g$  là gì? Vai trò của việc xác định  $T_g$  trong thực phẩm?
2. Giải thích sự khác biệt về chuyển pha bậc 1, bậc 2 và bậc cao theo Ehrenfest (1933)
3. Mối quan hệ giữa nhiệt độ  $T_g$  và độ ẩm sản phẩm
4. Bài tập: Biết nhiệt độ  $T_g$  của đường sucrose là  $63^{\circ}\text{C}$  và hệ số  $k$  là 5,42. Xác định điểm  $T_g$  của dung dịch đường sucrose ở 2 nồng độ 15% và 45%.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Bellow, R.J. and C.J. King (1973). Product collapse during freeze-drying of liquid foods. In: C.J. King (editor). *Engineering of Food Preservation and Biochemical Processes*. AIChE Symposium Series, 69(132): 33-41.
- Billiaderis, C.G., C.M. Page, T.J. Maurice and B. Juliano (1986). Thermal characterization rice starches: a polymeric approach to phase transitions of granular starch. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 34: 6-14.
- Ellis, T.S. (1988). Moisture-induced plasticization of amorphous polyamides and their blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 36: 451-466.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited.

- Fennema, O.R. (1985). Water and ice. In: O.R. Fennema (editor). *Food Chemistry*. 2<sup>nd</sup> ed., Marcel Dekker, New York, pp. 23-67.
- Flink, J.M. (1983). Structure and structure transitions in dried carbohydrate material. In: M. Peleg and E.B. Bagleg (editors). *Physical Properties of Foods*. AVI, Westport, Conn., pp. 473-521.
- Franks, F. (1983). Bound water: Fact and fiction. *Cryo-Letters*, 4: 73.
- Hagerdal, B. and H. Martens (1976). Influence of water content on the stability of myoglobin to heat treatment. *Journal of Food Science*, 41: 933-937.
- Karel, M. (1973). Recent research and development in the field of low-moisture and intermediate-moisture foods. *CRC Critical Reviews in Food Technology*, 3: 329-373.
- King, C.J. (1970). Freeze-drying of foodstuffs. *CRC Critical Reviews in Food Technology*, 1: 379-451.
- LeMeste, M. and D. Simatos (1980). Use of electron spin resonance for the study of the "ante-melting" phenomenon, observed in sugar solutions by differential scanning calorimetry. *Cryo-Letters*, 1: 402-407.
- Levine, H. and L. Slade (1986). A polymer physico-chemical approach to the study of commercial starch hydrolysis products (SHPs). *Carbohydrate Polymers*, 6: 213-244.
- Levine, H. and L. Slade (1988). Principles of "Cryostabilization" technology from structure property relationships of carbohydrate/water systems: a review. *Cryo-Letters*, 9: 21-63.
- Levine, H. and L. Slade (1990). Influences of the glassy and rubbery states on the thermal mechanical and structural properties of doughs and baked products. In: H. Faridi and J.M. Faubion (editors). *Dough Rheology and Baked product Texture*. AVI, Westport, conn., pp. 157-330.
- Lund, D. (1984). Influence of time, temperature, moisture, ingredients and processing conditions on starch gelatinization. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 20: 249-273.
- Luyet, B. and D. Rasmussen (1967). Study by differential thermal analysis of the temperatures of instability in rapidly cooled solutions of polyvinyl pyrrolidone. *Biodynamica*, 10(209): 137-147.
- Luyet, B. and D. Rasmussen (1968). Study by differential thermal analysis of the temperatures of instability in rapidly cooled solutions of glycerol, ethylene glycol, sucrose and glucose. *Biodynamica*, 10(211): 167-191.
- Mellor, J.D. (1978). *Fundamentals of Freeze-Drying*. Academic Press, London.



- Orford, P.D., R. Parker, S.G. Ring and A.C. Smith (1989). Effect of water as a diluent on the glass transition behaviour of malto-oligosaccharides, amylose and amylosepectin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 11: 91-96.
- Rasmussen, D. and B. Luyet (1969). Compiementary study of some nonequilibrium phase transitions in frozen solutions of glycerol, ethylene glycol, glucose and sucrose. *Biodynamica*, 10(220): 319-331.
- Rey, L.R. (1960). Thermal analysis of eutectics in freezing solutions. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 85: 510-534.
- Rey, L.R. and M.C. Bastien (1962). Biophysical aspects of freeze-drying. In: F.R. Fisher (editor). *Freeze-Drying of Foods*. National Academy of Sciences-National Research Council, Washington, D.C., pp. 25-42.
- Roos, Y.H. (1987). Effect of moisture on the thermal behavior of strawberries studied using differential scanning calorimetry. *Journal of Food Science*, 52: 146-149.
- Roos, Y.H. (2007). Chapter 3 - Phase Transitions and Transformations in Food Systems. In: D.R. Heldman and D.B. Lund (editors). *Handbook of Food Engineering*. CRC Press, Taylor and Francis group.
- Roos, Y.H. and M. Karel (1990). Differential scanning calorimetry study of phase transitions affecting quality of dehydrated materials. *Biotechnology Progress*, 6: 159-163.
- Roos, Y.H. and M. Karel (1991a). Plasticizing effect of water on thermal behavior and crystallization of amorphous food models. *Journal of Food Science*, 56: 38-43.
- Roos, Y.H. and M. Karel (1991b). Phase transitions of amorphous sucrose and frozen sucrose solutions. *Journal of Food Science*, 56: 266-267.
- Roos, Y.H. and M. Karel (1991c). Phase transitions of mixtures of amorphous polysaccharides and sugars. *Biotechnology Progress*, 7: 49-53.
- Simatos, D. and M. Karel (1988). Characterization of the condition of water in foods: physico-chemical aspects. In: C.C. Seow (editor). *Food Preservation by Water Activity Control*. Elsevier, Amsterdam, pp. 1-44.
- Simatos, D., M. Faure, E. Bonjour and M. Couach (1975). The physical state of water at low temperatures in plasma with different water contents as studied by differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. *Cryobiology*, 12: 202-208.
- Slade, L. and H. Levine (1988b). Non-equilibrium behavior of small carbohydrate-water systems. *Pure and Applied Chemistry*, 60: 1841-1964.
- Slade, L. and H. Levine (1991). Beyond water activity: Recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety. *Critical Reviews Food Science Nutrition*, 30: 115-360.
- Sugisaki, M., H. Suga and S. Seki (1968). Calorimetric study of the glassy state. IV. Heat capacities of glassy water and cubic ice. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 41: 2591-2599.
- Tant, M.R. and G.L. Wilkes (1981). An overview of the nonequilibrium behavior of polymer glasses. *Polymer Engineering and Science*, 21: 874-895.
- White, G.W. and S.H. Cakebread (1966). The glassy state in certain sugar-containing food products. *Journal of Food Technology*, 1: 73-82.
- Wright, D.J. (1982). Application of canning calorimetry to the study of protein behaviour in foods. In: B.J.F. Hudson (editor). *Developments in Food Proteins*, Vol 1. Applied Science, London, pp. 61-89.
- Wunderlich, B. (1981). The basis of thermal analysis. In: E.A. Turi (editor). *Thermal characterization of Polymeric Materials*. Academic Press, New York, pp. 91-234.
- Zeleznek, K.J. and R.C. Hosency (1987). The glass transition in starch. *Cereal Chemistry*, 64: 121-124.



## Chương 6

# TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG VÀ SỰ PHÁT TRIỂN TINH THỂ ĐÁ TRONG THỰC PHẨM LẠNH ĐÔNG

## NỘI DUNG

1. Giới thiệu
2. Sự thay đổi nhiệt độ thực phẩm trong quá trình lạnh đông
3. Tính chất nhiệt động trong quá trình lạnh đông
4. Tính chất nhiệt lý của thực phẩm đông lạnh
5. Các phương pháp tính toán thời gian lạnh đông thực phẩm
6. Các phương pháp và hệ thống lạnh đông thực phẩm

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

## 1. GIỚI THIỆU

Lạnh đông là quá trình cơ bản trong chế biến thực phẩm. Thông qua quá trình này, nhiệt độ của thực phẩm được giảm đến dưới điểm đóng băng, nhờ đó một phần nước ở dạng lỏng sẽ chuyển thành tinh thể đá. Khi đó, nước trong thực phẩm được giữ cố định ở dạng rắn, làm tăng nồng độ của chất hoà tan trong phần nước không đóng băng, giúp giá trị hoạt độ nước  $a_w$  của thực phẩm giảm thấp hơn ban đầu, nhờ đó ngăn cản sự phát triển của vi sinh vật và các hư hỏng do biến đổi hóa học và sinh hóa. Bảo quản thực phẩm bằng phương pháp lạnh đông thường kết hợp với quá trình tiền xử lý nhiệt sản phẩm. Việc lạnh đông và trữ đông thực phẩm đúng phương pháp giúp sản phẩm có thể tồn trữ trong thời gian dài với sự thay đổi giá trị dinh dưỡng cũng như cảm quan rất nhỏ.

Thực phẩm lạnh đông được chia thành bảy nhóm chủ yếu (Fellows, 2002; Hui *et al.*, 2004):

- Lạnh đông trái cây (chủ yếu là dâu, cam, mâm xôi,...) và các sản phẩm từ trái cây như nước quả cô đặc, purée trái cây

- Lạnh đông rau củ (dậu, đậu xanh, bắp ngọt, rau spinach, cải Brussel, khoai tây)
- Lạnh đông fillet cá và thủy sản (thịt cá tuyết, cá bon, tôm và cua) và một số sản phẩm thủy sản đã qua sơ chế
- Thịt (bò, cừu, gia cầm) với dạng nguyên mảnh, nửa mảnh sau giết mổ hay đã pha lóc; một số sản phẩm thịt cũng được tồn trữ lạnh đông như xúc xích, thịt bò viên, thịt bò hầm,...
- Lạnh đông các sản phẩm từ sữa và trứng
- Lạnh đông các sản phẩm nướng (bánh mì, bánh ngọt, bánh pate nhân thịt nướng hay bánh nhân trái cây nướng)
- Lạnh đông thực phẩm đã chuẩn bị sẵn (bánh pizza, thực phẩm tráng miệng, kem, các phần thức ăn đã chuẩn bị sẵn).

Trong những năm gần đây, việc tiêu thụ thực phẩm lạnh đông gia tăng đáng kể nhờ vào sự hỗ trợ của các tủ đông dạng gia đình và lò vi sóng. Người dân dễ dàng sở hữu các thiết bị này nhằm phục vụ cho việc trữ đông các thực phẩm lạnh đông và có thể tan giá sản phẩm nhanh chóng bằng lò vi sóng.

Thực phẩm sau lạnh đông và làm lạnh giữ được “độ tươi” và đảm bảo chất lượng, đặc biệt đối với các sản phẩm dễ hư hỏng như thịt, rau củ và trái cây. Chính vì thế, thực phẩm lạnh đông thường dễ tiêu thụ và thu được lợi nhuận cao hơn khi so sánh với thực phẩm khô hay đóng hộp. Tuy nhiên, việc phân phối và chuyên chở thực phẩm đông lạnh thường có cước phí cao do cần phải duy trì nhiệt độ thấp trong suốt lộ trình. Trong trường hợp sản phẩm được di chuyển với khoảng cách ngắn, việc sử dụng “tuyết CO<sub>2</sub>” có thể giúp sản phẩm duy trì được nhiệt độ cần thiết với thời gian từ 4 giờ đến 24 giờ, tùy thuộc vào lượng tuyết CO<sub>2</sub> sử dụng (Jennings, 1999).

## 2. SỰ THAY ĐỔI NHIỆT ĐỘ THỰC PHẨM TRONG QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG

Nhiệt động học trong quá trình lạnh đông thực phẩm dựa vào sự biến đổi tính chất của nước trong sản phẩm do tác động của nhiệt độ thấp.

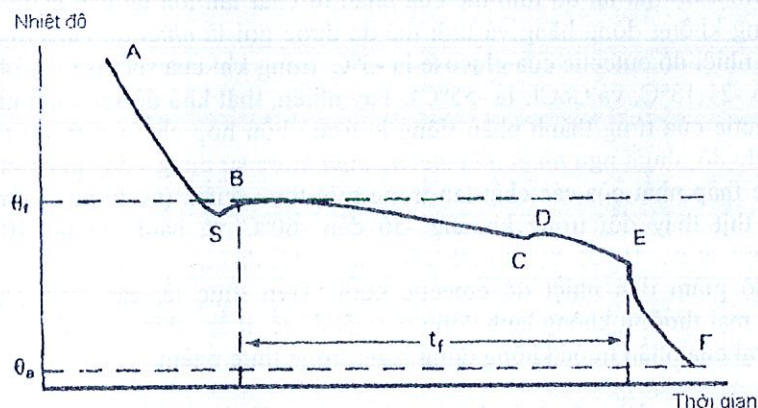
Khi thực phẩm tiếp xúc với môi trường có nhiệt độ thấp, nhiệt độ sản phẩm giảm dần đến dưới điểm đóng băng do sự di chuyển nhiệt cảm (*sensible heat*). Trong thực phẩm tươi sống, nhiệt tạo ra do quá trình hô hấp cũng được di chuyển ra khỏi thực phẩm. Sự di chuyển nhiệt này được gọi là năng suất nhiệt (*heat load*) – đây cũng là một thông số quan trọng trong tính toán thiết kế thiết bị lạnh đông cho một số sản phẩm đặc trưng.



Do nước có nhiệt dung riêng lớn (4200 J/kg.K) và ẩn nhiệt đông băng cao (335 kJ/kg), đồng thời tỷ lệ của nước trong thực phẩm rất lớn, nước trong thực phẩm vẫn chưa đông băng khi nhiệt độ giảm thấp. Chính vì thế, cần một lượng lớn năng lượng để di chuyển ẩn nhiệt ra khỏi nước, giúp quá trình chuyển pha của nước từ lỏng sang rắn.

## 2.1 Đường cong lạnh đông

Sự thay đổi nhiệt độ thực phẩm trong quá trình lạnh đông có thể được biểu diễn như đồ thị ở hình 6.1.



**Hình 6.1** Đồ thị biểu diễn sự thay đổi nhiệt độ theo thời gian lạnh đông  
(Nguồn: Fellows, 2002)

Dựa vào đồ thị ở hình 6.1 cho thấy, quá trình lạnh đông có thể chia thành sáu phần:

- **AS:** Thực phẩm được làm lạnh đến dưới điểm đông băng của nó. Do trong thực phẩm có chứa các thành phần chất tan nên điểm đông băng của nước trong thực phẩm luôn luôn nhỏ hơn  $0^{\circ}\text{C}$  (nhiệt độ đông băng của nước tinh khiết) (hình 6.1). Ở điểm S, nước vẫn giữ ở trạng thái lỏng mặc dù nhiệt độ nhỏ hơn nhiệt độ đông băng. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng quá lạnh. Nhiệt độ tương ứng ở điểm S được gọi là nhiệt độ quá lạnh. Điểm quá lạnh có thể thấp hơn  $10^{\circ}\text{C}$  so với điểm bắt đầu đông băng.
- **SB:** Tinh thể đá bắt đầu hình thành, ẩn nhiệt đông băng được phóng thích lớn hơn nhiệt được di chuyển ra khỏi hệ thống, nhiệt độ sản phẩm tăng nhanh đến điểm bắt đầu đông băng.

- **BC:** Tốc độ di chuyển nhiệt từ thực phẩm ở giai đoạn này vẫn không thay đổi. Nhiệt di chuyển ra khỏi thực phẩm là ẩn nhiệt đông băng, do đó nhiệt độ được duy trì ở điểm đông băng của nước. Tuy nhiên, nhiệt độ của điểm C giảm thấp hơn khi so điểm B do nhiệt độ đông băng của thực phẩm giảm dần bởi sự gia tăng nồng độ chất tan trong pha lỏng không đông băng. Phần lớn tinh thể đá được hình thành trong giai đoạn này.
- **CD:** Một số thành phần chất tan trở nên quá bão hòa và kết tinh. Ẩn nhiệt kết tinh được phóng thích làm nhiệt độ sản phẩm tăng đến nhiệt độ eutectic của chất tan đó.
- **DE:** Sự hình thành tinh thể của nước và chất tan vẫn tiếp tục.
- **EF:** Nhiệt độ của hỗn hợp đá – nước (rắn – lỏng) giảm đến nhiệt độ của thiết bị lạnh đông. Một phần nước trong thực phẩm vẫn được giữ ở trạng thái lỏng, không đông băng. Lượng nước không đông băng phụ thuộc vào thành phần thực phẩm, loại thực phẩm và nhiệt độ bảo quản lạnh. Thí dụ, ở nhiệt độ tồn trữ  $-20^{\circ}\text{C}$ , tỷ lệ nước đông băng trong thịt cừ non là 88%, trong cá là 91% và 93% đối với albumin của trứng.

Tuy nhiên, đường biểu diễn sự thay đổi nhiệt độ sản phẩm theo thời gian không cố định mà có thay đổi theo thành phần của nguyên liệu và phụ thuộc vào vị trí được đo đặc trong cấu trúc thực phẩm. Nhìn chung, nhiệt độ sản phẩm giảm dần theo thời gian lạnh đông đến nhiệt độ eutectic của các thành phần chủ yếu trong thực phẩm. Trên thực tế, thực phẩm không đông băng cho đến khi nhiệt độ đủ thấp để đạt đến điểm eutectic của các thành phần chính trong sản phẩm.

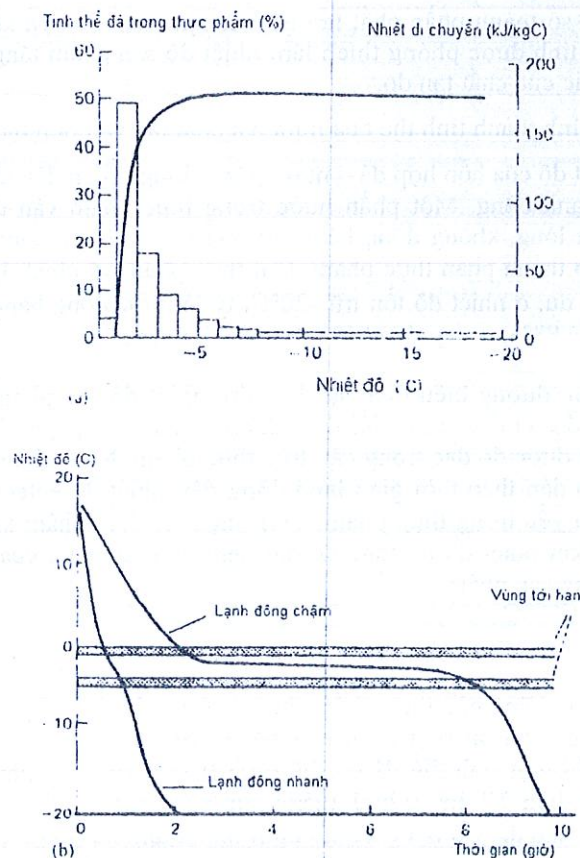
## 2.2 Sự hình thành tinh thể đá

Điểm đông băng của thực phẩm được mô tả như là “nhiệt độ tại thời điểm tinh thể đá tồn tại một cách cân bằng với nước xung quanh”. Tuy nhiên, trước khi một tinh thể đá có thể hình thành, tâm của phân tử nước phải được hiện diện. Vì thế sự hình thành tâm của phân tử nước có trước sự hình thành tinh thể đá. Có hai cách để hình thành tâm kết tinh: tâm kết tinh đồng nhất (sự định hướng ngẫu nhiên và kết hợp của các phân tử nước), sự không đồng nhất các tâm kết tinh (sự hình thành hạt nhân xung quanh các hạt huyền phù hay ở thành thể bào). Sự hình thành các hạt nhân (tâm kết tinh) không đồng nhất thường xảy ra chủ yếu trong thực phẩm và ở giai đoạn quá lạnh (hình 6.1).

Độ quá lạnh (chênh lệch giữa nhiệt độ đông băng và nhiệt độ quá lạnh) tùy thuộc vào loại thực phẩm và tốc độ thoát nhiệt ra khỏi thực phẩm.



Tốc độ thoát nhiệt cao sẽ tạo ra lượng lớn tâm kết tinh, đồng thời kỳ các phân tử di chuyển theo trật tự nhất định để hình thành tâm kết tinh mới. Do đó, lạnh đông nhanh sẽ tạo ra một số lượng lớn các tinh thể đá có kích thước nhỏ. Tuy nhiên, có sự khác biệt lớn về kích thước tinh thể đá hình thành khi lạnh đông các loại thực phẩm khác nhau ở cùng một điều kiện và thậm chí đối với các loại thực phẩm giống nhau nhưng nhận chế độ xử lý trước lạnh đông khác nhau. Tốc độ phát triển của tinh thể đá được kiểm soát bởi tốc độ truyền nhiệt đối với phần lớn thời kỳ lạnh đông ổn định. Do đó, thời gian để nhiệt của thực phẩm di chuyển qua khu vực kết tinh (hình 6.2) tác động cả về số lượng và kích thước của tinh thể đá.



(a): Sự hình thành tinh thể đá ở các nhiệt độ lạnh đông khác nhau  
(b): Sự thay đổi nhiệt độ của thực phẩm qua vùng tới hạn của đông lạnh

**Hình 6.2** Quá trình lạnh đông  
(Nguồn: Leniger and Beverloo, 1975)

Tốc độ truyền khối (của sự di chuyển các phân tử nước để phát triển thành tinh thể và sự di chuyển các chất tan ra khỏi tinh thể đá được hình thành) không điều khiển được tốc độ phát triển của tinh thể, ngoại trừ mục đích kiểm soát thời điểm kết thúc của quá trình lạnh đông khi mà các chất tan trở nên cô đặc hơn (Sahagian and Goff, 1996).

### 2.3 Sự cô đặc của chất tan

Sự gia tăng nồng độ của các chất tan trong suốt quá trình lạnh đông là nguyên nhân làm thay đổi pH, độ nhớt, sức căng bề mặt và thế oxy hóa – khử của phần chất lỏng không đóng băng. Khi nhiệt độ giảm, nồng độ chất tan tăng dần đến điểm bão hòa và sự kết tinh xảy ra.

Nhiệt độ mà tại đó tinh thể của phân tử chất tan tồn tại cân bằng với chất lỏng không đóng băng và tinh thể đá được gọi là *nhiệt độ eutectic* (ví dụ như nhiệt độ eutectic của glucose là  $-5^{\circ}\text{C}$ , trong khi của sucrose là  $-14^{\circ}\text{C}$ , NaCl là  $-21,13^{\circ}\text{C}$ , và  $\text{CaCl}_2$  là  $-55^{\circ}\text{C}$ ). Tuy nhiên, thật khó để xác định nhiệt độ eutectic của từng thành phần riêng lẻ trong hỗn hợp chất tan trong thực phẩm, do đó, thuật ngữ *nhiệt độ eutectic cuối* được sử dụng - đây là nhiệt độ eutectic thấp nhất của các chất tan trong một thực phẩm (ví dụ như kem là  $-55^{\circ}\text{C}$ , thịt thay đổi trong khoảng  $-50$  đến  $-60^{\circ}\text{C}$  và bánh mì là  $-70^{\circ}\text{C}$ ) (Fennema et al., 1973). Sự hình thành tinh thể tối đa chỉ có thể đạt được khi nhiệt độ giảm đến nhiệt độ eutectic cuối. Trên thực tế, các thực phẩm thương mại thường không lạnh đông ở nhiệt độ rất thấp, chính vì thế luôn có sự tồn tại của phần nước không đóng băng trong thực phẩm.

Khi thực phẩm được lạnh đông đến nhiệt độ dưới điểm E trong hình 6.1, phần không đóng băng trong nguyên liệu trở nên đậm đặc hơn và hình thành "thủy tinh" bao quanh tinh thể đá. Khoảng nhiệt độ xảy ra hiện tượng này tùy thuộc vào thành phần chất tan, hàm lượng nước ban đầu của thực phẩm và được gọi là nhiệt độ chuyển pha thủy tinh  $T_g$  (Chương 5).

Khi nhiệt độ tồn trữ thấp hơn  $T_g$ , có sự hình thành của các tinh thể đá dạng thủy tinh (vô định hình) bảo vệ cấu trúc của thực phẩm và đem lại khả năng tồn trữ thực phẩm tốt nhất (thí dụ như thịt và rau quả trong bảng 6.1).

Tuy nhiên, nhiều trái cây có nhiệt độ chuyển pha thủy tinh rất thấp, quá trình trữ đông thông thường có nhiệt độ cao hơn điểm  $T_g$  của sản phẩm. Chính vì thế, quả có khả năng bị giảm cấu trúc trong thời gian tồn trữ (phần 7 và 8, chương 12) (Fennema, 1996).



