

# 冰淇淋成分抑制冰晶重结晶机制及研究技术

郑钰斐<sup>1</sup>, 刘立增<sup>1\*</sup>, 刘爱国<sup>1</sup>, 乔向宇<sup>2,3,4</sup>, 曹宏芳<sup>2,3,4</sup>, 李楠<sup>2</sup>

(1. 天津商业大学生物技术与食品科学学院, 天津 300134; 2. 内蒙古伊利实业集团股份有限公司, 呼和浩特 010080; 3. 内蒙古乳业技术研究院有限责任公司, 呼和浩特 010080; 4. 国家乳业技术创新中心, 呼和浩特 010080)

**摘要:** 冰淇淋的品质受到冷冻过程中产生冰晶的大小和数量的影响, 冰晶重结晶形成的大冰晶使冰淇淋质地粗糙, 冰晶感强, 失去了冰淇淋应有的光滑细腻感。为了提高冰淇淋的品质和储存稳定性, 本文深入阐述了冰晶重结晶的机制, 首先总结了冰晶的 3 个过程, 介绍了用于冰淇淋低温保护的成分, 包括酶类物质、冰结构蛋白、膳食纤维等多糖类稳定剂等, 提出多糖类稳定剂是目前抑制冰晶重结晶较为有效的方法, 且成本低廉。同时总结了国内外研究冰淇淋重结晶的常用技术, 分析了抑制冰晶重结晶的措施及机制, 包括低温光学显微技术、聚焦光束反射技术和低场核磁共振技术, 其中, 低温光学显微技术是最有效的技术手段, 该技术和其他技术的结合为优化冰淇淋品质提供了理论依据, 以期冰淇淋研发人员和生产厂家制作良好冻融稳定性冰淇淋提供科学依据和技术参考。

**关键词:** 冰晶重结晶; 酶类; 膳食纤维; 冰结构蛋白; 冰淇淋

## Ice cream ingredients inhibit ice crystal recrystallization mechanism and research techniques

ZHENG Yu-Fei<sup>1</sup>, LIU Li-Zeng<sup>1\*</sup>, LIU Ai-Guo<sup>1</sup>, QIAO Xiang-Yu<sup>2,3,4</sup>, CAO Hong-Fang<sup>2,3,4</sup>, LI Nan<sup>2</sup>

(1. College of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China; 2. Inner Mongolia Yili Industrial Group Co., Ltd., Hohhot 010080, China; 3. Inner Mongolia Dairy Technology Research Institute Co., Ltd., Hohhot 010080, China; 4. National Dairy Technology Innovation Center, Hohhot 010080, China)

**ABSTRACT:** Ice cream quality is affected by the size and number of ice crystals produced during the freezing, and the formation of large ice crystals by ice crystal recrystallization has a negative impact on the sensory characteristics and texture of ice cream. The texture is rough, with a strong sense of ice crystals, and the smooth and delicate feeling of ice cream is lost. In order to improve the quality and storage stability of ice cream, this review described the process mechanism of ice crystal recrystallization in depth, firstly summarized the 3 processes of ice crystal, introduced the ingredients used for ice cream low-temperature protection, including dietary fiber, enzymes, ice structure protein, dietary fiber, and other polysaccharide stabilizers, etc., and proposed that polysaccharide stabilizers were a more effective method to inhibit ice crystal growth and recrystallization at low cost. This paper also summarized the common techniques used to study ice cream recrystallization at home and abroad, and analyzed the measures and mechanisms to inhibit ice crystal recrystallization, including low-temperature optical microscopy, focused beam reflection technique, and low-field nuclear magnetic resonance technique, among which, low-temperature optical microscopy was the most effective technical means, and the combination of this technique and other techniques provide the theoretical basis for optimizing ice cream quality. This review will provide ice

\*通信作者: 刘立增, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与贮藏。E-mail: liulizeng@126.com

\*Corresponding author: LIU Li-Zeng, Ph.D, Associate Professor, Tianjin University of Commerce, 409 Guan grong Road, Beichen District, Tianjin 300134, China. E-mail: liulizeng@126.com

cream developers and manufacturers with scientific basis and technical reference for making good freeze-thaw stability of ice cream.

**KEY WORDS:** ice crystals recrystallization; enzymes; dietary fiber; ice structural protein; ice cream

## 0 引言

冰淇淋是一种多相物理化学体系<sup>[1]</sup>, 在冷冻状态下, 冰淇淋系统由四相组成<sup>[2]</sup>: 未冻结基质(不同单糖和多糖及盐类的溶液)、气泡(20~150 μm)、冰晶(10~75 μm)和脂肪球(0.4~4 μm)<sup>[3-4]</sup>。其中, 冰晶大小对冰淇淋质地尤为重要, 当温度波动时, 未冻水扩散到已有晶体的表面促进冰晶继续生长。冰的重结晶趋势包括晶体数量的减少和晶体尺寸的增加。在储存期间, 总固体含量、初始冷冻温度、未冻水、稳定剂、甜味剂和储存温度都会影响储存期间晶体的生长速率。特别是目前线上销售成为主流, 冷链物流设施及其管理不够完善, 难以保持恒定低温的环境, 递送至消费者后, 冰淇淋冰晶较大, 口感粗糙, 从而产生供需矛盾。因此, 如何抑制冰晶的生长, 控制冰晶的重结晶, 延缓品质的下降是冰淇淋的重点研究方向之一。本文综述了冰淇淋中冰晶重结晶的机制、抑制冰晶重结晶近 5 年来的研究进展和控制方法, 为保持冰淇淋的高品质提供理论依据, 有利于冰淇淋行业开发控制冰晶重结晶新材料和新配方。

