

Chương 8

ỨNG DỤNG LẠNH ĐÔNG TRONG TÁCH NƯỚC THỰC PHẨM

NỘI DUNG

1. Tầm quan trọng của sấy thăng hoa và cô đặc nhiệt độ thấp trong bảo quản và chế biến thực phẩm
 2. Sấy thăng hoa
 3. Cô đặc nhiệt độ thấp
- Câu hỏi thảo luận
Tài liệu tham khảo

1. TẦM QUAN TRỌNG CỦA SẤY THĂNG HOA VÀ CÔ ĐẶC NHIỆT ĐỘ THẤP TRONG BẢO QUẢN VÀ CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

Sấy và cô đặc là 2 phương pháp bảo quản thực phẩm hữu hiệu, được sử dụng phổ biến và có nhiều thuận lợi khi so sánh với các phương pháp bảo quản khác (Fellows, 2002). Ở cả 2 phương pháp này, nhiệt được cung cấp để làm bay hơi nước – thường ở trạng thái sôi hay nhiệt độ cao, giúp giảm a_w . Điều này có thể là nguyên nhân dẫn đến sự mất mát chất dinh dưỡng và giảm giá trị cảm quan, đặc biệt là sự hình thành màu sậm và biến đổi màu. Việc áp dụng sấy thăng hoa hay cô đặc nhiệt độ thấp vẫn giúp tách loại nước ra khỏi thực phẩm, làm giảm a_w nhưng không sử dụng nhiệt nên tạo hiệu quả tích cực đối với việc duy trì chất lượng và cảm quan của sản phẩm (Nireesha *et al.*, 2013). Mặc dù vậy, 2 phương pháp này vẫn có những hạn chế nhất định, trước tiên là về thời gian xử lý – thường chậm hơn khi so sánh với phương pháp sấy bằng không khí nóng thông thường, bốc hơi hay thậm chí là cô đặc màng (Fellows, 2002); hơn thế nữa, chi phí năng lượng cho quá trình lạnh đông và việc điều khiển độ chân không cao (trong trường hợp sấy thăng hoa) là nguyên nhân làm tăng chi phí cho việc sản xuất sản phẩm. Tuy nhiên, hai phương pháp này vẫn được áp dụng ở dạng thương mại đối với các sản phẩm có giá trị kinh tế cao và có mùi hương tinh tế hay việc duy trì mùi vị, màu sắc sản phẩm có ý nghĩa quan trọng; điển hình như

cà phê, các gia vị, nước quả cô đặc hay dạng hòa tan, sữa bột, thậm chí đối với các dòng sản phẩm nấm, thịt, thủy sản.... Cô đặc lạnh còn được sử dụng như một khâu tiền xử lý nguyên liệu cho quá trình chế biến tiếp theo, chẳng hạn như cô đặc cà phê trước khi thực hiện sấy phun hay sấy thăng hoa, làm tăng nồng độ rượu (ethanol) của rượu vang, giấm,... (Nijhuis, 1998). Đối với lĩnh vực vi sinh vật và công nghệ sinh học, sấy thăng hoa và cô đặc lạnh còn được sử dụng để xử lý tế bào vi sinh vật, nấm men, nấm mốc, đặc biệt là các chế phẩm enzyme, giúp tạo thuận lợi và kéo dài thời gian bảo quản các dòng sản phẩm này (Nireesha *et al.*, 2013).

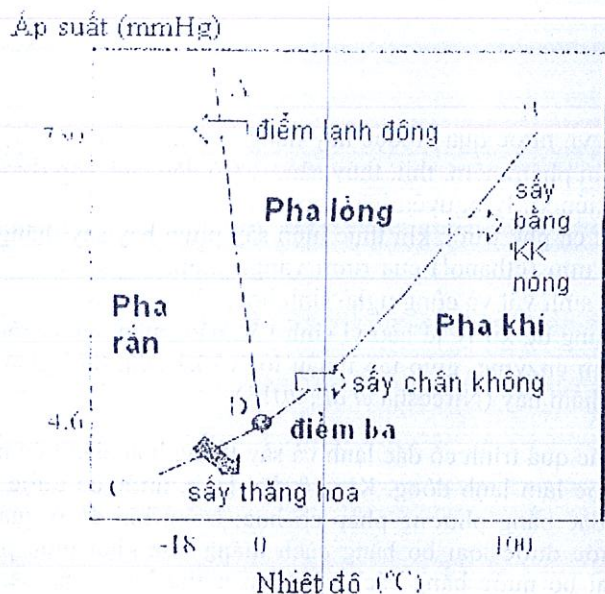
Trong các quá trình cô đặc lạnh và sấy thăng hoa, đầu tiên nước trong thực phẩm được làm lạnh đông. Khi cô đặc lạnh, nước đã được loại bỏ ra khỏi dịch cô đặc bằng phương pháp cơ học; trong khi đó ở quá trình sấy thăng hoa, nước được loại bỏ bằng cách thăng hoa khỏi thực phẩm đông lạnh. Việc loại bỏ nước bằng cách nêu trên mang lại những sản phẩm có chất lượng cao nhưng cả hai quá trình đều đắt tiền vì tiêu thụ năng lượng cao. Việc tìm hiểu cơ sở lý thuyết của những quá trình này là cần thiết nhằm giảm thiểu những thay đổi bất lợi, có kế hoạch vận hành tối ưu hóa các mục tiêu (Welti-Chanes *et al.*, 2004).

2 SẤY THĂNG HOA

2.1 Khái quát chung

Sấy thăng hoa (freeze – drying) hay làm khô áp thấp (lyophilization) là quá trình mà trong đó nước được chuyển trực tiếp từ dạng rắn sang dạng hơi bằng sự thăng hoa. Thăng hoa là sự biến đổi của nước đá trực tiếp thành hơi không qua pha lỏng. Sự thăng hoa xảy ra khi áp suất hơi và nhiệt độ của bề mặt nước đá nằm phía dưới áp suất hơi và nhiệt độ điểm ba (4,58 mmHg và 0°C), như biểu diễn trong giản đồ pha nhiệt độ – áp suất của nước tinh khiết (Hình 8.1) (Karel, 1975).

Giản đồ pha ở hình 8.1 được phân chia ra bởi các đường thành ba vùng tương ứng cho trạng thái rắn, lỏng và hơi của nước trong hệ thống kín. Các điểm dọc theo các đường phân chia biểu diễn sự kết hợp của nhiệt độ và áp suất mà ở đó hai trạng thái được cân bằng: cân bằng lỏng – hơi (đường DB), cân bằng lỏng – rắn (đường DA) và cân bằng rắn – hơi (đường DC), trong đó sự biến đổi trên đường cân bằng rắn – hơi DC là mối quan tâm chính trong sấy thăng hoa. Duy nhất điểm D đặc trưng cho sự kết hợp của nhiệt độ và áp suất mà ở đó ba trạng thái của nước đồng thời cân bằng và được gọi là điểm ba (Goff, 1992).



Hình 8.1 Giản đồ pha của nước tinh khiết
(Nguồn: Welti-Chanes et al., 2004)

Sấy thăng hoa cũng có thể thực hiện ở áp suất vừa phải và thậm chí ở áp suất khí quyển. Nguyên lý của quá trình này là tạo nên một sự chênh lệch áp suất hơi càng lớn càng tốt bằng cách thổi không khí khô lên trên thực phẩm lạnh đông. Trên thực tế, quá trình rất dài bởi vì tốc độ truyền vật chất và năng lượng thấp (Donsi et al., 2001).

Sấy thăng hoa được ứng dụng để nhận được sản phẩm khô có chất lượng cao hơn sản phẩm nhận được từ các phương pháp sấy thường. Những khác biệt chính giữa sấy thăng hoa và sấy bằng không khí nóng được trình bày trong bảng 8.1.

Bảng 8.1 Sự khác nhau giữa sấy bằng không khí nóng và sấy thăng hoa

Sấy truyền thống	Sấy thăng hoa
- Thành công đối với các thực phẩm một cách dễ dàng (rau và hạt)	- Thành công ở hầu hết các thực phẩm khô thực hiện bằng phương pháp khác
- Thịt sấy không được như ý muốn	- Thành công đối với thịt tươi và thịt nấu chín
- Nhiệt độ dao động từ 37–93°C	- Nhiệt độ thấp hơn điểm đông băng
- Áp suất khí quyển	- Áp suất thấp ($27 \div 133$ Pa)
- Nước bay hơi từ bề mặt thực phẩm	- Sự thăng hoa của nước từ nước đá
- Sự di chuyển chất tan và đôi khi gây nên cứng bề mặt	- Sự di chuyển chất tan rất hạn chế
- Những tác động trên thực phẩm rắn làm phá vỡ cấu trúc và co rút lại	- Những thay đổi cấu trúc và sự co rút tối thiểu
- Sự hấp thụ ẩm trở lại không hoàn toàn, chậm	- Sự hấp thụ ẩm trở lại hoàn toàn, nhanh
- Những phần khô/xốp có khối lượng riêng lớn hơn thực phẩm ban đầu	- Những phần xốp có khối lượng riêng nhỏ hơn thực phẩm ban đầu
- Mùi vị luôn không bình thường	- Mùi vị luôn tự nhiên
- Màu thường sậm	- Màu luôn ổn định
- Giá trị dinh dưỡng giảm	- Dinh dưỡng được giữ lại phần lớn
- Giá thành thấp	- Giá thành thường cao gấp 4 lần so với sấy truyền thống

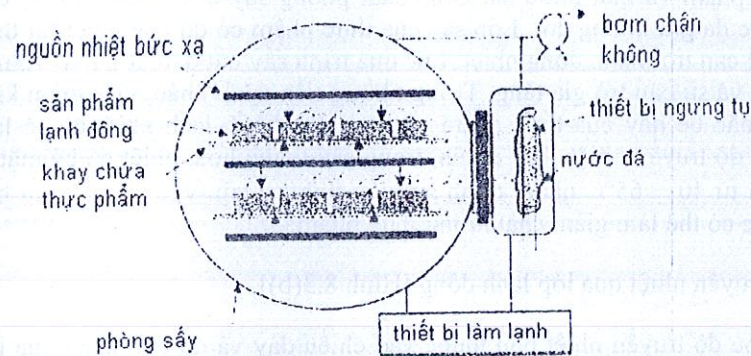
(Nguồn: Fellows, 2002)

Các sản phẩm sấy thăng hoa có độ cứng (cấu trúc) cao, khả năng hút ẩm lớn và khối lượng riêng thấp. Chúng giữ lại được các đặc tính ban đầu của nguyên liệu như về bề ngoài, hình dạng, mùi vị. Như đã đề cập ở phần 1, đây là nguyên nhân giúp cho quá trình này dù có chi phí cao vẫn được ứng dụng để làm khô các sản phẩm có giá trị gia tăng cao cũng như sản phẩm nhạy cảm với xử lý nhiệt như dược phẩm, thực phẩm, sản phẩm từ công nghệ sinh học (Stapley, 2008).

So với các quá trình sấy bằng không khí, sấy thăng hoa là quá trình đắt tiền do mất nhiều thời gian và tiêu thụ năng lượng lớn. Năng lượng đòi hỏi để lạnh đông sản phẩm, làm nóng sản phẩm lạnh đông để thăng hoa nước đá, ngưng tụ hơi nước và duy trì áp suất chân không trong hệ thống (Lombrana et al., 1993).

2.2 Các bộ phận cơ bản của một máy sấy thăng hoa

Thiết bị sấy thăng hoa bao gồm một phòng sấy, một thiết bị ngưng tụ, một bơm chân không và một nguồn nhiệt (Hình 8.2).



Hình 8.2 Sơ đồ mô tả hệ thống sấy thăng hoa
(Nguồn: Welti - Chanes *et al.*, 2004)

Phòng sấy là nơi các mẫu sấy được đặt vào và quá trình nâng nhiệt/làm lạnh thực hiện bên trong phòng sấy. Do đó, yêu cầu phòng sấy phải kín chân không và có kiểm soát nhiệt độ.

Thiết bị ngưng tụ: Hơi tiếp xúc với bề mặt ngưng tụ, chúng thải nhiệt để trở thành các tinh thể đá và sẽ rời khỏi hệ thống. Nhiệt độ ngưng tụ -65°C là đặc trưng cho phần lớn thiết bị sấy thăng hoa thương mại. Do đó, yêu cầu dàn ngưng phải có đủ bề mặt ngưng tụ và khả năng làm lạnh để tập trung hơi nước thoát ra từ sản phẩm.

Bơm chân không loại bỏ các khí không ngưng để đạt độ chân không cao (dưới 4 mmHg) trong phòng sấy và dàn ngưng.

Nguồn nhiệt: cung cấp ẩn nhiệt thăng hoa cho quá trình tách nước ra khỏi thực phẩm từ trạng thái rắn sang hơi, nhiệt độ của nó có thể thay đổi từ -30°C đến 150°C (Charm, 1978).

2.3 Các giai đoạn của quá trình sấy thăng hoa

Sấy thăng hoa bao gồm ba giai đoạn chủ yếu: lạnh đông ban đầu, sấy chính và sấy phụ.

Mục tiêu của giai đoạn lạnh đông là làm đông phần nước lưu động của sản phẩm. Sản phẩm phải được làm lạnh đến nhiệt độ dưới điểm eutectic của nó. Lạnh đông có tác động quan trọng đến hình dạng, kích thước và sự phân bố các tinh thể đá, như thể cũng ảnh hưởng đến cấu trúc sau cùng của sản phẩm sấy thăng hoa (Welti - Chanes *et al.*, 2004).

Việc làm lạnh đông thực phẩm có thể được thực hiện trong thiết bị lạnh đông truyền thống. Trong trường hợp này, các mẫu thực phẩm nhỏ được lạnh đông thật nhanh để tạo nên những tinh thể đá nhỏ và để giảm sự phá vỡ cấu trúc tế bào thực phẩm. Trong những thực phẩm dạng lỏng, việc lạnh đông chậm được áp dụng để hình thành "lưới" tinh thể nhằm cung cấp những đường dẫn cho sự di chuyển của hơi nước (Fellows, 2002).

Giai đoạn kế tiếp loại bỏ nước trong khi sấy tiếp theo và vì thế làm khô thực phẩm. Nếu áp suất hơi nước của thực phẩm được giữ ở dưới 610.5 Pa và nước được lạnh đông, khi nâng nhiệt thực phẩm, nước đá thăng hoa trực tiếp thành hơi không qua sự nóng chảy. Hơi nước liên tục được loại bỏ khỏi thực phẩm bằng việc giữ áp suất trong tủ sấy thăng hoa dưới áp suất hơi ở bề mặt của nước đá. Hơi nước loại bỏ bằng một bơm chân không và ngưng tụ lại trong hệ thống lạnh.

Nhiệt cần để thực hiện sự thăng hoa (ẩn nhiệt thăng hoa) được dẫn qua thực phẩm hoặc được tạo thành trong thực phẩm do hỗ trợ của vi sóng (microwave). Hơi nước đi ra khỏi thực phẩm thông qua những đường dẫn được hình thành từ sự thăng hoa nước đá.

Trong giai đoạn sấy chính, sản phẩm đông lạnh được gia nhiệt dưới điều kiện chân không để loại bỏ nước đóng băng bằng cách thăng hoa, trong khi đó sản phẩm đông lạnh được giữ dưới nhiệt độ "sụp" (collapse) để đảm bảo đặc tính cấu trúc sản phẩm vẫn được duy trì sau khi sấy khô (Stapley, 2008). Trước đó, Liapis *et al.* (1996) đã đề nghị điều khiển nhiệt độ sản phẩm dưới nhiệt độ eutectic để đảm bảo sản phẩm không có hiện tượng phá vỡ cấu trúc. Trong giai đoạn này, khoảng 90% tổng số nước trong sản phẩm, phần lớn tất cả nước tự do và một phần nước liên kết được loại bỏ bằng thăng hoa.

Trong sấy phụ, nước liên kết (không đóng băng) được loại bỏ theo đường cong trễ hấp thụ (desorption) từ lớp sấy của sản phẩm, tạo thành sản phẩm chứa ít hơn $1 \div 3\%$ nước. Giai đoạn cuối cùng này được thực hiện bởi việc gia tăng nhiệt độ và giảm áp suất hơi nước riêng phần trong thiết bị sấy. Giai đoạn sấy phụ đòi hỏi 30 ÷ 50% thời gian cần cho sấy chính bởi vì áp suất giữ nước liên kết thấp hơn nước tự do ở cùng một nhiệt độ. Sấy thăng

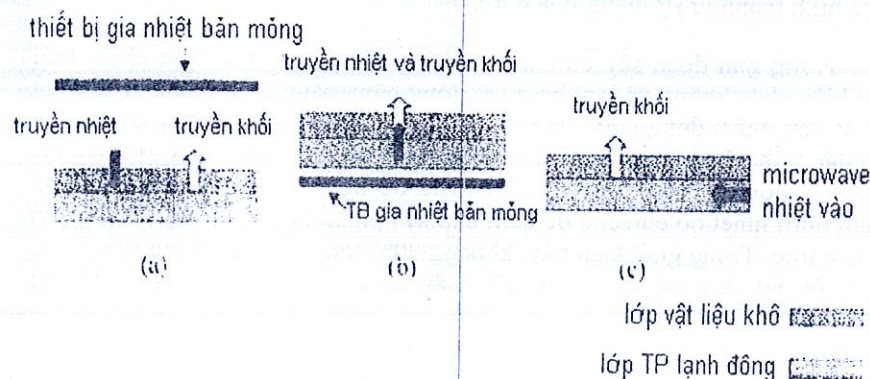
hoa được hoàn tất khi tất cả nước tự do và liên kết đã được loại bỏ ở mức độ ẩm còn lại đảm bảo sự toàn vẹn và ổn định cấu trúc mong muốn của sản phẩm (Welti-Chanes *et al.*, 2004).

Trong một số thực phẩm dạng lỏng (chẳng hạn nước ép trái cây, dịch trích ly cà phê cô đặc), việc hình thành trạng thái thủy tinh khi lạnh đông sẽ gây khó khăn trong di chuyển hơi. Vì thế, thực phẩm lỏng sử dụng cho quá trình sấy thăng hoa cần phải được lạnh đông (giống như bột), hay trường hợp nước ép cần được sấy với thịt quả. Cả hai phương pháp đều tạo nên những rãnh xuyên qua thực phẩm giúp hơi thoát dễ dàng. Ở phương pháp thứ ba, nước ép được lạnh đông và nghiền thành hạt nhỏ nhằm sấy nhanh hơn và kiểm soát tốt hơn kích thước hạt của thực phẩm sấy (Millman *et al.*, 1985).

2.4 Sự truyền nhiệt và truyền khối trong sấy thăng hoa

Trong tiến trình sấy thăng hoa, cả quá trình truyền nhiệt và truyền khối đều xảy ra trong sản phẩm: năng lượng được truyền đến vùng thăng hoa và hơi nước thoát ra. Trái ngược với sự truyền khối là luôn luôn đi qua lớp sấy, sự truyền nhiệt có thể thực hiện bằng sự dẫn nhiệt qua lớp sấy (Hình 8.3a) hoặc qua lớp lạnh đông (Hình 8.3b) và bằng sự phát nhiệt trong lớp lạnh đông do microwave (Hình 8.3c). Vì sóng được sử dụng như một nguồn nhiệt cho quá trình sấy bởi vì chúng có khả năng thấm sâu vào trong sản phẩm, đem lại sự nâng nhiệt đồng nhất và hiệu quả hơn.

Tốc độ sấy phụ thuộc phần lớn vào độ dẫn nhiệt của thực phẩm và mức độ ít hơn phụ thuộc vào tính cản trở dòng hơi (truyền khối) từ mặt thăng hoa (Hình 8.3)



Hình 8.3 Các dạng cơ bản của sấy thăng hoa
(Nguồn: Welti Chanes *et al.*, 2004)

2.4.1 Tốc độ truyền nhiệt

Có ba phương thức nhiệt truyền đến bề mặt thăng hoa:

- Truyền nhiệt qua lớp sấy [Hình 8.3(a)]

Tốc độ truyền nhiệt đến mặt thăng hoa phụ thuộc vào bề dày và diện tích của thực phẩm, độ dẫn nhiệt của lớp sấy và chênh lệch nhiệt độ giữa bề mặt sản phẩm và mặt nước đá. Ở áp suất phòng sấy cố định, nhiệt độ của mặt nước đá giữ không đổi. Lớp sấy của thực phẩm có độ dẫn nhiệt rất thấp và vì thế cản trở mạnh dòng nhiệt. Lúc quá trình sấy bắt đầu, lớp này trở nên dày hơn và sự cản trở gia tăng. Trong những tiến trình khác, việc giảm kích thước hoặc bề dày của thực phẩm và tăng độ chênh lệch nhiệt độ sẽ làm tăng tốc độ truyền nhiệt. Tuy nhiên, trong sấy thăng hoa, nhiệt độ bề mặt bị giới hạn từ $40 \div 65^\circ\text{C}$ nhằm tránh sự biến tính protein và các thay đổi hóa học khác có thể làm giảm chất lượng thực phẩm.

- Truyền nhiệt qua lớp lạnh đông [Hình 8.3(b)].

Tốc độ truyền nhiệt phụ thuộc vào chiều dày và độ dẫn nhiệt của lớp nước đá. Lúc quá trình sấy bắt đầu, bề dày của nước đá giảm xuống và tốc độ truyền nhiệt gia tăng. Nhiệt độ bề mặt gia nhiệt bị giới hạn để tránh sự tan chảy nước đá (Liapis *et al.*, 1996).

- Gia nhiệt bằng vi sóng [Hình 8.3(c)]

Nhiệt thoát ra từ mặt nước đá và tốc độ truyền nhiệt không ảnh hưởng bởi độ dẫn nhiệt của nước đá hoặc thực phẩm sấy, hay bề dày của lớp sấy. Vì sóng thường được sử dụng làm nguồn cấp nhiệt cho quá trình sấy do có khả năng xuyên thấu sâu vào bên trong sản phẩm, giúp quá trình gia nhiệt hiệu quả và đồng đều (Arsem and Ma, 1990). Tuy nhiên, sự gia nhiệt bằng vi sóng được kiểm soát không dễ dàng và có rủi ro là sự quá nhiệt cục bộ nếu có bất kỳ nước đá tan chảy (Fellows, 2002).

2.4.2 Tốc độ truyền khối

Khi nhiệt tiếp cận mặt thăng hoa sẽ nâng nhiệt độ và áp suất của hơi nước. Khi đó hơi di chuyển qua thực phẩm sấy để đến vùng có áp suất hơi thấp trong phòng sấy. 1g nước đá tạo thành 2m^3 hơi ở 67 Pa. Vì thế, trong sấy thăng hoa thương mại cần loại bỏ vài trăm mét khối hơi mỗi giây qua các lỗ trong thực phẩm khô. Các nhân tố để kiểm soát gradient áp suất hơi nước là:

- Áp suất trong buồng sấy
- Nhiệt độ ngưng tụ hơi
- Nhiệt độ của nước đá ở mặt thăng hoa.

Trong thực tế, áp suất buồng sấy kinh tế thấp nhất là xấp xỉ 13 Pa và nhiệt độ ngưng tụ thấp nhất khoảng chừng -35°C.

Về mặt lý thuyết, nhiệt độ của nước đá có thể được nâng lên đến dưới điểm đóng băng. Tuy nhiên, ở trên nhiệt độ sụp (collapse temperature) tới hạn nào đó (Bảng 8.2) các chất tan trong thực phẩm lưu động đủ thành dòng chảy dưới các lực tác động trong cấu trúc thực phẩm.

Bảng 8.2 Nhiệt độ sụp của thực phẩm trong sấy thăng hoa

Thực phẩm	Nhiệt độ, °C
Dịch trích ly cà phê (25%)	- 20
Nước táo (22%)	- 41,5
Nước nho (16%)	- 46
Cà chua	- 41
Bắp ngọt	- 8 ÷ -15
Khoai tây	- 12
Kem	- 31 ÷ -33
Phó mát	- 24
Cá	- 6 ÷ -12
Thịt bò	- 12

(Nguồn: Bellows and King, 1972 và Fennema, 1996).

Khi điều này xảy ra sẽ xuất hiện sự sụp không thuận nghịch tức thời của cấu trúc thực phẩm làm hạn chế tốc độ truyền hơi và thực tế kết thúc tiến trình sấy. Vì thế, trong thực tế có một nhiệt độ nước đá cực đại, một nhiệt độ ngưng tụ cực tiểu và một áp suất buồng sấy thấp nhất. Những thông số này kiểm soát tốc độ truyền khối.

Trong khi sấy, hàm ẩm giảm từ mức độ cao ban đầu trong vùng lạnh đông xuống mức độ thấp hơn ở lớp sấy, mức độ này phụ thuộc vào áp suất hơi nước trong buồng sấy. Khi nhiệt được truyền qua lớp sấy, mối quan hệ giữa áp suất trong buồng sấy và áp suất trên bề mặt nước đá là:

$$P_i = P_s + \frac{k_d}{b\lambda_s} (\theta_s - \theta_i) \quad (8.1)$$

Ở đây:

- P_i (Pa): áp suất riêng phần của nước ở mặt thăng hoa
- P_s (Pa): áp suất riêng phần của nước ở bề mặt
- k_d (W/m.K): độ dẫn nhiệt của lớp sấy
- b (kg/s.m): độ thấm hơi của lớp sấy
- λ_s (J/kg): ẩn nhiệt thăng hoa
- θ_s (°C): nhiệt độ bề mặt và θ_i (°C) – nhiệt độ ở mặt thăng hoa.

Các nhân tố kiểm soát thời gian sấy được thể hiện bởi Karel (1975).

$$t_d = \frac{x^2 \rho (M_1 - M_2) \lambda_s}{8 k_d (\theta_s - \theta_i)} \quad (8.2)$$

Ở đây:

- t_d (s): thời gian sấy
- x (mm): bề dày của thực phẩm
- ρ (kg/m³): khối lượng riêng của thực phẩm sấy
- M_1 : hàm ẩm ban đầu và M_2 – hàm ẩm cuối trong lớp sấy.

Chú ý là thời gian sấy tỷ lệ với bình phương bề dày thực phẩm. Vì thế, tăng gấp đôi bề dày sẽ tăng thời gian sấy lên 4 lần.

Thí dụ 8.1: Thực phẩm có hàm ẩm ban đầu là 400% (căn bản khô) được đổ thành những lớp dày 0,5 cm trên một khay và được đặt trong máy sấy thăng hoa vận hành ở áp suất 40 Pa. Thực phẩm được sấy đến 8% ẩm (căn bản khô) ở nhiệt độ bề mặt tối đa là 55°C. Giả sử rằng áp suất ở mặt nước đá giữ cố định ở 78 Pa, tính:

- Thời gian sấy
- Thời gian sấy nếu tăng bề dày lớp thực phẩm lên 0,9 cm và sấy dưới các điều kiện tương tự.

Biết thực phẩm sấy có độ dẫn nhiệt là 0,03 W/m.K, khối lượng riêng là 470 kg/m³, độ thấm hơi là 2,4.10⁻⁸ kg/s và ẩn nhiệt thăng hoa là 2,95.10³ kJ/kg.

Bài giải

a) Từ phương trình (8.1):

$$P_1 - P_2 = \frac{k_d}{b\lambda_s} (0_1 - 0_2)$$

$$78 = 40 + \frac{0,03}{2,4 \cdot 10^{-8} \cdot 2,95 \cdot 10^6} (55 - 0_1)$$

Vì thế, $0_1 = -35,7^\circ\text{C}$

Từ phương trình (8.2):

$$t_d = \frac{x^2 \rho (M_1 - M_2) \lambda_s}{8 k_d (\theta_s - \theta_1)}$$

$$t_d = \frac{(0,005)^2 \cdot 470 \cdot (4 - 0,08) \cdot 2,95 \cdot 10^6}{8 \cdot 0,03 \cdot [55 - (-35,7)]}$$

$$= 6.238,5 \text{ s} \approx 1,7 \text{ h}$$

b) Từ phương trình (8.2) ta có:

$$t_d = \frac{(0,009)^2 \cdot 470 \cdot (4 - 0,08) \cdot 2,95 \cdot 10^6}{8 \cdot 0,03 \cdot [55 - (-35,7)]}$$

$$t_d = 20.224 \text{ s} \approx 5,6 \text{ h}$$

Như vậy, việc tăng chiều dày thực phẩm từ 0,5 cm lên 0,9 cm dẫn đến kéo dài thời gian sấy thêm 3,9 giờ.

2.5 Thiết bị

Máy sấy thăng hoa bao gồm một buồng chân không với các khay chứa thực phẩm trong quá trình sấy và một bộ phận gia nhiệt để cung cấp ẩn nhiệt thăng hoa. Các ống xoắn ruột gà lạnh được sử dụng để ngưng tụ hơi trực tiếp từ nước đá. Chúng phù hợp với thiết bị tan giá tự động để giữ lại diện tích tự do của ống xoắn tối đa cho việc ngưng tụ hơi (Fellows, 2002). Đây là điều cần thiết bởi vì năng lượng vào được sử dụng chủ yếu trong làm lạnh bình ngưng tụ và tính kinh tế của sấy thăng hoa được xác định bởi hiệu suất của bình ngưng.

Hiệu suất

Nhiệt độ thăng hoa

Nhiệt độ lúc nhân lạnh trong bình ngưng

Bơm chân không loại bỏ các khí không ngưng. Các loại máy sấy khác nhau được đặc trưng bởi phương pháp cung cấp nhiệt đến bề mặt của thực phẩm. Loại dẫn nhiệt và bức xạ được sử dụng nhiều (đối lưu nhiệt thì không quan trọng trong chân không riêng phần của máy sấy thăng hoa) và hiện nay sấy thăng hoa bằng microwave cũng được sử dụng. Cả hai kiểu gián đoạn và liên tục đều thấy trong mỗi loại máy sấy. Trong sấy gián đoạn, thực phẩm được làm kín trong buồng sấy, nhiệt độ gia nhiệt được duy trì ở $100 \div 120^\circ\text{C}$ trong giai đoạn đầu, sau đó dần dần giảm trong thời gian sấy 6 ÷ 8 giờ. Các điều kiện sấy chính xác được xác định cho từng thực phẩm nhưng nhiệt độ bề mặt thì không vượt quá 60°C (Donsi *et al.*, 2001). Trong sấy thăng hoa liên tục, các khay thực phẩm vào và ra máy sấy xuyên qua khóa chân không.

Các dạng máy sấy thường sử dụng là:

- Máy sấy thăng hoa dạng tiếp xúc (Contact freeze dryer)
- Máy sấy thăng hoa tăng tốc (Accelerated freeze driers)
- Máy sấy thăng hoa bức xạ (Radiation freeze driers)
- Máy sấy thăng hoa dạng microwave (Microwave and dielectric freeze driers).

2.6 Ảnh hưởng của các thông số trong quá trình sấy thăng hoa đến hiệu suất và đặc điểm của sản phẩm

Một số thông số của quá trình làm ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình sấy thăng hoa và đặc điểm của sản phẩm cuối.

2.6.1 Lạnh đông

Tốc độ lạnh đông có ảnh hưởng quan trọng đến hình dạng nước đá và vì thế cũng ảnh hưởng đến cấu trúc sau cùng của sản phẩm lạnh đông. Tốc độ lạnh đông chậm tạo điều kiện hình thành các tinh thể đá lớn, dẫn đến các lỗ lớn hơn, dòng vật chất mạnh hơn và vì thế thời gian sấy thăng hoa ngắn hơn (King, 1970).

2.6.2 Dòng nhiệt

Dòng nhiệt đi đến sản phẩm là một yếu tố quan trọng để giảm tốc độ sấy. Tuy nhiên, nếu quá trình sấy bắt đầu quá nhanh (dòng nhiệt cao), sản

phẩm có thể tan chảy, sụp xuống hoặc nổ bao bì (Lorentzen, 1974). Điều này làm giảm giá trị của sản phẩm và sẽ thay đổi tính chất vật lý của vật liệu sấy. Nhiệt thừa có thể làm bánh ngọt sấy bị cháy khét hoặc co lại. Tốc độ gia nhiệt có thể được tối ưu hóa trong khi vận hành nhằm điều chỉnh nhiệt độ sản phẩm trong vùng sấy và mặt thăng hoa (Lombrana and Villaran, 1997).

2.6.3 Áp suất buồng sấy

Biến số quan trọng nhất của tiến trình sấy thăng hoa là áp suất buồng sấy. Áp suất kiểm soát giá trị trung bình của nhiệt độ thăng hoa và điều chỉnh các thông số vận chuyển có ảnh hưởng đến động học của việc loại bỏ hơi. Ở một nhiệt độ đã cho, việc giảm áp suất buồng sấy sẽ làm hạ thấp áp suất hơi ở bề mặt ngoài của sản phẩm (p_e) và vì thế động lực ($p_r - p_e$) của quá trình sấy tăng lên, nghĩa là tổng thời gian sấy giảm. Tuy nhiên, ở áp suất thấp tốc độ thăng hoa có thể làm hạn chế sự di chuyển của hơi nước qua sản phẩm nếu sự di chuyển của hơi nước rơi vào chế độ dòng phân tử tự do (Arsem and Ma, 1990).

Áp suất buồng sấy ảnh hưởng đến các đặc điểm di chuyển, độ dẫn nhiệt và độ khuếch tán hơi nước. Trong khoảng dao động áp suất của tiến trình sấy thăng hoa, độ dẫn nhiệt của lớp sấy càng cao khi áp suất buồng sấy cao, kết quả là tốc độ truyền nhiệt từ bề mặt đến lớp nước đá cao. Tuy nhiên, hệ số khuếch tán hơi nước qua lớp sấy lại thấp khi áp suất buồng sấy tăng cao, làm cho tốc độ truyền khối thấp. Vì thế, khi áp suất thấp (nhiệt độ thăng hoa thấp), sấy thăng hoa thường là một quá trình kiểm soát nhiệt, nhưng ở áp suất tương đối cao sấy thăng hoa trở thành quá trình kiểm soát khối lượng. Trong đa số trường hợp, tốc độ sấy bị hạn chế bởi tốc độ truyền nhiệt qua lớp sấy (Litchfield *et al.*, 1981).

2.6.4 Nhiệt độ

Độ khuếch tán mùi thơm rất giống với của nước khi hàm ẩm còn cao. Vì thế, việc duy trì nhiệt độ thấp trong khi sấy chính sẽ giảm tổn thất hương thơm. Điểm nóng chảy có ảnh hưởng lớn đến việc lựa chọn áp suất vận hành và đây là yếu tố cơ sở đối với nhiệt độ thăng hoa. Thông thường, khi hoạt động phải giữ chân không rất cao để không xảy ra sự tan chảy trong sản phẩm. Nếu nhiệt độ của nước đá trong bình ngưng cao hơn nhiệt độ sản phẩm, hơi nước sẽ có khuynh hướng di chuyển về phía sản phẩm và quá trình sấy dừng lại (Niranjan *et al.*, 2002).

Khi nhiệt độ sấy thăng hoa đủ cao, sản phẩm đóng khối chịu một tổn thất cấu trúc mãnh liệt và được gọi là trải qua giai đoạn sụp (collapse). Hiện

tượng sụp có ảnh hưởng lớn đến việc giữ mùi, đóng khối lại và kết dính, khả năng hydrate hóa lại cũng như độ ẩm cuối của sản phẩm. Nhiệt độ sụp (T_c) có liên quan đến nhiệt độ chuyển pha thủy tinh (T_g) mà nó lần lượt phụ thuộc vào nhiệt độ và hàm ẩm (Hình 8.7). Ở nhiệt độ cao hơn T_g , độ nhớt của hỗn hợp không kết tinh giảm mãnh liệt. Độ nhớt giảm đến mức dễ dàng làm biến dạng, hỗn hợp có thể chảy tràn ra và sự đổ vỡ cấu trúc có thể xảy ra. Độ nhớt tới hạn dao động trong khoảng $10^5 - 10^8$ Pa (Levi and Karel, 1995).

2.7 Tính chất của thực phẩm sấy thăng hoa

2.7.1 Các thuộc tính của thực phẩm sấy thăng hoa

Nếu quá trình sấy thăng hoa được kiểm soát tốt, sản phẩm sấy sẽ có các thuộc tính sau (Welti-Chances *et al.*, 2004; Stapley, 2008):

(i) Nhiệt độ sụp của một sản phẩm sấy thăng hoa tốt thường có giá trị cao hơn rất nhiều so với nhiệt độ môi trường, điều này giúp cho sản phẩm có cấu trúc cứng chắc ở nhiệt độ thông thường và có thời gian bảo quản ổn định.

(ii) Mẫu được duy trì ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ sụp trong suốt quá trình sấy sẽ giúp hình thành các khoảng trống mà trước đó tinh thể nước đá chiếm vị trí. Sản phẩm sấy có cấu trúc xốp và có khả năng hút nước lại hiệu quả. Ưu điểm này giúp nâng cao giá trị của các sản phẩm thịt, tôm sấy thăng hoa. Hơn thế nữa, các lỗ chân lông trên da heo cũng là yếu tố giúp thúc đẩy quá trình thăng hoa của nước đá.

(iii) Quá trình sấy thăng hoa được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn các quá trình sấy thông thường, do đó ngăn cản một phần các biến đổi và phản ứng hóa học được xúc tác bởi nhiệt độ cao, diễn hình như phản ứng Maillard.

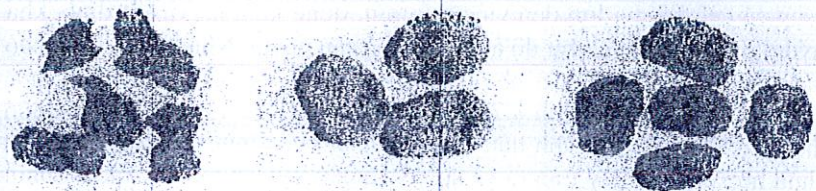
(iv) Thực phẩm sấy thăng hoa ít chịu sự biến đổi, từ đó giữ được các đặc tính cảm quan cũng như chất lượng dinh dưỡng rất cao và thời hạn bảo quản dài hơn 12 tháng khi đóng gói phù hợp. Các hợp chất mùi dễ bay hơi không bị cuốn theo hơi nước được hình thành từ sự thăng hoa và được giữ lại trong thực phẩm. Kết quả là hoàn toàn có thể giữ lại được 80 ÷ 100% mùi.

Nhìn chung, đặc tính cấu trúc của thực phẩm sấy thăng hoa được bảo quản rất tốt, chỉ co lại một ít và không có tình trạng cứng bề mặt như sấy bằng không khí nóng. Hình 8.4 mô tả sự khác biệt về mặt hình dạng và màu sắc của cà rốt được sấy bằng 3 phương pháp: sấy bằng không khí nóng, sấy chân không có sự hỗ trợ của vi sóng và sấy thăng hoa.

Sấy bằng không khí

Sấy đông khô

Sấy chân không microwave



Hình 8.4 So sánh hiệu quả của 3 phương thức sấy đến đặc tính bên ngoài của cà rốt
(Nguồn: Nguyễn Văn Mười, 2007)

Cấu trúc xốp, hờ (Hình 8.5) cho phép tách nước nhanh và hoàn toàn, nhưng nó dễ gãy và yêu cầu bảo vệ khỏi các tổn hại cơ học. Chỉ có vài thay đổi nhỏ của protein, tinh bột và carbohydrate khác. Tuy nhiên, cấu trúc xốp, hờ của thực phẩm có thể giúp oxygen đi vào và gây nên sự hư hỏng chất béo do oxy hóa, gây nên sự giảm sút một số hợp chất bay hơi và vitamin. Vì thế, thực phẩm thường được bao gói trong khí trơ. Điều này cũng góp phần hạn chế sự hút ẩm lại làm giảm chất lượng sản phẩm.



Hình 8.5 Cấu trúc xốp của thực phẩm sấy thăng hoa
(Nguồn: Fellows, 2002)

Sự thay đổi hàm lượng thiamin và acid ascorbic khi sấy thăng hoa là vừa phải và tổn thất của các vitamin khác là không đáng kể (Bảng 8.3).

Bảng 8.3 Tổn thất vitamin trong sấy thăng hoa

Thực phẩm	Vitamin C	Vitamin A	Tổn thất, %				
			Thiamin	Riboflavin	Acid Folic	Niacin	Acid Pantothenic
Đậu xanh	26-60	0-24	-	0	-	10	-
Đậu Hà Lan	8-30	5	0	-	-	0	10
Nước cam ép	3	3-5	-	-	-	-	-
Thịt bò	-	-	2	0	-	0	13
Thịt heo	-	-	<10	0	-	0	36

(Nguồn: Flink, 1982)

2.7.2 Nhược điểm về chất lượng của thực phẩm sấy thăng hoa và giải pháp kiểm soát

Sấy thăng hoa được biết đến như kỹ thuật sấy hàng đầu giúp bảo quản chất lượng sản phẩm sấy, đây cũng là lý do chính sấy thăng hoa được áp dụng đối với nhiều nhóm thực phẩm và cả trong công nghệ sinh học, y học hay các lĩnh vực khác, mặc dù kỹ thuật này làm tăng đáng kể chi phí sản xuất. Mặc dù vậy, bất cứ kỹ thuật chế biến nào cũng có các ảnh hưởng không mong muốn đến chất lượng sản phẩm cuối. Trong quá trình sấy thăng hoa, 3 vấn đề chính về chất lượng cần quan tâm là (i) sự phá hủy tế bào, giảm chất lượng do sự hình thành tinh thể đá trong suốt quá trình lạnh đông; (ii) sự mất mát các chất dễ bay hơi và hợp chất mùi trong giai đoạn sấy; và (iii) khả năng hút ẩm lại sau quá trình sấy. Tuy nhiên, thành phần và tính chất nguyên liệu ban đầu, phương pháp chuẩn bị, tiền xử lý, đặc biệt là công đoạn chân rau, về căn bản có thể ảnh hưởng đến chất lượng dinh dưỡng sau cùng của thực phẩm sấy thăng hoa. Đối với các sản phẩm như nước giải khát, bước cô đặc trước khi đưa vào sấy thăng hoa có tác động khá lớn đến chất lượng sản phẩm cuối (Stapley, 2008).

2.7.2.1 Sự giảm sút chất lượng trong giai đoạn lạnh đông

Như đã đề cập ở chương 5 và mục 2.6.1, lạnh đông không cải thiện mà vẫn làm giảm sút chất lượng thực phẩm, chủ yếu do sự hình thành tinh thể đá làm phá hủy cấu trúc tế bào, kéo theo sự mất mát chất dinh dưỡng đặc trưng cho sản phẩm. Đối với các thực phẩm, sự cô đặc lạnh các chất tan là nguyên nhân làm thay đổi lực ion, thúc đẩy sự tách nước thẩm thấu của tế bào thực vật, đặc biệt khi tốc độ lạnh đông chậm, dẫn đến các biến đổi sinh hóa không mong muốn, bao gồm cả sự biến tính protein (Jeremiah, 1996).

2.7.2.2 Sự suy giảm chất lượng trong giai đoạn sấy

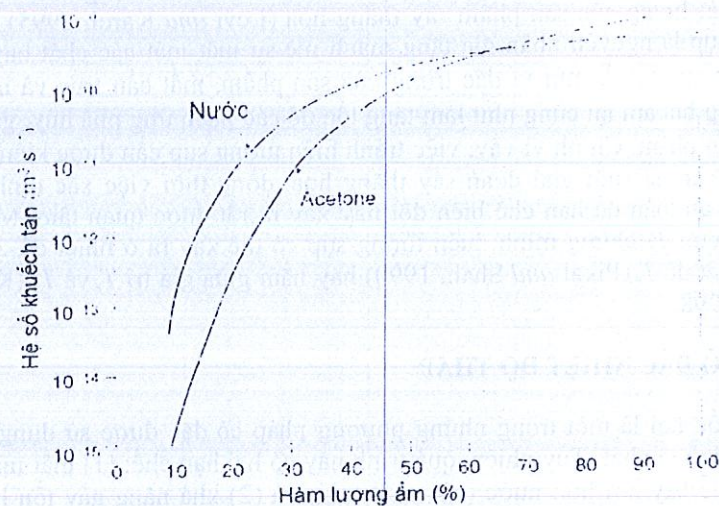
Chủ yếu là sự mất mát các hợp chất bay hơi (Stapley, 2008).

Sự hiện diện của các hợp chất bay hơi có tầm quan trọng rất lớn đối với sự chấp nhận về phương diện cảm quan của nhiều sản phẩm thực phẩm. Không chỉ tạo nên mùi hấp dẫn khi ngửi bên ngoài, các hợp chất bay hơi còn kích thích hoạt động của các giác quan khi ăn.

Stapley (2008) ghi nhận sự mất mát các chất bay hơi xảy ra ở sản phẩm sấy thăng hoa nhiều hơn hẳn khi so sánh với thực phẩm đông lạnh. Nói cách khác, tiến trình sấy là nguyên nhân chính dẫn đến sự giảm sút chất lượng này. Lin *et al.* (1998) đã ghi nhận trường hợp sản phẩm sấy thăng hoa không có vị mặc dù có tính chất hút ẩm rất tốt.

Chính vì vậy, việc tìm ra giải pháp để kiểm soát các chất bay hơi – dễ bị lôi cuốn cùng với nước trong quá trình sấy, cần được quan tâm. Thijssen và Rulkens (1968, trích dẫn bởi Stapley, 2008) đã đề xuất sử dụng lý thuyết “khuếch tán chọn lọc” dựa trên ưu điểm của quá trình sấy thăng hoa là nước ở giai đoạn sấy chính sẽ được thăng hoa từ trạng thái rắn (nước đá) sang hơi mà không qua trạng thái lỏng. Do chỉ có nước tinh khiết đóng băng nên trong giai đoạn sấy chính hầu như có rất ít chất bay hơi bị mất mát. Nếu điều chỉnh tốt quá trình đóng băng và sấy chính, độ ẩm của nguyên liệu sẽ giảm đáng kể. Các hợp chất bay hơi được giữ trong “ma trận” của thành phần nguyên liệu được cô đặc do quá trình thăng hoa, tách nước trước đó và chỉ bị mất mát ở giai đoạn sấy thứ cấp. King (1990, trích dẫn bởi Stapley, 2008) đã đưa ra mối tương quan của hệ số khuếch tán aceton và nước trong maltodextrin khi thay đổi hàm lượng ẩm và cho thấy, ở độ ẩm thấp, hệ số khuếch tán của aceton thấp hơn rất nhiều so với hệ số khuếch tán nước (hình 8.6).

Trên cơ sở đó, Coumans *et al.* (1994) đã tìm ra quy luật: khi hàm lượng ẩm trong nguyên liệu lúc bắt đầu quá trình sấy thứ cấp thấp hơn rất nhiều so với độ ẩm ban đầu của nguyên liệu sẽ làm giảm hệ số khuếch tán của các hợp chất bay hơi. Do đó, để giúp các hợp chất bay hơi ổn định, cần điều chỉnh chiều dày lớp nguyên liệu giữa các tinh thể đá tăng, điều này có thể thực hiện bằng cách điều chỉnh quá trình lạnh đông ban đầu chậm hơn so với thông thường.



Hình 8.6 Ảnh hưởng của hàm lượng ẩm đến hệ số khuếch tán của nước và aceton trong maltodextrin ở nhiệt độ 25°C
(Nguồn: King, 1990, trích dẫn bởi Stapley, 2008)

2.7.2.3 Sự suy giảm chất lượng trong giai đoạn bảo quản

Thực phẩm sấy thăng hoa thường được đề nghị bảo quản trong các thùng, keo chứa được hàn kín miệng để tránh sự mất mát các chất bay hơi. Tuy nhiên, nếu thời gian tồn trữ mẫu kéo dài, các phản ứng gây hư hỏng sản phẩm vẫn xảy ra, đặc biệt là phản ứng Maillard làm sậm màu và biến tính protein. Kiểm soát tốt điều kiện chế biến và tồn trữ, diễn hình như duy trì thực phẩm ở trạng thái thủy tinh, sử dụng khí trơ để bảo quản, có thể làm chậm các biến đổi không mong muốn này (Kawai *et al.*, 2005). Sự oxy hóa và ôi hóa chất béo cũng là mối nguy đối với sản phẩm sấy thăng hoa từ thực phẩm chứa hàm lượng béo cao. Chính vì vậy, Stapley (2008) đề nghị hạn chế áp dụng kỹ thuật sấy thăng hoa đối với nguyên liệu nhiều chất béo.

2.7.2.4 Khả năng hút ẩm lại

Ưu điểm của sản phẩm sấy đông khô là khả năng hút ẩm lại rất hiệu quả khi so sánh với các sản phẩm sấy khác, nhờ vào cấu trúc rỗng, xốp được hình thành nhờ sự thăng hoa của nước đá trong quá trình sấy. Đối với các loại rau quả được kiểm soát tốt quá trình sấy, sự phá hủy cấu trúc tế bào là thấp nhất, khi đó khả năng hút ẩm lại và hoàn nguyên lên đến 90% khi so sánh với nguyên liệu ban đầu (Lin *et al.*, 1998).

Hạn chế hiện tượng súp – có khả năng xảy ra trong suốt quá trình sấy thăng hoa cũng như bảo quản tiếp theo, là yếu tố quan trọng nhất để xác định chất lượng của sản phẩm sấy thăng hoa (Levi and Karel, 1995). Hiện tượng súp là nguyên nhân gia tăng mạnh mẽ sự mất mát các chất bay hơi, dẫn đến sự mất đi mùi vị đặc trưng của sản phẩm, mất cấu trúc và mất đi khả năng hút ẩm lại cũng như làm tăng tốc độ các phản ứng phá hủy, gây hư hỏng sản phẩm. Chính vì vậy, việc tránh hiện tượng súp cần được kiểm soát chặt chẽ trong suốt giai đoạn sấy thăng hoa, đồng thời việc xác định một biên độ an toàn để hạn chế biến đổi này xảy ra rất được quan tâm. Một số nghiên cứu đã chứng minh, hiện tượng súp có thể xảy ra ở nhiệt độ 2–3 K trên nhiệt độ T_g (Pikal and Shah, 1990) hay nằm giữa giá trị T_g và T_m (Knopp et al., 1998).

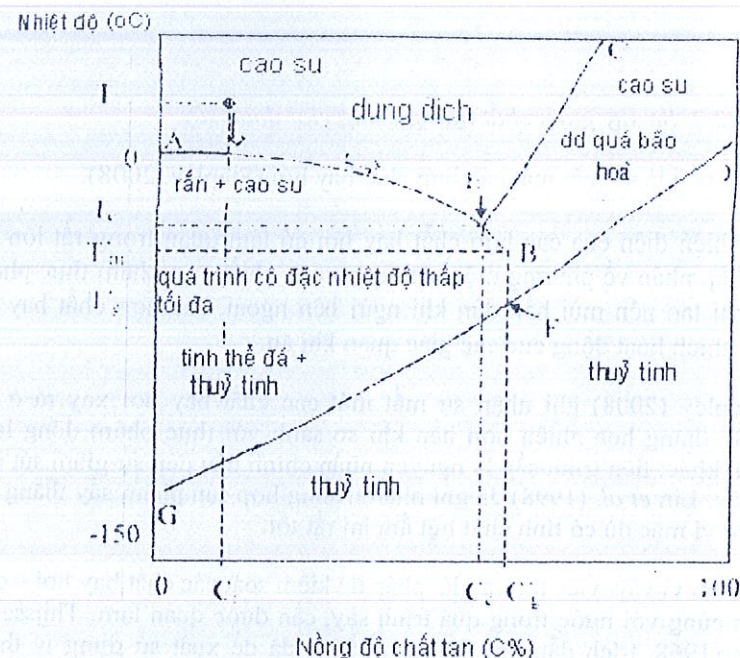
3. CÔ ĐẶC NHIỆT ĐỘ THẤP

Bốc hơi là một trong những phương pháp cô đặc được sử dụng rộng rãi và kinh tế nhất. Tuy nhiên, quá trình này có hai hạn chế: (1) mất mát các cấu tử dễ bay hơi hơn nước (các chất mùi) và (2) khả năng gây tổn hại do nhiệt đối với chất lượng sản phẩm. Việc cô đặc nhiệt độ thấp đôi khi được sử dụng để khắc phục những hạn chế vừa nêu (Fellows, 2002). Quá trình này bao gồm việc lạnh đông một phần sản phẩm và loại bỏ các tinh thể nước đá nguyên chất. Hạn chế của quá trình là chi phí tương đối cao, những khó khăn trong việc phân ly hiệu quả các tinh thể nước đá lại không mất mát chất khô thực phẩm và nồng độ chất khô tổng số của thực phẩm tương đối thấp hơn giới hạn (Welti-Chanes, 2004).

Cô đặc nhiệt độ thấp được ứng dụng chủ yếu khi có sự quan tâm về chất lượng, cụ thể sự cần thiết giữ các chất hữu cơ dễ bay hơi là mối quan tâm hàng đầu như trong việc làm đậm đặc rượu vang và bia (những sản phẩm cần giữ lại alcohol và mùi) hay cô đặc cà phê (ở đây giữ mùi là mục tiêu quan trọng).

3.1 Lý thuyết

Cô đặc nhiệt độ thấp dựa trên giản đồ nhiệt độ – nồng độ khi lạnh đông (Hình 8.7).



Hình 8.7 Giản đồ biểu thị sự thay đổi trạng thái lỏng – rắn trong hệ thống thực phẩm
(Nguồn: Welti - Chanes et al., 2004)

Dung dịch được cô đặc chứa dung môi, nước và một lượng lớn các chất hòa tan. Tuy nhiên, để ít phức tạp thông thường có thể xem thực phẩm như hệ hai cấu tử. Điều này có nghĩa là tất cả vật chất không tan trong nước được xem là một cấu tử.

