

牡蛎在不同冻结方式中的品质变化

王吉丽^{1,2}, 焦文娟², 赵甜甜², 刘俊², 张业辉^{2*}, 钟赛意¹, 周春霞¹, 黄利华³, 林以琳⁴

(1. 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088) (2. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业农村部功能食品重点实验室, 广东省农产品加工重点实验室, 广东广州 510610) (3. 广州城市职业学院食品健康学院, 广东广州 510405) (4. 华南理工大学食品科学与工程学院, 广东广州 510640)

摘要: 牡蛎作为预制菜常用原料其风味随贮藏时间延长而变差, 为了改善预制牡蛎的品质还原度, 探究了-18℃冻结、-35℃冻结、-80℃冻结、液氮速冻和浸渍冻结对牡蛎冷冻速率、理化指标、微观结构和挥发性风味成分的影响。结果表明: 不同冻结方式处理导致牡蛎通过最大冰晶带的时间呈显著差异 ($P<0.05$), 分别为89、57、32、5和14 min。不同样品冻藏30 d后, 牡蛎的总挥发性盐基氮和硫代巴比妥酸含量均低于水产品腐败限定值, 其硬度值分别下降了51.89%、48.65%、44.86%、38.92%和43.24%, 液氮速冻和浸渍冻结样品品质改变较小。微观结构分析显示, 浸渍冻结处理样品与液氮速冻的效果相近, 其结构更紧密, 还原度更好。挥发性风味物质分析中, 浸渍冻结延缓了脂肪和蛋白氧化, 减少了牡蛎中含硫化物浓度, 从而对预制牡蛎产生积极的影响。因此, 液氮速冻和浸渍冻结都有利于维持牡蛎冻藏品质, 但浸渍冻结的性价比更高。研究结果为水产品加工和预制菜产业提供参考。

关键词: 牡蛎; 冻结方式; 挥发性物质; 品质

文章编号: 1673-9078(2025)11-173-182

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2025.11.1170

Changes of Pre-prepared Oyster Quality According to Different Freezing Methods

WANG Jili^{1,2}, JIAO Wenjuan², ZHAO Tiantian², LIU Jun², ZHANG Yehui^{2*}, ZHONG Saiyi¹, ZHOU Chunxia¹, HUANG Lihua³, LIN Yilin⁴

(1.School of Food Science, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China) (2.Sericulture & Agri-Food Research Institute, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (3.School of Food Health, Guangzhou City Polytechnic, Guangzhou 510405, China) (4.College of Food Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Oysters are commonly used as ingredients in pre-made dishes, but their quality deteriorate with increased storage time. To mitigate quality degradation in prepared oysters, the effects of freezing at -18℃, -35℃, and -80℃; liquid nitrogen flash freezing at -80℃; and immersion freezing were investigated. Freezing rate, physicochemical indicators, microstructure, and volatile components of different samples were compared to evaluate the effect of different freezing methods. The results showed significant differences in the time required to pass through the maximum ice crystal formation zone ($P<0.05$) across different freezing methods (89, 57, 32, 5, and 14 min, respectively). After 30 days of frozen storage, the total volatile basic nitrogen (TVB-N) and thiobarbituric acid (TBA) levels of all oyster samples were below the spoilage thresholds for aquatic products. Hardness decreased by 51.89%,

引文格式:

王吉丽,焦文娟,赵甜甜,等.牡蛎在不同冻结方式中的品质变化[J].现代食品科技,2025,41(11):173-182.

WANG Jili, JIAO Wenjuan, ZHAO Tiantian, et al. Changes of pre-prepared oyster quality according to different freezing methods [J]. Modern Food Science and Technology, 2025, 41(11): 173-182.