## 1 冰晶体结晶过程

在常压下, 冰晶是水分子呈六角形规则排列的结构, 包括六方形、不规则树状、粗糙球状和易消失的球晶<sup>[5-6]</sup>, 六方形是大多数冰淇淋中重要的冰结晶形式。冰晶的大小、位置和形态决定了冰淇淋的质量<sup>[7]</sup>, 冰晶尺寸在 10~20 μm 之间, 产品质地最理想, 大于 50 μm 的冰晶使产品具有粗糙颗粒状的质地<sup>[8]</sup>。水分子结晶分 3 个步骤进行: 过冷、成核、生长(图 1)。

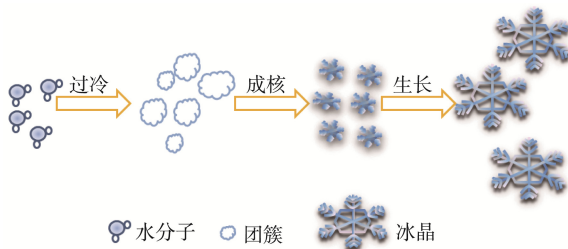


图 1 水分子结晶的 3 个阶段

Fig.1 Three stages of crystallization of water molecules

过冷: 当水的温度下降至其冰点以下时, 称为过冷。此时, 水分子不断聚集成以氢键结合的团簇。虽然低温会促进团簇的形成, 但由于分子振动, 这些团簇会继续分裂。起初, 水分子之间形成松散的聚集状态, 在过冷温度

下, 这些团簇会变得越来越大, 分子排列更加有序, 团簇在临界半径时, 产生的晶核处于介稳状态, 既可消散也可生长, 当团簇超过临界半径, 形成晶核的机率增加<sup>[9]</sup>。

成核: 成核始于最初的团簇, 代表晶体的诞生。随着温度的降低, 有序排列的水分子迅速形成晶格结构, 克服成核的能量障碍, 成为晶核; 当晶体成核后, 水分子扩散到晶体表面, 使晶体继续生长。

生长: 冰晶的生长分两种机制, 即聚结和迁移。聚结是两个或多个相邻冰晶之间形成桥梁, 融合形成较大的冰晶, 一般发生在重结晶的早期。迁移是在温度的影响下, 小晶体先熔化, 熔化的水移动到较大晶体表面, 形成更大的冰晶, 移动速度取决于浆料的黏度, 黏度越高, 移动扩散速度越慢。生长条件对晶体的大小和形态至关重要。一般来说, 缓慢的冻结形成较少的晶核, 晶体的生长空间大, 因此, 会产生较大的晶体, 晶体呈六方形, 均匀地生成光滑的形状; 快速冻结, 成核速率快, 形成枝晶、针状和纤维状小晶体<sup>[10]</sup>。

## 2 冰晶重结晶过程

冰晶重结晶, 也称成熟或粗化, 是在冰晶结晶之后, 在温度波动过程中小冰晶融化、大冰晶增长的过程。冰晶数量减少, 颗粒粒径增加, 是形成大冰晶的关键阶段。

冰晶重结晶发生的 3 种类型: 同质再结晶、迁移再结晶和增生再结晶(图 2)。

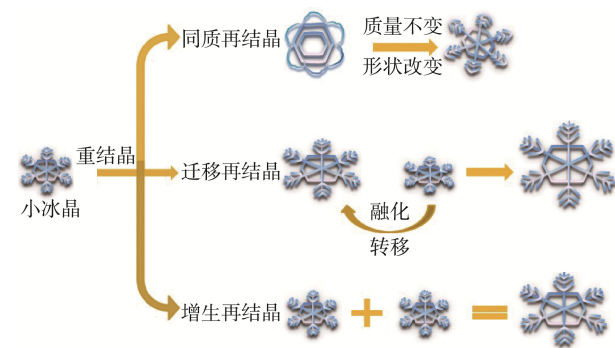


图 2 冰晶重结晶的 3 种类型

Fig.2 Three types of recrystallization of ice crystals

(1) 同质再结晶是指晶体在不改变质量的情况下改变形状, 不规则晶体的边缘从尖细趋向于光滑形态<sup>[11]</sup>, 通过冰水界面扩散使冰晶曲率最小化, 达到热力学稳定状态。

(2) 迁移再结晶是一种奥斯特瓦尔德熟化现象, 小冰

晶先融化,融化的液体迁移到大的冰晶表面,以牺牲小晶体为代价生成大的晶体。

(3)增生再结晶与迁移再结晶不同,是两个相邻的小晶体结合形成大的晶体,不涉及小冰晶的融化<sup>[12]</sup>。

冰晶的重结晶特征是冰晶尺寸的增加,在一定温度下,有些晶体会小于或大于总平衡半径。小晶体因冰点低而易融化,而大晶体会继续生长。小晶体熔化会带走溶液中的能量,大晶体生长释放的潜热为小晶体熔化提供热量<sup>[13]</sup>,这也符合一切自发过程朝着体系自由能降低的方向进行的现象。

冰淇淋的质地取决于结晶和重结晶过程中产生晶体的大小和数量,在冰淇淋的生产过程中这两阶段都会发生,结晶主要发生在凝冻筒中,当冰淇淋浆料靠近凝冻筒壁面时,浆料温度降低,在此阶段结晶成核;当冰淇淋混合物远离凝冻筒壁面时,温度接近冻结点,主要存在冰晶生长现象;在配送和储存冰淇淋期间,主要是冰晶重结晶过程,重结晶的程度直接取决于温度波动的次数和程度,温度波动幅度越大、次数越多,重结晶的程度也越深<sup>[14]</sup>。冰淇淋是在冷冻状态下消费的食品,因此,除了生产过程中的冰淇淋凝冻筒筒壁的光洁度、筒内刮刀刀刃与筒壁的间隙度、刀刃的锋利程度、搅拌速度对小晶核的形成很关键,减少储存期间的温度波动程度对冰晶的形成是至关重要的。