**Bảng 6.1** Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của một số thực phẩm

| Thực phẩm                                | Nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (°C) |
|------------------------------------------|------------------------------------|
| <i>Trái cây và các sản phẩm trái cây</i> |                                    |
| Táo                                      | -41 ÷ -42                          |
| Chuối                                    | -35                                |
| Đào                                      | -36                                |
| Dâu                                      | -33 ÷ -41                          |
| Cà chua                                  | -41                                |
| Nho                                      | -42                                |
| Nước ép táo                              | -37                                |
| <i>Các loại rau</i>                      |                                    |
| Bắp ngọt, tươi                           | -15                                |
| Khoai tây tươi                           | -12                                |
| Đậu Hà lan đông lạnh                     | -25                                |
| Bông cải, đông lạnh                      | -12                                |
| Rau Bina đông lạnh                       | -17                                |
| <i>Tráng miệng</i>                       |                                    |
| Kem                                      | -31 ÷ -33                          |
| <i>Pho-mát</i>                           |                                    |
| Cheddar                                  | -24                                |
| Creamcheese                              | -33                                |
| <i>Cá và thịt</i>                        |                                    |
| Thịt cá tuyết                            | -11,7 ± 0,6                        |
| Thịt cá thu                              | -12,4 ± 0,2                        |
| Bắp thịt bò                              | -12 ± 0,3                          |

(Nguồn: Fennema, 1996)

## 2.4 Sự thay đổi thể tích

Thể tích của nước đá lớn hơn thể tích của nước tinh khiết 9%, do đó sự gia tăng thể tích của thực phẩm sau khi lạnh đông là điều tất yếu. Tuy nhiên, mức độ giãn nở thể tích của các thực phẩm khác nhau đáng kể, phụ thuộc các yếu tố sau:

- Hàm lượng ẩm: sản phẩm có hàm lượng ẩm cao sẽ dẫn đến sự thay đổi thể tích lớn.
- Sự sắp xếp tế bào: thực vật có khoảng không gian bào lớn sẽ có khả năng hấp thu không khí vào bên trong, làm tăng thể tích nhưng không làm thay đổi hình dạng bên ngoài của rau quả. Thí dụ

như trái dâu tây còn nguyên chỉ tăng 3% thể tích nhưng ngược lại, dâu tây bị nghiền sẽ tăng 8,2% thể tích khi cả hai đều được cấp đông ở -20°C (Leniger and Beverloo, 1975)

- Nồng độ các chất tan: nồng độ chất tan cao làm giảm điểm đông băng và do đó tỉ lệ nước không đông băng trong thực phẩm tăng. Tỉ lệ nước đông băng giảm, thể tích hầu như không có sự thay đổi lớn. Do đó, không có sự giãn nở thể tích ở các nhiệt độ cấp đông thương mại
- Nhiệt độ của thiết bị cấp đông: xác định lượng nước không đông băng và dẫn đến mức độ giãn nở thể tích khác nhau.
- Các thành phần kết tinh, bao gồm nước đá, mỡ và chất tan thường bị thu nhỏ lại khi chúng được làm lạnh do đó làm giảm thể tích của thực phẩm.

Lạnh đông cực nhanh là nguyên nhân làm bề mặt thực phẩm hình thành lớp vỏ cứng và hơn nữa là ngăn ngừa sự trương nở. Đây là nguyên nhân tạo nên sự biến đổi bên trong thực phẩm và làm cho nguyên liệu trở nên nhạy cảm hơn với quá trình phân chia hay chịu tác động mạnh, đặc biệt là khi chúng chịu sự va chạm trong suốt quá trình vận chuyển qua thiết bị cấp đông liên tục (Sebok *et al.*, 1994).

## 3. TÍNH CHẤT NHIỆT ĐỘNG TRONG QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG

### 3.1 Độ hạ băng điểm (Freezing temperature depression)

Như đã đề cập ở phần trên, nhiệt độ bắt đầu đông băng trong thực phẩm luôn thấp hơn nhiệt độ của nước tinh khiết. Độ hạ băng điểm (hay sự chênh lệch nhiệt độ bắt đầu đông băng giữa thực phẩm và nước tinh khiết) phụ thuộc vào thành phần của sản phẩm. Mối quan hệ giữa thành phần thực phẩm và nhiệt độ đông băng được giải thích dựa trên phương trình xác định độ hạ băng điểm cho dung dịch lý tưởng (Heldman and Singh, 1981):

$$\frac{\lambda}{R_g} \left( \frac{1}{T_{Ao}} - \frac{1}{T_A} \right) = \ln X_a \quad (6.1)$$

Với:

$\lambda$ : nhiệt nóng chảy của nước (J/mol) = 333,5 J/g \* 18 g/mol = 6003 J/mol

$R_g$ : hằng số khí lý tưởng = 8,314 J/mol.K

$T_{Ao}$ : nhiệt độ đông băng của nước tinh khiết ở áp suất thường = 273 K

$T_A$ : nhiệt độ đông băng của nước trong thực phẩm (K)

$X_a$ : phần mol của nước trong thực phẩm.



Phương trình (6.1) biểu thị mối quan hệ giữa phần mol ( $X_A$ ) của nước trong thực phẩm và nhiệt độ tuyệt đối ( $T_A$ ) với sự hình thành tinh thể đá xảy ra như một hàm của ẩn nhiệt chuyển pha và hằng số khí lý tưởng ( $R_g$ ). Phần mol của nước trong sản phẩm được xác định theo phương trình:

$$X_A = \frac{m_A / M_A}{m_A / M_A + m_S / M_S} \quad (6.2)$$

Trong đó:

$m_A$ : khối lượng của nước trong thực phẩm

$M_A$ : khối lượng phân tử của nước

$m_S$ : khối lượng của chất tan trong thực phẩm

$M_S$ : khối lượng phân tử của chất tan

*Thí dụ 6.1:* Một thực phẩm chứa 15% chất tan, chủ yếu là đường có khối lượng phân tử thấp ( $M_B = 180$ ). Xác định nhiệt độ bắt đầu đóng băng của sản phẩm. Giả sử sản phẩm có chứa 85% nước.

$$X_A = \frac{(1 - 0,15)/18}{(1 - 0,15)/18 + 0,15/180} = 0,98266$$

Nhiệt độ bắt đầu đóng băng:

$$\frac{6003 \text{ J/mol}}{8,314 \text{ J/mol.K}} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{T_A} \right) = \ln 0,98266$$

$$T_A = 271,2 \text{ K} = -1,8^\circ\text{C}$$

Như vậy, sản phẩm với hàm lượng chất tan 15% và khối lượng phân tử trung bình 180, có nhiệt độ bắt đầu đóng băng thấp hơn nhiệt độ lạnh đông của nước tinh khiết  $1,8^\circ\text{C}$ .

Từ phương trình xác định độ hạ băng điểm cho dung dịch lý tưởng, Heldman and Singh (1981) đã tìm ra nhiệt độ bắt đầu đóng băng của một số loại rau quả theo hàm lượng nước có trong nguyên liệu (bảng 6.2).

**Bảng 6.2** Nhiệt độ bắt đầu đóng băng của một số loại rau quả

| Sản phẩm              | Hàm lượng nước (%) | Nhiệt độ bắt đầu đóng băng $^\circ\text{C}$ |
|-----------------------|--------------------|---------------------------------------------|
| Nước táo              | 87,2               | -1,44                                       |
| Nước táo cô đặc       | 49,8               | -11,33                                      |
| Măng tây (asparagus)  | 92,6               | -0,67                                       |
| Carrots               | 87,5               | -1,11                                       |
| Nước anh đào (cherry) | 86,7               | -1,44                                       |
| Anh đào ngọt          | 77,0               | -2,61                                       |
| Nước nho              | 84,7               | -1,78                                       |
| Hành                  | 85,5               | -1,44                                       |
| Nước cam              | 89,0               | -1,17                                       |
| Đào                   | 85,1               | -1,56                                       |
| Lê                    | 83,8               | -1,61                                       |
| Mận                   | 80,3               | -2,28                                       |
| Mâm xôi (raspberry)   | 82,7               | -1,22                                       |
| Nước quả mâm xôi      | 88,5               | -1,22                                       |
| Rau spinach           | 90,2               | -0,56                                       |
| Dâu tây               | 89,3               | -0,89                                       |
| Nước dâu              | 91,7               | -0,89                                       |
| Đậu Hà lan (dài)      | 75,8               | -1,83                                       |
| Thịt quả cà chua      | 92,9               | -0,72                                       |

(Nguồn: Heldman and Singh, 1981)

Fellows (2002) cũng đã khuyến cáo khoảng nhiệt độ bắt đầu đóng băng của một số loại thực phẩm theo hàm lượng nước (bảng 6.3).

**Bảng 6.3** Hàm lượng nước và điểm đóng băng của một số thực phẩm

| Thực phẩm | Hàm lượng nước (%) | Điểm đóng băng $^\circ\text{C}$ |
|-----------|--------------------|---------------------------------|
| Rau củ    | 78 ÷ 92            | -0,8 ÷ -2,8                     |
| Trái cây  | 87 ÷ 95            | -0,9 ÷ -2,7                     |
| Thịt      | 55 ÷ 70            | -1,7 ÷ -2,2                     |
| Cá        | 65 ÷ 81            | -0,6 ÷ -2,0                     |
| Sữa       | 87                 | -0,5                            |
| Trứng     | 74                 | -0,5                            |

(Nguồn: Fellows, 2002)



### 3.2 Tỷ lệ nước không đóng băng

Một trong những tính chất đặc trưng của thực phẩm đông lạnh là mối quan hệ giữa nước không đóng băng và nhiệt độ. Mối quan hệ này là nền tảng cho việc thiết kế hệ thống lạnh đông và tồn trữ lạnh thực phẩm. Đồng thời, đây cũng là yếu tố quan trọng cho việc thiết lập chế độ trữ đông thực phẩm ổn định. Tỷ lệ nước không đóng băng trong thực phẩm giảm dần khi nhiệt độ giảm xuống dưới điểm bắt đầu đóng băng. Các nghiên cứu đã cho thấy, quá trình đóng băng của nước trong thực phẩm xảy ra tương tự như lạnh đông dung dịch muối lý tưởng; và do đó phương trình xác định độ hạ băng điểm cho dung dịch lý tưởng (phương trình 6.1) cũng được áp dụng cho thực phẩm bất kỳ. Trong trường hợp này, kết quả được xác định dựa trên giả thiết chỉ có tinh thể đá tinh khiết được hình thành trong quá trình lạnh đông và tất cả chất tan được cô đặc trong pha nước không đóng băng.

*Thí dụ 6.2:* Xác định tỷ lệ nước không đóng băng trong quá trình lạnh đông quả mâm xôi ở nhiệt độ  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Thành phần của mâm xôi theo nghiên cứu của Heldman *and* Singh (1981) được cho ở bảng 6.2 là:

- Hàm lượng nước: 82,7%
- Nhiệt độ bắt đầu đóng băng =  $-1,22^{\circ}\text{C}$

Sử dụng phương trình (6.1) để tính phần mol của nước trong thực phẩm  $X_A$ :

$$\frac{6003\text{J/mol}}{8,314\text{J/mol.K}} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{271,78} \right) = \ln X_A \Rightarrow X_A = 0,9882$$

Từ phương trình (6.2):

$$X_A = \frac{0,827/18}{0,827/18 + 0,173/M_s} = 0,9882 \Rightarrow M_s = 315,3$$

Vậy khối lượng phân tử trung bình của chất rắn hoà tan trong quả mâm xôi là 315,3.

Ở nhiệt độ  $-10^{\circ}\text{C}$ , phần mol biểu kiến ( $X_U$ ) của nước trong thực phẩm được tính toán theo phương trình (6.1) là:

$$\frac{6003\text{J/mol}}{8,314\text{J/mol.K}} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{263} \right) = \ln X_U \Rightarrow X_U = 0,9043$$

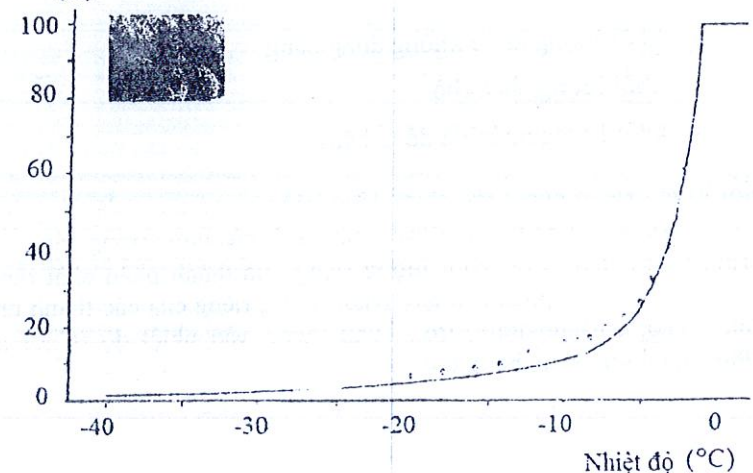
Như vậy, tỷ lệ nước không đóng băng trong quả mâm xôi khi lạnh đông ở  $-10^{\circ}\text{C}$  sẽ là:

$$X_U = \frac{m_i/18}{m_i/18 + 0,173/315,3} = 0,9043 \Rightarrow m_u = 0,0934$$

Vậy khi lạnh đông quả mâm xôi ở nhiệt độ  $-10^{\circ}\text{C}$ , tỷ lệ nước không đóng băng trong toàn khối thực phẩm là 9,34%. Hay nói cách khác, tỷ lệ nước không đóng băng khi so sánh với lượng nước ban đầu có trong thực phẩm là:  $0,0934/0,827 = 11,3\%$

Mối quan hệ giữa tỷ lệ nước không đóng băng và nhiệt độ trong quá trình lạnh đông quả mâm xôi trong khoảng nhiệt độ từ  $-40^{\circ}\text{C}$  đến  $5^{\circ}\text{C}$  được biểu thị ở hình 6.3.

Tỷ lệ nước không đóng băng (%)



**Hình 6.3** Mối quan hệ giữa tỷ lệ nước đóng băng và nhiệt độ của quả mâm xôi  
(Nguồn: Heldman, 1974, trích dẫn bởi Fellows, 2002)



#### 4. TÍNH CHẤT NHIỆT LÝ CỦA THỰC PHẨM ĐÔNG LẠNH

Các tính chất chủ yếu của sản phẩm thực phẩm được quan tâm trong quá trình lạnh đông là khối lượng riêng, nhiệt dung riêng, hệ số truyền nhiệt, enthalpy và ẩn nhiệt chuyển pha của thực phẩm. Đây là các tính chất quan trọng để tính toán khả năng làm lạnh cho hệ thống lạnh đông và cũng được sử dụng để ước lượng thời gian lạnh đông cần thiết nhằm đảm bảo quá trình lạnh đông xảy ra hoàn toàn. Sự thay đổi các tính chất cơ bản này của thực phẩm đông lạnh phụ thuộc rất lớn vào mối quan hệ giữa tỷ lệ nước không đóng băng và nhiệt độ.

##### 4.1 Khối lượng riêng của sản phẩm (product density)

Ảnh hưởng của lạnh đông đến sự thay đổi khối lượng riêng của sản phẩm tương đối nhỏ. Tuy nhiên, sự thay đổi này xảy ra một cách sâu sắc ở thời điểm ngay khi nước trong thực phẩm bắt đầu lạnh đông. Sự thay đổi này có thể được dự đoán bởi công thức sau (Heldman, 1982):

$$\frac{1}{\rho} = m_w \frac{1}{\rho_w} + m_s \frac{1}{\rho_s} + m_i \frac{1}{\rho_i} \quad (6.3)$$

Biểu thức này cho phép dự đoán sự thay đổi của khối lượng riêng trong suốt quá trình lạnh đông.

Trong đó:

$m_w$ : khối lượng nước không đóng băng

$m_s$ : khối lượng chất khô

$m_i$ : khối lượng nước đã đóng băng.

Khối lượng riêng của nước chưa đóng băng  $\rho_w$  và nước đã đóng băng (nước đá)  $\rho_i$  được xác định từ bảng tính chất vật lý của nước trong các sổ tay về quá trình và thiết bị. Còn khối lượng riêng của thành phần chất rắn  $\rho_s$  được tính dựa vào thành phần cấu tạo. Khối lượng riêng của các thành phần như protein, béo, carbohydrate, tro,... phụ thuộc vào nhiệt độ (Choi and Okos, 1986), thể hiện trong bảng 6.4.

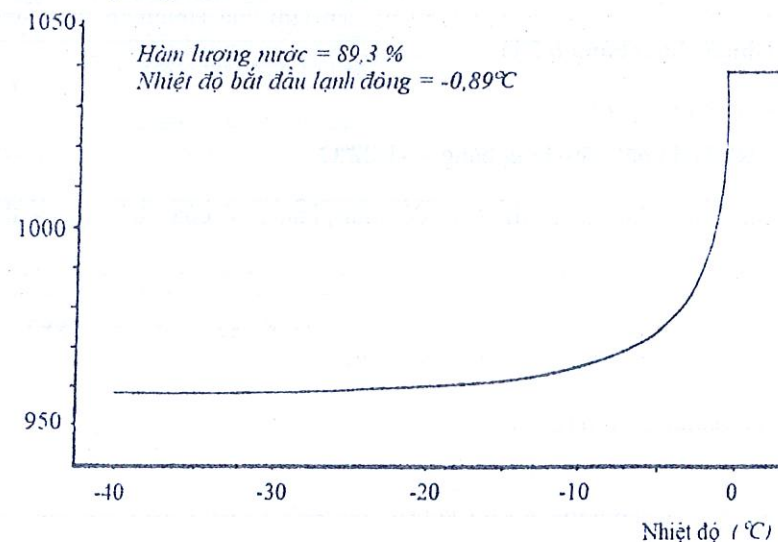
**Bảng 6.4** Khối lượng riêng của một số thành phần tinh khiết được tính cho thực phẩm lỏng

| T (°C) | Khối lượng riêng (kg/m³) |         |       |              |        |
|--------|--------------------------|---------|-------|--------------|--------|
|        | Nước                     | Protein | Lipid | Carbohydrate | Tro    |
| 20     | 997,6                    | 1289,4  | 916,4 | 1424,6       | 1743,4 |
| 30     | 995,2                    | 1272,2  | 913,5 | 1413,3       | 1731,2 |
| 40     | 991,2                    | 1258,8  | 906,7 | 1399,2       | 1719,8 |
| 50     | 986,8                    | 1246,2  | 902,7 | 1386,4       | 1704,7 |
| 60     | 983,3                    | 1231,4  | 894,3 | 1369,5       | 1691,5 |
| 70     | 978,2                    | 1222,6  | 884,9 | 1358,2       | 1679,1 |
| 80     | 971,5                    | 1212,9  | 880,0 | 1346,4       | 1668,8 |
| 90     | 965,0                    | 1204,3  | 876,0 | 1337,2       | 1658,4 |
| 100    | 958,0                    | 1198,4  | 874,2 | 1331,7       | 1649,3 |

(Nguồn: Choi and Okos, 1986)

Thí dụ về ảnh hưởng của lạnh đông đến sự thay đổi khối lượng riêng của trái dâu tây được thể hiện ở hình 6.4.

Khối lượng riêng (kg·m<sup>-3</sup>)



**Hình 6.4** Ảnh hưởng của lạnh đông đến sự thay đổi khối lượng riêng của dâu tây  
(Nguồn: Heldman, 1982)



Ở giá trị cao hơn nhiệt độ bắt đầu lạnh đông, khối lượng riêng không thay đổi. Tại nhiệt độ bắt đầu lạnh đông, khối lượng riêng giảm nhanh khi tỷ lệ nước lạnh đông trong sản phẩm tăng. Ở nhiệt độ thấp hơn  $-20^{\circ}\text{C}$ , khối lượng riêng của dầu tây lạnh đông gần như không đổi. Sự thay đổi khối lượng riêng của sản phẩm trong khoảng nhiệt độ từ  $+5^{\circ}\text{C}$  đến  $-40^{\circ}\text{C}$  thường nhỏ hơn 10%.

#### 4.2 Nhiệt dung riêng của sản phẩm

Nhiệt dung riêng của sản phẩm có thể được tính dựa vào thành phần của nguyên liệu (Heldman and Singh, 1981):

$$C_p = C_{pp}m_p + C_{pimr} + C_{pelm} + C_{pama} + C_{pumu} \quad (6.4)$$

Trong đó:

- $C_p$ : Nhiệt dung riêng của sản phẩm
- $C_{pp}, m_p$ : Nhiệt dung riêng của protein và khối lượng protein có trong sản phẩm
- $C_{pf}, m_f$ : Nhiệt dung riêng của lipid và khối lượng lipid có trong sản phẩm
- $C_{pc}, m_c$ : Nhiệt dung riêng của carbohydrate và khối lượng carbohydrate có trong sản phẩm
- $C_{pa}, m_a$ : Nhiệt dung riêng của tro và khối lượng tro có trong sản phẩm
- $C_{pu}, m_u$ : Nhiệt dung riêng của nước chưa đóng băng và khối lượng nước chưa đóng băng có trong sản phẩm.

Nhiệt dung riêng của một số thành phần được xác định trong bảng 6.5.

**Bảng 6.5** Nhiệt dung riêng của một số thành phần tính khiết được tính cho thực phẩm lỏng

| T ( $^{\circ}\text{C}$ ) | Nhiệt dung riêng (kJ/kg. $^{\circ}\text{C}$ ) |         |       |              |       |
|--------------------------|-----------------------------------------------|---------|-------|--------------|-------|
|                          | Nước                                          | Protein | Lipid | Carbohydrate | Tro   |
| 20                       | 4,180                                         | 1,711   | 1,928 | 1,547        | 0,908 |
| 30                       | 4,172                                         | 1,765   | 1,953 | 1,586        | 0,937 |
| 40                       | 4,174                                         | 1,775   | 1,981 | 1,626        | 0,947 |
| 50                       | 4,176                                         | 1,842   | 2,004 | 1,639        | 0,976 |
| 60                       | 4,179                                         | 1,891   | 2,036 | 1,691        | 1,01  |
| 70                       | 4,185                                         | 1,914   | 2,062 | 1,734        | 1,025 |
| 80                       | 4,193                                         | 1,942   | 2,098 | 1,968        | 1,045 |
| 90                       | 4,199                                         | 1,967   | 2,124 | 1,787        | 1,057 |
| 100                      | 4,21                                          | 1,993   | 2,141 | 1,824        | 1,059 |

(Nguồn: Choi and Okos, 1986)

Công thức (6.4) có thể được sử dụng để tính nhiệt dung riêng của chất rắn. Nhiệt dung riêng của chất rắn còn có thể được tính dựa vào enthalpy.

#### 4.3 Hệ số truyền nhiệt của sản phẩm

Hệ số truyền nhiệt là tỷ số giữa hàm lượng nước và cấu trúc. Hệ số truyền nhiệt thường được tính dựa vào hàm ẩm và không quan tâm đến phương cấu trúc (Kopelman, 1966).

Công thức tính cho vật thể có cấu trúc đồng nhất (công thức 6.5):

$$k = k_l \frac{1 - M_v^2}{1 - M_w^2 (1 - M_v)} \quad (6.5)$$

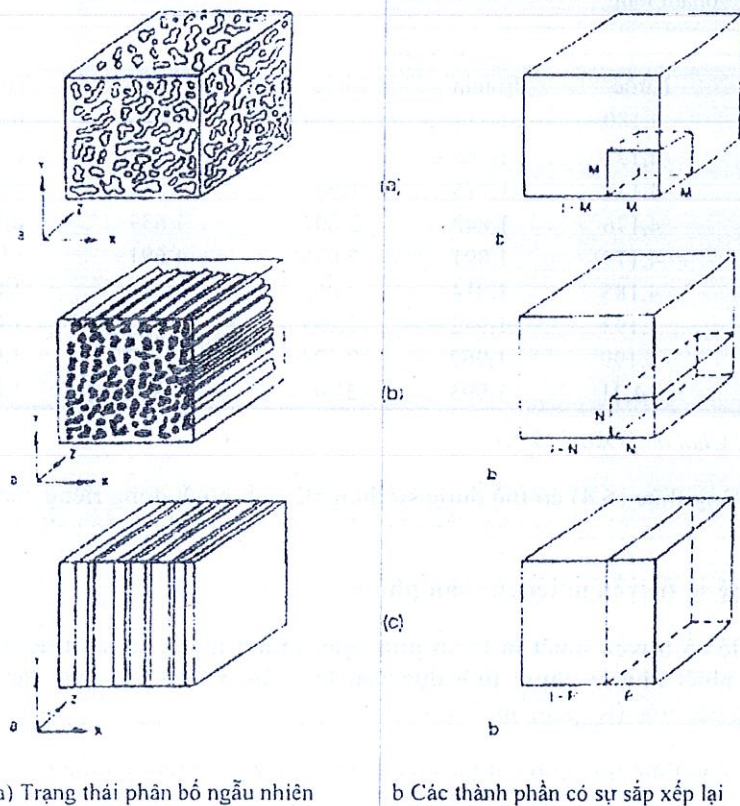
Thể tích phần chất rắn trong sản phẩm là  $M_v^3$ . Công thức (6.6) sử dụng khi tính dẫn nhiệt của chất lỏng lớn hơn chất rắn. Khi độ dẫn nhiệt của phần rắn và phần lỏng tương tự nhau, sử dụng công thức sau:

$$k = k_l \frac{1 - Q}{1 - Q(1 - M_v)} \quad (6.6)$$

$$Q = M_v^2 \left(1 - \frac{k_s}{k_l}\right) \quad (6.7)$$



Công thức (6.6) dùng cho hầu hết thực phẩm, từ đó cho thấy độ dẫn nhiệt của nước lớn hơn độ dẫn nhiệt của các thực phẩm rắn và cấu trúc thực phẩm không ảnh hưởng đến độ dẫn nhiệt. Trừ trường hợp thực phẩm có hàm ẩm rất thấp, nước không là pha hoạt động trong hệ thống.