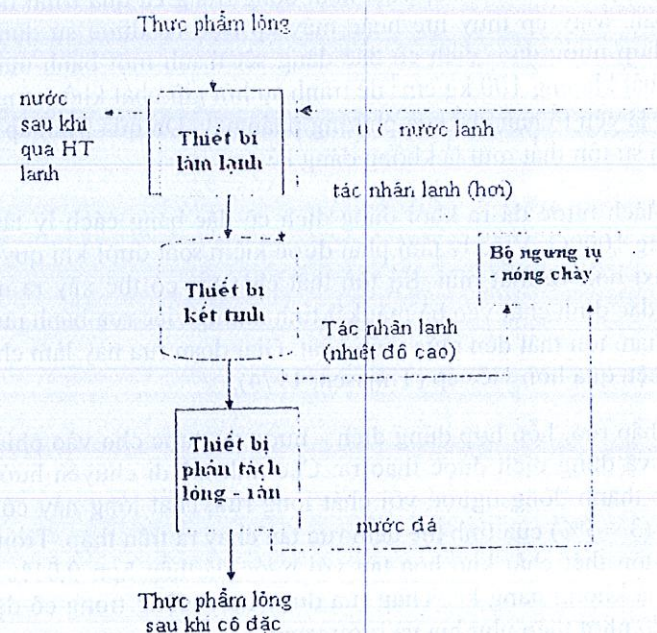
Cần nhìn lại một chút về những thay đổi hóa lý xảy ra trong quá trình lạnh đông trước khi liên hệ chúng với việc lạnh đông thực phẩm. Giản đồ pha cho phép nhận ra ranh giới các pha khác nhau trong một hỗn hợp. Nó gồm có đường cong lạnh đông (AB), đường cong hòa tan (CE), điểm eutectic (E), đường cong chuyển pha thủy tinh (DFG) và các điều kiện của cô đặc lạnh cực đại. Đường cong lạnh đông tương ứng với sự cân bằng dung dịch-tinh thể đá. Cùng với đường cong này, nước được loại bỏ thông qua nước đá, nồng độ của chất tan tăng lên trong quá trình cô đặc nhiệt độ thấp. Đường cong hòa tan mô tả sự cân bằng giữa dung dịch và dung dịch quá bão hòa trong trạng thái “cao su” (sệt, đàn hồi – rubbery state). Các đường cong lạnh đông và hòa tan cắt nhau tại điểm eutectic E (C_e , T_e), đó là điểm được

định nghĩa như là điểm có nhiệt độ thấp nhất mà ở đó dung dịch bão hòa (pha lỏng) có thể tồn tại trong sự cân bằng với các tinh thể nước đá (pha rắn). Thành phần nước ở điểm E là nước không thể đóng băng. Dưới T_e chỉ các tinh thể đá bao lấy chất tan – hiện hữu nước thủy tinh. Điểm F (C'_g ; T'_g) thấp hơn điểm B (C'_g ; T'_m) tượng trưng một sự chuyển pha tiêu biểu trong giản đồ trạng thái. Đường cong chuyển pha thủy tinh (DFG) đặc trưng sự chuyển pha cao su – thủy tinh của một hỗn hợp nước – chất tan, loại và nồng độ của chất tan cũng như nhiệt độ xác định đặc điểm của nó. Phía trên của đường cong DFG, dung dịch ở trạng thái lỏng hoặc trạng thái “cao su” không bền; trong khi ở phía dưới của đường cong DFG, dung dịch chuyển sang trạng thái thủy tinh (chất rắn vô định hình). Sự cô đặc lạnh cực đại (sự hình thành nước đá tối đa) chỉ xảy ra trong vùng phía trên T'_g nhưng ở phía dưới nhiệt độ nóng chảy cân bằng của nước đá T'_m (Bai *et al.*, 2001). Hỗn hợp nước – chất tan dạng lỏng được cô đặc lạnh tối đa và trở thành dạng thủy tinh. T'_g được chọn là nhiệt độ chuyển pha thủy tinh của hỗn hợp thủy tinh không đóng băng và C'_g là thành phần chất khô của thủy tinh này. Hình 8.7 cũng biểu diễn dung dịch với nồng độ và nhiệt độ ban đầu là C_i và T_i trải qua sự cô đặc nhiệt độ thấp.

3.2 Hệ thống cô đặc nhiệt độ thấp

Một hệ thống cô đặc nhiệt độ thấp (Hình 8.8) bao gồm ba bộ phận cơ bản: (a) thiết bị kết tinh hoặc tù cấp đông; (b) thiết bị phân li lỏng – nước đá, bộ ngưng tụ – nóng chảy; (c) hệ thống lạnh.

Trong hệ thống cô đặc nhiệt độ thấp, thông thường dung dịch được làm lạnh sơ bộ đến gần nhiệt độ đóng băng trong một hệ thống làm mát (hình 8.8), sau đó dung dịch đi vào thiết bị kết tinh, tại đây một phần nước kết tinh. Việc lạnh đông làm phát triển các tinh thể nước đá và gia tăng nồng độ chất tan. Hỗn hợp nước đá và dung dịch đậm đặc được bơm qua hệ thống phân ly, ở đó các tinh thể được loại ra và dung dịch đậm đặc được dẫn đi riêng. Các tinh thể nước đá vừa loại ra được làm nóng chảy nhờ hơi tác nhân lạnh. Sản phẩm cuối cùng là nước lạnh và dung dịch cô đặc thu được từ hệ thống phân ly (Deshpande, 1982).



Hình 8.8 Sơ đồ của quá trình cô đặc nhiệt độ thấp cho thực phẩm
(Nguồn: Welti - Chaves *et al.*, 2004)

3.2.1 Thiết bị kết tinh

Nhiệt kết tinh có thể được lấy đi trực tiếp hoặc gián tiếp. Trong thiết bị kết tinh tiếp xúc trực tiếp, dung dịch ban đầu được tiếp xúc với tác nhân lạnh, nhiệt được lấy đi bằng cách cô đặc chân không (thông thường dưới 3 mmHg) một phần nước và bằng bốc hơi tác nhân lạnh. Các tác nhân lạnh (CO_2 , $C_1 - C_3$ hydrocarbon) hình thành hydrat hóa dạng khí giống nước đá, nó cô lập với nước ở nhiệt độ trên $0^\circ C$. Nhược điểm của phương pháp này là một phần hương thơm sẽ mất đi trong khi cô đặc. Sự loại bỏ nhiệt trực tiếp được ứng dụng trong việc loại muối của nước biển nhưng không thích hợp cho các thực phẩm lỏng vì tổn thất mùi và hư hỏng sản phẩm do tác nhân lạnh. Trong thiết bị kết tinh loại bỏ nhiệt gián tiếp, tác nhân lạnh ($R22$ hoặc NH_3) được phân cách khỏi dung dịch loãng bởi một vách kim loại. Vì thế, sự kết tinh thực hiện trên bề mặt lạnh, sử dụng bàn chải để loại bỏ các tinh thể đá từ bề mặt đó. Quá trình dạng này được thương mại hóa đối với nước cam ép và cô đặc cà phê (Schwartzberg, 1990).

3.2.2 Hệ thống phân ly nước đá khỏi dung dịch cô đặc

Việc phân ly các tinh thể nước đá ra khỏi dung dịch cô đặc có thể thực hiện bằng việc ép, ly tâm và tháp rửa, hoạt động trong cả quá trình liên tục hoặc gián đoạn. Máy ép thủy lực hoặc máy ép trục vít được sử dụng cho việc ép hỗn hợp nước đá – dịch cô đặc dạng sệt thành một bánh nước đá. Cần một áp suất khoảng 100 kg/cm^2 để tránh sự hút giữ chất khô trong bánh nước đá. Đây là yếu tố hạn chế của phương pháp này. Do quá trình ép là kín hoàn toàn nên sự tổn thất mùi là không đáng kể.

Có thể tách nước đá ra khỏi dung dịch cô đặc bằng cách ly tâm với vận tốc khoảng 1000G. Việc ly tâm phải được kiểm soát dưới khí quyển trơ để giảm sự oxy hóa và mất mùi. Sự tổn thất chất tan có thể xảy ra nếu có dung dịch cô đặc dính chặt vào bề mặt kết tinh nhưng việc rửa bánh nước đá với nước sẽ giảm tổn thất đến mức thấp nhất. Giai đoạn rửa này làm cho quá trình ly tâm hiệu quả hơn việc ép (Thijssen, 1974).

Trong tháp rửa, hỗn hợp dung dịch – nước đá được cho vào phía dưới đáy của tháp và dung dịch được tháo ra. Các tinh thể di chuyển hướng về đỉnh của tháp thành dòng ngược với chất lỏng rửa, chất lỏng này có được bởi một phần ($3 \div 5\%$) của tinh thể đem rửa tan chảy ra trên tháp. Trong quá trình này, sự tổn thất chất khô hòa tan với nước đá thấp hơn 0,01% và sự mất mát mùi là không đáng kể. Tháp rửa được ưa chuộng trong cô đặc các chất lỏng có độ nhớt thấp như bia và rượu vang.

3.3 Tác động của các thông số trong quá trình

Kết tinh là bước chủ yếu trong cô đặc nhiệt độ thấp. Vì thế, điều quan trọng là nhận được các tinh thể lớn và cân đối. Các tinh thể lớn có thể làm cho việc phân tách khỏi dung dịch cô đặc dễ dàng hơn. Tinh thể đá lớn cũng làm giảm tổn thất chất tan do việc hút giữ hoặc bám chặt vào những tinh thể nhỏ. Trong khi kết tinh xảy ra hai quá trình động học: sự hình thành tâm kết tinh và sự phát triển các tinh thể. Sự tạo mầm kết tinh là việc kết hợp của các phân tử thành phân tử nhỏ để phục vụ như là địa điểm cho tinh thể phát triển. Mỗi mầm tinh thể được hình thành một lần, sự phát triển của tinh thể thường chỉ là sự tăng lên của mầm tinh thể đó. Sự hình thành tâm kết tinh và sự phát triển các tinh thể phụ thuộc vào nồng độ chất tan, độ quá lạnh, thời gian lưu lại của tinh thể trong thiết bị kết tinh, tốc độ lạnh đông, hệ số khuếch tán phân tử của nước và các điều kiện truyền nhiệt. Các yếu tố này cần được kiểm soát một cách cẩn thận để điều chỉnh sự hình thành tinh thể (Karel, 1975).

3.3.1 Nồng độ chất tan

Về cơ bản, việc tăng nồng độ chất tan làm gia tăng sự hình thành tâm kết tinh và giảm tốc độ phát triển của các tinh thể đá cũng như kích thước trung bình của chúng. Ở nồng độ tới hạn, chất tan có thể đặc cứng lại với nước đá và khó để phân ly. Nồng độ tối đa thực tế đối với cô đặc nhiệt độ thấp là dao động giữa $45 \div 55\%$ (Muller, 1967).

3.3.2 Độ quá lạnh

Sự quá lạnh là động lực tạo nên việc xuất hiện các mầm tinh thể và sự phát triển của chúng. Tốc độ tạo mầm tinh thể tỉ lệ với bình phương của độ quá lạnh. Ở giá trị của độ quá lạnh cao, tốc độ tạo mầm tinh thể giảm. Sự phát triển của tinh thể phụ thuộc bậc nhất vào độ quá lạnh (Schwartzberg, 1990).

3.3.3 Thời gian lưu lại của tinh thể trong thiết bị kết tinh

Ở nồng độ chất tan và độ quá lạnh không đổi, kích thước tinh thể tỉ lệ với thời gian lưu lại của tinh thể. Khi thời gian lưu lại ngắn, các tinh thể sinh ra rất nhỏ (Welti – Chanes, 2004).

3.3.4 Tốc độ lạnh đông

Ở tốc độ lạnh đông cao dẫn đến sự quá lạnh cục bộ mạnh gần giao diện loại bỏ nhiệt. Vì thế làm cho tốc độ hình thành tâm kết tinh cao và các tinh thể thì nhỏ. Việc giảm tốc độ lạnh đông cho kết quả là các tinh thể lớn, đồng đều với diện tích bề mặt nhỏ.

3.3.5 Hệ số khuếch tán phân tử của nước

Việc giảm giá trị hệ số khuếch tán phân tử của nước dẫn đến giảm kích thước tinh thể.

3.3.6 Các điều kiện truyền nhiệt

Tốc độ phát triển của các tinh thể đá gia tăng khi tốc độ thoát nhiệt tăng cho đến khi nhiệt độ mẫu ước chừng đạt đến rất thấp, ở nhiệt độ đó, những trở ngại trong truyền khối (như độ nhớt cao) làm cho tốc độ phát triển yếu đi. Các tinh thể rất lớn, đồng đều đòi hỏi bề mặt trao đổi lớn ở nhiệt độ tương đối cao (Fellows, 2002).

3.3.7 Độ nhớt của chất lỏng

Độ nhớt gia tăng rõ rệt khi nồng độ tăng, các tinh thể đá phát triển rất chậm ở độ nhớt cao và các tinh thể lớn trở nên khó phân ly. Nồng độ tối đa có thể nhận được trong cô đặc nhiệt độ thấp tùy thuộc vào độ nhớt của chất lỏng. Nói chung, việc cô đặc có thể được tiến hành đến điểm mà ở đó khối chất lỏng rất nhớt đối với việc bơm. Về cơ bản, đối với tất cả chất lỏng, hạn chế về độ nhớt này được gặp trước khi sự hình thành điểm eutectic xảy ra (Hình 8.7). Độ nhớt của chất lỏng cô đặc lạnh và nước đá là rất cao và như vậy làm ngược lại điều này là cần thiết cho sự phát triển các tinh thể. Trong tất cả các thiết bị phân ly nước đá, công suất tỷ lệ nghịch với độ nhớt của dung dịch cô đặc và tỷ lệ với bình phương đường kính trung bình của tinh thể như thể hiện trong phương trình:

$$Q = \frac{\Delta P g d_c^2}{0,2 \mu l} \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} \quad (8.3)$$

Ở đây

Q : tốc độ chảy từ lớp tinh thể ($\text{cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)

ΔP : chênh lệch áp suất phía trên lớp tinh thể do nén hoặc ly tâm hay độ giảm áp của dịch lọc (kg/cm^2)

d_c : đường kính của tinh thể (cm)

μ : độ nhớt của chất lỏng (poise)

L : chiều dày của lớp tinh thể (cm)

g : gia tốc trọng trường (cm/s^2)

ε : phần thể tích trong lớp tinh thể do pha lỏng chiếm chỗ.

3.4 Ứng dụng của cô đặc lạnh trong công nghiệp thực phẩm

Ứng dụng của cô đặc nhiệt độ thấp cho thực phẩm vẫn còn khá hạn chế. Các ứng dụng sau đây đã được công bố nhưng việc mở rộng quy mô thì không lớn (Van Pelt and Swinkels, 1986).

- Cô đặc rượu vang để gia tăng độ rượu mà không cần bổ sung cồn nguyên chất – một thủ tục phạm luật ở nhiều quốc gia
- Cô đặc bia để cải thiện độ ổn định, hạ chi phí phân phối
- Sản xuất nước ép trái cây cô đặc chất lượng cao

- Cô đặc rượu táo và sản xuất giấm trên 40% acid acetic
- Cà phê được cô đặc trước khi sấy thăng hoa và cô đặc trước khi sấy phun. Nồng độ đạt được vượt 45% chất khô.

Tóm lại, mặc dù việc ứng dụng hạn chế ở quy mô công nghiệp của các quá trình sấy thăng hoa và cô đặc nhiệt độ thấp trong lĩnh vực thực phẩm nhưng cả hai quá trình là vô cùng quan trọng để có được những sản phẩm chất lượng cao. Kiến thức cơ sở sâu về chuyển pha của nước trong thực phẩm và về ảnh hưởng của các biến số đến hiệu quả cũng như chi phí có thể mở ra cơ hội mới cho việc áp dụng cả hai quá trình để nhận được những thực phẩm chất lượng cao.

CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Yếu tố quan trọng nhất cần được kiểm soát trong quá trình sấy thăng hoa?
2. So sánh chất lượng của sản phẩm sấy thăng hoa và phương thức sấy bằng không khí nóng, sấy bằng vi sóng và sấy chân không.
3. Tại sao nguyên liệu giàu béo dễ bị ôi hóa khi tiến hành sấy thăng hoa?
4. Ưu điểm của cô đặc nhiệt độ thấp khi so sánh với cô đặc ở áp suất khí quyển, cô đặc chân không và cô đặc màng.
5. Mối quan hệ của nhiệt độ T_g , T_m đối với việc duy trì chất lượng sản phẩm sấy thăng hoa và cô đặc nhiệt độ thấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Arsem, H.B. and Y.H. Ma (1990). Simulation of a combined microwave and radiant freeze dryer. *Drying Technology* 8(5): 993-1016.
- Bai, Y., M.S. Rahman, C.O. Perera, B. Smith, L.D. Melton (2001). State diagram of apple slices: glass transition and freezing curves. *Food Research International* 34:89-95.
- Bellows, R.J. and C.J. King (1972). Freeze drying of aqueous solutions: maximum allowable operating temperatures. *Cryobiology* 9: 559.
- Charm, S.E. (1978). *The Fundamentals of Food Engineering*. 2nd ed. Westport, Connecticut: AVI: 405-429.

- Coumans, W.J., P.J.A.M. Kerkhof, and S. Bruin. (1994). Theoretical and practical aspects of aroma retention in spray-drying and freeze-drying. *Drying Technology* 12(1-2): 99-149.
- Deshpande, S.S., H.R. Bolin, D.K. Salunke (1982). Freeze concentration of fruit juices. *Food Technology* 68-82.
- Donsi, G., G. Ferrari, P. di Matteo (2001). Utilization of combined processes in freeze-drying of shrimps. *Food and Bioprocess Technology* 79:152-159.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology*. 2nd edn. CRC Press, Cambridge, England.
- Fennema, O. (1996). Water and ice. In: O. Fennema (ed.) *Food Chemistry*. 3rd edn. Marcel Dekker, New York, pp. 18-94.
- Flink, J.M. (1982). Effect of processing on nutritive value of food: freeze-drying. In: M. Rechcigl (ed.) *Handbook of the Nutritive Value of Processed Food*. CRC Press, Boca Raton, Florida: (1): 45-62.
- Goff, H.D. (1992). Low-temperature stability and the glassy state in frozen foods. *Food Research International* 25: 317-325.
- Jeremiah, L.E. (1996). *Freezing effects on food quality*. New York: Marcel Dekker.
- Karel, M. (1975). Heat and mass transfer in freeze-drying. In: SA Goldblith, L. Rey, WW Rothmayr, eds. *Freeze Drying and Advanced Food Technology*. New York: Academic Press: 177-202.
- Kawai, K., T. Hagiwara, R. Takai, and T. Suzuki, (2005). The rate of non-enzymatic browning reaction in model freeze-dried food system in the glassy state. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 6(3): 346-350.
- King, C.J. (1970). Freeze-drying of foodstuffs. *Critical Reviews in Food Technology* 9: 379-451.
- Knopp, S.A., S. Chongprasert, and S. L. Nail. (1998). The relationship between type TMDSC curve of frozen sucrose solutions and collapse during freeze-drying. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 54(2): 659-672.
- Levi, G. and M. Karel (1995). Volumetric shrinkage (collapse) in freeze-dried carbohydrates above their glass transition temperature. *Food Research International* 28:145-151.
- Liapis, A.I., M.J. Pikal, R. Bruttini (1996). Research and development needs and opportunities in freeze drying. *Drying Technology* 14(6):1265-1300.
- Lin, T.M., T.D. Durance, and C.H. Scaman, (1998). Characterization of vacuum microwave, air and freeze dried carrot slices. *Food Research International* 31(2): 111-117.
- Litchfield, R.J., A.I. Liapis, F.A. Farhadpour (1981). Cycled pressure and near-optimal policies for a freeze dryer. *Journal of Food Technology* 16: 637-646.

- Lombrana, J.I., C. de Elvira, M.C. Villaran (1993). Simulation and design of heating profiles in heat controlled freeze-drying of pharmaceuticals in vials by the application of a sublimation cylindrical model. *Drying Technology* 11(1): 85-102.
- Lombrana, J.I., M.C. Villaran (1997). The influence of pressure and temperature on freeze-drying in an adsorbent medium and establishment of drying strategies. *Food Research International* 30: 213-222.
- Lorentzen, J. (1974). New directions in freeze-drying. In: A Spicer, ed. *Advances in Preconcentration and Dehydration of Foods*. Applied Science Publishers: 413-434.
- Millman, M.J., A.I. Liapis, J.M. Marchello (1985). Note on the economics of batch freeze dryers. *Journal of Food Technology* 20: 541-551.
- Muller, J.G. (1967). Freeze concentration of food liquids: theory, practice, and economics. *Food Technology* 21: 49-61.
- Nguyễn Văn Mười (2007). *Công nghệ lạnh thực phẩm*. Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam.
- Nijhuis, H. H. (1998). Approaches to improving the quality of dried fruit and vegetables. *Trends in Food Science & Technology* 9: 13-20.
- Niranjan, K., J.M. Pardo, D.D.S. Mottram (2002). The relation between sublimation rate and volatile retention during the freezing drying of coffee. In: J. Welte-Chanes, GV Barbosa-Ca' novas, JM Aguilera, (editors). *Engineering and Food for the 21st Century*. Boca Raton, Florida: CRC Press, pp. 253-268.
- Nireesha, G.R., L. Divyal, C. Sowmya, N. Venkateshan, M. Niranjan Babu and V. Lavakumar (2013). Lyophilization/Freeze Drying - An Review. *International Journal of Novel Trends in Pharmaceutical Sciences*, 3(4): 87-98.
- Pikal, M.J. and S. Shah, (1990). The collapse temperature in freeze-drying - dependence on measurement methodology and rate of water removal from the glassy phase. *International Journal of Pharmaceutics* 62: 165-186.
- Stapley, A. (2008). Chapter 12 - Freeze Drying. In: Evan J.A. (editor). *Frozen Food Science and Technology*. Blackwell Publishing Ltd.
- Thijssen, H.A.C. (1974). Freeze concentration. In: A Spicer, ed. *Advances in reconcentration and Dehydration of Foods*. Applied Science Publishers: 115-149.
- Van, P. and W.J. Swinkels (1986). *Recent developments in freeze concentration*. New York: Marcel Dekker, 127-202.
- Welte-Chanes, J., D. Bermúdez, A. Valdez-Fragoso, H. Mújica-Paz, and S. M. Alzamora (2004). Principles of Freeze-Concentration and Freeze-Drying. In: Y.H. Hui (Editor), *Handbook of frozen food*. Marcel Dekker, New York.

Chương 9

LẠNH ĐÔNG THỊT VÀ SẢN PHẨM THỊT

NỘI DUNG

1. Giới thiệu
 2. Quá trình lạnh đông thịt
 3. Thiết bị lạnh đông thịt
 4. Ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông đến chất lượng thịt
 5. Trữ đông thịt và sản phẩm thịt
 6. Tan giá sản phẩm thịt
- Câu hỏi thảo luận
Tài liệu tham khảo

1. GIỚI THIỆU

Thịt dễ dàng lạnh đông và giữ ở trạng thái đông lạnh cho đến khi tiêu thụ. Do đó, lạnh đông được xem như một trong những phương pháp lý tưởng để bảo quản thịt. Với các kỹ thuật lạnh đông ngày càng phát triển, sự suy giảm chất lượng cũng như tính chất cảm quan của thịt sau lạnh đông đã được giới hạn. Thịt lạnh đông tuy không được sự chấp nhận cao của người tiêu dùng về chất lượng nhưng hiện vẫn được tiêu thụ với số lượng lớn, đặc biệt ở những nước phát triển nhờ vào tính tiện dụng và tính kinh tế của sản phẩm đông lạnh. Thêm vào đó, thịt đông lạnh còn được xem như một giai đoạn tiền xử lý trước khi chế biến các sản phẩm thịt dạng nhũ tương. Lạnh đông thịt cũng được áp dụng như một biện pháp xử lý để kiểm soát *Salmonella* trong thịt (Devine *et al.*, 1996).

2. QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG THỊT

2.1 Sự thay đổi nhiệt độ trong quá trình lạnh đông thịt

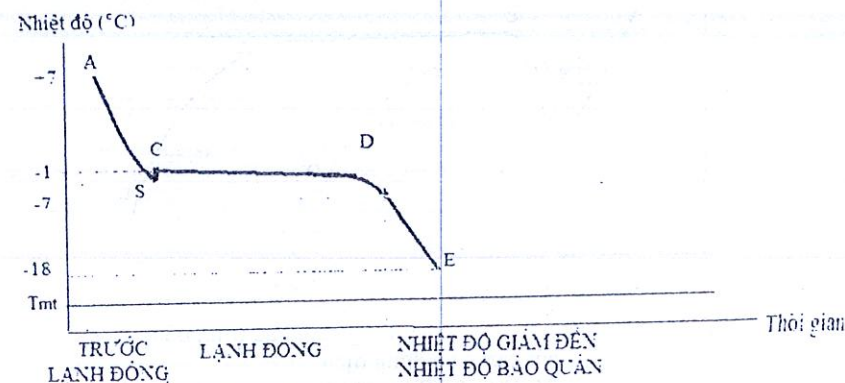
Thành phần của thịt là một phức hợp các chất sinh hóa, bao gồm protein cấu trúc và hòa tan, chất béo và các chất điện phân, trong đó hàm lượng nước của thịt chiếm khoảng 70%. Do nước trong thịt chứa cả chất hòa tan và chất keo, nhiệt độ bắt đầu đóng băng của thịt thường thấp hơn nhiệt

độ đóng băng của nước tinh khiết (0°C). Nhiệt độ đóng băng của thịt thay đổi trong khoảng từ -1°C đến -2°C , phụ thuộc vào nồng độ chất hòa tan trong thịt. Trong suốt quá trình lạnh đông, nước chuyển dần thành dạng tinh thể đá, đồng thời nồng độ các chất hữu cơ hòa tan và các muối vô cơ tăng, điều này dẫn đến nhiệt độ đóng băng giảm liên tục. Bởi vì lượng nước liên kết mạnh trong mô cơ rất khó đóng băng ngay ở nhiệt độ rất thấp, do đó lượng nước tối đa có thể đóng băng khoảng 90-95% thậm chí ở nhiệt độ -25°C . Phần lớn nước có thể đóng băng ở khoảng thay đổi nhiệt độ từ -1°C (bắt đầu đông lạnh) đến -7°C (80% nước đã đóng băng). Khoảng thay đổi nhiệt độ này được gọi là **vùng tối hạn của đông lạnh** (Girard, 1992).

Thời gian lạnh đông được xác định bằng tổng thời gian mà nhiệt độ giảm từ điểm bắt đầu đông lạnh (T_r , -1°C) đến -7°C (*Công thức Planck*).

Quá trình lạnh đông của thịt được biểu hiện ở hình 9.1:

- Ở giai đoạn đầu của quá trình đông lạnh, nhiệt độ của thịt bắt đầu giảm nhanh đến điểm đóng băng ngay khi được đưa vào hệ thống cấp đông.
- Một lượng lớn nhiệt được phóng thích giúp sự biến đổi của nước ở trạng thái lỏng sang rắn, sự giảm nhiệt độ xảy ra không đáng kể ở giai đoạn 2. Trạng thái này được xem như giai đoạn “đẳng nhiệt”.
- Khi $\frac{3}{4}$ lượng nước trong thịt được chuyển thành đá, nhiệt độ tiếp tục giảm đến nhiệt độ đông lạnh (-18°C ở trường hợp này). Hầu hết nước được giữ ở trạng thái rắn. Chỉ một lượng nhiệt nhỏ được di chuyển trong suốt giai đoạn này.



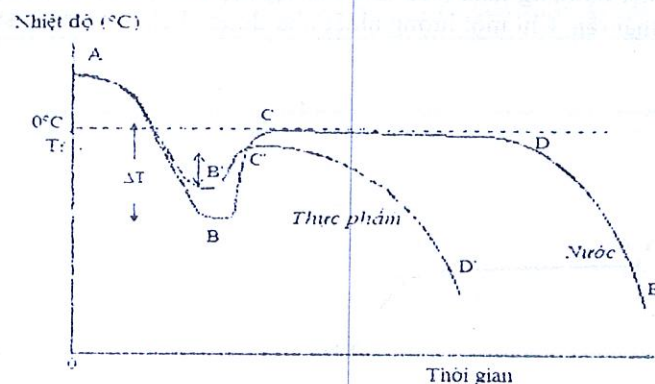
Hình 9.1 Đồ thị nhiệt độ – thời gian của thịt heo trong suốt quá trình đông lạnh đến -18°C
(Nguồn: Girard, 1992)

2.2 Sự kết tinh của nước trong thịt lạnh đông

Quá trình đông lạnh có thể được định nghĩa như sự kết tinh của tinh thể đá trong mô cơ, bao gồm 2 hiện tượng chính là sự hình thành mầm kết tinh (*nucleation*) và sự phát triển tinh thể đá tiếp theo sau. Chất lượng của sản phẩm sau lạnh đông chịu ảnh hưởng bởi sự thay đổi tốc độ của quá trình này.

Thịt không đông băng ngay lập tức khi nhiệt độ giảm xuống ở dưới điểm đóng băng và ẩn nhiệt kết tinh (lượng nhiệt yêu cầu để chuyển nước ở dạng lỏng sang rắn mà không xảy ra sự thay đổi nhiệt độ) đã được di chuyển. Hiện tượng này còn được gọi là sự quá lạnh (*supercooling*). Ở nhiệt độ mà tinh thể đá đầu tiên xuất hiện trong thịt sau khi vượt qua hiện tượng quá lạnh được gọi là *nhiệt độ quá lạnh* T_q . Kích thước và số lượng mầm tinh thể đá hình thành phụ thuộc vào mức độ quá lạnh (khoảng thay đổi nhiệt độ $\Delta T = T_r - T_q$, thường có giá trị cao hơn trong trường hợp lạnh đông nước tinh khiết khi so sánh với lạnh đông dung dịch chất tan hay mô cơ thịt, Hình 9.2).

Ở mức độ quá lạnh lớn hơn (ΔT lớn hơn), một lượng lớn hơn của tinh thể đá có kích thước nhỏ hơn được hình thành. Với cùng một sản phẩm, quá trình này có thể cải thiện bằng cách tăng tốc độ lạnh đông (giảm **thời gian lạnh đông**). Nồng độ của chất lỏng ngoại bào thường thấp hơn trong nội bào của mô cơ, chính vì lý do này, số lượng tinh thể được tạo thành lớn nhất ở khoảng trống của ngoại bào. Khi tốc độ di chuyển nhiệt cao hơn, cường độ của quá trình làm lạnh đủ lớn, tinh thể đá trong tế bào sẽ bắt đầu hình thành do sự phát triển của tinh thể ở ngoại bào không đủ nhanh để ngăn cản sự giảm nhiệt độ bên trong tế bào.



Hình 9.2 Đồ thị nhiệt độ – thời gian trong suốt quá trình đông lạnh của nước và dung dịch
(Nguồn: Ranken, 2000)

Ngay khi mầm tinh thể bắt đầu hình thành, tinh thể đá bắt đầu phát triển do sự tích tụ của các phân tử nước ở bề mặt phân cách giữa lỏng và rắn. Đường hướng của sự phát triển tinh thể đá phụ thuộc vào cấu tạo siêu hình học của tinh thể và sự phân phối nhiệt độ của quá trình. Nhiệt độ của quá trình tạo thành tinh thể có khuynh hướng đạt đến nhiệt độ cân bằng của pha lỏng – rắn, kết quả tạo thành tinh thể đá dạng hình cây hay hình kim. Sự phát triển của tinh thể đá ở ngoại bào cũng được diễn ra với một lượng nước bên trong nội bào. Do đó, cấu trúc mô có thể bị biến dạng do kết quả của sự tách loại nước. Khi thời gian lạnh đông dài (lạnh đông chậm), các tinh thể đá lớn được tạo thành và sự biến dạng của mô cơ lớn hơn (Fellows, 2002).

3. THIẾT BỊ LẠNH ĐÔNG THỊT

Thiết bị đông lạnh có thể được chia làm hai nhóm: hệ thống tiếp xúc trực tiếp và hệ thống tiếp xúc gián tiếp của nguyên liệu với môi trường làm lạnh đông.

Các thiết bị thường sử dụng trong hệ thống đông lạnh tiếp xúc trực tiếp như: thiết bị lạnh đông bằng phương pháp thổi khí, đông lạnh tăng sôi và đông lạnh bằng cách ngâm trong môi trường làm lạnh.

Thiết bị đông lạnh tiếp xúc gián tiếp phổ biến là đông lạnh bàn mỏng, lạnh đông bằng dòng khí thổi cũng được áp dụng cho lạnh đông gián tiếp (môi trường làm lạnh và nguyên liệu được phân tách bằng bao gói).

Trong lạnh đông thịt, hệ thống thiết bị được sử dụng phổ biến là lạnh đông bằng không khí, lạnh đông bàn mỏng. Lạnh đông bằng hệ thống phun hay ngâm trong môi trường làm lạnh (Nitrogen, CO₂ lỏng) ít được áp dụng trong công nghệ đông lạnh thịt do đắt tiền.

3.1 Lạnh đông bằng không khí

Lạnh đông bằng phương pháp thổi khí được áp dụng như hệ thống tiếp xúc trực tiếp. Không khí lạnh được thổi liên tục với tốc độ cao qua bề mặt sản phẩm trong suốt quá trình đông lạnh. Đây là một trong các phương pháp phổ biến nhất trong công nghệ lạnh đông thịt. Hiệu quả của thiết bị rất cao khi rào cản của quá trình truyền nhiệt được giới hạn tối đa. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của hệ thống này xảy ra khi thời gian đông lạnh bị hạn chế nhằm mục đích giới hạn sự mất ẩm của nguyên liệu, điều này dẫn đến quá trình lạnh đông xảy ra không hoàn toàn.

Lạnh đông rời và nhanh IQF (Individual-Quick-Freezing) được áp dụng với nguyên liệu được phân tách nhỏ và tiếp xúc trực tiếp với không khí lạnh. Tuy nhiên, phương pháp IQF thường được ứng dụng trong lạnh đông hải sản hơn lạnh đông thịt.

3.2 Lạnh đông bán mỏng

Dòng lưu chất lạnh thổi qua nguyên liệu được đặt tiếp xúc trực tiếp với các bản kim loại trong suốt quá trình đông lạnh. Các bản kim loại sẽ phân cách sản phẩm với môi trường làm lạnh, đồng thời bao gói sản phẩm cũng được xem như là rào cản tránh sự tiếp xúc trực tiếp của sản phẩm và môi chất. Áp suất được ứng dụng với mục đích làm giảm sự kháng nhiệt và giảm thời gian đông lạnh. Lạnh đông bán mỏng có thể áp dụng liên tục hay gián đoạn.

Lạnh đông bằng phiến mỏng đạt được hiệu quả cao nhưng chỉ có thể sử dụng đối với nguyên liệu có hình dáng phù hợp với cấu tạo của bản mỏng (Girard, 1992).

4. ẢNH HƯỞNG CỦA TỐC ĐỘ LẠNH ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG THỊT

4.1 Khía cạnh vi sinh vật

Lạnh đông giữ vai trò quan trọng trong việc ngăn cản sự phát triển của các vi sinh vật, ngoại trừ các bào tử chịu được nhiệt độ quá thấp. Trong suốt quá trình lạnh đông thịt, khả năng hoạt động của vi sinh vật suy giảm và chết nhờ vào ảnh hưởng của sự sốc lạnh, sự phát triển của tinh thể đá bên trong nội bào và cả sự gia tăng nồng độ chất tan của chất dịch không đóng băng bên ngoài. Nồng độ chất tan tăng là nguyên nhân quan trọng nhất làm các vi sinh vật không thể sống sót do độ hoạt động của nước giảm thấp hơn a_w thích nghi của vi sinh vật (Fellows, 2002).

Các tác động bất lợi của đông lạnh lên khả năng tồn tại và sống sót của vi sinh vật chịu ảnh hưởng bởi tốc độ lạnh đông và thành phần của môi trường đông lạnh. Lạnh đông chậm kết quả trong việc hình thành các tinh thể đá có kích thước lớn, có tác động mạnh hơn đến phản ứng phá hủy làm tăng lực ion trong pha lỏng (tương ứng với quá trình lạnh đông chính từ -2°C đến -7°C), nguyên nhân protein của màng tế bào và enzyme của vi sinh vật bị đông tụ (Girard, 1992).

Không phải tất cả vi sinh vật đều chịu tác động chết nhiệt giống nhau. Dựa vào khả năng nhạy cảm với phản ứng phá hủy của vi sinh vật, có thể phân chia chúng làm 3 nhóm (theo độ nhạy cảm tăng dần):

- Bào tử vi sinh vật và nấm (giống *Clostridium*, *Bacillus* và tế bào sinh dưỡng của *Micrococcus*, *Staphylococcus* và *Streptococcus*).

- Tế bào sinh dưỡng của vi sinh vật gram (+), đặc biệt là vi sinh vật gây độc thực phẩm *Staphylococcus aureus*.

- Vi sinh vật gram (-), đây là nhóm vi sinh vật nhạy cảm nhất ở nhiệt độ thấp, chủ yếu là *Enterobacteria* và *Pseudomonas*.

Sự nhạy cảm khác nhau của các vi sinh vật sẽ tạo nên sự thay đổi cả về kích thước và thành phần hệ vi sinh vật của thịt khi lạnh đông. Vi sinh vật trong thịt trước khi lạnh đông chứa 15% vi sinh vật G(+) và 85% vi sinh vật G(-). Sau khi đông lạnh thịt đến -30°C , tổng số vi sinh vật có thể quan sát giảm đi 20% so với trước đó, tỷ lệ giữa vi sinh vật gram (+) và gram (-) là 70% và 30%.

Mức độ vô hoạt của vi sinh vật trong quá trình đông lạnh rất nhỏ (mức độ giảm khoảng 0,5-1,0 log₁₀) (Warriss, 2000).

4.2 Dinh dưỡng

Hầu hết các chất dinh dưỡng của thịt được giữ nguyên trong suốt quá trình lạnh đông và bảo quản tiếp theo. Khi lạnh đông thịt, một số các biến đổi hóa học có thể xảy ra, điển hình là sự đông tụ protein. Tuy nhiên, mức độ đông tụ không ảnh hưởng đáng kể đến sự thay đổi giá trị dinh dưỡng của thịt. Hàm lượng vitamin B hầu như không khác biệt trong suốt quá trình lạnh đông với tốc độ khác nhau. Một trong những thành phần quan trọng trong thịt là ion sắt, cũng không chịu ảnh hưởng bởi quá trình đông lạnh (Girard, 1992).

4.3 Cảm quan

Vị không ảnh hưởng bởi tốc độ lạnh đông. Tuy nhiên, sự điều khiển tốc độ lạnh đông cũng tỏ ra không hiệu quả đối với việc ổn định màu sắc của thịt sau khi tan giá. Nói cách khác, một trong những yếu tố tác động đến đặc tính bên ngoài của thịt đông lạnh là tốc độ hình thành tinh thể đá ở bề mặt sản phẩm. Khi lạnh đông nhanh, kết quả hình thành một lượng lớn tinh thể đá có kích thước nhỏ, những tinh thể đá này có khả năng phản chiếu mảnh liệt với ánh sáng tới. Chính vì lý do này, màu sắc của sản phẩm thay đổi từ trắng xám đến trắng.

Các nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình lạnh đông đến cấu trúc của thịt cho thấy, độ mềm mại của thịt không phụ thuộc vào tốc độ lạnh đông. Lạnh đông nhanh có thể cải thiện cấu trúc của thịt trong trường hợp thịt đã được tiền xử lý và chuẩn bị trước khi lạnh đông. Hai hiện tượng không mong muốn, ảnh hưởng đến cấu trúc của thịt lạnh đông, đó là hiện tượng tê cứng khi tan giá và sự co rút lạnh.

Hiện tượng tê cứng khi tan giá là hiện tượng gia tăng sự co cơ một cách mãnh liệt trong suốt quá trình tan giá thịt, xảy ra khi thịt được đông lạnh vẫn còn chứa ATP trong mô cơ, kết quả gia tăng sự tê cứng của thịt. Hậu quả của quá trình thaw rigor của thịt sau rã đông là sự rỉ dịch, ảnh hưởng đến cấu trúc, độ mềm mại của thịt. Hiện tượng này xuất hiện chủ yếu khi nấu chín thịt trực tiếp ở trạng thái đông lạnh. Sự chết lạnh có thể khắc phục bằng các biện pháp khuyến khích sự thủy phân ATP, điển hình như tan giá chậm thịt lạnh đông, hay giữ thịt ở nhiệt độ trung gian -12°C từ 2-3 tuần trước khi tan giá (Girard, 1992).

Lạnh đông nhanh thường được áp dụng do có nhiều thuận lợi và có tác động tích cực trong việc duy trì chất lượng sản phẩm, tuy nhiên nó cũng là nguyên nhân tạo nên hiện tượng co rút lạnh. Sự co rút lạnh xảy ra khi lạnh đông nhanh thịt trước thời điểm thịt bị tê cứng mãnh liệt. Sự co rút lạnh rất khó xử lý kỹ thuật sau khi xảy ra. Hiện nay, biện pháp tốt nhất để tránh hiện tượng này xảy ra là lạnh đông thịt không chứa ATP (Cook and Langsworth, 1966).

4.4 Hao hụt khi tan giá

Sự hao hụt khi tan giá xảy ra do khả năng giữ nước của thịt giảm, phụ thuộc vào tốc độ lạnh đông, kích thước và số lượng tinh thể đá hình thành. Phần trăm hao hụt của thịt sau tan giá thay đổi trong khoảng 2-3% (Girard, 1992).

5. TRỮ ĐÔNG THỊT VÀ SẢN PHẨM THỊT

Sản phẩm đông lạnh xảy ra các biến đổi chủ yếu như: sự phát triển của vi sinh vật, sự thay đổi vật lý và sinh hóa trong suốt quá trình tồn trữ lạnh.

Hai yếu tố chính điều khiển các biến đổi trong suốt quá trình tồn trữ là nhiệt độ và độ hoạt động của nước (a_w). Tuy nhiên, đối với mỗi sản phẩm đã lạnh đông, độ hoạt động của nước được giữ cố định, thể hiện qua lượng nước được chuyển thành tinh thể đá, phụ thuộc vào nhiệt độ (Bảng 9.1). Chính vì lý do này, sự ổn định của nhiệt độ trong suốt quá trình tồn trữ lạnh giữ vai trò quan trọng nhất.

Bảng 9.1 Độ hoạt động của nước trong thịt ở nhiệt độ khác nhau

Nhiệt độ (°C)	a_w
-1	0,990
-5	0,953
-10	0,907
-15	0,864
-20	0,823
-25	0,784
-30	0,746

(Nguồn: Cook and Langsworth, 1966)

5.1 Biến đổi vật lý khi trữ đông

Trong suốt quá trình trữ đông, sự phá hủy cơ học có thể xảy ra, thịt giảm khả năng giữ nước, rỉ dịch do sự kết tinh lại trong điều kiện nhiệt độ không ổn định.

5.1.1 Sự mất nước

Trong quá trình tồn trữ lạnh đông, tinh thể đá trên bề mặt của sản phẩm dễ dàng bốc hơi do lực chuyển động của không khí. Đây là quá trình chuyển hóa không thuận nghịch, gây ảnh hưởng bất lợi trên bề mặt bên ngoài của sản phẩm, phản ứng oxy hóa cũng dễ dàng xảy ra. Khi nhiệt độ tồn trữ tăng, áp suất riêng phần của hơi nước trên bề mặt sản phẩm tăng, một lượng lớn nước sẽ bốc hơi. Ngăn cản sự mất nước có thể áp dụng bằng bao gói sản phẩm với bao bì plastic có độ xuyên thấm khí và hơi nước thấp.

Trong trường hợp có sự dao động nhiệt độ trong suốt quá trình tồn trữ, sự mất nước của sản phẩm xảy ra rất mãnh liệt do sự hình thành sương muối (hoar frost) bên trong lớp bao phủ bề mặt của sản phẩm. Lượng sương muối này không được hấp thu, không được giữ lại trong thịt sau khi tan giá. Nhiệt độ dao động càng lớn, sự hình thành sương muối càng tăng, sự mất nước càng lớn (Girard, 1992).

5.1.2 Sự kết tinh lại

Trong suốt quá trình tồn trữ lạnh, 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. 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 đá 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. Nhiệt độ và áp suất hơi nước có mối quan hệ tỷ lệ thuận, vì vậy, sự khuếch tán nước từ vùng có nhiệt độ cao hơn đến vùng có nhiệt độ thấp hơn trong sản phẩm xảy ra (Ranken, 2000).

5.2 Chất lượng dinh dưỡng và vệ sinh

Tồn trữ lạnh đông được xem như biện pháp hữu hiệu ngăn cản và tiêu diệt vi sinh vật. Nhiệt độ và thời gian tồn trữ phụ thuộc vào loại vi sinh vật, tính độc, ... Bào tử gây hại của *Taenia solium* (ở thịt heo) và *Taenia saginata* (thịt bò) bị tiêu diệt khi bảo quản ở -7°C trong 3 tuần. Một số vi sinh vật khác như ấu trùng *Trichinella spiralis* đòi hỏi nhiệt độ tồn trữ thấp hơn (-18°C). Nhiệt độ -18°C , 20 ngày có thể ngăn cản mối nguy của *Trichinella spiralis* cho sức khỏe người tiêu dùng (Girard, 1992).

Hoạt động chuyển hóa của vi khuẩn gây bệnh được ngăn chặn ngay khi nhiệt độ giảm xuống dưới 0°C . Ở nhiệt độ tồn trữ dưới -10°C có thể ức chế sự phát triển của vi khuẩn. Hầu hết nấm men và nấm mốc bị ức chế hoạt động ở nhiệt độ bảo quản -12°C . Nói chung, bảo quản ở -18°C là biện pháp lý tưởng cho việc ổn định đời sống sản phẩm về mặt vi sinh.

Thành phần dinh dưỡng chủ yếu của thịt không thay đổi đáng kể trong suốt quá trình trữ đông. Tuy nhiên, hiện tượng rỉ dịch có thể làm thất thoát một số chất dinh dưỡng hòa tan, đặc biệt là sự mất mát từ 10-20% vitamin B trong suốt quá trình tồn trữ lạnh (Fellows, 2002).

5.3 Chất lượng cảm quan

5.3.1 Sự thay đổi đặc tính cấu trúc cơ thịt

Độ mềm mại của thịt lạnh đông sau khi nấu giảm, sự khô cứng tăng do hai nguyên nhân chính: sự đông tụ nhanh của protein cơ và sự gia tăng khả năng không hòa tan của collagen trong suốt thời gian tồn trữ lạnh đông.

5.3.2 Sự biến đổi màu sắc

Trong suốt quá trình bảo quản lạnh đông, màu sắc của thịt có thể biến đổi do hai nguyên nhân chính: sự chảy lạnh và sự biến đổi hóa học của myoglobin.

Hiện tượng chảy lạnh dễ dàng xảy ra do sự mất nước ở bề mặt trong suốt quá trình trữ đông. Kết quả hình thành các đốm nâu không mong muốn trên bề mặt sản phẩm. Biện pháp hữu hiệu nhất có thể ngăn chặn chảy lạnh xảy ra là bao gói sản phẩm trước khi đông lạnh với bao bì plastic có khả năng co giãn và không thoát hơi nước.

Một trong những thành phần quan trọng làm thay đổi màu sắc của thịt là *myoglobin*, do phản ứng oxy hóa khử giữa ion Fe^{2+} thành Fe^{3+} và ngược lại. Sự tạo thành các chất khác nhau từ myoglobin theo hai chuyển hóa chính: oxy hóa và oxide hóa cao.

Các yếu tố chính ảnh hưởng đến sự biến đổi màu của myoglobin trong quá trình trữ đông là nhiệt độ, ánh sáng và độ tuổi của gia súc.

- Nhiệt độ có ảnh hưởng quyết định đến tốc độ oxy hóa của myoglobin: cao nhất trong khoảng -12°C , sự oxy hóa giảm dần khi nhiệt độ giảm. Ở khoảng nhiệt độ từ -5°C đến -15°C , sự oxy hóa tăng gấp 4 đến 6 lần khi trữ đông ở -18°C .

- Sự oxy hóa myoglobin do ánh sáng làm giảm thời gian bảo quản của thịt đông lạnh. Thịt bò có thể giữ trên 90 ngày ở -18°C với điều kiện bảo quản trong bóng tối, nhưng chỉ có thể bảo quản được 10 ngày dưới sự chiếu sáng ở cường độ 100 lux.

- Độ tuổi: myoglobin của thịt bò đã trưởng thành có thể chịu được điều kiện lạnh đông tốt hơn bò tơ.

Ngoài ra, trong quá trình trữ đông, sự biến đổi màu sắc của thịt còn chịu ảnh hưởng bởi phản ứng thủy phân chất béo (thịt trở nên xám xanh) và sự oxy hóa của các acid béo tự do tạo nên màu vàng. Thêm vào đó, sắc tố của máu ở phần thịt nạc là chất xúc tác cho phản ứng oxy hóa chất béo xảy ra nhanh hơn.

5.3.3 Sự biến đổi vị

Mùi vị của thịt có thể được cải thiện nhờ vào hoạt động của acid inosinic và các nucleotid hòa tan trong acid trong suốt quá trình trữ đông.

Acid này chỉ có thể bị phá hủy bởi enzyme phosphatase, enzyme này bị ức chế hoạt động hoàn toàn trong suốt thời gian tồn trữ lạnh đông.

Tuy nhiên, thịt dễ dàng bị ôi hóa do phản ứng oxy hóa và thủy phân chất béo. Hai phản ứng này không những làm biến đổi màu sắc mà còn thay đổi cả vị của thịt, kết quả trong việc giảm thời gian tồn trữ của thịt đông lạnh.

5.3.3.1 Biến đổi vị do phản ứng thủy phân lipid

Trong quá trình trữ đông, enzyme lipase được hình thành từ vi sinh vật nội sinh hay có sẵn trong thịt, sẽ xúc tác phản ứng thủy phân glycerid hay phospholipid tạo acid béo tự do. Đây là nguyên nhân chính gây nên mùi ôi của thịt. Sự biến đổi này xảy ra trong suốt thời gian tồn trữ, acid béo tự do tạo thành gia tăng theo hàm số logarit với thời gian. Ở nhiệt độ tồn trữ -10°C , tốc độ phản ứng từ 10-15 phút. Khi giảm nhiệt độ tồn trữ đến -20°C , tốc độ phản ứng lớn hơn (phản ứng thủy phân giảm dần). Ở nhiệt độ -24°C , phản ứng thủy phân chất béo bởi enzyme lipase giảm đáng kể, phản ứng rất chậm. Chính vì vậy, nhiệt độ tồn trữ thịt gia súc trong khoảng -24°C đến -25°C thường được lựa chọn.

5.3.3.2 Nguyên nhân do sự oxy hóa chất béo

Trong quá trình bảo quản thịt có chứa hàm lượng béo cao, các acid béo tự do được hình thành sẽ tiếp tục oxy hóa theo từng nấc, tạo thành các gốc tự do ($\text{R}^{\bullet}$), peroxyd ($\text{RO}^{\bullet}$), hydroperoxyd (ROOH). Các hợp chất trung hòa này sẽ biến đổi thành các chất có khối lượng phân tử thấp như aldehyde, cetone,... nguyên nhân sự ôi hóa xảy ra.

Mặc dù tốc độ phản ứng oxy hóa của các acid béo tự do giảm dần ở nhiệt độ bảo quản càng thấp, tuy nhiên phản ứng này không dừng hoàn toàn ngay cả khi nhiệt độ giảm xuống thấp hơn -24°C .

Theo lý thuyết chung, cơ chế chủ yếu xảy ra phản ứng oxy hóa là do sự tấn công trực tiếp của oxy. Do đó, biện pháp hữu hiệu nhất để ngăn chặn sự ôi hóa là bao gói thịt trước khi trữ đông với bao bì hút chân không, nhằm mục đích giảm áp suất riêng phần của oxy trong bao bì.

Không những các acid béo tự do bị oxy hóa trong quá trình trữ đông thịt mà sự phá hủy lipid cũng chịu ảnh hưởng bởi các acid béo không no có trong thành phần chất béo thịt. Cả hàm lượng và thành phần cấu tạo của lipid đều có ảnh hưởng quyết định đến tốc độ oxy hóa, gây hư hỏng thịt. So sánh khả năng nhạy cảm của các loại thịt khác nhau do sự oxy hóa của các

acid béo không no, thứ tự các loài sắp xếp theo sự nhạy cảm tăng dần là: bò, cừu, heo, gia cầm, cá. Ảnh hưởng của nhiệt độ, thời điểm bảo quản và kiểu sản phẩm đến mức độ thay đổi vị của các loại thịt được tổng kết ở Bảng 9.2.

Bảng 9.2 Thời gian bảo quản tối đa (ngày) trước khi thịt giảm giá trị cảm quan về vị

Sản phẩm	Nhiệt độ tồn trữ		
	-5°C	-10°C	-20°C
Thịt bò (phần đùi, vai)	20	230	320
Thịt bò xay	51	120	320
Gan bò (con cái), đông lạnh ở trạng thái tươi	60	165	320
Gan bò (con cái), đông lạnh sau bảo quản lạnh	24	52	170
Thịt heo (nửa con)	27	105	180
Thịt heo xay	41	79	230
Xúc xích heo	22	110	240

(Nguồn: Girard, 1984; trích dẫn bởi Girard, 1992)

5.4 Thời gian tồn trữ

Thời gian tồn trữ lạnh đông thịt và sản phẩm thịt phụ thuộc chủ yếu vào 3 yếu tố: sản phẩm, quá trình chế biến, xử lý và điều kiện bao gói (PPP: Product – Processing – Packaging).

Sản phẩm: thành phần của thịt (như hàm lượng acid béo không bão hòa) chịu sự chi phối bởi giống loài, chế độ ăn uống, giới tính, độ tuổi của con thú và kiểu của cơ, bắp thịt được chọn lọc.

Quá trình xử lý, chế biến: bảo quản ở điều kiện lạnh trước khi cấp đông ở một số trường hợp là cần thiết (thúc đẩy quá trình chín của thịt,...). Tuy nhiên, bước trung gian này thúc đẩy sự sản xuất enzyme lipase của vi sinh vật, làm giảm thời gian tồn trữ thịt. Các chất phụ gia được thêm vào trong quá trình xử lý thịt cũng có ảnh hưởng mạnh mẽ đến thời gian tồn trữ theo các hướng khác nhau: lượng nhỏ của acid ascorbic sẽ gia tăng thời gian tồn trữ thịt. Tuy nhiên, việc sử dụng NaCl cho tác động ngược lại, thời gian bảo quản giảm do muối ăn kích thích sự oxy hóa xảy ra. Thịt xay trước khi đông lạnh cũng có thời gian tồn trữ ngắn (Fellows, 2002).

5.5 Bao gói

Bao gói thịt trước lạnh đông trong điều kiện chân không hay sử dụng bao bì plastic không thấm hơi nước là biện pháp hữu hiệu ngăn chặn quá trình oxy hóa xảy ra.

Thời gian tồn trữ thông thường được xác định là thời gian sản phẩm được bảo quản ở nhiệt độ không đổi. Tuy nhiên, sản phẩm đông lạnh từ giai đoạn sản xuất đến giai đoạn tiêu thụ phải trải qua rất nhiều khâu: tồn trữ trong hệ thống cấp đông, vận chuyển và chờ tiêu thụ ở các cơ sở buôn bán nhỏ. Trong suốt quá trình vận chuyển và chờ tiêu thụ, nhiệt độ sản phẩm không thể giữ ổn định, điều này dẫn đến thời gian bảo quản thật sự của sản phẩm giảm.

Thời gian tồn trữ thật sự của một sản phẩm có thể tính toán gồm hai bước:

- Xác định sự biến đổi của thời gian tồn trữ theo nhiệt độ bảo quản.
- Tính toán thời gian tồn trữ khi có sự dao động nhiệt độ trong suốt quá trình tồn trữ, vận chuyển và phân phối (Fellows, 2002).