收稿日期: 2024-08-09; 修回日期: 2024-11-01; 接受日期: 2024-11-07

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2023B0202080003); 佛山市市院合作水产预制菜研发中心(202401); 广东省农业科学院金颖之光(R2023PY-JG016); 揭阳惠来鲍鱼产业链链长制项目(2024); 广东省教育厅科研项目(2022ZDZX2081)

作者简介: 王吉丽(1998-), 女, 硕士, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 14793919961@163.com

通讯作者: 张业辉(1979-), 男, 博士, 研究员, 研究方向: 水产品加工, E-mail: zhangyhgx@163.com

48.65%, 44.86%, 38.92% and 43.24%, respectively. Moreover, liquid nitrogen flash freezing and immersion freezing did not change the texture of the samples considerably. Microstructure analysis showed that immersion freezing had similar effects to liquid nitrogen flash freezing, resulting in a tighter structure and better reduction. Volatile flavor substance analysis revealed that immersion freezing had a positive effect on prepared oysters by delaying fat and protein oxidation, thus reducing sulfur compound concentration. Thus, both liquid nitrogen flash freeze and immersion freezing are advantageous in maintaining oyster quality, but immersion freezing is more cost-effective. The results of the study serve as a reference for the aquatic product processing and pre-made dish production industries.

Key words: oyster; freezing method; volatiles; quality

预制菜作为一种便捷食品,主要以农产品、家禽、牲畜、海产品等为原料,通过搭配辅料进行调味后,进行一系列预加工处理,形成加热或熟制后方可食用的预包装菜肴。牡蛎作为广东省海水养殖的重要经济品种,是预制菜常见的原材料。新鲜牡蛎口感鲜嫩、富含蛋白质、牛磺酸和矿物质^[1]。一般情况下,新鲜牡蛎因其高水分活度、中性 pH 值和高氨基酸含量更容易被微生物利用,增加腐败菌的滋生,导致保质期较短。另外,牡蛎的自溶酶促进了不良气味的增加,降低其鲜度,从而降低其食用价值和经济效益^[2]。

冷冻是延长牡蛎货架期的方法之一,其有效抑制了微生物的生长,极大程度减少食品营养和风味的损失。低温冷冻还能够降低内源酶活性,对减缓氧化具有重要作用^[3]。冷冻食品的质量取决于许多因素,包括贮藏温度、时间和冻融速度。传统冷冻技术在延长食品货架期中具有一定优势,但由于冻结过程中较慢的冷冻速率可能促进细胞内部大而不规则的冰晶的形成,影响消费者的可接受度^[4]。研究表明,在 -20 °C 和 -30 °C 冷冻贮藏期间,牡蛎的 5'-三磷酸腺苷有所下降,而 pH 值在整个贮藏过程中无显著性差异^[5]。在 -18 °C 的贮藏过程中,牡蛎的水分、蛋白质、糖原和 α -氨基氮减少,但总挥发性盐基氮(TVB-N)、硫代巴比妥酸反应物质(TBARS)和游离脂肪酸(FFA)增加^[6]。梁钻好等^[7]探究不同冻结对牡蛎水分迁移及品质的影响,结果表明液浸速冻方式冻结牡蛎能较好地保持更好地维持其肉质的天然弹性。此外,这种冷冻方式处理后的牡蛎,其盐溶性蛋白质含量和 Ca^{2+} -ATPase 酶活性与新鲜样本相比没有显著差异,且冻结过程中不易流动水损失最少。因此,不同的冷冻方法对牡蛎等水产品的贮藏保鲜效果不同,较差的冷冻方式易造成颜色变化、水分损失、质地降低等问题。

近年来,新型冷冻技术^[8],如液氮速冻、浸渍冻结等低温冻结技术能更快速通过 0 °C 到 -5 °C 的冰晶区,有效提高冻结速率,使得细胞内部较小冰晶的形成,降低了细胞的机械损伤,从而更有效地提高冷冻食品的质量^[9]。食品的导热系数高能够有效提高样品

与空气的流换热系数,降低组织内部冰晶的大小,减少冰晶对细胞的损害。Liu 等^[10]研究了三种不同冻结方式对鳙鱼、草鱼和罗非鱼品质的影响,发现相较于 -80 °C 冰柜冻结,液氮速冻和浸渍冻结的冷冻速率较高,有效缩短了样品通过最大冰晶生成区时间。唐佳楣等^[11]研究发现液氮速冻延长了大黄鱼在冻藏期间的货架期,其 pH 和 TVB-N 值在贮藏过程的增长速度均相较于浸渍冻结缓慢。因此,选择合适的速冻方式有利于维持水产制品的品质稳定性,更好保留物料本身的新鲜度和风味。本研究通过对煮熟牡蛎理化指标和品质参数的对比,研究 -18 °C 冻结、-35 °C 冻结、-80 °C 冻结、-80 °C 液氮速冻和 -30 °C 浸渍冻结对不同贮藏期间牡蛎品质和风味的影响。为预制菜的冻藏和加工提供了重要的技术支持和理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜活台山牡蛎,购于广州市天河区盒马鲜生超市;三氯乙酸、无水碳酸钾、硼酸、无水乙醇(分析纯),均购于上海麦克林生化科技有限公司;2-硫代巴比妥酸、戊二醛,均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;乙二胺四乙酸二钠、盐酸,均购于广州化学试剂厂。