### 3 冰晶重结晶抑制剂

传统冰淇淋配方中含有水、糖、脂肪、蛋白质、乳化稳定剂、盐等物质,但随着消费者对产品质量要求的提高,一些新型原料如酶类物质、膳食纤维、冰结构蛋白等应用于冰淇淋中以提高品质。

#### 3.1 酶及酶解类物质

酶类物质的添加能够改善冰淇淋的微观结构。其吸附在冰晶表面,覆盖程度越高,冰淇淋发生玻璃化转变的时间越长,玻璃化转变温度也就越高,与冰淇淋储藏温度的差值越小,冰淇淋的稳定性越高,因此,在冻藏过程中,酶类物质的添加可以控制冰晶的形成,延缓冰晶的重结晶,最终改善冰淇淋的品质。

谷氨酰转氨酶是一种被认为安全的酶,用于食品工业的各个领域。该酶通过改变乳中蛋白的功能特性起作用。KASPRZYK 等<sup>[15]</sup>添加谷氨酰转氨酶增加了冰淇淋对热冲击的抵抗力,实验结果证明,添加2%谷氨酰转氨酶减慢了冰淇淋的熔化过程,冰淇淋内部形成蛋白质交联结构,蛋白质交联网络增加了乳蛋白的持水性,从而对冰晶的生长控制发挥着重要作用。赵莹等<sup>[16]</sup>将胶原酶解复合物添加至冰淇淋中,提高冰淇淋的玻璃化转变温度( $T_g$ ),抑制冰晶生长和重结晶。当胶原酶解复合物浓度大于0.2%时,抑制了冰晶的再生长,改善了冰淇淋质量。采用酶类物质对天

然物质进行酶解也可得到具有抗冻活性的复合产物。WANG 等<sup>[17]</sup>研究了碱性蛋白酶水解的鱼明胶多肽对冰晶重结晶的抑制作用,它们与冰晶表面结合时,能够结构重排,与冰面上的氧-氢晶格形成氢键,并通过与肽相邻的疏水残基形成的部分非极性环境,稳定肽-冰晶复合体中的氢键方向性及减弱静电作用。DAMODARAN 等<sup>[18]</sup>研究了木瓜蛋白酶酶解产生的明胶多肽对冰淇淋冰晶重结晶的抑制作用,作用机制是通过氢键将明胶水解液中的肽结合到冰核的棱柱表面。因此,了解酶及酶解物与冰晶表面的相互作用,有助于设计具有抗冻活性的冷冻保护剂。目前,应用于冰淇淋的酶类抗冻剂种类较少,应充分研究这类物质的良好性能以提高冰淇淋的冻融稳定性。

#### 3.2 膳食纤维

膳食纤维是一类植物中天然提取或合成的碳水化合物聚合物,不能被人体小肠消化吸收,但具有保健功能。纤维素、果胶、藻类等植物提取物是冰淇淋中膳食纤维的主要来源。也可添加益生元,如菊粉、低聚果糖或聚葡萄糖,利用其可溶性和不溶性纤维增加营养价值,改善结构特性和储存稳定性<sup>[19]</sup>。

膳食纤维来源广泛、结构复杂,不同种类的膳食纤维由于组成和结构不同,其功能特性也存在着明显差异。膳食纤维分子表面含有大量活性基团,具有较好的水合性质、吸附性能以及凝胶性等理化特性<sup>[20]</sup>。添加膳食纤维能使冰淇淋的稠度系数、假塑性和表观黏度提高,冰淇淋浆料的冻结点和黏度显著增加,SINGLA 等<sup>[21]</sup>、MABROUK 等<sup>[22]</sup>和 BALTHAZAR 等<sup>[23]</sup>在研究冰淇淋的过程中也发现了类似的结果。使用菊粉(>5%)可以增加硬度并降低熔化速率,这是由于菊粉具有很强的亲水性能,改变体系依数性、提高保水性和促进凝胶形成。SOUKOULIS 等<sup>[24]</sup>在冰淇淋中添加了燕麦、小麦、苹果纤维和菊粉,这些物质的增加显著改变了样品的流变性能。燕麦纤维和小麦纤维由于吸水能力强,有利于提高黏度值;菊粉导致冰淇淋浆料的玻璃化转变温度显著提高,水分子到冰晶表面的流动性降低,抑制了冰晶的迁移再结晶。BALTHAZAR 等<sup>[25]</sup>和 BALTHAZAR 等<sup>[23]</sup>评估了不同益生元(菊粉、低聚果糖、低聚半乳糖、短链低聚果糖、抗性淀粉、玉米膳食低聚糖和聚葡萄糖)在脱脂羊奶冰淇淋中的作用,其中,益生元低聚糖显著降低了结合水( $T_{22}$ )的弛豫时间,增加了硬度和玻璃化转变温度。

因此,膳食纤维不仅具有营养保健功能,而且其具有较强的水结合能力及凝胶形成能力。因为膳食纤维含有大量的羟基,能够以氢键和疏水相互作用等非共价键作用,通过物理交联法形成凝胶网络结构,增加样品的黏度,可以在冷冻和储存期间有效地控制冰结晶和冰晶的重结晶,可以作为冰淇淋中结晶和重结晶的抑制剂。

### 3.3 冰结构蛋白

冰结构蛋白是一类能控制冰晶增长和抑制冰晶重结晶作用的天然蛋白质,在食品冻藏中具有广泛的应用前景,主要有热滞活性、抑制重结晶和修饰冰晶形态等 3 种功能<sup>[26-27]</sup>。