6. TAN GIÁ SẢN PHẨM THỊT

Tan giá hay rã đông được xem như sự nghịch chuyển của quá trình đông lạnh. Quá trình tan giá được xem như hoàn toàn khi nhiệt độ trung tâm của sản phẩm được nâng đến 0°C , đây là nhiệt độ thấp nhất mà thịt có thể cắt và xử lý được ở điều kiện thường. Có nhiều phương pháp tan giá được sử dụng tùy thuộc vào từng loại sản phẩm: tan giá ở nhiệt độ phòng, sử dụng không khí nóng, sử dụng lò vi sóng, tan giá bằng hơi nước, dòng nước chảy, hay sử dụng biện pháp tiếp xúc nhiệt.... Một trong những kỹ thuật tan giá cao được áp dụng hiện nay ở các nước phát triển là tan giá ở áp suất cao. Tùy thuộc vào tính chất sản phẩm và điều kiện môi trường tan giá, thời gian tan giá thay đổi khác nhau (từ vài phút đến vài giờ).

Tuy nhiên, vấn đề quan trọng nhất xảy ra trong quá trình tan giá là sự suy giảm chất lượng do hiện tượng rỉ dịch và sự phát triển của vi sinh vật trong quá trình tan giá.

6.1 Sự rỉ dịch sản phẩm sau khi tan giá

Một trong những thiệt hại chính của đông lạnh và rã đông thịt là sự mất nước và các chất dinh dưỡng.

Sự biến đổi protein và cấu trúc tế bào của thịt do quá trình đông lạnh là nguyên nhân làm giảm khả năng giữ nước cũng như các chất dinh dưỡng hòa tan trong mô cơ. Chính vì vậy, trong suốt quá trình tan giá, một phần đáng kể sau khi tan chảy thành nước không được hấp thụ lại trong thịt, điều này thúc đẩy sự rỉ dịch của thịt sau rã đông. Sự liên kết giữa nước và các hợp chất

dinh dưỡng trở nên lỏng lẻo, sự rỉ dịch của thịt đông lạnh sau tan giá tăng 2% so với thịt tươi.

6.2 Chất lượng vi sinh

Nguyên nhân chính gây nên sự hư hỏng và hình thành độc chất trên bề mặt thịt. Trong suốt quá trình đông lạnh, nhiệt độ bề mặt sản phẩm giảm rất nhanh, sự phát triển của vi sinh vật được giới hạn, vi sinh vật được giữ hoàn toàn ở trạng thái tiềm ẩn (trạng thái ngủ) dưới nhiệt độ -10°C . Khi thịt được tan giá, nhiệt độ bề mặt sản phẩm sẽ tăng nhanh hơn các vị trí khác, vi sinh vật ở dạng tiềm ẩn bắt đầu phát triển. Sự phá hủy của vi sinh vật xảy ra chủ yếu ở khoảng nhiệt độ thay đổi từ -7°C đến -1°C . Thêm vào đó, sự rỉ dịch ở bề mặt sản phẩm cung cấp chất dinh dưỡng cho vi sinh vật sinh trưởng và phát triển.

Sử dụng nhiệt độ tan giá cao ($>10^{\circ}\text{C}$) cho thịt gia súc thường là nguyên nhân chính làm tăng số lượng vi sinh vật trong sản phẩm. Chính vì vậy, giữ nhiệt độ bề mặt sản phẩm thấp nhất có thể được là giải pháp hữu hiệu nhất để ngăn cản sự biến đổi chất lượng sản phẩm về mặt vi sinh (Fellows, 2002).

CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Ảnh hưởng của đặc tính nguyên liệu đến hiệu quả lạnh đông thịt?
2. Tác động của bao bì đến khả năng bảo quản thịt lạnh đông?
3. So sánh hiệu quả bảo quản lạnh đông của một số loại thịt và sản phẩm thịt phổ biến.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Cook, C.F. and R.F. Langsworth (1966). The effect of preslaughter environmental temperature and post-Mortem Treatment Upon Some Characteristics of Ovine Muscle. I. Shortening and pH. *Journal of Food Science*, 31(4): 497-503.
- Devine, S.M., N.J. Newman and J.L. Siegel (1996). Tacrolimus (FK506)-induced cerebral blindness following bone marrow transplantation. *Bone Marrow Transplant*, 18: 569-572.

Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited

Girard, J.B. (1992). *Technology of meat and meat products*. Ellis Horwood Limited.

Girard, J.P. (1981). Contribution à l'étude de la technologie des pâtes fines. *Sciences des Aliments*, 1(3): 315-327.

Ranken, M.D. (2000). *Handbook of Meat Product*. Blackwell Science.

Warriss, P. D. (2000). *Meat Science: An Introductory Text*. CABI publishing, UK, pp. 97-101, 142-154 and 234-239.

Chương 10

LẠNH ĐÔNG THỦY HẢI SẢN

NỘI DUNG

1. Khái quát
2. Ảnh hưởng của việc chuẩn bị và bao bì đến thủy sản lạnh
3. Phương diện sinh hóa của lạnh đông thủy sản
4. Vi sinh vật trong thực phẩm lạnh đông
5. Lạnh đông cá
6. Lạnh đông giáp xác

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

1. KHÁI QUÁT

Cá và các loài giáp xác (tôm, cua,...) rất dễ hỏng do một loạt các biến đổi hóa học, vật lý, vi sinh phức tạp xảy ra trong mô sau thu hoạch. Các quá trình này thường xảy ra cùng với sự tổn thất hoặc hình thành dần dần các hợp chất khác nhau, ảnh hưởng đến chất lượng cá. Sự thay đổi chất lượng chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, trong đó quan trọng nhất là nhiệt độ. Nếu cá tươi không được bảo quản một cách hợp lý, tiếp xúc với nhiệt độ môi trường có thể dẫn đến sự hư hỏng chất lượng nghiêm trọng. Về phương diện thương mại, việc ướp nước đá hoặc làm lạnh đóng vai trò quan trọng trong việc hạ thấp các hư hỏng do vi khuẩn và enzyme của mô thịt cá. Tuy nhiên, quá trình này không nhằm mục đích loại trừ hoàn toàn những thay đổi chất lượng bởi nó chỉ giúp bảo quản trong thời gian 2 ÷ 3 tuần tùy thuộc vào loài (Magnussen *et al.*, 2008).

Lạnh đông thực phẩm là phương pháp bảo quản tuyệt vời được ứng dụng rộng rãi. Việc lạnh đông ức chế hoạt động của các hệ vi sinh vật gây hư hỏng thực phẩm cũng như vi sinh vật sinh độc tố và nhiệt độ bảo quản thấp làm giảm đáng kể các phản ứng hóa học và phản ứng do enzyme vốn thường xảy ra trong các thực phẩm chưa lạnh đông. Việc lạnh đông đạt được các mục tiêu này bằng hai cách: hạ thấp nhiệt độ thực phẩm và loại bỏ nước bằng cách chuyển nước thành nước đá. Việc hạ thấp nhiệt độ dưới điểm đông băng ức chế sự phát triển

và hoạt động của hầu hết vi sinh vật. Việc biến đổi của phần lớn nước thành nước đá đồng thời với sự gia tăng nồng độ chất tan làm giảm độ hoạt động của nước trong thực phẩm đến giá trị mà ở đó vi sinh vật không thể phát triển được. Khác với các hoạt động do vi sinh vật, mặc dù các phản ứng sinh hóa giảm ở nhiệt độ thấp hơn nhưng chúng sẽ vẫn tiến triển ngay cả ở nhiệt độ trữ đông trong các tủ đông thương mại. Bên cạnh đó, việc chuyển nước thành nước đá sẽ bắt đầu những thay đổi vật lý và hóa lý phức tạp, nói chung có thể dẫn đến những biến đổi chất lượng mà thông thường không xảy ra ở thực phẩm tươi (Jiang and Lee, 2004; Jaczynski *et al.*, 2006; Magnussen *et al.*, 2008). Vì thế, chế biến tiền lạnh đông, chẳng hạn chần, việc lạnh đông và các điều kiện bảo quản cần phải được lựa chọn một cách riêng biệt cho từng sản phẩm nhằm giảm thiểu ảnh hưởng của các phản ứng có hại này (Jaczynski *et al.*, 2006).

Như đã đề cập ở trên, lạnh đông là một quá trình tuyệt hảo đối với việc giữ chất lượng ban đầu của thực phẩm như cá trong một thời gian dài (trong thương mại là từ 12 tháng trở lên). Lạnh đông và trữ đông tiếp theo đặc biệt hữu ích trong sản xuất quanh năm đối với các loài cá đánh bắt được theo thời vụ như cá trích và cá thu (Bito, 1964; Amano and Yamada, 1965). Bên cạnh đó, việc bảo quản lạnh đông cũng được áp dụng trong một số sản phẩm khác nhau được chế biến từ các loài cá khác nhau. Chẳng hạn như cá ngừ được lạnh đông trong các thùng chứa lớn, chuyển vào đất liền, sau đó tan giá để chế biến đồ hộp. Trong sản xuất các sản phẩm giá trị gia tăng từ nguyên liệu cá, việc lạnh đông được ứng dụng đối với các que cá, fillet cá hay cá miếng tẩm bột. Như vậy, cá chất lượng cao thường được fillet, lạnh đông và cuối cùng là bán cho người tiêu dùng.

Trong trường hợp lý tưởng, không thể có sự phân biệt giữa cá tươi và cá đông lạnh sau khi tan giá. Nếu giữ trong những điều kiện thích hợp, có thể bảo quản cá lạnh đông trong một vài tháng hoặc không có những thay đổi đáng kể về chất lượng (Jamilah, 2004). Tuy nhiên, hiện nay tất cả đều thừa nhận rằng những thay đổi có hại xảy ra trong cá và hải sản khi lạnh đông, trữ đông và tan giá làm ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm cuối cùng. Những kiến thức về cấu trúc cơ bản của mô thịt cá và thành phần hóa học của nó là cần thiết để hiểu được những thay đổi xảy ra trong khi chế biến.

2. ẢNH HƯỞNG CỦA VIỆC CHUẨN BỊ VÀ BAO BÌ ĐẾN THỦY SẢN LẠNH

Việc chuẩn bị sản phẩm và bao bì ảnh hưởng lớn đến chất lượng và thời gian bảo quản của thủy sản lạnh đông. Nếu không kiểm soát một cách thích đáng, các quá trình này dẫn đến những tác động có hại sau khi bảo quản lâu dài.

2.1 Chuẩn bị sản phẩm

Việc chuẩn bị sản phẩm đem lại một hiệu quả lớn đối với độ bền bảo quản của thủy sản lạnh đông. Cá nguyên con và cá moi nội tạng có độ bền bảo quản dài hơn cá fillet. Trong khi cá cắt nhỏ có thể chỉ bảo quản với thời gian ngắn hơn. Crawford *et al.* (1979) mô tả những khác biệt này khi nghiên cứu cá tuyết. Các block cá cắt nhỏ biểu lộ chất lượng giảm và sự hư hỏng gia tăng khi bảo quản nếu so sánh với những miếng fillet nguyên vẹn. Điều này có thể là do việc cắt thịt cá làm tổn hại mô và sau đó dẫn đến hư hỏng nhanh chóng hơn. Hơn nữa, hỗn hợp cơ thịt đỏ và thịt trắng trong khi cắt có thể cũng dẫn đến sự phân tán lipid cũng như một số enzyme hiện diện trong cơ đỏ, làm cho các mô thịt cắt nhạy cảm hơn với các biến đổi có hại.

2.2 Vật liệu và phương pháp bao gói

Một hệ thống bao gói hiệu quả là cần thiết để bù đắp những thay đổi làm giảm chất lượng xảy ra trong khi bảo quản lạnh đông. Vật liệu và phương pháp bao gói được thiết kế tốt không chỉ bảo vệ sản phẩm tránh các lây nhiễm hóa học và vi sinh, sự mất nước cũng như tổn thất vật lý mà còn bảo vệ môi trường từ các sản phẩm bao gói. Cá và hải sản có thể thoát khí hoặc các chất lỏng tạo ra các mùi khó chịu. Vì thế, việc chọn vật liệu và phương pháp bao gói thích hợp cho cá đông lạnh là một nhân tố quan trọng trong việc kéo dài thời gian bảo quản.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng các hệ thống bao bì ảnh hưởng đến chất lượng và độ bền bảo quản của cá đông lạnh. Chẳng hạn, bao gói chân không được tồn tại trong một thời gian dài như là một phương pháp với môi trường không có oxy để giảm thiểu các vấn đề có liên quan đến sự oxy hóa chất béo và mất nước trong khi trữ đông.

Một vài nghiên cứu cho thấy tính hiệu quả của phương pháp này đối với việc bảo quản lạnh đông cho vài loài cá. Chẳng hạn như, fillet đông block bao gói chân không trong các màng cách ẩm cho thấy mức độ chấp nhận cao (Crawford *et al.*, 1979). Tương tự như vậy, Santos và Regenstein (1990) đã ghi nhận tính hiệu quả của bao bì chân không trong việc ức chế sự oxy hóa chất béo đối với fillet cá thu lạnh đông. Ahvenainen và Malkki (1985) đã khảo sát ảnh hưởng của việc bao gói đối với fillet cá trích bảo quản ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả cho thấy sản phẩm bao gói chân không được phù giấy kim loại có thời gian tồn trữ dài hơn sản phẩm bao gói chân không nhưng không bao giấy kim loại. Mặt khác, không cần sử dụng bao gói chân không nếu sự oxy hóa chất béo không là nhân tố ảnh hưởng đến thời gian tồn trữ sản phẩm. Mặc dù ảnh hưởng hoặc việc loại bỏ oxygen

trong bao bì đối với một vài loại cá đã được cân nhắc, các phương pháp bao gói khác như mạ băng và sử dụng màng bao bì chịu nhiệt cũng cần phải suy nghĩ. Các block cá tuyết cắt nhỏ được bao gói trong bao bì cách âm và cách hơi cho chất lượng hơn hẳn đối với các mẫu mạ băng (Crawford *et al.*, 1979). Tương tự, Colokoglu và Kundacki (1983) đã quan sát cá dôi (mullet) lạnh đông được bao gói bằng màng plastic có độ thấm hơi nước và oxygen thấp cho thời gian bảo quản dài hơn sản phẩm mạ băng không bao gói. Tuy vậy, cần chú ý rằng mạ băng vẫn được xem là phương pháp rẻ tiền nhất trong việc bảo vệ cá lạnh đông khi bảo quản và vận chuyển. Việc mạ băng tạo nên một màng phủ liên tục dính chặt vào sản phẩm lạnh đông, làm giảm sự mất mát ẩm và tốc độ oxy hóa.

Có nhiều kiểu mạ băng khác nhau (sẽ đề cập trong phần cuối của chương này) nhưng mạ băng bằng nước đá đặc biệt quan trọng trong mua bán cá lạnh đông ở các nước phát triển. Đối với các sản phẩm dự định bảo quản ngắn ngày, việc mạ băng có thể được áp dụng thực tế để bảo quản mà không cần các màng phủ. Thí dụ, Jadhav và Magar (1970) kết luận rằng mạ băng là sự lựa chọn rẻ hơn các hệ thống bao bì đắt tiền đối với cá thu Ấn Độ bảo quản ở -20°C . Các mẫu mạ băng có thời gian bảo quản 6 tháng, trong khi những mẫu không mạ băng chỉ giữ được $3 \div 4$ tháng.

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

Một vấn đề gặp phải trong sơ chế, lạnh đông và trữ đông cá là sự khó khăn trong việc duy trì màu sắc và hình dạng bên ngoài của nó. Sự thay đổi màu sắc và vẻ bề ngoài của cá xảy ra thậm chí ngay sau khi bắt. Các sắc tố trong máu trở nên đổi màu một cách đáng quan tâm với các mức độ khác nhau sau một khoảng thời gian. Chất béo tự nhiên trong cá đóng vai trò quan trọng trong việc thay đổi màu. Màu của chất béo này được tạo nên bởi các sắc tố hòa tan trong dầu và thay đổi theo loài. Các sắc tố này bị oxy hóa đáng kể khi cá được lạnh đông và bảo quản. Điều này dẫn đến việc làm sậm màu thịt cá đến nâu đậm hoặc trong vài trường hợp trở nên đen. Sự đổi màu này xảy ra đặc biệt là khi cá được bảo quản trong một thời gian dài. Một vài loại cá như cá ngừ, phát triển sự đổi màu khi trữ đông, được ghi nhận là do sự oxy hóa myoglobin thành metmyoglobin trong máu cá (Bito, 1964). Các loài khác như cá hồi (salmon), cá mũi kiếm (sword-fish) và cá mập (shark) cũng biểu hiện sự thay đổi màu khi bảo quản. Cá hồi có thịt màu hồng nhưng khi bị oxy hóa, màu của nó nhạt dần và trong những trường hợp đặc biệt có thể biến mất hoàn toàn sau khi bảo quản lâu. Mặt khác, cá mũi kiếm hình thành màu xanh ở lớp dưới da của nó trong khi trữ đông, theo Tauchiya và Tatsukawa (1954) là do sự hình thành sulfur-hemoglobin – một sản phẩm

của sự oxy hóa. Thịt cá mập cũng biến màu và đôi khi hình thành mùi lạ trong khi bảo quản, chắc chắn là do sự hiện diện của một lượng lớn trimethylamine oxyde. Điều thú vị là những khác biệt rõ ràng về màu sắc và hình dạng bên ngoài này của cá lạnh đông thì rất dễ nhận thấy ở cá được bán ở dạng miếng hoặc fillet.

Đối với tôm, sự hình thành nhanh chóng các đốm đen xảy ra vài giờ sau khi chết và tăng nhanh khi tiếp xúc với không khí (oxygen). Nó có thể xảy ra trong $2 \div 12$ giờ tiếp xúc. Phản ứng oxy hóa dẫn đến sự hình thành các sắc tố đen có thể xảy ra ở 0°C , nhưng ở -18°C không phát hiện đốm đen nào sau 3 tháng tồn trữ (Reilly *et al.*, 1984). Ở dưới nhiệt độ này chắc chắn sự hình thành đốm đen vẫn xảy ra. Cần lưu ý rằng, mặc dù các đốm đen không nhất thiết làm tôm không đạt tiêu chuẩn đối với người tiêu dùng, còn sự biến màu thường có gắn liền với sự hư hỏng, dẫn đến giảm giá bán. Đối với các động vật có vỏ như cua và tôm, việc phát triển màu xanh (sự biến xanh) hay đen là một trong những vấn đề rắc rối nhất. Sự biến xanh có thể xảy ra sau khi lạnh đông hoặc trong khi trữ đông, nó cũng có thể xuất hiện sau khi tan giá và tiếp xúc không khí tiếp sau đó hoặc ngay cả không lâu sau khi nấu. Không cần thiết để nói là những thay đổi về màu sắc và vẻ bên ngoài của cá và tôm của ảnh hưởng đáng kể đến sự chấp nhận của người tiêu dùng. Khi người tiêu dùng lựa chọn cá lạnh đông, nếu các sản phẩm này có thể được nhìn thấy xuyên qua bao bì sử dụng, màu sắc và vẻ bên ngoài của sản phẩm lạnh đông cung cấp một chất chỉ thị của mức độ chất lượng. Việc ngăn ngừa những thay đổi chất lượng đã nói có ý nghĩa thương mại lớn bởi vì những thay đổi không chỉ làm giảm khả năng chấp nhận của người tiêu dùng đối với sản phẩm mà còn hạ thấp độ bền bảo quản.

Tan giá cũng ảnh hưởng đến màu sắc và vẻ bên ngoài của thủy sản lạnh đông và tất nhiên ảnh hưởng đến khả năng chấp nhận của người tiêu dùng. Tùy thuộc vào kỹ thuật tan giá sử dụng, sự biến màu có thể xảy ra trong cá và hải sản. Thí dụ như khi tan giá tôm ở nhiệt độ cao hơn 0°C , sự biến màu đen có thể xảy ra. Điều này là do sự tiếp xúc không cần thiết của tôm với không khí, dẫn đến sự oxy hóa. Một hiện tượng gọi là “shimi” xảy ra trong thịt cá lạnh đông đã tan giá. Shimi là những đốm máu không mong muốn quan sát thấy ở phần bụng của cá chép trong tan giá và cũng là những đốm có thể nhận ra làm hư hỏng thịt cá ngừ lạnh đông đã tan giá (Bito, 1984). Trạng thái sau chắc chắn là do các mạch máu còn lại trong thịt cá ngừ trước khi lạnh đông. Khi tan giá, những mạch máu này gây ra các vết xấu xí trong thịt.

Hoàn toàn có thể xác định nếu sản phẩm được tan giá đúng và tiếp đó tái đông. Điều này đặc biệt dễ nhận thấy ở cá lạnh đông trong bao bì, ở đây

những khoảng trống ở các bên của bao bì có thể chứa đầy một chất lỏng vẫn đục, được biết như là sự thoát dịch bào do tan giá. Sự thoát dịch đã nêu được cho là do sự vỡ các thành tế bào mà nguyên nhân là do sự hình thành các tinh thể đá trong khi lạnh đông, kết quả là sự thoát dịch thừa khi tan giá. Tuy nhiên, sự tiết dịch liên quan trực tiếp đến khả năng giữ ẩm của protein cá (Ciarlo *et al.*, 1985; Jamilah, 2004). Sự tiết dịch không mong muốn này từ mô cá biểu hiện những vấn đề khác như sơ chế không đúng cách, bảo quản trong nước đá dài trước khi lạnh đông, trữ đông ở nhiệt độ không đúng hoặc tan giá sai. Nếu không kiểm soát chặt chẽ, về cơ bản quá trình lạnh đông, trữ đông và tan giá gây nên sự thay đổi chất lượng ở cá và hải sản mà trong phần lớn các trường hợp cung cấp đến người tiêu dùng các sản phẩm không được chấp nhận.

2.4 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến vị ngon

Những thay đổi cấu trúc, mùi vị của cá và hải sản ảnh hưởng đến vị ngon của chúng. Cá tươi có một vị ngon riêng và mùi vị dễ chịu, là đặc trưng của các loài. Các thuộc tính này thay đổi một cách đáng quan tâm khi cá được lạnh đông và bảo quản trong những khoảng thời gian dài (Jaczynski *et al.*, 2008). Điều thú vị là những thay đổi có ảnh hưởng đến vị ngon của cá và hải sản lạnh đông có thể được đánh giá cảm quan và một số được xác định bằng hóa học.

2.4.1 Thay đổi cấu trúc

Cá lạnh đông mất dần tính chất ngon và độ mọng nước sau khi lạnh đông và trữ đông tiếp theo. Những thay đổi cấu trúc như thế, theo như tường trình gây nên do biến tính protein (Shenouda, 1980; Jamilah, 2004), rất dễ nhận thấy hơn ở một số loài cá, cụ thể là cá tuyết. Trong những loài này, sự phá vỡ hóa học của TMAO (trimethylamine oxyde) thành DMA (dimethylamine) và FA (acid béo), tiếp theo liên kết ngang của FA với protein mô cơ gây ra sự phá vỡ cấu trúc trong cá tuyết và tạo nên cấu trúc xốp. Mô cá trải qua những thay đổi như thế có khuynh hướng giữ nước tự do một cách lỏng lẻo giống như một vật xốp. Khi ăn, mô cá mất tất cả ẩm trong lần cắn đầu tiên và lần nhai tiếp theo đem đến cấu trúc rất khô và xốp như bông.

Trong một số loài không có sản phẩm chuyển hóa TMAO, các sợi cơ cũng có khuynh hướng dai và trở nên khô trong khi lạnh đông và bảo quản. Điều này đặc biệt chính xác cho phần lớn các loài không thuộc họ cá tuyết và cho cua, tôm và tôm hùm khi bảo quản trong thời gian dài. Ngược lại, ảnh hưởng của phương pháp tan giá đối với cấu trúc của mô cá về cơ bản phụ thuộc vào dạng sản phẩm. Chẳng hạn như cá nguyên con khi tan giá để

ngoài không khí ít thay đổi cấu trúc hơn cá fillet, về cơ bản như là kết quả từ sự hiện diện của xương sống nó giúp chống đỡ cấu trúc cho thịt cá. Trong mối quan hệ về ảnh hưởng của phương pháp tan giá đã ghi nhận rằng tan giá bằng microwave cho độ dai gel của mẫu cá cắt nhỏ cao hơn nếu so sánh với mẫu tan giá trong dòng nước chảy (20°C) và mẫu tan giá ở nhiệt độ phòng (Jiang *et al.*, 1985; Jiang and Lee, 2004). Vì thế, những thay đổi cấu trúc phụ thuộc vào loài cá và vào những điều kiện sơ chế, lạnh đông, thời gian trữ đông và phương pháp tan giá được sử dụng.

Một vài phương pháp đã được phát triển để đo những thay đổi cấu trúc một cách khách quan, thêm vào đó để tập hợp các số liệu so sánh từ những đánh giá cảm quan. Từ việc phân tích cấu trúc của cá cắt nhỏ, Borderias *et al.* (1983) kết luận rằng độ cứng của sản phẩm được đo đặc bằng lực cắt và lực xuyên thấu cho giá trị cao hơn khi so sánh với kết quả đánh giá cảm quan về cấu trúc nguyên liệu; trong khi kết quả đo độ cứng bằng lực nén cho giá trị có độ tin cậy về mặt kỹ thuật, được áp dụng để xác định khả năng kết dính và đàn hồi của cá nguyên liệu thô và cá cắt nhỏ, nấu chín.

Mặt khác, sự biến đổi cấu trúc của fillet cá lạnh đông thì khó xác định một cách khách quan, bởi vì phần lớn tính chất có thể thay đổi của cấu trúc tồn tại trong fillet cá, có liên quan đến sự định hướng của các sợi cơ (Johnson *et al.*, 1981).

2.4.2 Thay đổi mùi vị

Những thay đổi quan trọng khác ảnh hưởng đến tính chất ngon của cá lạnh đông bao gồm thay đổi mùi vị của cá và hải sản.

Cá thường được mô tả là có “mùi cá”. Mặc dù thuật ngữ này nói ra với ngữ điệu không hài lòng, nó vẫn có thể dùng để diễn tả mùi vị ưa thích đặc trưng của cá tươi vừa đánh bắt. Đặc điểm dễ chịu, ngon có thể giữ được càng lâu trong cá khi lạnh đông nhanh và phù hợp, bảo quản và tan giá. Tuy nhiên, biến đổi của các đặc điểm này thành khó chịu và không thể chấp nhận xảy ra rất nhanh trong một số loài cá; đặc biệt là trong các loài cá béo (Jiang and Lee, 2004).

Nhìn chung, sự thay đổi mùi vị của cá và hải sản xảy ra ở ba pha riêng biệt trong khi trữ đông: (a) mất dần dần hương vị do tổn thất hoặc giảm nồng độ một số hợp chất hương. (b) việc tạo ra các mùi vị nhạt nhẽo hay vô vị. (c) sự phát triển của các mùi vị lạ do sự hiện diện của các hợp chất acid và hợp chất carbonyl hình thành từ sự oxy hóa chất béo (Magnussen *et al.*, 2008).

Sự thay đổi của mùi xảy ra ở hai phương diện: mất mát các mùi đặc trưng và phát triển các mùi lạ làm cho sản phẩm không được chấp nhận. Nói chung, ban đầu cá và hải sản có mùi tươi, mùi rong biển mà có thể giữ lại thậm chí sau khi lạnh đông và trữ đông. Tuy nhiên, dần dần các mùi kể trên bị mất và cuối cùng là mùi khó chịu bốc lên; đặc biệt khi nhiệt độ bảo quản không phù hợp. Sự hình thành các mùi khó chịu hoặc là do sự oxy hóa chất béo - một phản ứng khá rõ đối với các loài cá béo và tạo ra các sản phẩm có mùi ôi, mùi dầu nhẹ hay mùi dầu mạnh. Mùi khó chịu cũng có thể từ sự chuyển hóa của TMAO, dẫn đến việc sản sinh một mùi amoniac. Một số loài cá khác như cá tuyết (*Urophycis tenuis*) ban đầu bốc lên mùi nhẹ của sữa có đường đun sôi, nhưng khi trữ đông lâu dài cá chuyển sang thoảng mùi lạ (thường mô tả như mùi bình sữa), đi theo sau đó là mùi sữa thiu (Brammaes, 1969; Castell *et al.*, 1973).

3. PHƯƠNG DIỆN SINH HÓA CỦA LẠNH ĐÔNG THỦY SẢN

3.1 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến giá trị dinh dưỡng

Lạnh đông, bao quản lạnh đông và tan giá có ảnh hưởng đáng kể đến các chỉ tiêu chất lượng về bên ngoài/màu sắc, cấu trúc, mùi, vị và các phản ứng hóa học kèm theo những thay đổi cảm quan. Sự chú ý ở mức độ nhỏ hơn nhằm vào lĩnh vực hữu ích khác, nghĩa là ảnh hưởng của các quá trình xử lý đến giá trị dinh dưỡng của cá và hải sản lạnh đông.

Nói một cách đơn giản, sự chú ý đáng kể được chuyển sang các thuộc tính cảm quan bởi vì người tiêu dùng không chấp nhận một sản phẩm lạnh đông dựa trên sự thể hiện bên ngoài, người ta không mua hoặc không quan tâm ăn giá trị dinh dưỡng của nó. Ngược lại, nếu người tiêu dùng một khi bị lôi cuốn vào một sản phẩm lạnh đông, họ có khuynh hướng mua nó cho dù nó có bổ dưỡng hay không. Tuy nhiên, khi thị trường chuyển từ sự trình bày và buôn bán hàng hóa đến thoả mãn yêu cầu của những người tiêu dùng có hiểu biết về sức khỏe thì giá trị dinh dưỡng của cá lạnh đông trở nên vô cùng quan trọng.

Khi cá và hải sản được lạnh đông, tiếp đó trữ đông và tan giá sẽ xảy ra sự biến tính protein trong mô cơ. Kết quả là tạo nên sự tiết dịch bào khi tan giá làm tổn thất chất hòa tan. Tương tự như thế, sự tách "nước luộc" gia tăng khi nâng nhiệt sản phẩm. Những mất mát nước như vừa nêu làm cho tổn thất các protein hòa tan trong nước. Tuy nhiên, những mất mát này không làm giảm bất kỳ giá trị dinh dưỡng của protein (Jul, 1984). Dù sao đi nữa, những tổn thất trên cũng làm giảm sự cân đối của các protein chất cơ

trong mô thịt cá và cũng có thể dẫn đến một mất mát nhỏ các vitamin và chất khoáng tan trong nước.

Những biến đổi chất lượng khác như sự oxy hóa chất béo, cũng có thể ảnh hưởng đến giá trị dinh dưỡng của sản phẩm lạnh đông. Các chất béo của cá bị oxy hóa như peroxide có thể gây ra biến đổi cho các protein chứa lưu huỳnh, làm mất mát dinh dưỡng đáng kể (Karel *et al.*, 1975).

3.2 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến các phản ứng hóa học bên trong

Khi bảo quản cá lạnh đông quá lâu ở nhiệt độ trên -30°C , một loạt các phản ứng hóa học xảy ra bên trong mô thịt cá. Những phản ứng này bao gồm sự biến tính protein, phá vỡ trimethylamine oxide (TMAO) và oxy hóa chất béo.

3.2.1 Sự phá vỡ trimethylamine oxide

Hoàn toàn hiển nhiên, sự biến tính protein khi trữ đông đem lại sự thay đổi cấu trúc trên quy mô rộng và làm giảm giá trị của cá. Những thay đổi này được thể hiện rõ ở một số loài cá; đặc biệt là cá tuyết và liên quan với phản ứng hóa học khác: sự phá vỡ TMAO.

Thông thường, TMAO được tìm thấy với số lượng lớn trong các loài cá biển. Người ta nghĩ là các loài này sử dụng TMAO cho việc điều chỉnh thẩm thấu (Yamada, 1967). Trong số các loài cá biển, cá nhám chứa nhiều TMAO. Ngoại trừ cá tuyết sông, các loài cá nước ngọt có số lượng TMAO không đáng kể trong mô. Vì thế, chúng không lấy TMAO trong khẩu phần ăn vượt nhu cầu dinh dưỡng của cơ thể của chúng và chúng bài tiết ngay lập tức bất kỳ lượng thừa nào đó.

Sau khi cá chết, TMAO dễ dàng bị chuyển hóa thành DMA và FA thông qua một loạt phản ứng. Sự có mặt của không khí (oxygen) có ảnh hưởng đến sự tạo thành DMA và FA. Người ta giả thuyết là oxygen có thể ức chế phản ứng bởi tác động qua lại với các ion kim loại. Lundstrom *et al.* (1981) quan sát thấy cá tuyết cắt nhỏ bảo quản không có oxygen tạo thành DMA và FA nhanh hơn dạng fillet bảo quản trong không khí. Tương tự, sự hiện diện của không khí (oxygen) trong cá tuyết bao gói kéo dài đáng kể thời gian bảo quản của các mẫu lạnh đông (Santos and Regenstein, 1990; Jaczynski *et al.*, 2006; Magnussen *et al.*, 2008).

Sự chuyển hóa TMAO thành DMA và FA được tăng lên bởi sự hiện diện của một enzyme nội sinh (TMAOase) trong mô thịt cá khi quan sát thịt cá tuyết. Người ta cũng tìm thấy một loại enzyme trong nội tạng của cá po-lắc (*Pollachius virens*) ở Alaska mà người ta nghĩ rằng nó gây nên sự hình thành DMA và FA ở loài cá này (Amano and Yamada, 1965). Tuy nhiên, những bằng chứng hiện hữu chứng minh rằng sự phá vỡ TMAO thành DMA và FA không do enzyme trong tự nhiên. Sự phá vỡ TMAO dù gây ra bởi enzyme hay không bởi enzyme cũng đem lại sự mất ổn định protein (Castells *et al.*, 1973; Jaczynski *et al.*, 2006).

3.2.2 Sự oxy hóa chất béo

Về cơ bản, một phản ứng hóa học khác gắn liền những biến đổi chất lượng khi lạnh đông, trữ đông và tan giá là sự oxy hóa chất béo. Thông thường, hiện tượng này phần lớn xảy ra trong cá béo và được xem là một trong những nguyên nhân gây nên việc giảm thời gian bảo quản lạnh đông.

Sự oxy hóa chất béo tạo nên một trạng thái được gọi là “ôỉ dầu”. Quy mô oxy hóa chất béo thay đổi theo số lượng và loại chất béo trong mô thịt cá, nghĩa là những loài cá nhiều béo thì dễ xảy ra sự oxy hóa hơn so với cá nạc và những loài chứa acid béo không bão hòa cao thì ít ổn định hơn những loài khác (Jiang and Lee, 2004). Khi sự oxy hóa phát triển nhiều sẽ dẫn đến việc hình thành mùi và vị lạ, làm cho thời gian bảo quản giảm.

Những thay đổi của chất béo trong cá có thể có liên quan đến những thay đổi của protein trong trữ đông. Một vài báo cáo chỉ ra rằng gốc tự do không bền hình thành trong sự tự oxy hóa, tấn công những phân tử protein, tạo ra các gốc tự do protein (Karel *et al.*, 1975). Những gốc tự do protein này có thể liên kết ngang với các protein khác tạo thành tổ hợp protein – protein và liên kết với các lipid để hình thành tổ hợp protein – lipid (Castells *et al.*, 1973).

Đã phát triển một vài kỹ thuật để ước lượng quy mô của sự oxy hóa chất béo trong mô thịt cá. Những kỹ thuật phổ biến bao gồm: (a) kiểm tra giá trị peroxide nhằm đo số lượng hydroperoxide hoặc peroxide hình thành trong quá trình tự oxy hóa (việc kiểm tra này chỉ cung cấp phương tiện cho việc dự đoán nguy cơ về sự ôỉ dầu), (b) kiểm tra acid thiobarbituric (TBA) nhằm đo số lượng malonaldehyde hình thành khi phân hủy hydroperoxide ở giai đoạn hai của sự ôỉ dầu. Những phương pháp khác cũng chắc chắn sử dụng được. Vì thế, việc lựa chọn kỹ thuật nào phụ thuộc vào một số yếu tố, chẳng hạn như độ chính xác yêu cầu và thiết bị sẵn có (Jaczynski *et al.*, 2006; Magnussen *et al.*, 2008).

4. VI SINH VẬT TRONG THỰC PHẨM LẠNH ĐÔNG

Phần lớn vật chất có nguồn gốc động vật và thực vật sử dụng làm thực phẩm cho người là đối tượng dễ vi sinh vật tấn công cũng như những biến đổi vật lý, sinh hóa và hóa học. Ở nhiệt độ phòng, sự tấn công của vi sinh vật thường rất nhanh nên tất cả những thay đổi khác chỉ đóng vai trò thứ yếu. Các hệ vi sinh vật trong tất cả nguyên liệu thực phẩm tươi giải phóng enzyme thành cơ chất trong sự phát triển của chúng. Những thay đổi gây ra bởi hoạt động của các enzyme vi sinh vật này sẽ thay đổi mùi, vị, cấu trúc và vẻ bên ngoài của sản phẩm. Đôi khi điều này là có lợi nhưng về cơ bản nó làm giảm chất lượng và gây hư hỏng. Mục đích của việc bảo quản là kéo dài thời gian tồn trữ thực phẩm và điều này được thực hiện bằng cách tiêu diệt vi sinh vật, hoặc là ức chế hoạt động và sinh sản của chúng (Jiang and Lee, 2004; Chen and Chang, 2004).

Lạnh đông và bảo quản tiếp theo sẽ giết một số vi sinh vật hiện diện trong vật chất chưa làm đông nhưng đây là quá trình chậm và biến đổi, trong đó một phần tùy thuộc vào bản chất của thực phẩm. Vì thế, thực chất không thể dựa vào lạnh đông để làm giảm sự hiện diện của vi khuẩn gây nhiễm trong thực phẩm. Tình trạng vệ sinh của sản phẩm trước khi lạnh đông là cực kỳ quan trọng. Bảo quản ở nhiệt độ dưới -12°C ức chế sự phát triển của vi sinh vật và vì thế là một phương pháp hiệu quả của thực phẩm bảo quản chống lại sự hư hỏng do vi sinh vật (Chen and Chang, 2004; Jaczynski *et al.*, 2006).

Ba khía cạnh của vi sinh vật trong thực phẩm lạnh sẽ được đề cập sau đây (Chen and Chang, 2004).

4.1 Sự đề kháng của vi sinh vật đối với lạnh đông và trữ đông

Một số vi sinh vật gây bệnh đề kháng với lạnh đông tốt hơn vi sinh vật gây hư hỏng. Vì thế, việc kiểm tra trực tiếp đối với vi sinh vật thông thường hoặc gây bệnh cần phải được thực hiện. Phần lớn vi khuẩn gây bệnh thông thường là vi khuẩn gram âm. Nhóm này nhạy cảm nhiều với quá trình lạnh đông, trữ đông và tan giá hơn vi sinh vật gây hư hỏng gram dương.

4.2 Sự sinh sản của vi sinh vật trong thực phẩm lạnh đông

Ngay cả khi sự phát triển của vi sinh vật bị ức chế hoàn toàn, các sản phẩm lạnh đông vẫn có thể hư hỏng do hoạt động của các enzyme vi sinh vật do chúng vẫn có thể xúc tác các phản ứng sinh hóa không mong muốn trong thực phẩm. Khi sơ chế cá trước khi lạnh đông không đúng sẽ có nguy

cơ là vi sinh vật có thể giải phóng enzyme và độc tố làm ảnh hưởng chất lượng sản phẩm lạnh đông. Cho thí dụ, nếu lipase được sản sinh trước khi lạnh đông, chúng có thể là nguyên nhân của sự thủy phân mỡ trong cá béo ngay cả khi bảo quản ở -30°C . Nếu cá được giữ ở nhiệt độ tương đối cao trước khi lạnh đông, bất kỳ vi khuẩn gây bệnh nào hiện diện cũng có thể sinh sôi và một số có khả năng tạo độc tố. Độc tố sẽ tiếp tục tồn tại khi lạnh đông và là một mối nguy cho sức khỏe. Một sản phẩm dự kiến làm lạnh đông cần phải nhận được cùng mức độ xử lý vệ sinh như sản phẩm bảo quản ở nhiệt độ mát.

Một vài vi sinh vật ưa lạnh có thể sinh sôi ở nhiệt độ lạnh đông. Sự phát triển của vi khuẩn không xảy ra ở dưới -10°C trong thực tế. Điều này có lẽ là do sự gia tăng nồng độ của muối hòa tan và các hợp chất hữu cơ trong nước chưa đóng băng, cho nên giảm độ hoạt động của nước. Chỉ có phần lớn vi sinh vật kháng hạn như nấm mốc và nấm men là có thể phát triển trên những cơ chất rất khô về mặt sinh lý như thế. Đây chính là điều cho thấy tại sao những vi sinh vật này vẫn có khả năng phát triển ở nhiệt độ lạnh hơn nhiệt độ mà vi khuẩn có thể phát triển. Nấm men thì không sinh sôi dưới -12°C và nấm mốc không sinh sôi ở thấp hơn -18°C . Tuy nhiên, cần phải chú ý rằng, ở các nhiệt độ này sự phát triển của vi sinh vật là rất chậm và trong thực tế có thể không để ý khi nhiệt độ dưới -10°C . Bất kỳ sự duy trì lâu dài nào ở trên phạm vi lạnh đông đến -10°C , nấm men hoặc nấm mốc có thể phát triển và tạo thành các khuẩn lạc dễ nhận thấy trên bề mặt của cơ chất lạnh đông.

4.3 Vi sinh vật của thực phẩm tan giá

Khi tan giá, thực phẩm lạnh đông sẽ hư hỏng gần như cùng tốc độ như xảy ra đối với sản phẩm chưa lạnh đông có cùng mật số vi sinh vật duy trì ở cùng nhiệt độ. Cần tránh sự ngưng tụ ẩm trên bề mặt của sản phẩm khi tan giá vì nó có thể làm tăng tốc độ phát triển của vi sinh vật.

Vi sinh vật có thể phát triển và sinh độc tố trong thực phẩm mà không làm cho thực phẩm mất ngon. Thỉnh thoảng chúng được quan sát thấy trong thực phẩm bất kỳ ngay cả khi được chuẩn bị một cách vệ sinh. Vì thế, cần phải tránh càng xa càng tốt việc nhiễm bẩn, thậm chí một lượng nhỏ vi khuẩn gây bệnh khi chuẩn bị thực phẩm cho lạnh đông.

Sự cạnh tranh giữa các vi sinh vật khác nhau là điều quan trọng nếu thực phẩm được bảo quản trong tình trạng tan giá trước khi có những chuẩn bị tiếp theo sau khi rã đông. Một thực phẩm không có khuẩn lạc vi sinh vật gây hư hỏng thông thường nhưng nhiễm vài vi sinh vật gây bệnh sẽ có khả

năng hiện diện mối nguy cho sức khỏe cao hơn so với chính thực phẩm đó có cùng mức độ nhiễm vi sinh vật gây hư hỏng thông thường. Trong trường hợp thực phẩm lạnh đông xảy ra tan giá chậm, vi sinh vật ưa lạnh có khả năng lấn át và vì thế có thể ức chế hoặc làm chậm sự sinh sôi của bất kỳ vi sinh vật gây bệnh hiện diện khi quá trình tan giá hoàn thành. Việc sử dụng bao bì ảnh hưởng ít đến sự hư hỏng; ngay cả bao bì chân không gây ra một sự gia tăng nhỏ trong tốc độ phát triển của vi sinh vật kỵ khí như *Clostridium botulinum* khi bảo quản sau khi tan giá.

4.4 Ảnh hưởng của lạnh đông, trữ đông và tan giá đến chất lượng và an toàn vi sinh

Dễ dàng thấy rằng những thay đổi làm hư hỏng cá tươi phần lớn xảy ra một cách phổ biến do hoạt động của vi khuẩn. Các loài vi khuẩn biến đổi theo nhiệt độ bảo quản. Khi bảo quản cá bằng nước đá, *Alteromonas*, *Achromobacter* và *Flavobacter* spp. chiếm ưu thế. Ở nhiệt độ giữa $35 \pm 55^{\circ}\text{C}$, *Micrococcus* và *Bacillus* spp. chiếm ưu thế. Một số từ những vi sinh vật này hình thành các enzyme thủy phân protein có hoạt tính cao, tạo nên những vấn đề liên quan đến mùi, vị và cấu trúc (Chen and Chang, 2004; Jaczynski et al., 2006).

Khi lạnh đông cá và hải sản, về cơ bản, các vi sinh vật hiện diện trong mô không hoạt động. Vì thế, những thay đổi do vi sinh vật trong mô thịt cá thường rất nhỏ khi trữ đông. Nói chung, các hệ vi sinh vật không bị tiêu diệt bởi quá trình lạnh đông thì không phát triển và trong vài trường hợp thì chết dần. Mặc dù một số vi sinh vật chịu được nhiệt độ bảo quản rất thấp nhưng hoạt lực của chúng giảm nhiều và một số vi khuẩn có thể bị giảm đáng kể nếu nhiệt độ đề nghị được duy trì (Hultin, 1985). Ở nhiệt độ dưới -12°C , sự phát triển của vi sinh vật được cho là yếu. Tuy nhiên, các vi sinh vật sống sót và không hoạt động khi trữ đông sẽ phục hồi sự phát triển khi cá được tan giá, khi đó có thể dẫn đến sự hư hỏng sản phẩm tan giá do vi sinh vật.

Cá lạnh đông thì không vô trùng và vì thế không thể nghĩ là sản phẩm an toàn về mặt vi sinh. Các hoạt động của vi sinh vật trong cá sau khi tan giá phụ thuộc vào độ tươi của nguyên liệu, hệ vi sinh vật tự nhiên trong mô và kỹ thuật tan giá được sử dụng.

4.4.1 Sự ổn định của sản phẩm lạnh đông

Ảnh hưởng từ các điều kiện lạnh đông khác nhau đến chất lượng và độ bền bảo quản của cá và hải sản lạnh đông đang nhận được sự quan tâm đáng kể trong thời gian gần đây. Các nghiên cứu đã và đang chú ý hoặc là độ ổn

định của sản phẩm lạnh đông trong sự liên quan đến nhiệt độ bảo quản và sự dao động của nó, hoặc là tính hiệu quả của phụ gia thực phẩm trong bảo quản sản phẩm lạnh đông (Jiang and Lee, 2004; Chen and Chang, 2004; Magnussen *et al.*, 2008).

4.4.2 Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo quản

Ảnh hưởng rõ nét của nhiệt độ tồn trữ đến độ bền bảo quản của cá lạnh đông liên quan đến sự biến tính protein và sự oxy hóa chất béo. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự biến tính protein đã được nghiên cứu một cách toàn diện. Đối với cá tuyết, sự biến tính cực đại được ghi nhận xảy ra ở -48°C (Jiang *et al.*, 1989).

Tốc độ oxy hóa chất béo và sự tích lũy FFA (acid béo tự do) được nhận biết với sự gia tăng nhiệt độ. Trong một kết quả nghiên cứu sử dụng các loài cá khác nhau đã cho thấy, việc hình thành FFA tối đa do hoạt động của enzyme lipase xảy ra ở nhiệt độ -12°C đến -18°C (Olley *et al.*, 1962), trong khi tốc độ thủy phân chất béo tối đa được phát hiện ở gần phía dưới nhiệt độ đóng băng (Lovern and Olley, 1962; Jiang and Lee, 2004).

Vì thế, bảo quản ở nhiệt độ thấp hơn có thể kéo dài thời gian bảo quản. Chẳng hạn, cá tuyết bảo quản ở -160°C trong 6 tháng không phát hiện sự giảm chất lượng (Connell, 1975). Ngay cả khi ở -65°C và -50°C , các mẫu lạnh đông rất ít biến đổi sau 9 tháng tồn trữ. Sự quan sát vừa nêu cũng gợi ý rằng nhiệt độ bảo quản thấp hạn chế những vấn đề liên quan đến sự biến tính protein và oxy hóa chất béo khi trữ đông.

Một số nghiên cứu đã cố gắng xác định thời gian bảo quản của cá lạnh đông ở các nhiệt độ khác nhau và thiết lập nhiệt độ bảo quản để có thể giảm thiểu sự sụt giảm chất lượng cho từng nhóm cá riêng biệt. Poulter (1978) cho rằng, cá thu (*Rastrelliger brachysoma*) bảo quản ở -10°C vẫn có thể chấp nhận được cho đến tháng thứ 9, còn mẫu giữ ở -30°C chỉ được loại bỏ sau 12 tháng bảo quản. Cá thu Đại tây dương (*Scomber scombrus*) bảo quản ở -18°C được loại bỏ sau 3 tháng bảo quản, trong khi mẫu bảo quản ở -26°C vẫn được chấp nhận cho đến tháng thứ 6. Việc loại bỏ sớm các loài cá béo ở nhiệt độ tương đối thấp là do sự phát triển mùi ôi.

Rõ ràng là thành phần của cá có ảnh hưởng đáng kể đến độ bền bảo quản của cá lạnh đông. Chẳng hạn, trong một nghiên cứu sử dụng các loài cá khác nhau cho thấy cá béo như cá thu, cá hồi, cá trích,... có thời gian bảo quản là 3 tháng ở -18°C , trong khi cá gầy như cá tuyết, cá bơn, cá rô biển,... độ bền bảo quản đạt đến 4 tháng ở cùng nhiệt độ tồn trữ (Bramnaes, 1969).

Dựa trên cơ sở một số nghiên cứu người ta đề nghị rằng những loài nhạy cảm với sự ôi hóa cần được bảo quản ở nhiệt độ rất thấp (ít nhất -29°C), trong khi những loài ít nhạy cảm với sự ôi hóa phải bảo quản từ -18°C đến -23°C . Đối với loài có vấn đề về cấu trúc do phân hủy TMAO phải bảo quản dưới -30°C (Ng *et al.*, 1982).

4.4.3 Ảnh hưởng của sự dao động nhiệt độ

Sự dao động nhiệt độ tồn trữ ảnh hưởng độ bền bảo quản của sản phẩm lạnh đông là do sự tăng kích thước của tinh thể đá được hình thành trong mô thịt cá. Với sự gia tăng nhẹ của nhiệt độ, các tinh thể đá nhỏ tan chảy nhanh hơn những tinh thể lớn. Vì thế, khi nhiệt độ hạ xuống lần nữa, nước đá vừa tan chảy sẽ tái đông xung quanh những tinh thể lớn, kết quả là tạo thành tinh thể đá lớn hơn. Những tinh thể đá lớn này làm gia tăng sự hư hại và dẫn đến rút ngắn độ bền bảo quản (Chen and Chang, 2004).

4.4.4 Sử dụng phụ gia thực phẩm

Tính hiệu quả của các phụ gia thực phẩm cũng nhận được sự quan tâm trong thời gian gần đây. Đa số các loại phụ gia thường sử dụng cho cá và hải sản có chức năng chống vi sinh hoặc chống oxy hóa (Fey and Regenstein, 1982; Emilia and Santos-Yap, 1996).

4.4.5 Tác nhân chống vi sinh vật

Các phụ gia được sử dụng phổ biến trong kỹ nghệ thực phẩm để ngăn ngừa sự phát triển của vi khuẩn, nấm men và nấm mốc. Việc lựa chọn một tác nhân chống vi sinh vật hoặc phối hợp các loại tác nhân tất nhiên là phức tạp, đặc biệt khi liên quan đến thủy sản. Tính hiệu quả của một tác nhân chống vi sinh vật phụ thuộc vào một số yếu tố như độ ẩm của sản phẩm cũng như sự có mặt của các chất ức chế sinh học khác như khói và muối (Emilia and Santos-Yap, 1996).

Một số tác nhân chống vi sinh vật đã được thử cho sản phẩm thủy sản. Thí dụ, muối của acid sorbic – kali sorbate (KS) cho thấy hữu hiệu trong việc kéo dài thời gian bảo quản cá tươi. Kết quả nghiên cứu chứng minh rằng, khi sử dụng KS như một phần của nước đá sẽ làm gia tăng độ bền bảo quản của cá hồi ướp đá lên đến 24 ngày (Fey and Regenstein, 1982). KS kết hợp với MAP cũng được xác định là phương pháp có hiệu quả trong kéo dài thời gian bảo quản của cá tuyết tươi nguyên con và fillet cá tuyết ướp nước đá (Regenstein, 1982).

Thời gian bảo quản của cá tươi cũng có thể kéo dài hơn các điều kiện lạnh với việc sử dụng "Fish Plus" mà hiệu quả bảo quản của nó là do hoạt động kết hợp của các thành phần như acid citric, polyphosphate và kali sorbate. Acid citric làm giảm pH của mô cơ, do đó tạo môi trường tối ưu cho kali sorbate thể hiện khả năng chống vi sinh vật. Việc nhúng cá tuyết vào "Fish Plus" làm kéo dài thời gian bảo quản trong nước đá hơn một tuần lễ. "Fish Plus" cũng có thể sử dụng cho cá lạnh đông.

4.4.6 Chất chống oxy hóa

Chất chống oxy hóa là chất có khả năng cản trở hoặc làm chậm sự ôi dầu hoặc các hư hỏng khác do sự oxy hóa. Thông thường nó được sử dụng kết hợp với lạnh đông để giảm tốc độ tự oxy hóa khi trữ đông. Chất oxy hóa làm chậm sự ôi dầu bằng việc cản trở bước đầu tiên của phản ứng gốc tự do hoặc là làm gián đoạn đường truyền của phản ứng dây chuyền gốc tự do (Emilia and Santos-Yap, 1996).

Các chất chống oxy hóa khác có thể thực hiện chức năng như một tác nhân phức kim loại, có khả năng khử một phần hoạt tính của kim loại thường hiện diện như muối của acid béo mà nếu không sẽ đẩy mạnh phản ứng oxy hóa. Các acid citric, phosphoric, ascorbic và erythorbic là các hợp chất cạnh của – kim loại tiêu biểu. Trong số các chất chống oxy hóa này, acid erythorbic và muối sodium erythorbate thường được sử dụng để kéo dài thời gian bảo quản của cá lạnh đông do khả năng làm chậm sự oxy hóa của chúng (Santos and Regenstein, 1990).

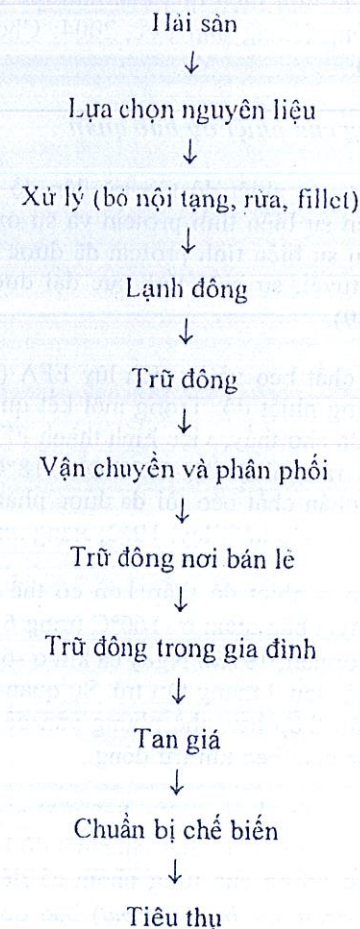
Tuy nhiên, việc sử dụng acid erythorbic được hạn chế đối với các loài cá mà sự ôi dầu là vấn đề chủ yếu. Kelleher *et al.* (1981) đã chứng minh ảnh hưởng của hợp chất này đối với việc trữ đông cá tuyết, trong đó sự oxy hóa chất béo không là yếu tố hạn chế việc kéo dài thời gian bảo quản. Tốc độ tạo thành DMA ở -18°C ở các mẫu nhúng trong dung dịch erythorbate lớn hơn tốc độ trong những mẫu không xử lý. Ảnh hưởng của acid erythorbic đến việc hình thành DMA có thể được giải thích trên cơ sở là acid này tác động như một tác nhân làm sạch oxygen, để lại các ion kim loại, sẵn sàng xúc tác cho chuyển hóa TMAO thành DMA và FA (Santos and Regenstein, 1990; Jiang and Lee, 2004).