**Hình 6.5** (a) Hệ thống phân bố ba chiều của hệ hai thành phần đồng nhất; (b) Hệ thống sợi hai chiều của hệ hai thành phần đồng nhất; (c) Hệ thống phân lớp một chiều của hệ hai thành phần đồng nhất  
(Nguồn: Kopelman, 1966, trích dẫn bởi Heldman, 2007)

Nếu thực phẩm chứa chất xơ và các thành phần khác ảnh hưởng đến độ dẫn nhiệt, mô hình hai thành phần không đẳng hướng được đề nghị (hình 6.5b). Khi sự dẫn nhiệt song song với các sợi (sợi cơ, chất xơ), sử dụng công thức sau:

$$k_{||} = k_l \left[ 1 - N_v^2 \left( 1 - \frac{k_s}{k_l} \right) \right] \quad (6.8)$$

Trong đó:  $N_v^2$  là thể tích của phần rắn trong thực phẩm.

Khi đường dẫn nhiệt vuông góc với thành phần dạng sợi, công thức được đề nghị như sau:

$$k_{\perp} = k_l \frac{1 - Q}{1 - Q(1 - N_v)} \quad (6.9)$$

với 
$$Q = \frac{N_v}{1 - k_s/k_l} \quad (6.10)$$

Đối với dạng thực phẩm có cấu trúc phân lớp, sự dẫn nhiệt song song với các lớp, được tính bằng công thức:

$$k_{||} = k_l \left[ 1 - P_v \left( 1 - \frac{k_s}{k_l} \right) \right] \quad (6.11)$$

Với:  $P_v$  là thể tích phần rắn trong thực phẩm.

Khi sự dẫn nhiệt vuông góc với các lớp, sử dụng công thức sau:

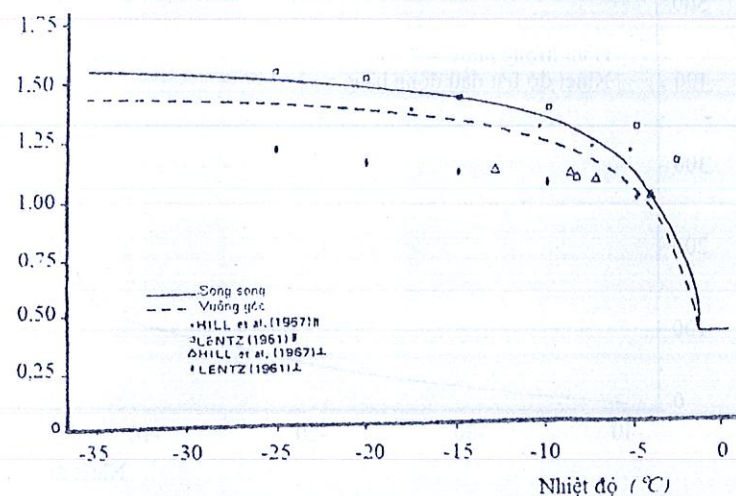
$$k_{\perp} = k_l \frac{k_s}{P_v k_l + k_s (1 - P_v)} \quad (6.12)$$

Tùy theo cấu trúc thực phẩm sẽ lựa chọn công thức tính toán, xác định phù hợp (Heldman and Singh, 1981).

Bởi vì thực phẩm lạnh đông gồm ba pha riêng biệt: chất khô, nước và nước đá, trong khi các thực phẩm dạng khác chỉ có hai pha; do đó, các phương trình được ứng dụng trong tính toán hệ số dẫn nhiệt của thực phẩm được tiến hành theo trình tự nhất định. Trước tiên, pha nước và nước đá được giả thiết là pha không liên tục trong khi nước chưa đóng băng là pha liên tục. Bước thứ hai, sử dụng công thức phù hợp cho pha nước (lòng và nước đá) được xem như pha liên tục, còn phần rắn trong sản phẩm là pha không liên tục. Đồ thị mối quan hệ giữa độ dẫn nhiệt và nhiệt độ đóng băng của thịt bò được thể hiện ở hình 6.6.



Hệ số dẫn nhiệt ( $W/m^{\circ}C$ )



**Hình 6.6** Ảnh hưởng của nhiệt độ lạnh đông đến sự thay đổi hệ số dẫn nhiệt của thịt nạc bò  
(Nguồn: Heldman and Gorby, 1975)

Độ dẫn nhiệt của sản phẩm rắn có thể xem như đồng nhất giữa các thành phần (protein, béo, carbohydrate, tro,...). Điều này cho phép tính độ dẫn nhiệt của thực phẩm rắn dựa vào khối lượng trung bình của các thành phần và độ dẫn nhiệt của từng thành phần. Độ dẫn nhiệt của từng thành phần cơ bản trong thực phẩm được cho ở bảng 6.6 (Choi and Okos, 1986).

**Bảng 6.6** Hệ số dẫn nhiệt của một số thành phần cơ bản trong thực phẩm lỏng

| Nhiệt độ<br>(°C) | Độ dẫn nhiệt ( $W/m^{\circ}C$ ) |         |        |              |        |
|------------------|---------------------------------|---------|--------|--------------|--------|
|                  | Nước                            | Protein | Lipid  | Carbohydrate | Tro    |
| 20               | 0,6012                          | 0,1993  | 0,1765 | 0,2039       | 0,1356 |
| 30               | 0,6191                          | 0,2109  | 0,1759 | 0,2178       | 0,1402 |
| 40               | 0,6332                          | 0,2182  | 0,1737 | 0,2285       | 0,1430 |
| 50               | 0,6464                          | 0,2291  | 0,1724 | 0,2386       | 0,1480 |
| 60               | 0,6542                          | 0,2349  | 0,1708 | 0,2463       | 0,1543 |
| 70               | 0,6643                          | 0,2475  | 0,1686 | 0,2594       | 0,1577 |
| 80               | 0,6712                          | 0,2528  | 0,1669 | 0,2632       | 0,1619 |
| 90               | 0,6768                          | 0,2553  | 0,1656 | 0,2665       | 0,1642 |
| 100              | 0,6827                          | 0,2622  | 0,1645 | 0,2723       | 0,1645 |

(Nguồn: Choi and Okos, 1986)

#### 4.4 Enthalpy của thực phẩm

Sự làm lạnh thực phẩm phụ thuộc vào nhiệt độ và enthalpy của thực phẩm. Enthalpy của thực phẩm lạnh đông được tiến hành bởi Riedel (1951, 1956, 1957a,b; trích dẫn bởi Heldman, 2007), thể hiện ở bảng 6.7.

Giá trị enthalpy của một sản phẩm thực phẩm cũng có thể được tính dựa trên giá trị ở nhiệt độ tham chiếu  $-40^{\circ}C$ :

$$H = m_s c_{ps} \int_{-40}^{T_i} dT + m_u c_{pu} \int_{T_i}^{T_f} dT + \int_{-40}^{T_i} m_w(T) c_{pw}(T) dT + m_w(T) l + \int_{-40}^{T_i} m_i(T) c_{pi}(T) dT \quad (6.13)$$

Thành phần của công thức (6.13) bao gồm:

- Thứ nhất: nhiệt cảm của phần rắn trong thực phẩm ở bất kì nhiệt độ nào ( $T_i$ )
- Thành phần thứ hai của công thức là nhiệt cảm của phần nước không đóng băng khi  $T_i$  lớn hơn nhiệt độ bắt đầu lạnh đông của sản phẩm ( $T_F$ )
- Nhiệt cảm của nước không đóng băng trong thực phẩm lạnh đông là thành phần thứ ba. Trong đó, tỷ lệ khối lượng nước chưa đóng băng là  $m_u$ , nhiệt dung riêng là  $C_{pu}$  có giá trị thay đổi theo nhiệt độ
- Thành phần thứ tư là ẩn nhiệt cho quá trình chuyển pha, biểu thị sự thay đổi lượng nước chưa đóng băng ( $m_w$ )
- Ảnh hưởng của lượng nước đã đóng băng ( $m_i$ ) đến enthalpy là thành phần cuối cùng của công thức.

Tỷ lệ khối lượng nước chưa đóng băng và nước đã đóng băng được trình bày ở phần 6.2 và tổng kết ở bảng 6.1, 6.2 và 6.7. Nhiệt dung riêng của phần rắn của thực phẩm ( $C_{ps}$ ) được tính ở phần 6.2.



**Bảng 6.7** Giá trị enthalpy của một số thực phẩm lạnh đông

| Sản phẩm                  | Nước (%) |                    |    | Nhiệt độ (°C) |     |     |     |     |     |     |     |   |
|---------------------------|----------|--------------------|----|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
|                           |          |                    |    | -40           | -30 | -20 | -18 | -12 | -4  | -2  | -1  | 0 |
| Nhóm rau quả              |          |                    |    |               |     |     |     |     |     |     |     |   |
| Carrot                    | 82,8     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 21            | 46  | 51  | 72  | 139 | 218 | 357 | 361 |   |
|                           |          | % UFW <sup>a</sup> | -  | -             | -   | 7   | 11  | 29  | 53  | 100 | 0   |   |
| Dưa leo                   | 95,4     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 18            | 39  | 43  | 57  | 93  | 125 | 184 | 390 |   |
|                           |          | % UFW <sup>a</sup> | -  | -             | -   | -   | -   | 11  | 20  | 37  | 100 |   |
| Hành                      | 85,5     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 23            | 50  | 55  | 81  | 163 | 263 | 349 | 353 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | 5             | 8   | 10  | 16  | 38  | 71  | 100 | -   |   |
| Spinach                   | 90,2     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 19            | 40  | 44  | 60  | 103 | 145 | 224 | 371 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | -             | -   | -   | 6   | 16  | 28  | 53  | 100 |   |
| Dâu tây                   | 89,3     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 20            | 44  | 49  | 67  | 127 | 191 | 318 | 367 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | -             | 5   | -   | 9   | 24  | 43  | 86  | 100 |   |
| Mâm xôi                   | 82,7     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 20            | 47  | 53  | 75  | 148 | 231 | 340 | 344 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | -             | 7   | 8   | 13  | 33  | 61  | 100 | -   |   |
| Anh đào ngọt              | 77,0     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 26            | 58  | 66  | 100 | 225 | 317 | 320 | 324 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | 9             | 15  | 17  | 26  | 67  | 100 | -   | -   |   |
| Cà chua (thịt quả)        | 92,9     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 20            | 42  | 47  | 63  | 114 | 166 | 266 | 382 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | -             | -   | -   | 6   | 18  | 33  | 65  | 100 |   |
| Nhóm trứng                |          |                    |    |               |     |     |     |     |     |     |     |   |
| Lòng trắng                | 86,5     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 18            | 39  | 43  | 58  | 96  | 134 | 210 | 352 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | -  | -             | 10  | -   | -   | 23  | 40  | 82  | 100 |   |
| Lòng đỏ                   | 40,0     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 19            | 40  | 45  | 62  | 99  | 128 | 182 | 191 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | 20 | -             | -   | 22  | -   | 38  | 58  | 94  | 100 |   |
| Nguyên trứng <sup>c</sup> | 66,4     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 17            | 36  | 40  | 55  | 88  | 117 | 175 | 281 |   |
| Thịt, cá, bánh mì         |          |                    |    |               |     |     |     |     |     |     |     |   |
| Cá tuyết                  | 80,3     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 19            | 42  | 47  | 74  | 137 | 298 | 323 |     |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | 10 | 10            | 11  | 12  | 14  | 27  | 48  | 92  | 100 |   |
| Nạc bò tươi <sup>d</sup>  | 74,5     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 19            | 42  | 47  | 65  | 113 | 180 | 285 | 304 |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | 10 | 10            | 11  | 12  | 15  | 31  | 55  | 95  | 100 |   |
| Khô bò (nạc)              | 26,1     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 19            | 42  | 47  | 66  | 84  | 89  | -   | 93  |   |
|                           |          | % UFW <sup>b</sup> | 96 | 96            | 97  | 98  | -   | -   | -   | -   | -   |   |
| Bánh mì trắng             | 37,3     | Enthalpy (kJ/kg)   | 0  | 17            | 35  | 39  | 56  | 124 | 131 | 134 | 137 |   |

<sup>a</sup> Nhiệt độ trên -40 °C

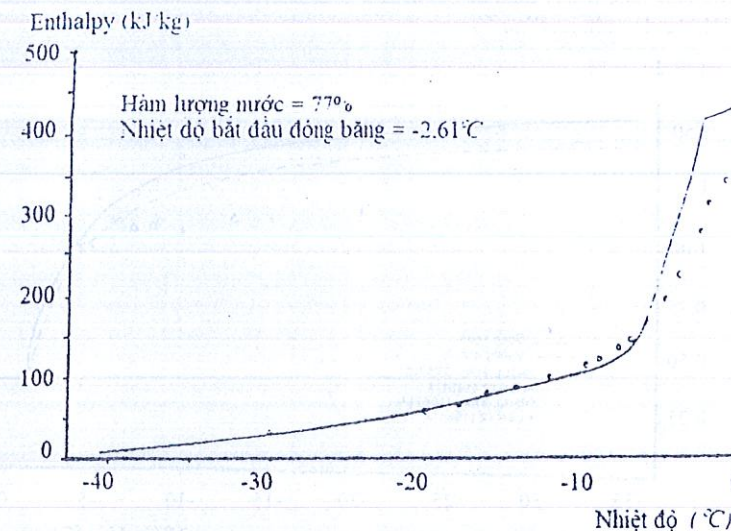
<sup>b</sup> Tổng lượng nước không đóng băng (UFW: unfrozen water) = (Tổng khối lượng thực phẩm) \* (% nước trong thực phẩm/100) \* (nước không đóng băng/100)

<sup>c</sup> Tính toán cho thành phần khối lượng gồm 58% lòng trắng (85,5% nước) và 32% lòng đỏ (50% nước)

<sup>d</sup> Đối với các loại thịt gà, bê, nai có cùng độ ẩm với thịt bò cho số liệu tương tự.

(Nguồn: Dickerson, 1981).

Sự thay đổi enthalpy của trái anh đào ngọt (sweet cherries) theo nhiệt độ được biểu diễn ở hình 6.7.



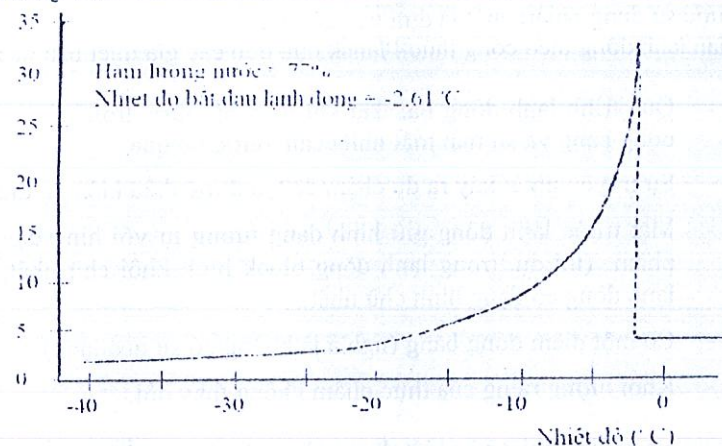
**Hình 6.7** Tác động của nhiệt độ đến sự thay đổi enthalpy khi lạnh đông anh đào ngọt (Nguồn: Heldman, 1982)

#### 4.5 Nhiệt dung riêng biểu kiến của thực phẩm

Nhiệt dung riêng biểu kiến là thông số nhiệt quan trọng đối với tất cả sản phẩm lạnh đông, được tính toán dựa vào sự thay đổi enthalpy của thực phẩm. Sự thay đổi nhiệt dung riêng biểu kiến của trái anh đào ngọt khi nhiệt độ thay đổi trong khoảng nhiệt độ từ -40 đến +5 °C được thể hiện ở hình 6.8.



Nhiệt dung riêng biến thiên  
(kJ/kg °C)



**Hình 6.8** Tác động của nhiệt độ đến sự thay đổi nhiệt dung riêng biến thiên của quả anh đào ngọt lạnh đông  
(Nguồn: Heldman, 1982)

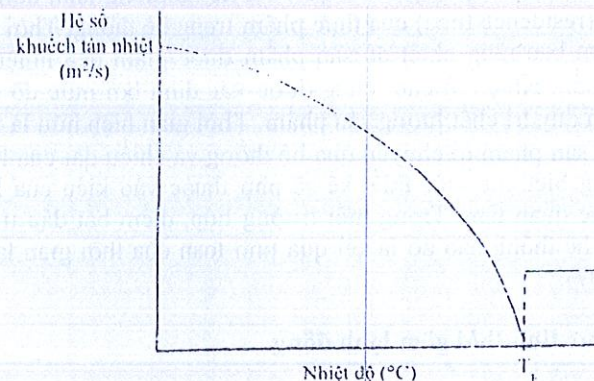
Nhiệt dung riêng biến thiên cũng là một thông số thay đổi trong quá trình lạnh đông thực phẩm, được tính theo công thức:

$$C_{pA}(T) = \frac{dH}{dT} \quad (6.14)$$

#### 4.6 Hệ số khuếch tán nhiệt biến thiên

Thông số nhiệt có liên hệ chặt chẽ nhất với phương trình truyền nhiệt là hệ số khuếch tán nhiệt.

Mối quan hệ giữa hệ số khuếch tán nhiệt và nhiệt độ được biểu diễn ở hình 6.9.



**Hình 6.9** Mối quan hệ giữa hệ số khuếch tán nhiệt và nhiệt độ trong suốt quá trình lạnh đông thực phẩm  
(Nguồn: Heldman, 1983)

Trong thực phẩm lạnh đông, hệ số khuếch tán nhiệt biến thiên ( $m^2/s$ ) được tính bởi công thức:

$$\alpha_A(T) = \frac{k(T)}{\rho(T)c_{pA}(T)} \quad (6.15)$$

### 5. CÁC PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN THỜI GIAN LẠNH ĐÔNG THỰC PHẨM

Thời gian lạnh đông là tiêu chuẩn thiết kế cơ bản cho hệ thống lạnh đông và là thông số nhằm đảm bảo chất lượng sản phẩm lạnh đông đạt tốt nhất (Heldman, 2007). Rất khó để định nghĩa chính xác thời gian lạnh đông, tuy nhiên, có hai khái niệm phổ biến được đề nghị:

- Thời gian lạnh đông hiệu quả<sup>1</sup> (effective freezing time) là thời gian mà thực phẩm nằm trong thiết bị lạnh đông và được sử dụng để tính toán khối lượng thực phẩm cần lạnh đông;

- Thời gian lạnh đông danh nghĩa<sup>2</sup> (nominal freezing time) có thể được sử dụng như một chất chỉ thị sự phá hủy của sản phẩm do việc xác định thời gian này đã bỏ qua các điều kiện ban đầu hoặc tốc độ làm lạnh khác nhau ở các điểm khác nhau trên bề mặt thực phẩm (Fellows, 2002).

<sup>1</sup> Thời gian yêu cầu để giảm nhiệt độ của thực phẩm từ giá trị ban đầu đến nhiệt độ cuối đã được xác định trước (ở tâm sản phẩm).

<sup>2</sup> Thời gian từ khi nhiệt độ thực phẩm đạt đến 0°C đến khi nhiệt độ sản phẩm giảm thấp hơn 10°C so với nhiệt độ mà tính thể đá đầu tiên hình thành.



### 5.1 Sự cần thiết của việc tính toán thời gian lạnh đông

Việc tính toán thời gian lạnh đông được thực hiện để thiết kế hệ thống lạnh đông. Nhân tố quan trọng của việc thiết kế hệ thống lạnh đông là thời gian hiện hữu (residence time) của thực phẩm trong hệ thống. Thời gian này phải đủ để đảm bảo rằng nhiệt độ sản phẩm được giảm đến nhiệt độ cuối cùng mong muốn. Nhiệt độ cuối cùng được xác định bởi mức độ cần thiết để thành lập và duy trì chất lượng sản phẩm. Thời gian hiện hữu là một hàm số giữa tốc độ sản phẩm di chuyển qua hệ thống và chiều dài của hệ thống. Đặc điểm riêng biệt của việc thiết kế sẽ phụ thuộc vào kiểu của hệ thống lạnh đông được quan tâm. Trong mỗi trường hợp, điểm bắt đầu trong việc thiết kế bất kỳ hệ thống nào đó là kết quả tính toán của thời gian lạnh đông (Heldman, 2007).

### 5.2 Công thức tính thời gian lạnh đông

Trong suốt quá trình lạnh đông, nhiệt được di chuyển từ phần bên trong thực phẩm đến bề mặt và được lấy ra khỏi thực phẩm nhờ môi trường lạnh đông. Các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ truyền nhiệt là:

- Hệ số dẫn nhiệt của thực phẩm
- Bề mặt truyền nhiệt của thực phẩm
- Khoảng cách mà nhiệt phải di chuyển xuyên qua thực phẩm (kích cỡ của nguyên liệu lạnh đông)
- Sự chênh lệch nhiệt độ giữa thực phẩm và môi trường lạnh đông
- Ảnh hưởng cách nhiệt của lớp đệm biên không khí xung quanh thực phẩm
- Bao bì (rào cản đối với sự di chuyển của dòng nhiệt).

Việc tính toán thời gian lạnh đông khá phức tạp, nguyên nhân chủ yếu là do:

- Sự khác nhau về nhiệt độ ban đầu, kích cỡ và hình dạng của nguyên liệu thực phẩm
- Chênh lệch điểm đóng băng và tốc độ hình thành tinh thể đá ở những vùng khác nhau ngay trong cùng một mẫu thực phẩm lạnh đông
- Sự thay đổi khối lượng riêng, hệ số dẫn nhiệt, nhiệt dung riêng và hệ số khuếch tán nhiệt khi nhiệt độ thực phẩm giảm.

Sự di chuyển của ẩn nhiệt thường rất phức tạp trong quá trình tính toán truyền nhiệt không ổn định, đồng thời việc xác định tốc độ lạnh đông hoàn toàn theo phương pháp toán học là điều không thể thực hiện. Trên thực tế, nhiều phương trình và phép tính gần đúng để dự đoán thời gian lạnh đông đã được đưa ra và được sử dụng. Phương pháp dự đoán được biết rõ nhất và được sử dụng nhiều nhất là dựa trên công thức của Planck. Việc xác định thời gian lạnh đông theo công thức Planck dựa trên các giả thiết ban đầu:

- Quá trình lạnh đông bắt đầu khi toàn bộ nước trong thực phẩm chưa đóng băng và sự mất mát nhiệt cảm được bỏ qua
- Sự truyền nhiệt xảy ra đủ chậm để tạo được điều kiện ổn định
- Mặt trước lạnh đông giữ hình dạng tương tự với hình dạng của thực phẩm (thí dụ, trong lạnh đông block hình khối chữ nhật, mặt trước lạnh đông có dạng hình chữ nhật)
- Có một điểm đóng băng (nghĩa là không có sự quá lạnh)
- Khối lượng riêng của thực phẩm không thay đổi.

Hệ số dẫn nhiệt và nhiệt dung riêng của thực phẩm là hằng số khi thực phẩm chưa đóng băng và sau đó có sự thay đổi đến một giá trị khác khi thực phẩm đã được đông lạnh (Fellows, 2002).