冰结构蛋白抑制冰淇淋重结晶作用主要依靠氢键作用、范德华力和疏水相互作用。冰结构蛋白分子会有效地结合在冰晶表面,阻碍冰晶在固-液界面位移以及与水分子的结合<sup>[28]</sup>。冰结构蛋白分子吸附到冰晶表面,使与冰晶接触的水分子先与蛋白质分子结合,冰晶形态发生改变。同时,REGAND 等<sup>[29]</sup>研究冰结构蛋白在蔗糖溶液和冰淇淋体系中的低温保护作用。冰结构蛋白分子从水相扩散迁移到冰晶界面,在冰晶表面形成低能构象,并扩散到周围的冰晶晶格中,显著减缓了小冰晶相互结合的速度,使溶液体系形成的冰晶体积变小且均匀,从而减缓或阻止了冰水体系中重结晶过程。ZHANG 等<sup>[30]</sup>向冰淇淋中加入 0.1%冰结构蛋白,提高了冰淇淋的耐融化性。HUA 等<sup>[31]</sup>在冰淇淋中添加 0.01%的冰结构蛋白改善其在储存条件下的稳定性,而在 30%蔗糖溶液中添加 0.001%的冰结构蛋白足以抑制冰晶在-6℃热冲击下的生长。同时,龚弋航<sup>[32]</sup>的实验证明,在冰淇淋中,添加从燕麦中提取的冰结构蛋白,也可以减少冰淇淋在储藏过程中温度波动对质地的影响。因此,基于冰结构蛋白对冰淇淋冷冻保护作用的研究,冰结构蛋白可以作为冰淇淋的抗冻剂,通过改善冰淇淋的耐融性,提高其玻璃化转变温度,可以减少温度波动引起的变质,提高冷冻乳制品的稳定性。

尽管冰结构蛋白广泛地存在于鱼类、细菌、真菌、耐寒植物等生物体内,在冰淇淋行业也进行了较多的研究,但是获得冰结构蛋白的技术比较复杂,成本较高,在冰淇淋实际生产中,只有极少数厂家使用。

### 3.4 其他物质

冰淇淋成分通过影响冻结点和结晶机制来减缓冰晶的形成和生长。配料中的乳粉所含的钙镁等离子和适量添加的氯化钠、氯化钾以及甜味料(剂)影响浆料的冻结点和过冷度,并最终影响任何给定温度下的冰相体积<sup>[33]</sup>;高脂肪含量会减少冰感<sup>[12]</sup>,脂肪球的部分聚结也会促进小冰晶尺寸的形成;蛋白质与多糖稳定剂(罗望子胶<sup>[34]</sup>、刺槐豆胶<sup>[35]</sup>、卡拉胶<sup>[36]</sup>、瓜尔胶<sup>[37]</sup>、羧甲基纤维素钠<sup>[38]</sup>等)的相互作用可以增加冰淇淋浆料的黏度,降低冰晶附近水的流动性,冰晶分布均匀且尺寸较小;在凝冻时的搅打过程中,脂肪球结晶聚集形成支撑气泡的网络,气泡膜主要由脂肪球、乳化剂、乳蛋白( $\beta$ -酪蛋白、 $\alpha$ -乳白蛋白和 $\beta$ -乳球蛋白)组成。气泡可以充当绝缘体,减少温度波动,阻止水向冰晶方向的迁移,抑制冰晶的生长。GORAYA 等<sup>[39]</sup>研究了配料的混合顺序对冰淇淋的物理和化学性质、感官、

微观和融化特性的影响。将海藻酸钠在牛奶中水合后添加到冰淇淋中,海藻酸离子与牛奶中的钙离子相互作用形成交联聚合物,同时,海藻酸钠与油-水和空气-水界面中的乳蛋白相互作用,这种相互作用导致脂肪失稳,水相与海藻酸钠水合形成小冰晶,改善了冰淇淋的质地和物理属性,适合长期储存。HUA 等<sup>[31]</sup>从结构与性质的关系研究了多肽的冰重结晶抑制活性,合成了一系列侧链不同的类蛋白六聚体,侧链带有亲水基团(羟基、羧基和氨基取代基)的肽六聚体对冰晶重结晶的抑制活性最大,冰生长速率低,冰晶晶粒尺寸小。多肽侧链的结构和性质的理论模型提供了肽抑制冰晶重结晶的能力对侧链结构依赖性的理解,这将有助于开发模拟冰结构蛋白结构和功能性人工合成防冻剂在冰淇淋中的应用。

## 4 国内外研究冰淇淋冰晶重结晶的常用技术

### 4.1 低温光学显微技术

研究重结晶过程最常用的方法是用光学显微镜直接观测,然后对冰晶进行图像分析,可以描述冰淇淋的微观结构,确定冰晶尺寸的分布和冰晶形态<sup>[40]</sup>。由于冰淇淋是冷冻状态下消费的食品,必须在冷冻条件下成像以观测冰晶。测定冰晶重结晶的方法是将样品放置于载玻片和盖玻片之间,降温至温度波动范围,使冰晶重结晶。从冰晶的图像中,可获得在不同温度和时间条件下的冰晶大小、形状和位置信息,使用特定的计算机软件分析图像,得出抑制冰晶重结晶的能力。该方法主要缺点是使用切片机制片时,需要注意环境和刀片的温度会影响冰晶的迁移再结晶;观测到的冰晶图像可重复性差,这是因为冰晶的最终数量、尺寸和形态取决于冷台降温速率和温度范围、观测位置、放大倍数和降温初始的晶核数量与整个过程中的晶界迁移率<sup>[41]</sup>。在重结晶过程中,冰淇淋的微观结构(冰晶、脂肪球和气泡的尺寸)发生了变化,而低温光学显微镜和图像分析技术是二维技术,无法描述冰淇淋混合物冷冻前后的多维结构,需结合电镜使用。利用图像分析技术,根据奥斯特瓦尔德成熟原理,通过动力学方程计算冰晶的平均半径和重结晶速率。随着热震时间的延长,晶体的平均尺寸增大,平均半径  $r$  随时间增长的规律应遵循公式(1):