5. LẠNH ĐÔNG CÁ

5.1 Giới thiệu

Sự tiến bộ trong công nghệ lạnh đông đem lại những thực phẩm lạnh đông với chất lượng ăn (eating quality) có thể so sánh được với chất lượng

của những thực phẩm tươi. Tuy nhiên, những kiến thức về đặc điểm của nguyên liệu cũng như các đòi hỏi ở các khâu chuẩn bị trong suốt dây chuyền lạnh vẫn đóng một vai trò lớn trong việc đảm bảo chất lượng có thể đạt tới tối đa.



Hình 10.1 Các giai đoạn của sản phẩm hải sản lạnh đông
(Nguồn: Jamilah, 2004)

Hình 10.1 cho thấy các giai đoạn chế biến hải sản lạnh đông. Đối với cá và sản phẩm cá, ở giai đoạn chuẩn bị, các hiểu biết về thay đổi hóa học như sự oxy hóa chất béo, biến tính protein, thay đổi cấu trúc và những thay đổi chất lượng nói chung khi trữ đông là chủ yếu. Việc quản lý kém sản

phẩm lạnh đông có thể xảy ra ở bất cứ nơi nào trên dây chuyền lạnh, chẳng hạn như ở khâu bán lẻ và cuối cùng là ở người tiêu dùng.

Việc duy trì chất lượng hải sản lạnh đông có thể được phân như sau:

- (i) lựa chọn và chuẩn bị tiền lạnh đông
- (ii) trong khi lạnh đông
- (iii) xử lý sau lạnh đông, trữ đông trong kho, bán lẻ và người tiêu dùng
- (iv) tan giá.

Các mô thịt cá khác nhau theo loài, thành phần, sự đánh bắt và độ tươi. Những khác biệt này dẫn đến những đặc trưng lạnh đông của cá khác nhau.

5.2 Nguyên tắc và ứng dụng trong hải sản lạnh đông

Nguyên tắc chung của GMP (Good Manufacturing Practice – Thực hành sản xuất tốt) đối với các sản phẩm thực phẩm lạnh đông cũng có thể áp dụng cho hải sản lạnh đông với sự phòng ngừa nhiều hơn trong nhu cầu giảm thiểu sự oxy hóa chất béo và thay đổi cấu trúc (Jamilah, 2004; Jaczynski *et al.*, 2006).

5.2.1 Những đặc trưng chất lượng trước khi lạnh đông – xử lý tiền lạnh đông

Đây là bước đầu tiên trong chuỗi các biện pháp kiểm soát chất lượng cho việc sản xuất hải sản lạnh đông. Để đảm bảo chất lượng tốt nhất, các yếu tố tại điểm này cần được cân nhắc.

- Việc lựa chọn nguyên liệu trong đó có thể tính đến các đặc tính của sản phẩm như thành phần, kích thước và loài thích hợp
- Độ tươi của nguyên liệu
- Tính đồng đều của nguyên liệu cho các sản phẩm chế biến
- Sự hiện diện của hệ thống đảm bảo và kiểm soát chất lượng để hoạt động chữa bệnh có hiệu quả và nhanh khi cần thiết
- Thiết kế bao bì và lựa chọn vật liệu bao gói, khối lượng của từng bao bì riêng lẻ và kích thước yêu cầu.

❖ Đặc điểm và thu mua nguyên liệu tươi

Các nhà khoa học Nhật Bản là những người đi đầu trong công việc xác định độ tươi của cá. Độ tươi của cá giảm đi rất nhanh. Việc sụt giảm nhanh chóng này là do hoạt tính cao của enzyme tự nhiên trong mô thịt cá khi so sánh với hoạt động của enzyme trong các nguyên liệu thực phẩm khác. Độ ngọt tự nhiên của mô thịt cá có liên quan đến mức độ tươi. Nhiệt độ môi trường cao, dao động nhiệt độ khi tồn trữ, sự chậm trễ khi ướp đá hoặc làm lạnh nguyên liệu chưa chế biến và tan giá các nguyên liệu lạnh đông không đúng cách (như cá nguyên con lạnh đông) sẽ đẩy nhanh tốc độ giảm chất lượng. Tốc độ giảm chất lượng bị chi phối bởi loài và nguồn gốc đánh bắt. Sau khi nghiên cứu ở 19 loài cá, Johnston *et al.* (1973) đã ghi nhận rằng ở nhiệt độ nghiên cứu ($0 \pm 18^\circ\text{C}$), myosin của các loài cá nước ấm bền hơn cá nước lạnh. Điều này có thể ngụ ý rằng sự chậm trễ của việc hạ thấp nhiệt độ khi thu mua cá nước lạnh sẽ làm cho hư hỏng nhanh. Các bước chuẩn bị cho lạnh đông như rửa và mạ băng sẽ không loại trừ các quá trình giảm chất lượng đã xảy ra, chẳng hạn những thay đổi thành phần hóa học và tính chất cảm quan. Như một nguyên tắc để đảm bảo rằng chỉ nguyên liệu chất lượng tốt mới được chọn, các nhân tố dưới đây cần được chú ý:

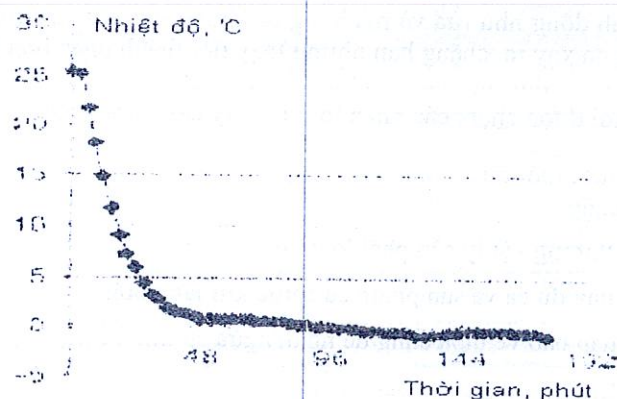
- Chỉ có cá tươi mới được lạnh đông hoặc chế biến thành sản phẩm lạnh đông sau cùng
- Cá có tổn thương vật lý cần phải loại bỏ
- Làm lạnh đầy đủ cá và sản phẩm cá trước khi lạnh đông
- Có biện pháp bảo vệ thỏa đáng để ngăn ngừa sự khô bề mặt
- Đảm bảo tính đồng đều của sản phẩm
- Tránh fillet khi cá ở trạng thái tê cứng.

Làm lạnh cá trong nước đá hoặc hỗn hợp nước đá và nước là hoạt động phổ biến trong khi thu mua để làm chậm sự hư hỏng. Các tủ mát lớn thường được dùng trong các xưởng chế biến để làm lạnh nguyên liệu trước khi chế biến. Nếu để tùy ý trong một thời gian kéo dài, sự khô bề mặt của lớp trên của cá và sự mềm cơ có thể xảy ra do quá trình tự phân. Mô tê cứng luôn luôn là nguyên liệu khởi đầu tốt nhất cho chế biến. Khi tê cứng, mô trải qua quá trình co rút tự nhiên. Mức độ tê cứng và khoảng thời gian tê cứng thay đổi theo loài cũng như quá trình thu mua. Do sự hạ thấp khả năng giữ nước của mô thịt cá xảy ra trong giai đoạn tê cứng nên công đoạn fillet không được đề nghị. Về cơ bản, lạnh đông khi tê cứng cũng không được đề nghị vì trữ đông có thể làm ngừng lại quá trình giãn cơ bình thường (Jamilah, 2004).

5.2.2 Những đặc trưng chất lượng trong khi lạnh đông

Trong quá trình lạnh đông, một hải sản phải trải qua tương tự như các nguyên liệu thực phẩm khác. Những dự đoán tốc độ lạnh đông thực phẩm bằng phương pháp toán học đã được công bố. Những khác nhau có thể tồn tại trong điểm đông băng thực tế và hiện tượng quá lạnh. Điểm đông băng và sự quá lạnh cũng khác nhau trong các sản phẩm hải sản.

Hình 10.2 biểu diễn đường cong lạnh đông tiêu biểu của cá thu Ấn Độ (*Rastrellinger kanagurta*) được đánh bắt ở vùng biển Malaysia năm 1985 và thu nhận khi lạnh đông trong thiết bị bán mòng ở -20°C . Đặc điểm quá lạnh có thể quan sát được ở lân cận $-0,88^{\circ}\text{C}$ (điểm đông băng thực nghiệm là xấp xỉ $-0,58^{\circ}\text{C}$). Kỹ thuật lạnh đông phụ thuộc vào sản phẩm được sản xuất. Điều cần nhắc về kích thước và tính kinh tế trong sản xuất thường tác động đến quyết định thực hiện. Leniger và Beverloo (1975) đã đề nghị ba nhóm tốc độ lạnh đông: lạnh đông nhanh ($>5\text{ cm/h}$), lạnh đông trung bình ($1 \div 5\text{ cm/h}$) và lạnh đông chậm ($<1\text{ cm/h}$).



Hình 10.2 Đường cong lạnh đông cá thu Ấn Độ trong thiết bị bán mòng
(Nguồn: Jamilah, 2004)

Sự khác biệt ở các tốc độ lạnh đông này được tạo nên bởi bốn yếu tố: chênh lệch nhiệt độ giữa sản phẩm và môi trường lạnh đông; phương pháp truyền nhiệt đến sản phẩm, từ sản phẩm và bên trong sản phẩm; kích thước, hình dạng và loại bao bì chứa sản phẩm; kích thước, hình dạng và các tính chất nhiệt của sản phẩm. Những nghiên cứu gần đây về tốc độ lạnh đông của mô thịt cá phi (*Oreochromis sp.*) bằng lạnh đông kiểu thổi gió và nitơ lỏng đã cho biết rằng tốc độ lạnh đông của mô có quan hệ chặt chẽ với nhiệt

độ lạnh đông, nghĩa là nhiệt độ càng thấp thì tốc độ lạnh đông càng nhanh hơn, không quan tâm đến kỹ thuật sử dụng (Chen and Pan, 1995). Lạnh đông nhanh thường gắn liền với sản phẩm chất lượng cao hơn. Lạnh đông trong tác nhân lạnh sôi (Cryogenic freezing) được thừa nhận như một kỹ thuật lạnh đông rất nhanh và đang ngày càng được chấp nhận. Vết nứt lạnh đông – một tình trạng gắn liền với sự hình thành lớp vỏ cứng, có thể xuất hiện trong một số trường hợp; chẳng hạn cá nguyên con lạnh đông trong tác nhân lạnh sôi gây ra sốc nhiệt và tạo thành vết nứt xuyên tâm. Kết quả là một cấu trúc bị phá vỡ hoàn toàn trong lúc tan giá (Laverty, 1991). Tuy nhiên, một vài báo cáo đưa gợi ý rằng lạnh đông nhanh sẽ đảm bảo độ bền bảo quản của cá tốt hơn trong khi trữ đông.

5.2.3 Những đặc trưng chất lượng khi trữ đông

Các thí dụ về một số đặc trưng chất lượng của hải sản lạnh đông là về bên ngoài tổng thể như sự hiện diện của các tinh thể đá quá lớn trong bao bì và trên bề mặt sản phẩm, sự biến màu bề mặt và tính nguyên vẹn của bao bì. Sự hình thành đá trong bao bì và trên bề mặt sản phẩm là do sự di chuyển của ẩm từ bên trong sản phẩm ra môi trường bên ngoài bởi sự chênh lệch nhiệt độ và áp suất hơi trong bao bì. Các đặc điểm chất lượng khác như sự thay đổi cấu trúc và sự thay đổi mùi vị chỉ được nhận ra trong lúc tiêu thụ. Điều vô cùng quan trọng là có sự giám sát cẩn thận nhiệt độ kho, khoảng thời gian bảo quản. Việc mua bán lẻ và trưng bày không phù hợp có thể dẫn đến giảm chất lượng. Sự dao động nhiệt độ của sản phẩm lạnh đông thường rất xảy ra khi xả đá các tủ trưng bày. Sự mất mát độ tươi của cá chưa chế biến và chế biến tối thiểu vẫn tiếp tục khi trữ đông mặc dù ở tốc độ nhỏ hơn. Việc bảo quản lạnh đông kéo dài trong 52 ÷ 54 tuần ở nhiệt độ -20°C thì bất lợi đối với những loài cá sống ở vùng nước lạnh hơn cá sống trong môi trường nước ấm (Davies *et al.*, 1994).

5.3 Thời gian bảo quản hải sản lạnh đông

Thời gian bảo quản của hải sản lạnh đông được rút ngắn khi chất lượng của hàng hóa không được tốt đẹp như người tiêu dùng mong đợi. Những biến thiên nhỏ cũng tác động đến các thực phẩm chưa chế biến hoặc các thực phẩm chế biến tối thiểu.

Thời gian bảo quản của các hải sản chưa chế biến thường chịu tác động bởi những thay đổi cấu trúc tự nhiên, mùi vị và có thể cả màu sắc bề mặt và về bên ngoài. Sự hiện diện của phụ gia, tác nhân cải tiến cấu trúc, chất tăng mùi vị, các biện pháp chế biến như thời gian trộn và quá trình xử lý nhiệt (hấp, chần, chiên) là một số yếu tố bổ sung để cuối cùng ảnh hưởng

đến thời gian bảo quản của sản phẩm chế biến. Thời gian bảo quản của các sản phẩm cải thiện cấu trúc, chẳng hạn như đưa vào trong công thức của surimi chủ yếu là protein thay vì một số sản phẩm sử dụng cá xay nhuyễn, sẽ có cơ sở khác biệt (Borderias *et al.*, 1983). Độ bền lạnh đông của các sản phẩm surimi cũng phụ thuộc vào tác nhân giữ nước bổ sung vào. Có nhiều nghiên cứu về cơ chế sụt giảm chất lượng hoặc các yếu tố ảnh hưởng đến thời gian bảo quản trong khoảng trữ đông lựa chọn ở nhiệt độ bảo trí. Tuy nhiên, các bài báo về thời gian bảo quản thực tế, hoàn toàn được hiểu như là khoảng thời gian có thể chấp nhận độ ngon của sản phẩm, thì không được chia sẻ. Các nghiên cứu cảm quan sử dụng hội đồng để bổ sung thông tin này. Tổng quan của việc đánh giá cảm quan để xác định thời gian bảo quản của thực phẩm lạnh đông được giới thiệu bởi Jul (1984). Bảng 10.1 tóm tắt thời gian bảo quản của một số thủy hải sản lạnh đông.

Bảng 10.1 Thời gian bảo quản một số thủy hải sản lạnh đông

Loại sản phẩm	Thời gian bảo quản	Nhận xét sự giảm chất lượng
Fillet cá phi áo bánh mì	4 ÷ 5 tháng ở -20°C	Phát triển cấu trúc sợi
Fillet catfish áo bánh mì	6 tháng	Cấu trúc dai
Cá và tôm nghiền	6 tháng ở -18°C	Không có
Mực viên	1 ÷ 3 tháng ở -10°C	
Sausage cá	6 tháng ở -20°C	Cấu trúc dai
Cua giả dạng thanh	6 tháng ở -20°C	Không có
Surimi	6 tháng ở -20°C	Không có
Cá tuyết	3 ÷ 5 tháng ở -18°C	Không có
	10 ÷ 11 tháng ở -20°C	Xuất hiện vị lạ, mất độ mềm mại

(Nguồn: SEAFDEC, 1996; Jamilah and Aini, 1997).

Thời gian bảo quản cá lạnh đông phụ thuộc kỹ thuật lạnh đông và nhiệt độ lạnh đông thực tế. Thành phần acid béo, tỷ lệ của mô thịt đỏ và trắng, sự phát triển mùi đặc trưng, những thay đổi cấu trúc và quá trình xử lý tiền lạnh đông là vài yếu tố đóng góp vào thời gian bảo quản của cá lạnh đông. Sự giảm chất lượng thường gắn liền với sự biến tính protein và oxy hóa chất béo.

Một số nghiên cứu về cơ chế của sự oxy hóa chất béo trong hải sản giả thuyết là quá trình này có thể được xúc tác bởi các ion kim loại và các lipid bị oxy hóa liên kết với protein tạo thành phức lipid – protein gây ra những thay đổi chất lượng như sản phẩm trở nên dai và hình thành mùi vị không thể chấp nhận. Sự oxy hóa cũng đã được chứng minh là phụ thuộc vào nhiệt độ. Thành phần của chất béo trong mô cá đuối (*Raja clavata*) nguyên con và cắt nhỏ được ghi nhận là có sự thay đổi đáng kể ở -18°C khi so với ở -40°C (Fernandez-Reiriz *et al.*, 1995). Mùi vị ôi thường được sử dụng để mô tả mùi hay vị khó

chịu nhận biết trong sản phẩm hải sản. Sự ôi hóa được định nghĩa như là sự tạo mùi không được ưa thích do sự tích lũy các sản phẩm phân hủy từ quá trình oxy hóa chất béo. Sự phát triển ôi hóa này cũng có thể do enzyme.

6. LẠNH ĐÔNG GIÁP XÁC

6.1 Giới thiệu chung

Lạnh đông đang trở thành phương pháp ứng dụng rộng rãi trong bao quản giáp xác. Nhu cầu lạnh đông tăng lên khi việc làm lạnh không hiệu quả đối với sự giữ chất lượng giáp xác trong một khoảng thời gian dài. Việc lạnh đông và tồn trữ tốt cho phép giữ giáp xác trong nhiều tháng, thậm chí một năm hoặc lâu hơn. Phần lớn giáp xác tự hư hỏng hoặc do hoạt động của vi khuẩn. Cả sự tự phân và hoạt động của vi khuẩn đều được kích hoạt bởi enzyme. Có thể làm giảm hoạt tính của enzyme bằng việc hạ thấp nhiệt độ (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004).

Việc chỉ thực hiện quá trình lạnh đông giáp xác đơn độc thì không hiệu quả khi bảo quản. Nó đơn thuần là phương pháp chuẩn bị giáp xác cho bao quản ở một nhiệt độ thấp phù hợp. Các phương pháp hay các bước chuẩn bị phụ thuộc vào loại giáp xác và hình thái của nó. Chẳng hạn, cua được nấu chín trước khi lạnh đông, hàu được lạnh đông càng tốt khi không có vỏ, tôm được chần trong nước muối trước khi lạnh đông và tôm hùm cần được luộc trong nước muối (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004; Jaczynski *et al.*, 2006).

Trong khi lạnh đông và bảo quản, sản phẩm trải qua một loạt các biến đổi hóa học, vật lý, sinh học phức tạp. Nhìn chung, những biến đổi này thể hiện rõ hơn sau khi tan giá sản phẩm. Màu sắc, mùi vị và cấu trúc là những tính chất dễ bị tổn thương nhất bởi tác động của lạnh đông. Trong tôm, cua và tôm hùm đã quan sát được sự hình thành các sắc tố đen hoặc xanh lục. Sự biến tính protein làm mất đi độ mong nước nên cấu trúc xấu đi. Tương tự, vị hấp dẫn của giáp xác bị mất khi bảo quản do sự oxy hóa chất béo (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004). Những vấn đề này có thể khắc phục bằng việc lạnh đông và các điều kiện tan giá tiếp sau phù hợp.

6.2 Phương pháp lạnh đông

Lạnh đông và việc bảo quản tiếp theo được xem là quá trình rất tốt cho việc bảo quản chất lượng của giáp xác từ 18 tháng trở lên. Trong giai đoạn này, một loạt các biến đổi hóa học, vật lý, vi sinh, mô được làm chậm lại. Các phương pháp lạnh đông khác nhau dựa trên cơ sở của nguyên liệu và phương tiện sẵn có. Sau đây là những yếu tố cần phải chú ý trong khi lựa

chọn phương pháp phù hợp (Emilia and Santos-Yap, 1996; Heldman, 2007; Noomhorm and Vongsawasdi, 2004):

- Loại sản phẩm lạnh đông
- Thời gian lạnh đông cho phép đối với sản phẩm có khối lượng trung bình
- Những yêu cầu mua bán
- Nguồn năng lượng sẵn có
- Không gian cần thiết
- Lượng nguyên liệu thô
- Giá cả thiết bị và chi phí vận hành.

Việc lạnh đông giáp xác có thể áp dụng cả 6 kiểu lạnh đông cơ bản gồm lạnh đông trong tủ, lạnh đông bản mỏng, lạnh đông sử dụng thiết bị thổi gió (Heldman, 2007), lạnh đông trong tác nhân lạnh sôi, lạnh đông kiểu nhúng (Emilia and Santos-Yap, 1996; Fellows, 2002) và cả lạnh đông với sự thay đổi áp suất (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004).

6.2.1 Lạnh đông trong tủ

Nhìn chung, lạnh đông trong tủ được xem như phương pháp lạnh đông chậm bởi vì nó mất khoảng 3 ÷ 72 giờ tùy thuộc vào số lượng sản phẩm được lạnh đông. Thao tác bao gồm đặt sản phẩm vào trong phòng lạnh với nhiệt độ được duy trì trong khoảng -20 đến -40°C. Nhược điểm của phương pháp này là tốc độ lạnh đông thấp và chi phí lao động cao. Vì thế, việc xả đá được yêu cầu ít nhất 6 tháng một lần. Tủ lạnh đông bao gồm một phòng cách nhiệt với các giá nhiều ngăn để giữ sản phẩm. Mỗi ngăn được cấu tạo bên trong là dây ống xoắn ruột gà nằm ngang. Tác nhân lạnh, đặc biệt là amoniac, được cho giãn nở qua những ống xoắn để hạ thấp nhiệt độ đến mức mong muốn (Heldman, 2007).

6.2.2 Lạnh đông bản mỏng (Plate freezing)

Lạnh đông bản mỏng được thực hiện bằng việc tiếp xúc trực tiếp giữa tấm được làm lạnh và sản phẩm. Áp lực tác động vào các tấm lên mỗi phía của sản phẩm cải thiện được sự tiếp xúc và gia tăng hệ số truyền nhiệt giữa bản mỏng và sản phẩm. Áp lực tác động nằm giữa 1 đến 10 bar bằng việc dùng áp suất thủy lực. Vì áp lực tác động là một hằng số, một vài sự giãn nở xảy ra khi sản phẩm lạnh đông. Tuy nhiên, nhờ có áp suất, việc giãn nở xảy ra bên trong bao bì cho đến khi tất cả khoảng trống được lấp đầy. Xảy ra

giãn nở xấp xỉ 7% trong sản phẩm khi lạnh đông là có khả năng dễ làm đầy các khoảng trống và ép các sản phẩm thành những block riêng lẻ. Có hai loại thiết bị lạnh đông bản mỏng: loại nằm ngang và loại thẳng đứng. Cả hai loại sẽ lạnh đông hiệu quả chỉ khi bao bì dạng phẳng hoặc dạng block. Các bản mỏng được chế tạo bằng nhôm, nếu nhìn theo tiết diện ngang sẽ thấy các ống dẫn tác nhân lạnh lòng đi qua. Thiết bị lạnh đông bản mỏng nằm ngang thường được sử dụng để lạnh đông các thùng carton nhỏ chứa tôm (cả loại bóc vỏ và chưa bóc vỏ). Sản phẩm thường được gói trong các màng plastic, sau đó đóng gói trong thùng carton hoặc cho trực tiếp vào trên các khay nhôm (Garthwaite, 1997; Fellows, 2002). Thiết bị lạnh đông bản mỏng cũng được áp dụng đối với tôm hùm (lobster) và trai (clam).

6.2.3 Thiết bị lạnh đông thổi gió (Blast freezing)

Thiết bị lạnh đông thổi gió sử dụng không khí rất lạnh (-18°C đến -40°C) để mang nhiệt từ sản phẩm đến dàn bốc hơi của hệ thống lạnh. Có một số dạng thiết bị lạnh đông thổi gió. Mặc dù các nguyên lý vận hành cơ bản là như nhau nhưng lưu lượng dòng không khí, phương pháp chất hàng và năng suất thì dao động lớn. Phần lớn thiết bị lạnh đông thổi gió sử dụng tốc độ không khí trung bình là 2,5 đến 7,5 m/s, trong khi tốc độ 2,5 đến 5 m/s được ghi nhận là tốc độ kinh tế nhất. Hai kiểu thiết bị lạnh đông thổi gió quan trọng là lạnh đông đường hầm (tunnel) và lạnh đông tầng sôi (fluidized bed).

Trong phương pháp trước kia, sản phẩm (không bao gói hoặc có bao gói) được đặt trên những khay. Các khay này được đặt lên trên một băng chuyền lưới chạy xuyên suốt qua một đường hầm, trong khi không khí lạnh được thổi từ phía ngược lại. Trong một số thiết kế, không khí lạnh được tuần hoàn ở cả phần đỉnh và phần đáy suốt chiều dài của băng chuyền lạnh. Vì thế, sự phân phối lạnh sẽ được tốt hơn.

Ưu điểm chính của các thiết bị lạnh đông kiểu đường hầm là sự linh hoạt của chúng. Có thể áp dụng cho các thực phẩm có hình dạng bất kỳ, kích thước khác nhau như các loài giáp xác, fillet cá và các sản phẩm giá trị gia tăng. Tuy nhiên, thiết bị lạnh đông đường hầm có tốc độ lạnh đông thấp hơn một ít so với thiết bị lạnh đông kiểu nhúng và sự khô bề mặt có thể xảy ra trong sản phẩm khi vận hành. Để giảm sự mất ẩm khỏi sản phẩm, hai hoặc nhiều giai đoạn lạnh đông được đưa vào. Khi thể tích không khí lớn với độ ẩm tương đối cao được sử dụng trong giai đoạn đầu tiên, sản phẩm sẽ được lạnh đông với sự mất nước thấp nhất. Trong giai đoạn sau đó, sự chênh lệch nhiệt độ và chênh lệch áp suất hơi thì không lớn. Vì thế, về thực chất không khí lạnh có tác dụng làm khô ít hơn (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004).

Trong một số nhà máy có năng suất cao và thời gian lạnh đông kéo dài, chiều dài của băng chuyền trở nên quá mức bình thường. Vấn đề này có thể được khắc phục bằng việc sử dụng hệ thống multiple -- pass, ở đây sản phẩm được đưa vào trong thiết bị lạnh đông từ băng chuyền này sang băng chuyền khác và di chuyển xuôi ngược nhiều lần theo chiều dài của thiết bị. Phương pháp được sử dụng phổ biến hơn nhằm giải quyết vấn đề này là dùng thiết bị lạnh đông kiểu xoắn ốc. Lạnh đông thổi gió thích hợp cho nhiều sản phẩm thực phẩm thủy sản như cua hoàng đế (king crab) còn vỏ đóng gói trong các khay hoặc thùng carton, tôm còn vỏ gói trong giấy nhôm.

Bởi yêu cầu cao đối với các sản phẩm lạnh đông rời (IQF), thiết bị lạnh đông tầng sôi được sử dụng phổ biến. Kỹ thuật này yêu cầu một dòng không khí đủ mạnh để giữ sản phẩm ở trạng thái lơ lửng. Ưu điểm lớn của lạnh đông tầng sôi là thời gian lạnh đông ngắn, vì mỗi mảnh sản phẩm rời không được giữ chặt và thời tự do bởi áp lực không khí nên năng suất lạnh đông cao. Thời gian lạnh đông phụ thuộc vào kích thước sản phẩm, chẳng hạn như tôm nhỏ cần 6 ÷ 8 phút, trong khi tôm lớn yêu cầu 12 ÷ 15 phút.

6.2.4 Lạnh đông trong tác nhân lạnh sôi (Cryogenic freezing)

Lạnh đông trong tác nhân lạnh sôi là quá trình lạnh đông cực nhanh và đem lại chất lượng sản phẩm tuyệt vời. Trong phương pháp này, các sản phẩm chưa bao gói và cả sản phẩm có bao gói một lớp mỏng được tiếp xúc với tác nhân cực kỳ lạnh. Việc loại bỏ nhiệt được thực hiện trong quá trình chuyển pha của tác nhân. Ưu điểm của lạnh đông bằng tác nhân sôi là tốc độ lạnh đông nhanh, đơn giản, linh hoạt và thiết bị rẻ. Tác nhân thường dùng trong các nhà máy là N₂ lỏng và CO₂ lỏng.

6.2.4.1 Lạnh đông bằng N₂ lỏng

N₂ lỏng là sản phẩm phụ, nhận được khi sản xuất O₂ từ không khí. Nitrogen không độc và tương đối rẻ. Điểm tới hạn của nitơ xảy ra ở -147°C và 3,39 MPa. Điểm ba là -210°C và 12,6 KPa. Hệ thống lạnh đông bằng N₂ lỏng được chia làm ba loại: kiểu nhúng, kiểu phun N₂ lỏng và kiểu tuần hoàn hơi N₂ rất lạnh. Tuy nhiên, kiểu phun N₂ lỏng được ứng dụng phổ biến trong công nghiệp thực phẩm. Trong hệ thống này, sản phẩm được đặt lên một băng chuyền đơn. Băng chuyền mang sản phẩm đi ngang qua thiết bị lạnh đông theo hướng ngược với dòng N₂. Sản phẩm còn ẩm đi vào thiết bị trước tiên phải chịu một luồng khí N₂ lạnh (khoảng -50°C). Công đoạn tiền lạnh đông này có thể ngăn ngừa sự nứt trong sản phẩm do sốc lạnh vì hạ thấp nhiệt độ quá nhanh. Sau đó, sản phẩm được làm lạnh trực tiếp trong N₂ lỏng có nhiệt độ sôi là -196°C ở áp suất khí quyển. Phần cuối của thiết bị

cho phép gradient nhiệt độ từ ngoài vào tâm của sản phẩm đạt cân bằng (Wheaton and Lawson, 1985).

Tôm và hầu được làm lạnh đông thành công bằng quy trình này. Sản phẩm lạnh đông bằng N₂ lỏng cho indole và trimethylamine thấp hơn sản phẩm lạnh đông thường. Hơn nữa, các tinh thể đá tạo thành nhỏ hơn và sự thay đổi của protein cũng ít hơn. Điều này dẫn đến sự tồn thất do chảy dịch khi tan giá ít hơn.

6.2.4.2 Lạnh đông bằng CO₂

CO₂ lỏng có thể tồn tại chỉ ở nhiệt độ tới hạn (31,1°C, áp suất tuyệt đối 7,35 MPa) và điểm ba (-56°C, áp suất tuyệt đối 0,518 MPa). Lạnh đông với CO₂ lỏng được thực hiện bằng cách cho sản phẩm đi qua các vòi được thiết kế đặc biệt. CO₂ lỏng cung cấp đến các vòi ở áp lực khoảng 300 psi được phun về phía sản phẩm khi đó đang di chuyển dưới các vòi trên một băng chuyền. CO₂ thay đổi trạng thái khi rời các vòi phun và hấp thu một lượng nhiệt lớn từ sản phẩm.

Ở áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng, CO₂ rắn (đá khô) chuyển trực tiếp từ trạng thái rắn sang hơi (thăng hoa). Khi sự thăng hoa của đá khô xảy ra ở nhiệt độ -78,58°C, nó có khả năng làm lạnh đông đến ít nhất -75°C. Lạnh đông trong những trường hợp này thì rất nhanh và tồn thất do chảy dịch được giảm đến ít hơn 1% (Garthwaite, 1997). Việc dùng đá khô trong lạnh đông bằng tác nhân là một quá trình nhiệt. Tiến trình bao gồm việc trộn đá khô vụn với sản phẩm ở bên trong của một trống cách nhiệt và quay chậm. Việc quay của trống hình trụ không những làm đảo trộn sản phẩm tới lui trong đá khô mà còn giúp làm tan màng hơi trên bề mặt sản phẩm tốt hơn. Một điều cần chú ý là tất cả nước đá khô phải được tách ra khỏi sản phẩm lạnh đông trước khi bao gói, nếu không thì bao bì có thể bị nổ do áp suất của khí CO₂.

6.2.5 Lạnh đông kiểu nhúng (Immersion freezing)

Việc nhúng trực tiếp có nghĩa là ngâm sản phẩm vào trong một chất lỏng nhiệt độ thấp, chẳng hạn như dung dịch muối NaCl, dung dịch đường hoặc glycerol. Dung dịch NaCl (có nhiệt độ eutectic là -21,28°C) được áp dụng một cách bình thường trong quá trình lạnh đông ở nhiệt độ vào khoảng -15°C. Việc giảm nhiệt độ hơn nữa sẽ phải thực hiện bằng cách chuyển sản phẩm đến kho lạnh. Hạn chế của lạnh đông kiểu nhúng là sự thích hợp của môi trường truyền lạnh. Sản phẩm phải ăn được và có khả năng giữ không đóng băng ở -17,88°C. Nhiệt độ làm lạnh cũng cần được kiểm soát cẩn thận.

Nếu nhiệt độ quá cao, môi trường truyền lạnh sẽ đi vào sản phẩm do thẩm thấu; còn nếu quá thấp, môi trường sẽ làm lạnh đông sản phẩm (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004). Ngoài ra, một điều không dễ dàng để duy trì nồng độ của môi trường là một hằng số định sẵn. Cá cua và tôm có thể bị đóng băng do nhúng trong dung dịch muối. Cua nguyên con, bỏ ruột nấu chín được ngâm vào nước muối tuần hoàn có nồng độ 88° (salometer) ở nhiệt độ $-18 \div -15^{\circ}\text{C}$ trong 45 phút, sau đó đưa sang nước lạnh để loại nước muối thừa và tiến hành mạ băng (Emilia and Santos-Yap, 1996).

6.2.6 Lạnh đông với sự thay đổi áp suất

Công nghệ này cho phép đạt được sự quá lạnh đồng nhất trong toàn khối sản phẩm. Vì thế, có thể thu được một sự cải thiện chất lượng đáng kể trong mối quan hệ với các tinh thể đá (Noomhorm and Vongsawasdi, 2004). Lạnh đông với thay đổi áp suất được tiến hành trong một bình có áp suất cao, trong đó nhiệt độ được kiểm soát ở dưới 0°C . Đầu tiên, sản phẩm được làm lạnh dưới áp suất và không có sự hình thành các tinh thể đá trong bước này. Sau đó, áp suất được làm giảm bớt đến áp suất khí quyển. Hiện tượng này đem lại ba giai đoạn quan trọng. Giai đoạn đầu tương ứng với việc làm lạnh sản phẩm mà không có sự chuyển pha. Trong giai đoạn hai, nhiệt độ đột ngột tăng lên đến nhiệt độ chuyển pha. Cuối cùng, sự lạnh đông từng phần được bắt đầu do sự quá lạnh cao của sản phẩm (Chevalier *et al.*, 2000).

6.3 Mạ băng

Mạ băng là quá trình phủ lên sản phẩm lạnh đông bằng một lớp nước đá nhằm làm chậm sự mất nước cũng như sự oxy hóa. Thông thường, mạ băng được thực hiện bằng cách ngâm sản phẩm lạnh đông vào trong thùng nước lạnh hoặc phun sương một lớp nước lạnh áo mỏng lên trên sản phẩm lạnh đông. Do nhiệt độ sản phẩm thấp nên nước tạo thành một lớp đá trên bề mặt sản phẩm. Tỷ lệ băng có thể nhận được bằng cách kiểm soát nhiệt độ của sản phẩm lạnh đông và nhiệt độ nước mạ băng. Nói chung, bình chứa nước mạ băng không luân lưu tạo khả năng phát triển cho vi khuẩn. Vì thế, hệ thống mạ băng bằng cách phun sương có một số ưu điểm hơn mạ băng bằng cách nhúng. Tuy nhiên, nhiều phụ gia khác nhau có thể ứng dụng trong nước lạnh mạ băng (Emilia and Santos-Yap, 1996):

- Dung dịch muối hữu cơ của disodium acid phosphate, sodium carbonate và calcium lactate
- Dung dịch Alginate

- Các chất chống oxy hóa như acid ascorbic và acid citric, acid glutamic và monosodium glutamate
- Các màng bao ăn được khác như syrup bắp rắn (corn syrup solids).

Ưu điểm của các phụ gia này là ngăn chặn sự oxy hóa, cải thiện vẻ bên ngoài của sản phẩm, làm chắc lớp băng, vì thế nó sẽ không bị dễ vỡ khi sản phẩm bị va chạm hay bị rớt.

Khi bảo quản chỉ xảy ra sự bay hơi từ lớp băng. Sản phẩm mạ băng có thời gian bảo quản ít nhất là 6 tháng, trong khi sản phẩm không được phủ băng bảo vệ chỉ kéo dài được 3 ÷ 4 tháng. Một kỹ thuật được ưa chuộng khác là dựa vào lớp phủ chống thấm ẩm và thấm hơi trên bao bì sản phẩm. Điều này đảm bảo ngăn chặn tốt sự mất nước khi trữ đông kéo dài.

CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Lạnh đông cá nên tiến hành ở giai đoạn nào sau khi chết? Lý do?
2. Các yếu tố cần kiểm soát khi lạnh đông (i) cá nhiều béo; (ii) cá fillet; (iii) mực, bạch tuộc
3. Vai trò của mạ băng trong sản phẩm thủy sản. Các trường hợp lạnh đông thủy sản nào có thể bỏ qua giai đoạn mạ băng?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Ahvenainen, R. and Y. Malkki (1985). Influence of packaging on shelf-life of frozen foods. II. Baltic herring fillets. *Journal of Food Science*, 50: 1197-1199.
- Amano, K. and K. Yamada (1965). Studies on the biological formation of formaldehyde and dimethylamine in fish and shellfish. V. On the enzymatic formation in the pyloric caeca of Allaskan pollack. *Bulletin of the Japanese Society for the Science of Fish*, 31: 60-65.
- Bito, M. (1964). Studies on the retention of meat color by frozen tuna. I. Absorption spectra of the aqueous extract of frozen tuna meat. *Bulletin of the Japanese Society for the Science of Fish*, 30: 847-857.
- Bito, M. (1984). The observation on blood spots 'shimi' in the frozen-thawed carp meat. *Bulletin of Tokai Regional Fisheries Research Laboratory*, 113: 1-5.

- Borderias, A., M. Lamua and M. Tejada (1983). Texture analysis of fish fillets and minced fish by both sensory and instrumental methods. *Journal Food Technology*, 18: 85-95.
- Bramnaes, F. (1969). Quality and stability of frozen seafood. In: W. VanArsdel, M. Copley and R. Olson (editors). *Foods: Time-Temperature Tolerance and Its Significance*. Wiley Interscience, New York.
- Castells, C., W. Neal and J. Date (1973). Comparison of changes in TMA, DMA, and extractable protein in iced and frozen stored gadoid fillets. *Journal of the Fisheries Research Board of Canada*, 30: 1246-1250.
- Chen, H.-C. and P.C.-M. Chang (2004). Chapter 20 - Frozen Seafood Safety and HACCP. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Frozen Food*. Marcel Dekker, Inc.
- Chen, Y.L. and B.S. Pan (1995). Freezing tilapia by airblast and liquid nitrogen -- freezing point and freezing rate. *International Journal of Food Science and Technology*, 30: 167-173.
- Chevalier, D., M.S. Havet and A. LeBail (2000). Comparison of air-blast and pressure shift freezing on Norway lobster quality. *Journal of Food Science*, 65(2): 329-333.
- Ciarlo, A., R. Boeri and D. Giannini (1985). Storage life of frozen blocks of Patagonian hake (*Merluccius hubbsi*) filleted and minced. *Journal of Food Science*, 50: 723-726.
- Colokoglu, M. and A. Kundacki (1983). Hydrolytic and oxidative deterioration in lipids of stored frozen mullet (*Mugil cephalus*, L.). *Proceedings of the 6th World Congress of Food Science and Technology*, Dublin, Ireland.
- Connell, J.J. (1975). The effect of formaldehyde as a protein cross-linking agent acting during the frozen storage of cod. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 26: 1925-1930.
- Crawford, D., D. Law, J. Babbitt and L. McGill (1979). Comparative stability and desirability of frozen Pacific hake fillet and minced flesh blocks. *Journal of Food Science*, 44(2): 363-367.
- Davies, J.R., D.A. Ledward, R.G. Bardsley and R.G. Poulter (1994). Species dependence of fish myosin stability to heat and frozen storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 29: 287-301.
- Emilia, E. and M. Santos-Yap (1996). Fish and seafood. In: L.E. Jeremiah (editor). *Freezing Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York. pp. 109-133.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press. Woodhead Publishing Limited.
- Fernandez-Reiriz, J., L. Pastoriza, G. Sampedro and J.J. Herrera (1995). Changes in lipids of whole and minced rayfish (*Raja clavata*) muscle during frozen storage. *Z Lebensm Unters Forsch*, 200: 420-424.
- Fey, M. and J. Regenstein (1982). Extending the shelf-life of fresh red hake and salmon using a carbon dioxide modified atmosphere and potassium sorbate ice at 18°C. *Journal of Food Science*, 47: 1048-1054.
- Garthwaite, G.A. (1997). Chilling and freezing of fish. In: G.M. Hall (editor). *Fish processing technology*. 2d ed. Blackie, London. pp. 103-117.
- Heldman, D.R. (2007). Chapter 6 – Food Freezing. In: D.R. Heldman and D.B. Lund (editors). *Handbook of Food Engineering*. CRC Press.
- Hultin, H. (1985). Characteristics of muscle tissue. In: O. Fennema (editor). *Food Chemistry*. 2d ed. Marcel Dekker, New York. pp. 725-789.
- Jaczynski, J., A. Hunt and J.W. Park (2006). Chapter 17 - Safety and Quality of Frozen Fish, Shellfish, and related Products. In: Da-Wen Sun (editor). *Handbook of frozen food packaging and processing*. CRC Press.
- Jadhav, M. and N. Magar (1970). Preservation of fish by freezing and glazing. II. Keeping quality of fish with particular reference to yellow discoloration and other organoleptic changes during prolonged storage. *Fish Technology*, 7: 146-149.
- Jamilah, B. (2004). Chapter 17 – Freezing Finfish. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Frozen Food*. Marcel Dekker, Inc.
- Jamilah, B. and H. Aini (1997). The effect of tamarind (*Tamarindus indica*) and lime (*Citrus medica*) juice washing on the sensory attributes and the rancidity development in breaded tilapia – a preliminary study. *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, 20: 107-111.
- Jiang, S.T. and T.-C. Lee (2004). Chapter 16 - Freezing Seafood and Seafood Products: Principles and Applications. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Frozen Food*. Marcel Dekker, Inc.
- Jiang, S.T., M. Ho and T.C. Lee (1985). Optimization of the freezing conditions on mackerel and amberfish for manufacturing minced fish. *Journal of Food Science*, 50: 727-732.
- Jiang, S.T., P.C. San and S.L. Japit (1989). Effect of storage temperatures on the formation of disulfide and denaturation of tilapia hybrid actomyosin (*Tilapia nilotica* X *T. aurea*). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37: 633-636.
- Johnson, E., M. Peleg, R. Segars and J. Kapsalis (1981). A generalized phenomenological rheological model for fish flesh. *Journal of Texture Studies*, 12: 413-425.

- Johnston, I.A., N. Frearson and G. Goldspink (1973). The effects of environmental temperature on the properties of myofibrillar adenosine triphosphatase from various species of fish. *Biochemistry Journal*, 133: 735-738.
- Jul, M. (1984). *The Quality of Frozen Foods*. Academic Press, London, 7-32.
- Karel, M., K. Schaich and R. Roy (1975). Interaction of peroxidizing methyl linoleate with some proteins and amino acids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 23: 159-163.
- Kelleher, S., E. Buck, H.H. Ultin, K. Park, J. Licciardello and R. Damon (1981). Chemical and physiological changes in red hake blocks during frozen storage. *Journal of Food Science*, 46: 65-70.
- Lavery, J. (1991). Physico-chemical problems associated with fish freezing. In: W.B. Bald (editor). *Food freezing: today and tomorrow*. Springer-Verlag, London, pp. 123-132.
- Leniger, H. and W.A. Beverloo (1975). *Food Process Engineering*. Reidel, Boston.
- Lovern, J. and J. Olley (1962). Inhibition and promotion of post-mortem lipid hydrolysis in the flesh of fish. *Journal Food Science*, 27: 551-559.
- Lundstrom, R., F. Correia and K. Wilhelm (1981). DMA and formaldehyde production in fresh red hake (*Urophycis chuss*). In: *The Effect of Packaging Materials, Oxygen Permeability, and Cellular Damage*. Boston: Int. Inst. Ref.
- Magnussen, O.M., A.K.T. Hemmingsen, V. Hardarsson, T.S. Nordtvedt and T.M. Eikevik (2008). Chapter 7 – Freezing of Fish. In: J.A. Evan (editor). *Frozen Food Science and Technology*. Backwell Publishing.
- Ng, C., C. Tan, S. Nikkoni, Y. Chin, S. Yeap and M. Bito (1982). Studies on quality assessment of frozen fish. II. K-value, volatile bases, TMA-N as freshness indices and peroxide value and TBA number in rancidity of skin portion. *Refrigeration*, 57(662): 117-118.
- Noomhorm, A. and P. Vongsawasd (2004). Chapter 18 – Freezing Finfish. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Frozen Food*. Marcel Dekker, Inc.
- Olley, J., R. Pirie and H. Watson (1962). Lipase and phospholipase activity in fish skeletal muscle and its relationship to protein denaturation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 13: 501-508.
- Poulter, R. (1978). Quality changes in fish from the South China Sea. II. Frozen storage of chub mackerel. *Paper presented at IPFC/FAO Conference on Fish Utilization, Technology and Marketing*. Manila, Philippines.
- Regenstein, J. (1982). The shelf-life extension of haddock in carbon dioxide atmosphere with and without potassium sorbate. *Journal Food Quality*, 5: 285-300.
- Reilly, P.J.A., M. Bernarte and E. Dangla (1984). Storage stability of brackish water prawn during processing for export. *Food Technology*, 3-14.
- Santos, E. and J. Regenstein (1990). Effects of vacuum packaging, glazing, and erythorbic acid on the shelf-life of frozen white hake and mackerel. *Journal of Food Science*, 55: 64-70.
- SEAFDEC (1996). *Southeast Asian Fish Products*. 3d ed. Marine Fisheries Research Department, South East Asian Fisheries Development Center, Singapore, pp. 7-12.
- Shenouda, S. (1980). Theories of protein denaturation during frozen storage of fish flesh. *Advances in Food Research*, 26: 275-311.
- Tauchiya, Y. and Y. Tatsukawa (1954). Green meat of swordfish. *Tohoku Journal of Agricultural Research*, 4: 183-190.
- Wheaton, F. and A. Lawson (1985). *Processing Aquatic Food Products*. John Wiley, New York.
- Yamada, K. (1967). Occurrence and origin of TMAO in fishes and marine invertebrates. *Bulletin of the Japanese Society for the Science of Fish*, 33: 591-603.

Chương 11

LẠNH ĐÔNG RAU CÙ

NỘI DUNG

1. Giới thiệu chung
2. Tầm quan trọng của lạnh đông rau trong công nghiệp chế biến thực phẩm
3. Tác dụng của nhiệt độ thấp đối với rau củ
4. Công nghệ lạnh đông rau
5. Ảnh hưởng của quá trình chuẩn bị và bao gói đến chất lượng rau củ lạnh đông
6. Ảnh hưởng của lạnh đông và trữ đông đến chất lượng rau củ
7. Sự chấp nhận của người tiêu dùng
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
9. Sự ổn định của sản phẩm rau lạnh đông

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

1. GIỚI THIỆU CHUNG

Lạnh đông được xem là biện pháp hiệu quả trong quá trình bảo quản nhờ vào khả năng duy trì chất lượng tươi của sản phẩm. Mặc dù lạnh đông là một phương pháp dễ nhất và ít tốn thời gian, nhưng lại không có hiệu quả kinh tế như đóng hộp. Tuy nhiên, lạnh đông vẫn được ưa chuộng do khả năng duy trì chất lượng dinh dưỡng của thực phẩm. Rau củ lạnh đông có thể giữ được màu sắc, mùi vị tự nhiên và cấu trúc tốt hơn các phương pháp bảo quản thực phẩm khác. Dưới tác động của nhiệt độ thấp, hoạt động của các enzyme tự nhiên có trong rau củ sẽ bị trì hoãn nhưng không ngừng hoàn toàn. Do đó, để ngăn cản hoạt động của các enzyme này, rau củ cần được chần trong nước sôi hay hơi nước trước khi lạnh đông. Mặc dù vậy, vẫn có sự mất mát chất dinh dưỡng xảy ra trong quá trình chần và sự mất mát này trong một số trường hợp là lớn hơn sự hư hỏng do hoạt động của enzyme khi rau củ không được chần. Một phương pháp khác có thể sử dụng thay thế cho quá trình chần là bổ sung chất chống oxy hóa như acid ascorbic. Tuy

nhiên, các nghiên cứu về mặt vi sinh vật cho thấy, lạnh đông không có khả năng phá hủy vi sinh vật gây độc hại như vi khuẩn, nấm men, nấm mốc mà chỉ đơn thuần làm chậm sự phát triển tạm thời của chúng. Ngay sau khi thực phẩm được tan giá, vi khuẩn vẫn tiếp tục phát triển. Trong khi đó, quá trình chần có thể phá hủy nhiều vi sinh vật, đặc biệt là vi khuẩn ưa ấm. Trong suốt quá trình tồn trữ đông rau củ, sự bay hơi ẩm có thể làm cho nguyên liệu trở nên khô và dai cũng như hình thành mùi vị xấu (off-flavors). Để giải quyết vấn đề này, hai khả năng có thể được thực hiện: tạo độ ẩm tương đối của không khí cao trong suốt thời gian bảo quản; và/hoặc sử dụng bao gói có khả năng ngăn ẩm.

Tóm lại, mặc dù lạnh đông có bất lợi do chi phí đầu tư thiết bị ban đầu cao, nhưng có hiệu quả rất lớn trong việc duy trì chất lượng của rau củ lạnh đông. Chính vì thế, việc nghiên cứu áp dụng lạnh đông trong quá trình chế biến và tồn trữ rau củ cũng như sự thay đổi vật lý, cấu trúc, dinh dưỡng và cảm quan của nó cũng cần được quan tâm (Martínez-Romero *et al.*, 2004).

2. TẦM QUAN TRỌNG CỦA LẠNH ĐÔNG RAU TRONG CÔNG NGHIỆP CHẾ BIẾN THỰC PHẨM

Trong số các kỹ thuật “vừa” và “mới” được áp dụng cho quá trình chế biến giảm thiểu đối với thực phẩm, công nghệ lạnh đông được xem là phương pháp thoả mãn nhất việc giữ gìn chất lượng sản phẩm trong suốt thời gian tồn trữ kéo dài (Mariani, 1984). Rau củ lạnh đông trở nên ngon hơn, có màu sắc tốt hơn so với rau chế biến theo phương pháp đóng hộp. So với phương thức sấy, rau lạnh đông cũng cho chất lượng từ bằng đến hơn hẳn.

Về phương diện năng lượng sử dụng, giá thành và chất lượng sản phẩm, rau lạnh đông có thời gian xử lý ngắn nhất. Dù lạnh đông đòi hỏi nhiều năng lượng cho quá trình xử lý và trữ đông hơn so với phương pháp đóng hộp hay sấy, nhưng xét trên tổng giá thành, bao gồm cả các công đoạn đóng gói và giá thành thiết bị, thì việc bảo quản thực phẩm lạnh đông có giá thành từ bằng đến thấp hơn so với các biện pháp bảo quản khác (Martínez-Romero *et al.*, 2004).

Lạnh đông được sử dụng phổ biến hơn những phương pháp bảo quản khác, như đóng hộp, sấy, bởi vì nó gây biến đổi chất lượng tương đối ít do cường độ các phản ứng sinh hóa được hạn chế ở nhiệt độ thấp. Bên cạnh đó, lạnh đông còn giúp cho việc chủ động được nguồn nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo cũng như giúp điều hòa được quá trình sản xuất.

Nhờ vào sự phát triển của kỹ thuật lạnh đông nhanh IQF trong những năm gần đây, sự tiêu thụ thực phẩm lạnh đông đã đạt đến mức 11,1 triệu tấn trong năm 2000 ở 13 quốc gia thuộc châu Âu. Tổng giá trị thu được nhờ vào việc tiêu thụ thực phẩm lạnh đông ở Mỹ đạt hơn 25 triệu đô-la vào năm 1999 (USDA-NAAS Agricultural Statistics 1999). Sự tiêu thụ rau củ lạnh đông đã gia tăng khoảng 20% trong suốt 20 năm qua.

Tuy nhiên, quá trình chế biến và bảo quản rau củ bằng phương pháp lạnh đông thật không đơn giản, rất tốn kém và đòi hỏi phải nghiên cứu kỹ đối với từng loại rau củ. Ngoài ra, quá trình lạnh đông và tồn trữ lạnh cũng có những ảnh hưởng đến phẩm chất của rau củ như về giá trị cảm quan, dinh dưỡng, các quá trình biến đổi bên trong rau củ (Martínez-Romero *et al.*, 2004).

Hiện nay, rau củ ngày càng được quan tâm chú trọng sử dụng trong khẩu phần dinh dưỡng của con người. Rau củ được xếp vào nhóm thức ăn bảo vệ cơ thể, bảo vệ sức khỏe con người bởi khả năng chống ung thư, chống lão hóa, giúp cơ thể giải độc,... Chính vì thế, kỹ thuật lạnh đông rau củ ngày càng được quan tâm nghiên cứu.

3. TÁC DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘ THẤP ĐỐI VỚI RAU CỦ

Khi hạ nhiệt độ của rau củ đến dưới 0°C thì hoạt động sống của vi sinh vật và hoạt lực của enzyme trong tế bào rau củ giảm đi đáng kể. Do đó, các phản ứng sinh hóa xảy ra một cách tự nhiên trong rau củ cũng như các phản ứng làm hư hỏng rau củ do tác dụng của vi sinh vật cũng chậm đi.

Khi làm lạnh, yếu tố tác dụng chủ yếu là nhờ nhiệt độ thấp. Nhiệt độ thấp làm chậm các quá trình trao đổi chất, phá hủy tương quan bình thường về tốc độ của các quá trình này, dẫn đến sự sinh trưởng, sinh sản thực tế bị đình trệ và tác dụng làm hư hỏng rau củ rất thấp (Ilicali *et al.*, 1999).