Thời gian lạnh đông được tính toán theo công thức:

$$t_F = \frac{\rho \cdot L}{T_F - T_\infty} \cdot \left( \frac{P \cdot a}{h_c} + \frac{R \cdot a^2}{k} \right) \quad (6.16)$$

Trong đó:

$\rho$ : khối lượng riêng của sản phẩm ( $\text{kg/m}^3$ )

$L$ : nhiệt thoát ra do quá trình kết tinh nước đá ( $\text{kJ/kg}$ )

$T_F$ : nhiệt độ đóng băng ( $^\circ\text{C}$ )

$T_\infty$ : nhiệt độ môi trường lạnh đông ( $^\circ\text{C}$ )

$a$ : kích thước sản phẩm (m)

$h_c$ : hệ số cấp nhiệt ( $\text{W/m}^2\text{K}$ )

$k$ : hệ số dẫn nhiệt của sản phẩm ( $\text{W/m.K}$ )

$P$  và  $R$ : hằng số thay đổi theo dạng hình học của sản phẩm (bảng 6.8)

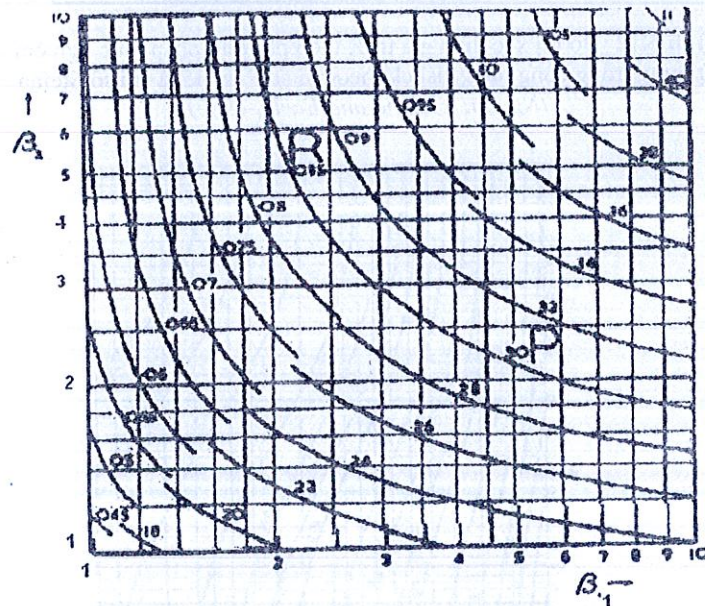


**Bảng 6.8** Hằng số hình học P và R để tính toán thời gian lạnh đông

| Dạng hình học của thực phẩm | Hằng số P | Hằng số R |
|-----------------------------|-----------|-----------|
| Tấm phẳng dài vô hạn        | 1/2       | 1/8       |
| Hình trụ dài vô hạn         | 1/4       | 1/16      |
| Hình cầu                    | 1/6       | 1/24      |

(Nguồn: Fellows, 2002)

Khi kích thước của sản phẩm không dài vô hạn hoặc không có dạng hình cầu, sử dụng đồ thị hình 6.10 để ước lượng hằng số này.



**Hình 6.10** Đồ thị xác định hằng số P và R sử dụng trong công thức Planck cho nguyên liệu có dạng hình khối

(Nguồn: Ede, 1949; trích dẫn bởi Heldman, 2007)

Tuy nhiên, việc sử dụng công thức Planck để tính toán thời gian lạnh đông cho nguyên liệu thực phẩm còn có nhiều hạn chế (Heldman and Singh, 1981; Ramaswami and Tung, 1984). Chẳng hạn, các giá trị và thành phần trong công thức Planck rất khó xác định. Khối lượng riêng của thực phẩm đông lạnh rất khó đo lường. Sự khó khăn rõ ràng nhất là việc lựa chọn khoảng giá trị của ẩn nhiệt chuyển pha (L) và giá trị của hệ số dẫn nhiệt k

cho hầu hết các loại thực phẩm. Thêm vào đó, phương trình cơ bản không giải thích được thời gian cần thiết cho việc di chuyển nhiệt cam bên trên hoặc bên dưới nhiệt độ bắt đầu lạnh đông.

Đã có nhiều sự cố gắng để điều chỉnh công thức Planck hoặc phát triển biểu thức thay thế (Nagaoka *et al.*, 1955; Levy, 1958; Charm and Slavin, 1962; Tao, 1967; Joshi and Tao, 1974; Tien and Geiger, 1967, 1968; Tien and Kuomo, 1968, 1969; Mellor, 1976; Gustschmidt, 1964; Mott, 1964; trích dẫn bởi Heldman, 2007). Nhìn chung, những sự thay đổi và thay thế này đem lại sự cải thiện nhưng vẫn còn các hạn chế của từng loại khác nhau.

Tiếp theo, Cleland and Earle (1977; 1979a,b; 1982) đã phát triển công thức Planck với các thay đổi theo chứng minh thực nghiệm. Theo đó, công thức Planck được thể hiện dưới dạng không thứ nguyên (chỉ số Bi và Fourier cũng đã được đề cập ở chương 2).

$$N_{Fo} = P \frac{1}{N_{Bi} \cdot N_{Ste}} + R \frac{1}{N_{Ste}} \quad (6.17)$$

$$N_{Fo} = \text{chỉ số Fourier} = \frac{\alpha t}{a^2} \quad (6.18)$$

$$N_{Bi} = \text{chỉ số Biot} = \frac{h_c a}{k} \quad (6.19)$$

$$N_{Ste} = \text{chỉ số Stefan} = \frac{C_{pt} (T_f - T_\infty)}{\Delta H} \quad (6.20)$$

Ảnh hưởng của nhiệt cảm trên quá trình lạnh đông được giải thích bằng hằng số Planck:

$$N_{PK} = \frac{C_{pu} (T_i - T_f)}{\Delta H} \quad (6.21)$$

Giá trị của P và R được xác định bởi việc sử dụng những đồ thị khác nhau với mối quan hệ giữa chỉ số Planck và chỉ số Stefan (hình 6.11 và 6.12).

Trong đó, hình dạng sản phẩm được tính toán bởi một thứ nguyên truyền nhiệt tương đương (EHTD: equivalent heat-transfer dimension):



$$E_{ITD} = 1 + w_1 + w_2 \quad (6.22)$$

Giá trị của  $w_1$  và  $w_2$  được xác định theo đồ thị ở hình 6.13 dựa vào chỉ số Biot và yếu tố hình dạng ( $\beta$ ).

Nhân tố  $w_1$  được tính toán theo công thức:

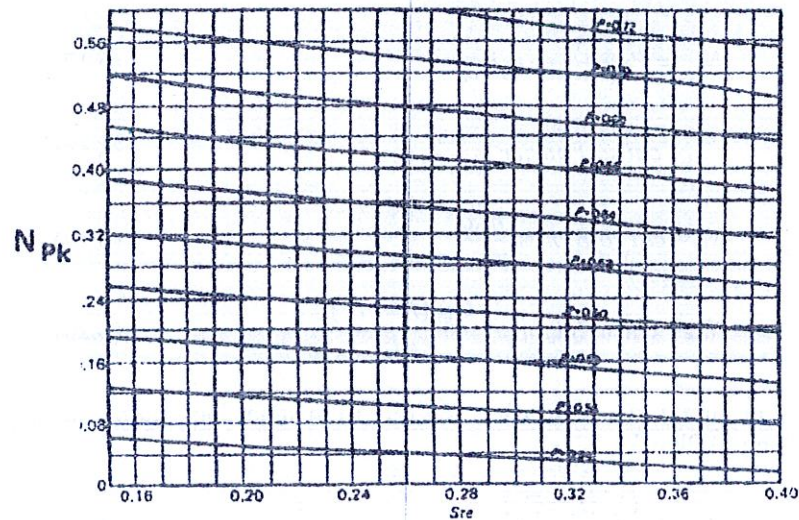
$$\beta_1 = \frac{d_1}{a} \quad (6.23)$$

với  $d_1$  là chiều rộng của sản phẩm

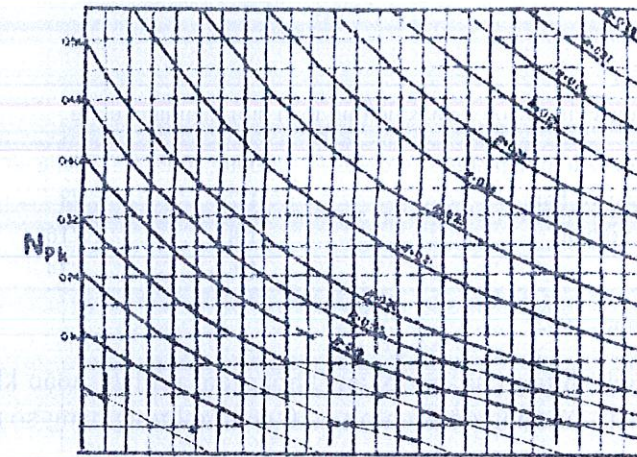
Nhân tố  $w_2$  được tính toán theo công thức:

$$\beta_2 = \frac{d_2}{a} \quad (6.24)$$

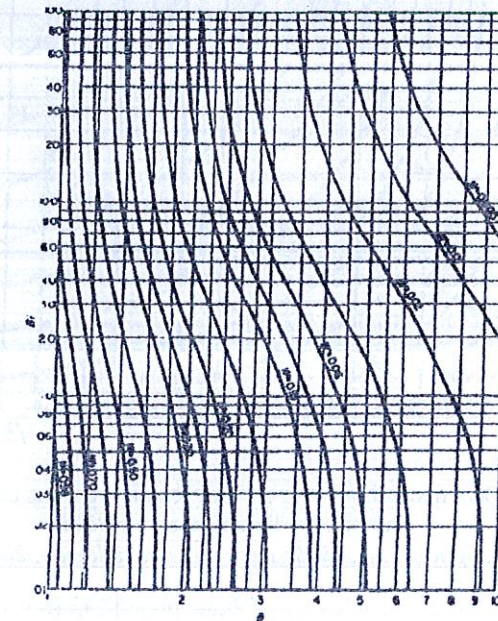
với  $d_2$  là chiều cao của sản phẩm



Hình 6.11 Đồ thị xác định giá trị  $P$  theo phương pháp thực nghiệm sử dụng trong công thức Planck theo chỉ số Planck và chỉ số Stefan (Nguồn: Cleland and Earle, 1982)



Hình 6.12 Đồ thị xác định giá trị  $R$  theo phương pháp thực nghiệm sử dụng trong công thức Planck theo chỉ số Planck và chỉ số Stefan (Nguồn: Cleland and Earle, 1982)



Hình 6.13 Đồ thị xác định giá trị của  $W$  theo tương quan giữa chỉ số Bi và yếu tố hình học  $\beta$  (Nguồn: Cleland and Earle, 1982)



**Thí dụ 6.3:** Nạc bò đã được cắt thành miếng với chiều dài là 0,1 m rộng 0,06 m, dày 0,02 m để lạnh đông trong hệ thống sử dụng không khí. Nhiệt độ ban đầu của sản phẩm là 10°C và nhiệt độ cuối cùng là -10°C. Tính thời gian cần thiết để lạnh đông sản phẩm. Cho biết thành phần của nạc bò gồm 77% nước, 22% protein và 1% tro.

### Bài giải

Đặc tính của sản phẩm thịt bò không đóng băng sẽ được ước lượng ở 10°C. Sử dụng công thức (6.4) và bảng 6.5.

$$C_p = (1,711)(0,22) + (4,18)(0,77) + (0,908)(0,01)$$

$$C_p = 3,604 \frac{kJ}{kg.K}$$

Sử dụng công thức 6.3 và giá trị ở bảng 6.4 để xác định khối lượng riêng của sản phẩm:

$$\frac{1}{\rho} = (0,77)\left(\frac{1}{997,67}\right) + (0,22)\left(\frac{1}{1289,4}\right) + (0,01)\left(\frac{1}{1743,4}\right)$$

$$\rho = 1054,7 \text{ kg/m}^3$$

Hệ số dẫn nhiệt sẽ được ước lượng dựa trên khối lượng trung bình và số liệu từ bảng 4.6:

$$k = (0,77)(0,6012) + (0,22)(0,1993) + (0,01)(0,1356)$$

$$k = 0,508 \frac{W}{m.K}$$

Tính chất sản phẩm của thịt bò lạnh đông sẽ được ước tính ở -10°C. Phần nước không đông của nạc bò sẽ được ước tính với nhiệt độ lạnh ban đầu là -1,75°C. Khi đó, phương trình xác định độ hạ băng điểm cho dung dịch lý tưởng (phương trình 6.1) để xác định giá trị  $X_A$ :

$$\frac{6003}{8,314} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{271,25} \right) = \ln X_A \quad \rightarrow X_A = 0,9831$$

Và

$$0,9831 = \frac{0,77}{\frac{18}{0,77} + \frac{0,23}{M_A}} \quad \rightarrow M_A = 312,8$$

Ở nhiệt độ -10°C, áp dụng phương trình 6.1 để xác định  $X_u$ :

$$\frac{6003}{8,314} \left( \frac{1}{273} - \frac{1}{263} \right) = \ln X_u \quad \rightarrow X_u = 0,9043$$

Từ giá trị  $X_u$  thay vào phương trình 6.2 có thể xác định giá trị của  $m_u$ :

$$0,9043 = \frac{\frac{m_u}{18}}{\frac{m_u}{18} + \frac{0,23}{312,8}} \quad \rightarrow m_u = 0,125$$

Từ thông số các thành phần trong sản phẩm lạnh đông đã được xác định, nhiệt dung riêng của thực phẩm có thể được xác định:

$$C_p = (1,711)(0,22) + (4,18)(0,1385) + (1,95)(0,6315) + (0,908)(0,01)$$

$$C_p = 2,196 \frac{kJ}{kg.C}$$

Tính khối lượng riêng

$$\frac{1}{\rho} = (0,1385)\left(\frac{1}{997,67}\right) + (0,6315)\left(\frac{1}{919,4}\right) + (0,22)\left(\frac{1}{1289,4}\right) + (0,01)\left(\frac{1}{1743,4}\right)$$

$$\rightarrow \rho = 997,95 \frac{kg}{m^3}$$

Xác định k

$$k = (0,1385 \cdot 0,6012) + (0,6315 \cdot 2,38) + (0,22 \cdot 0,1993) + (0,01 \cdot 0,1356)$$

$$\rightarrow k = 1,631 \frac{W}{m.K}$$

Trong đó, tính chất của nước đá được xác định theo số liệu ở bảng 6.9.



**Bảng 6.9** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất của nước đá

| Nhiệt độ<br>(°C) | Hệ số dẫn nhiệt<br>(W/m.K) | Nhiệt dung riêng<br>(kJ/kg.K) | Khối lượng riêng<br>(kg/m³) |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|
| -101             | 3,50                       | 1,382                         | 925,8                       |
| -73              | 3,08                       | 1,587                         | 924,2                       |
| -45,5            | 2,72                       | 1,783                         | 922,6                       |
| -23              | 2,41                       | 1,922                         | 919,4                       |
| -18              | 2,37                       | 1,955                         | 919,4                       |
| -12              | 2,32                       | 1,989                         | 919,4                       |
| -7               | 2,27                       | 2,022                         | 917,8                       |

(Nguồn: Dickerson, 1969)

Chỉ số Bi được tính từ công thức 6.19:

$$N_{Bi} = \frac{22.0,02}{1,631} = 0,27$$

Ở đây, hệ số truyền nhiệt đối lưu của không khí lạnh nhận được từ bảng 6.10.

**Bảng 6.10** Hệ số truyền nhiệt của môi trường lạnh đông

| Điều kiện                                       | Hệ số truyền nhiệt<br>(W/m.K) |
|-------------------------------------------------|-------------------------------|
| Tuần hoàn tự nhiên                              | 5                             |
| Không khí (air blast)                           | 22                            |
| Lạnh đông tiếp xúc                              | 56                            |
| Lạnh đông bằng nước muối tuần hoàn chậm         | 56                            |
| Lạnh đông bằng nước muối tuần hoàn nhanh        | 85                            |
| Lạnh đông bằng N <sub>2</sub> lỏng              |                               |
| - Lưu chất di chuyển dưới tấm phẳng nằm ngang   | 170                           |
| - Lưu chất di chuyển ở trên tấm phẳng nằm ngang | 425                           |
| Nước sôi                                        | 568                           |

(Nguồn: Heldman and Singh, 1981)

Chỉ số Stefan được tính theo công thức 6.20:

$$N_{Stc} = \frac{2,196.[-1,75 - (-20)]}{0,6315.333,22} = 0,191$$

Ở đây sự thay đổi enthalpy dựa trên tỉ lệ nước chuyển sang trạng thái lạnh đông. Chỉ số Planck được tính theo công thức (6.21)

$$N_{PK} = \frac{C'_{pm}(T_i - T_f)}{\Delta T} = \frac{(3,604)(10 - (-1,75))}{(0,6315)(333,22)} = 0,201$$

Nhân tố hình dạng là

$$\beta_1 = \frac{d_1}{a} = \frac{0,06}{0,02} = 3 \quad ; \quad \beta_2 = \frac{d_2}{a} = \frac{0,1}{0,02} = 5$$

Hình 6.11 được sử dụng để xác định giá trị P:

Với  $N_{PK} = 0,201$  và  $N_{Stc} = 0,191$  thu được  $P = 0,59$ .

Hình 6.12 được sử dụng để xác định giá trị R:

Với  $N_{PK} = 0,201$  và  $N_{Stc} = 0,205$  thu được  $R = 0,185$ .

Hình 6.13 được sử dụng để xác định giá trị hình dạng W:

- Với  $\beta_1 = 3$ ,  $N_{Bi} = 0,27$ , tìm được giá trị  $w_1 = 0,15$

- Với  $\beta_2 = 5$ ,  $N_{Bi} = 0,27$ , tìm được giá trị  $w_2 = 0,059$ .

Sử dụng công thức (6.22):

$$EHTD = 1 + 0,15 + 0,059 = 1,209$$

Sử dụng công thức (6.17):

$$N_{Fo} = (0,59) \frac{1}{(0,27)(0,205)} + (0,185) \frac{1}{0,205} = 11,562$$

$$N_{Fo} = \frac{\alpha t_F}{a^2} = 11,562$$

$$\Rightarrow t_F = \frac{(11,562)(0,02)^2 (997,95)(2,196)(1000)}{(1,631)(1,209)} = 5139,9s$$

Hay  $t_F = 1,43$  giờ



### 5.3 Phương pháp dự đoán thời gian lạnh đông bằng cách đưa về một dạng hình học tương tự ellipsoid

Việc xác định thời gian lạnh đông theo công thức Planck hay phương pháp thực nghiệm dựa vào các chỉ số không thứ nguyên (Cleland and Earle, 1977, 1979a,b và 1982) chỉ giới hạn cho một số dạng hình học nhất định. Đối với thực phẩm có nhiều hình dạng khác nhau, việc tính toán thời gian lạnh đông gặp nhiều khó khăn.

Cleland (1990) mô tả một phương pháp mới có thể dự đoán thời gian lạnh đông và tan giá của thực phẩm. Phương pháp này áp dụng cho những vật thể có kích thước giới hạn và có hình dạng tương tự với ellipsoid. Một thuận lợi khác của phương pháp này là rất dễ áp dụng do nó khá chính xác. Phương pháp "ellipsoid" được áp dụng để xác định thời gian lạnh đông của vật thể có dạng tấm phẳng dài vô hạn đẳng hướng và sau đó áp dụng cho các vật thể có hình dạng khác.

Những giả định tiếp theo được sử dụng khi phát triển phương pháp này:

- Các điều kiện môi trường không đổi
- Nhiệt độ ban đầu  $T_i$  giống nhau
- Giá trị nhiệt độ cuối cùng  $T_f$  cố định

Sự đối lưu trong quá trình truyền nhiệt tại bề mặt của vật thể tuân theo định luật Newton khi làm lạnh.

#### 5.3.1 Trường hợp vật thể có dạng tấm phẳng dài vô hạn (One – Dimensional Infinite Slab)

Thời gian lạnh đông cho vật thể dạng tấm phẳng dài vô hạn được xác định theo công thức:

$$t_{slab} = \frac{R}{h} \left[ \frac{\Delta H_1}{\Delta T_1} + \frac{\Delta H_2}{\Delta T_2} \right] \left( 1 + \frac{N_{Bi}}{2} \right) \quad (6.25)$$

$$\text{Trong đó: } \Delta H_1 = C_u (T_i - T_3) \quad (6.26)$$

$$\Delta H_2 = L + C_f (T_3 - T_f) \quad (6.27)$$

$$\Delta T_1 = \frac{(T_i + T_3)}{2} - T_a \quad (6.28)$$

$$\Delta T_2 = T_3 - T_a \quad (6.29)$$

$$T_3 = 1.8 + 0.263T_i + 0.105T_a \quad (6.30)$$

Với

$R$ : chiều dài tấm phẳng (m)

$h$ : hệ số cấp nhiệt ( $W/m^2K$ )

$C_u$ : nhiệt dung riêng của thực phẩm trước khi lạnh đông ( $kJ/kg.K$ )

$C_f$ : nhiệt dung riêng của thực phẩm lạnh đông ( $kJ/kg.K$ )

$T_i$ : nhiệt độ ban đầu của thực phẩm ( $^{\circ}C$ )

$T_f$ : nhiệt độ cuối của thực phẩm ( $^{\circ}C$ )

$T_a$ : nhiệt độ môi trường lạnh đông ( $^{\circ}C$ )

Các giá trị trên được xác định trong khoảng dao động của các chỉ số không thứ nguyên:

$$0.02 < N_{Bi} < 11$$

$$0.11 < N_{Ste} < 0.36$$

$$0.33 < N_{Pk} < 0.61$$

Với chỉ số Biot, Stefan và chỉ số Planck được xác định theo công thức 6.19, 6.20 và 6.21.

Trong trường hợp tan giá, thời gian tan giá được xác định theo công thức:

$$t_{slab} = 5,7164 \frac{C_u R^2}{k_u} \left[ \frac{0,25}{N_{Bi} N_{Ste}} + \frac{0,125}{N_{Ste}} \right]^{1,0248} N_{Ste}^{0,2712} N_{Pk}^{0,061} \quad (6.31)$$

Công thức này áp dụng cho trường hợp sản phẩm được tan giá đến nhiệt độ  $T_f = 0^{\circ}C$ . Phương trình xác định thời gian tan giá có độ tin cậy khi các đại lượng không thứ nguyên nằm trong khoảng dao động:



$$0.3 < N_{Bi} < 41$$

$$0.08 < N_{Nu} < 0.77$$

$$0.06 < N_{Pr} < 0.27$$

### 5.3.2 Trường hợp vật thể hình ellipsoid

Nghiên cứu của Cleland *et al.* (1987) đã cho thấy, trên thực tế, ảnh hưởng của hình dạng vật thể lạnh đông là điều kiện tương đối độc lập hơn các chỉ số Biot và hình học tự nhiên. Trên cơ sở đó, thời gian lạnh đông của vật thể hình ellipsoid có thể được xác định dựa trên thời gian lạnh đông của tấm phẳng với hệ số hiệu chỉnh là nhân tố hình dạng E.

Khi đó, thời gian lạnh đông  $t_{ellipsoid}$  được xác định theo công thức:

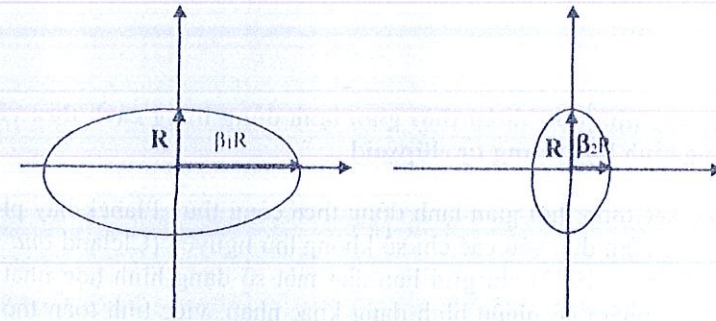
$$t_{ellipsoid} = \frac{t_{slab}}{E} \quad (6.32)$$

Ở đó, yếu tố hình dạng E cho vật thể hình ellipsoid được xác định với ba kích thước R,  $\beta_1 R$  và  $\beta_2 R$  (hình 6.14):

$$E = 1 + \frac{\left(1 + \frac{2}{N_{Bi}}\right)}{\left(\beta_1^2 + \frac{2\beta_1}{N_{Bi}}\right)} + \frac{\left(1 + \frac{2}{N_{Bi}}\right)}{\left(\beta_2^2 + \frac{2\beta_2}{N_{Bi}}\right)} \quad (6.33)$$

Ghi chú:

- Đối với dạng tấm phẳng dài vô hạn (an infinite slab): yếu tố hình dạng E = 1 khi  $\beta_1 = \text{vô tận}$  (infinity),  $\beta_2 = \text{vô tận}$
- Đối với dạng tấm phẳng hình trụ dài vô hạn (an infinite cylinder), yếu tố hình dạng E = 2 khi  $\beta_1 = 1$ ,  $\beta_2 = \text{vô tận}$
- Đối với dạng hình cầu (a sphere): E = 3 khi  $\beta_1 = 1$ ,  $\beta_2 = 1$ .