$$r^3 = r_0^3 + kt \quad (1)$$

其中,  $r_0$  是时间  $t=0$  时的初始平均半径,  $k$  是重结晶速率常数,  $k$  值的大小反映了热震期间冰晶生长的快慢。

重结晶速率常数  $k$  的理论计算公式为式(2):

$$k = \frac{8\sigma\Omega^2 D_w C_{w,eq}}{9RT} \quad (2)$$

其中,在研究冰淇淋中冰晶重结晶温度范围内,  $\sigma$ 、 $\Omega$ 、 $D_w$  值的温度相关性可忽略不计,可参考冰或水在零度的数值。 $\sigma$  是冰/液体之间的界面能,纯水在 0℃的界面能  $\sigma$  为 0.033 J/m<sup>2</sup>;  $\Omega$  是冰的摩尔体积,六方形冰在 0℃的摩尔体

积  $\Omega$  为  $1.96519 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ ;  $D_w$  是蔗糖溶液中水分子的扩散系数,  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $C_{w,\text{eq}}$  是平衡状态下水的摩尔浓度,  $\text{mol}/\text{m}^3$ , 可用式(3)计算出:

$$C_{w,\text{eq}} = \frac{\rho_{\text{sol}}(1 - \frac{w_{s,\text{eq}}}{100})}{M_w} \quad (3)$$

其中,  $w_{s,\text{eq}}$  是蔗糖的质量分数, wt%;  $\rho_{\text{sol}}$  是溶液密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $M_w$  是水的摩尔质量, 水的  $M_w$  为  $0.0180153 \text{ kg}/\text{mol}$ ;  $R$  是摩尔气体常数 [ $R=8.31447 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ ];  $T$  是绝对温度(K)。

表1总结了NDOYE等<sup>[42]</sup>研究的3种不同温度下得出的计算理论重结晶速率的各种值。

表1 根据公式(2)计算重结晶速率常数的参数值  
Table 1 Parameter value of the recrystallization rate constant calculated according to formula (2)

$T/^\circ\text{C}$	$w_{s,\text{eq}}/\text{wt}\%$	$\rho_{\text{sol}}/(\text{kg}/\text{m}^3)$	$C_{w,\text{eq}}/(\text{mol}/\text{m}^3)$	$D_w/(\text{m}^2/\text{s})$
-6	46.1	1208.4	36160	$1.25 \times 10^{-10}$
-8	51.9	1239.7	33128	$6.42 \times 10^{-11}$
-10	56.5	1265.6	30590	$3.18 \times 10^{-11}$

从公式(2)可以看出, 重结晶速率的大小取决于溶液黏度、温度和冰体积分数(晶体平均面积与数量的乘积与总晶体面积的比值)。

## 4.2 聚焦光束反射技术

聚焦光束反射技术(focused beam reflectance measurement, FBRM)是一种实时粒度分析技术, 比显微图像分析更容易、更快速地得到结果, 并且可以在线检测。测量时, 探头直接浸泡在冰淇淋混合物中, 可以提供冰晶总数和直径变化的信息, 不能分析冰晶的形状和位置。MASSELOT等<sup>[43]</sup>和ARELLANO等<sup>[44]</sup>使用探头实时观测了冰淇淋在硬化过程中的冰结晶过程。用聚焦光束反射技术的分析证实, 气泡是阻止晶体生长的物理屏障。同时得出冰淇淋中的稳定剂(刺槐豆胶、羧甲基纤维素或羟丙基甲基纤维素)能防止晶体聚集, 这与未冻相中稳定剂的种类、添加量和黏度作用有关。

## 4.3 振荡热流变技术

振荡热流变技术(oscillatory thermo-rheometry, OTR)是利用振荡热流变仪, 测定冰淇淋的黏弹性来评估感官品质的一种手段。储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  可以提供关于黏弹性的信息。储能模量  $G'$  描述了材料的弹性或类固体性质, 而损耗模量  $G''$  描述了黏性或类液体性质<sup>[45]</sup>。但该技术不提供冰晶形状和直径变化的信息, 因此, 无法测量冰晶大小、形状和位置的变化, 需要结合低温扫描电镜使用。WILDMOSER等<sup>[46]</sup>通过OTR技术研究了冰淇淋微观结构对冰淇淋流变行为和质量特性的影响, 在  $-10 \sim 0^\circ\text{C}$  范围内, 冰晶微观结构控制冰淇淋的流变行为,  $G'$  和  $G''$  随温度变化的斜率与硬度有关, 膨胀率越低, 斜率越高, 冰淇淋的口

感越硬。相反, 冰淇淋膨胀率越高, 冰晶之间的间隙越大, 模量  $G'$  和  $G''$  的测量值越小。VANWEES等<sup>[47]</sup>利用OTR技术研究储存温度对冰淇淋黏弹性的影响, 并将其与感官质量相关联。在静态温度条件下, 对冰淇淋的黏弹特性和传感特性的变化进行相关性分析, 并在动态温度条件下对模型进行了验证。根据研究结果, 黏弹性与冰晶的感官特性和储藏过程中的温度波动相关联, 因此, 可用于预测冰淇淋的质量和保质期。