1.2 仪器与设备

CT-3 质构仪,美国 Brookfield;KAAE-WDJ50 微冻机,江苏楷益智能科技有限公司;DJL-QF60 液氮速冻机,深圳德捷力冷冻科技有限公司;CR-400 色差仪,柯尼卡美能达(日本)公司;UV-1800 紫外-可见分光光度计,日本岛津;6890N/5975B 气相色谱-质谱联用仪,美国安捷伦公司;S-3400N 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品处理及分组

将牡蛎(质量约为:136±19.4 g)去壳,用自来

水清洗表面后, 放置 4 ℃ 冰箱待用。将预处理后的牡蛎于 100 ℃ 恒温水浴锅中汽蒸 8 min。待样品冷却至室温后进行真空密封包装。将样品分别置于 -18、-35 和 -80 ℃ 冰柜中冻结。以 -80 ℃ 液氮喷雾速冻机处理液氮速冻样品。利用具有 -30 ℃ 液体的微冻机制备浸渍样品。通过温度探头检测不同样品在不同冻结技术中的中心温度变化, 当其到达 -18 ℃ 时将其取出, 并迅速转移到 -18 ℃ 冰柜中冻藏, 备用。

1.3.2 冻结曲线测定

牡蛎平整放置于真空袋内, 并将温度探头插入样品几何中心位置 (牡蛎的距离均约为 1.25 cm)。用防水胶封住探头, 以确保包装袋密封性。采用 Picolog TC-08 数据记录器 (Pico Technology, 英国) 每隔 1 min 记录样品中心温度, 至中心温度降至 -18 ℃ 后绘制样品的冷冻曲线。

1.3.3 色差测定

将解冻后的牡蛎取表面任一位置进行色差测量。其中 L^* 代表亮度值、 a^* 代表红度值、 b^* 代表黄度值表示, 并按公式 (1) 计算其白度值 (W)。每组处理重复三次。

$$W = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

1.3.4 pH值测定

参照杨慧等^[12]的方法对样品的 pH 值进行测定。取 3.00 g 牡蛎于 50 mL 离心管中, 加入 30 mL 蒸馏水, 10 000 r/min 均质 60 s, 离心后取上清液测定其 pH 值。每组处理重复三次。

1.3.5 TBARS值测定

依据 GB 5009.181-2016《食品安全国家标准食品中丙二醛的测定》^[13]方法测定。每组处理重复三次。

1.3.6 TVB-N值测定

依据 GB 5009.228-2016《食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定》^[14]的微量扩散法测定。每组处理重复三次。

1.3.7 质构测定

将冷冻不同时间 (0、7、14 和 30 d) 下的牡蛎置于室温流动水进行解冻 30 min。取牡蛎闭壳肌部分进行测定。采用质构仪测定样品的硬度、弹性、咀嚼性。测试探头为 P/5。牡蛎测试条件参数: 测试前、中、后速度均为 1 mm/s, 形变 10%, 触发力 25 g。每组处理重复三次。

1.3.8 挥发性风味物质测定

内标物质的配制: 取 0.1 mL 4-辛醇原溶液, 定容

1 L, 获得 4-辛醇母液。取 1 mL 母液定容至 100 mL, 获得稀释液作为内标物用于牡蛎挥发性物质的定量分析。牡蛎挥发性物质的收集: 取冻藏 0、30 d 的牡蛎, 在流动水中解冻, 并精确称取 2.00 g 肉于分析小瓶中, 加入 100 μ L 4-辛醇, 60 ℃ 顶空固相微萃取 30 min。