Hình 6.14 Vật thể hình ellipsoid  
(Nguồn: Heldman, 2007)

### 5.3.3 Những vật thể có hình dạng khác ellipsoid

Những vật thể có hình dạng ngoài ellipsoid như hình khối chữ nhật (rectangular brick) hoặc hình trụ giới hạn, nhân tố E có thể tính toán dựa vào định nghĩa của mô hình ellipsoid (Fellows, 2002). Mô hình ellipsoid được xem mô hình tương tự trong tính toán thời gian lạnh đông cho các vật thể khác với các điều kiện đã biết:

- Có cùng đặc tính kích thước R, là khoảng cách ngắn nhất từ tâm đến bề mặt của vật thể
- Cùng tiết diện A, là tiết diện nhỏ nhất đi qua kích thước R
- Cùng thể tích V.

Vì vậy, thông số  $\beta_1$  và  $\beta_2$  được tính theo công thức:

$$\beta_1 = \frac{A}{\pi R^2} \quad (6.34)$$

$$\beta_2 = \frac{V}{\beta_1 \left(\frac{4}{3} \pi R^3\right)} \quad (6.35)$$

## 6. CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ HỆ THỐNG LẠNH ĐÔNG THỰC PHẨM

Như đã đề cập ở phần trước, việc giảm nhiệt độ của sản phẩm từ giá trị ban đầu đến nhiệt độ mong muốn cuối cùng được sử dụng để ước lượng thời gian lạnh đông. Các điều kiện xung quanh sản phẩm trong suốt quá

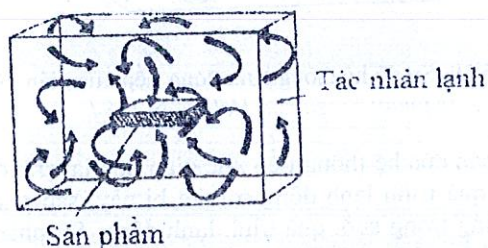


trình lạnh đông được duy trì bằng bao bì và hệ thống làm lạnh. Các điều kiện yêu cầu để duy trì nhiệt độ và sự chuyển động tại bề mặt sản phẩm sẽ quyết định hiệu quả hệ thống lạnh đông.

Hệ thống lạnh đông có thể phân thành hai nhóm: hệ thống tiếp xúc trực tiếp và hệ thống tiếp xúc gián tiếp. Sự phân loại này được phân biệt theo phương pháp sản phẩm tiếp xúc với tác nhân lạnh. Sự phân cách giữa sản phẩm và chất làm lạnh thay đổi theo loại bao gói sản phẩm và loại tác nhân lạnh.

### 6.1 Hệ thống tiếp xúc trực tiếp

Hệ thống tiếp xúc trực tiếp là hệ thống lạnh đông mà tác nhân lạnh tiếp xúc trực tiếp với bề mặt sản phẩm (hình 6.15).



**Hình 6.15** Hệ thống lạnh đông tiếp xúc trực tiếp  
(Nguồn: Singh and Heldman, 1984)

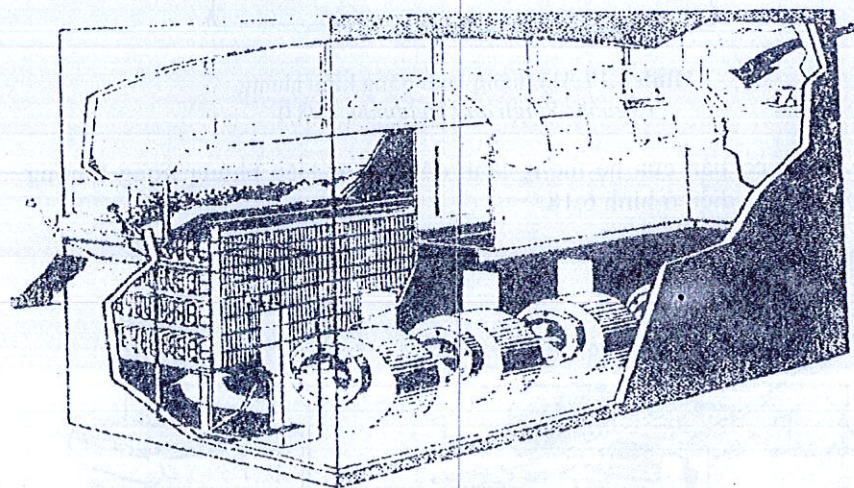
Đối với các phương pháp lạnh đông dạng này, yêu cầu cơ bản là việc tiếp xúc giữa chất làm lạnh và bề mặt sản phẩm càng nhiều càng tốt. Nhìn chung, hệ thống làm lạnh tiếp xúc trực tiếp thường đạt hiệu quả cao ngay cả khi có rào cản làm giảm khả năng truyền nhiệt đến mức thấp nhất.

Các tác nhân lạnh được sử dụng trong những hệ thống này có thể là (i) không khí lạnh di chuyển ở trên bề mặt sản phẩm với tốc độ cao và (ii) tác nhân lạnh dạng lỏng được lựa chọn có thể thay đổi pha trong suốt quá trình lạnh đông.

Hệ thống làm lạnh bằng thổi gió được xem như là kiểu lạnh đông tiếp xúc trực tiếp tiêu biểu. Không khí có nhiệt độ thấp được đưa vào tiếp xúc trực tiếp với sản phẩm trong suốt quá trình lạnh đông. Việc sử dụng loại hệ thống này giúp rút ngắn thời gian lạnh đông, hay thời gian lưu của sản phẩm trong thiết bị và do đó sự mất ẩm trong suốt quá trình lạnh đông được kiểm

soát. Kiểu phổ biến nhất của hệ thống làm lạnh tiếp xúc trực tiếp là lạnh đông nhanh dạng rời (IQF), khi đó sản phẩm được làm giảm kích thước để tách rời và được đặt trực tiếp ở nhiệt độ thấp.

Lạnh đông kiểu tầng sôi (hình 6.16) là một dạng thay đổi của hệ thống IQF.

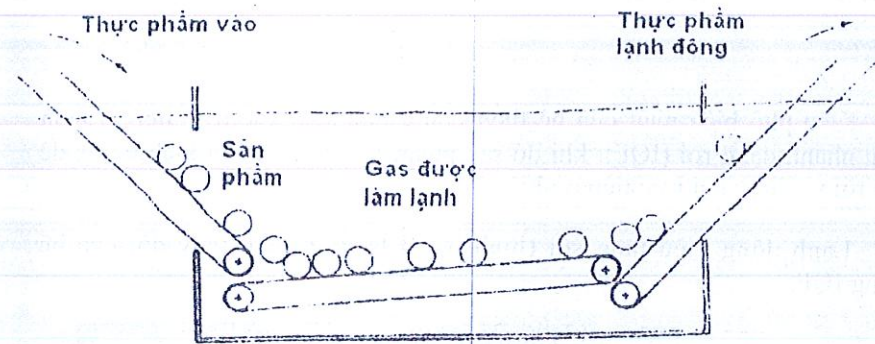


**Hình 6.16** Hệ thống lạnh đông tầng sôi  
(Nguồn: Fellows, 2002)

Bởi việc duy trì những mẫu sản phẩm ở trạng thái lỏng, sự di chuyển không khí ở nhiệt độ thấp lên trên bề mặt sản phẩm sẽ tạo ra hệ số truyền nhiệt đối lưu rất cao. Vì vậy, kích thước của sản phẩm được lạnh đông tầng sôi phải tương đối nhỏ để có thể thiết lập và duy trì tầng sôi. Thời gian lạnh đông của phương pháp này thường ngắn. Giới hạn của việc sử dụng lạnh đông tầng sôi dựa trên tính hiệu quả: yêu cầu năng lượng cần thiết để duy trì ở điều kiện lỏng. Một trong những thông số thực phẩm ban đầu có ảnh hưởng đến năng lượng đòi hỏi cho việc tạo thành dạng tầng sôi là kích cỡ và khối lượng của những phần tử thực phẩm.

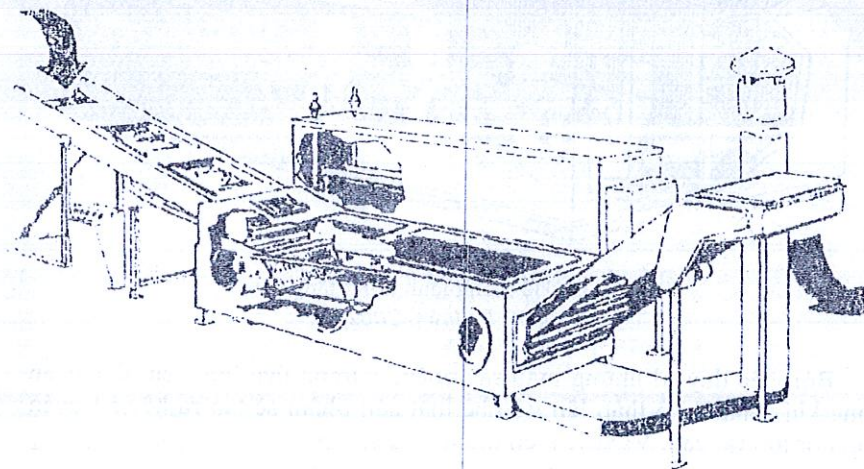
Kiểu thứ ba của dạng lạnh đông trực tiếp là hệ thống lạnh đông kiểu nhúng (immersion). Sản phẩm được nhúng chìm trong tác nhân lạnh ở dạng lỏng và sự chuyển đổi pha xảy ra trong thời gian này. Đây cũng chính là thời gian xảy ra quá trình lạnh đông (hình 6.17). Tác nhân lạnh phổ biến được sử dụng cho hệ thống lạnh đông kiểu này bao gồm  $N_2$ ,  $CO_2$ , Freon và yêu cầu quan trọng là đảm bảo sự tiếp xúc với thực phẩm tốt nhất.





**Hình 6.17** Hệ thống lạnh đông kiểu nhúng  
(Nguồn: Singh and Heldman, 1984)

Dạng cơ bản của hệ thống lạnh đông theo kiểu nhúng trong thương mại được biểu diễn ở hình 6.18.

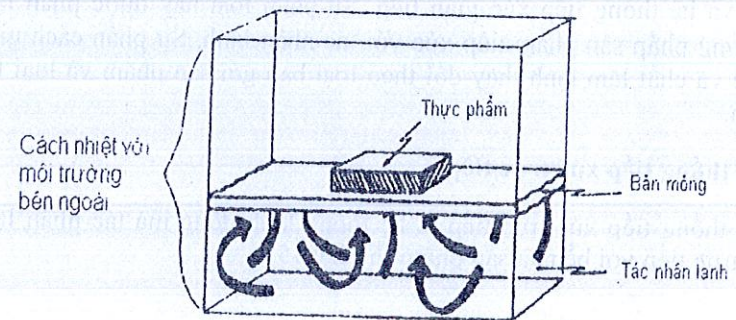


**Hình 6.18** Hệ thống lạnh đông thương mại kiểu nhúng  
(Nguồn: Fellows, 2002)

Thực phẩm có kích thước nhỏ được đặt trong các ngăn và thổi hơi tác nhân lạnh vào. Nhìn chung, quá trình lạnh đông sản phẩm thường xảy ra rất nhanh và do đó, sản phẩm tạo thành có chất lượng cao do việc thúc đẩy nhanh tốc độ hình thành tinh thể đá có tác động tích cực đến chất lượng. Hiệu quả của toàn quá trình chế biến chịu ảnh hưởng bởi khả năng thu hồi tác nhân lạnh khi quá trình lạnh đông được hoàn thành.

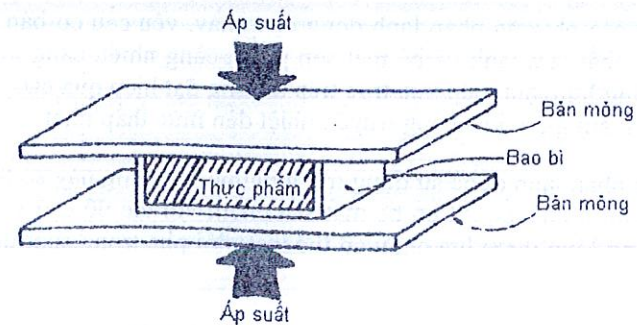
## 6.2 Hệ thống tiếp xúc gián tiếp

Hầu hết sản phẩm thực phẩm được lạnh đông theo phương pháp tiếp xúc gián tiếp. Trong trường hợp này, thực phẩm được tiếp xúc gián tiếp với chất làm lạnh thông qua rào cản (Hình 6.19). Rào cản sự tiếp xúc trực tiếp của thực phẩm và tác nhân lạnh thường là bề mặt bao gói sản phẩm cũng như thành phần cấu trúc của hệ thống lạnh đông.



**Hình 6.19** Sơ đồ hệ thống lạnh đông tiếp xúc gián tiếp  
(Nguồn: Singh and Heldman, 1984)

Một kiểu cơ bản của hệ thống tiếp xúc gián tiếp là lạnh đông bản mỏng (hình 6.20). Trong quá trình lạnh đông ở thiết bị này, sản phẩm được giữ ở giữa những bản mỏng trong suốt quá trình lạnh đông. Sự phân cách giữa tác nhân lạnh và thực phẩm chủ yếu nhờ vào "bản mỏng", bên cạnh đó còn có rào ngăn cách là bao bì đối với thực phẩm có bao gói. Việc sử dụng áp suất có khuynh hướng làm giảm tính kháng nhiệt và giảm thời gian lạnh đông.

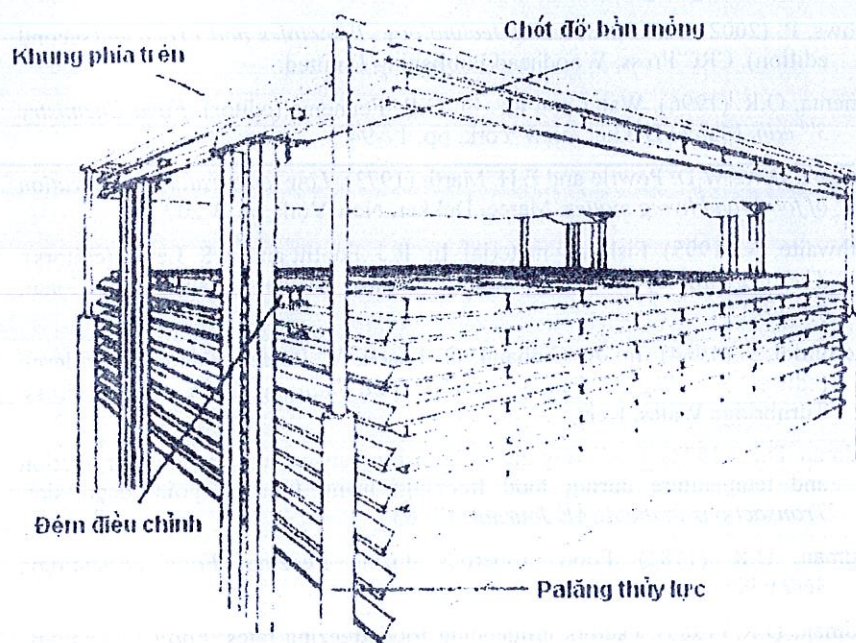


**Hình 6.20** Sơ đồ hệ thống lạnh đông bản mỏng  
(Nguồn: Singh and Heldman, 1984)



Các hệ thống kiểu này có thể hoạt động thành từng mẻ hoặc liên tục (hình 6.21).

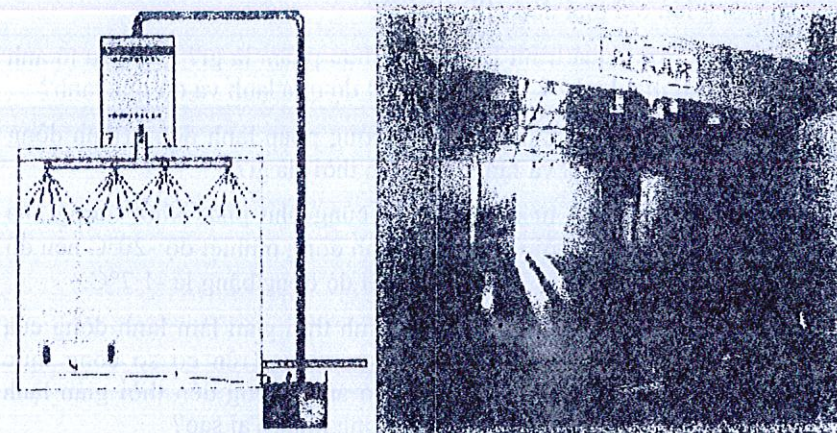
Hệ thống lạnh đông bán móng có hiệu quả cao nhưng hạn chế hình dạng sản phẩm do yêu cầu gắn kết với tấm phẳng.



**Hình 6.21** Thiết bị lạnh đông bán móng

(Nguồn: Garthwaite, 1995)

Đối với những thực phẩm có hình dạng không ổn định thì làm lạnh kiểu thổi gió được sử dụng (hình 6.22).



**Hình 6.22** Lạnh đông kiểu thổi gió

(Nguồn: <http://vertassets.blob.core.windows.net/image/296d0971/296d0971-4322-11d4-8c53-009027de0829/osilbc.jpg>)

Trong trường hợp này, sự ngăn cách thực phẩm với chất làm lạnh chủ yếu là do việc đóng gói sản phẩm. Mặc dù hệ thống loại này có chức năng hoạt động theo kiểu từng mẻ, nhưng lạnh đông liên tục thường phổ biến hơn. Quá trình lạnh đông với thời gian ngắn có thể thực hiện bởi việc duy trì vận tốc không khí cao và nhiệt độ thấp trong ngăn làm lạnh cộng với sự tiếp xúc tốt giữa bao bì và bề mặt thực phẩm.

Ngoài ra, với việc sắp xếp theo kiểu băng chuyền ở hình 6.22, sản phẩm có thể được đưa vào hệ thống bởi những băng chuyền dạng khay hay dạng xoắn ốc.

Kiểu hệ thống lạnh đông tiếp xúc gián tiếp cuối cùng được đề cập là lạnh đông từng phần thực phẩm lỏng. Thành phần cơ bản của hệ thống là thiết bị truyền nhiệt dạng ống. Thực phẩm đi trong ống và tiếp xúc với tác nhân lạnh thông qua bề mặt trao đổi nhiệt là vách ống. Thành phần quay của hệ thống truyền nhiệt giúp cho sự di chuyển của thực phẩm ở bề mặt trao đổi nhiệt nhằm tăng cường quá trình truyền nhiệt. Xung quanh bề mặt của thiết bị trao đổi nhiệt là hệ thống bốc hơi tác nhân lạnh nhằm duy trì sự chênh lệch nhiệt độ theo mong muốn. Sử dụng hệ thống kiểu này cho hiệu quả cao nhờ loại bỏ được 60 ÷ 80% ẩn nhiệt nóng chảy của thực phẩm lỏng. Sản phẩm ra khỏi hệ thống ở dạng sệt (frozen slurry).



## CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Trong đồ thị ở hình 6.1, vì sao nhiệt độ thực phẩm lạnh đông có khuynh hướng tăng lên ở 2 giai đoạn SB và CD?
2. Sự quá lạnh trong quá trình lạnh đông thực phẩm là gì? Các yếu tố ảnh hưởng đến sự quá lạnh? Khái niệm nhiệt độ quá lạnh và độ quá lạnh?
3. Mối liên hệ giữa độ quá lạnh và 3 phương pháp lạnh đông (lạnh đông chậm, lạnh đông nhanh và lạnh đông tức thời) là gì?
4. Tính khối lượng phân tử của chất tan cũng như phân khối lượng của nước chưa đóng băng đối với thịt bò lạnh đông ở nhiệt độ  $-20^{\circ}\text{C}$  nếu độ ẩm ban đầu của thịt bò là 71,1% và nhiệt độ đóng băng là  $-1,7^{\circ}\text{C}$ .
5. Công thức Planck được dùng để ước tính thời gian làm lạnh đông của sản phẩm thực phẩm có hình dạng đơn giản. Trên cơ sở công thức Planck, hãy nêu những yếu tố chính có ảnh hưởng đến thời gian lạnh đông và phân tích yếu tố nào là quan trọng nhất. Tại sao?

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Charm, S.E. and J. Slavin (1962). A method for calculating freezing time of rectangular packages of food. Annex Bull. *The International Institute of Refrigeration*: 567-568.
- Choi, Y. and M.R. Okos (1986). Thermal properties of liquid foods: review. In: M.R. Okos (editor). *Physical and Chemical Properties of food*. ASAE, St. Joseph, Minnesota, pp. 35-77.
- Cleland, A.C. (1990). *Food Refrigeration Processes Analysis, Design and Simulation*. Elsevier, London.
- Cleland, A.C. and R.L. Earle (1977). A comparison of analytical and numerical methods of predicting the freezing times of foods. *Journal of Food Science*, 42: 1390.
- Cleland, A.C. and R.L. Earle (1979a). A comparison of methods for predicting the freezing times of cylindrical and spherical foodstuffs. *Journal of Food Science*, 44.
- Cleland, A.C. and R.L. Earle (1979b). Prediction of freezing times for foods in rectangular packages. *Journal of Food Science*, 44: 964.
- Cleland, A.C. and R.L. Earle (1982). Freezing time prediction for foods: a simplified procedure. *International Journal of Refrigeration*, 5(3): 134-140.

- Cleland, D.J., A.C. Cleland and R.L. Earle (1987). Prediction of freezing and thawing times for multi-dimensional shapes by simple formulae: I. Regular shapes. *International Journal of Refrigeration*, 10: 156-164.
- Dickerson, R.W.Jr. (1969). Thermal properties of food. In: D.K. Tressler, W.B. Van Arsdel and M.J. Copley (editors). *The Freezing Preservation of Foods*. 4<sup>th</sup> ed., Vol. 2, AVI. Westport, Conn.
- Dickerson, R.W.Jr. (1981). Enthalpy of frozen foods. In: *Handbook and Product Directory Fundamentals*. Society of Heating, Refrigerating, and Air-Conditioning Engineers, Atlanta, Ga.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited.
- Fennema, O.R. (1996). Water and ice. In: O.R. Fennema (editor). *Food Chemistry* 3<sup>rd</sup> edn. Marcel Dekker, New York. pp. 17-94.
- Fennema, O.R., W.D. Powrie and E.H. Marth (1973). *Low temperature preservation of foods and living matter*. Marcel Dekker, New York, pp. 3-207.
- Garthwaite, A. (1995). Fish raw material. In: R.J. Footitt and A.S. Lewis (editors). *The Canning of Fish and Meat*. Blackie Academic and Professional. pp. 17-43.
- Gutschmidt, J. (1964). In: A. Ciobanu, G. Lascu, V. Bercescu and L. Niculescu (editors). *Cooling Technology in the Food Industry*, 1975. Abacus Press. Turnbridge Wales, Kent.
- Heldman, D.R. (1974). Predicting the relationship between unfrozen water fraction and temperature during food freezing, using freezing point depressor. *Transactions of the ASAE Journal*, 17: 63.
- Heldman, D.R. (1982). Food properties during freezing. *Food Technology*, 36(2): 92.
- Heldman, D.R. (1983). Factors influencing food freezing rates. *Food Technology*, 37(4): 103-109.
- Heldman, D.R. (2007). Food Freezing. In: D.R. Helman and D.B. Lund (editors). *Handbook of Food Engineering*. Marcel Dekker, New York.
- Heldman, D.R. and D.P. Gorby (1975). Prediction of thermal conductivity in frozen food. *Transactions of the ASAE Journal*, 18: 156.
- Heldman, D.R. and R.P. Singh (1981). *Food Process Engineering*, 2<sup>nd</sup> ed. AVI, Westport, Conn.
- Hui, Y.H., P. Cornillon, I.G. Legaretta, M.H. Lim, K.D. Murrell and W. Nip (2004). *Handbook of Frozen Foods*. Marcel Dekker, New York, 720 pp.
- Jennings, B. (1999). Refrigeration for the new millennium. *Food Processors*, 68(5): 12-13.