## 4.4 低场核磁共振技术

低场核磁共振技术(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)是评估食品中结合水、束缚水、自由水和游离水含量的有效方法。根据配方的不同, 冰淇淋中的上述3种或4种水可以用此技术来表征: 测定冰淇淋成分、不同种水的水含量, 预测水迁移形成大冰晶体的趋势, 并确定水迁移与冰晶重结晶速率的关系。自旋-自旋弛豫时间  $T_2$  代表冰淇淋中水分迁移的快慢, 弛豫时间越长, 水分子的迁移速度越快; 反演谱图中信号幅度越强, 水分含量越高<sup>[48]</sup>。MASSELOT等<sup>[49]</sup>研究表明, 冰的重结晶速率与糖溶液中溶质和溶剂分子迁移率之间存在相关性。在冷冻过程中, 稳定剂的性质对冰淇淋浆料的表现黏度有影响, 这会影响冰淇淋的热性质(热容、热导率), 最终影响冰晶的大小。刘亚勇<sup>[50]</sup>利用此项技术对复配蛋白质中的3种水进行了研究, 结果表明, 复配蛋白质的比例不同, 3种水的水分含量不同, 形成的冰晶面积、平均直径和纵横比不同。杨洋等<sup>[51]</sup>研究脂肪含量对冰淇淋料液水存在形式的影响, 实验结果表明, 随着冰淇淋料液中脂肪含量提高, 结合水的含量显著增加, 自由水的弛豫时间  $T_2$  逐步波动式前移, 信号幅度反映的结合水含量呈逐渐上升的趋势, 样品的冰晶感减少, 组织细腻。因此, 利用低场核磁共振技术能快速判断冰淇淋中初始冰晶和重结晶的大小, 与显微图像分析技术相比, 耗时短、误差小, 为生产出口感细腻、无冰晶感的冰淇淋提供了理论依据<sup>[52-53]</sup>。

## 5 结束语

由于冰淇淋种类繁多和结构的复杂性, 控制冰晶尺寸对冰淇淋行业来说是一个挑战。近年来, 研究人员发现了很多新成分应用于冰淇淋中, 比如酶类物质、冰结构蛋白等, 同时进行了大量的实验, 以解释冰结晶和重结晶等物理现象, 发现多糖稳定剂仍然是冰淇淋产品中使用的主要冰晶抑制剂, 它可以通过一系列基于生物聚合物相互作用的复杂机制(形成大分子网络、相分离、结合水和冷凝胶化)来构建冰晶结构和增强冰晶稳定性。冰淇淋行业使用廉价、天然材料, 利用农副产品或植物提取、分离具有抑制冰晶增长的物质将成为未来的趋势。

除此之外, 新型微加工技术, 如超声波或低温挤压技

术是一种很有前景的加工处理方式,其可以控制冰淇淋生产中的成核过程和初始冰晶的分布。在未来的生产中,利用高压处理、振荡磁场、超声波、欧姆加热、微波加热等加工辅助技术和高光谱,低场核磁成像检测手段可以更好地优化冰淇淋的冰晶结构,控制冰晶大小与数量,生产出符合线上销售、质地优良的冰淇淋。