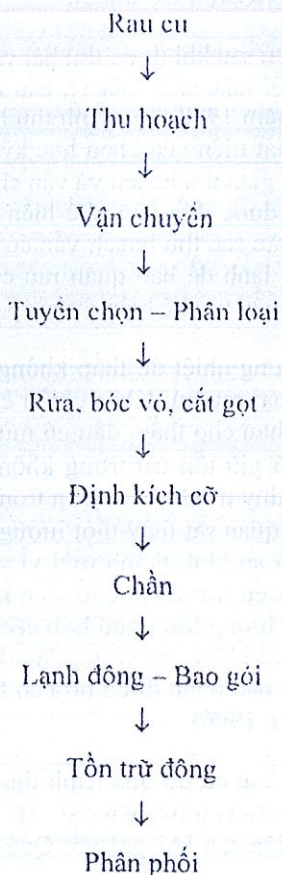
Khi làm lạnh đông, ngoài nhiệt độ thấp còn có yếu tố nữa, đó là sự thay đổi trạng thái của nước: nước ở môi trường xung quanh và ở ngay trong tế bào vi sinh vật bị kết tinh. Khi đó xuất hiện sự mất nước của chất nguyên sinh, protein của chất nguyên sinh bị biến tính, nồng độ pha loãng không bị đóng băng tăng lên làm tăng áp suất thẩm thấu, nồng độ acid tăng, sự di chuyển âm ở bên trong mỗi tế bào và từ tế bào ra môi trường bên ngoài và có sự tác dụng của các tinh thể nước đá lên màng tế bào. Tất cả các yếu tố đó cùng với nhiệt độ thấp làm cho các quá trình trao đổi chất giảm và cấu trúc tế bào bị phá hủy, làm ảnh hưởng đến hoạt động của vi sinh vật (Shewfelt, 1990).

Khi làm lạnh đông rau củ, hoạt lực của enzyme giảm đi rất nhiều nhưng không mất hẳn. lipase không mất hoạt lực ở -20°C vẫn xúc tác quá trình oxy hóa tanin của các sản phẩm chuối, quá trình phân hủy glycogen vẫn tiến hành ở -30°C đến -35°C. Vì vậy, lượng tạp trùng trong sản phẩm lạnh đông bị diệt đến 90 ÷ 99% nhưng không bao giờ bị tiêu diệt hoàn toàn (Chen *et al.*, 1998). Chính vì lý do này, rau củ lạnh đông trước khi xử lý càng được vệ sinh càng tốt.

4. CÔNG NGHỆ LẠNH ĐÔNG RAU

Quá trình lạnh đông phụ thuộc vào tốc độ lạnh đông, hệ số truyền nhiệt và một số đặc tính truyền nhiệt của thực phẩm. Thời gian lạnh đông phụ thuộc vào tốc độ lạnh đông, lượng nhiệt truyền đi, bao gói và phương pháp lạnh đông được áp dụng, yêu cầu nhiệt độ đầu và nhiệt độ cuối, bề dày nguyên liệu và thành phần hóa học của thực phẩm (Ilicali *et al.*, 1999).

Tùy vào loại rau đem đi lạnh đông sẽ có những thay đổi trên quy trình công nghệ cho phù hợp. Tuy nhiên, về cơ bản, lạnh đông rau phải qua các công đoạn như hình 11.1, bao gồm quá trình chuẩn bị sau thu hoạch, chần, lạnh đông và bảo quản. Để đảm bảo chất lượng rau củ được duy trì tốt nhất sau khi tan giá, cần có sự điều khiển và chọn lọc nguyên liệu phù hợp; trong đó giống và mức độ chín của rau củ là các yếu tố có ảnh hưởng rất quan trọng. Chính vì thế, rau củ cần được thu hoạch khi đạt đến đỉnh điểm về chất lượng. Tiếp theo đó, rau củ nên được vận chuyển nhanh đến nơi chế biến nhằm tránh sự phá hủy cơ học. Trong suốt quá trình tuyển chọn và phân loại, các rau củ bị hư hỏng do côn trùng cắn phải được loại bỏ; đồng thời nguyên liệu cần được rửa để loại bỏ toàn bộ rác, tạp chất và cả côn trùng. Trong nhiều trường hợp, rau củ trước khi đưa qua chế biến lạnh đông cần phải được gọt vỏ hay cắt tia,... Tất cả các công đoạn này đều có ảnh hưởng đến sự thay đổi chất lượng của sản phẩm cuối.



Hình 11.1 Sơ đồ tổng quát của quá trình lạnh đông rau củ
(Nguồn: Martínez-Romero et al., 2004)

Tuy nhiên, bước quan trọng nhất của quá trình tiền xử lý sau thu hoạch có ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm là quá trình chần nhằm mục đích chính là vô hoạt các enzyme tự nhiên có trong nguyên liệu. Trong chế biến rau củ, đây chính là giai đoạn có tác động lớn nhất cần phải được quan tâm.

Thêm vào đó, rất nhiều các nghiên cứu về lạnh đông đã nhận ra rằng, tốc độ lạnh đông được xem là chìa khóa cho việc bảo quản sản phẩm thực phẩm nhờ vào sự tác động của nó đến sự thay đổi tính chất hóa lý của nguyên liệu. Như đã đề cập ở chương 6, lạnh đông nhanh có thể được thực hiện nhờ gia tăng sự chênh lệch nhiệt độ giữa môi trường truyền lạnh và thực phẩm. Do đó, các phương pháp lạnh đông bằng đối lưu cơ học như sử

dụng không khí cưỡng bức thường chậm hơn khi so sánh với việc lạnh đông nhờ sử dụng tác nhân lạnh là hơi hóa lỏng như nitrogen hay carbon dioxide. Việc giảm thời gian lạnh đông sẽ giúp cho rau củ tránh bị mất ẩm và thay đổi mùi vị, giảm sự hình thành tinh thể đá và do đó sự phá hủy tế bào được hạn chế đến mức thấp nhất.

Tóm lại, tất cả các công đoạn trên đều không thể thiếu trong quá trình lạnh đông rau củ, chúng có những ảnh hưởng nhất định đến chất lượng cũng như sự thành công của phương pháp lạnh đông và cần được nghiên cứu cụ thể.

5. ẢNH HƯỞNG CỦA QUÁ TRÌNH CHUẨN BỊ VÀ BAO GÓI ĐẾN CHẤT LƯỢNG RAU CỦ LẠNH ĐÔNG

5.1 Chuẩn bị rau củ

Có nhiều công đoạn quan trọng đảm bảo chất lượng cuối cùng của sản phẩm. Trong đó chần là công đoạn cần thiết nhằm vô hoạt enzyme nằm trong mô tế bào, có thể làm biến đổi chất lượng sản phẩm khi tồn trữ trong thời gian dài. Tuy nhiên, không thể có một chế độ chần được áp dụng cho tất cả các loại rau củ, mà tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu sẽ có phương pháp cũng như các thông số cho quá trình chần phù hợp. Đã có nhiều nghiên cứu tập trung vào quá trình này trong mối liên hệ với giai đoạn chuẩn bị và bao gói của rau lạnh đông.

5.1.1 Tính chất của nguyên liệu

Tính chất của nguyên liệu thô có lẽ là nhân tố quan trọng nhất có tác động đến chất lượng cuối của rau củ lạnh đông. Những tính chất này bao gồm giống nguyên liệu, sản lượng, độ chín, điều kiện thu hoạch, tồn trữ vận chuyển và quá trình tiếp nhận từ phía nhà máy.

Rau củ đưa vào chế biến lạnh đông cần được lựa chọn dựa trên tính chất của nguyên liệu có phù hợp cho bảo quản lạnh đông hay không, trong đó việc đảm bảo hiệu suất chế biến và chất lượng sản phẩm là yếu tố quan trọng nhất. Chính vì lý do này, rau củ cần được lựa chọn theo các tiêu chuẩn sau:

- Có mùi vị chấp nhận theo từng loại nguyên liệu
- Màu sắc đồng đều và được chấp nhận cho từng loại rau củ
- Cấu trúc nguyên liệu như mong muốn
- Độ chín đồng đều và đúng yêu cầu kỹ thuật

- Có khả năng kháng lại sự tấn công của nấm, virus và các côn trùng khác
- Năng suất cao
- Thích hợp cho thu hoạch bằng máy tự động.

Nói chung, yêu cầu về giống và loại rau củ phù hợp cho chất lượng sản phẩm đạt tốt nhất phụ thuộc rất lớn vào tính chất sử dụng của nguyên liệu và quá trình chế biến tiếp theo (Cano, 1996).

Thí dụ: Đối với carrot, cấu trúc mềm, còn non và còn hương vị là các chỉ tiêu mong muốn về chất lượng cho sản phẩm bán lẻ, tiêu thụ tươi. Trong khi carrot lạnh đông sử dụng cho nấu canh hay soup cần phải có khả năng chịu được tác động nhiệt sau khi chế biến mà không bị rã, mất hình dạng ban đầu. Ở trường hợp này, giống carrot có cấu trúc chắc và độ thuần thực cao (độ già của củ cao hơn) được lựa chọn (Mazza, 1989).

Trong chế biến đậu Hà Lan lạnh đông, các nhân tố quan trọng nhất có ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm là độ chín, hiệu suất, khả năng kháng côn trùng và kích cỡ đồng đều (xác định theo đường kính sào). Đậu Hà Lan lạnh đông thường có hạt nhỏ, có nếp nhăn và màu xanh lá cây đậm. Đôi khi loại nguyên liệu đáp ứng yêu cầu chế biến lạnh đông thường không phù hợp đối với các dạng sản phẩm khác như đông hộp do vỏ hạt thường có xu hướng chuyển sang màu đồng trong suốt quá trình chế biến và bảo quản (Lee, 1989).

Mặc dù tính chất về giống, loại rau củ có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng sản phẩm lạnh đông, nhưng để tạo ra sản phẩm có tính đồng đều, các yếu tố khác như kích cỡ, màu sắc, mùi vị, cấu trúc và cả thành phần dinh dưỡng cũng cần được chú trọng đúng mức. Bất kỳ sản phẩm nào đều chỉ có thể tiêu thụ được khi có ghi rõ thành phần dinh dưỡng trên nhãn bao bì, đồng thời có chất lượng cảm quan cao (Cano, 1996).

5.1.2 Quá trình thu hoạch và bảo quản trước chế biến

Những công đoạn khác, như thu hoạch và xử lý sau thu hoạch cũng góp phần tối ưu hóa chất lượng. Một số loại nguyên liệu, như đậu xanh và bắp nếp, chỉ có chất lượng tuyệt hảo trong một khoảng thời gian ngắn; qua giai đoạn này, chất lượng sẽ bị giảm và sản phẩm nhanh chóng bị kém chấp nhận trên thị trường (Lee, 1989).

Phương pháp thu hoạch có ảnh hưởng sâu sắc đến việc duy trì chất lượng của rau củ lạnh đông. Erickson *et al.* (1964) đã xác nhận, đậu cove có thể bị thâm tím và có cấu trúc mềm do tác động của quá trình thu hoạch và

dẫn đến sự hình thành nhanh chóng mùi vị xấu cho sản phẩm. Sự trầy xước và thâm tím rau củ sẽ làm thay đổi tốc độ hô hấp của nguyên liệu và làm giảm lượng CO₂, aldehyde và rượu tạo thành.

Việc xử lý chậm rau củ sau khi được thu hái và/hay thu hái kéo dài cũng là nguyên nhân làm thay đổi màu sắc, mùi vị, cấu trúc và giá trị dinh dưỡng của nguyên liệu. Ở những năm 1950, quá trình thu hái thường kéo dài và mất nhiều giờ. Tuy nhiên, sự phát triển của khoa học kỹ thuật trong thời gian gần đây giúp rút ngắn được thời gian thu hoạch và vận chuyển, chế biến. Hiện nay, đậu sau thu hoạch thường được đưa vào chế biến lạnh đông hay đông hộp ngay. Mặc dù vậy, sự trì hoãn sau thu hoạch vẫn có khả năng xảy ra; chính vì thế, việc sử dụng hệ thống lạnh để bảo quản rau củ ngay tại nơi thu hoạch, trong suốt thời gian vận chuyển và chế biến được áp dụng (Lee, 1989).

Tuy nhiên, việc sử dụng nhiệt độ thấp không phải là chế độ bảo quản sơ bộ tốt nhất cho tất cả loại rau củ. Khi nghiên cứu bảo quản đậu Hà Lan trong các điều kiện khác nhau cho thấy, đậu có mùi xấu và không thích hợp cho chế biến chỉ sau 5 ÷ 6 giờ tồn trữ trong không khí; trong khi đó, chất lượng sản phẩm vẫn được duy trì khi bảo quản trong đá hay nước đá. Ngược lại, Lynch *et al.* (1959) đã quan sát thấy một lượng lớn đậu bị nứt, vỡ ra khi bảo quản trong nước đá và sự hình thành mùi vị xấu có thể xảy ra khi thời gian chờ từ sau thu hoạch đến trước khi chế biến kéo dài. Nguyên nhân chủ yếu là do sự tạo thành một lượng lớn phức hợp các hợp chất carbonyl không bão hòa, có mùi từ các lipid không no trong đậu do hoạt động của enzyme. Do đó, thu hái cần thận và bảo quản thích hợp có thể làm giảm thấp nhất sự phát triển mùi vị xấu (Cano, 1996).

Sự thay đổi cấu trúc rau củ do quá trình thu hái đã được tìm ra từ rất sớm (Boggs *et al.*, 1940). Rau củ trở nên dai, đặc biệt là phần da ngoài của củ chỉ trong vài giờ đầu tiên sau khi gọt vỏ. Quá trình xơ hóa trong mô tế bào sau khi thu hoạch và suốt thời gian trì hoãn trước khi chế biến xảy ra đồng thời với quá trình tái tạo thành tế bào tự nhiên. Tốc độ xơ hóa (tăng độ dai) giảm khi bảo quản ở nhiệt độ thấp hơn. Thêm vào đó, việc ứng dụng điều kiện khí quyển tồn trữ kết hợp với làm lạnh trong điều kiện chân không nhằm duy trì chất lượng rau củ hiện đang được nghiên cứu (Steward *et al.*, 1957; Wager, 1964; Buescher *et al.*, 1979).

5.1.3 Xử lý trước khi chần

Các công đoạn xử lý trước khi chần bao gồm: làm sạch, lột vỏ, xắt lát hay thái và những di chuyển liên tục sản phẩm thô từ thiết bị này sang thiết bị khác bằng dòng nước, sàng lọc, gàu tải hay băng chuyền (Arthey, 1993).

Quá trình tách bớt nước (cô đặc thâm tích) trước khi đông lạnh là một biện pháp tiền xử lý có thể nâng cao chất lượng sản phẩm. Làm giảm hàm ẩm của sản phẩm có thể tiết kiệm được lượng lớn năng lượng để lạnh đông nước trong rau củ tươi (Huxsol, 1982). Ngoài ra việc tách nước này còn góp phần tiết kiệm được bao gói và chi phí vận chuyển, phân phối – bảo quản so với sản phẩm truyền thống.

Quá trình tách nước này có thể thực hiện bằng những chất thẩm thấu, thường dùng là NaCl và tiến hành ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, giải pháp này tiêu tốn năng lượng thấp hơn nhiều so với phương pháp sấy khô bằng không khí hay làm lạnh đông (Biswal *et al.*, 1991).

Một phương pháp tiền xử lý khác được thực hiện trên khoai tây: lạnh đông bề mặt – lạnh đông từng phần. Khoai được trữ lạnh (ở $4 \div 7^{\circ}\text{C}$) trong nhiều tháng để kéo dài thời gian sử dụng. Quá trình này làm tăng sự tích tụ đường khử trong khoai, kết quả là làm tăng màu nâu trên các sản phẩm khoai tây chiên (French-fries and potato chips), giúp sản phẩm có màu sắc đẹp hơn. Ngoài ra, cách này còn có hiệu quả cao trong việc làm giảm sự thâm dầu vào sản phẩm, giúp nâng cao màu sắc của sản phẩm cuối (Toma *et al.*, 1986).

5.1.4 Chần

5.1.4.1 Định nghĩa của quá trình chần

Chần là một trong những công đoạn quan trọng nhất diễn ra trước những kỹ thuật chế biến khác, như đóng hộp, đông lạnh hay sấy. Hoạt động của enzyme trong rau đóng vai trò chính trong việc tạo mùi vị xấu, thường tạo thành trong suốt quá trình chế biến và bảo quản rau củ. Để ngăn cản các phản ứng của enzyme trong suốt quá trình chế biến, hầu hết các loại rau củ trước hết phải được chần.

Thuật ngữ *chần* (*blanching*) ban đầu được gán cho hoạt động xử lý nhiệt trong quá trình chế biến thực phẩm nguồn gốc thực vật sử dụng cho tồn trữ đông, nhằm ngăn cản các biến đổi không mong muốn thường xảy ra trong thực phẩm. Ngày nay, chần (ở khoảng nhiệt độ từ $70 \div 105^{\circ}\text{C}$) nhằm mục đích là vô hoạt enzyme, trong khi thanh trùng ($60 \div 85^{\circ}\text{C}$) nhằm vào vi sinh vật.

Chần bằng nước nóng thường được thực hiện ở $75 \div 95^{\circ}\text{C}$ trong thời gian từ 1 đến 10 phút, tùy kích cỡ rau củ. Thời gian chần thông thường ở 95°C cho đậu xanh là $2 \div 3$ phút và $4 \div 5$ phút cho cải bông, $1 \div 2$ phút cho đậu (Holdsworth, 1983).

Chần rau củ nhằm mục đích tiền xử lý trước lạnh đông có nhiều ưu cũng như nhược điểm. Các ưu điểm chủ yếu của quá trình chần là: (1) giúp ổn định cấu trúc (thay đổi do enzyme), màu sắc, hương vị, giá trị dinh dưỡng; (2) tiêu diệt vi sinh vật và (3) làm héo lá rau, thuận lợi cho bao gói. Tuy nhiên, chần cũng mang lại một số nhược điểm không mong muốn như: (1) làm mất cấu trúc của một số loại rau củ khi lạnh đông và tan giá, thay đổi màu, mùi vị, giá trị dinh dưỡng do nhiệt; (2) tạo vị của rau nấu; (3) mất chất khô hòa tan và (4) các tác động có hại đến môi trường (như cầu vồng năng lượng và nước chần). Do đó, tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu, việc tìm ra cân bằng các yếu tố khác nhau để đạt được sự kết hợp tốt nhất trong quá trình chần cần được tiến hành (Williams *et al.*, 1986).

5.1.4.2 Enzyme chỉ thị cho quá trình chần

Quá trình chần tối ưu được xác định dựa vào việc đo lường tốc độ phá hủy enzyme, do đó thời gian chần chỉ cần dài đủ để phá hủy enzyme đã được chỉ định. Catalase và peroxylase là những enzyme tương đối kháng nhiệt, hai loại này có thể được dùng một cách rộng rãi nhằm xác định xem quá trình chần đã đạt yêu cầu hay chưa. Tuy nhiên, một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng: chất lượng của các sản phẩm chần, lạnh đông, tồn trữ sẽ được cải thiện nếu peroxylase còn một ít hoạt tính sau khi chần (Winter, 1969; Delincée *et al.*, 1975). Bottcher (1975) ghi nhận chất lượng sản phẩm giữ được tốt nhất nếu tỷ lệ hoạt tính peroxylase còn lại như sau: với đậu Hà Lan là $2 \div 6,3\%$; đậu xanh $0,7 \div 3,2\%$; cải bông $2,9 \div 8,2\%$; cải Brussels $7,5 \div 11,5\%$. Như vậy, việc xử lý nhằm ức chế hoàn toàn hoạt tính enzyme peroxylase có nghĩa là quá trình chần hơi quá thời gian.

Thêm vào đó, chế độ vô hoạt hoàn toàn enzyme peroxylase sẽ hình thành từ $1 \div 10\%$ isoenzyme ổn định nhiệt của peroxylase trong rau củ (Bottcher, 1975), do đó enzyme này có thể tái hoạt động (Joslin, 1949; trích dẫn bởi Cano, 1996). Bản chất của sự tái kích hoạt peroxylase hầu như không phá hủy chất lượng sản phẩm; tuy nhiên, sự hiện diện của chúng không được chấp nhận cho đánh giá chất lượng kỹ thuật của sản phẩm. Nguyên nhân chủ yếu là do isoenzyme có thể phản ứng trên cùng một cơ chất, ngay cả thành phần hóa học của các enzyme là khác nhau. Đồng thời, hàm lượng tương ứng của isoenzyme cũng thay đổi theo từng loại rau củ và ngay cả trong cùng loại nguyên liệu nhưng khác giống, hay ở các độ chín và điều kiện môi trường khác nhau. Do đó, việc sử dụng peroxylase như chất chỉ thị cho quá trình chần đạt yêu cầu còn cần phải quan tâm đến tính chất của loại rau củ và khả năng ổn định nhiệt khác nhau của peroxylase trong các nguyên liệu thực vật (bảng 11.1).

Bảng 11.1 Sự ổn định nhiệt của peroxydase trong thực vật

Nguyên liệu	Giá trị Z ^a	Giá trị F ^b
Măng tây	55 ÷ 161	2 ÷ 27
Đậu xanh	86 ÷ 88	3,8
Bắp	70	-
Đậu Hà lan	48	60
Rau cải bó xôi	59,81	6 ÷ 10

^a: Hệ số góc của đường cong chết nhiệt logarit

^b: Thời gian vô hoạt peroxydase ở 82°C (khả năng hoạt động còn lại < 1%)

(Nguồn: Williams, 1986).

Nói chung, peroxydase trong các thực phẩm có độ acid thấp như rau củ thường có khả năng chịu nhiệt cao hơn khi so sánh với thực phẩm có tính acid (trái cây), điều này có lẽ là do peroxydase kém ổn định nhiệt ở khoảng pH thấp (Lu *et al.*, 1974; trích dẫn bởi Cano, 1996). Chính vì thế, việc xác định chính xác thời gian chần cần thiết và điều kiện chần thích hợp cho mỗi loại nguyên liệu ứng với thiết bị chần khác nhau cần phải được kiểm soát.

Tuy nhiên, một số nghiên cứu khác về tác động của enzyme cho thấy, sự hiện diện của một lượng nhỏ enzyme lipoxigenase trong tế bào thực vật cũng là nguyên nhân tạo nên mùi vị xấu cho các nguyên liệu thuộc họ đậu (Chen *et al.*, 1988; Sheu *et al.*, 1991). Chính vì vậy, bên cạnh peroxydase, lipoxigenase cũng được xem là enzyme chỉ thị cho quá trình chần đối với một số nguyên liệu đặc biệt (Williams, 1986).

5.1.4.3 Ảnh hưởng của quá trình chần và làm lạnh đến chất lượng sản phẩm

Sự mất chất khô hòa tan là một vấn đề quan trọng, phụ thuộc vào phương pháp chần. Các nghiên cứu trên đậu Hà Lan cho thấy, ở nhiệt độ trên 50°C và thời gian kéo dài sẽ làm tăng sự mất mát thành phần chất khô hòa tan vào trong nước chần.

Sự thay đổi về khối lượng và thành phần chất khô trong rau củ xảy ra trong suốt quá trình chần, quá trình làm mát trong nước hay không khí và cả quá trình lạnh đông tiếp theo (Bomben *et al.*, 1975; 1977). Làm mát phải được tiến hành nhanh trong thời gian ngắn, đặc biệt đối với thực phẩm đem đi lạnh đông. Rau lạnh đông được chần bằng hơi và làm mát bằng không khí sẽ mất chất khô ít hơn nhiều so với làm mát bằng nước nhưng có cường độ lạnh đông thấp hơn.

Hàm lượng chất khô cao nhất khi làm lạnh bằng thổi khí (không phun nước) và năng suất chần cao nhất khi chần trong nước thu hồi (khả năng thất thoát chất khô thấp nhất). Lượng hao hụt chất khô thay đổi theo phương pháp chần và làm mát khác nhau (bảng 11.2).

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

Phương pháp làm mát	Chần trong nước	Chần trong nước hoàn lưu	Chần bằng hơi nước
Nước	106,5/20,3	110,1/3,3	100,6/16,3
Không khí	104,8/4,9	104,9/1,3	93,7/11,4
Không khí có phun sương	105,1/15,1	103,7/6,7	95,7/12,4
Không khí không phun sương	93,8/10,5	94,1/4,7	89,3/10,9

(Nguồn: Carrood *et al.*, 1980).

5.1.4.4 Một số phương pháp chần nhằm nâng cao hiệu suất - chất lượng sản phẩm rau lạnh đông

- **Chần bằng hơi ở áp suất cao (HPSB – high pressure steam blanching):** Quá trình này cần ít năng lượng hơn so với các phương pháp truyền thống. Hiệu suất chần bằng biện pháp này là 80% so với 60% của phương pháp chần thông thường (Drake *et al.*, 1986).

- **Sốc nhiệt:** Nhằm vô hoạt enzyme chuyển hóa chlorophyll trên bề mặt. Quá trình chần theo phương pháp này được tiến hành bằng cách nhúng rau vào nước sôi hay hơi ngưng tụ trong 5 ÷ 15 giây. Biện pháp này tạo được cấu trúc của đậu xanh cứng hơn khi chần bằng các phương pháp thông thường (Steinbuch, 1980).

5.1.4.5 Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả chần

Hạ pH của nước chần có thể làm giảm nhiệt độ và thời gian chần. Việc bổ sung acid citric đã được ứng dụng trong chần khoai tây và hoa ac-ti-sô. EDTA cũng có cùng tác dụng, tuy nhiên việc sử dụng hóa chất này không được luật pháp quốc tế chấp nhận.

Việc acid hóa nước chần không được ứng dụng một cách chung chung cho tất cả các loại rau củ do khả năng làm chuyển hóa chlorophyll. Trong trường hợp này, những hợp chất khác như muối NaCl hoặc Na₂CO₃ được sử dụng. Tuy nhiên, các muối này có thể làm tăng khả năng kháng nhiệt của enzyme, do đó đòi hỏi thời gian xử lý lâu hơn (Thomopoulos, 1975).

Nhìn chung, việc sử dụng các chất bổ sung vào nước chân phụ thuộc vào thời gian tối ưu quá trình chân nhằm vô hoạt enzyme cho mỗi loại rau cụ thể.

5.2 Giai đoạn bao gói rau củ lạnh đông

5.2.1 Yêu cầu của bao gói

Việc bao gói tốt có thể bảo vệ được sản phẩm trước các điều kiện môi trường trong một khoảng thời gian, đồng thời tạo cho sản phẩm có chỉ phí hợp lý. Điều này có nghĩa là giá bao gói không đắt, đồng thời nhờ vào vai trò làm tăng khả năng bảo quản cũng giúp giá thành của thực phẩm giảm. Như vậy, bao bì sử dụng cho bảo quản rau củ lạnh đông trước tiên phải có chức năng bảo vệ.

Bao bì giúp sản phẩm có thể chống lại các tác nhân như: (1) oxygen không khí; (2) hao hụt ẩm; (3) mất hương vị; (4) sự xâm nhập của vi sinh vật; (5) các hư hỏng vật lý; (6) tránh tiếp xúc với ánh sáng trực tiếp. Ngoài những chức năng bảo vệ, vật liệu bao gói cũng cần có (7) hệ số truyền nhiệt cao để thuận lợi cho lạnh đông nhanh. Bao gói không chỉ nên (8) có hình thức đẹp (có tính hấp dẫn, lôi cuốn) và đầy đủ thông tin, mà còn (9) dễ mở và dễ đóng kín khi sản phẩm chỉ được sử dụng hết một phần. Thêm nữa, bao bì còn phải (10) vô hại với môi trường. Do đó, vật liệu làm bao bì cần phải được chọn lựa một cách kỹ càng (Harrison *et al.*, 1993).

5.2.2 Loại bao bì

Cộng đồng kinh tế châu Âu phân loại bao bì thành ba dạng cơ bản: sơ cấp (primary), thứ cấp (secondary) và bao bì thứ ba (tertiary). Bao bì sơ cấp tiếp xúc trực tiếp với thực phẩm đến khi nó được sử dụng bởi người tiêu dùng. Bao bì thứ cấp là bao bì bên ngoài, chứa bao bì sơ cấp. Bao bì thứ ba là bao bì dùng cho vận chuyển khối lượng lớn các sản phẩm được bao gói sơ/thứ cấp và bị thải bỏ khi đến giai đoạn tồn trữ.

Bao bì plastic được sử dụng phổ biến trong ngành chế biến rau củ lạnh đông. Sự lựa chọn loại plastic phụ thuộc vào điều kiện tiếp xúc với rau củ và những tính chất yêu cầu. Polyolefin và polyester được sử dụng nhiều, đồng thời, các chất trợ thường được thêm vào để tăng tính dẻo dai khi phân phối hàng lạnh đông. "Lamilate" là loại cần cho sản phẩm yêu cầu độ trợ nhiệt cao hơn trong trường hợp cần xử lý nhiệt lặp lại (Cano, 1996).

6. ẢNH HƯỞNG CỦA LẠNH ĐÔNG VÀ TRỮ ĐÔNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG RAU CÙ

Sau thời gian lạnh đông, rau củ được đưa ngay vào phòng bao quản lạnh đông để đảm bảo chất lượng sản phẩm đạt tốt nhất và hạn chế các biến đổi không mong muốn.

Chế độ bảo quản lạnh đông rau củ có ảnh hưởng rất lớn đến thời gian bảo quản. Do đó, yêu cầu cao nhất của việc bao quản nhằm đảm bảo chất lượng rau củ trong quá trình trữ đông là đòi hỏi phải có sự ổn định nhiệt độ và độ ẩm của phòng lạnh. Nhiệt độ cho bảo quản lạnh đông tối thiểu phải bằng nhiệt độ của sản phẩm để duy trì trạng thái đông lạnh của sản phẩm.

Trong công nghiệp, chế độ bảo quản rau quả lạnh đông như sau:

- Nhiệt độ sản phẩm ban đầu không cao quá -15°C
- Nhiệt độ trong kho: -18°C đến -20°C
- Dao động nhiệt độ: $\pm 1^{\circ}\text{C}$
- Độ ẩm trong kho: $96 \div 98\%$.

Trong quá trình bảo quản lạnh đông rau quả đòi hỏi phải ổn định nhiệt độ và độ ẩm không khí lạnh, giảm nguồn nhiệt từ ngoài vào phòng lạnh qua kết cấu bao cho phòng.

Đối với rau củ đông lạnh thì quá trình trữ đông là nguyên nhân chính của hư hỏng. Hư hỏng trong khi làm lạnh đông và tan giá là không đáng kể so với quá trình này. Các biến đổi chính của rau đông lạnh bao gồm các biến đổi về màu sắc, cấu trúc, mùi vị.... Những thay đổi này xảy ra là do tác động của nhiệt độ thấp đối với các phản ứng sinh lý, sinh hóa diễn ra trong tế bào rau (Martínez-Romero *et al.*, 2004).

6.1 Màu sắc

Màu sắc là yếu tố chính giúp người tiêu dùng phân biệt rau tươi và rau đã qua chế biến. Như vậy, thực phẩm rau chế biến được mong đợi sao cho có màu sắc càng giống tự nhiên càng tốt. Rau đông lạnh bị biến đổi màu do quá trình chân và quá trình bảo quản lạnh đông và tan giá. Những sự biến màu quan trọng nhất có liên quan đến ba cơ chế hóa sinh và hóa lý (Cano, 1996):

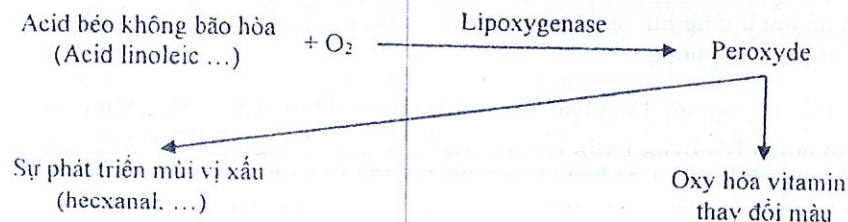
- Sự biến màu của sắc tố tự nhiên trong mô tế bào (chlorophylls, anthocyanins, carotenoids)

- Sự thay đổi màu do phản ứng hóa nâu
- Sự phân hủy lục lạp và nhiễm sắc thể.

6.1.1 Sự biến màu sắc tố

Chlorophyll: Màu xanh ở rau tươi có được nhờ vào sự hiện diện của chlorophyll. Sự biến màu từ xanh sáng sang xanh vàng ở rau lạnh đông không được chặn trong quá trình bảo quản đông là do có sự chuyển hóa chlorophyll *a* và *b* thành pheophytine. Trong môi trường acid, ion Mg^{2+} trong chlorophyll bị thay thế bởi ion H^+ , kết quả pheophytin được tạo ra. Dietrich *et al.* (1957, trích dẫn bởi Cano, 1996) nghiên cứu trên đậu Hà Lan và đậu xanh cho thấy: tốc độ chuyển đổi chlorophyll phụ thuộc vào hàm lượng acid trong nguyên liệu. Các nghiên cứu tiếp theo đã cho thấy là có thể xác định được mức độ thay đổi màu xanh của rau củ theo tỉ lệ giữa chlorophyll: pheophytin.

Tuy nhiên, bên cạnh sự biến đổi màu của chlorophyll theo cơ chế phổ biến trên, màu xanh của chlorophyll còn có thể bị phá hủy theo đường hướng khác, trong trường hợp có sự hiện diện của chất béo. Wagenknecht *et al.* (1952, trích dẫn bởi Cano, 1996) đã tìm ra mối quan hệ giữa sự tích tụ acid béo tự do trong đậu Hà Lan đông lạnh, không qua chế độ chặn với sự mất màu của sản phẩm trong suốt thời gian tồn trữ. Chlorophyll bị tẩy màu khi xảy ra sự peroxide hóa chất béo và sự oxy hóa acid glycolic bằng enzyme o-hydroxyacid dehydrogenase (hình 11.2).

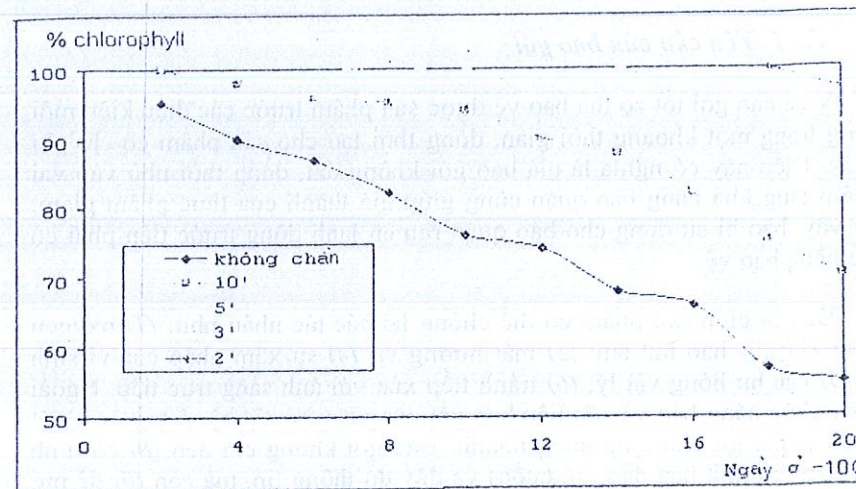


Hình 11.2 Cơ chế biến đổi màu và hình thành mùi vị xấu trong mô tế bào rau củ
(Nguồn: Strain, 1993, trích dẫn bởi Cano, 1996)

Điều kiện thời gian – nhiệt độ chặn có ảnh hưởng đến tỉ lệ phân hủy chlorophyll trong quá trình chế biến cũng như trữ đông (Walker, 1964; Dietrich *et al.*, 1965; trích dẫn bởi Cano, 1996). Walker (1964) đã nghiên cứu trên đậu xanh bảo quản lạnh đông ở nhiệt độ $-10^{\circ}C$, nhận thấy ở đậu không chặn, hơn 45% chlorophyll bị mất sau 20 ngày tồn trữ, trong khi đó

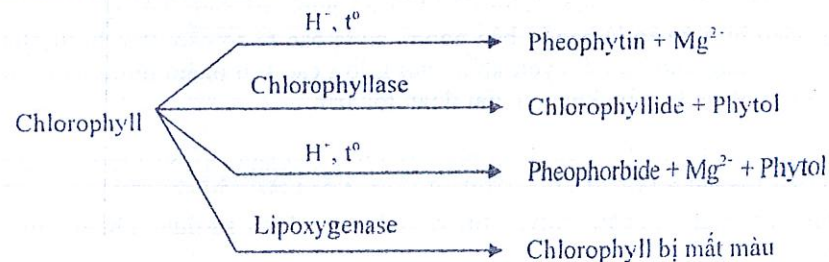
đậu xanh được chặn trong 2 phút ở nhiệt độ $98^{\circ}C$ thì chỉ mất khoảng 2% chlorophyll ở cùng thời gian bảo quản (Katsaboxakis, 1984).

Sự tiếp tục biến đổi của chlorophyll khi trữ đông được cho là do còn hoạt tính của enzyme và/hoặc do cường độ xử lý nhiệt. Tuy nhiên, nếu chặn quá mức thì khả năng hao hụt sắc tố lại tăng do lục lạp bị phá hủy và do đó tăng tính nhạy cảm của chlorophyll (hình 11.3).



Hình 11.3 Sự biến đổi chlorophyll trên đậu xanh khi chặn ở $100^{\circ}C$ và trữ đông ở nhiệt độ $-10^{\circ}C$
(Nguồn: Walker, 1964)

Thêm vào đó, enzyme chlorophyllase thủy phân gốc ester phytol của chlorophyll và pheophytin. Cơ chế của sự phá hủy chlorophyll trên mô tế bào rau lạnh đông được biểu diễn ở hình 11.4.



Hình 11.4 Cơ chế phá hủy chlorophyll trong mô tế bào rau củ
(Nguồn: Cano, 1996)

Anthocyanin: Anthocyanin là một nhóm gồm hơn 100 loại sắc tố thực vật tan trong nước. Anthocyanin ổn định nhất ở độ pH thấp và bị phá hủy với sự hiện diện của oxygen và độ pH cao hơn (Simpson, 1985).

Có hai cơ chế phân hủy anthocyanin do tác động của nhiệt:

- Sự thủy phân liên kết 3-glycosidic tạo ra aglucone nhạy cảm hơn với nhiệt
- Sự mở vòng hydrogen của pyrrillium hình thành chalcone, phân rã thành hợp chất polyphenonic không tan màu nâu.

Sự bảo quản các hợp chất màu của anthocyanin chứa trong rau củ rất phức tạp. Tuy nhiên, quá trình lạnh đông không ảnh hưởng đến tính ổn định của những sắc tố này. Các công đoạn chuẩn bị (chủ yếu là công đoạn chần) gây ra phân hủy anthocyanin một phần do nhiệt và một phần do ngấm ra nước chần (Cano, 1996).

Carotenoid: Các hợp chất màu của carotene (xanthophylls và hydrocarbon carotenoids) hiện diện rất phổ biến trong rau củ và trái cây. Sự mất màu của rau củ chứa carotene dẫn đến giảm chất lượng và sự mất mát các hợp chất tiền vitamin A (Simpson, 1985). Carotene bị biến đổi hoặc phân hủy một phần bởi acid nhưng ổn định trong môi trường bazơ. Mặc dù vậy, các hợp chất này dễ bị phân hủy bởi enzyme và rất nhạy cảm với ánh sáng trực tiếp. Carotene hòa tan trong dầu, do đó không bị ngấm ra trong quá trình chần và làm lạnh.

Nói chung, các hợp chất carotene ổn định nhiệt khi chần nhưng nhanh chóng bị phân hủy trong quá trình sấy do phản ứng oxy hóa. Bởi có hệ thống liên kết nhiều nối đôi nên làm carotene đặc biệt nhạy cảm với những phản ứng oxy hóa. Những phản ứng này có thể là phản ứng hóa học hoặc hóa sinh. Sự vô hoạt các enzyme catalase, peroxydase, lipoxigenase là cần thiết để giữ màu carotene trong rau củ.

Phương pháp chần cũng có ảnh hưởng quan trọng đến sự thay đổi cường độ màu. Chần ở nhiệt độ cao và thời gian ngắn (HTST) trong nước ít làm hao hụt sắc tố hơn khi chần ở nhiệt độ thấp hơn và thời gian kéo dài (LTLT) với cùng hiệu quả vô hoạt enzyme. Chần bằng nước tốt hơn chần bằng hơi do thời gian sử dụng để vô hoạt peroxydase trong môi trường nước ngắn hơn (Dietrich *et al.*, 1959, trích dẫn bởi Cano, 1996).

Nhiều loại muối vô cơ (NaCl , KCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4) đã được sử dụng để làm giảm sự pheophytin hóa trên cải Brussel và cải bó xôi. Muối được thêm vào nước chần không làm thay đổi pH môi trường chần, nhưng có tác

dụng trực tiếp đến sự biến đổi màu. Các muối khác như NaHCO_3 hay NH_4HCO_3 cũng được sử dụng trong quá trình chần các loại rau có màu xanh với nồng độ sử dụng khác nhau, phụ thuộc vào từng loại nguyên liệu, hóa chất và cho những hiệu quả khác nhau (Hudson *et al.*, 1974).

Các hoạt động xử lý trước khi chần cũng ảnh hưởng đáng kể, rau được cắt nhỏ cho tỉ lệ hao hụt cao nhất.

6.1.2 Phản ứng hóa nâu do enzyme

Hiện tượng hóa nâu xảy ra khi rau bị cắt hay lột vỏ do phản ứng oxy hóa. Những sản phẩm này nếu tồn trữ ở nhiệt độ trên -18°C trong trường hợp không có giai đoạn tiền xử lý đều sẽ trải qua quá trình thay đổi màu do enzyme hóa nâu (Mapson *et al.*, 1963; trích dẫn bởi Cano, 1996).

Một số loại rau củ, như khoai tây và nấm, có thể phát triển màu sắc không mong muốn một cách không thuận nghịch trong quá trình trữ đông nếu chúng không được xử lý trước (chần hoặc thêm phụ gia...). Enzyme chịu trách nhiệm trong phản ứng hóa học này là polyphenoloxylase tồn tại ở hầu hết mô tế bào thực vật. Hoạt tính của enzyme phụ thuộc vào giống loài, độ chín, điều kiện canh tác... (Whitaker, 1985).

Polyphenoloxylase không những làm biến đổi màu thực phẩm mà còn ảnh hưởng đến giá trị dinh dưỡng và tạo hương vị lạ cho sản phẩm rau củ.

Chần là một phương pháp ngăn chặn hiệu quả phản ứng hóa nâu enzyme nhờ vào tính nhạy cảm của enzyme polyphenoloxylase đối với nhiệt. Tính nhạy cảm này phụ thuộc vào pH môi trường nước chần và pH mô tế bào rau củ.

Biến đổi màu của nấm trong quá trình chần có thể tránh được từng phần nếu bổ sung vào nước chần 1,5% acid citric (Gormley *et al.*, 1982).

Màu của các loại rau khác được cải thiện khi bổ sung muối metabisulphite vào nước làm nguội. Rau súp lơ lạnh đông sẽ có màu sắc đẹp hơn khi có hòa tan NaHSO_3 với nồng độ 2 g/L (Crivelli *et al.*, 1976).

6.1.3 Sự phân hủy lục lạp và nhiễm sắc thể

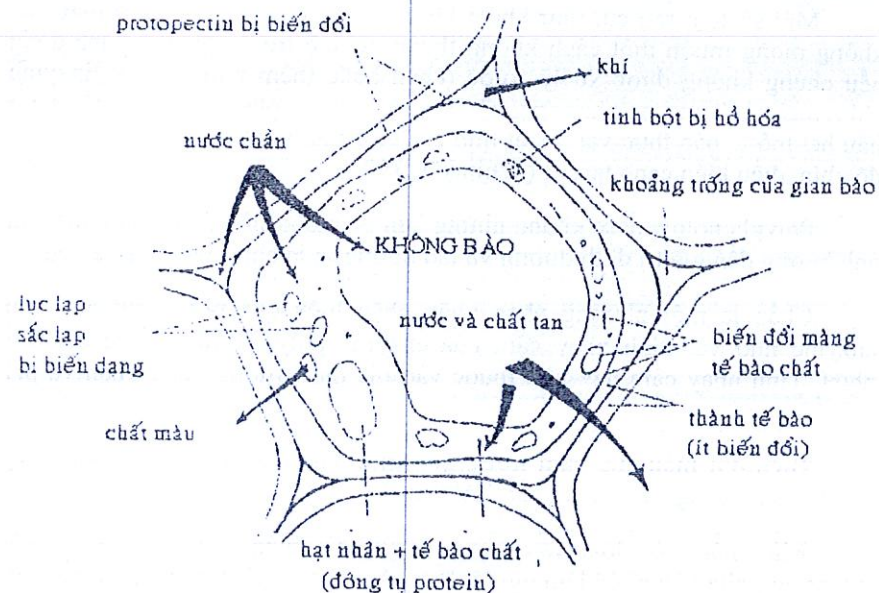
Rau củ màu xanh có thể trở nên sáng màu hơn sau khi chần. Sự thay đổi này có thể là do sự phá hủy lục lạp do nhiệt độ làm di chuyển và thâm thấu sắc tố trong nội bào; ngoài ra còn do sự thâm ra ngoài màng tế bào của chất hòa tan trong nước (Lee *et al.*, 1979).

Quá trình chần làm phá hủy lục lạp và giải phóng carotenoid hòa tan trong dầu sẽ làm hình thành các giọt sẫm màu. Sự phá hủy thành tế bào, đặc biệt là các phân đoạn pectocellulose, giúp cho những giọt này di chuyển đến tế bào chất.

Sự suy giảm carotene trong mô tế bào có thể được xác định bằng sự gia tăng cường độ màu cam của nước chần (Mirza *et al.*, 1977).

6.2 Sự thay đổi cấu trúc

Mô tế bào rau củ là nguyên liệu sống. Đặc tính tươi của nguyên liệu phụ thuộc rất lớn vào sự thay đổi cấu trúc và thành phần hóa học của thành tế bào và gian bào – phụ thuộc vào sự hiện diện của thành phần pectin. Quá trình xử lý nhiệt, chủ yếu là chần trên mô thực vật sẽ làm chết tế bào, do sự phá hủy cấu trúc không thuận nghịch, sự bẻ gãy các hợp chất pectin trong rau củ lạnh đông và kết quả là xảy ra những biến đổi tính chất vật lý của tế bào (hình 11.5).

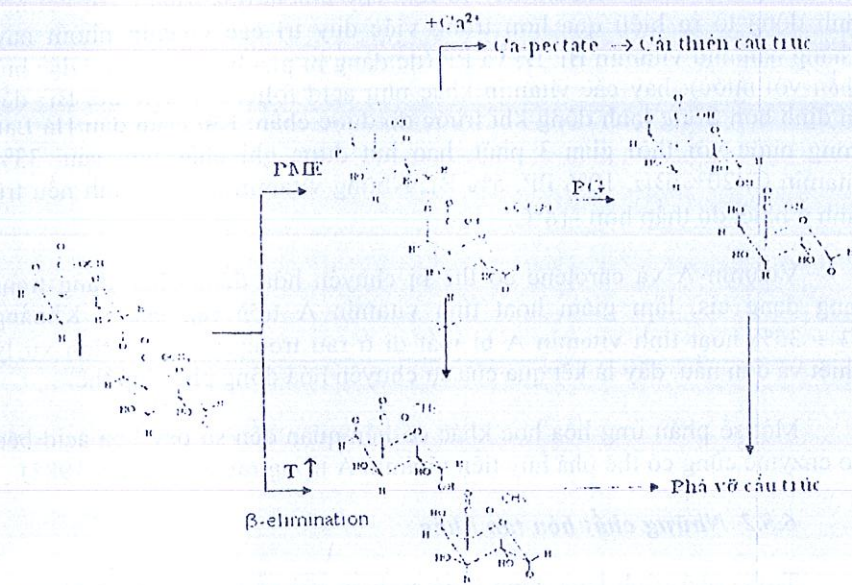


Hình 11.5 Các tác động chính của quá trình chần đến tế bào thực vật
(Nguồn: Ulrich, 1983)

Sự phá hủy vách tế bào cũng như sự thoái hóa tinh bột trong quá trình lạnh đông và tồn trữ lạnh đông sẽ có ảnh hưởng đến khả năng giữ nước của mô tế bào, làm giảm độ tươi bóng đẹp của rau củ. Mặt khác, nếu nước thẩm vào trong tế bào, lấp đầy các khoảng gian bào, đặc biệt khi mô tế bào bị hư hỏng do các hoạt động trước khi chần (phân loại, phân cỡ,...). Nước này sau đó lại kết tinh gây ra những sự phá hủy về mặt cấu trúc tế bào trầm trọng hơn, đặc biệt khi tiến hành lạnh đông chậm.

Các chất pectin bị hòa tan gây ra sự phân rã vách polymer của tế bào, làm tăng thêm những hư hỏng cơ học. Trên đậu xanh, khi đậu không được chần và lại lạnh đông chậm sẽ có những hư hỏng xảy ra ở vách tế bào rất nặng nề (Brown, 1967, trích dẫn bởi Cano, 1996). Do đó, để giữ được cấu trúc đẹp, cần thiết phải tiến hành lạnh đông nhanh chóng. Nhiều nghiên cứu đã xác nhận ảnh hưởng của tốc độ lạnh đông nhanh đến cấu trúc tế bào, sự giữ nước và đảm bảo tính nguyên vẹn của tế bào rau củ cho kết quả tốt hơn khi so sánh với lạnh đông chậm (Fellow, 2002).

Quá trình chần trước khi lạnh đông có thể làm 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 (Brown, 1977). Cấu trúc rau cũng có thể được cải thiện bằng phương pháp chần sử dụng nhiệt độ thấp. Quá trình này làm kích hoạt enzyme PME (pectin methylesterase) trong rau ở khoảng nhiệt độ từ 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 chéo thông qua cầu nối Ca^{2+} có mặt trong mô tế bào, đồng thời ngăn cản các phản ứng biến đổi cấu trúc do nhiệt như β -elimination và phản ứng thủy phân pectin do sự hiện diện của enzyme polygalacturonase (Van Buren, 1979). Cơ chế tác động của enzyme PME trên pectin nhằm cải thiện độ cứng của rau củ được thể hiện ở hình 11.6.



Hình 11.6 Tác động của enzyme và non-enzyme lên pectin
(Nguồn: Sila *et al.*, 2003)

Các nghiên cứu còn cho thấy, rau củ được xử lý sốc nhiệt thay cho phương pháp chần thông thường sẽ giữ được cấu trúc tốt hơn; đặc biệt đối với các loại rau họ đậu (Van Buren *et al.*, 1970; trích dẫn bởi Cano, 1996).

Ngoài ra, trong quá trình trữ lạnh, sự dao động nhiệt độ đôi khi có thể xảy ra, điều này làm kích cỡ tinh thể đá thay đổi, kết quả tăng khả năng mất chất dịch trong và sau khi tan giá, làm biến đổi cấu trúc sản phẩm (Martínez-Romero *et al.*, 2004).

6.3 Hương vị

Trong quá trình trữ lạnh, rau củ không được chần sẽ tích tụ một lượng ethanol và các hợp chất bay hơi khác, làm thay đổi giá trị cảm quan về hương và vị của sản phẩm (Fellows, 2002). Vấn đề này được quy cho những phản ứng oxy hóa có xúc tác trong mô tế bào và nó có thể ngăn cản được bằng một chế độ chần thích hợp nhằm vô hoạt enzyme.

Tuy nhiên, nếu áp dụng chế độ chần cường độ lớn sẽ sinh hương vị lạ trên sản phẩm sau khi nấu, hương vị của rau bị nấu quá chín (overcooked). Đậu xanh được nấu trước lạnh đông (boiled frozen product), phát triển hương vị xấu nhanh hơn so với đậu sử dụng phương pháp chần nhẹ (Tappel, 1962).

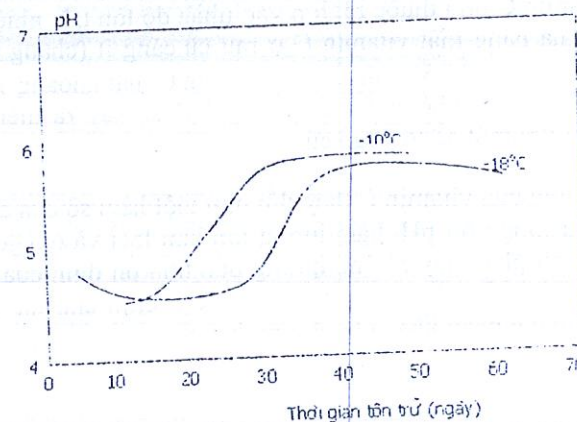
Tính ổn định của sản phẩm rau lạnh đông có nấu trước sẽ thấp hơn sản phẩm có sử dụng chế độ chần. Chỉ khi sản phẩm rau này được bao gói bảo vệ gói chân không hoặc bao vệ bởi nước sauce thì mới có khả năng giữ được chất lượng cao (Halpin *et al.*, 1987).

Khi tiến hành chần trong nước các nguyên liệu thuộc họ thảo mộc, có mùi thơm (chẳng hạn như ngò tây), một số hợp chất dầu cần thiết có thể bị mất mát. Tuy nhiên, quá trình chần sẽ giới hạn sự thất thoát các hợp chất bay hơi trong suốt thời gian trữ đông (Philippon *et al.*, 1970). Sự thêm vào các chất hóa học như đường sucrose (nồng độ 1.2%) trong nước chần giúp ngăn cản sự mất mát các hợp chất tạo hương vị trong cải Brussel và trong hành tây (Hudson *et al.*, 1974).

6.4 Sự thay đổi pH

Khi lạnh đông, muối vô cơ và hữu cơ có xu hướng cô đặc lại ở những nơi có nước của mô tế bào. Các muối này có thể kết tủa khi làm lạnh và làm thay đổi pH của dịch ở các mô không được lạnh đông.

Theo dõi biến đổi pH trên xúp lơ khi trữ đông ở hai mức nhiệt độ -10°C và -18°C . Kết quả cho thấy, sau giai đoạn lạnh đông, pH có phần giảm đi, nhưng sau đó tăng mạnh, phụ thuộc vào nhiệt độ tồn trữ. Sự biến đổi pH trong suốt quá trình trữ đông có ảnh hưởng trực tiếp đến tỉ lệ phản ứng hóa – sinh có liên quan đến chất lượng sản phẩm lạnh đông trong suốt quá trình tồn trữ và phân phối (hình 11.7).



Hình 11.7 Biến đổi pH trong rau xúp lơ lạnh đông ở -10°C và -18°C
(Nguồn: Van den Berg, 1968)

6.5 Giá trị dinh dưỡng

6.5.1 Vitamin

Nhìn chung, rau quả lạnh đông vẫn có sự thay đổi về hàm lượng vitamin cũng như các thành phần khác, ngay cả khi rau quả đã được chần (bảng 11.3). Chần là một giai đoạn quan trọng nhất đối với các sản phẩm đóng hộp, lạnh đông hay đông khô. Tuy nhiên, quá trình chần sẽ làm hao hụt một số thành phần hòa tan có trong mô tế bào do sự ngấm ra hòa tan vào nước chần và phản ứng oxy hóa của các chất dinh dưỡng nhạy cảm với nhiệt như vitamin.