- Joshi, C. and L.C. Tao (1974). A numerical method of simulating the axisymmetrical freezing of food systems. *Journal of Food Science*, 39: 623.
- Kopelman, I.J. (1966). *Transient heat transfer and thermal properties in food systems*. Ph.D. thesis, Michigan State University.
- Leniger, H.A. and W.A. Beverloo (1975). *Food Process Engineering*. D. Reidel, Dordrecht, pp. 351-398.
- Levy, F.L. (1958). J. Refrig 1:35. Cited by Bennen *et al.*, (1976). *Food Engineering Operations*, 2<sup>nd</sup> ed., Chap. 14. Applied Science, London.
- Mellor, J.D. (1976). Personal communications cited by A.C. Cleland and R.L. Earle. *Journal of Food Science*, 44: 958.
- Mott, L.F. (1964). The prediction of product freezing time. *Australian refrigeration air conditioning and heating*, 18: 16.
- Nagaoka, J., S. Takagi and S. Hotani (1955). Experiments on the freezing of fish in an air-blast freezer. *Proc. 9<sup>th</sup> International congress Refrigeration*, (2): 4.
- Ramaswamy, H.S. and M.A. Tung (1984). A review on predicting freezing times of foods. *Journal of Food Process Engineering*, 7(3): 169-203.
- Riedel, L. (1951). The refrigeration required to freeze fruits and vegetables. *Refrigeration Engineering*, (59): 670-673.
- Riedel, L. (1956). Calorimetric investigations of the freezing of fresh meat. *Kaltetechnik*, 8(12): 374-377 (in German).
- Riedel, L. (1957a). Calorimetric investigations of the meat freezing process. *Kaltetechnik*, 9: 38-40 (in German).
- Riedel, L. (1957b). Calorimetric investigations of the freezing of egg whites and yolks. *Kaltetechnik*, 9(11): 342-345 (in German).
- Sahagian, M.E. and H.D. Goff (1996). Fundamental aspects of the freezing process. In: L.E. Jeremiah (editor). *Freezing Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York, pp. 1-50.
- Sebok, A., I. Csepregi and C. Baar (1994). Causes of freeze cracking in fruits and vegetables. *Food Technology International Europe*, 66-68.
- Singh, R.P. and D.R. Heldman (1984). *Introduction to Food Engineering*. Academic Press, Orlando.
- Tao, L.C. (1967). Generalized numerical solutions of freezing a saturated liquid in cylinders and spheres. *American Institute of Chemical Engineers*, 13: 165.
- Tien, R.H. and G.E. Geiger (1967). A heat transfer analysis of the solidification of binary eutectic system. *Journal of Heat Transfer*, 9: 230.

- Tien, R.H. and G.E. Geiger (1968). The unidimensional solidification of binary eutectic system with a time-dependent surface temperature. *Journal of Heat Transfer*, 90(1): 27.
- Tien, R.H. and V. Koumo (1968). Unidimensional solidification of a subvariable surface temperature. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 242-283.
- Tien, R.H. and V. Koumo (1969). Effect of density change on the solidification of alloys. *Journal of Heat Transfer*, 92(1): 11-16.
- <http://vertassets.blob.core.windows.net/image/296d0971/296d0971-4322-11d4-8c53-009027de0829/osilbc.jpg>.



## Chương 7

# TÁC ĐỘNG CỦA LẠNH ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG THỰC PHẨM

### NỘI DUNG

1. Khái quát chung
2. Tương quan của tốc độ lạnh đông và chất lượng thực phẩm
3. Tác động của lạnh đông đến sự phát triển vi sinh vật
4. Sự biến đổi chất lượng của thực phẩm đông lạnh trong quá trình trữ đông
5. Sự ổn định của sản phẩm lạnh đông
6. Tan giá thực phẩm

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

### 1. KHÁI QUÁT CHUNG

Công nghệ lạnh đông phát triển đã góp phần tạo nên một phương pháp bảo quản tiềm năng giúp sản phẩm đảm bảo an toàn, duy trì giá trị dinh dưỡng và cảm quan, đồng thời giúp thực phẩm trở nên tiện dụng hơn. Lạnh đông và tồn trữ đông không chỉ giúp thực phẩm giữ chất lượng và ít biến đổi so với nguyên liệu tươi – điều mà các phương pháp bảo quản khác không thực hiện được, mà còn tạo sự thuận tiện và đa dạng nguồn thực phẩm, đặc biệt đối với các loại rau quả có mùa vụ thu hoạch ngắn hay giúp duy trì chất lượng thịt, cá mà nơi giết mổ đến nơi tiêu thụ khá xa (Clarke, 2004).

Trước kia, lạnh đông hoàn toàn là một biện pháp giúp hạn chế sự biến đổi của thực phẩm, đảm bảo an toàn về mặt vi sinh. Do đó, việc nấu chín trước khi sử dụng là một yêu cầu bắt buộc. Gần đây, xu hướng tạo ra các sản phẩm lạnh đông “tiện dụng” và “hiện đại”, có thể được sử dụng ngay ở dạng lạnh đông – điển hình như các loại bánh tráng miệng, kem, hay các phần ăn chuẩn bị sẵn và đông lạnh, được tan giá hay hâm nóng để sử dụng đang được quan tâm (Berry *et al.*, 2008).

Quá trình lạnh đông là bước quan trọng giúp hạ thấp nhiệt độ sản phẩm, nhờ đó ngăn chặn các biến đổi hóa học, sinh hóa cũng như sự phát triển của vi sinh vật, giúp duy trì chất lượng và sự an toàn thực phẩm. Tuy nhiên, quá trình lạnh đông và trữ đông nếu không được kiểm soát tốt sẽ làm ảnh hưởng đáng kể đến sự giảm sút, biến đổi thành phần dinh dưỡng, cảm quan và thậm chí tạo nên sự tái nhiễm vi sinh vật làm hư hỏng sản phẩm. Archer (2004) đã đề xuất các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng thực phẩm lạnh đông, bao gồm tốc độ lạnh đông, thành phần nguyên liệu ban đầu, kích thước nguyên liệu, điều kiện bao gói, nhiệt độ lạnh đông và bảo quản, thời gian bảo quản sản phẩm sau lạnh đông và đặc biệt là đặc điểm của vi sinh vật có trong nguyên liệu ban đầu cũng như khả năng phát triển của nó trong quá trình làm lạnh/lạnh đông. Trong đó, tốc độ lạnh đông là một trong những yếu tố có tác động lớn đến chất lượng sản phẩm và các quá trình biến đổi tiếp theo. Chính vì vậy, tìm hiểu ảnh hưởng của lạnh đông đến chất lượng thực phẩm được thực hiện với sự quan tâm đến tốc độ lạnh đông, điều kiện bảo quản, bao gói cũng như phương thức tan giá sản phẩm. Trong đó, tốc độ lạnh đông được xem là chìa khóa để kiểm soát sự tối ưu hóa của quá trình lạnh đông thực phẩm (Agoulon, 2012).

### 2. TƯƠNG QUAN CỦA TỐC ĐỘ LẠNH ĐÔNG VÀ CHẤT LƯỢNG THỰC PHẨM

#### 2.1 Tầm quan trọng của việc điều khiển tốc độ lạnh đông

Ngược lại với các quan niệm phổ biến về lạnh đông nói chung và lạnh đông thực phẩm nói riêng, sản phẩm lạnh đông không phải luôn ổn định về chất lượng. Tùy thuộc vào từng loại thực phẩm và nhiệt độ lạnh đông/trữ đông mà tỷ lệ nước đóng băng khác nhau (bảng 7.1), điều này làm cho sản phẩm mặc dù có khả năng ổn định về mặt vi sinh nhưng vẫn nhạy cảm với các phản ứng hóa học, sinh hóa (Agoulon, 2012).

**Bảng 7.1** Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tỷ lệ nước đóng băng trong một số sản phẩm thịt

| Nhiệt độ (°C) | Tỷ lệ nước đóng băng (%)   |                               |                                   |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
|               | Thịt nạc gà <sup>(1)</sup> | Thịt nạc bò <sup>(1)(2)</sup> | Fillet cá tuyết <sup>(1)(2)</sup> |
| -5            | 74                         | 74                            | 77                                |
| -10           | 83                         | 82                            | 84                                |
| -15           |                            | 85                            | 87                                |
| -20           | 88                         | 87                            | 89                                |
| -30           | 89                         | 88                            | 91                                |

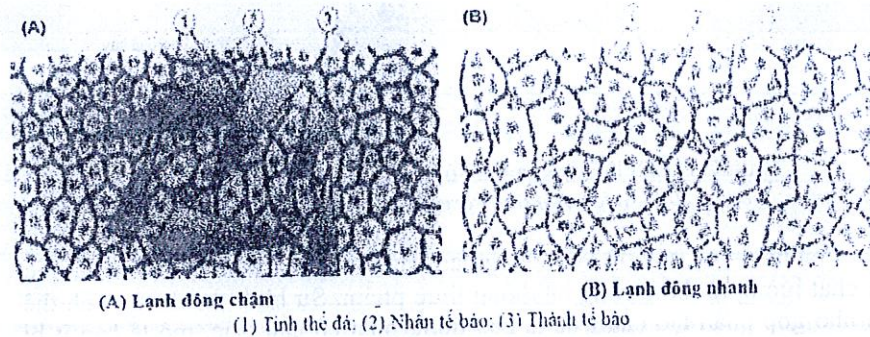
(1) Reidel (1957, trích dẫn bởi Agoulon, 2012)

(2) IIF (1986)



Bảng 7.1 cho thấy nhiệt độ sản phẩm khi kết thúc quá trình lạnh đông và loại nguyên liệu có ảnh hưởng đáng kể đến tỷ lệ nước đóng băng, làm thay đổi (gia tăng) nồng độ chất tan trong pha lỏng còn lại. Trong một số trường hợp, diễn hình như đối với thịt bò – ngay cả khi lạnh đông đến nhiệt độ ổn định ( $-20^{\circ}\text{C}$ ), vẫn còn đến hơn 10% lượng nước chưa đóng băng. Nồng độ chất tan tăng cũng là nguyên nhân giúp nồng độ enzyme có sẵn trong nguyên liệu tăng do sự cô đặc lạnh, gây các phản ứng biến đổi thực phẩm, ngay cả ở điều kiện nhiệt độ thấp. Trong nhiều trường hợp, sự phá hủy sản phẩm do tinh thể đá có thể được giải thích bởi sự khác biệt về kích thước và hình dạng tinh thể đá hình thành bên trong cấu trúc tế bào thực phẩm, phụ thuộc vào quá trình lạnh đông (Blond and Le Meste, 2004; Archer, 2004; Berry *et al.*, 2008).

Hình 7.1 biểu thị ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến kích thước và sự phân bố tinh thể đá trong tế bào.



**Hình 7.1** Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến số lượng và kích thước tinh thể đá hình thành trong tế bào  
(Nguồn: Agoulon, 2012)

Mô tế bào thực phẩm là hệ thống đa thành phần được cấu tạo với những khoảng không nội và ngoại bào. Khi thực phẩm được lạnh đông, tinh thể đá thường bắt đầu hình thành chủ yếu ở vùng ngoại bào. Tốc độ phát triển tinh thể đá phụ thuộc vào tốc độ di chuyển nhiệt và sự khuếch tán của nước ra ngoài bề mặt của tinh thể đá phát triển. Sự lạnh đông bên trong tế bào tương ứng với sự mất nước từ môi trường bên ngoài do sự chênh lệch nồng độ thẩm thấu. Khi tinh thể đá được hình thành trong không gian ngoại bào, nồng độ chất tan tăng và độ hoạt động của nước giảm. Để duy trì cân bằng hóa học, nước sẽ di chuyển từ bên trong tế bào ra môi trường ngoại bào. Thành tế bào, hay màng tế bào không phải là rào cản tốt để ngăn sự

tách nước bên trong nội bào ra bên ngoài và do đó, thúc đẩy sự hình thành tinh thể đá ở ngoại bào. Tuy nhiên, nếu tốc độ di chuyển nhiệt đủ cao để loại bỏ nhiệt kết tinh của các tinh thể đá ngoại bào và tạo độ quá lạnh cao bên trong tế bào, sự hình thành mầm tinh thể trong nội bào sẽ xảy ra. Sự phát triển tinh thể đá nội bào là chỉ số để đánh giá tốc độ lạnh đông nhanh (Blond and Le Meste, 2004).

## 2.2 Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến cấu trúc tế bào thực phẩm

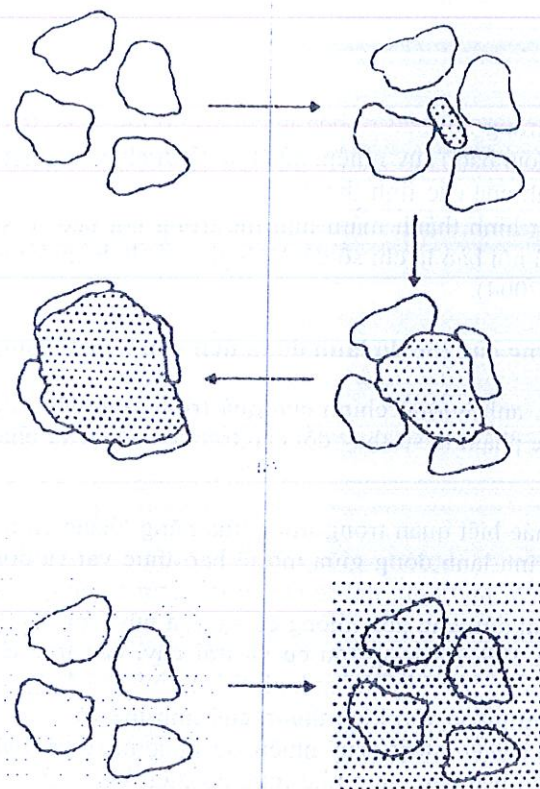
Như vậy, ảnh hưởng chính của quá trình lạnh đông đến sự thay đổi chất lượng thực phẩm là sự thay đổi cấu trúc tế bào do sự phát triển của tinh thể đá.

Có sự khác biệt quan trọng trong khả năng kháng chịu đối với sự phá hủy của quá trình lạnh đông giữa mô tế bào thực vật và động vật. Thịt có cấu trúc sợi mềm mại hơn, do đó chỉ bị tách rời trong quá trình lạnh đông mà không bị cắt đứt, cho nên không có sự phá hủy cấu trúc quá mức xảy ra (Devine *et al.*, 1996). Trong rau củ và trái cây, cấu trúc tế bào khá cứng chắc hơn nên dễ bị phá hủy do sự hình thành tinh thể đá (Cano, 1996). Mức độ phá hủy phụ thuộc vào kích thước của tinh thể và do đó ảnh hưởng rất lớn bởi tốc độ truyền nhiệt. Tuy nhiên, sự khác nhau về loại và chất lượng của nguyên liệu ban đầu cũng như mức độ điều khiển các xử lý trước lạnh đông có ảnh hưởng đáng kể đến sự thay đổi chất lượng thực phẩm hơn là sự thay đổi do nguyên nhân lạnh đông (Fellows, 2002).

Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến sự thay đổi cấu trúc mô tế bào thực vật được mô tả ở hình 7.2.

Như đã đề cập ở mục 2.1, trong suốt quá trình lạnh đông chậm, tinh thể hình thành và phát triển chủ yếu ở khoảng không gian bào và do đó làm biến dạng, phá vỡ các thành tế bào. Tinh thể đá có áp suất hơi nước thấp hơn các vùng bên trong tế bào và do đó nước di chuyển từ tế bào để phát triển tinh thể. Tế bào bị mất nước và mức độ phá hủy tăng khi nồng độ chất tan gia tăng và cấu trúc tế bào bị biến dạng, bóp méo. Trong tan giá, tế bào không phục hồi lại được hình dạng và khả năng trương phồng ban đầu. Cấu trúc thực phẩm bị mềm và các thành phần trong tế bào sẽ bị rò rỉ ra ngoài từ chỗ vỡ của tế bào (sự mất dịch).



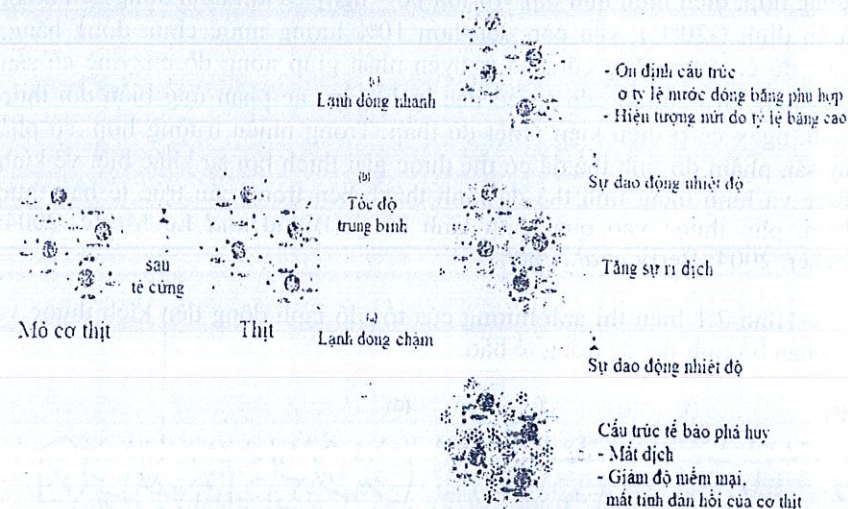


(a) Lạnh đông chậm  
(b) Lạnh đông nhanh

**Hình 7.2** Ảnh hưởng của quá trình lạnh đông đến cấu trúc mô tế bào thực vật  
(Nguồn: Meryman, 1963)

Khi thực phẩm được lạnh đông nhanh, có sự hình thành tinh thể đá nhỏ với kích thước nhỏ ở cả tế bào và khoảng không gian trong gian bào. Chính vì thế, sự phá hủy vật lý đối với tế bào xảy ra không đáng kể và do đó, không có sự chênh lệch áp suất hơi nước được hình thành, sự tách loại nước của tế bào rất nhỏ. Trong trường hợp này, cấu trúc của thực phẩm được duy trì (hình 7.2b). Tuy nhiên, tốc độ lạnh đông rất cao có thể là nguyên nhân tạo ứng suất (stress) cho một số loại thực phẩm, kết quả là mô tế bào bị phân cắt (Spiess, 1980), dẫn đến sự phá hủy tất cả các thành phần tế bào (các bộ phận, thành tế bào). Kết quả của sự phá hủy này có thể là nguyên nhân tạo sự kết hợp của enzyme và cơ chất – đang được phân tách riêng lẻ ở trong tế

bào nguyên vẹn khi chưa lạnh đông, đây cũng là nguyên nhân dẫn đến các phản ứng enzyme khác nhau. Trường hợp lạnh đông thịt, các phản ứng enzyme, đặc biệt là hoạt động của protease cũng góp phần làm thay đổi đặc tính cấu trúc, tăng sự rỉ dịch và khả năng giữ nước của sản phẩm, đặc biệt khi lạnh đông chậm hay có sự dao động nhiệt độ trong quá trình tồn trữ tiếp theo (hình 7.3).



**Hình 7.3** Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến chất lượng thịt  
(Nguồn: Genot, 2000, trích dẫn bởi Pérez-Chabela and Mateo-Oyagüe, 2004)

Nhìn chung, tốc độ lạnh đông cao dẫn đến kích thước tinh thể đá nhỏ và chất lượng tốt hơn trong hệ thống thực phẩm. Sự hình thành của tinh thể đá nhỏ góp phần tạo cấu trúc tế bào đồng nhất có cấu trúc, mô tế bào ít bị phá hủy và sự rỉ dịch được hạn chế (hình 7.3a). Tuy nhiên, khi điều khiển tốc độ lạnh đông rất cao, đặc biệt là trường hợp sử dụng tác nhân lạnh đông lỏng (điển hình như N<sub>2</sub> lỏng) là nguyên nhân làm cho sản phẩm bị nứt (Hung, 1997). Kim và Huang (1994) đã giải thích lý do cho sự hư hỏng này là do sự hình thành lớp vỏ cứng (crust) trên bề mặt tế bào khi lạnh đông do sự chênh lệch nhiệt độ lớn giữa nguyên liệu và môi trường, lớp vỏ này ngăn chặn sự tăng thể tích sản phẩm – thường có thể lên đến 9% do các tinh thể đá hình thành các nút mạng trong không gian, gây nên hiện tượng nứt bề mặt. Tuy nhiên, việc điều khiển nhiệt độ và tốc độ lạnh đông sẽ phụ thuộc vào từng loại sản phẩm và yêu cầu sử dụng khác nhau. Kennedy và Archer (1999) đã nhận thấy có sự khác biệt về cảm quan khi lạnh đông đậu xanh ở 3 phương thức khác nhau (bảng 7.2).



Hơn thế nữa, lạnh đông cũng là nguyên nhân tạo nên các sự thay đổi không mong muốn đến màu sắc, mùi vị và các thành phần dinh dưỡng quan trọng. Đặc tính nhũ hóa của thực phẩm có thể bị mất ổn định bởi quá trình đông lạnh và đôi khi có sự kết tủa protein từ dung dịch chất tan lạnh đông; điều này ngăn cản khả năng sử dụng rộng rãi sữa đông lạnh. Trong các loại bánh nướng, cần thiết phải sử dụng tinh bột có amylopectin với tỷ lệ cao nhằm ngăn cản sự lão hóa tinh bột trong quá trình lạnh đông chậm và trữ đông (Fellows, 2002). Chi tiết ảnh hưởng của lạnh đông đến chất lượng từng loại sản phẩm cụ thể được trình bày ở các chương 9 đến chương 13.

**Bảng 7.2** Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến giá trị cảm quan đậu xanh

| Thời gian yêu cầu để nhiệt độ tâm sản phẩm đạt -20°C | Tính chất cảm quan của sản phẩm sau khi nấu            | Phương thức lạnh đông       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------|
| < 30 phút                                            | Đặc tính cấu trúc ổn định<br>Màu sắc và vị bình thường | Sử dụng N <sub>2</sub> lỏng |
| 30 phút – 2 giờ                                      | Mất cấu trúc<br>Màu sắc và vị bình thường              | Tủ đông có thổi gió         |
| > 12 giờ                                             | Mất cấu trúc<br>Màu sắc và vị bị phá hủy               | Tủ đông không có thổi gió   |

(Nguồn: Kennedy and Archer, 1999)

### 3. TÁC ĐỘNG CỦA LẠNH ĐÔNG ĐẾN SỰ PHÁT TRIỂN VI SINH VẬT

#### 3.1 Sự phát triển của vi sinh vật trong thực phẩm lạnh đông

Thực phẩm lạnh đông có thể đối diện với mối nguy về vi sinh vật do khả năng hoạt động của một số loại vi khuẩn, nấm men và nấm mốc ưa lạnh có thể phát triển ở nhiệt độ thấp (Olson and Nottingham, 1980). Một số vi sinh vật ưa lạnh, trong điều kiện không chịu các áp lực bên ngoài, vẫn có thể phát triển ở nhiệt độ rất thấp, điển hình như vi khuẩn gram âm G(-) có khả năng phát triển ở nhiệt độ -4°C, vi khuẩn gram dương G(+) vẫn hoạt động tốt ở nhiệt độ -7°C. Tương tự, nấm mốc *Thamnidium elegans* có thể phát triển ở nhiệt độ -7°C ở điều kiện quá lạnh trong suốt tiến trình lạnh đông thực phẩm. Dòng vi sinh vật này vẫn có khả năng tăng trưởng ở nhiệt độ -10°C (Gill, 2004).

Mặc dù trong suốt tiến trình lạnh đông và trữ đông sản phẩm, sự thay đổi nhiệt độ đột ngột, sự gia tăng nồng độ chất tan do quá trình cô đặc lạnh khi nước đóng băng hay áp lực thẩm thấu đều là yếu tố gây stress, giúp ức

chế hoạt động của các vi sinh vật. Tuy nhiên, ngay cả khi sự phát triển của các vi sinh vật ở mật độ rất thấp, chúng cũng có khả năng gia tăng mật số khi có điều kiện hoạt động thuận lợi, điển hình như trong giai đoạn tan giá hay có sự dao động nhiệt độ trong quá trình tồn trữ. Điều này làm tăng khả năng lây nhiễm, gây hư hỏng và giảm chất lượng thực phẩm (Lowry and Gill, 1984).

Ở nhiệt độ trên -3°C, các bào tử từ vi khuẩn G(-) có khả năng phát triển và làm thịt hư hỏng do sự hình thành mùi hôi và biến đổi vị trong vòng 2 ÷ 3 tuần bảo quản. Ở nhiệt độ -5°C, mặc dù có sự phát triển của một số vi khuẩn G(+), tuy nhiên sự hư hỏng của thịt chủ yếu là do sự phát triển của các nấm men sinh độc chất. Sự hình thành các bào tử nấm men, và cả nấm mốc cùng với sự hư hỏng thịt có thể nhìn thấy ở thịt được trữ đông ở nhiệt độ này sau 6 tháng (Gill, 2004).

Nhìn chung, nấm men và nấm mốc có thể phát triển ở nhiệt độ thấp, thậm chí đến -10°C, tuy nhiên khả năng sinh bào tử gây hư hỏng thường phát triển khi nhiệt độ tăng lên trên -5°C. Điều này có thể xảy ra khi có sự dao động nhiệt độ trong quá trình bảo quản hay khi tan giá thịt. Chính vì vậy, việc lạnh đông và trữ đông thực phẩm ở nhiệt độ thấp hơn -10°C cùng với việc kiểm soát quá trình tan giá - ứng dụng tan giá ở nhiệt độ thấp (dưới 4°C) hay tan giá nhanh để vi sinh vật không có khả năng thích nghi với nhiệt độ thấp cần được quan tâm (Lowry and Gill, 1984a; Lowry and Gill, 1984b). Trong trường hợp bảo quản ở nhiệt độ gần -10°C hay cao hơn, sự hư hỏng do vi sinh vật vẫn có khả năng xảy ra (Gill, 2004).