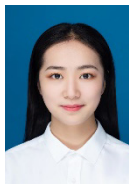
### 参考文献

- [1] KOT A, KAMINSKA-DWORZNICKA A, ANTCZAK A, *et al.* Effect of iota-carrageenan and its acidic and enzymatic hydrolysates on ice crystal structure changes in model sucrose solution [J]. *Colloid Surface A*, 2022, 643: 173–459.
- [2] LATIL P, ZENNOUNE A, NDOYE FT, *et al.* X-ray microtomography of ice crystal formation and growth in a sponge cake during its freezing and storage [J]. *J Food Eng*, 2022, 325: 8–14.
- [3] 谭明堂,王金锋,谢晶.水产品中冰晶重结晶机理及控制方法的研究进展[J].*食品科学*, 2021, 42(19): 343–349.  
TAN MT, WANG JF, XIE J. Progress in the mechanism and control methods of ice recrystallization in frozen aquatic products [J]. *J Food Sci*, 2021, 42(19): 343–349.
- [4] LEITER A, EMMER P, GAUKEI V. Influence of gelation on ice recrystallization inhibition activity of kappa-carrageenan in sucrose solution [J]. *Food Hydrocolloid*, 2018, 76: 194–203.
- [5] ZHANG TX, WANG ZJ, WANG LL, *et al.* Crossover from lamellar to intersected ice morphologies within a single ice crystal during unidirectional freezing of an aqueous solution [J]. *J Crystal Growth*, 2022, 577: 126–132.
- [6] MO JY, GROOT RD, MCCARTNEY G, *et al.* Ice crystal coarsening in ice cream during cooling: A comparison of theory and experiment [J]. *Crystal*, 2019, 9(6): 665–668.
- [7] SHARQAWY MH, GOFF HD. Effect of temperature variation on ice cream recrystallization during freezer defrost cycles [J]. *J Food Eng*, 2022, 335: 54–68.
- [8] HINDMARSH JP, RUSSELL AB, CHEN XD. Measuring dendritic growth in undercooled sucrose solution droplets [J]. *J Crystal Growth*, 2005, 285(1): 236–248.
- [9] TERAOKA Y, SAITO A, OKAWA S. Ice crystal growth in supercooled solution [J]. *Int J Refrig*, 2002, 25(2): 218–225.
- [10] MASUDA H, RYUZAKI T, IYOTA H. Role of agitation in the freezing process of liquid foods using sucrose aqueous solution as a model liquid [J]. *J Crystal Growth*, 2022, 330(10): 1–7.
- [11] COOK LK, HARTEL RW. Mechanisms of ice crystallization in ice cream production [J]. *Comp Rev Food Sci*, 2010, 9(2): 213–222.
- [12] KAMINSKA-DWORZNICKA A, GONDEK E, LABA S, *et al.* Characteristics of instrumental methods to describe and assess the recrystallization process in ice cream systems [J]. *Foods*, 2019, 8(4): 1–5.
- [13] 张幸运,钟秋婵,王树欣,等.亲水胶体对糖溶液模拟冷冻过程中冰晶生长的影响[J].*食品与发酵工业*, 2020, 46(22): 21–27.  
ZHANG XY, ZHONG QC, WANG SX, *et al.* Effects of hydrocolloids on the growth of ice crystals in simulated freezing of sugar solutions [J]. *Food Ferment Ind*, 2020, 46(22): 21–27.
- [14] SOUKOULIS C, FISK I. Innovative ingredients and emerging technologies for controlling ice recrystallization, texture, and structure stability in frozen dairy desserts: A review [J]. *Crit Rev Food Sci Nutr*, 2016, 56(15): 2543–2559.
- [15] KASPRZYK I, MARKOWSKA J, POLAK E. Effect of microbial transglutaminase on ice cream heat resistance properties—A short report [J]. *Pol J Food Nutr Sci*, 2016, 66(3): 227–231.
- [16] 赵莹,曹慧,徐斐,等.猪皮胶原酶解复合物在冰淇淋中的应用[J].*食品与发酵工业*, 2014, 40(12): 94–98.  
ZHAO Y, CAO H, XU F, *et al.* Application of enzymatic hydrolysate from pigskin collagen in ice cream [J]. *Food Ferment Ind*, 2014, 40(12): 94–98.
- [17] WANG SY, DAMODARAN S. Ice-structuring peptides derived from bovine collagen [J]. *J Agric Food Chem*, 2009, 57(12): 5501–5509.
- [18] DAMODARAN S, WANG S. Ice crystal growth inhibition by peptides from fish gelatin hydrolysate [J]. *Food Hydrocolloid*, 2017, 70: 46–56.
- [19] PINTOR A, ESCALONA-BUENDIA HB, TOTOSAUS A. Effect of inulin on melting and textural properties of low-fat and sugar-reduced ice cream: Optimization via a response surface methodology [J]. *Int Food Res J*, 2017, 24(4): 1728–1734.
- [20] 廉文涛,黄雨洋,李玉玲,等.膳食纤维对蛋白凝胶影响的研究进展[J].*食品科学*, 2022, 1: 1–12.  
LIAN WT, HUANG YY, LI YL, *et al.* Advances on the effects of dietary fiber on protein gels [J]. *Food Sci*, 2022, 1: 1–12.
- [21] SINGLA V, CHAKKARAVARTHI S. Applications of prebiotics in food industry: A review [Z].
- [22] MABROUK AM, ABD-ELGAWAD AR, MONTALEB HS. Effect of inulin and oat flour on viability of probiotics and physicochemical properties of reduced fat synbiotic ice cream [J]. *British Food J*, 2021, 124(11): 3695–3704.
- [23] BALTHAZAR CF, SILVA HL, CAVALCANTI RN, *et al.* Prebiotics addition in sheep milk ice cream: A rheological, microstructural and sensory study [J]. *J Funct Foods*, 2017, 35: 564–573.
- [24] SOUKOULIS C, LEBESI D, TZIA C. Enrichment of ice cream with dietary fibre: Effects on rheological properties, ice crystallisation and glass transition phenomena [J]. *Food Chem*, 2009, 115(2): 665–671.
- [25] BALTHAZAR CF, SILVA HL, VIEIRA AH, *et al.* Assessing the effects of different prebiotic dietary oligosaccharides in sheep milk ice cream [J]. *Food Res Int*, 2017, 91: 38–46.
- [26] ARASH K, TEHRANI MM, RAZAVI SM, *et al.* Application of simplex-centroid mixture design to optimize stabilizer combinations for ice cream manufacture [J]. *J Food Sci Technol*, 2015, 52(3): 1480–1488.
- [27] 刘晓霞.抗冻蛋白与冰晶不同晶面吸附结合的分子动力学模拟[D].呼和浩特:内蒙古大学, 2021.  
LIU XX. Molecular dynamics simulation for the adsorption and combination combination of combination of antifreeze protein and ice crystal on different crystal planes [D]. Hohhot: Inner Mongolia University, 2021.
- [28] 吴金鸿,杨丹璐,周密,等.抗冻蛋白与冰-水界面层相互作用的理论机制研究进展[J].*食品科学*, 2021, 42(11): 244–252.  
WU JH, YANG DL, ZHOU M, *et al.* Advances in understanding the theoretical mechanism of the interaction between antifreeze proteins and the ice-water interface layer [J]. *Food Sci*, 2021, 42(11): 244–252.
- [29] REGAND A, GOFF HD. Effect of biopolymers on structure and ice recrystallization in dynamically frozen ice cream model systems [J]. *J Dairy Sci*, 2002, 85(11): 2722–2732.
- [30] ZHANG Y, ZHANG H, DING X, *et al.* Purification and identification of antifreeze protein from cold-acclimated oat (*Avena sativa* L.) and the cryoprotective activities in ice cream [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2016,