Bảng 11.3 Hàm lượng (%) một số vitamin trong đậu Hà Lan từ sau thu hoạch đến các tiến trình xử lý

Công đoạn	% vitamin còn lại				
	Vitamin C	Vitamin B ₁	Vitamin B ₂	Niacin	Carotene
Thu hoạch	100	100	100	100	100
Chần	67	95	81	90	102
Chần, lạnh đông	55	94	78	76	102
Chần, lạnh đông, gia nhiệt	38	63	72	79	103

(Nguồn: Cano, 1996).

Vitamin C và sản phẩm oxy hóa của nó – acid dehydroascorbic là thành phần rất kém bền với nhiệt. Chúng tồn thất nghiêm trọng trong suốt quá trình chần và bảo quản lạnh đông. Lượng vitamin C được ghi nhận có thể hao hụt đến hơn 45% trong suốt quá trình chần. Tuy nhiên, rau sau đó đem đi lạnh đông thì lại giảm tỉ lệ thất thoát vitamin này so với không chần. Sự hao hụt vitamin C phụ thuộc rất lớn vào nhiệt độ tồn trữ, nhiệt độ tồn trữ càng thấp thì khả năng mất vitamin C ở rau củ càng ít (chẳng hạn đối với đậu, nhiệt độ tồn trữ ở -17,8°C thì lượng vitamin C mất khoảng 12,5%). Tuy nhiên, nhiệt độ tồn trữ không được thấp quá vì sẽ xảy ra hiện tượng tổn thương lạnh đối với một số loại rau củ.

Tính ổn định của vitamin C thay đổi như một hàm số của các thông số điều kiện môi trường như pH, hàm lượng ion kim loại và oxygen. Sự thêm vào của các thành phần này sẽ ảnh hưởng đến tính ổn định của hàm lượng vitamin C. Ngoài ra sự phân hủy vitamin C còn chịu ảnh hưởng của ánh sáng và những thành phần khác như đường hay rượu tương ứng.

Đối với các vitamin nhóm B thường dễ bị phá hủy bởi nhiệt và hòa tan vào nước. Hầu hết rau chứa vitamin được nấu chín hay gia nhiệt ít hay nhiều đều làm giảm lượng vitamin này rõ rệt. Tuy nhiên, quá trình chần kết hợp lạnh đông tỏ ra hiệu quả hơn trong việc duy trì các vitamin nhóm này. Chẳng hạn như vitamin B₁, B₂ và PP (dễ dàng bị phá hủy bởi nhiệt, đặc biệt chần với nước); hay các vitamin khác như acid folic, panthotenic, B₁₂ đều ổn định hơn trong lạnh đông khi trước đó được chần. Khi chần đậu Hà Lan trong nước với thời gian 3 phút, hao hụt được ghi nhận như sau: 33% vitamin C, 20% B₁₂, 10% PP, 5% B₁. Những vitamin này ổn định nếu trữ lạnh ở nhiệt độ thấp hơn -18°C.

Vitamin A và carotene có thể bị chuyển hóa đồng phân dạng trans sang dạng cis, làm giảm hoạt tính vitamin A trên sản phẩm. Khoảng 13 ÷ 35% hoạt tính vitamin A bị mất đi ở rau trong suốt quá trình xử lý nhiệt và đun nấu, đây là kết quả của sự chuyển hóa đồng phân lập thể.

Một số phản ứng hóa học khác có liên quan đến sự oxy hóa acid béo do enzyme cũng có thể phá hủy tiền vitamin A trong rau củ (Ulrich, 1983).

6.5.2 Những chất hòa tan khác

Trong quá trình lạnh đông ít có sự biến đổi về nồng độ chất khoáng, chỉ có sự giảm đáng kể hàm lượng Fe, P và K xảy ra trên đậu xanh.

Sự mất mát đường và protein hòa tan cũng rất quan trọng trong quá trình chần và làm lạnh, đặc biệt là rau lá và rau non (chứa nhiều hợp chất hòa tan) sẽ chịu ảnh hưởng nặng nhất (Lopez *et al.*, 1985).

Nhìn chung, việc giảm tồn thất các thành phần chất tan còn phụ thuộc rất nhiều vào: (1) thành phần của rau – rau lá và rau non (chứa nhiều hợp chất hòa tan), sẽ chịu ảnh hưởng nặng nhất; hay (2) các hoạt động xử lý như cắt, xắt lát làm gia tăng độ thấm ra của các chất hòa tan; đồng thời (3) hư hỏng vật lý xảy ra khi thu hoạch có ảnh hưởng đến độ hao hụt của các chất hòa tan chứa nitơ, phụ thuộc vào phương pháp xử lý công nghiệp hay thủ công (Cano, 1996).

7. SỰ CHẤP NHẬN CỦA NGƯỜI TIÊU DÙNG

Giá trị cảm quan và sự chấp nhận của người tiêu dùng rất quan trọng đánh giá giá trị của rau trên thị trường. Khách hàng đánh giá hương vị và cấu trúc là yếu tố cảm quan quan trọng nhất quyết định giá cả và giá trị sử dụng của đậu, màu sắc kém quan trọng hơn.

Khoảng thời gian giữ được chất lượng cao của rau cũng được nghiên cứu. Không có sự biến đổi cấu trúc đáng kể xảy ra trên đậu trong tồn trữ, trong khi màu và hương vị thay đổi ít nhiều (Dietrich *et al.*, 1959).

Hiệu ứng sốc nhiệt trước lạnh đông ảnh hưởng đến cảm quan cũng được nghiên cứu kỹ bởi Steinbuch (1984). Kết quả là màu sắc ổn định hơn cấu trúc không thay đổi.

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

8.1 Chất lượng vi sinh của rau củ đông lạnh

Lạnh đông rau củ là tiến trình mang lại tính an toàn cho sản phẩm về mặt vi sinh, nếu quá trình lạnh đông và toàn bộ các công đoạn trong tiến trình chế biến được thực hiện đúng. Thêm vào đó, quá trình chần rau củ trước khi lạnh đông bên cạnh việc vô hoạt các enzyme gây hư hỏng còn làm phá hủy và ngăn cản hoạt động của hầu hết vi sinh vật, ngoại trừ bào tử. Tuy nhiên, mô tế bào sẽ dễ dàng tái nhiễm lại sau đó. Chính vì thế, cần thiết phải làm lạnh nhanh ngay sau khi chần để hạn chế sự tái nhiễm vi sinh vật không mong muốn này. Nhiệt độ của sản phẩm cần hạ xuống đến 15°C ngay sau khi kết thúc quá trình chần. Đồng thời, quá trình lạnh đông nhanh cũng là nguyên nhân tạo sốc lạnh, tiêu diệt một lượng lớn vi sinh vật trong rau củ. Tuy nhiên, kích thước nguyên liệu cũng có ảnh hưởng đến hàm lượng vi sinh vật hiện diện trong sản phẩm, chủ yếu là số lượng nấm men/nấm mốc, chẳng hạn như trường hợp ở đậu Hà Lan có kích thước khác nhau (bảng 11.4).

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

Kích thước đậu	VK tổng số/g	Coliforms/g	Nấm men/g	Nấm mốc/g
Rất nhỏ	30,684	45	234	262
Nhỏ	27,752	31	81	154
Trung bình	30,116	18	67	119
Lớn	34,787	23	83	138

(Nguồn: Poulsen, 1986).

8.2 Tính an toàn của sản phẩm lạnh đông

Việc sử dụng thuốc trừ sâu là yếu tố quan trọng cho việc gia tăng sản lượng thu hoạch rau củ cũng như các loại hoa màu khác. Tuy nhiên, một

điều không may là một lượng dư thuốc trừ sâu được giữ lại trong nguyên liệu và có tính bền cao đối với môi trường. Chính vì thế, các nghiên cứu tìm ra ảnh hưởng của lượng thuốc trừ sâu còn lại trong rau củ đến tính an toàn của thực phẩm cần phải được quan tâm. Đặc biệt, trong sản phẩm lạnh đông, việc sử dụng nhiệt độ thấp không có khả năng loại bỏ hay làm mất hoạt tính của thuốc trừ sâu, diệt cỏ có mặt trong thực phẩm.

Sự có mặt của thuốc trừ sâu trong thực phẩm dù ở bất cứ nồng độ nào đều không được chấp nhận. Thuốc trừ sâu là nguyên nhân tạo nên các biến đổi không mong muốn về chất lượng như sự phát triển mùi vị xấu, đồng thời gây nên ngộ độc cho người sử dụng (Knight, 1991). Chính vì thế, việc bón hay phun thuốc trừ sâu nhằm tăng sản lượng thu hoạch là điều cần thiết nhưng cần phải được loại bỏ ra khỏi nguyên liệu trước khi lạnh đông. Điều này có thể được thực hiện bằng cách điều khiển thời gian lưu tồn của thuốc và loại bỏ qua các quá trình chuẩn bị, sơ chế trước khi lạnh đông (rửa, chần,...). Cuối cùng, quy trình chế biến sản phẩm cần phải tuân theo quy phạm thực hành sản xuất tốt - GMP (Mayes *et al.*, 1993).

9. SỰ ỔN ĐỊNH CỦA SẢN PHẨM RAU LẠNH ĐÔNG

Trong suốt quá trình trữ lạnh đông, có sự giảm dần và bất thuận nghịch của chất lượng theo thời gian. Nhiệt độ tồn trữ, sự dao động nhiệt độ và thời gian tồn trữ là những nhân tố chính ảnh hưởng đến chất lượng rau lạnh đông, được thể hiện qua nhân tố TTT (time - temperature - tolerance): thời gian - nhiệt độ - sự ổn định.

Thời gian bảo quản của hầu như tất cả các loại thực phẩm đều tăng với nhiệt độ tồn trữ thấp hơn từ -25°C đến -40°C. Nhiệt độ bảo quản -18°C được chấp nhận là giới hạn trên cho phép bảo quản rau củ từ mùa này sang mùa khác.

Nhiệt độ tồn trữ phải ổn định trong phòng trữ. Sự tăng nhiệt độ có thể xảy ra khi vận chuyển hay bán lẻ, điều này có thể gây ra những hư hỏng lớn, đặc biệt đối với giá trị cảm quan. Nghiên cứu hàm lượng vitamin C trên xúp lơ lạnh đông, nếu nhiệt độ tồn trữ được giữ ổn định ở -22°C thì sản phẩm chỉ mất 25% vitamin C sau 13 tháng, chất lượng cảm quan còn giữ được đến tháng thứ 10 (Bender, 1981).

Ngoài ra, việc lựa chọn bao gói sao cho phải đảm bảo giúp cho sản phẩm rau củ chống lại sự di chuyển ẩm và sự dao động nhiệt độ đến mức tối thiểu.

- Lynch, D.L., D.H. Hughes and Y.E. Rhodes (1959). Pressure and gradient elution in ion exchange chromatography of the amino acids in soils. *Soil Science*, 87: 339-344.
- Mapson, L.W., T. Swain and A.W. Tomalin (1963). Influence of variety, cultural conditions and temperature of storage on enzymic browning of potato tubers. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 14: 673-684.
- Mariani, A. (1984). In: J.C. Chefel (editor). *Thermal Processing and Quality of Foods*. Elsevier Applied Science, New York, 819-835.
- Martinez-Romero, D., S. Castillo and D. Valero (2004). Quality control in Frozen Vegetables. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Frozen Foods*. Marcel Dekker, Inc. All Rights Reserved.
- Mayes, T. and G. Telling (1993). Product safety from factory to consumer. In: C.P. Mallet (editor). *Frozen Food Technology*. Blakie Academic and Professional, London, p.93.
- Mazza, G. (1989). Carrots. In: N.A.M. Eskin (editor). *Quality and Preservation of Vegetables*. CRC Press, Boca Raton, FL, p.75-119.
- Mirza, S. and J.D. Morton (1977). Effects of different types of blanching on the color of slices of carrots. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 28: 1035.
- Philippon, J. and M.A. Rouet-Mayer (1970). Incidence du blanchiment et de la durée de conservation sur l'évolution des caractères organoleptiques, de l'activité peroxydasique et de l'acide ascorbique dans les haricots mangé-tout congelés. *Revue Generale du Froid*, 7: 685.
- Poulsen, K.P. (1986). Optimization of vegetable blanching. *Journal of Food Technology*, 40: 122.
- Sheu, S.C. and A.O. Chen (1991). Lipxygenase as blanching index for frozen vegetable soybeans. *Journal of Food Science*, 56: 448-451.
- Shewfelt, R.H. (1990). Sources of variation in the nutrient content of agricultural commodities from the farm to the consumer. *Journal Food Quality*, 13: 37.
- Sila, D., C. Smout, T.S. Vu and M. Hendrickx (2003). Effects of high pressure pretreatment and calcium soaking on the texture degradation kinetics of carrots. *Proceedings at 9th PhD Symposium on Applied Biological Sciences*, October 16, 2003, Leuven, Belgium (Proceedings pp. 263-266).
- Simpson, K.L. (1985). Chemical changes in natural food pigments. In: T. Richardson and J.W. Findey (editors). *Chemical Changes in Food during Processing*. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, USA, 409-437.
- Steinbuch, E. (1980). The effect of heat shocks on quality retention of green beans during frozen storage. *International Journal of Food Science and Technology*, 15(3): 353-355.
- Steinbuch, E. (1984). Heat shock treatment for vegetables to be frozen as an alternative for blanching. In: P. Zeuthen, J.C. Chefel, C. Eriksson, M. Jul, H. Leniger, P. Linko, G. Varela and G. Vos (editors). *Thermal Processing and Quality of Foods*. Elsevier Applied Science Publishers, London, p.553.
- Steward, J.K. and W.R. Barger (1957). Effects of cooling method and top-icing on the quality of peas and sweet corn. *Journal of the American Society for Horticultural Science*, 75: 470-475.
- Strain, E.C., K.L. Preston, I.A. Liebson and G.E. Bigelow (1993). Precipitated withdrawal by pentazocine in methadone-maintained volunteers. *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 267:624-634.
- Tappel, A.L. (1962). Haematin compounds and lipoxygenase as biocatalysts. In: H.W. Schultz, E.A. Day and R.O. Sinnhuber (editors). *Symposium on Foods: Lipids and Their Oxidation*. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, USA, 122-138.
- Thomopoulos, C. (1975). Influence de certains sels de sodium sur la durée du blanchiment des haricots verts. *Ind. Aliment. Agric*, 92: 531.
- Toma, R.B., H.K. Leung, J. Augustin and W.M. Iritani (1986). Quality of french fried potatoes as affected by surface freezing and specific gravity or raw potatoes. *Journal of Food Science*, 51(5): 1213-1214.
- Ulrich, R. (1983). Modifications de la structure et de la composition des fruits et légumes non blanchis et conséquences du blanchiment. *Revue Generale du Froid*, 73: 11.
- Van Buren, J.P. (1979). The chemistry of texture in fruits and vegetables. *Journal of Texture Studies*, 10(1): 1-23.
- Van Buren, J.P., J.J. Bertino, J. Einset, G.W. Remailly and W.B. Robinson (1970). A comparative study of the anthocyanin pigment composition in wines derived from hybrid grapes. *American Journal of Enology and Viticulture*, 21: 117-131.
- Van den Berg, L. (1968). Physicochemical changes in foods during freezing and subsequent storage. In: J. Hawthorne and E. Rolfe (editors). *Low Temperature Biology of Foodstuffs*. Pergamon Press, Oxford, London, UK, 205-220.
- Wagenknecht, T., R. Grassucci, J. Berkowits, G.J. Wiederrecht and H. Xin (1952). Cryoelectron microscopy resolves FK506-binding protein sites on the skeletal muscle ryanodine receptor. *Biophysical Journal*, 70:1709-1715.
- Wager, H.G. (1964). Physiological studies of the storage of green peas. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 15(4): 245-252.

Walker, G.C. (1964). Color deterioration in frozen French beans (*Phaseolus vulgaris*). *Journal of Food Science*, 29(4): 389-392.

Whitaker, J.R. (1985). Mechanisms of oxidoreductases important in food component modification. In: T. Richardson and J.W. Findley (editors). *Chemical Changes in Food during Processing*. The AVI Publishing Company, Inc., Westport, Connecticut, USA, 121-176.

Williams, D.C., M.H. Lim, A.O. Chen, R.M. Pangborn and J.R. Whitaker (1986). Blanching of vegetables for freezing: Which indicator enzyme to choose. *Food Technology*, 40(6): 130-140.

Winter, E. (1969). Behaviour of peroxidase during blanching of vegetables. *Zeitschrift Lebensmittel Untersuchung und Forschung*, 141: 201-208.

Chương 12

LẠNH ĐÔNG TRÁI CÂY

NỘI DUNG

1. Tổng quan
2. Cơ sở khoa học của quá trình lạnh đông trái cây
3. Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng của trái cây đông lạnh

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

1. TỔNG QUAN

Các loại quả nhiệt đới và bán nhiệt đới hiện nay là những loại thực phẩm có tầm quan trọng ở các nước sản xuất và cả những nước không có điều kiện trồng trọt. Ở một vài quốc gia, trái cây là nguồn thu ngoại tệ lớn. Tuy nhiên, trước khi tiếp cận với thị trường buôn bán, các loại quả sau thu hoạch phải mất thời gian dài bởi sự vận chuyển, làm lạnh đông, tồn trữ lạnh đông và tan giá. Chi phí cho việc tồn trữ lạnh đông các loại hàng hóa này trở nên quan trọng do yếu tố cạnh tranh với thị trường xuất khẩu để đạt giá thành của sản phẩm rẻ nhất. So với các loại trái cây vùng ôn đới, các loại trái cây nhiệt đới và bán nhiệt đới thường gặp trở ngại lớn trong việc tồn trữ và vận chuyển do tính chất dễ hư hỏng của chúng, do vậy điều kiện lạnh đông và vận chuyển đến các nước nhập khẩu thường kém an toàn. Trong các nỗ lực cải thiện chất lượng của sản phẩm để tiếp cận được với thị trường buôn bán, chuỗi dây chuyền từ khâu sản xuất cho đến quá trình tiêu thụ cuối cùng phải được kiểm tra thường xuyên.

Trái cây sau khi thu hoạch vẫn còn hoạt động sống. Trước khi lạnh đông chúng vẫn tiếp tục diễn ra các quá trình hô hấp và mất nước như còn ở trên cây, điểm khác biệt chỉ là chúng thay đổi vị trí đến môi trường sau thu hoạch. Do đó, những vấn đề lạnh đông sẽ ảnh hưởng rất rõ rệt đến những hợp chất mùi của trái cây, sự mất nước của trái cây trong quá trình lạnh đông, ảnh hưởng bởi điều kiện xử lý như nhiệt độ, khí quyển không thuận lợi,... (Skrede, 1996).

Chính vì thế, việc tìm hiểu các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng của trái cây đông lạnh được đặt ra nhằm làm rõ một số vấn đề ảnh hưởng đến chất lượng trái cây khi lạnh đông và góp một phần nào đó vào công việc cải thiện chất lượng quả trong lạnh đông.

2. CƠ SỞ KHOA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH LẠNH ĐÔNG TRÁI CÂY

Viện sĩ Viện Hàn Lâm khoa học Liên Bang Nga Macxinop đã chứng minh khi làm lạnh đông quả, lúc đầu các tinh thể đá tạo thành từ nước ở gian bào, sau đó đến nước của thành tế bào, cuối cùng nước trong dịch bào (dạng sol) và trong nguyên sinh chất (dạng gel) mới dần dần chuyển thành đá. Đến giai đoạn cuối của quá trình lạnh đông cũng vẫn còn một lượng nước không đóng băng được, đó là phần nước liên kết bền vững nhất mà trong quá lạnh đông thường chiếm từ 6 ÷ 8% (Skrede, 1996; Fellows, 2002).

Do nước trong nguyên liệu được chuyển thành đá nên quả sau lạnh đông trở nên cứng, có màu trắng sáng hơn, có khối lượng riêng nhỏ hơn (thể tích nước đá tăng khoảng 10% so với nước ở trạng thái lỏng).

Cũng vì nước đóng băng nên nồng độ dịch bào quả tăng, do áp suất thẩm thấu tăng, độ pH giảm, mọi hoạt động của vi sinh vật sẽ bị kìm hãm mạnh hơn. Thêm vào đó, sự đóng băng của nước làm mất đi môi trường ẩm để vi sinh vật hoạt động. Khi quả được lạnh đông đến nhiệt độ -18°C , lượng nước đóng băng đạt đến 86%, tức lượng ẩm còn lại chỉ có 14%. Trong khi đó, loại nấm mốc hoạt động khan nước nhất cũng cần đến 15% ẩm. Mức độ đóng băng nước để triệt phá môi trường sống của vi sinh vật là một trong những tiêu chuẩn của kỹ thuật lạnh đông quả, chính vì vậy mà từ lâu thế giới đã quy định lạnh đông thực phẩm đến nhiệt độ -18°C . Ngày nay, với các loại thực phẩm giàu chất béo, nhiều đường, nhiều vitamin như quả đều cần phải trữ đông ở nhiệt độ còn thấp hơn. Vì vậy, tiêu chuẩn cho nhiệt độ bảo quản đã thay đổi từ -18°C đến -25°C (Blond and Lemeste, 2004).

3. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN CHẤT LƯỢNG CỦA TRÁI CÂY ĐÔNG LẠNH

3.1 Ảnh hưởng của quá trình chuẩn bị và bao gói

Hầu hết các loại trái cây có cấu trúc mềm trước khi lạnh đông và tan giá. Lạnh đông thực phẩm dẫn đến phá hủy cấu trúc và sự trương phồng của tế bào sống trong mô trái cây. Phương pháp chuẩn bị trước khi lạnh đông chịu ảnh hưởng bởi cấu tạo của mô trái cây và phải được chọn lựa cẩn thận tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu. Điều này lại trái ngược với các loại rau

– loại nguyên liệu có nhiều hỗn hợp sợi có hướng, giúp duy trì cấu trúc sau khi lạnh đông và rã đông.

3.1.1 Ảnh hưởng của mức độ thuần thực và sự tồn trữ trước khi lạnh đông

Việc thu hoạch trái cây chỉ ở mức độ thuần thực để sử dụng cho sản phẩm thương mại rất khó thực hiện do việc xét đoán sự thuần thực mang tính khách quan. Thêm vào đó, hiện nay trên thế giới thường chỉ sử dụng máy thu hoạch tại một thời điểm, điều này dẫn đến có một số trái cây được thu hoạch đồng loạt với các mức độ chín khác nhau.

Xoài là loại trái cây dễ bị hư hỏng và có mùa vụ thu hoạch ngắn. Do đó, việc nghiên cứu độ tuổi thu hoạch và phương thức bảo quản xoài cần được tiến hành một cách kỹ lưỡng. Theo nghiên cứu của Singh (1977), xoài chín cần được lạnh đông ngay sau khi thu hoạch. Marín *et al.* (1992) đã tiến hành nghiên cứu trên nguyên liệu xoài được thu hoạch tại trạng thái còn rất xanh. Nghiên cứu cho thấy, xoài ở độ chín này nếu được tồn trữ lạnh ở nhiệt độ 12°C và độ ẩm tương đối của không khí là 85 ÷ 90% trong vòng 24 giờ sau thu hoạch, có thể đạt được mức độ chín thuần thực sau khoảng 10 ngày.

Urbanyi và Horti (1989) nghiên cứu sự thay đổi màu sắc và carotenoid trong suốt quá trình tồn trữ lạnh đông cả chua với mức độ chín thuần thực khác nhau. Kết quả cho thấy, việc tăng mức độ chín là nguyên nhân gây ra màu sẫm đen và tăng sắc tố đỏ (giá trị cao) trong cả chua. Màu vàng chỉ ảnh hưởng nhỏ bởi trạng thái chín.

Trong suốt quá trình tồn trữ lạnh đông, màu sắc đôi khi trở nên sáng, sắc tố đỏ giảm và vàng tăng. Những trái cây chín tương tự nhau trải qua sự thay đổi lớn và được một màu đỏ sẫm hơn và có mức độ bão hòa cao hơn so với mẫu chín ít nhất. Tổng hàm lượng carotenoid cũng giảm với thời gian tồn trữ. Carotenoid duy trì được rất cao trong hầu hết các mẫu có độ chín khác nhau.

Ảnh hưởng của độ chín trong lạnh đông chuối xắt mỏng được Cano *et al.* (1990) nghiên cứu trong suốt giai đoạn chín của quả (đến 23 ngày). Kết quả cho thấy, lạnh đông là nguyên nhân gây ra sự vô hoạt 60% enzyme peroxidase trong chuối tại mức độ chín thuần thực và khả năng vô hoạt enzyme polyphenoloxylase chỉ xảy ra ở những trái cây hô hấp không đột biến.

Plocharski (1989) so sánh chất lượng của dâu tây được lạnh đông ngay trong 2 giờ sau thu hái và quả được lạnh đông sau 5 đến 6 giờ. Sau 3 tháng tồn trữ, kết quả cho thấy có sự khác nhau rõ rệt về đặc tính cảm quan giữa trái cây đông lạnh tức thời và quả lạnh đông sau một thời gian trì hoãn. Trái cây lạnh đông tức thời được đánh giá về độ cứng, màu sắc, mùi vị cao hơn so với những trái cây lạnh đông sau khi trì hoãn. Mặc dù vậy, khi quả được tồn trữ đông trong thời gian dài (6 và 12 tháng), không có sự ảnh hưởng rõ rệt của lạnh đông tức thời được phát hiện. Tuy nhiên, việc trì hoãn thời gian lạnh đông sau thu hoạch cũng là nguyên nhân làm thay đổi tính chất hóa học, giá trị dinh dưỡng của quả. Trái cây lạnh đông tức thời sau khi thu hái xong có xu hướng hình thành độ acid cao, pH giảm, hàm lượng acid ascorbic cao, anthocyanin và khối lượng cũng cao hơn so với những trái cây lạnh đông sau 5 đến 6 giờ trì hoãn và sự khác biệt này được duy trì không đổi trong suốt 12 tháng tồn trữ ở nhiệt độ -20°C .

Tóm lại, chất lượng trái cây lạnh đông được duy trì tốt nhất khi quả được thu hái ở độ chín thuận thực (độ chín kỹ thuật của quả) và lạnh đông tức thời ngay sau khi thu hoạch. Việc trì hoãn thời gian trước khi lạnh đông quả cũng như lạnh đông quả còn sống hay độ chín vượt quá mức cho phép là nguyên nhân làm quả giảm chất lượng.

3.1.2 Ảnh hưởng bởi sự bóc vỏ, thái mỏng và cắt lát

Trái cây dùng để lạnh đông cần phải được chuẩn bị trước bằng cách rửa sạch và cắt ra thành miếng tùy thuộc tính chất sản phẩm. Trong trường hợp ngược lại, nếu quả được lạnh đông nguyên và việc bóc vỏ hay cắt lát được tiến hành sau tan giá sẽ làm cho quá trình xử lý gặp khó khăn và nguyên liệu bị hao hụt. Quá trình làm sạch, phân loại, cắt lát... trái cây trước khi lạnh đông được tiến hành tương tự như các loại nguyên liệu khác, do đó không mang tính đặc trưng cho từng loại trái cây (Spiess, 1984).

Việc bóc vỏ các trái cây trước khi tiêu thụ hay trước khi lạnh đông thường được tiến hành bằng cách nhúng vào nước nóng, hơi nước hoặc dung dịch kiềm (Boyle and Wollord, 1968).

Gradziel (1988) nghiên cứu lạnh đông cà chua ở cả hai dạng bóc vỏ và không bóc vỏ. Cà chua được gọt vỏ rồi nhúng chìm trong nước nóng với thời gian 30 giây trước khi lạnh đông ở hai mức nhiệt độ -10°C hoặc -40°C và tồn trữ đến 330 ngày, nhưng không có sự thay đổi chất lượng giữa hai loại nguyên liệu do việc gọt vỏ tạo nên.

Tuy nhiên, việc cắt lát qua có thể tác động đến sự thay đổi thời gian lạnh đông. Thông thường, trái cây được cắt lát sẽ có thời gian lạnh đông ngắn hơn khi so sánh với quả để nguyên vẹn. Cách thức lạnh đông có tác động lớn nhất đến chất lượng trái cây đông lạnh. Nếu lạnh đông nhanh, tinh thể đá nhỏ sẽ hình thành nhiều hơn lạnh đông chậm, cho phép phát triển tinh thể đá sớm. Ngược lại, lạnh đông chậm là nguyên nhân hình thành tinh thể rất lớn trong mô; sự xuất hiện của tinh thể đá lớn gây ra nhiều tổn thương cấu trúc ở trong tế bào (Edwards and Hall, 1988).

Morris *et al.* (1991) chứng minh rằng việc xử lý đông lạnh dâu tây trước khi nhúng vào dung dịch CaCl_2 hay nhúng vào dung dịch pectin có độ methoxyl thấp là nguyên nhân tạo nên sự cứng chắc về cấu trúc lớn hơn khi tiến hành nhúng nguyên quả. Thêm vào đó, trong dung dịch Ca^{2+} , màu đỏ và màu vàng của các lát trái cây sẽ được giữ lại nhiều hơn trong trái cây nguyên vẹn.

3.1.3 Ảnh hưởng của quá trình chần

Trái cây sẽ mất đặc tính tươi nếu chúng được gia nhiệt nhằm mục đích vô hoạt enzyme. Vì thế, chỉ một vài loại trái cây được chần trước khi lạnh đông. Chần cũng là nguyên nhân tạo nên sự mất mát thành phần chất khô hòa tan, khoáng chất và các vitamin hòa tan trong nước. Chính vì thế, cần thiết phải đảm bảo việc mất mát giảm thiểu một cách tối đa.

Ưu điểm chính của việc chần là vô hoạt enzyme. Quá trình này được tiến hành nhằm mục đích ngăn cản các biến đổi do tác động của enzyme tạo tác động xấu đến màu sắc, hương thơm, mùi vị và giá trị dinh dưỡng của quả. Giống như nguyên liệu rau củ, chế độ chần được xác định dựa vào mức độ vô hoạt enzyme catalase và peroxidase. Để giữ cho thời gian chần ngắn ở mức độ có thể, cần thực hiện quá trình chần tại điều kiện nhiệt độ thích hợp. Chần trong nước nóng cũng loại bỏ được không khí trong mô và bằng cách ấy làm giảm phản ứng oxy hóa không mong muốn xảy ra trong suốt quá trình lạnh đông, tồn trữ và tan giá. Mặc dù quá trình chần trái cây trước khi lạnh đông nên hạn chế sử dụng nhằm tránh các biến đổi không mong muốn làm giảm thiểu chất lượng quả, tuy nhiên một số ứng dụng của nó thường đem lại hiệu quả cao (Skrede, 1996).

Chuối sau bóc vỏ và cắt lát thường diễn ra sự hóa nâu nhanh chóng do sự phá vỡ tế bào và tiếp xúc với oxygen trong suốt tiến trình này. Cano *et al.* (1990) nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình xử lý nhiệt đến việc cải thiện chất lượng chuối lạnh đông bằng cách chần toàn bộ chuối đã bóc vỏ trong nước sôi với thời gian 11 phút và làm lạnh trong nước đá khoảng 5 phút

trước khi xắt lát: sau đó tiến hành lạnh đông và tồn trữ đông 24 giờ ở nhiệt độ -24°C . Kết quả cho thấy, việc chần nguyên liệu chuối trước khi lạnh đông hầu như vô hoạt hoàn toàn enzyme polyphenoloxidase và peroxidase. Trong chuỗi lạnh đông nhưng không qua quá trình xử lý nhiệt, sự vô hoạt enzyme xảy ra ở nhiều mức độ khác nhau phụ thuộc vào độ ẩm của chuối.

Việc xử lý chuối bằng microwave trước khi lạnh đông cũng không ức chế hoạt động của enzyme, ngoài ra còn làm trái cây trở nên xấu và thể hiện phần màu sắc đậm trong trung tâm của phần lát xắt mỏng, nguyên nhân chủ yếu là do phản ứng hóa nâu không do enzyme. Chính vì thế, gia nhiệt bằng microwave không được áp dụng nhằm tiền xử lý nguyên liệu trước khi lạnh đông chuối lát mỏng.

Passam *et al.* (1981) đã đề nghị phương án lạnh đông thích hợp cho các loại trái cây có thịt quả dày và dễ bị thối hỏng (thí dụ như mít) bằng cách làm chín một phần trước khi lạnh đông nhằm ngăn cản sự biến đổi màu sản phẩm.

Mít ở độ chín thuận thực được lột vỏ, cắt lát và làm chín một phần bằng cách gia nhiệt trong nước sôi trong khoảng thời gian từ 1 đến 10 phút, sau đó làm nguội, bao gói và lạnh đông ở nhiệt độ -15°C . Sau 10 tuần tồn trữ lạnh đông, những múi mít được đặt trực tiếp trong nước nóng và nấu lên. Kết quả cho thấy, các mẫu trái cây không được nấu sôi trước một phần sẽ bị đổi màu suốt quá trình nấu và mùi vị sẽ bị suy yếu dần.

Tuy nhiên, chần ở nhiệt độ cao cũng là nguyên nhân làm mất mát các chất dinh dưỡng do việc tăng cường độ hòa tan ở nhiệt độ cao trong môi trường nước. Chính vì thế, Serratos *et al.* (1983) đã nghiên cứu khả năng áp dụng khí SO_2 và khí CO để ức chế enzyme trong táo trước khi lạnh đông. Mẫu táo được hút chân không trước khi xử lý khí CO với nồng độ cho phép nhằm ức chế hoạt động của enzyme catalase và polyphenoloxidase. Xử lý với SO_2 để ức chế hoạt tính của enzyme có ảnh hưởng gần giống chần nước nóng và sự ức chế được duy trì suốt quá trình lạnh đông trong khoảng 195 ngày ở nhiệt độ -8°C và -18°C .

Đối với các trái cây không có quá trình xử lý nhiệt sau khi xông SO_2 , để tránh mùi và vị không mong muốn của SO_2 còn lưu giữ trong sản phẩm, SO_2 phải được pha loãng với khí N_2 và sự ảnh hưởng khác nhau của sự hòa trộn khí trong việc vô hoạt cả hai enzyme được kiểm tra. Các mẫu được xông khí với nồng độ SO_2 thay đổi ở các mức 75, 50, 25% trong 15 giây. Sau 10 ngày bảo quản ở nhiệt độ -18°C , cả hai enzyme đều bị vô hoạt 100% tại tất cả hàm lượng SO_2 sử dụng. Lượng dư SO_2 vẫn còn lại trong mẫu táo

là 36 ± 72 ppm ngay khi táo được xử lý ở tỷ lệ SO_2 thấp nhất. Khi táo được xử lý trong không khí chứa 25% SO_2 và bảo quản ở điều kiện chân không trong 4 giờ, lượng dư SO_2 giảm thấp đến mức độ không nhận biết và không có sự phục hồi lại của các enzyme catalase hay polyphenoloxidase trong sản phẩm (Serratos *et al.*, 1983).

3.1.4 Ảnh hưởng của các thành phần thêm vào

3.1.4.1 Hàm lượng đường và siro

Một trong các quá trình tiền xử lý có ảnh hưởng quan trọng đến chất lượng sản phẩm lạnh đông là bổ sung đường. Thêm đường và siro có tác động ngăn chặn oxygen thâm nhập vào những trái cây và do đó giúp duy trì màu sắc và hình dạng bên ngoài. Tuy nhiên, việc cản trở sự xâm nhập của oxygen và nhờ đó ngăn chặn sự hóa nâu do tác động của đường chỉ có thể được thực hiện khi quả được bao phủ hoàn toàn bằng dung dịch siro với nồng độ đường từ 30 ÷ 60%. Việc sử dụng những chất ngọt bao hàm cả hai mục đích là làm tăng mùi trái cây tự nhiên và bảo vệ trái cây chống lại sự hoạt động của enzyme. Đường phải được sử dụng với một lượng vừa đủ nhằm đảm bảo vai trò siêu bảo vệ "cryoprotectant", ngăn cản sự hư hỏng của các mô bên trong. Siro được xem là một tác nhân bảo vệ tốt hơn đường khô. Trường hợp sử dụng đường khô nên kéo dài 1 hoặc 2 giờ trước khi lạnh đông để cho đường hòa tan vào nước trái cây. Khi sử dụng đường khô, lớp bề mặt của trái cây được bảo vệ nhưng trung tâm của mô bị tổn thương do đường khô không có tác động vào nội mô tế bào. Vấn đề này càng trở nên nghiêm trọng hơn do mô ở giữa của trái cây lạnh đông chậm hơn những lớp bề mặt của trái cây đó và nhờ đó có nhiều khuynh hướng để hình thành tinh thể đá (Munoz-Delago, 1978).

Theo nghiên cứu của Kulisiewicz và Kolasa (1974, trích dẫn bởi Skrede 1996), việc thêm 20% đường có khả năng làm tăng màu sắc, mùi vị và tạo cấu trúc khung vững chắc cho dâu tây lạnh đông. Fraczak và Zalewska-Korona (1990) cũng phát hiện ra rằng lạnh đông dâu có đường với tỷ lệ dâu, đường và acid ascorbic là 1: 4 sẽ duy trì chất lượng trong suốt quá trình tồn trữ lạnh đông hơn trái cây lạnh đông mà không có đường. Lượng vitamin C bị tổn thất ngay sau khi lạnh đông là 2,5% trong khi tỷ lệ này là 25% sau 6 tháng tồn trữ tại nhiệt độ -18°C .

Lượng đường bổ sung có ảnh hưởng đáng kể đến sự ổn định của sắc tố anthocyanin có trong dâu tây lạnh đông, đặc biệt là hàm lượng anthocyanin dạng đơn hợp (monomeric). Tương tự, màu của polymer và màu nâu cũng chịu ảnh hưởng rất lớn của việc bổ sung đường vào trái cây trước khi lạnh

đông. Cơ chế bảo vệ nhờ vào việc bổ sung đường được giải thích dựa vào sự ức chế enzyme phá hủy hợp chất màu như β -glucanase và polyphenoloxidase; sự can thiệp của steric với phản ứng ngưng tụ như sự polymer hóa anthocyanin - phenolic, sự tương tác của anthocyanin - ascorbate.

3.1.4.2 Thành phần đường thêm vào

Trái cây được lạnh đông trong siro với một lượng nhỏ acid ascorbic thêm vào có thể ngăn cản sự thay đổi màu sắc, mùi vị do phản ứng oxy hóa của enzyme sau khi mô tế bào bị phá hủy. Sự giảm hoạt tính của enzyme hóa nâu nhờ vào việc sử dụng siro như là một rào cản cho sự khuếch tán oxygen. Acid ascorbic được sử dụng như một tác nhân khử để giữ cho các hợp chất phenol ở trạng thái khử và không màu.

Gorgatti-Netto *et al.* (1973, trích dẫn bởi Skrede, 1996) đã nghiên cứu khả năng lạnh đông của xoài xắt lát trong dung dịch siro. Các mẫu xoài được rửa sạch trong dung dịch acid ascorbic nồng độ 0.05% trước khi nhúng vào siro (dung dịch đường sucrose có nồng độ từ 25 ÷ 40°Brix, glucose hoặc kết hợp cả hai loại đường). Xoài được tồn trữ đông ở nhiệt độ -20°C và thời gian bảo quản đến 4 tháng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, không có sự thay đổi đáng kể giá trị pH, độ Brix và hàm lượng đường khử xảy ra trong quá trình trữ đông. Tuy nhiên, hàm lượng acid tổng số giảm nhẹ trong suốt thời gian bảo quản. Hàm lượng acid ascorbic cũng giảm nhẹ trong mẫu có sử dụng đường sucrose nhưng bị tồn thất khoảng 30% khi kết hợp sucrose với glucose (50: 50). Đồng thời, polyphenolase chỉ hoạt động trong suốt 30 ngày đầu của quá trình tồn trữ. Không có sự thay đổi màu của xoài sau thời gian bảo quản.

Tuy nhiên, không phải ở bất cứ loại quả nào, việc sử dụng đường cũng mang lại hiệu quả tối ưu cho sản phẩm. Fuster và Prestamo (1983) nghiên cứu ảnh hưởng của việc xử lý sơ bộ trong sự kết hợp đường và siro đến mùi vị và cấu trúc của dâu tây. Dâu tây được ngâm trong dung dịch chứa đường (30%), tinh bột (0.3%) và agar (0.3%) khoảng 15 giây, hoặc trong dung dịch chứa CaCl_2 (0.28%) và NaCl (0.5%) cũng trong 15 giây, sau đó ngâm tiếp theo 15 giây trong dung dịch siro nồng độ 30%. Sau khi ngâm, dâu được lạnh đông và tồn trữ 11 tháng. Cấu trúc của dâu tây khi xử lý ở mọi điều kiện đều bị hư hỏng. Tuy nhiên, mẫu được ngâm trong dung dịch chứa đường, tinh bột và agar có mùi vị tốt hơn mẫu được ngâm trong dung dịch muối CaCl_2 và NaCl trước khi ngâm vào dung dịch đường.

Nghiên cứu của Morris *et al.* (1991) về việc cải thiện cấu trúc sản phẩm bằng cách nhúng nguyên liệu vào dung dịch CaCl_2 (0.18%) và pectin

có độ methoxyl thấp (0.3% LMD) hoặc dung dịch đường mía (40°Brix) cho kết quả rất khả quan. Muối Ca^{2+} và pectin có ảnh hưởng rất lớn đến độ cứng của quả. Tuy nhiên, sản phẩm xảy ra sự mất khối lượng do pectin, Ca^{2+} và sucrose hút nước. Việc nhúng toàn bộ trái cây nguyên vẹn hay trái dâu xắt lát trong dung dịch chứa Ca^{2+} hoặc nước (có hay không có pectin) trước khi lạnh đông ít có ảnh hưởng đến màu sắc.

3.1.4.3 Sự tách nước do thẩm thấu

Pinnavaia *et al.* (1988) mô tả một phương pháp loại nước từ trái cây trước khi lạnh đông bằng sự thẩm thấu trực tiếp. Ở quy trình này, trái cây được đặt vào môi trường ưu trương như là dung dịch đường cô đặc. Áp suất thẩm thấu làm cho nước khuếch tán ra bên ngoài mô tế bào trong khi đường di chuyển vào trong tế bào. Kết quả là có sự mất nước và hàm lượng đường trong nguyên liệu tăng. Dâu tây, bơ và anh đào ở dạng nguyên hay nửa miếng được ngâm trong siro bấp có hàm lượng fructose cao và bổ sung 1% NaCl trong thời gian 8 và 16 giờ tại nhiệt độ phòng. Sau khi xử lý, trái cây được để rỉ dịch ra khoảng 5 phút để loại bỏ phần siro thừa và được lạnh đông ngay sau đó trong tủ lạnh đông bằng không khí tại nhiệt độ -40°C. Sản phẩm lạnh đông được tồn trữ ở nhiệt độ -20°C. Tiến hành rã băng tại nhiệt độ môi trường, kết quả cho thấy có mất mát khối lượng và rỉ dịch xảy ra rất rõ, tuy nhiên độ cứng sản phẩm tăng lên. Ở dâu tây lạnh đông nguyên trái, có khoảng 15% nước trong nguyên liệu bị mất khi ngâm trong dung dịch ưu trương với thời gian ngâm 8 giờ; trong trường hợp thời gian xử lý kéo dài đến 16 giờ thì khoảng 40% hàm lượng nước ban đầu bị mất đi. Đối với dâu tây cắt miếng, tỷ lệ này là 40 và 65% ứng với hai mức thời gian. Khi nghiên cứu trên các loại quả khác cũng thu được kết quả tương tự. Cùng với sự mất nước là sự gia tăng nồng độ chất khô hòa tan (chủ yếu là các hợp chất đường). Trái cây có xử lý tách nước bằng thẩm thấu có tốc độ lạnh đông cao hơn quả không xử lý, đồng thời nhiệt độ đóng băng giảm thấp khoảng 3°C khi so sánh với nguyên liệu tươi. Ở trạng thái đóng băng, quả qua giai đoạn tiền xử lý này có cấu trúc cứng chắc, đẹp hơn khi so sánh với cấu trúc của trái cây tươi lạnh đông. Bên cạnh đó, thời gian tan giá của dạng sản phẩm này cũng ngắn hơn và sự mất dịch nhỏ.

3.1.5 Ảnh hưởng của bao gói

Trái cây dễ bị oxy hóa nếu tiếp xúc trực tiếp với không khí; sản phẩm tồn trữ không được bao gói sẽ bị giảm chất lượng do sự hóa nâu (Munoz-Delago, 1978). Vì thế, bao gói trái cây được thiết kế với quy mô lớn nhằm để loại không khí ra khỏi mô quả. Có thể loại bỏ oxygen bằng dung dịch đường hay khí trơ, sự tiêu thụ oxygen bằng glucose-oxydase và/hoặc sử

dụng bao bì chân không, không thấm khí oxygen để ngăn chặn sự hóa nâu hay sự biến đổi màu do các phản ứng oxy hóa khác.

Tuy nhiên, trong hầu hết các nghiên cứu có liên quan đến quá trình tồn trữ lạnh quả, có rất ít nghiên cứu quan tâm đến vật liệu bao gói. Trái cây thường được đóng gói ở điều kiện có hoặc không có chân không trong các bao bì dạng túi plastic, hay các chai lọ làm bằng plastic hoặc các túi PE. Tuy nhiên, thông tin về tính chất thấm khí và độ dày của màng plastic rất ít khi được ghi trên nhãn bao bì (Gradziel, 1988).

Blonski *et al.* (1987) đã xác nhận ảnh hưởng vật liệu bao gói đến quá trình lạnh đông dâu tây. Theo đó, dâu tây được bao gói trong các túi giấy với lớp polyethylen ghép bên trong hoặc được cho vào trong các túi nhỏ làm bằng nhựa PE. Các túi này được đặt trong thùng giấy carton. Sản phẩm được bảo quản một năm trong khoảng nhiệt độ từ -25°C đến -30°C. Tiến hành phân tích độ ẩm, vitamin C, hợp chất màu và do đặc sự thay đổi màu sắc, độ cứng chắc của sản phẩm định kỳ sau mỗi ba tháng tồn trữ. Kết quả cho thấy, tính chất của sản phẩm được duy trì tốt hơn khi bảo quản trong bao bì là túi giấy có tráng lớp PE bên trong. Trong khi đó, thịt quả kiwi lạnh đông sử dụng hai loại bao bì (1) polyethylen có chiều dày 70 μm – loại bao bì sử dụng phổ biến trong lạnh đông sản phẩm kiwi thương mại và (2) bao gói bằng màng ghép (PET¹ có chiều dày 12 μm , giấy nhôm có chiều dày 98 μm và LLDPE² có chiều dày 65 μm). Tiến hành bảo quản sản phẩm với cả hai dạng bao bì ở các nhiệt độ -9, -18 và -25°C trong thời gian một năm. Kết quả phân tích cho thấy, có sự ổn định về hàm lượng acid ascorbic và chlorophyll trong sản phẩm ở cả hai dạng bao bì khi trữ đông ở -18 và -25°C. Trong khi bảo quản ở nhiệt độ -9°C, loại bao bì sử dụng có ảnh hưởng lớn đến sự ổn định vitamin C. Sau 55 tuần bảo quản, kiwi được bao gói trong bao bì loại màng ghép (2) mất khoảng 26% acid ascorbic so với giá trị ban đầu, trong khi đó, lượng mất mát này là 88% khi sử dụng bao bì PE. Điều này cho thấy, việc lựa chọn bao bì thích hợp tùy thuộc vào từng loại nguyên liệu và chế độ bảo quản (Venning *et al.*, 1989).

3.2 Ảnh hưởng của lạnh đông đến màu sắc, vẻ bên ngoài và sự chấp nhận của người tiêu dùng

3.2.1 Ảnh hưởng của hàm lượng carotenoids

Màu vàng, màu cam và màu đỏ của nhiều loại trái cây đúng thời kỳ sẽ xuất hiện nhiều carotenoids. Carotenoids là hợp chất phổ biến, chúng xuất

¹ PET: polyethylen terephthalate.

² LLDPE: linear low – density polyethylen.

hiện chung với chlorophyll và được phát hiện ở tất cả thực vật có khả năng quang hợp. Carotenoids được tìm thấy ở nhiều loại trái cây với các hàm lượng khác nhau, thí dụ: ơ dâu (0,4 $\mu\text{g/g}$) và anh đào (5,8 $\mu\text{g/g}$), cà chua (922 ÷ 1700 $\mu\text{g/g}$) và xoài (89,2 ÷ 125,0 $\mu\text{g/g}$).

Hầu hết trái cây chứa nhiều loại carotenoid khác nhau, hàm lượng thay đổi tùy thuộc vào giống và mức độ chín của quả. Tuy nhiên, carotenoid rất dễ bị oxy hóa. Vì thế, hàm lượng này sẽ giảm khi lạnh đông, tồn trữ lạnh đông và tan giá.

3.2.1.1 Hàm lượng carotenoid trong trái xoài

Ramana *et al.* (1984) đã so sánh mức độ duy trì carotenoid trong hai sản phẩm xoài lạnh đông và xoài đông hộp. Các miếng xoài được đóng gói trong túi PE và lạnh đông bằng thiết bị dạng thổi gió với nhiệt độ -40°C. Sau khi lạnh đông, xoài được tồn trữ ở -18°C trong khoảng thời gian 4 tháng. Bên cạnh dạng lạnh đông tự nhiên, thịt quả xoài còn được bổ sung một lượng acid ascorbic trước khi lạnh đông. Trước khi phân tích, các mẫu được tan giá bằng tủ lạnh trong 1 ngày. Trong khi đó, xoài đông hộp được gia nhiệt trong nước sôi 30 phút và bảo quản ở 4°C.

Sau 10 tháng tồn trữ, tổng hàm lượng carotenoid duy trì rất lớn trong thịt quả ở dạng đông hộp (93,2%), tiếp đó là thịt quả lạnh đông đã được bổ sung acid ascorbic (85%) và những thịt quả lạnh đông tự nhiên (64%). Tuy nhiên, sự hao hụt sẽ tăng dần khi sản phẩm được tồn trữ đến 14 tháng.

Màu sắc cũng giảm dần trong quá trình bảo quản, kèm theo đó là sự tồn thất carotenoid. Sau 6, 10 và 14 tháng trữ đông, kết quả đánh giá cảm quan cho thấy, màu sắc của thịt quả xoài ở cả hai trường hợp lạnh đông tự nhiên và có bổ sung acid ascorbic vẫn cao hơn hẳn khi so sánh với màu sắc của thịt quả đông hộp. Đồng thời, không có sự khác biệt về màu sắc của thịt quả ở cả hai dạng lạnh đông.

3.2.1.2 Hàm lượng carotenoid trong cà chua

Cà chua là một loại trái cây giàu carotenoid. Điều này được thể hiện rất rõ ở những trái chín hoàn toàn và chín một phần. Cà chua chín hoàn toàn được thái hạt lựu, bao gói trong bao bì PE sau đó lạnh đông và trữ đông tại -20°C trong một năm. Tiến hành rã đông nguyên liệu trong nước ở nhiệt độ phòng và làm đông nhất sản phẩm trong máy đông hóa. Những mẫu này sẽ được hút chân không trước khi phân tích màu sắc theo thang màu Lab và xác định hàm lượng carotenoid.

Kết quả cho thấy, sau một năm tồn trữ, sắc tố đỏ bị suy giảm đi trong khi màu vàng tăng. Trong suốt quá trình bảo quản, màu sắc của tất cả các mẫu đều trở nên sáng hơn, tương ứng với tổng hàm lượng carotenoid giảm theo thời gian tồn trữ. Quả có độ chín càng cao thì hàm lượng carotenoid còn giữ lại trong sản phẩm càng tăng. Đối với cả chua chín, sự mất mát của tổng hàm lượng carotenoid là 40% (từ 2725,1 xuống 1647,3 $\mu\text{g/g}$) sau 175 ngày tồn trữ. Trong cả chua có độ chín thấp hơn, sự mất mát này là 55% (Skrede, 1996).

3.2.2 Ảnh hưởng của phản ứng hóa nâu

Sự thay đổi màu sắc của trái cây lạnh đông đôi khi do sự hao hụt về màu sắc thực cùng với sự hình thành của màu nâu. Tuy nhiên, sự biến đổi màu sắc trái cây lạnh đông phần lớn do phản ứng oxy hóa gây ra (Munoz-Delago, 1978).

Enzyme hóa nâu chủ yếu là polyphenoloxidase phản ứng trực tiếp với oxygen không khí và xảy ra trong hầu hết quả có hạt cứng và nhiều hạt. Đào, mơ, mận, anh đào, táo và lê đều chứa hợp chất polyphenolic. Dưới sự hiện diện của enzyme và oxygen, các hợp chất polyphenolic sẽ biến đổi thành quinone và tiếp theo là sự hình thành sắc tố nâu. Ở trạng thái quinone, phản ứng có thể nghịch chuyển bằng cách sử dụng các tác nhân khử như acid ascorbic, trong khi ở trạng thái polymer, tác nhân khử không có tác động. Trong rau và một số loại quả (chẳng hạn như táo, lê,...), vấn đề hóa nâu do enzyme được khắc phục bằng cách chần sản phẩm cho đến khi enzyme được vô hoạt một phần hay hoàn toàn.

3.2.2.1 Ảnh hưởng của sự hóa nâu ở xoài

Có sự ổn định về màu sắc của thịt quả xoài trong quá trình lạnh đông và tồn trữ đông. Mukerjee (1979) đã tiến hành đánh giá sự hình thành sắc tố nâu trong xoài lạnh đông (giống *Dashehari*) bằng phương pháp cảm quan trong vài tháng bảo quản. Vấn đề hóa nâu thịt xoài được khắc phục bằng cách tạo môi trường yếm khí, đồng thời thêm acid citric vào để ngăn chặn sự hóa nâu trong suốt quá trình lạnh đông. Màu sắc của thịt quả xoài được duy trì khi tồn trữ ở nhiệt độ -29°C trong suốt 4 tháng, trong khi phần thịt được lạnh đông ở -20°C và trữ đông ở -18°C thì không được như thế. Thêm khoảng 0,3% acid citric thì ngăn chặn một phần sự hình thành màu nâu nhờ vào hiệu ứng càng cua.

3.2.2.2 Trái cây họ citrus

Nước cam được cô đặc đến nồng độ $42 \pm 65^{\circ}\text{Brix}$ có thể duy trì màu sắc ổn định khi tồn trữ ở -20°C khoảng 6 tháng (Van der Heijden *et al.*, 1979).