#### 3.2 Sự phá hủy của vi sinh vật trong quá trình lạnh đông và trữ đông sản phẩm

Trong quá trình lạnh đông, một lượng vi sinh vật sẽ bị tiêu diệt ở những khu vực có sự hình thành tinh thể đá. Sự phá hủy đến chết (lethal damage) có thể tùy thuộc vào từng loại vi sinh vật, nhưng nhìn chung sự phá hủy đến gần mức gây chết thường xảy ra hơn. Sau tan giá các vi sinh vật này có thể hồi phục lại. Các nghiên cứu cho thấy số lượng vi sinh vật sống sót của sản phẩm lạnh đông sâu thường thấp hơn so với mật số vi sinh vật của sản phẩm sau tan giá (Fellows, 2002).

Sự ức chế hoạt động của vi sinh vật còn phụ thuộc vào tốc độ lạnh đông thực phẩm, điều này còn có ý nghĩa tích cực trong việc ngăn cản các vi sinh vật chịu lạnh có khả năng thích nghi với điều kiện nhiệt độ thấp. Trong điều kiện có sự hiện diện của vi sinh vật gây bệnh trong nguyên liệu, nếu quá trình lạnh đông kéo dài hay tốc độ lạnh đông chậm, vi sinh vật có khả



năng phát triển và bị hư hỏng trước khi quá trình lạnh đông hoàn tất (Zaritzky and La Plata, 2000; Gill, 2004). Bảng 7.3 thể hiện ảnh hưởng của vận tốc làm lạnh đến hiệu quả ức chế hoạt động của vi khuẩn *E. coli*, cho thấy có sự giảm đáng kể mật số vi khuẩn ở một vận tốc làm lạnh nhất định, trong trường hợp làm lạnh cực nhanh, vi sinh vật sẽ chuyển sang trạng thái ngủ đông và có khả năng hoạt động lại khi tan giá.

**Bảng 7.3** Ảnh hưởng của vận tốc làm lạnh đến tỷ lệ *E. coli* sống sót

| Vận tốc làm lạnh<br>(°C/phút) | Tỷ lệ <i>E. coli</i> sống sót<br>(% mật số ban đầu) |
|-------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 1                             | 30                                                  |
| 10                            | 65                                                  |
| 100                           | 18                                                  |
| 1000                          | 75                                                  |

(Nguồn: Calcott and Madeod, 1975, trích dẫn bởi Gill, 2004)

Trong quá trình bảo quản lạnh đông, sự tiêu diệt vi sinh vật có thể diễn ra nhưng sự sinh độc tố và enzyme của các vi khuẩn thì lại không bị ảnh hưởng. Nhìn chung, vi khuẩn gram (+) (*Bacillus*, *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Staphylococcus*, *Micrococcus*, *Streptococcus*) có sức chịu đựng trong điều kiện lạnh đông tốt hơn vi khuẩn gram (-) (*Escherichia*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Vibrio*, *Salmonella*). Sinh vật ký sinh gây bệnh có thể bị tiêu diệt trong điều kiện lạnh (Fellows, 2002).

#### 4. SỰ BIẾN ĐỔI CHẤT LƯỢNG CỦA THỰC PHẨM ĐÔNG LẠNH TRONG QUÁ TRÌNH TRỮ ĐÔNG

##### 4.1 Sự biến đổi vật lý

Bao gồm biến đổi hình dạng, khối lượng,... nhưng quan trọng hơn cả là sự mất nước và bay hơi ẩm từ bề mặt dẫn đến các hiện tượng mất nước và tái kết tinh, nó là nguyên nhân gây ra tổn hao tự nhiên cho khối lượng sản phẩm.

###### 4.1.1 Sự tái kết tinh

Sự tái kết tinh ở sản phẩm lạnh đông trong quá trình bảo quản là rất quan trọng vì nó là nguyên nhân làm giảm chất lượng sản phẩm. Trong suốt quá trình trữ đông, sự kết tinh lại có thể xảy ra: tinh thể đá không giữ được sự ổn định và trải qua sự thay đổi về số lượng, kích thước và hình dạng (Zaritzky, 2004). Tinh thể đá mới hình thành có kích thước lớn, dễ dàng phá

hủy cấu trúc tế bào, giảm cấu trúc sản phẩm và tăng sự mất nước sau khi tan giá. Sự kết tinh lại xảy ra như kết quả của sự chênh lệch năng lượng bề mặt giữa pha rắn và pha không đóng băng. Áp suất hơi ở bề mặt của tinh thể gia tăng theo độ cong của bề mặt. Do đó, sự khuếch tán hơi nước từ các vùng có độ cong khác nhau xảy ra. Chính vì lý do này, sự kết tinh lại khó xảy ra với tinh thể đá có kích thước nhỏ. Thêm vào đó, sự dao động nhiệt độ trong suốt quá trình tồn trữ cũng là một trong những nguyên nhân gây nên sự kết tinh lại (Fellows, 2002).

Sự tái kết tinh sẽ gây ra sự mất ẩm và phá hủy cấu trúc sản phẩm. Các thành phần hòa tan khác trong thực phẩm ở nồng độ thấp cũng vì thế mà biến thành tinh thể, chẳng hạn như lactose ở trong kem sẽ chuyển thành dạng cát (tinh thể) sau một vài tháng bảo quản (Zaritzky and La Plata, 2000; Fellows, 2002).

##### 4.1.2 Sự cháy lạnh

Khi thực phẩm đông lạnh được bảo quản mà không có màng bao (rào cản bảo vệ) như màng plastic,... sự mất nước diễn ra và hình thành một lớp màng mờ đục trên bề mặt sản phẩm và được gọi là hiện tượng cháy lạnh. Sự cháy lạnh là nguyên nhân gây ra sự thăng hoa của các tinh thể đá trên bề mặt sản phẩm, khi áp suất hơi nước của đá cao hơn áp suất hơi của không khí môi trường, làm bề mặt sản phẩm bị mất nước (Fellows, 2002). Khi sản phẩm được bao gói trong màng bao không thấm hơi nước thì một lượng ẩm dạng sương sẽ đọng lại trên màng bên trong bao gói. Nếu nguyên liệu được bao gói không phù hợp và nhiệt độ trong kho lạnh thường thay đổi thì cũng dẫn tới hiện tượng cháy lạnh.

##### 4.1.3 Một số vấn đề đặc trưng khác

Đối với gia súc vừa mới được giết mổ, nếu đem lạnh đông ở giai đoạn tiền tê cứng thì một lượng ẩm lớn sẽ bị mất, sự co cơ quá mức và sự mất khả năng liên kết với nước sẽ diễn ra. Trường hợp này thường gặp ở thịt cừu non tươi, thỉnh thoảng vẫn thấy ở thịt cừu già, nhưng không gặp ở thịt bò vì kích thước bò lớn hơn. Ở New Zealand, thịt cừu chỉ được lạnh đông sau khoảng 24 giờ giết mổ để tránh được sự co rút vì lạnh (Zaritzky and La Plata, 2000; Zaritzky, 2004)

Thịt nghiền ở giai đoạn tiền tê cứng thường được ướp muối rồi mới lạnh đông để giữ được liên kết với nước, mặt khác muối còn làm thay đổi điểm đẳng điện của thịt xuống mức pH thấp hơn (Fellows, 2002).



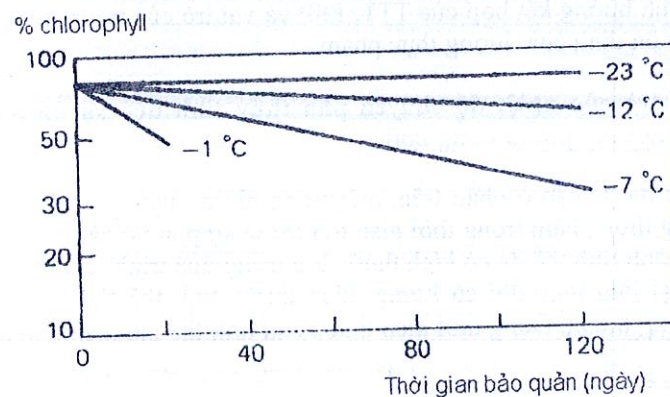
#### 4.2 Ảnh hưởng của các biến đổi hóa học xảy ra trong quá trình đông và tồn trữ đông đến chất lượng sản phẩm

Trong quá trình bảo quản thực phẩm lạnh đông, sự biến tính của protein có thể xảy ra dẫn đến sự thay đổi cấu trúc và khả năng giữ nước của thực phẩm, thịt cá có cấu trúc trở nên dai hơn, thịt đỏ và thịt gia cầm trở nên cứng hơn.

Thêm vào đó, sự ôi hóa của các hợp chất lipid do phản ứng oxy hóa chất béo xảy ra cũng làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm lạnh đông trong quá trình tồn trữ.

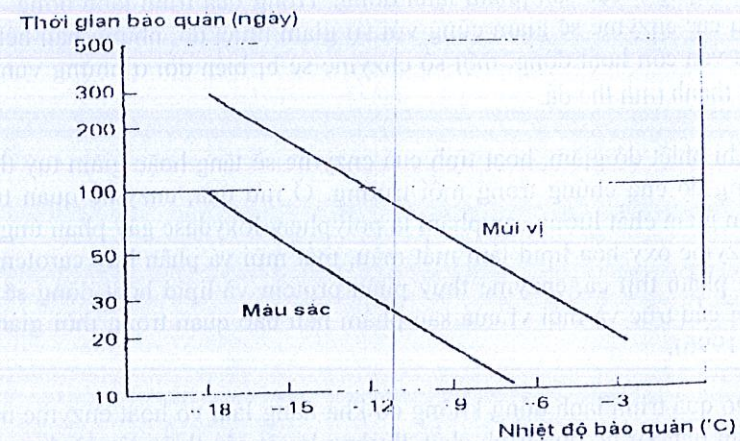
Các tiến trình biến đổi hóa học ở thực phẩm lạnh đông trong quá trình tồn trữ bao gồm:

- Sự thay đổi màu sắc của thịt: màu đỏ tươi của thịt sẽ chuyển thành màu nâu do sự biến đổi của oxymyoglobin thành metmyoglobin
- Sự thay đổi màu sắc ở rau quả: chủ yếu là do sự biến đổi của các hợp chất phenol và chlorophyll. Các sắc lục và lục lạp bị phá hủy, chlorophyll bị biến đổi chậm thành pheophytine (màu nâu), quá trình này thậm chí vẫn diễn ra trong trường hợp có chân rau quả trước. Ở trái cây, sự thay đổi pH sẽ làm đổi màu của anthocyanine.



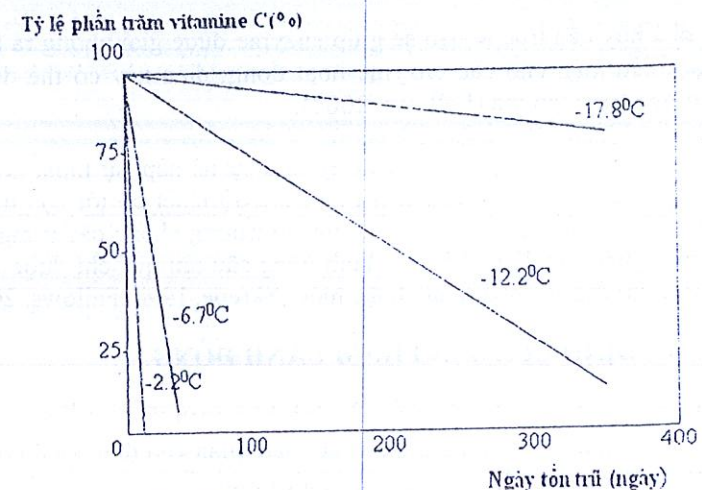
**Hình 7.4** Ảnh hưởng của thời gian bảo quản đến sự duy trì chlorophyll trong rau  
(Nguồn: Jul, 1984, trích dẫn bởi Fellows, 2002)

- Đồng thời với sự thay đổi màu sắc, việc giảm mùi vị cũng xảy ra (hình 7.4).



**Hình 7.5** Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản đến sự thay đổi tính chất của rau  
(Nguồn: Jul, 1984, trích dẫn bởi Fellow, 2002)

- Sự giảm hàm lượng các vitamin, đặc biệt có sự mất mát các vitamin tan trong nước (vitamin C, acid pantothenic) tại nhiệt độ tiền lạnh đông. Hình 7.6 cho thấy sự giảm hàm lượng của vitamin C bởi quá trình lạnh đông.



**Hình 7.6** Sự tổn thất vitamin C theo thời gian tồn trữ  
(Nguồn: Camo, 1996)



#### 4.3 Sự biến đổi sinh hóa

Hoạt động của enzyme thường là nguyên nhân chính dẫn đến sự biến đổi chất lượng ở các sản phẩm lạnh đông. Trong quá trình lạnh đông, hoạt tính của các enzyme sẽ giảm cùng với sự giảm nhiệt độ, nhưng hầu hết các enzyme vẫn còn hoạt động, một số enzyme sẽ bị biến đổi ở những vùng có sự hình thành tinh thể đá.

Khi nhiệt độ giảm, hoạt tính của enzyme sẽ tăng hoặc giảm tùy thuộc vào nồng độ của chúng trong môi trường. Ở rau quả, enzyme quan trọng nhất làm giảm chất lượng sản phẩm là polyphenoloxylase gây phản ứng hóa nâu, enzyme oxy hóa lipid làm mất màu, mất mùi và phân hủy carotene. Ở các sản phẩm thịt cá, enzyme thủy phân protein và lipid hoạt động sẽ làm thay đổi cấu trúc và mùi vị của sản phẩm nấu bao quản trong thời gian dài (Cano, 1996).

Do quá trình lạnh đông không có khả năng làm vô hoạt enzyme nên ở giai đoạn tiền xử lý, quá trình chần thường là rất cần thiết để giữ được chất lượng sản phẩm. Tuy nhiên, ở một vài loại sản phẩm (cá, gia cầm,...) lại không cho phép thực hiện quá trình tiền xử lý bằng nhiệt nên chất lượng dễ bị giảm sút do hoạt động của enzyme là chủ yếu.

Bên cạnh đó, sự hư hỏng còn có thể xảy ra do tác động tiềm ẩn của enzyme: enzyme sẽ được giải phóng ra từ các tế bào (đặc biệt là lysozyme – nơi chứa nhiều các hydrolase) bị phá hủy do tác động cơ học (chủ yếu là sự hình thành các tinh thể đá).

Sự phá hủy cấu trúc tế bào sẽ giúp enzyme được giải phóng ra khỏi tế bào và tạo điều kiện cho các enzyme hoạt động; điều này có thể dễ dàng quan sát ở quá trình tan giá (Fellows, 2002).

Sau thu hoạch, các quá trình sinh lý như sự hô hấp, sự thoát hơi nước của thực vật... không thể ngừng nên một mức độ nhiệt độ tối hạn đã được thiết lập ra. Trong suốt tiến trình lạnh đông, sự trương phồng đặc trưng của tế bào sẽ giảm. Điều này làm cho việc lạnh đông sâu rau quả chỉ được xem là hiệu quả đối với các sản phẩm nấu hoặc luộc (Skrede, 1996; Fellows, 2002)

#### 5. SỰ ỔN ĐỊNH CỦA SẢN PHẨM LẠNH ĐÔNG

Yếu tố quan trọng nhất trong quá trình bảo quản thực phẩm lạnh đông là thời gian bảo quản. Tuy nhiên, thời gian bảo quản khó điều khiển được vì nó phụ thuộc bởi quá trình mua bán trên thị trường.

Trong khi đó, nhiệt độ trong suốt quá trình tồn trữ có thể không chế được. Ở nhiều quốc gia, quy định bảo quản thực phẩm đông lạnh phải duy trì ở  $-18^{\circ}\text{C}$  hoặc thấp hơn trong suốt quá trình tồn trữ và phân phối. Nhiệt độ cao hơn chỉ được cho phép trong một khoảng thời gian ngắn như quá trình tan giá hoặc trong các tủ trưng bày ở các cửa hàng bán lẻ. Thông thường nhà sản xuất thực phẩm đông lạnh và các nhà phân phối yêu cầu bảo quản thực phẩm lạnh đông ở nhiệt độ thấp hơn  $-18^{\circ}\text{C}$  để có thể đảm bảo được chất lượng sản phẩm và tránh những ảnh hưởng của các hiện tượng như sự tái kết tinh, sự thăng hoa, sự di chuyển ẩm và hiện tượng cháy lạnh.

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, nhiệt độ chuyển pha thủy tinh đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình bảo quản thực phẩm, quyết định đến sự ổn định của thực phẩm. Trên cơ sở đó, khái niệm “kỹ thuật ổn định nhiệt độ thấp” (cryostabilization technology) được đưa ra, mô tả các kỹ thuật thực tế trong công nghiệp nhằm ổn định thực phẩm lạnh đông, hay sản phẩm đông khô (sấy thăng hoa) (Sahagian and Goff, 1996).

Bên cạnh đó, việc đảm bảo chất lượng trong quá trình tồn trữ cần phải có sự kết hợp cả ba điều kiện: thời gian bảo quản (Time), nhiệt độ bảo quản (Temperature) và khả năng chịu được các tác động xảy ra trong quá trình bảo quản (Tolerance), tùy thuộc vào từng loại thực phẩm. Ngoài ra, quá trình chế biến (Processing), điều kiện bao gói bảo quản (Packaging) và tính chất của nguyên liệu (Product) cũng có ảnh hưởng tương tác và chi phối khả năng ổn định của thực phẩm lạnh đông.

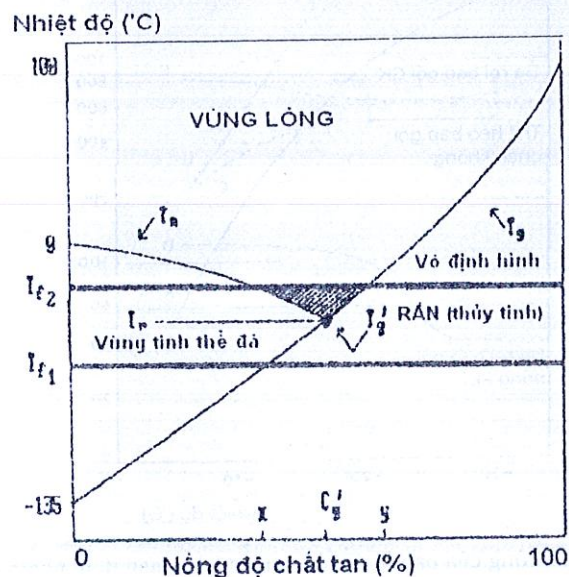
Chính vì thế, nghiên cứu khả năng tồn trữ thực phẩm cần phải quan tâm đến ảnh hưởng kết hợp của TTT, PPP và vai trò của trạng thái thủy tinh đối với sự ổn định chất lượng thực phẩm.

##### 5.1 Vai trò của nhiệt độ chuyển pha thủy tinh đến sự ổn định chất lượng thực phẩm đông lạnh

Như đã đề cập ở phần trên, một trong những nguyên nhân làm giảm chất lượng thực phẩm trong thời gian tồn trữ là sự phá vỡ cấu trúc tế bào do sự hình thành tinh thể đá có kích thước lớn trong quá trình lạnh đông hay sự kết tinh lại làm thay đổi số lượng, kích thước tinh thể theo chiều hướng không mong muốn. Đồng thời kích thước của tinh thể tạo thành do quá trình kết tinh các chất tan ở trạng thái quá bão hòa cũng dẫn đến sự hư hỏng cấu trúc sản phẩm. Các nguyên nhân này có liên quan đến nhiệt độ và phụ thuộc đặc tính cấu trúc của tế bào.



Lạnh đông và tồn trữ đông thực phẩm ở nhiệt độ dưới điểm  $T_g$ , các thành phần trong thực phẩm sẽ được kết tinh ở trạng thái thủy tinh, vô định hình (hình 7.7): không có tinh thể được nhận biết bằng mắt thường, không có các phản ứng vật lý, hóa học, sinh hóa, vi sinh xảy ra làm hư hỏng thực phẩm. Sản phẩm được bảo quản trong điều kiện “siêu ổn định”. Nhiệt độ  $-18^\circ\text{C}$  có thể giúp thực phẩm không biến đổi chất lượng về mặt vi sinh do ở chế độ này, các vi sinh vật gây hại đều bị kiểm hãm hoạt động; tuy nhiên, vẫn có sự hư hỏng chất lượng xảy ra.



Hình 7.7 Giản đồ pha lý tưởng của hệ thống thực phẩm  
(Nguồn: Levine and Slade, 1988)

Nhiệt độ  $T_g$  của hầu hết thực phẩm thấp hơn  $-40^\circ\text{C}$  (bảng 6.1 – chương 6), chính vì thế, bảo quản thực phẩm ở nhiệt độ thấp hơn  $-18^\circ\text{C}$  và đặc biệt ở  $-40^\circ\text{C}$  thường mang lại sự cải thiện tốt hơn về chất lượng.

Tuy nhiên, bên cạnh ảnh hưởng của nhiệt độ chuyển pha thủy tinh  $T_g$  đến sự ổn định chất lượng thực phẩm, các yếu tố khác như đặc tính cấu trúc tế bào, điều kiện chế biến, bao gói bảo quản và loại sản phẩm cũng có tác động rất lớn đến các biến đổi này. Chính vì thế, nghiên cứu khả năng tồn trữ đông thực phẩm cần phải được xem xét ở nhiều khía cạnh.

## 5.2 Ảnh hưởng của TTT – PPP đến khả năng tồn trữ thực phẩm

Những vấn đề cơ bản của lý thuyết TTT (Time, Temperature, Tolerance) bao gồm:

- Có mối quan hệ giữa nhiệt độ và thời gian bảo quản ở nhiệt độ đó đối với các sản phẩm lạnh đông đến mức biến đổi chất lượng có thể chấp nhận được (High quality life – HQL)
- Sự thay đổi chất lượng sản phẩm trong suốt quá trình bảo quản và phân phối ở những nhiệt độ khác nhau sẽ được tích lũy dần lên trên toàn bộ tiến trình bảo quản. Quá trình biến đổi này là không thuận nghịch và không ảnh hưởng đến chất lượng của toàn tiến trình (Practical storage life – PSL).

**Đối với trường hợp HQL:** thời gian bảo quản dựa trên cơ sở của một hay nhiều các biến đổi về vật lý, hóa học và sinh hóa theo nhiều đường hướng khác nhau. HQL được định nghĩa là khoảng thời gian từ khi lạnh đông sản phẩm có chất lượng cao (high quality product) đến khi có 70% kết quả đánh giá cảm quan nhận ra sự khác biệt về chất lượng so với ban đầu, khi thực phẩm được tồn trữ ở nhiệt độ  $-40^\circ\text{C}$  hay thấp hơn (thông thường là  $-60 \div -70^\circ\text{C}$ ). Phương pháp tam giác và phương pháp Hedonic thường được áp dụng để đánh giá chất lượng.

**Thời gian bảo quản thực tế (PSL)** là thời gian tồn trữ sau khi lạnh đông mà sản phẩm vẫn duy trì các tính chất đặc trưng và được chấp nhận bởi người tiêu dùng hay đáp ứng yêu cầu cho các quá trình chế biến tiếp theo.

Các yếu tố cơ bản có ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm lạnh đông là:

- Tính tự nhiên và chất lượng của sản phẩm ở thời gian lạnh đông
- Quá trình sơ chế và lạnh đông
- Sự bao gói
- Nhiệt độ tồn trữ và sự dao động nhiệt độ trong suốt thời gian tồn trữ
- Thời gian bảo quản.

Trong đó, (i), (ii) và (iii) được gọi là nhân tố PPP (Product – Processing – Packaging) và hai yếu tố còn lại (iv) và (v) được xem như nhân tố TTT (Time – Temperature – Tolerance).