采用 DB-5MS 型毛细管色谱柱, 设置进样口温度 250 ℃, 流量为 1.00 mL/min。质谱条件为电子轰击离子源, 电子能量 70 eV, 离子源温度 230 ℃, 接口温度 280 ℃, 四极杆温度 150 ℃; 扫描质量范围 35~350 m/z 。牡蛎升温程序^[15]: 40 ℃ 下恒温 3 min, 以 6 ℃/min 的速率升至 200 ℃, 再以 10 ℃/min 升至 250 ℃, 保持 10 min。利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 工作站内置的 NIST11 谱库检索, 选择匹配度大于 80 分的样品作为鉴定结果。待测挥发性风味物质的计算公式如下:

$$M_1 = \frac{S_1}{S_2} \times \frac{m}{M} \quad (2)$$

式中:

M_1 ——挥发性风味物质绝对含量, μ g/kg;

S_1 ——挥发性风味物质的峰面积;

S_2 ——内标物的峰面积;

m ——内标物的质量, μ g;

M ——样品质量, g。

1.3.9 扫描电镜

将解冻后的样品切成 0.5mm×0.5×0.2 mm 大小, 置于 2.5 wt.% 戊二醛溶液中固定过夜, 并将其置于不同浓度酒精中洗脱, 进一步冷冻干燥和镀膜后置于 Hitachi (日立) S-3400N 型日立扫描电子显微镜观察其表面微观结构。

1.3.10 统计分析

采用 Excel 2016 进行数据处理, 采用软件 SPSS 27.0 进行差异显著性分析, 采用 origin 作图。

2 结果与分析

2.1 不同冻结方式对牡蛎冻结曲线的影响

食品冷冻过程主要分为三个阶段, 分别为: 预冷期 (4~0 ℃)、相变期 (0~-5 ℃) 和深冷期 (-5~-18 ℃)^[16]。其中, 相变阶段食品内部可形成大量冰晶, 造成品质劣变。图 1 为不同冻结方式下牡蛎的冻结曲线。研究表明, 快速冻结可以减少样品在最大冰晶形成区域的滞留时间, 形成更细小的冰晶, 从而减少冰晶对细胞的损伤^[17]。牡蛎在不同冻结条件下的冻结曲线, 相较于 -18 ℃ 冻结速率, -35 ℃ 冻结、-80 ℃ 冻结、液氮速冻和浸渍冻结的速率分为提高 0.48、1.50、9.36

和 4.95 cm/h。-18℃冻结经过相变区时间为 89 min，相较于 -18℃冻结，-35℃冻结和 -80℃冻结经过相变区时间分别减少了 32 和 57 min。然而，相较于 -80℃冻结，液氮速冻和浸渍冻结经过相变区时间进一步减少，二者经过相变区时间分别为 5 和 14 min，且其降至 -18℃仅需 13 和 24 min。由此可见，-30℃的浸渍冻结与超低温液氮速冻的效果较为一致，这表明冷冻液的存在大大缩短了样品的冻结时间，有效降低了牡蛎经过最大冰晶生产带的时间，可以显著减少样品的冻结所需时间，并提高冻结的整体效率。