- 9(10): 1746–1755.
- [31] HUA W, WANG Y, GUO C, *et al.* Ice recrystallization inhibition activity of protein mimetic peptoids [J]. *J Inorg Organomet Polym Mater*, 2020, 31(1): 203–208.
- [32] 龚弋航. 抗冻蛋白研究进展及其在新型食品冷冻工艺中的应用[J]. *食品工业*, 2022, 43(1): 266–269.
- GONG YH. Research progress of antifreeze protein and its application in new food freezing technology [J]. *Food Ind*, 2022, 43(1): 266–269.
- [33] FLORES AA, GOFF HD. Ice crystal size distributions in dynamically frozen model solutions and ice cream as affected by stabilizers [J]. *Dairy Sci*, 1999, 82(7): 1399–1407.
- [34] 孙先保, 宋红, 王江梅, 等. 罗望子多糖对冰重结晶、生长习性和量热行为的影响[J/OL]. *食品与发酵工业*: 1–9. [2023-03-17]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034142>
- SUN XB, SONG H, WANG JM, *et al.* Effects of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed polysaccharide on ice recrystallization, growth habit, and calorimetric behavior [J/OL]. *Food Ferment Ind*: 1–9. [2023-03-17]. <https://doi.org/10.13995/j.cnki.11-1802/ts.034142>
- [35] MUHR AH, BLANSHAR D. Effect of polysaccharide stabilizers on the rate of growth of ice [J]. *Food Technol*, 1986, 21: 683–710.
- [36] BUDIAMA N, FENNEM A. Linear rate of water crystallization as influenced by temperature of hydrocolloid suspensions [J]. *Dairy Sci*, 1987, 70: 534–546.
- [37] GOFF HD, FERDINANDO D. Fluorescence microscopy to study galactomannan structure in frozen sucrose and milk protein solutions [J]. *Food Hydrocolloid*, 1999, 13(19): 353–362.
- [38] 曲敏, 王宇, 刘琳琳, 等. 亲水胶体对植物蛋白凝胶影响的研究进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(22): 7246–7254.
- QU M, WANG Y, LIU LL, *et al.* Progress in investigating the effects of hydrophilic colloids on plant protein gels [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(22): 7246–7254.
- [39] GORAYA RK, SINGLA M, BAJWA U, *et al.* Impact of sodium alginate gelling and ingredient amalgamating order on ingredient interactions and structural stability of ice cream [J]. *Food Sci Technol*, 2021, 147: 111–158.
- [40] 薛涵, 贺志远, 吴书旺, 等. 亲水性高分子对冰重结晶的抑制作用研究[J]. *高分子通报*, 2016, (9): 156–161.
- XUE H, HE ZY, WU SW, *et al.* Ice recrystallisation inhibition by hydrophilic polymers [J]. *Polymer Bull*, 2016, (9): 156–161.
- [41] FAYTER A, HUBAND S, GIBSON MI. X-ray diffraction to probe the kinetics of ice recrystallization inhibition [J]. *Analyst*, 2020, 145(10): 3666–3677.
- [42] NDOYE FT, ALVAREZ G. Characterization of ice recrystallization in ice cream during storage using the focused beam reflectance measurement [J]. *J Food Eng*, 2015, 148: 24–34.
- [43] MASSELOT V, BOSCH V, BENKHELIFA H. Influence of stabilizers on the microstructure of fresh sorbets: X-ray micro-computed tomography, cryo-SEM, and focused beam reflectance measurement analyses [J]. *J Food Eng*, 2021, 300: 110522.
- [44] ARELLANO M, BENKHELIFA H, FLICK D, *et al.* Online ice crystal size measurements during sorbet freezing by means of the focused beam reflectance measurement (FBRM) technology. Influence of operating conditions [J]. *J Food Eng*, 2012, 113(2): 351–359.
- [45] 韩甜甜, 李方根, 李昌. 基于葡甘聚糖和明胶制备乳液凝胶及其性质研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2022, 13(23): 7524–7529.
- HAN TT, LI FG, LI C. Preparation and properties of konjac glucomannan and gelatin-based emulsion gels [J]. *J Food Saf Qual*, 2022, 13(23): 7524–7529.
- [46] WILDMOSER H, SCHEIWILLER J, WINDHAB EJ. Impact of disperse microstructure on rheology and quality aspects of ice cream [J]. *ACS Food Sci Technol*, 2004, 37(8): 881–891.
- [47] VANWEEES SR, RANKIN SA, HARTEL RW. The microstructural, melting, rheological, and sensorial properties of high-overrun frozen desserts [J]. *J Texture Stud*, 2020, 51(1): 92–100.
- [48] 赵雪, 陈超, 王文博, 等. 低场核磁共振分析乳酸菌细胞中水分分布及其变化[J]. *食品与发酵工业*, 2022. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.032365
- ZHAO X, CHEN C, WANG WB, *et al.* Study on water distribution and variation in lactic acid bacteria using low field NMR [J]. *Food Ferment Ind*, 2022. DOI: 10.13995/j.cnki.11-1802/ts.032365
- [49] MASSELOT V, BENKHELIFA H, CUVELIER G, *et al.* Rheological properties of stabilizers at low temperatures in concentrated sucrose solutions [J]. *Food Hydrocolloid*, 2020, 103: 105691.
- [50] 刘亚勇. 复配蛋白质功能特性的研究以及在冰淇淋中的应用[D]. 天津: 天津商业大学, 2020.
- LIU YY. Study on the functional properties of mixed protein and its application in ice cream [D]. Tianjin: Tianjin University of Commerce, 2020.
- [51] 杨洋, 李一松. 冰淇淋液脂肪含量对产品冰点及水存在形式的影响[J]. *食品研究与开发*, 2018, 39(12): 10–13.
- YANG Y, LI YS. Effect of fat in the ice cream mix on freezing point and water form [J]. *Food Res Dev*, 2018, 39(12): 10–13.
- [52] 盘喻颜, 段振华, 钟静妮. 利用低场核磁共振技术分析月柿果片微波间歇干燥过程中的内部水分变化[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(14): 33–39.
- PAN YY, DUAN ZH, ZHONG JN. Analysis of internal moisture changes of persimmon slices during intermittent microwave drying using low-field NMR [J]. *Sci Technol Food Ind*, 2021, 42(14): 33–39.
- [53] YOUNAS S, MAO Y, LIU C, *et al.* Efficacy study on the non-destructive determination of water fractions in infrared-dried *Lentinus edodes* using multispectral imaging [J]. *J Food Eng*, 2021, 289: 1–7.

(责任编辑: 于梦娇 韩晓红)

## 作者简介



郑钰斐, 硕士研究生, 主要研究方向为食品科学。

E-mail: zyfl8303605186@163.com



刘立增, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品加工与贮藏。

E-mail: liulizeng@126.com