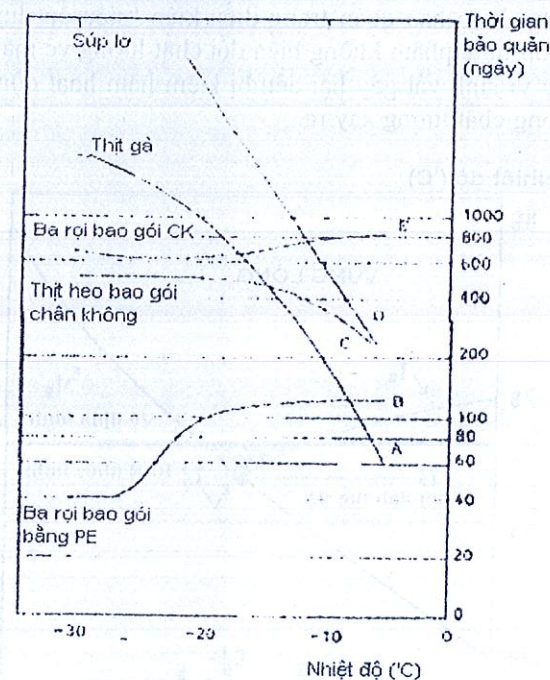
Thông thường, trong suốt giai đoạn trữ đông có sự tích lũy từ từ và mất mát chất lượng không thuận nghịch. Sự mất mát chất lượng tăng lên do các biến đổi riêng lẻ hoặc kết hợp về vật lý, hóa lý, hóa học và sinh hóa. Tuy nhiên, thường có một nhân tố hạn chế có ảnh hưởng đến thời gian bảo quản lạnh đông (thí dụ như sự mất nước, sự thay đổi do enzyme,...). Sự thay đổi vật lý là nguyên nhân chủ yếu gây ra sự mất nước, trong nhiều trường hợp, có thể dẫn đến sự cháy lạnh. Các biến đổi hóa lý chủ yếu tăng do sự gia tăng nồng độ dịch bào khi lạnh đông. Điều này dẫn đến sự biến tính protein, do đó, làm gia tăng sự rã dịch khi tan giá. Sự thay đổi hóa học, sinh hóa gia tăng do hoạt động của enzyme, có thể dẫn đến các phản ứng dây chuyền làm ảnh hưởng đến màu, mùi, cấu trúc,...

Các điều kiện tiền xử lý trước khi lạnh đông, chẳng hạn như quá trình chần có vai trò rất lớn đến sự ổn định chất lượng sản phẩm. Quá trình chần có tác động gia tăng trực tiếp sự thay đổi của vách tế bào khi lạnh đông, chủ yếu là nhờ khả năng vô hoạt các enzyme phá hủy tế bào và phản ứng làm giảm cấu trúc sản phẩm. Trong một số rau quả như cải Brussel, quá trình chần với thời gian dài được đề nghị nhằm ức chế hoàn toàn các enzyme không mong muốn. Tuy nhiên, điều này dẫn đến rau có thể bị nấu chín ở vùng bề mặt sản phẩm, làm giảm giá trị cảm quan và thay đổi tính chất sản phẩm. Sự chín bề mặt rau củ có thể tránh được bằng một công đoạn xử lý nhiệt nhẹ (52°C) trước khi chần chính thức giúp giảm được 20% thời gian chần (Cano, 1996; Fellows, 2002).

Cấu trúc rau cũng có thể được cải thiện bằng phương pháp tiền xử lý ở nhiệt độ thấp hay nhiệt độ ôn hòa. Quá trình này làm kích hoạt enzyme PME (pectin methylesterase) trong rau ở nhiệt độ 60 ÷ 70°C. Nhờ đó, một lượng lớn nhóm carboxyl tự do được sinh ra trên phân tử pectine, chúng có khả năng liên kết thông qua cầu nối  $Ca^{2+}$  có mặt trong mô tế bào (Basah and Ramaswamy, 1988; Van Buggenhout, 2004). Tuy nhiên, việc áp dụng chế độ tiền xử lý trước khi lạnh đông cho mỗi loại sản phẩm là khác nhau, tùy thuộc vào tính chất của sản phẩm.

Thêm vào đó, bao bì cũng có tác động rất lớn đến khả năng bảo quản. Thịt ba rọi heo bao gói trong điều kiện chân không có thời gian tồn trữ dài hơn rất nhiều khi so sánh với bảo quản trong bao bì PE. Thời gian bảo quản phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ; thông thường thời gian bảo quản sản phẩm dài hơn khi tồn trữ ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, đối với các loại sản phẩm có hàm lượng lipid cao, việc bảo quản ở nhiệt độ quá thấp thường làm cho thời gian bảo quản trở nên ngắn hơn (hình 7.8).

Mối quan hệ giữa nhiệt độ, thời gian và khả năng chịu đựng không phải là một hàm toán học mà chỉ là các thông số thực nghiệm, có biên độ dao động lớn chủ yếu do sự thay đổi chất lượng sản phẩm, phương pháp chế biến và sự bao gói (PPP). Chính vì thế, có sự khác biệt lớn về thời gian bảo quản thực tế giữa các sản phẩm khác nhau và ngay cả trong cùng một sản phẩm.



Hình 7.8 Ảnh hưởng của bao bì đến khả năng bảo quản thực phẩm lạnh đông  
(Nguồn: Heldman, 2007)

## 6. TAN GIÁ THỰC PHẨM

### 6.1 Vai trò quan trọng của công đoạn tan giá

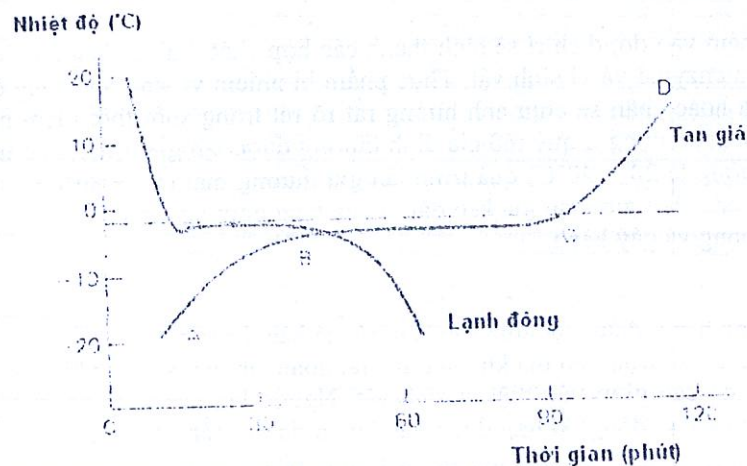
Chất lượng sản phẩm cho người tiêu dùng luôn là mối quan tâm của hầu hết các nhà sản xuất. Bởi vì chất lượng có đảm bảo thì khách hàng mới tin tưởng vào thương hiệu sản phẩm và do đó thị trường tiêu thụ sản phẩm mới ổn định lâu dài. Quá trình tan giá là một khâu quyết định chất lượng sản phẩm lạnh đông. Sản phẩm đã qua các khâu từ nguyên liệu đến làm lạnh đông, tồn trữ đủ đạt đầy đủ tiêu chuẩn kỹ thuật, nhưng đến khâu tan giá



không thực hiện tốt thì sản phẩm trở nên hư hỏng. Tan giá không đúng quy cách có thể tạo ra những biến đổi sâu sắc trong cấu trúc của hệ thống tế bào sản phẩm, của thành tế bào và kể cả thành phần hóa học của dịch bào. Trong khi ở các sản phẩm khác như thịt cá tan giá nhanh có vai trò quan trọng trong việc giữ cấu trúc, ngăn cản sự rỉ dịch và làm chậm sự phát triển vi sinh vật thì sản phẩm rau lạnh đông cần tan giá chậm để đủ thời gian cho quá trình phục hồi toàn bộ những tính chất ban đầu của sản phẩm so với trước khi lạnh đông (Fellows, 2002).

## 6.2 Quá trình tan giá

Tan giá hay rã đông (thawing) là quá trình chuyển đổi nước đang ở trạng thái rắn (tinh thể đá) trong sản phẩm đông lạnh sang trạng thái lỏng mà vẫn giữ nguyên thuộc tính ban đầu của chúng như trước khi làm lạnh đông. Tan giá (hình 7.9) là quá trình ngược lại của quá trình lạnh đông, làm tăng nhiệt độ của sản phẩm đông lạnh lên điểm đóng băng của dịch bào và tiếp tục chuyển dạng rắn của dịch bào sang dạng lỏng; đồng thời với sự sắp xếp lại hàm ẩm trong tế bào để không làm tổn thất dịch bào.



A - B: giai đoạn gia nhiệt (tempering)  
B - C: giai đoạn tan giá (thawing)  
C - D: giai đoạn gia nhiệt (heating) ở nhiệt độ môi trường

Hình 7.9 Sự biến đổi nhiệt độ của quá trình tan giá theo thời gian  
(Nguồn: Fennema and Powrie, 1964)

Điểm đặc biệt là trong suốt quá trình tan giá, thực phẩm không trải qua các trạng thái tương đương với giai đoạn quá lạnh và hình thành tinh thể. Điểm bắt đầu tan giá không được định nghĩa một cách rõ ràng như điểm bắt đầu lạnh đông. Tan giá thường xảy ra chậm hơn lạnh đông trong trường hợp sự chênh lệch nhiệt độ giữa thực phẩm với môi trường tan giá cũng giống như chênh lệch nhiệt độ giữa thực phẩm với môi trường lạnh đông; và hệ số truyền nhiệt bề mặt cho cả hai trường hợp là giống nhau. Tan giá cần phải có sự hấp thụ ẩn nhiệt thông qua lớp nước đóng, được tạo và gia tăng khi rã đông thực phẩm. Ngược lại, trong suốt quá trình lạnh đông, sự truyền nhiệt xảy ra thông qua lớp tinh thể đá có hệ số dẫn nhiệt và hệ số khuếch tán nhiệt cao hơn nước ở dạng lỏng (Fennema, 1977).

## 6.3 Yêu cầu của kỹ thuật tan giá

### 6.3.1 Tổn thất dịch bào

Tổn thất dịch bào thấp nhất: Tan giá rau càng nhanh, dịch bào mất càng nhiều. Tan giá một ngày trong không khí làm mất khoảng 0,25% nước và 0,04% chất khô. Nếu tăng cường tan giá nhanh trong nước ấm (40°C) thời gian 6 giờ, thì tổn thất chất khô tăng lên 10 lần. Trong trường hợp này đòi hỏi tan giá thật chậm và như vậy sẽ kéo dài thời gian (Fellows, 2002).

### 6.3.2 Tổn thất khối lượng

Tổn thất khối lượng ít nhất: Do tổn thất dịch bào, sản phẩm sẽ bị hao hụt khối lượng, đồng thời trong quá trình tan giá cũng làm sản phẩm bốc hơi nước và giảm khối lượng. Điều này thực hiện được tốt khi tăng độ ẩm phải thấp.

### 6.3.3 Đảm bảo vệ sinh

Đảm bảo yêu cầu vệ sinh cao nhất: Muốn vậy nhiệt độ và độ ẩm môi trường phải thấp. Quá trình tan giá và làm ẩm đồng thời với quá trình khôi phục hoạt động của vi sinh vật và enzyme. Do đó cần tạo ra môi trường đạt yêu cầu vệ sinh cao để giới hạn mức phát triển của vi sinh vật và tan giá ở nhiệt độ thấp rồi nâng dần lên để giảm bớt ảnh hưởng của vi sinh vật và enzyme.

### 6.3.4 Thời gian

Thời gian ngắn nhất: Phải làm tan giá nhanh, nhưng với điều kiện sản phẩm đã qua lạnh đông nhanh hoặc cực nhanh và bảo quản lạnh đông tuyệt đối bảo đảm chất lượng.



Từ việc phân tích bốn yêu cầu trên, dễ dàng nhận thấy rằng những chỉ tiêu không thể đáp ứng cùng một lúc, không thể có một phương pháp tan giá nào thỏa mãn hết những chỉ tiêu ấy mà tùy điều kiện cụ thể, tùy vào sản phẩm và mục đích sử dụng tiếp theo mà lựa chọn chỉ tiêu nào là ưu tiên.

#### 6.4 Thiết bị tan giá

Quá trình tan giá thường được thực hiện theo hai phương pháp chủ yếu:

- Nhóm 1: Nhiệt được phát ra trong phần bên trong thực phẩm. Các phương pháp nhóm này bao gồm nhiệt từ trường, nhiệt vi sóng và nhiệt điện trở.
- Nhóm 2: Nhiệt được truyền dẫn từ bề mặt vào tâm sản phẩm. Ở nhóm này, nhiệt được đưa vào bề mặt sản phẩm bằng cách bày sản phẩm trong không khí ẩm yên tĩnh hay chuyển động, nhúng hoặc phun nước lên sản phẩm hoặc cho ngưng tụ hơi nước lên sản phẩm. Đây là phương pháp tan giá thường sử dụng phổ biến do thiết bị đơn giản, rẻ tiền và dễ thực hiện.

Trong thương mại, thực phẩm thường được tan giá trong thiết bị chân không với tác nhân là hơi ngưng tụ ở nhiệt độ thấp hay nước ấm (nhiệt độ xấp xỉ 20°C) hoặc không khí ẩm được di chuyển tuần hoàn bên trên thực phẩm. Hiện nay, tan giá bằng vi sóng hay thiết bị gia nhiệt cách điện thường được sử dụng cho tan giá thực phẩm. Tuy nhiên, bất lợi của loại thiết bị này là khả năng xuyên thấu giới hạn, sự phân bố nhiệt không đồng đều và năng lượng sử dụng cao.

Việc sử dụng thiết bị tan giá cần phải quan tâm đến tính chất của từng loại sản phẩm và cần đáp ứng các yêu cầu chủ yếu:

- Tránh sự quá nhiệt
- Thời gian tan giá ngắn nhất
- Tránh sự mất nước quá mức của thực phẩm.

#### 6.5 Ảnh hưởng của quá trình tan giá đến sự thay đổi chất lượng thực phẩm

Quá trình tan giá là một quá trình nhiệt động lực áp dụng nhiều lĩnh vực trong công nghệ thực phẩm. Tốc độ và những điều kiện của nó ảnh hưởng đến chất lượng và phát triển vi sinh vật trong nguyên liệu sử dụng để chế biến trong sản xuất. Bên cạnh các yếu tố về chất lượng, hai vấn đề quan

trọng nhất trong tan giá là thời gian rã đông ngắn và giá thành không bị ảnh hưởng nhiều bởi phương pháp tan giá. Thời gian tan giá cần phải càng ngắn càng tốt để giảm đến mức thấp nhất sự phát triển của vi sinh vật và việc làm hư hỏng nguyên vật liệu trước xử lý chế biến.

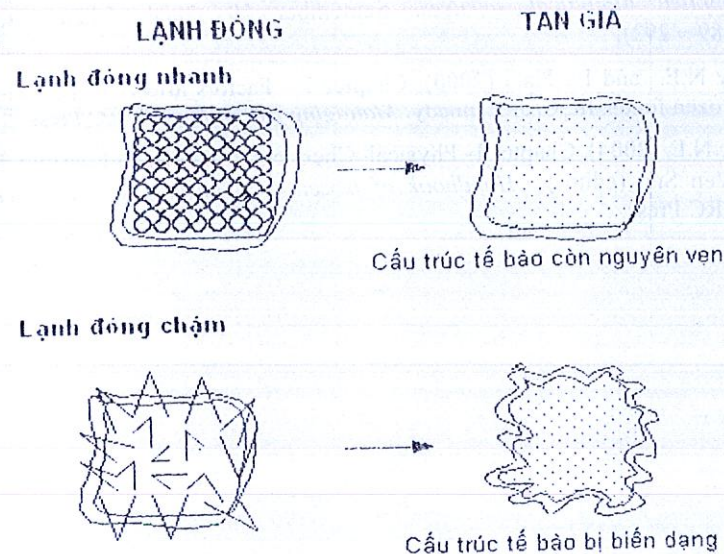
Thực tế cũng như các cơ sở lý thuyết cho thấy biện pháp lạnh đông cũng như tồn trữ lạnh có ảnh hưởng đến cấu trúc sản phẩm cuối sau tan giá. Hơn nữa, kết quả của sản phẩm sau khi tan giá sẽ phản ánh kỹ thuật lạnh đông. Nếu lạnh đông chậm, tinh thể đá hình thành với số lượng ít và kích thước lớn sẽ phá vỡ cấu trúc tế bào, làm biến tính protein,... dẫn đến khả năng hấp thụ nước của tế bào giảm đi đáng kể. Kết quả là khi tan giá, tế bào không thể khôi phục trạng thái ban đầu, nước chảy ra ngoài và mang theo những chất hòa tan (thí dụ như thịt bò bị mất 12% thiamine, 10% riboflavine, 14% niacine, 32% pyridoxine và 8% acid folic; quả sau tan giá thường bị mất mát khoảng 30% vitamin C). Ngược lại, nếu lạnh đông nhanh và bảo quản sản phẩm ở nhiệt độ đảm bảo, ổn định, hàm lượng ẩm sản phẩm ít bị chuyển dịch thì sẽ không bị tổn thất dịch bào nhiều khi tan giá (hình 7.10) (Fellows, 2002).

Ngoài ra, sự thất thoát dịch bào khi tan giá làm giảm chất lượng sản phẩm còn phụ thuộc vào những quy định kỹ thuật và sự ổn định của nhiệt độ trong quá trình trữ đông.

Thêm vào đó, dịch rỉ sẽ hình thành các hợp chất dinh dưỡng cho hoạt động của enzyme và vi sinh vật. Thực phẩm bị nhiễm vi sinh vật trong quá trình rửa hoặc chần sẽ chịu ảnh hưởng rất rõ rệt trong suốt thời điểm này. Thực phẩm sử dụng ở quy mô gia đình thường được tan giá ở nhiệt độ thấp hơn (thường là 20 ÷ 40°C) quá trình tan giá thương mại (50 ÷ 80°C). Điều này làm cho thời gian tan giá kéo dài và gia tăng nguy cơ nhiễm vi sinh vật gây hư hỏng và gây bệnh.

Trong thương mại, thực phẩm thường được tan giá đến nhiệt độ dưới điểm đóng băng, điều này giúp cho cấu trúc tế bào được duy trì. Một số thực phẩm được nấu trực tiếp mà không qua giai đoạn tan giá, sự gia nhiệt nhanh và nhiệt độ cao giúp tiêu diệt vi sinh vật. Ngược lại, các thực phẩm khác (kem, bánh lạnh đông) không được nấu lại và do đó, cần phải được tiêu thụ trong thời gian ngắn đến khi tan giá. Khi thực phẩm được tan giá bằng lò vi sóng hay thiết bị gia nhiệt cách điện, nhiệt được phát ra bên trong thực phẩm, điều này làm cho sản phẩm không có sự thay đổi chất lượng (Jeremiah, 1996).





**Hình 7.10** Biến đổi của cấu trúc tế bào sau tan giá  
(Nguồn: Fellows, 2002)

Tóm lại, quá trình lạnh đông và tan giá cũng như sự ổn định nhiệt độ trong suốt quá trình tồn trữ giúp bảo quản đặc tính và chất lượng của thực phẩm tươi tốt hơn khi so sánh với các phương pháp bảo quản khác. Trên thực tế, việc điều khiển thực phẩm ở trạng thái thủy tinh không dễ dàng đạt được với tất cả các sản phẩm, sự hư hỏng vẫn xảy ra khi bảo quản thực phẩm trong kho lạnh. Nhiệt độ bảo quản  $-18^{\circ}\text{C}$  có thể hạn chế hoạt động của vi sinh vật nhưng các phản ứng hóa học, sinh hóa vẫn có khả năng xảy ra, sản phẩm lạnh đông vẫn có thời gian bảo quản nhất định. Chính vì vậy, thách thức của lạnh đông và tồn trữ đông là tìm ra giải pháp làm suy giảm các biến đổi hóa lý, sinh hóa không mong muốn thông qua cải thiện điều kiện tồn trữ, đặc biệt là sự ổn định nhiệt độ trong quá trình bảo quản, bao gói phù hợp và quan trọng nhất là đặc tính nguyên liệu ban đầu (Gill, 2004).

## CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến chất lượng sản phẩm đông lạnh.
2. Các biến đổi vật lý trong quá trình trữ đông thực phẩm.
3. Có thể áp dụng cùng một phương pháp lạnh đông và tan giá đối với các loại thực phẩm khác nhau?
4. TTT – PPP là gì? Ảnh hưởng của TTT – PPP đến khả năng tồn trữ thực phẩm đông lạnh.
5. Phân tích ảnh hưởng của bao gói và nhiệt độ tồn trữ đến chất lượng sản phẩm đông lạnh.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Agoulon A. (2002). *Impact of freezing parameters on the characteristics of food*. AIR product, Ltd.
- Archer, D.L. (2004). Freezing: an underutilized food safety technology? *International Journal of Food Microbiology*, 90(2):127-38.
- Basah, S. and H.S. Ramaswamy. (1998). Effect of high pressure processing on the texture of selected fruits and vegetables. *Journal of Texture Studies*, 29: 587-601.
- Berry, M., J. Fletcher, P. McClure and J. Wilkinson (2008). Chapter 2 - Effects of Freezing on Nutritional and Microbiological Properties of Foods. In: Evans J. A. (editor). *Frozen Food Science and Technology*. Blackwell Publishing Ltd
- Blond, G. and M. Le Meste, (2004). Principles of frozen storage. In: Hui, Y.E., Cornillon, P., Legaretta, I.G., Lim, M.H., Murrell, K.D., Nip, W. (Editor.). *Handbook of Frozen Foods*. Marcel Dekker. New York (pp. 25-53).
- Cano, M.P. (1996). Vegetables. In: Jeremiah L.E (editor). *Freezing effect on food quality*. Marcel Dekker, New York, 247-298 pp.
- Clarke, C. (2004). *The Science of Ice Cream*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Devine, C.E., R.G. Bell, S.J. Lovatt, B.B. Chrystall, L. E. Jeremiah (1996). Red meats. In: Jeremiah L.E (editor). *Freezing effect on food quality*. Marcel Dekker. New York.
- Fellows, P., (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited.



- Fennema, O. (1977). Loss of vitamins in fresh and frozen foods. *Food Technology* 31 (12): 32-38.
- Fennema, O.R. and W.D. Powrie. (1964). Fundamental of low-temperature food preservation. *Advanced Food Research Journal* 13: 219-347
- Gill C.O. (2004). Chapter 4 - Microbiology of Frozen Foods. In: Da-Wen Sun (editor). *Handbook of frozen food packaging and processing*. CRC Press.
- Heldman D.R. (2007). Food Freezing. In: Heldman D.R. and D. B. Lund (editors). *Handbook of Food Engineering*. CRC Press.
- Hung, Y. C. (1997). Freeze cracking. In: Erickson M. C. and Y. C. Hung (editors). *Quality in Frozen Food* New York, Chapman & Hall, 1997.
- Jeremiah, L.E. (1996). *Freezing Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York.
- Kennedy C.J. and G.P. Archer (1999). Maximising Quality and Stability of Frozen Foods. *Report* 2, 14.
- Kim, N.K. and Y. C. Huang. (1994). Freeze cracking in foods as affected by physical properties. *Journal of Food Science* 59: 669-674.
- Levine, H., and L. Slade (1988). Water as a plasticizer: Physicochemical aspects of low-moisture polymeric systems. *Water Science Review* 3:79.
- Lowry P.D. and C.O. Gill (2004a). Temperature and water activity minima for growth of spoilage moulds from meat. *Journal Applied Bacteriology* 56:193-199, 1984.
- Lowry P.D. and C.O. Gill (2004b). Mould growth on meat at freezing temperatures. *International Journal Refrigeration* 7: 133-136.
- Olson J.C. and P. M Nottingham (1980). Temperature. In: International Commission on Microbiological Specifications for Foods, *Microbial Ecology of Foods*, Vol. 1. New York: Academic Press, pp. 1-37.
- Pérez-Chabela M.L. and J. Mateo-Oyagüe (2004). Chapter 12 - Frozen Meat: Quality and Shelf Life. In: Hui Y. H., P. Cornillon, I. G. Legarreta, M. H. Lim, K. D. Murrell and Wai-Kit Nip (editors). *Handbook of frozen food*. Marcel Dekker, Inc.
- Sahagian, M.E. and H.D. Goff, (1996). Effect of freezing rate on thermal, mechanical and physical aging properties of the glassy state in frozen sucrose solutions. *Thermochimica Acta* 246: 271-283
- Skrede G.. (1996). Fruit. In: Jeremiah, L.E. (Editor). *Freezing Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York, 183-246 pp.
- Spiess, W. E. L. (1980) Impact of freezing rates on product quality of deep-frozen foods. In: Linko P., Y. Mallki, J. Olkku and J. Larinkari (editors). *Food Process Engineering*. Applied Science, London, pp. 689-694.

- Van Buggenhout, S.; T. Tran Thanh, D. Sila, C. Smout and M. Hendrickx, (2004). Influence of pectin conversions combined with high pressure shift freezing on the texture of frozen carrots. *Proceeding at 10th Ph.D symposium on applied biological sciences*, September 29, 2004, Ghent, Belgium, 289 ÷ 292).
- Zaritzky N.E. and La Plata (2000). Chapter 7 - Factors affecting the stability of frozen foods. In: C. J. Kennedy. *Managing frozen foods*. CRC Press.
- Zaritzky N.E. (2004). Chapter 1- Physical-Chemical Principles in Freezing. In: Da-Wen Sun (editor). *Handbook of frozen food packaging and processing*. CRC Press.