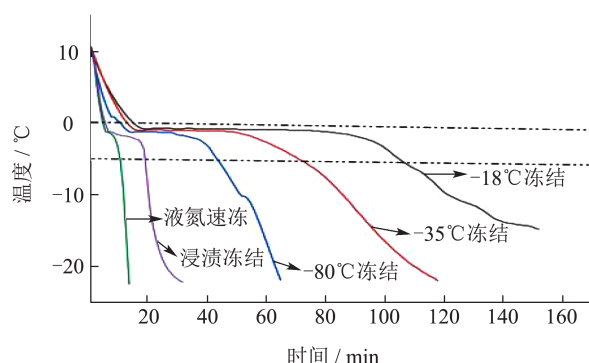


图 1 不同处理对牡蛎的冻结曲线的影响

Fig.1 Effect of different treatments on the freezing curves on oysters

2.2 不同冻结方式对牡蛎白度的影响

色泽是消费者判断肉类质量的重要指标之一^[18]。由图 2 可知，随着贮藏时间的延长，冻藏牡蛎肉的白度 (W) 和 L^* 均呈下降趋势，说明贮藏过程中牡蛎肉汁液流失，引起表面光线反射率的改变，另外，在细菌和自身酶的作用导致牡蛎组织结构的崩溃，其体内会释放出部分代谢物，导致其肉体颜色变黄^[19](图 3)。牡蛎在贮藏过程中肌红蛋白和脂质的氧化，使得 a^* 值下降，另外，贮藏过程中不饱和脂肪酸的氧化产生过氧化物和醛类物质，这些物质进一步反应生成黄色的色素，导致 b^* 值上升。 W 反映了牡蛎表面颜色的变化，5 种不同冻结方法处理后 W 值均显著下降 ($P < 0.05$)。其中，影响 W 值最敏感的指标是 L^* 值。冻藏期间，冰柜冻结组的 W 值下降趋势明显，液氮和浸渍冻结的牡蛎 W 下降趋势较小，当贮藏时间达到 30 d 时，液氮和浸渍冻结的牡蛎相较于其他冻结表现出较高的 W 值分别为 67.25 和 66.59 ($P > 0.05$)，表明样品在该冷藏条件下品质下降速率较小，色泽变化较慢。此外，牡蛎在冻结和解冻过程中，色素降解、脂质或蛋白氧化也可能进一步促进了 W 值降低^[20]。冰柜冻结样品的脂质氧化程度较高， W 下降较明显。于刚等^[21]研究发现液氮和浸渍冻结鱼肉中肌红蛋白或血红蛋白和脂质氧