Askac *et al.* (1981) kiểm tra khả năng tồn trữ sản phẩm nước chanh cô đặc bằng phương pháp tách thịt quả và nước quả. Phần thịt quả và nước quả được phân ly bằng máy ly tâm và chỉ có một phần nước quả bị cô đặc trong phương pháp này. Nước quả cô đặc sẽ được tồn trữ ở nhiệt độ -12°C và $-4,5^{\circ}\text{C}$ khoảng 330 ngày. Chỉ số màu sắc được xác định bằng phương pháp đo màu ở bước sóng 420 nm. Sau 330 ngày tồn trữ, sự hao hụt này thấp (14%) khi tồn trữ tại -12°C nếu so sánh với quá trình tồn trữ ở nhiệt độ $-4,5^{\circ}\text{C}$ (21%). Sự thay đổi màu sắc trong quá trình tồn trữ chính là do phản ứng Maillard xảy ra giữa amino acid và đường khử dẫn đến sự phá hủy vitamin C. Acid ascorbic bị oxy hóa trong các chất hoạt động, chúng phản ứng với nitrogen để tạo ra sắc tố nâu và mùi vị lạ. Sự hóa nâu trong nước trái cây họ citrus không xảy ra cho đến khi ít nhất $10 \pm 15\%$ acid ascorbic mất đi. Mức độ này đạt được sau 270 ngày tồn trữ ở -12°C và sau 150 ± 200 ngày tồn trữ ở nhiệt độ $4,5^{\circ}\text{C}$. Các mẫu mà phần nước quả trong được cô đặc lạnh khi chế biến thể hiện sự giảm acid ascorbic ít hơn.

3.3 Ảnh hưởng của lạnh đông và tan giá đến đặc tính cảm quan của sản phẩm

Mùi và vị là hai chỉ tiêu cơ bản được sử dụng để đánh giá cảm quan sản phẩm. Mùi của trái cây thường được đánh giá bằng phân tích cảm quan và chịu ảnh hưởng bởi độ nhạy của cảm quan viên. Ngoài ra, các kỹ thuật phân tích hiện đại (phép phân tích sắc ký và phép phân tích quang phổ) cũng được áp dụng để xác định các hợp chất mùi hiện diện trong quả.

3.3.1 Đánh giá mùi bằng giác quan

El-Ashwah *et al.* (1974) sử dụng phân tích cảm quan để xác định sự thay đổi xảy ra trong khi trữ đông ở nhiệt độ -12°C của nước chanh tiệt trùng và không tiệt trùng. Kết quả cho thấy, những loại nước quả không tiệt trùng duy trì nhiều mùi hương mong muốn trong suốt thời gian dài hơn nước quả tiệt trùng. Thành phần dễ bay hơi giảm trong cả hai loại nước chanh có qua chế độ thanh trùng và không thanh trùng trong suốt 10 tháng tồn trữ. Nước chanh có thể bảo quản 10 tháng ở nhiệt độ -12°C mà không cần thanh trùng hoặc xử lý hóa chất. Tuy nhiên, Lee *et al.* (1983) cũng đã tìm thấy sự hư hại mùi hương của nước chanh dây trong suốt thời gian trữ đông. Nước chanh có qua xử lý nhiệt ở 75°C trong vòng 80 giây và nước chanh không gia nhiệt trước khi lạnh đông được lạnh đông và tồn trữ tại -20°C trong vòng 12 tháng. Sau 12 tháng, sản phẩm có qua xử lý nhiệt có sự suy giảm về mùi vị nhưng ở mức độ có thể chấp nhận được; trong khi sản phẩm không qua xử lý nhiệt trước có mùi vị không được chấp nhận. Như

vậy, thông thường sản phẩm nước chanh trái qua quá trình tiệt trùng có chất lượng kém hơn so với sản phẩm lạnh đông; tuy nhiên, việc tiền xử lý nhiệt (chần) trước khi lạnh đông giúp mùi của quả được giữ ổn định.

3.3.2 Đánh giá mùi bằng phương pháp hóa học

3.3.2.1 Phương pháp enzyme

Hàm lượng peroxidase có ảnh hưởng quan trọng đến chất lượng trái cây (Burnette, 1977). Trong suốt quá trình lạnh đông, các enzyme không bị phá hủy mà tiếp tục sản sinh ra mùi vị kém và kèm theo sự thay đổi màu của sản phẩm. Trong đó, peroxidase là một trong những enzyme bền nhiệt trong trái cây, nó được xem là một trong những chỉ số cơ bản để đánh giá quá trình chần. Nếu peroxidase bị vô hoạt thì tất cả các enzyme trong sản phẩm khác cũng bị vô hoạt theo. Chính vì thế, việc nghiên cứu mức độ vô hoạt enzyme peroxidase được xem như là phương thức đánh giá sự thay đổi mùi vị và màu sắc của thực phẩm.

Bên cạnh peroxidase (POD, EC 1.11.1.1), polyphenoloxidase (PPO, EC 1.14.18.1) trong một số trường hợp cũng được quan tâm do PPO là enzyme kém bền nhiệt nhưng lại có đặc tính ổn định nhiệt hơn POD trong trái cây. Hoạt tính peroxidase và polyphenoloxidase bị giảm trong suốt quá trình lạnh đông và sự hoạt động lại không được kiểm soát trong suốt quá trình tồn trữ. Sau 4 tháng tồn trữ xoài tại nhiệt độ -18°C , hơn 40% hoạt tính POD và 20% hoạt tính PPO bị ức chế. Tuy nhiên, sự phá hủy chất lượng dinh dưỡng và cảm quan của trái cây như xoài đông lạnh do hoạt động của enzyme PPO không giữ vai trò quan trọng.

3.3.2.2 Vị đắng trong những quả citrus

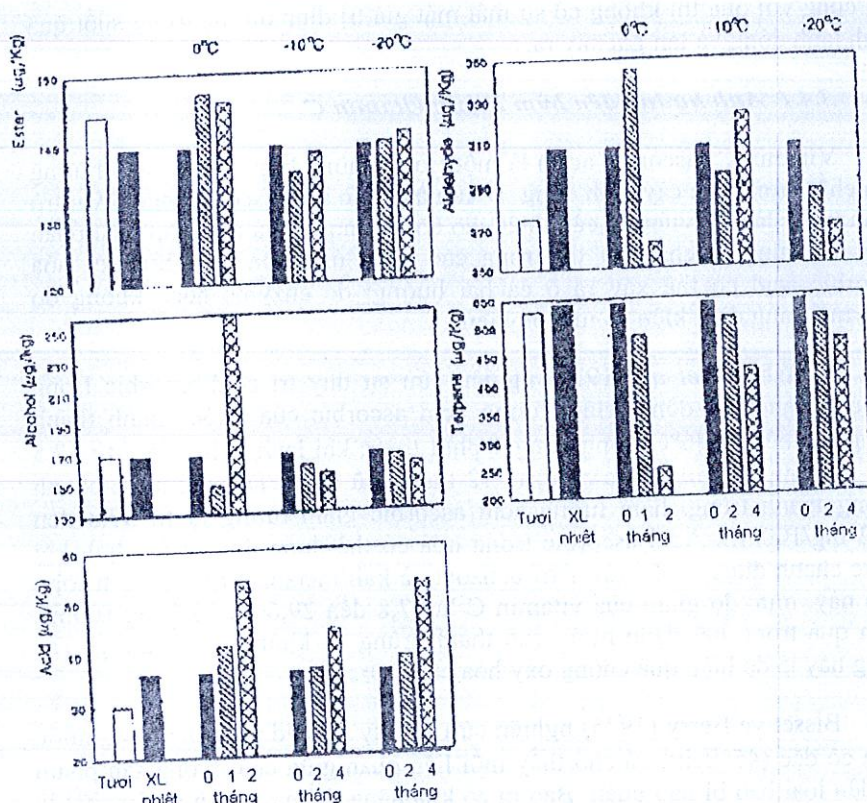
Maotani *et al.* (1978) nghiên cứu cơ chế hình thành vị đắng của một số quả citrus (*Citrus natsudaidai*) gây ra bởi quá trình lạnh đông. Vị đắng này được hình thành bởi hợp chất glycoside naringin hòa tan trong nước. Sự gia tăng vị đắng của thịt quả lạnh đông phụ thuộc vào sự gia tăng hàm lượng naringin trong nước ép trái cây. Một lượng lớn naringin được tiết ra từ màng tế bào và từ mô thịt khi quả lạnh đông bị nghiền nát. Tiếp theo đó, năm 1983, Maotani *et al.* đã nghiên cứu sự thay đổi của hàm lượng naringin trong nước của *Citrus natsudaidai* bằng HPLC. Qua đó, hợp chất tạo vị glycoside được tìm thấy là naringenin 7 β -rutinoside (narirutin), naringenin 7 β -neohesperidoside (naringin) và hesperitin 7 β -neohesperidoside (neohesperidin). Khi trái cây đã được chế ra đem xử lý ở nhiệt độ $-6,5^{\circ}\text{C}$ khoảng 11 giờ, hàm lượng của naringin tăng từ khoảng 18 mg% sau xử lý đến khoảng 30mg% sau 4 tuần tồn

trữ ở nhiệt độ 4°C . Hàm lượng naringin vẫn duy trì ở mức này khi thời gian tồn trữ kéo dài hơn.

3.3.2.3 Hợp chất mùi

Dầu tây được sử dụng trong nhiều vấn đề nghiên cứu ảnh hưởng lạnh đông, tồn trữ lạnh và tan giá. Đây là loại trái cây chịu đựng được nhiều sự thay đổi trong suốt quá trình chế biến lạnh đông. Lạnh đông dầu tây có lẽ là cách tốt nhất để bảo vệ mùi của sản phẩm. Thành phần mùi thơm của những trái dầu tây thu hoạch tươi và lạnh đông được kiểm tra trong nhiều nghiên cứu sử dụng sắc ký và phép quang phổ nghiệm (GC – MS). Methyl và ethyl butanoate, methyl và ethyl hexanoate, *trans*-2-hexenyl acetate, *trans*-2-hexenal, *trans*-2-hexen-1-ol, cũng như 2,5-dimethyl-4-methoxy-3(2H)-furanone được nhận dạng là thành phần bay hơi chủ yếu. Lạnh đông nhanh đưa đến kết quả làm giảm nồng độ của các hợp chất tạo mùi thơm. Tuy nhiên, một lượng cao hơn của hợp chất 2,5-dimethyl-4-methoxy-3(2H)-furanone được tìm thấy trong quả anh đào lạnh đông so với một số trái cây khác. Hàm lượng chất dễ bay hơi yếu di trong suốt quá trình tồn trữ lạnh đông dầu tây, trong khi có sự gia tăng thành phần hợp chất dễ bay hơi (Banev, 1982).

Yen *et al.* (1992) kiểm tra sự thay đổi thành phần mùi vị dễ bay hơi của purée ôi trong suốt quá trình chế biến và tồn trữ lạnh đông. Sự thay đổi này được đánh giá bằng chưng cất Linkens – Nickerson và GC – MS mao dẫn. Ôi sau quá trình chế biến ($85 \pm 88^{\circ}\text{C}$, 24 giây), tiến hành trữ đông trong 4 tháng tại các nhiệt độ 0, -10 , và -20°C . Kết quả được so sánh với purée ôi tươi, không qua giai đoạn thanh trùng. Ở purée ôi thanh trùng, có sự hình thành mùi xấu, kèm theo màu sắc kém và giảm chất lượng cảm quan khi dùng trong chế biến nước ôi phối trộn khác nhau. Trong trường hợp purée không qua giai đoạn xử lý nhiệt, có 27 hợp chất bao gồm 2 acid, 5 alcohol, 6 andehyde, 7 ester và 7 hydrocarbon được xác định từ phép sắc ký. Trong suốt quá trình thanh trùng, hàm lượng ester giảm; aldehyde, terpene và acid tăng nhưng lượng alcohol hầu như không đổi (hình 12.1). Ester, alcohol và acid duy trì không thay đổi hoặc tăng trong thời gian trữ đông, trong khi cồn và terpenes giảm nhẹ trong quá trình bảo quản ở nhiệt độ $-10 \pm -20^{\circ}\text{C}$.



Hình 12.1 Sự thay đổi của chất dễ bay hơi trong puree ôi được thanh trùng và tồn trữ ở các nhiệt độ khác nhau
(Nguồn: Jeremiah, 1996)

3.3.3 Đánh giá cấu trúc

Cấu trúc của quả có ảnh hưởng lớn nhất do quá trình lạnh đông, tồn trữ lạnh đông và tan giá.

Sự trương phồng, áp lực của nguyên sinh chất tế bào chống lại thành tế bào là tác động quan trọng nhất đến sự thay đổi cấu trúc của quả có đặc tính giòn, mọng nước. Khi tế bào bị phá hủy, sự chuyển động thẩm thấu của nước từ nguyên sinh chất thông qua màng tế bào sẽ thay đổi và không thể khôi phục lại. Do đó, sự phá vỡ màng tế bào và thành tế bào là cơ chất quan trọng nhất trong việc làm giảm sự duy trì dịch lỏng trong quả, tăng sự rỉ dịch suốt quá trình lạnh đông và tan giá (Munoz-Delago, 1978).

Tồn trữ lạnh đông có lẽ là nguyên nhân gây ra sự mất nước cho sản phẩm do sự dao động nhiệt độ tồn trữ ở dưới điểm đóng băng. Khi nhiệt độ tăng nước sẽ bốc hơi từ trái cây. Khi nhiệt độ giảm, hơi nước ngưng tụ bề mặt bao bì bởi vì phần nước này được làm lạnh nhanh hơn quả. Chính vì thế, việc ngăn chặn sự rã đông của trái cây trong quá trình tồn trữ rất quan trọng do sau khi tan giá, nước trong quả sẽ lạnh đông chậm lại. Sự hình thành các tinh thể đá lớn là nguyên nhân phá hủy cấu trúc mô quả. Sự tan chảy của nước đá là quá trình thu nhiệt, do đó nhiệt sẽ được hấp thu trong suốt quá trình tan giá. Sản phẩm sẽ nhận nhiệt từ môi trường không khí xung quanh hay từ môi trường tan giá, tuy nhiên, nó cũng có thể lấy nhiệt bên trong mô tế bào. Do đó, sự tái đông chậm, từng phần cũng có thể xảy ra trong suốt quá trình tan giá, kết quả là tạo sự phá hủy sâu hơn cấu trúc màng và thành tế bào, tăng sự rỉ dịch. Lượng rỉ dịch trong suốt quá trình lạnh đông và tan giá thường được sử dụng để đánh giá sự phá hủy của quá trình tan giá.

Bên cạnh sự thay đổi cấu trúc do sự hình thành tinh thể đá và ứng dụng lạnh đông nhanh trong việc ngăn cản sự phá vỡ mô tế bào, cái thiện cấu trúc nói chung, quả và các sản phẩm từ quả có đặc tính riêng tác động đến sự biến đổi này.

3.3.3.1 Cấu trúc tế bào

Szczesniak và Smith (1969), trình bày chi tiết nghiên cứu dâu tây lạnh đông chứng minh mối liên hệ giữa đặc tính cấu trúc và mức độ tổn thương nội bào.

Thành tế bào trái cây, đặc biệt ở phiên giữa có hàm lượng pectin cao. Trong suốt quá trình chín, có sự de-ester hóa pectin xảy ra, làm cho mô trái cây trở nên mềm hơn. Việc bổ sung Ca^{2+} trước khi lạnh đông sẽ làm cho độ cứng của trái cây gia tăng như trường hợp của một số loại rau (Chương 11) (Wolford *et al.*, 1971). Crivelli *et al.* (1973) cũng đã nghiên cứu và cho thấy, sự rỉ dịch trong một số dâu tây khác nhau khi những trái này được phun chất $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ suốt mùa nở hoa. Tuy nhiên, trong một số loại quả khác, việc sử dụng Ca^{2+} không có tác động đáng kể. Điều này là do sự khác biệt về hàm lượng pectin và đặc biệt là pectin có độ methoxyl thấp (Ried *et al.*, 1986). Trong dâu tây, tỷ lệ pectin hòa tan trong nước thấp, tương ứng với sự giảm cấu trúc sản phẩm.

3.3.3.2 Tốc độ lạnh đông

Nhìn chung, tốc độ lạnh đông cao là nguyên nhân tạo ra tinh thể đá nhỏ nên giảm sự di chuyển của nước và ít phá vỡ thành tế bào trong mô (Brown, 1977).

Holdsworth (1970) nghiên cứu lạnh đông dâu tây trong dung dịch N_2 lỏng hoặc Freon đã đưa đến giá trị độ cứng cao hơn và sự rỉ dịch thấp hơn những trái cây có đặc tính mọng nước lạnh đông bằng thổi gió. Ảnh hưởng tích cực của tốc độ lạnh đông nhanh được duy trì suốt $6 \div 12$ tháng khi tồn trữ ở khoảng nhiệt độ -20 và -30°C . Tuy nhiên, tốc độ lạnh đông cao hơn mức $1,5 \text{ cm/h}$ sẽ không có khả năng cải thiện và duy trì đáng kể chất lượng sản phẩm. Thêm vào đó, ảnh hưởng tích cực của việc lạnh đông nhanh sẽ không được phát huy nếu điều kiện tồn trữ không đạt yêu cầu, xảy ra sự dao động nhiệt độ (Munoz-Delago, 1978).

Bên cạnh đó, lạnh đông nhanh bằng các tác nhân lạnh sôi có thể làm thay đổi đột ngột nhiệt độ giữa bề mặt sản phẩm và nội bào, làm vỡ quá lạnh đông thành từng phần nhỏ, mất đi hình dạng, tính chất đặc trưng của sản phẩm. Do đó, quá trình lạnh đông cần được tiến hành đúng kỹ thuật, tránh sự tiếp xúc trực tiếp giữa quả và môi trường lạnh đông (Wolford *et al.*, 1971).

3.3.4 Ảnh hưởng của giống và mức độ chín của quả đến cấu trúc sản phẩm

Các yếu tố như giống, độ chín, vùng trồng trọt, mùa vụ thu hoạch quả cũng có ảnh hưởng đến thời gian trữ đông và có ảnh hưởng tích cực đến tốc độ lạnh đông.

Sự mất dịch và tích tụ dịch trong quá trình tan giá sẽ xảy ra nhiều hơn ở quả chín hoàn toàn. Tuy nhiên, kích cỡ quả hầu như không có ảnh hưởng đến sự rỉ dịch. Trong một số nguyên liệu như dâu tây, sự mất mát dịch bào tăng khi khối lượng quả tăng (Crivelli and Rosati, 1974).

Sự khác biệt về giống có thể là nguyên nhân tạo nên sự khác biệt về tính chất nguyên liệu và có ảnh hưởng đến sự thay đổi cấu trúc, sự rỉ dịch của quả lạnh đông. Giống anh đào đen sau lạnh đông ít xảy ra sự rỉ dịch hơn khi so với giống anh đào đỏ (sự mất dịch là $0 \div 7,17\%$ cho anh đào đen và anh đào đỏ là $9,8 \div 26,7\%$).

3.4 Ảnh hưởng lạnh đông, tồn trữ lạnh đông và tan giá đến giá trị dinh dưỡng của trái cây đông lạnh

Giá trị dinh dưỡng của trái cây liên quan đến hàm lượng của khoáng, đường, protein, béo và vitamin. Trong đó, vitamin có lẽ là thành phần quan trọng nhất và là thành phần nhạy cảm nhất đối với sự phá hủy.

Trong suốt quá trình lạnh đông, tồn trữ và tan giá, vitamin và chất khoáng có thể bị hòa tan trong nước thoát ra từ mô tế bào. Nếu phần chất dịch được sử dụng tiếp cho các quá trình chế biến tiếp theo hay được tiêu thụ cùng với quả thì không có sự mất mát giá trị dinh dưỡng trong suốt quá trình lạnh đông và tan giá xảy ra.

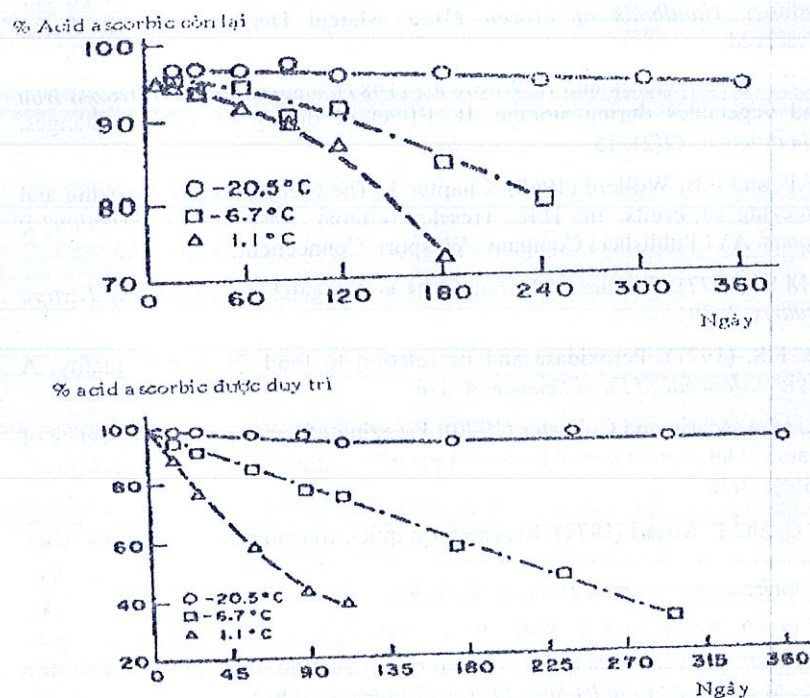
3.4.1 Ảnh hưởng đến hàm lượng vitamin C

Vitamin C (ascorbic acid) là một trong những hợp chất có ảnh hưởng đến chất lượng trái cây lạnh đông. Điều này là do acid ascorbic ngoài vai trò quan trọng là một vitamin cần thiết cho cơ thể, nó còn là một hợp chất phản ứng, nó cũng là chất chỉ thị trong các phản ứng hóa học. Sự oxy hóa ascorbic acid có thể xảy ra ở cả hai hướng: do enzyme hoặc không do enzyme trong điều kiện có mặt oxygen.

El-Ashwah *et al.* (1974) nghiên cứu sự duy trì acid ascorbic trong nước chanh lạnh đông. Hàm lượng acid ascorbic của nước chanh thanh trùng ở nhiệt độ 76°C trong vòng 1 phút trước khi lạnh đông giảm từ $37,5$ đến $25,4 \text{ mg/100mL}$ nước quả sau 12 tháng trữ đông. Đối với nước chanh không thanh trùng, hàm lượng acid ascorbic giảm tương tự từ $37,8$ đến $21,2 \text{ mg/100mL}$. Acid ascorbic trong quả có thể được duy trì ổn định khi nước chanh được xử lý với natri benzoat và kali metabisulfit. Trong trường hợp này, mức độ giảm của vitamin C là $37,8$ đến $29,6$ và $26,5 \text{ mg/100mL}$ dịch quả trong hai dạng nước quả thanh trùng và không thanh trùng. Tác động này là do hiệu quả chống oxy hóa của SO_2 .

Bisset và Berry (1975) nghiên cứu sự duy trì acid ascorbic trong nước cam cô đặc (45°Brix) và cho thấy mối liên quan giữa chất lượng sản phẩm và đến loại bao bì bảo quản. Bao bì có khả năng thẩm oxygen nhiều nhất là thùng chứa làm bằng cellulose/PE (fiber/polyethylen), trong khi bao bì carton có tráng kim loại (foil carton) ít thẩm khí nhất. Nước cam cô đặc được lạnh đông ở nhiệt độ $-20,5^\circ\text{C}$ và chuyển đến tồn trữ tại nhiệt độ $-20,5$, $-6,7$ và $1,1^\circ\text{C}$. Kết quả cho thấy, chỉ có sự khác biệt nhỏ về hàm lượng acid ascorbic sau một năm tồn trữ tại nhiệt độ thấp ($-20,5^\circ\text{C}$). Hàm lượng acid ascorbic được duy trì với tỷ lệ $91,5$ và $93,5\%$ cho sản phẩm được giữ trong thùng PE và thùng kim loại (hình 12.2).

Sau 8 tháng tồn trữ tại nhiệt độ $-6,7^\circ\text{C}$, mức độ duy trì acid ascorbic trong nước trái cây bảo quản trong bao bì có độ thẩm oxygen cao là 43% , trong khi loại còn lại là 79% . Ở nhiệt độ bảo quản $1,1^\circ\text{C}$, giá trị này đạt 44 và 89% sau 3 tháng tồn trữ.



Hình 12.2 Sự duy trì hàm lượng acid ascorbic trong nước cam cô đặc được tồn trữ trong bao bì khác nhau
(Nguồn: Skrede, 1996)

3.4.2 Các vitamin khác

Ngoài vitamin C, một số vitamin khác cũng nhạy cảm với sự phá hủy hóa học. Do đó, các bước trong tiến trình chế biến cần phải được tiến hành kỹ lưỡng nhằm bảo vệ các thành phần có ích không bị phá hủy.

Nghiên cứu của Spiess (1984) đối với khả năng duy trì vitamin nhóm B và carotene trong quá trình lạnh đông cho thấy, khi dầu tây được lạnh đông và tồn trữ lạnh ở -18°C , chỉ có thiamine và pyridoxine bị suy giảm sau 12 tháng bảo quản; trong khi các vitamin khác vẫn được duy trì ổn định. Điều này cho thấy, việc duy trì vitamin nhóm B có thể được thực hiện khi quả lạnh đông ở nhiệt độ -18°C và thời gian tồn trữ có thể đạt đến 12 tháng.

Trong khi đó, β -carotene và các hợp chất màu carotenoid như α - và γ -carotene, cryptoxanthin bị phá hủy một phần khi lạnh đông. Hàm lượng β -carotene giảm dần trong suốt quá trình trữ đông cả chua (Urbanyi and Horti, 1989) và xoài (Marin *et al.*, 1992).

3.5 Ảnh hưởng của vi sinh vật đến chất lượng và sự an toàn thực phẩm trong lạnh đông

Hầu hết mọi loại mô của trái cây khi chín đều rất mềm và dễ bị tác động do nhiễm phải nấm men, nấm mốc và vi khuẩn. Tuy nhiên, Marth (1973) nghiên cứu về sự phát triển về vi sinh vật trong trái cây và nước trái cây cho thấy, *Clostridium botulinum* sẽ không tăng nhanh trong môi trường acid và không hình thành độc tố ở giá trị pH dưới 4.5. Độ pH của trái cây thấp tạo điều kiện cho vi khuẩn chịu acid như *Lactobacilli* phát triển nếu các vi khuẩn này không bị nấm mốc mọc lan.

Tế bào vi khuẩn bị chết trong giai đoạn lạnh đông là do sự hình thành tinh thể đá trong nội bào (Marth, 1973, trích dẫn bởi Skrede, 1996). Lạnh đông chậm với sự hình thành tinh thể đá lớn được cho là có lợi từ một số quan điểm về vi sinh vật do nó phá vỡ cấu trúc tế bào vi sinh vật, giết nhiều vi sinh vật. Tuy nhiên, sự phát triển của vi sinh vật cũng phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhiệt độ càng thấp sẽ ức chế sự phát triển của vi sinh vật. Lạnh đông ở nhiệt độ -20°C thì giảm sự thiệt hại do nấm men và nấm mốc hơn là khi lạnh đông tại -10°C . Tế bào nấm men trở nên kém hoạt động khi lạnh đông ở nhiệt độ -80°C so với ở -20°C .

Tan giá cũng ảnh hưởng đến sự tồn tại của vi sinh vật. Suốt quá trình tan giá chậm, sự kết tinh lại có thể xảy ra, phá vỡ cấu trúc tế bào, tế bào vi sinh vật đang ở dạng tiềm ẩn bắt đầu phát triển trở lại, gây hư hỏng cho sản phẩm, đặc biệt ở các vị trí thương tổn của mô trái cây. Sau khi tan giá, các trái cây mềm sẽ bị vi sinh vật xâm nhập nhiều hơn những trái cây tươi và cứng (Hsu and Beuchat, 1986).

Bởi vì lạnh đông không tiêu diệt hoàn toàn vi sinh vật, chính vì thế, quá trình thu hoạch và vận chuyển trái cây đến nơi chế biến cần được tiến hành cẩn thận nhằm ngăn cản sự nhiễm và phát triển của vi khuẩn, nấm men, nấm mốc ở thời điểm trước lạnh đông. Làm lạnh nhanh sau khi thu hoạch là một yêu cầu quan trọng để hạn chế sự phát triển của vi sinh vật. Nguồn lây nhiễm hàng đầu của vi sinh vật trong nước trái cây là do sử dụng nguyên liệu thô chất lượng nghèo và không phù hợp điều kiện vệ sinh suốt quá trình thu hoạch (Deshpande *et al.*, 1984).

Tóm lại, có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến trái cây và sản phẩm của trái cây trong suốt quá trình lạnh đông, trữ đông và tan giá sản phẩm. Cách thức lạnh đông của nhiều loại trái cây phụ thuộc vào mức độ chín thuận thực khác nhau và cách xử lý sơ bộ trước khi lạnh đông.

Lạnh đông nhanh, nhiệt độ tồn trữ thấp, cũng như sự ngăn chặn oxygen bằng bao gói đúng cách giúp duy trì chất lượng của trái cây. Tốc độ lạnh đông nhanh cùng với việc đảm bảo các tiến trình sản xuất tiếp theo giúp chất lượng quả được duy trì tốt nhất.

Lạnh đông chậm cũng được tiến hành đối với các loại quả được sử dụng trong sản xuất nước quả. Lạnh đông chậm với sự hình thành tinh thể lớn, phá vỡ cấu trúc tế bào, giúp quá trình xay cắt dễ chế biến nước quả trở nên thuận lợi.

Như vậy, tùy vào mục đích của quá trình sử dụng mà cách thức lạnh đông khác nhau có thể được lựa chọn.

CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Những chất nào thường được sử dụng để thêm vào trái cây nhằm mục đích cải thiện chất lượng và thời gian trữ đông? Mục đích và tác động của chúng là gì?
2. Nhiệt độ và bao bì có ảnh hưởng như thế nào đến chất lượng và thời gian bảo quản trái cây lạnh đông? Nêu một vài thí dụ minh họa cho vấn đề này.
3. Màu sắc của thịt quả thay đổi như thế nào trong quá trình lạnh đông và trữ đông tiếp theo?
4. Để duy trì cấu trúc cần lưu ý những vấn đề gì trong lạnh đông trái cây?

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Askae, A., S.K. El-Samahy, M.M.A. El-Baki, S.S. Ibrahim and M.G.A. El-Fadeel (1981). Production of lime juice concentrates using the serum-pulp method. *Alimentaria*, 20(5): 121.
- Banev, B. (1982). Effect of cold storage on the aroma constituents in cultivated strawberries, *Fragaria ananassa* cv. Senga Sengana, Senga Litessa and Senga Gourmella. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 41: 487.

- Bissett, O.W. and R.E. Berry (1975). Ascorbic acid retention in orange juice as related to container type. *Journal of Food Science*, 40: 178-180.
- Blond, G. and M. Lemeste (2004). Principles of Frozen Storage. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Frozen Food*. Marcel Dekker, Inc All Rights Reserved.
- Blonski, Z., A. Jedrzejczak and L. Wasowicz (1987). Natural losses of frozen fruit and vegetables during storage. II. Effect of during on quality changes. *Chodnictwo*, 22(2): 15.
- Boyle, F.P. and F.B. Wollord (1968). Chapter 3: The Preparation for Freezing and Freezing of Fruits. In: D.K. Tressler (editor). *Freezing Preservation of Foods*. AVI Publishers Company, Westport, Connecticut, 3: 70-112.
- Brown, M.S. (1977). Texture of frozen fruits and vegetables. *Journal of Texture Studies*, 7: 391.
- Burnette, F.S. (1977). Peroxidase and its relation to food flavor and quality. A review. *Journal of Food Science*, 4: 1-6.
- Cano, P., M.A. Marín and C. Fuster (1990). Freezing of banana slices. Influence of maturity level and thermal treatment prior freezing. *Journal of Food Science*, 55(4): 1070.
- Crivelli, G. and P. Rosati (1974). Research on quick freezing of strawberries. VIII. Influence of pre-freezing treatment on berry quality. *Ann Inst Sper Valorizzazione Technol Prod Agric*, 5: 93.
- Crivelli, G., P. Rosati and A. Polesello (1973). Research on quick freezing of strawberries. VI. Influence of calcium on production, flesh firmness and drip loss at thawing. *Annu Ist Sper Fruttic* (Rome), 4: 219-226.
- Deshpande, S.S., M. Cheryan, S.K. Sathe and D.K. Salunkhe (1984). Freeze concentration of fruit juice. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 20(3): 173.
- Edwards, M. and M. Hall (1988). Freezing for quality. *Food Manufacture*, 63(3): 41, 43, 45.
- El-Ashwah, F.A., H.K. El-Manawaty, H.N. Habashy and M.A. El-Shiaty (1974). Effect of storage on fruit juices: Frozen lime juice. *Agricultural Research Review*, 52(9): 79.
- Fellows, P. (2002). *Food processing technology: Principles and Practice* (second edition). CRC Press, Woodhead Publishing Limited.
- Fraczak, T. and M. Zalewska-Korona (1990). Effects of different freezing procedures applied to berries and of frozen products' storage conditions on the vitamin C content. *Przemysł Fermentacyjny I Owocowo-Warzywny*, 34(10): 19.

- Fuster, C. and G. Prestamo (1983). Quality of frozen strawberries during refrigerated storage. *Alimentaria*, 114(47): 49.
- Gorgatti-Netto, A., E.W. Bleinorth and L.C. Lazzarini (1973). Quality evaluation of frozen sliced mangoes in syrup. *Proceeding of the XIII International Congress Refrigeration*, 3: 265-270.
- Gradziel, P.H. (1988). The effect of frozen storage time, temperature and packing on the quality of the tomato cultivar Pink-red and Nova. *Dissertation Abstracts International B*, 48(9): 2609.
- Holdsworth, S.D. (1970). Fruit preservation developments reviewed. *Food Manufacture*, 45(8): 74.
- Hsu, E.J. and L.R. Beuchat (1986). Factors effecting microflora in processed fruit, commercial fruits processing (2nd ed). AVI, Westport, CT, p129.
- Jeremiah, L.E. (1996). *Freezing Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York, 183-246 pp.
- Kulisiewicz, J. and J. Kolasa (1974). Sugar as a factor enhancing the quality of frozen strawberries. *Przemysł Spożywczy*, 28(10): 433.
- Lee, Y.H., J.S. Chen and C.C. Chen (1983). *Quality improvement of passion fruit juice*. Food Industry Research and Development Institute No. E-95.
- Maotani, T., R. Matsumoto and N. Okudai (1983). Change in naringin content of natsumikan fruit after freezing. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 52(1): 1.
- Maotani, T., Y. Hase and R. Matsumoto (1978). Studies on bitterness in citrus fruits. I. Method for determination of naringin in natsudaikai (*Citrus natsudaikai Hayata*) fruits as related to palate. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 47(4): 546.
- Marín, M.A., P. Cano and C. Fuster (1992). Freezing preservation of four Spanish mango cultivar (*Mangifera indica* L.). *Chemical and biochemical aspects. Lebensmittel. Unters. Forsch*, 194(6): 566.
- Marth, E.H. (1973). Behaviour of food microorganisms during freeze-preservation. In: O.R. Fennema, W.D. Powrie and W.H. Marth (editors). *Low Temperature Preservation of Foods and Living Matter*. Marcel Dekker, New York, pp. 386.
- Morris, J.R., G.L. Main and W.A. Sistrunk (1991). Relationship of treatment of fresh strawberries to the quality of frozen fruit and preserves. *Journal Food Quality*, 14: 467.
- Mukerjee, P.K. (1979). Increasing the storage life of mango (*Mangifera indica* L.) by lowering the critical temperature. *Progressive Horticulture*, 10: 63-69.
- Munoz-Delago, J.A. (1978). Effect of freezing, storage and distribution on quality and nutritive attributes of foods. *Applied Science Publishers*, p.353.
- Passam, H.C., D.S. Maharaj and S. Passam (1981). A note of freezing as a method of storage of breadfruit slices. *Tropical Science*, 23(1): 67.
- Pinnavaia, G., M. Dalla-Rosa and C.R. Leric (1988). Dehydrofreezing of fruit using direct osmosis as concentration process. *Acta Alimentaria Polonica*, 14(1): 51-57.
- Plocharski, W. (1989). Strawberries-quality of fruit, their storage life and suitability for processing (Part IV). *Fruit Scientific Reports*, 16(3): 127.
- Ramana, K.V.R., H.S. Ramaswamy, B.A. Prasad, M.V. Patwardhan and S. Ranganna (1984). Freezing preservation of Totapuri mango pulp. *Journal of Food Science Technology*, 21: 282.
- Reid, D.S., J.M. Carr, T. Sajjanantakul and J.M. Labavitch (1986). Effect of freezing and frozen storage on the characteristics of pectin extracted from cell wall. Chemistry and Function of Pectins, *ACS Symposium Series 310*. Washington, DC, p200.
- Serratos, H.R., C.H. Mannheim and N. Passy (1983). Sulphur dioxide and carbon monoxide gas treatment of apples for enzyme inhibition prior to freezing. *Journal of Food Processing and Preservation*, 7(2): 93.
- Singh, K.K. (1977). Refrigerated storage and freezing of mango fruit in India. *Punjab Hort Journal*, 17(1/2): 6.
- Skrede, G. (1996). Fruits. In: L.E. Jeremiah (editor). *Freezing Effects on Food Quality*. Marcel Dekker, New York, 247-298.
- Spiess, W.E.L. (1984). Changes in ingredients during production and storage of deep - frozen food. *A review of the pertinent literature ZFL*, 8: 625.
- Szczesniak, A.S. and B.J. Smith (1969). Observations on strawberry texture. A three-pronged approach. *Journal of Texture Study*, 1: 65.
- Urbanyi, G. and K. Horti (1989). Colour and carotenoid content of quick frozen tomato cubes during frozen storage. *Acta Alimentaria*, 18(3): 247.
- Van der Heijden, A.H., G. Peer, L.B.P. Brussel and J.G. Kosmeijer (1979). Color measurement of orange, peach and apricot fruit drinks and of their raw materials in relation to pasteurization and storage. *Confructa*, 24(5/6): 195.
- Venning, J.A., D.J.W. Burns, K.M. Hoskin, T. Nguyen and M.G.H. Stec (1989). Factors influencing the stability of frozen kiwifruit pulp. *Journal of Food Science*, 54(2): 396-400.
- Wolford, E.R., R. Jackson and F.P. Boyle (1971). Quality evaluation of stone fruits and berries frozen in liquid nitrogen and in Frezozant 12. *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, 67(108): 131-136.
- Yen, G.C., H.T. Lin and P. Yang (1992). Changes in volatile flavor components of guava puree during processing and frozen storage. *Journal of Food Science*, 57: 679-685.

Chương 13

LANH ĐÔNG SẢN PHẨM TỪ SỮA VÀ TRỨNG

NỘI DUNG

1. Sự cần thiết của việc ứng dụng kỹ thuật lạnh đông trong bảo quản trứng và sữa
2. Chất lượng và sự an toàn của các sản phẩm sữa lạnh đông
3. Lạnh đông trứng và các sản phẩm từ trứng

Câu hỏi thảo luận

Tài liệu tham khảo

1. SỰ CẦN THIẾT CỦA VIỆC ỨNG DỤNG KỸ THUẬT LẠNH ĐÔNG TRONG BẢO QUẢN TRỨNG VÀ SỮA

Lĩnh vực lạnh đông và tồn trữ đông từ khi ra đời đã chứng tỏ được sự hữu hiệu trong việc kéo dài thời gian bảo quản và duy trì phẩm chất, hạn chế sự biến đổi chất lượng của nguyên liệu, đặc biệt trong lĩnh vực rau củ quả và các sản phẩm từ động vật, thủy sản. Đối với các nguồn nguyên liệu này, lạnh đông thường được áp dụng như giải pháp sơ chế, bảo quản nguyên liệu tươi. Không giống như trái cây hay thực phẩm có cấu trúc mô cơ, sản phẩm lạnh đông từ sữa được ăn ngay khi còn ở trạng thái đông, điển hình như kem, sữa trái cây hay yaourt đông lạnh (Kerr, 2006). Mặc dù sữa, pho mát hay bơ thường được bảo quản lạnh với thời gian sử dụng ngắn, tuy nhiên, với sự tiến bộ của khoa học kỹ thuật đã thúc đẩy việc áp dụng kỹ thuật lạnh đông với cả các dòng sản phẩm này nhằm đa dạng hóa và kéo dài thời gian bảo quản (Goff, 2006). Ở Việt Nam, một số các công ty cũng đã cho ra đời các dòng sản phẩm sữa “mát lạnh như kem” theo công nghệ lạnh đông và đang từng bước phát triển với nhiều hứa hẹn về thị trường tiêu thụ, đồng thời là nền tảng thúc đẩy sự tiêu thụ sữa và sản phẩm từ sữa vốn chưa được quan tâm ở các nước đang phát triển nói chung và Việt Nam nói riêng.

Khác với sữa, trứng là loại nguyên liệu được tiêu thụ rất rộng rãi ở hầu hết các quốc gia do vừa có thể sử dụng trực tiếp, vừa là thành phần cho việc chuẩn bị các loại thực phẩm chế biến khác nhau nhờ các chức năng linh hoạt của nó (Lai, 2006; Kerr, 2006). Đặc biệt, thành phần lòng đỏ và lòng trắng

của trứng có các chức năng rất khác biệt, nếu lòng trắng trứng được sử dụng với chức năng tạo bọt, tạo gel ở điều kiện gia nhiệt thì lòng đỏ trứng có khả năng nhũ hóa cao. Điều này dẫn đến nhu cầu cần thiết phải bảo quản trứng tươi và có thể phân tách riêng biệt lòng đỏ và lòng trắng cho từng mục đích sử dụng. Các kỹ thuật chế biến thường áp dụng bao gồm trữ lạnh, thanh trùng và lạnh đông trứng. Trứng lạnh đông được chứng minh có khả năng duy trì các tính chất chức năng và đặc tính sinh học tốt khi sử dụng nguồn nguyên liệu là trứng tươi có mật số vi khuẩn thấp, phá vỡ vỏ trứng trước khi tiến hành lạnh đông nhanh và có sự hỗ trợ của các tác nhân chống đông (cryoprotectant) phù hợp (Kerr, 2006).

Trong phạm vi của chương, các vấn đề về chất lượng và an toàn của sữa và các sản phẩm sữa lạnh đông – đặc biệt là kem, cũng như các vấn đề cần kiểm soát trong quá trình lạnh đông và trữ đông trứng và các sản phẩm, từ việc chọn lựa nguồn trứng thích hợp, tiền xử lý nguyên liệu, lạnh đông và sự đảm bảo chất lượng cũng như sự an toàn về mặt vi sinh sẽ được quan tâm.

2. CHẤT LƯỢNG VÀ SỰ AN TOÀN CỦA CÁC SẢN PHẨM SỮA LẠNH ĐÔNG

2.1 Giới thiệu

Các sản phẩm sữa lạnh đông được chia thành 2 nhóm chính: (1) nhóm sản phẩm sữa được lạnh đông để tăng thời gian bảo quản và cần được tan giá trước khi tiêu thụ, ngoài ra còn có (2) nhóm sản phẩm mà quá trình lạnh đông được áp dụng để phát triển cấu trúc mong muốn và được sử dụng ở dạng đông lạnh. Trong đó, sản phẩm đông lạnh từ sữa được phát triển và tiêu thụ chủ yếu ở nhóm thứ 2, đặc biệt là kem (ice – cream). Đồng thời, công nghệ lạnh đông kem cũng được xem là nền tảng cho việc lạnh đông các dòng sản phẩm sữa khác (Goff, 2006).

Thành phần chính của sữa bò thông thường bao gồm chất béo sữa (4%) ở dạng nhũ tương và phần còn lại được gọi là chất rắn sữa không béo (solid – non – fat, SNF) với thành phần chính là protein casein (2,6%) được cố định trong hệ thống mixen, whey và protein huyết thanh (0,45%), lactose hòa tan (4,8%) và muối khoáng (0,7%) (Fox and McSweeney, 1988). Các sản phẩm sữa đều chế biến dựa trên sự thay đổi thành phần, theo xu hướng phân tách riêng một thành phần. Điển hình như sự cô đặc pha béo trong sữa để tạo ra kem, bơ hay cô đặc protein để sản xuất pho mát, thậm chí là tách loại bột nước để chế biến sữa đặc hay sữa bột. Tùy thuộc vào từng loại sản phẩm mà việc tách loại nước ở tỷ lệ thay đổi, cùng với quá trình bảo quản

khác nhau được đề nghị. Diễn hình như kem – đến nay vẫn chưa có giải pháp bảo quản thích hợp hơn ngoài lạnh đông và thậm chí sử dụng ở trạng thái đông lạnh. Nhìn chung, hầu hết sự biến đổi chất lượng của sữa và sản phẩm từ sữa khi chế biến ở các điều kiện khác nhau và cả lạnh đông đều phụ thuộc vào chất béo sữa và chất rắn sữa không béo (Goff, 2006).

2.2 Ảnh hưởng của lạnh đông đến các thành phần của sữa

2.2.1 Chất béo sữa

Chất béo trong sữa và các sản phẩm từ sữa thường tồn tại ở dạng nhũ tương, trong đó các giọt béo thường có kích thước thay đổi từ 0,5 đến 5 μm (Fox and McSweeney, 1988). Các giọt cầu béo thường được bao phủ bởi protein và màng phospholipid sau khi được tiết ra từ con mẹ. Khi lạnh đông sữa, một trong những biến đổi vật lý không mong muốn là sự phân tách pha béo, mất trạng thái nhũ hóa. Việc tách lớp không chỉ làm giảm giá trị cảm quan mà còn làm chất lượng sữa nhanh bị biến đổi. Nguyên nhân dẫn đến sự liên kết của các chất béo trong suốt quá trình lạnh đông tĩnh là do sự hình thành và giãn nở kích thước của tinh thể đá tạo sự phá hủy cơ học màng cầu béo, dẫn đến sự hợp nhất của các giọt lòng béo làm tăng kích thước của các giọt phân tán (Walstra *et al.*, 1999). Sự đông hóa trước khi trữ đông có tác dụng hiệu quả trong việc tăng số lượng và diện tích bề mặt của chất béo, protein sữa dễ dàng hấp thu các giọt béo này, giảm sức căng bề mặt, hạn chế một phần sự phân tách chất béo ra khỏi sữa, sữa cô đặc hay thậm chí là kem cò hàm lượng béo thấp. Tuy nhiên, sự liên kết của các cầu béo vẫn hiện diện trong các sản phẩm này, phụ thuộc vào tốc độ lạnh đông và tan giá. Chính vì vậy, việc bổ sung thêm các hợp chất chống đông, diễn hình như đường có vai trò hiệu quả trong việc ổn định nhũ tương của chất béo sữa đông lạnh. Đường còn có tác dụng làm tăng nồng độ chất tan, đồng thời liên kết với nước nhờ đó làm tăng tỷ lệ pha không đóng băng, giới hạn sự tiếp cận của các tinh thể đá đối với các giọt béo trong hệ nhũ tương, hạn chế sự tách pha (Goff, 2006).

2.2.2 Chất rắn sữa không béo (SNF)

Lạnh đông và trữ đông có ảnh hưởng đáng kể đến protein của sữa (Walstra, 1990), làm cho mixen casein mất tính ổn định và kết tủa khi tan giá. Trên thực tế, việc kết tủa và tách lớp protein do lạnh đông có thể được ứng dụng để sản xuất cryo-casein, bằng cách lạnh đông huyết thanh sữa ở nhiệt độ -10°C và sau đó tan giá (Fox, 2003). Tuy nhiên, ở hầu hết các tiến trình khác, đây là điều không mong muốn đối với sản phẩm sữa lạnh đông,

là nguyên nhân tạo nên cấu trúc giống như uống “phần” (chalk) ngay cả khi chỉ một lượng rất nhỏ casein kết tủa (Morr and Richter, 1988).

Ở giai đoạn đầu của quá trình đông lạnh, sự keo tụ của casein từ sữa đông lạnh có tính thuận nghịch khi có sự khuấy trộn hay tác động nhiệt. Tuy nhiên, sự đông tụ này trở nên không thuận nghịch trong quá trình bảo quản tiếp theo. Các yếu tố góp phần vào sự bất ổn này là (i) nồng độ sữa cao, (ii) quá trình gia nhiệt sữa vượt quá 77°C , (iii) nhiệt độ bảo quản cao hơn -23°C và đặc biệt vượt quá -18°C , (iv) sản phẩm sau khi cô đặc được làm mát trong tủ lạnh và bảo quản kéo dài trước khi cấp đông (Morr and Richter, 1988). Các yếu tố này đều liên quan đến trạng thái của protein huyết thanh và đường lactose trong sản phẩm (Tumerman *et al.*, 1954; Mahoney, 1997).

Morr và Richter (1988) đã khẳng định lạnh đông chậm có vai trò tích cực trong sự ổn định đặc tính của protein khi so sánh với lạnh đông nhanh. Việc duy trì tốc độ lạnh đông là nguyên nhân thúc đẩy sự hình thành các mầm lactose. Sự ổn định của casein trong sữa phụ thuộc rất lớn vào trạng thái của lactose (Tumerman *et al.*, 1954). Ở trạng thái hòa tan, lactose làm hạ thấp điểm bắt đầu đóng băng, dẫn đến sự giới hạn nồng độ của các muối hòa tan trong pha đóng băng, làm tăng độ nhớt của pha này (Morr and Richter, 1988; Roos, 1997). Ở một độ nhớt thích hợp là điều kiện để casein duy trì trạng thái ổn định (Morr and Richter, 1988). Khi nước đóng băng tạo sự cô đặc lạnh, nồng độ lactose và các muối khoáng hòa tan trong dung môi nước ở pha đóng băng tăng dần theo sự giảm nhiệt độ đông lạnh. Nồng độ các chất tan này tăng là 10 lần khi nhiệt độ giảm xuống $-7,5^{\circ}\text{C}$ và tăng 30 lần ở nhiệt độ thấp hơn đủ để có sự kết tinh lại của lactose, kéo theo sự kết tủa đáng kể của muối CaHPO_4 và $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ dẫn đến sự hình thành chất keo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, làm giảm cường độ ion H^+ , kết quả là pH của sữa giảm từ 6,7 xuống khoảng 6,0 và nồng độ Ca^{2+} tăng, hệ quả là sự kết tủa các mixen casein (Fox, 2003). Trong khi đó, sự kết tinh của lactose dẫn đến sự gia tăng nhiệt độ đóng băng, làm gia tăng sự kết tinh của nước ở nhiệt độ không đổi. Hệ quả làm tăng nồng độ các muối hòa tan, tăng độ acid hay giảm pH thấp xuống hơn 6,0 kéo theo sự mất cân bằng của hệ keo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ làm casein kết tủa. Roos (1997) đã khảo sát và cho thấy, chỉ cần 40% lactose kết tinh cũng đủ để làm casein bất ổn và mất đặc tính chức năng.

Tuy nhiên, việc lạnh đông chậm trong nhiều trường hợp đều không mong muốn do có thể dẫn đến sự phá vỡ màng cầu béo. Chính vì vậy, việc thẩm tích, siêu lọc sữa trước khi đông lạnh là giải pháp giúp gia tăng sự ổn định của protein, ngăn cản sự kết tinh của lactose – giúp lactose duy trì ở trạng thái quá lạnh, ngăn cản sự hình thành các mầm kết tinh (Tumerman *et al.*, 1954). Như đã đề cập ở chương 6, việc điều khiển nhiệt

độ thấp hơn nhiệt độ chuyển pha thủy tinh cũng là yếu tố giúp ngăn cản sự hình thành tinh thể đá có kích thước lớn, hình thành trạng thái vô định hình, giúp làm tăng sự ổn định của các thành phần trong pha không đóng băng (Roos, 1997).

2.2.3 Thay đổi độ hạ băng điểm (nhiệt độ bắt đầu đóng băng của nước trong sữa và sản phẩm sữa)

Giống như tất cả các thực phẩm khác, sự hiện diện của các thành phần chất tan khác trong sữa làm giảm thấp nhiệt độ bắt đầu đóng băng của nước, được xác định theo định luật Raoult. Singh *et al.* (1997) đã chứng minh, cứ một mol chất tan hiện diện trong sản phẩm sẽ làm hạ nhiệt độ đóng băng của sữa xuống một khoảng $\Delta T = 1,86^{\circ}\text{C}$. Do đó, nhiệt độ bắt đầu đóng băng có thể được sử dụng để ước lượng khối lượng phân tử của chất hòa tan tinh khiết hay dự đoán khối lượng phân tử trung bình của hỗn hợp các chất tan.

Trong sữa, lactose chi phối 55% mức độ giảm điểm đóng băng của sữa nguyên kem hay sữa gầy, trong khi đó muối chloride chi phối 25% và các loại muối còn lại – điển hình như calcium, potassium, magnesium, lactate, phosphate và citrate có tác động 20% đến nhiệt độ bắt đầu đóng băng của sữa (Sherbon, 1988).

Trong công nghiệp chế biến sữa, nhiệt độ bắt đầu đóng băng của sữa là thông số quan trọng để điều khiển chất lượng sản phẩm, xác định có hay không sự thêm nước vào trong sữa dù vô ý hay vì bất kỳ mục đích nào (Harding, 1983).

Nhìn chung, điểm đóng băng của sữa thường dao động trong khoảng từ $-0,512$ đến $-0,550^{\circ}\text{C}$ và có giá trị trung bình là $-0,522^{\circ}\text{C}$ (Singh *et al.*, 1997). Điểm đóng băng của sữa phụ thuộc vào hàm lượng nước có trong sản phẩm và sự hòa tan của lactose cũng như các muối khác (bảng 13.1). Sự hiện diện của chất béo, protein và các chất keo không có ảnh hưởng đáng kể đến nhiệt độ đóng băng của sản phẩm. Do đó, nhiệt độ đóng băng của sữa nguyên kem và sữa gầy đều có thể được xác định dựa trên sự phân tách các thành phần của sữa.

Bảng 13.1 Nhiệt độ bắt đầu đóng băng của một số sản phẩm sữa

Sản phẩm	Nhiệt độ bắt đầu đóng băng, $T_f (^{\circ}\text{C})$
Sữa đặc	
Sữa tách béo (sữa gầy), 64% ẩm	-3,1
Sữa đặc nguyên kem có đường (20% SNF, 42% đường, 30% ẩm)	-15
Pho mát	
Cottage (độ ẩm 79%)	-1,2
Cheddar (độ ẩm 34%)	-13
Cheddar (độ ẩm 39%)	-7
Brick (độ ẩm 42%)	-9
Swiss (độ ẩm 40%)	-10
Bơ	
Không muối (độ ẩm 20%)	0
Có muối (độ ẩm 18%)	$-9 \div -20$

(Nguồn: Keeney and Kroger (1974), trích dẫn bởi Goff, 2006).