化较低，从而抑制鱼肉颜色变暗。因此，液氮和浸渍冻结更显著的抑制了牡蛎在冻藏过程中的脂质氧化现象，并有效维持了牡蛎的货架期。

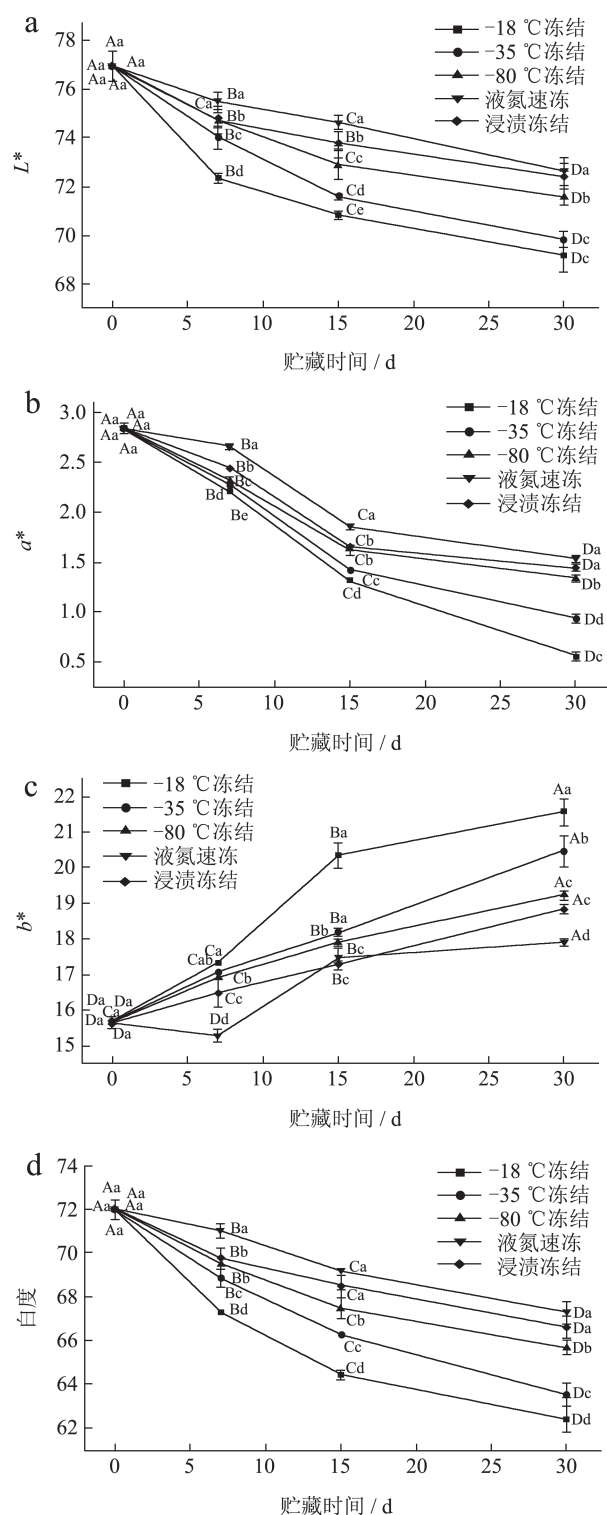


图 2 不同冻结处理对牡蛎色泽的影响

Fig.2 Effect of different freezing treatments on the color on oysters

注：不同大写字母表示同组在不同时间下存在显著性差异；不同小写字母表示各组间存在显著性差异。图 4~6 同。

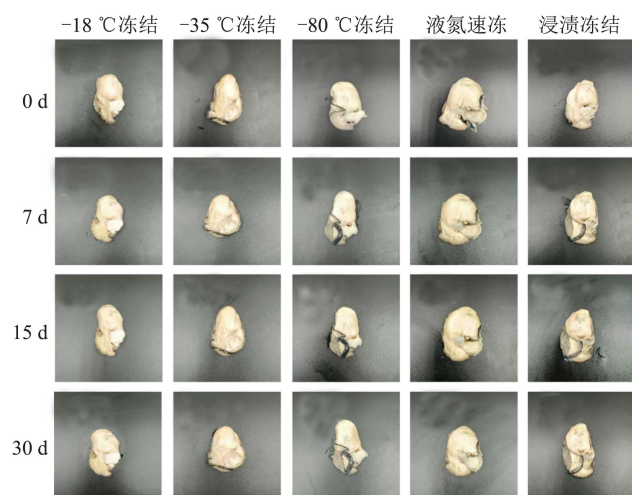


图3 不同处理对牡蛎外观形态的变化

Fig.3 Changes of the appearance and morphology on oysters by different freezing treatments

2.3 不同冻结方式对牡蛎pH的影响

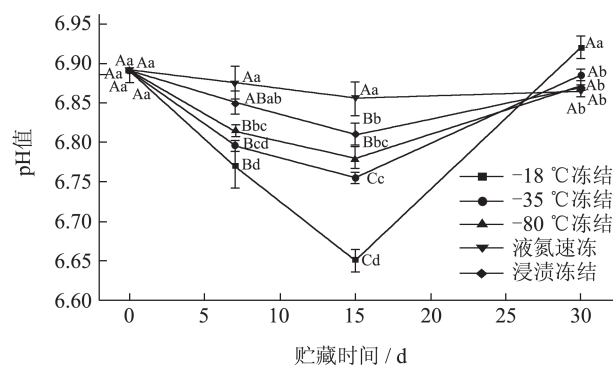


图4 不同冻结处理对牡蛎pH的影响

Fig.4 Effect of different freezing treatments on pH values of oysters

如图4所示,冻藏初期,牡蛎pH值下降,在15 d时达到最低点。冻藏初期pH值降低可能是由于样品发生糖原酵解、脂肪分解和ATP降解等生化反应乳酸、脂肪酸和磷酸等酸性物质在肌肉中积累,导致其下降^[22]。在冻藏后期,牡蛎的pH值呈上升趋势,这可能是内源性蛋白酶或微生物产生的氨和三甲胺等挥发性碱类化合物增加^[23]。牡蛎在-18 °C冻结处理的pH值上升幅度最大($P < 0.05$),这是由于-18 °C冻结下诱导形成大而规则的冰晶,对细胞产生更为严重的破坏,使得解冻后渗出更多的细胞液,经酶解后产生氨基酸及碱性物质,最后导致较高的pH值^[24]。-80 °C冻结在冻藏30 d后与液氮、浸渍冻结没有显著性差异($P > 0.05$),可能的原因是在低温条件下微生物的活性减弱,蛋白质不能被分解成氨类物质,导致pH值变化不明显。因此,液氮和浸渍冻结在样品冻藏过程中,pH值变化趋势缓慢,可以有效延缓了pH值的上