Gill (2006) đã tìm ra cách xác định điểm đóng băng của một sữa công thức theo phương trình:

$$W = \frac{(C - D)(100 - S)}{C}$$

Với:

- W: hàm lượng nước có trong sữa công thức (w/w)
- S: hàm lượng chất rắn có trong sữa công thức (w/w)
- C: nhiệt độ bắt đầu đóng băng của sữa nguyên chất ($^{\circ}\text{C}$), thường được chọn là $-0,522^{\circ}\text{C}$.
- D: nhiệt độ bắt đầu đóng băng của sữa công thức cần xác định ($^{\circ}\text{C}$)

2.3 Kem – sản phẩm của công nghệ lạnh đông

Kem rất được ưa chuộng ở nhiều quốc gia, được sử dụng phổ biến như một sản phẩm tráng miệng từ mức độ dân dã đến cao cấp, trong các hệ thống nhà hàng lớn. Các thành phần cơ bản sử dụng để chế biến kem được tổng hợp ở bảng 13.2. Tuy nhiên, yếu tố quyết định sự thành công của kem không phải chỉ là công thức mà là quá trình lạnh đông để giúp tạo hệ nhũ

trương bền, đồng thời giúp giữ bọt khí tạo độ xốp cho kem, giúp hình thành nên một cấu trúc đặc trưng cho sản phẩm và tạo sự tan chảy nhanh của kem khi ăn, nói cách khác, tạo tinh thể đá có dạng vô định hình hay kích thước tối đa trong khoảng $40 \div 50 \mu\text{m}$ (Marshall *et al.*, 2003).

Bảng 13.2 Thành phần chủ yếu sử dụng trong các công thức chế biến kem

Thành phần	Tỷ lệ sử dụng (%)
Chất béo sữa	14 – 16
Kem cao cấp	10 – 14
Kem thông thường	2 – 6
Kem ít béo	9 – 12
Chất rắn sữa không béo (SNF)	10 – 16
Đường sucrose	0 – 6
Syrup bắp	0 – 0,5
Chất ổn định/chất nhũ hóa	
Chất rắn tổng số (100-% nước)	40 – 45
Kem cao cấp	36 – 40
Kem thông thường	28 – 32
Kem ít béo	

(Nguồn: Goff, 2006).

Để thực hiện được điều này, nhiều công đoạn và thiết bị lạnh đông khác nhau được áp dụng:

- Lạnh đông bề mặt được áp dụng cho khâu đầu tiên, khi tiến hành phối trộn các thành phần để tạo nhũ tương.
- Lạnh đông bằng hệ thống đối lưu cưỡng bức (sử dụng tủ đông gió hay đông tiếp xúc).

2.3.1 Lạnh đông kem

Như đã được đề cập, quá trình lạnh đông kem thường được thực hiện với 2 giai đoạn: (i) lạnh đông bề mặt qua hệ thống ống xoắn và sau đó (ii) sử dụng các hệ thống lạnh đông đối lưu cưỡng bức để giúp hình thành các tinh thể đá có kích thước siêu nhỏ hay hạ thấp dưới nhiệt độ chuyển pha thủy tinh, giúp tinh thể đá ở dạng vô định hình, đồng thời đưa không khí vào trong sản phẩm (Marshall *et al.*, 2003; Goff and Hartel, 2003). Các thành phần tạo hương và màu sắc cho kem thường được bổ sung ở kết thúc giai đoạn lạnh đông thứ nhất trong khi các thành phần bổ sung vào kem như trái

cây, các loại hạt, nước sốt chocolate... thường được cho vào sau giai đoạn cấp đông trong tủ đông gió và trước khi đưa vào hệ thống đông gói.

Điểm đặc biệt trong quá trình chế biến kem là sự hoạt động liên tục của hệ thống cấp đông, do đó, một số nhà máy đã sử dụng hệ thống cấp đông băng chuyển liên tục để giúp giữ nhiệt độ ổn định trong suốt quá trình chế biến. Ngay cả quá trình phối trộn hay thanh trùng kem cũng được điều khiển ở nhiệt độ thấp (Berger, 1997).

Nhiệt độ cấp đông kem thường được duy trì dưới -30°C và bao gói cũng ở điều kiện này (Goff and Hartel, 2003; Livney, 2003). Đây là điều kiện tiên quyết giúp hình thành nên cấu trúc cứng chắc cho sản phẩm, nhờ đó duy trì tinh thể đá có kích thước nhỏ được phân bố đồng đều trên sản phẩm nhờ hệ thống cấp đông bề mặt kiểu xoắn. Độ cứng của hỗn hợp kem giảm là điều kiện thúc đẩy sự kết tinh lại của các tinh thể đá có kích thước nhỏ, tạo thành tinh thể đá lớn, tạo cấu trúc nhám cho kem, làm giảm giá trị cảm quan.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự hình thành cấu trúc cứng chắc cho kem, giúp ngăn hiện tượng kết tinh lại, tuy nhiên nguyên nhân chủ yếu là hiệu quả truyền nhiệt của sản phẩm, phụ thuộc vào sự chênh lệch giữa nhiệt độ sản phẩm và nhiệt độ môi trường truyền nhiệt, diện tích tiếp xúc giữa sản phẩm và môi trường lạnh đông, đặc biệt là hệ số khuếch tán nhiệt của thiết bị (Goff and Hartel, 2003). Đồng thời, việc bổ sung các thành phần vào trong kem cũng cần phải được kiểm soát và đảm bảo không làm tăng nhiệt độ của kem. Trong quá trình bao gói kem ở các khối lượng mẫu khác nhau, diện tích bề mặt tiếp xúc là yếu tố có thể chi phối chất lượng kem thành phẩm. Mitten and Neirineckx (1993), Marshall *et al.* (2003) và Goff and Hartel (2003) và đã đề nghị chế độ bảo quản dưới -25°C để giúp duy trì cấu trúc đặc trưng của kem.

2.3.2 Sự thay đổi cấu trúc trong quá trình lạnh đông

Sự kết hợp đồng thời của quá trình lạnh đông và khuấy trộn trong giai đoạn lạnh đông ban đầu có tác động lớn đến sự gia tăng nồng độ chất tan của pha không đóng băng (pha phân tán), pha liên tục, chi phối đến sự hình thành tinh thể đá, bọt khí trong kem và sự phân tán của các cầu béo (Goff, 1997; Goff, 2002; Marshall *et al.*, 2003).

Tương tự như quá trình lạnh đông nói chung, sự kết tinh của nước đá từ nước cũng gồm 2 pha chính: tạo mầm và phát triển tinh thể. Sự hình thành mầm tinh thể thường xảy ra ở bề mặt của thiết bị lạnh đông ở giai

đoạn ban đầu. Sau đó, sự khuấy trộn giúp cuộn các mầm tinh thể vào bên trong và tạo điều kiện cho sự kết tinh và phát triển tinh thể trên các mầm sẵn có, nhờ đó hình thành nên các tinh thể đá có kích thước nhỏ và đồng đều. Theo quy luật chung, sự di chuyển nhiệt nhanh, sự chênh lệch giữa nhiệt độ sản phẩm và môi trường lớn sẽ giúp hình thành các siêu tinh thể đá, duy trì độ cứng của kem và tạo cấu trúc xốp đặc trưng (Goff, 2006).

Nhiệt độ bắt đầu đóng băng của kem thường là -2.5°C do sự hiện diện của các thành phần hòa tan như đường lactose, các muối khoáng. Khi nước trong dung dịch đóng băng sẽ làm tăng nồng độ chất tan trong dung dịch, đòi hỏi nhiệt độ đóng băng của kem ngày càng giảm. Chính vì vậy, việc điều khiển tốt khoảng chênh lệch nhiệt độ ΔT hay nhiệt độ thiết bị làm lạnh đủ thấp là yếu tố để giúp quá trình chuyển pha đạt hiệu quả, hình thành cấu trúc xốp như mong muốn (Goff and Hartel, 2003; Goff, 2006).

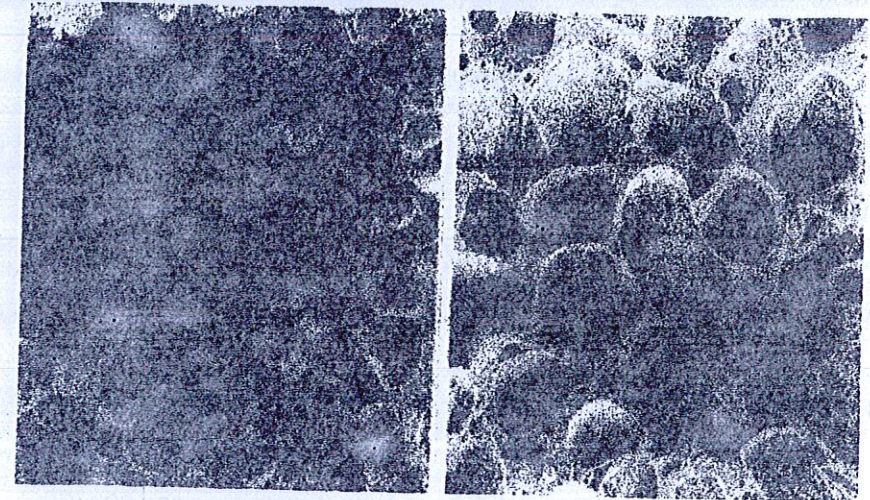
2.3.3 Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng kem

Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng kem có thể chia thành 2 nhóm: ảnh hưởng bởi thành phần và quá trình chế biến, xử lý (Bodyfelt *et al.*, 1988).

Các khiếm khuyết về chất lượng kem có liên quan đến tác động của thành phần nguyên liệu bao gồm các vấn đề về vị, màu sắc, kết cấu. Thành phần của sữa còn là nguyên nhân làm tăng sự oxy hóa, hình thành vị ôi do hàm lượng béo, ngoài ra kem còn có vị ôi, thiu hay vị cũ nguyên nhân do kem sử dụng hàm lượng whey protein cao, sữa bột có vị mặn. Ngoài ra, cấu trúc “cát” không mong muốn không phải chỉ từ nguyên nhân do quá trình chế biến, xử lý mà còn phụ thuộc vào việc sử dụng nguyên liệu có hàm lượng đường lactose cao, gây hiện tượng kết tinh trong quá trình cô đặc lạnh. Ngoài ra, việc sử dụng lượng dư chất nhũ hóa cũng là nguyên nhân tạo kem có dạng keo, dạng gum, mất độ xốp (Bodyfelt *et al.*, 1988; Marshall *et al.*, 2003).

Ngược lại, trong quá trình chế biến, sự hư hỏng hay biến đổi chất lượng chủ yếu là do quá trình lạnh đông và việc kiểm soát tốc độ lạnh đông không đạt hiệu quả, đặc biệt là sự dao động nhiệt độ khi tồn trữ. Sự kết tinh lại là yếu tố có ảnh hưởng quan trọng nhất làm tổn thất chất lượng, hạn chế thời gian bảo quản sản phẩm, đồng thời làm cho sản phẩm giảm giá trị cảm quan, không được sự chấp nhận của người tiêu dùng. Tuy nhiên, không phải tất cả sự kết tinh lại đều do nguyên nhân từ quá trình lạnh đông và trữ đông, thuật ngữ “sự chín Ostwald” được sử dụng để chỉ hiện tượng kết tinh lại xảy ra tự nhiên, không do nhiệt độ. Sự biến đổi này liên quan đến sự chênh lệch áp suất hơi nước và năng lượng tự do giữa các tinh thể đá có kích thước nhỏ

và lớn hơn, dẫn đến sự liên kết của các tinh thể đá kích thước nhỏ để giảm năng lượng tự do đến mức tối thiểu (Marshall *et al.*, 2003; Goff and Hartel, 2003). Mặc dù vậy, sự dao động nhiệt độ trong quá trình tồn trữ chính là nguyên nhân chủ yếu gây nên sự sốc nhiệt, làm hư hỏng cấu trúc kem (hình 13.1). Phương pháp chủ yếu để hạn chế sự biến đổi này là bảo quản ở điều kiện nhiệt độ ổn định và thấp (Marshall *et al.*, 2003; Goff and Hartel, 2003).



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)
(Nguồn: Goff, 2006)

Sự sốc nhiệt xảy ra rất phổ biến trong các sản phẩm kem. Nếu nhiệt độ trong quá trình bảo quản tăng, một số tinh thể đá bị tan chảy, đặc biệt là các tinh thể đá có kích thước nhỏ có năng lượng tự do cao và nhiệt độ tan chảy thấp nhất. Hệ quả là tỷ lệ nước không đóng băng trong hệ huyết thanh sữa tăng. Ngược lại, khi nhiệt độ bảo quản giảm, không có sự hình thành lại các mầm tinh thể mà nước sẽ kết tinh trên bề mặt các tinh thể đá sẵn có, kết quả là làm giảm số lượng và tăng kích thước tinh thể đá.

Sự dao động nhiệt độ là hiện tượng thường xuyên xảy ra trong quá trình tồn trữ đông do tính chất tuần hoàn tự nhiên của hệ thống lạnh và yêu cầu thiết bị có chức năng xả tuyết tự động. Tuy nhiên, nguyên nhân chính gây nên sự sốc nhiệt và kết tinh lại chủ yếu là do yếu tố bên ngoài: quá trình phân phối, vận chuyển, tiêu thụ không đảm bảo duy trì nhiệt độ thấp và ổn định, đặc biệt là các điểm bán lẻ. Ở mỗi sự thay đổi nhiệt độ đều làm cho

nước đá trong huyết thanh sữa thay đổi, kéo theo sự hình thành các tinh thể đá ngày càng tăng dần, cùng với việc thay đổi sự phân bố các tinh thể đá trong sản phẩm.

Chính vì vậy, việc tuyên truyền và quảng bá nguyên nhân về thói quen sử dụng hệ thống tồn trữ lạnh và bảo quản không đúng cách (đóng, mở tủ nhiều lần hay chứa nhiều nguyên liệu làm nhiệt độ thiết bị không đạt...) dẫn đến sự hình thành cấu trúc đá và nhám của kem là cần thiết và là giải pháp tốt nhất để hạn chế sự sốc nhiệt cho kem.

2.3.4 Khía cạnh an toàn vi sinh

An toàn thực phẩm là yếu tố quan trọng nhất cần được kiểm soát trong tất cả các nhà máy sản xuất thực phẩm nói chung và sản xuất kem nói riêng. Việc sử dụng nhiệt độ thấp là lợi thế trong suốt quá trình chế biến kem nhờ ức chế hầu hết các vi sinh vật gây bệnh. Mặc dù vậy, trong chế biến kem, thanh trùng là một điểm C.C.P cần kiểm soát trong hệ thống sản xuất. Đối với kem, vi sinh vật mục tiêu cần kiểm soát là *Listeria monocytogenes*. Tuy nhiên, một vấn đề cần lưu ý là sự tái nhiễm sau khi thanh trùng do các tác nhân bên ngoài, chủ yếu là điều kiện vệ sinh nơi chế biến, hệ thống thiết bị chưa được làm sạch và đặc biệt tác nhân nhiễm là con người tham gia trực tiếp sản xuất (Holm *et al.*, 2002). Điều này có thể xảy ra ở bất kỳ nhà máy hiện đại nào, điển hình như việc ngộ độc kem do *Salmonella enteritidis* nhiễm từ xe chở trứng chưa được vệ sinh đúng quy cách và sử dụng để chuyên chở các thành phần chế biến kem đã qua công đoạn thanh trùng. Ngoài ra, việc bổ sung các thành phần gia vị, phụ gia thường được thực hiện ở công đoạn sau cấp đông cũng là một mối nguy về vi sinh cần phải được kiểm soát (Oemichen, 1995; Hennessy *et al.*, 1996).

2.4 Lạnh đông một số sản phẩm sữa khác

Bên cạnh kem, việc lạnh đông cũng được áp dụng để kéo dài thời gian bảo quản các sản phẩm sữa khác, đồng thời đòi hỏi phải tan giá trước khi dùng hay sử dụng cho quá trình chế biến tiếp theo (Goff, 2006). Sự khác biệt lớn nhất của các sản phẩm sữa này khi lạnh đông là do sự khác biệt về độ ẩm, thay đổi từ 87% đến 91% đối với sữa nguyên kem và sữa gầy đến chỉ 3% đối với sữa bột. Sữa có độ ẩm cao có sự biến đổi về đặc tính vật lý trong suốt quá trình lạnh đông cao hơn rất nhiều so với sữa có độ ẩm thấp. Mặc dù lạnh đông giúp bảo quản và kéo dài thời gian sử dụng, tuy nhiên hàm lượng nước cao dẫn đến lượng lớn năng lượng cần sử dụng để giúp sữa đóng băng, làm giảm tính kinh tế của sản phẩm.

Quá trình lạnh đông sữa tươi hay sữa cô đặc có thể xảy ra một số biến đổi không mong muốn, điển hình là sự đông tụ protein, sự phân tách chất béo, oxy hóa chất béo sữa. Khi lạnh đông sữa đã đông hóa, sự phân tách pha vẫn xảy ra, các chất rắn và phần không đông băng phân tách khỏi nước đá, hình thành một lớp trên bề mặt sản phẩm khi tan giá. Việc khuấy trộn và trữ đông ở nhiệt độ -18°C giúp hạn chế sự tách lớp đồng thời phá hủy hoạt động của *Listeria monocytogenes* sau 4 tuần bảo quản. Tương tự như kem, sự ổn định sữa tươi hay sữa cô đặc đông lạnh có thể được ổn định bằng cách loại bỏ ion calcium có trong sản phẩm bằng thẩm tích hay siêu lọc (Morr and Richter, 1988). Ngoài ra, việc hình thành các phức hợp với calcium, điển hình như hexametaphosphate hay sodium polyphosphate cũng giúp ổn định chất lượng sữa đông lạnh. Việc loại bỏ 40% calcium tổng số có trong sản phẩm giúp ổn định protein sữa đến 17 tuần ngay cả ở nhiệt độ -8°C (mẫu đối chứng tách lớp sau 1 tuần) (Morr and Richter, 1988; Mahoney, 1997). Trong quá trình chế biến thông thường, việc thanh trùng sữa trước lạnh đông giúp hòa tan lactose và tách loại đến 70% calcium, sản phẩm có thể ổn định suốt 1 năm khi bảo quản ở -8°C . Ngoài ra, các kỹ thuật để kết tinh và di chuyển lactose ra khỏi sữa trước khi lạnh đông, sử dụng chất ổn định có đặc tính keo để tăng độ nhớt hay thủy phân lactose bằng enzyme β -galactosidase cũng là giải pháp giúp cải thiện chất lượng sữa hoàn nguyên (Mahoney, 1997; Roos, 1997).

Bơ là sản phẩm rất dễ trữ đông nhờ hàm lượng nước thấp (thường ít hơn 20%), tinh thể đá thường hình thành ở kích thước rất nhỏ, hạn chế sự tách lớp hay duy trì được cấu trúc (Keeney and Kroger, 1974). Trong khi đó, kem phết lạnh đông cũng có hiện tượng phân lớp xảy ra sau quá trình tan giá. Điều này có thể được hạn chế bằng cách bổ sung 10% đường trước khi thanh trùng ở nhiệt độ 88°C , 5 phút, rót kem vào các dụng cụ chứa (thường sử dụng thùng bằng thép không gỉ hay sử dụng các hộp nhựa) và lạnh đông ở nhiệt độ -23°C hay thấp hơn. Sự phân tách chất béo ở kem cũng có thể được hạn chế bằng phương thức lạnh đông chậm (đã đề cập ở mục 2.2.1) tuy nhiên sự hình thành tinh thể đá lớn và không đồng đều có thể là nguyên nhân tạo sự kết tinh lại. Đối với các mẫu kem có khối lượng nhỏ, sử dụng kỹ thuật lạnh đông tốc độ cao (N_2 lỏng) cũng được đề nghị (Keeney and Kroger, 1974; Goff, 2006).

Nhìn chung, sự phát triển của kỹ thuật lạnh đông đã góp phần thúc đẩy ngành công nghiệp sản xuất kem và các sản phẩm tráng miệng được sử dụng ở dạng đông lạnh phát triển rộng rãi và vượt trội, tuy nhiên việc ứng dụng lạnh đông với mục đích bảo quản và kéo dài thời gian sử dụng của các sản phẩm sữa khác vẫn còn hạn chế và chưa có giá trị kinh tế cao. Sữa

không có tính mùa vụ nên không đòi hỏi nghiêm ngặt việc tồn trữ kéo dài. Hơn nữa, với sự hiện diện đa thành phần, đặc biệt là ở hệ nhũ tương làm cho sữa trở nên khó lạnh đông hay bảo quản đông lạnh (Goff, 2006).

3. LẠNH ĐÔNG TRỨNG VÀ CÁC SẢN PHẨM TỪ TRỨNG

Trứng gia cầm – phổ biến nhất là trứng gà, được biết đến là nguồn thực phẩm phổ biến, dễ tiêu hóa và giàu dinh dưỡng với hàm lượng protein cao, hàm lượng béo và năng lượng tạo thành ở mức trung bình. Trứng gà được cấu tạo với khoảng 75% là nước, 12% protein, 10% lipid, trứng cũng chứa hầu hết các vitamin cần thiết (ngoại trừ vitamin C) và các muối khoáng (Watkins, 1995; Zeidler, 2002c). Thành phần hóa học cơ bản của trứng gà được thể hiện ở bảng 13.3.

Protein của trứng được xem là nguồn dinh dưỡng hoàn hảo với sự cân bằng của các amino acid. Gutierrez *et al.* (1997) ước tính 1 quả trứng cung cấp nguồn protein tương đương 35 g thịt. Hầu hết lipid trong trứng tập trung ở lòng đỏ. Lòng đỏ trứng chứa triglyceride, phospholipid và sterol. Trứng cũng là nguyên liệu chứa acid béo chưa bão hòa đa nổi trội hơn hẳn các lipid động vật khác. Đặc biệt, một quả trứng cung cấp 12% vitamin A, hơn 6% vitamin D, 9% riboflavin, 8% acid pantothenic theo khẩu phần ăn hàng ngày được Hoa Kỳ đề nghị (Gutierrez *et al.*, 1997).

Nhìn chung, các giá trị cao về dinh dưỡng, hàm lượng calo thấp, không nhạt vị và dễ tiêu hóa làm cho trứng khá phổ biến. Với các chức năng đặc trưng của trứng, như sự đông tụ, khả năng tạo bọt, đặc tính nhũ hóa và sự đóng góp của thành phần dinh dưỡng tốt cũng góp phần làm cho trứng được sử dụng rộng rãi trong nấu ăn và chuẩn bị thức ăn đã chế biến khác nhau. Ngoài ra, trứng phục vụ như là màu sắc và hương vị các thành phần, và trong một số trường hợp, chúng được sử dụng để kiểm soát sự phát triển của tinh thể đường. Với sự đầy đủ các chức năng, trứng thực sự là thực phẩm có giá trị (Yang and Baldwin, 1995; Zeidler, 2002a). Tuy nhiên, trong hai thập kỷ qua, những thuộc tính tích cực của trứng đã không được tận dụng do vấn đề về cholesterol, an toàn thực phẩm, dị ứng gây ra bởi trứng, chủ yếu ở trẻ em, cũng như không có tính tiện lợi trong quá trình vận chuyển, thời gian bảo quản ngắn (Watkins, 1995; Gutierrez *et al.*, 1997; Zeidler, 2002c).

Bảng 13.3 Thành phần hóa học cơ bản của trứng gà

Thành phần	Nguyên trứng	Lòng trắng trứng	Lòng đỏ trứng
Năng lượng (kcal)	70	16	54
Protein (g)	6,3	3,60	2,70
Carbohydrate (g)	0,36	0,24	0,61
Tổng chất béo (g)	4,8	0,06	4,5
Chất béo không bão hòa đa (g)	1	0	0,71
Chất béo không bão hòa đơn (g)	1,8	0	2
Chất béo bão hòa (g)	1,6	0	1,6
Cholesterol (mg)	185	0	185
Choline (mg)	126	0,04	116
Vitamin			
Vitamin A (IU)	270	0	245
Vitamin D (IU)	41	0	37
Vitamin E (mg)	0,5	0	0,44
Vitamin B ₆ (mg)	0,09	0	0,06
Vitamin B ₁₂ (mcg)	0,45	0,03	0,33
Folate (mcg)	24	1	25
Riboflavin (mg)	0,2	0,14	0,09
Chất khoáng			
Canxi (mg)	28	2	22
Natri (mg)	71	55	8
Kali (mg)	69	54	19
Phot pho (mg)	96	5	66
Magnesium (mg)	6	4	1
Sắt (mg)	0,88	0,03	0,46
Kẽm (mg)	0,65	0,01	0,39

(Nguồn: USDA)

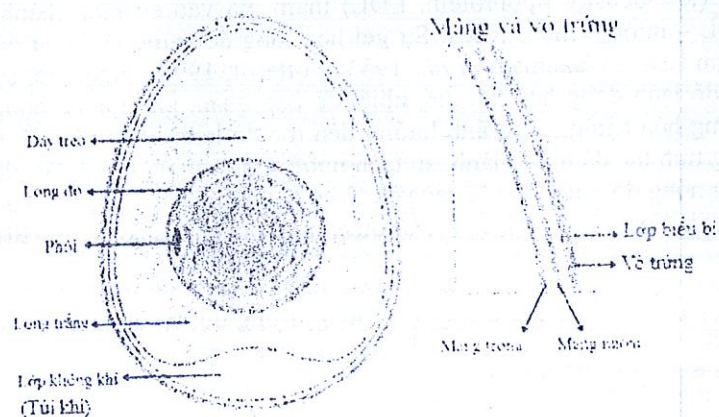
Hơn thế nữa, trứng còn đối diện với các các nguy cơ vi sinh vật và enzyme do giá trị pH trứng khá cao. Giá trị pH của lòng trắng trứng rất tươi thường là 7,6 ÷ 7,9. Khi lưu trữ trứng ở 25°C trong 6 ngày, độ pH tăng lên đến 9,2 ÷ 9,5, có thể do phóng thích CO₂ từ trứng do các hoạt động sinh lý cơ bản (Yang and Baldwin, 1995; Zeidler, 2002a, b). Điều này cho thấy sự cần thiết của việc chọn lựa nguồn nguyên liệu thích hợp cho quá trình chế biến sản phẩm nói chung và lạnh đông và bảo quản đông trứng nói riêng.

3.1 Chọn lựa nguồn nguyên liệu cho quá trình lạnh đông và trữ đông trứng

Sự giảm độ tươi của trứng là nguyên nhân làm giảm độ nhớt và độ bền gel, giảm sự ổn định bột của albumin, đồng thời trứng cũ có nhiệt độ gel hóa tăng cao, gây trở ngại cho các quá trình chế biến thông thường (Hatta *et al.*, 1997). Do đó, yêu cầu đầu tiên và cơ bản nhất đối với việc chọn lựa nguồn nguyên liệu thích hợp cho quá trình chế biến trứng là trứng phải rất tươi và phải được bảo quản trong điều kiện vệ sinh tốt, mật số vi khuẩn thấp (Lai, 2006).

Một số thông số được sử dụng để chọn lựa nguồn trứng thích hợp cho quá trình lạnh đông bao gồm:

- *Trước khi phá vỡ vỏ* (trứng nguyên): Sử dụng biện pháp soi trứng dưới ánh sáng hay bóng đèn. Trứng tươi được đánh giá dựa trên vị trí lòng đỏ trứng, chiều cao túi khí hay chiều cao lớp không khí ở đáy trứng (hình 13.2). Túi khí càng lớn chứng tỏ độ tươi của trứng càng giảm.



Hình 13.2 Cấu tạo quả trứng gà

(Nguồn: <http://gatre.com.vn/forum/archive/index.php?thread-96.html>)

Khi trứng cũ, lòng trắng dần dần loãng ra, dây chằng bị giãn làm lòng đỏ không còn đứng vị trí trung tâm dẫn đến vỡ lòng đỏ, do đó lòng trắng và lòng đỏ hòa lẫn vào nhau dẫn đến trứng bị hỏng.

- *Sau khi phá vỡ vỏ*: chất lượng trứng được đánh giá ở cả 2 thành phần riêng biệt là lòng trắng (chất lượng albumen) và lòng đỏ (Lai, 2006).

+ Chất lượng lòng trắng: dựa trên chiều cao của lòng trắng theo công thức Haugh (Zeidler, 2002c):

$$HU = \frac{100 \log H - \{ \sqrt{G} [30(W \times 1000)^{0.27} - 100] + 1.9 \}}{100}$$

Trong đó:

HU: đơn vị Haugh

H: chiều cao của lòng trắng (mm)

G: hằng số kích thước (32.2)

W: khối lượng trứng (kg)

Giá trị HU của lòng trắng thường dao động từ mức cao trên 100 đến mức thấp hơn 20. Giá trị HU càng cao, lòng trắng trứng càng dày và chất lượng albumen càng tốt.

+ Chất lượng lòng đỏ: được xác định bởi hình dạng và màu sắc của lòng đỏ. Hình dạng của lòng đỏ phụ thuộc vào lực đàn hồi của màng noãn hoàng và lớp lòng trắng xung quanh lòng đỏ. Ở trứng tươi, lòng đỏ có hình cầu, khi đập trứng và đặt trên bề mặt phẳng, lòng đỏ trứng không có sự thay đổi đáng kể về hình dạng. Khi trứng cũ, màng noãn hoàng và lớp lòng trắng bị phá vỡ hay giảm độ đàn hồi do các tác dụng vật lý và hóa học, dẫn đến lòng đỏ không giữ được hình cầu như ban đầu. Màu sắc của lòng đỏ chịu sự chi phối của hàm lượng carotenoid, tuy nhiên việc lựa chọn lòng đỏ có màu vàng hay đỏ sậm tùy thuộc vào màu sắc của sản phẩm. Dạng hình như lòng đỏ ngả vàng được yêu thích ở các sản phẩm mayonnaise, bánh rán, mì, mì ống, trong khi đó trứng sấy hay lạnh đông thường sử dụng lòng đỏ có màu sậm hơn (Lai, 2006).

3.2 Vai trò của việc tiền xử lý nguyên liệu trước lạnh đông

Trứng là nguyên liệu giàu dinh dưỡng và có pH cao (7,6-7,9) và được lạnh đông ở trạng thái lỏng sau khi phá vỡ vỏ trứng, điều này làm cho trứng dễ bị nhiễm vi sinh vật gây hư hỏng, đặc biệt là *Salmonella*. Hơn thế nữa, khả năng tạo gel – một tính chất chức năng quan trọng của lòng đỏ trứng có thể bị phá vỡ do tác động của quá trình lạnh đông (khi nhiệt độ thấp hơn -6°C). Chính vì vậy, các giải pháp tiền xử lý trứng lòng (đã phá vỡ vỏ trứng) trước khi lạnh đông cần được quan tâm.

3.2.1 Thanh trùng trứng

Thanh trùng trứng là biện pháp tiền xử lý đầu tiên giúp sản phẩm an toàn về phương diện vi sinh vật. USDA (Anonymous, 1991) đề nghị tất cả sản phẩm trứng lòng (nguyên trứng hay tách riêng lòng đỏ, lòng trắng) đều phải được giữ lạnh ở nhiệt độ từ 4,4 đến 21,1°C (40 ÷ 70°F) trong vòng 2 giờ từ khi phá vỡ vỏ trứng. Chế độ thanh trùng tối thiểu được đề nghị là 60°C với thời gian giữ nhiệt ít nhất 3,5 phút. Tuy nhiên, pH của nguyên liệu cũng ảnh hưởng đến nhiệt độ thanh trùng trứng. *Salmonella* có thể bị phá hủy ở giá trị pH 9, dẫn đến khả năng chịu nhiệt thay đổi. Với đặc điểm pH thấp hơn ở lòng đỏ so với pH của trứng, lòng đỏ cần được áp dụng chế độ thanh trùng ở nhiệt độ cao hơn so với thanh trùng cả trứng để đảm bảo an toàn về mặt vi sinh. Khi thanh trùng và lạnh đông riêng lẻ lòng trắng, một vấn đề cần quan tâm là protein conalbumin trong lòng trắng rất nhạy cảm với nhiệt và dễ bị đông tụ. Việc thêm vào acid lactic để điều chỉnh pH gần 7 sẽ giúp hạn chế sự biến đổi chất lượng conalbumin. Ở điều kiện này, trứng được thanh trùng ở nhiệt độ từ 60,5 ÷ 61,7°C. Cotterill *et al.* (1973, trích dẫn bởi Lai, 2006) đề nghị bổ sung muối aluminum sulfate $Al_2(SO_4)_3$ cùng với acid lactic để ổn định conalbumin trong lòng trắng trứng, tuy nhiên sự kết hợp này có thể làm giảm đặc tính keo của lòng trắng.

Tương tự như sữa, hệ thống HTST (nhiệt độ cao, thời gian ngắn) và đặc biệt là UHT (ultra high temperature) được áp dụng để thanh trùng trứng để hạn chế các biến đổi làm giảm chất lượng sản phẩm nhưng đảm bảo an toàn về mặt vi sinh (Swartzel and Ball, 1991). Tuy nhiên, chế độ thanh trùng trứng lòng thường sử dụng nhiệt độ thấp hơn nhiều và thời gian dài hơn so với thanh trùng sữa. Trứng sau khi thanh trùng UHT có thể bảo quản đến 60 ngày. Ngoài ra, Ma *et al.* (1993) còn đề nghị giải pháp tiệt trùng không gia nhiệt (sử dụng chiếu xạ với liều 1 – 4 kGy) để thanh trùng trứng. Phương pháp này không chỉ giúp tiêu diệt vi khuẩn, mà còn giúp tiết kiệm năng lượng cho các quá trình thanh trùng nhiệt, tái đông và tan giá. Hơn thế nữa, các đặc tính chức năng của lòng trắng trứng, bao gồm tính chất nhũ hóa, khả năng tạo bọt, khả năng tạo gel đều không thay đổi đáng kể hay giảm rất ít. Tuy nhiên, độ nhớt biểu kiến của lòng đỏ lại giảm đáng kể khi áp dụng chiếu xạ ở liều 1 – 4 kGy. Điều này cho thấy, thanh trùng bằng chiếu xạ thích hợp hơn với xử lý chất lượng của lòng trắng trứng.

Một số vi khuẩn gây hư hỏng và bào tử vẫn có khả năng sống sót sau khi thanh trùng. Hơn nữa, vi sinh vật có thể giải phóng các enzyme có khả năng chịu nhiệt vào môi trường và vẫn còn khả năng hoạt động sau khi xử lý nhiệt. Do đó, việc phá vỡ vỏ nhanh chóng và thanh trùng trứng ngay lập tức cũng như áp dụng quá trình làm mát nhanh chóng trong thời gian trước

và sau khi thanh trùng có khả năng làm giảm đáng kể các rủi ro do vi sinh vật và enzyme (Zeidler, 2002d).

3.2.2 Tiền xử lý để cải thiện đặc tính gel của trứng

Việc áp dụng một quá trình lạnh đông thích hợp không làm thay đổi đáng kể chất lượng của trứng. Tuy nhiên, nếu lòng trắng trứng nhạy cảm với nhiệt độ cao (mục 3.2.1) thì lòng đỏ trứng lại nhạy cảm với nhiệt độ thấp. Lạnh đông trứng ở nhiệt độ dưới -6°C là thường tạo ra sự thay đổi không thuận nghịch trong kết cấu, lòng đỏ trứng bị đặc lại. Lòng đỏ trứng sau khi tan giá không thể trở về trạng thái ban đầu (cấu trúc mịn) mà sản phẩm có độ nhớt tăng, cấu trúc đặc và nhám, không phối trộn tốt với các thành phần khác (Powrie *et al.*, 1963; Powrie, 1973). Theo nghiên cứu của Chen và Chang (1998), chất lượng lòng đỏ chưa được tiệt trùng là chấp nhận được sau khi bảo quản đông lạnh ở mức -3 đến -6°C trong 4 tuần. Tuy nhiên, khả năng nhũ hóa và làm ổn định nhũ tương của lòng đỏ giảm đáng kể khi đông lạnh và bảo quản ở -18°C. Các bánh xốp làm từ lòng đỏ đông lạnh ở -18°C có khối lượng bánh giảm và chất lượng kém hơn khi so sánh với sản phẩm sử dụng lòng đỏ đông lạnh ở nhiệt độ từ -3 đến -6°C. Cơ chế của sự gel hóa protein vẫn chưa được hiểu rõ. Tuy nhiên, sự biến đổi này có thể được giải thích dựa trên khả năng protein và các gốc phospholipid của lipoprotein mật độ thấp (low-density lipoprotein, LDL) tham gia vào sự hình thành phức hợp LDL – nước – muối NaCl. Sự gel hóa lòng đỏ trứng là do sự đông tụ lượng lớn LDL (Wakamatu *et al.*, 1983; Cotterill, 1995). Ngoài ra, sự thay đổi tốc độ lạnh đông hay tan giá, nhiệt độ bảo quản, phụ gia sử dụng, quá trình đông hóa trứng,... có ảnh hưởng đến tốc độ lạnh đông và kích thước, số lượng tinh thể đá hình thành, sự tách nước của protein, sự cô đặc chất tan làm tăng nồng độ muối đều là các yếu tố có tác động đến sự đặc lại của lòng đỏ khi lạnh đông (Cotterill, 1995; Chou *et al.*, 2001a,b; Zeidler, 2002d).

Chính vì vậy, một loạt các phương pháp được phát triển để làm giảm thiểu tối đa sự đặc lại của trứng lạnh đông, trong đó, sử dụng các hợp chất chống đông và điều khiển quá trình lạnh đông là 2 giải pháp được ứng dụng phổ biến nhất (Lai, 2006).

Đối với trứng lạnh đông, NaCl và đường sucrose ở nồng độ 10% thường được sử dụng như chất đông có tác dụng hữu hiệu ngăn cản sự đặc lại của lòng đỏ trứng. Ngoài ra, các loại muối phosphate, glycerin và các loại đường khác cũng có tính chất tương tự. Tuy nhiên, tùy thuộc mục đích sử dụng mà loại chất chống đông khác nhau được sử dụng. Trứng muối (sử dụng NaCl làm chất chống đông) thường được sử dụng trong chế biến mayonnaise hay salad trộn, trong khi đó trứng lạnh đông với sự bổ sung

10% đường thường được sử dụng trong chế biến bánh kẹo và kem (Payne and Young, 1995; Kennedy, 2003). Một phát hiện khá lý thú là các loại đường đều có khả năng làm chất chống đông tự, ngăn cản sự đặc lại của trứng nhưng chỉ có NaCl là muối có tác dụng chống đông hữu hiệu. Việc sử dụng muối CaCl_2 còn thúc đẩy quá trình đặc lại của lòng do trứng lạnh đông, trứng bị gel hóa hoàn toàn sau 36 giờ ở nhiệt độ -24°C (Telis and Kieckbusch, 1998). Tuy nhiên, tác dụng việc bổ sung đường hay muối NaCl như một chất chống đông còn chịu ảnh hưởng của pH, đặc biệt khi lạnh đông cao lòng trắng (Huang and Yang, 1996). Ngoài ra, việc sử dụng các enzyme thủy phân protein (papain, trypsin, or rhizome) cũng có khả năng ức chế sự gel hóa protein. Tuy nhiên, chỉ có papain có tính khả thi do không làm thay đổi giá trị cảm quan của sản phẩm.

Ngoài ra, lạnh đông và tan giá nhanh cũng có tác dụng làm giảm sự gel hóa của lòng do trứng nhờ làm giảm sự phá hủy cấu trúc của protein do sự hình thành các tinh thể đá có kích thước nhỏ, hạn chế sự tách nước của protein. Ngoài ra, lạnh đông nhanh cũng có tác dụng đến LDL, nhờ đó hạn chế sự biến đổi chất lượng của lòng do hay nguyên trứng lạnh đông (Powrie et al., 1963; Powrie, 1973; Xiong, 1997).

3.3 Lạnh đông trứng và sản phẩm từ trứng

Lạnh đông trứng sau khi tách vỏ là một quá trình có liên quan đến mối quan hệ nhiệt độ - thời gian. Như đã đề cập trước đó, lạnh đông nhanh được đề nghị sử dụng để hạn chế sự biến đổi chất lượng của trứng.

Thiết bị lạnh đông dạng tu đông gió, sử dụng không khí lạnh là tác nhân truyền nhiệt được sử dụng phổ biến trong lạnh đông trứng. Tốc độ làm lạnh và hiệu quả lạnh đông phụ thuộc vào sự tiếp xúc giữa không khí và sản phẩm. Nonami và Akasawa (1995) đã nghiên cứu chất lượng của toàn bộ trứng lòng đỏ gói trong thùng thiếc và đông lạnh ở mức nhiệt độ -5 đến -20°C , kết quả cho thấy hàm lượng chất rắn và độ nhớt biểu kiến ở tâm sản phẩm cao hơn so với các vị trí bên ngoài, đặc biệt ở nhiệt độ lạnh đông cao (-5°C). Việc hạ thấp nhiệt độ xuống thấp hơn -20°C giúp chất lượng lạnh đông đồng đều hơn. Điều này góp phần khẳng định hiệu quả của lạnh đông nhanh.

Ngoài ra, lạnh đông bằng tác nhân lỏng cũng được sử dụng để lạnh đông trứng nguyên. Tuy nhiên, Efsthathiou (2003) đề nghị có đặc trưng trước khi lạnh đông đến hàm lượng chất rắn 33 - 49% bằng thiết bị bốc hơi dạng tấm (nhiệt độ nâng nhiệt là $51,7^\circ\text{C}$, giữ nhiệt ở $54,4^\circ\text{C}$ trong 8 - 10 giây) để tăng hiệu quả và cải thiện chất lượng trứng lạnh đông. Trứng có đặc được

đông lạnh đến nhiệt độ $-23,3$ - $-28,9^\circ\text{C}$ mà không bị đông tụ hay biến đổi tính chất. Lạnh đông IQF cũng được áp dụng để lạnh đông lòng do trứng theo phương pháp phân tán trứng thành các giọt nhỏ. Các giọt lỏng do trứng lạnh đông sẽ dễ dàng tan giá hay có thể phối trộn trực tiếp để chế biến các sản phẩm khác (Zeidler, 2002d; Anonymous, 1993).

3.4 Kiểm soát chất lượng trứng và sản phẩm lạnh đông từ trứng

Trứng có sự an toàn về phương diện vi sinh. Thông thường ít hơn 1% của các vi khuẩn trong các sản phẩm trứng còn có khả năng sống sót sau quá trình thanh trùng. Các chỉ chủ yếu được tìm thấy trong các sản phẩm trứng sau thanh trùng là *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Proteus*, *Escherichia*, *Flavobacterium* và cầu khuẩn Gram dương. Tuy nhiên, ba chỉ cuối cùng không được tìm thấy trong trứng đông lạnh (Cunningham, 1995). Nghiên cứu của Shafi et al. (1970) trên 44 sản phẩm trứng thương mại đông lạnh tiết trứng cho thấy, *Bacillus* là chỉ chiếm ưu thế hiện nay trong các sản phẩm này.

Lạnh đông là nguyên nhân có ảnh hưởng đến sự thay đổi lớn về cấu trúc của một số sản phẩm trứng, tuy nhiên việc điều khiển tốt quá trình lạnh đông, kết với với các quá trình tiền xử lý nguyên liệu trước lạnh đông (thanh trùng ở nhiệt độ phù hợp, điều chỉnh pH đối với lòng trắng trứng, sử dụng các chất chống đông để ngăn cản sự gel hóa của lòng đỏ) đã góp phần làm ổn định chất lượng trứng lạnh đông, các tính chất chức năng của trứng thay đổi rất ít. Điều này hứa hẹn việc phát triển và mở rộng kỹ thuật lạnh đông và bao quan đông trứng gia cầm, tạo thuận tiện cho việc sử dụng và vận chuyển đã và đang là trở ngại cho việc tiêu thụ đông sản phẩm này.

CÂU HỎI THẢO LUẬN

1. Lạnh đông chậm và lạnh đông nhanh có ảnh hưởng như thế nào đến thành phần của sữa?
2. Yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng của các sản phẩm kem.
3. Sự sốc nhiệt trong quá trình trữ đông kem? Tác hại và cách kiểm soát.
4. Các yếu tố ảnh hưởng đến chất lượng trứng lạnh đông.

- Anonymous (1991). *Regulations Governing the Inspection of Eggs and Egg Products*. 7CFR Part 59. Department of Agriculture, Washington, DC, USA.
- Anonymous (1993). Frozen egg pellets. Egg products: a concentration method developed in the USA. Process, 1089: 39.
- Berger, K.G. (1997). Ice cream. In: S.E. Friberg and K. Larsson (editors). *Food Emulsions*, 3rd ed. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 413-490.
- Bodyfelt, F.W., J. Tobias and G.M. Trout (1988). *The Sensory Evaluation of Dairy Products*. van Nostrand Reinhold, New York, pp. 166.
- Chen, Y.C. and H.S. Chang (1998). Effects of freezing storage temperature on quality of hen yolk. *Journal of the Chinese Society of Animal Science*, 27(3): 421-431.
- Chou, L.L., L.S. Lai and S.C. Yang (2001a). Effect of antifreezing agent, pasteurization and frozen storage on the rheological and functional properties of freeze-thawed egg yolk. *Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science*, 39(2): 135-143.
- Chou, L.L., L.S. Lai and S.C. Yang (2001b). Effect of antifreezing agent, pasteurization and frozen storage on the rheological and functional properties of freeze-thawed whole egg. *Taiwanese Journal of Agricultural Chemistry and Food Science*, 39(6): 437-446.
- Cotterill, O.J. (1995). Freezing egg products. In: W.J. Stadelman and O.J. Cotterill (editors). *Egg Science and Technology*, 4th ed. The Haworth Press, Inc., New York, pp. 265-288.
- Cotterill, O.J., J. Glauert and G.F. Krause (1973). Thermal destruction curves for *Salmonella oranienburg* in egg products. *Poultry Science*, 52: 568-577.
- Cunningham, F.E. (1995). Egg-product pasteurization. In: W.J. Stadelman and O.J. Cotterill (editors). *Egg Science and Technology*, 4th ed. The Haworth Press, Inc., New York, pp. 289-321.
- Efstathiou, J.D. (2003). *Frozen concentrated liquid whole egg and method of making same*. US Patent: US6660321B2.
- Fox, P.F. (2003). Milk proteins: general and historical aspects. In: P.F. Fox and P.L.H. McSweeney (editors). *Advanced Dairy Chemistry*, 1. Proteins, 3rd ed. Kluwer Academic, New York, pp. 8.
- Fox, P.F. and P.L.H. McSweeney (1988). *Dairy Chemistry and Biochemistry*. Blackie Academic, New York.
- Goff, H.D. (1997). Colloidal aspects of ice cream - a review. *International Dairy Journal*, 7: 363-373.
- Goff, H.D. (2002). Formation and stabilization of structure in ice cream and related products. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7: 432-437.
- Goff, H.D. (2006). Quality and safety of frozen dairy products. In: D.W. Sun (editor). *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*. CRC-Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, pp. 441-457.
- Goff, H.D. and R.W. Hartel (2003). Ice cream and frozen desserts. In: Y.H. Hui (editor). *Handbook of Food Freezing Technology*. Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 499-570.
- Gutierrez, M.A., H. Takahashi and L.R. Juneja (1997). Nutritive evaluation of hen eggs. In: T. Yamamoto, L.R. Juneja, H. Hatta and M. Kim (editors). *Hen Eggs, Their Basic and Applied Science*. CRC Press Inc., Boca Raton, pp. 25-35.
- Harding, F. (1983). Measurement of extraneous water by the freezing point test. *Brussels: International Dairy Federation Bulletin*, 154: 1.
- Hatta, H., T. Hagi and K. Hirano (1997). Chemical and physicochemical properties of hen eggs and their application in foods. In: T. Yamamoto, L.R. Juneja, H. Hatta and M. Kim (editors). *Hen Eggs, Their Basic and Applied Science*. CRC Press Inc., Boca Raton, pp. 117-133.
- Hennessy, T.W., C.W. Hedberg, L. Slutsker, K.E. White, J.M. Besser-Wiek, M.E. Moen, J. Feldman, W.W. Coleman, L.M. Edmonson, K.L. MacDonald and M.T. Osterholm (1996). A national outbreak of *Salmonella enteritidis* infections from ice cream. *New England Journal of Medicine*, 334: 1281-1286.
- Holm, S., R.B. Toma, W. Reiboldt, C. Newcomer and M. Calicchia (2002). Cleaning frequency and the microbial load in ice cream. *International Journal of Food Sciences and Nutrition*, 53: 337-342.
- Huang, C.Y. and S.C. Yang (1996). Combined effect of sodium chloride or sucrose addition and pH on the texture and stability of refrigerated and freeze thawed egg white gels. *Journal of the Chinese Society of Animal Science*, 25(1): 117-128.
- Keeney, P.G. and M. Kroger (1974). Frozen dairy products. In: B.H. Webb, A.H. Johnson and J.A. Alford (editors). *Fundamentals of Dairy Chemistry*, 2nd ed. AVI Publishing Co. Inc., Westport, CT, pp. 873.
- Kennedy, C. (2003). Developments in freezing. In: P. Zeuthen and L. Bøgh-Sørensen (editors). *Food Preservation Techniques*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp. 228-240.
- Kerr, W.L. (2006). Frozen Food Texture. In: Y.H. Hui. *Handbook of Food Science, Technology and Engineering*, vol 2, 61: 1-12.

Lai, L.S. (2006). Quality and safety of frozen eggs and egg products. In: D.W. Sun (editor). *Handbook of Frozen Food Processing and Packaging*. CRC-Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL. pp. 503-516.

Livney, T., E. Verespej and H.D. Goff (2003). On the calculation of ice cream freezing curves. *Milchwissenschaft*, 58: 640-642.

Ma, C.Y., V.R. Harwalkar, L.M. Poste and M.R. Sahasrabudhe (1993). Effect of gamma irradiation on the physicochemical and functional properties of frozen liquid egg products. *Food Research International*, 26(4): 247-254.

Mahoney, R.R. (1997). Lactose: enzymatic modification. In: *Advanced Dairy Chemistry. 3. Lactose, Water, Salts and Vitamins*. 2nd ed. Chapman and Hall, New York, pp. 109-110.

Marshall, R.T., H.D. Goff and R.W. Hartel (2003). *Ice Cream*. 6th ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

Mitten, H.L. and J.M. Neirinckx (1993). Developments in frozen products manufacture. In: R.K. Robinson (editor). *Modern Dairy Technology*, Vol.2, *Advances in Milk Products*. 2nd ed. Elsevier Applied Science Publishers, New York, pp. 281-329.

Morr, C.V. and R.L. Richter (1988). Chemistry of processing. In: N.P. Wong, Jenness, M. Keeney and E.H. Marth (editors). *Fundamentals of Dairy Chemistry*, 3rd ed. van Nostrand Reinhold, New York, pp. 755-756.

Nonami, Y. and M. Akasawa (1995). Variance of quality of frozen whole egg mass packaged in unit tin container. *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology*, 42(10): 808-814.

Oemichen, W.L. (1995). The Schwan's *Salmonella enteritidis* experience. *Journal of the Association of Food and Drug Officials*, 59(3): 48-68.

Payne, S.R. and O.A. Young (1995). Effects of pre-slaughter administration of antifreeze proteins on frozen meat quality. *Meat Science*, 41(2): 147-155.

Powrie, W.D. (1973). Cryopreservation of egg yolk. In: O.R. Fennema (editor). *Low Temperature Preservation of Food and Living Matter*. Marcel Dekker Inc., New York, pp. 264-281.

Powrie, W.D., H. Little and A. Lopez (1963). Gelation of egg yolk. *Journal of Food Science*, 28: 38-46.

Roos, Y.H. (1997). Water in milk products. In: *Advanced Dairy Chemistry. 3. Lactose, Water, Salts and Vitamins*. 2nd ed. Chapman and Hall, New York, pp. 331.

Shafi, R., O.J. Cotterill and M.L. Nichols (1970). Microbial flora of commercially pasteurized egg products. *Poultry Science*, 49: 578-585.

Sherbon, J.W. (1988). Physical properties of milk. In: Wong, N.P. Jenness, M. Keeney and E.H. Marth (editors). *Fundamentals of Dairy Chemistry*. 3rd ed. van Nostrand Reinhold, New York, pp. 409.

Singh, H., O.J. McCarthy and J.A. Lucey (1997). Physico-chemical properties of milk. In: *Advanced Dairy Chemistry. 3. Lactose, Water, Salts and Vitamins*. 2nd ed. Chapman and Hall, New York, pp. 495-496.

Swartzel, K.R. and H.R.Jr. Ball (1991). Method for pasteurizing liquid whole egg products. US Patent: US5019407.

Telis, V. and T.G. Kieckbusch (1998). Viscoelasticity of frozen/thawed egg yolk as affected by salts, sucrose and glycerol. *Journal of Food Science*, 63: 20-24.

Tumerman, L., H. From and K.W. Cornely (1954). The effect of lactose crystallization on protein stability in frozen concentrated milk. *Journal of Dairy Science*, 37: 830-839.

Wakamatu, T., Y. Sato and Y. Saito (1983). On sodium chloride action in the gelation process of low density lipoprotein (LDL) from hen egg yolk. *Journal of Food Science*, 48: 507-516.

Walstra, P. (1990). On the stability of casein micelles. *Journal of Dairy Science*, 73: 1965-1979.

Walstra, P., T.J. Geurts, A. Noomen, A. Jellema and M.A.J.S. van Boekel (1999). *Dairy Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., pp. 322-323.

Watkins, B.A. (1995). The nutritive value of egg. In: W.J. Stadelman and O.J. Cotterill (editors). *Egg Science and Technology*, 4th ed. The Haworth Press, Inc., New York, pp. 177-194.

Xiong, Y.L. (1997). Protein denaturation and functionality losses. In: M.C. Erickson and Y.C. Hung (editors). *Quality in Frozen Food*. Chapman and Hall, New York, pp. 111-140.

Yang, S.C. and R.E. Baldwin (1995). Functional properties of eggs in foods. In: W.J. Stadelman and O.J. Cotterill (editors). *Egg Science and Technology*, 4th ed. The Haworth Press, Inc., New York, pp. 405-463.

Zeidler, G. (2002a). Quality and functionality of egg products. In: D.D. Bell and W.D. Weaver (editors). *Commercial Chicken Meat and Egg Production*, 5th ed. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, pp. 1219-1228.

Zeidler, G. (2002b). Shell egg quality and preservation. In: D.D. Bell and W.D. Weaver (editors). *Commercial Chicken Meat and Egg Production*, 5th ed. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, pp. 1199-1218.

Zeidler, G. (2002c). Shell eggs and their nutritive value. In: D.D. Bell and W.D. Weaver (editors). *Commercial Chicken Meat and Egg Production*, 5th ed. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, pp. 1109-1128.

Zeidler, G. (2002d). Further-processing eggs and egg products. In: D.D. Bell and W.D. Weaver (editors). *Commercial Chicken Meat and Egg Production*, 5th ed. Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, pp. 1163-1197.
<http://gatre.com.vn/forum/archive/index.php?thread-96.html>

PHẦN 2 THỰC HÀNH