升,表明速冻处理能够在一定程度上降低样品组织损伤,有效延缓品质下降。

2.4 不同冻结方式牡蛎TBARS值的影响

TBARS值是肉制品脂质氧化的主要指标之一^[25]。如图5所示,在整个冻藏期,牡蛎的TBARS值均显著增加,表明样品脂质氧化程度的增加。牡蛎在冻藏过程中,液氮和浸渍冻结的TBARS值较第0 d增长了0.47、0.48 mg/kg,较其他三种冻结处理的TBARS值增长最少。缓慢冷冻形成的大冰晶破坏了肌细胞膜和肌肉组织,导致促氧化剂如磷脂酶、脂肪酶和血红蛋白铁从细胞内部释放到肌肉中,从而促进脂质氧化,导致样品的W下降(图3)。同时,在内部膨胀压力下,脂肪酸会逐渐向内部转移到表层,容易与氧接触,从而诱导脂质自动氧化^[26]。然而,液氮和浸渍冻结的TBARS值增长趋势较为相似,没有显著性差异($P > 0.05$),这可能是由于速冻减少了冰晶表面积和数量,从而减少了细胞中促氧化剂的释放,降低了脂质氧化程度;此外,二者还可以通过降低脂肪酶、磷脂酶和脂氧合酶活性来抑制脂质氧化^[3]。

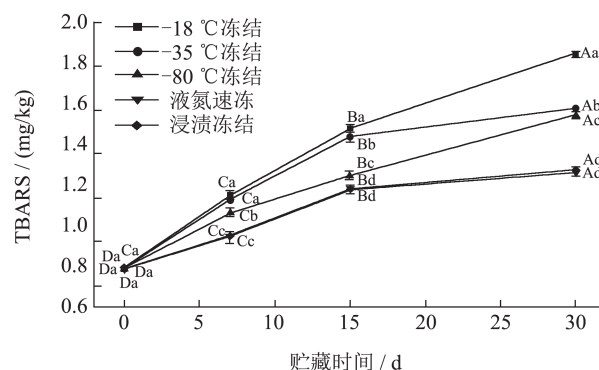


图5 不同冻结处理对牡蛎TBARS值的影响

Fig.5 Effect of different freezing treatments on TBARS values of oysters

2.5 不同冻结方式对牡蛎TVB-N的影响

挥发性盐基氮是评价水产鲜度的重要指标。牡蛎的TVB-N值在冻藏初期为5.30 mg/100 g。所图6所示,当冻藏30 d时,牡蛎TVB-N值分别增加到10.08、9.59、8.42、7.56和7.79 mg/100 g,均小于海产品腐败限定值30 mg/100 g。在贮藏过程中,冰晶的持续生长可能破坏肌肉组织的结构完整性,促进内源酶和细胞内物质的释放,提高微生物对各种物质的降解,引发蛋白质和脂类的降解。液氮和浸渍冻结在冻藏30 d时TVB-N值增长速度较其他三种冻结方式慢,这是由于冷冻介质可使牡蛎的中心温度快速达到-18 °C,从而抑制了内源酶的活性和微生物的生长。研究表明,较

低温度有利于抑制微生物生长,抑制内源酶活性,从而降低蛋白质或含氮化合物的降解速度,延缓 TVB-N 值增加^[27]。Liu 等^[10]研究表明速冻降低了肌纤维损伤,减少蛋白质被分解为多肽、蛋白胨、氨基酸等低分子量分子,从而减缓 TVB-N 值上升。因此,快速冻结减少了冰晶对肌肉组织的损伤;抑制内源酶和细胞内物质的释放,降低肌肉中胺等代谢物的产生,使 TVB-N 值增长缓慢,从而抑制肌肉质量的恶化。

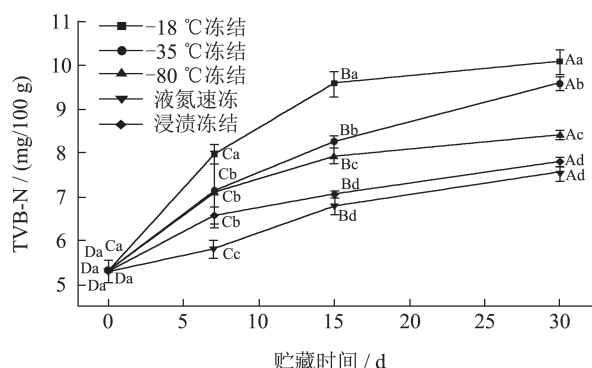


图 6 不同冻结处理对牡蛎 TVB-N 值的影响

Fig.6 Effect of different freezing treatments on TVB-N values of oysters

2.6 不同冻结方式对牡蛎硬度、弹性、咀嚼性的影响

表 1 描述了牡蛎在不同冻藏时间下的硬度、弹性和咀嚼性变化情况。在 30 d 的冻藏过程中,牡蛎的硬度、弹性、咀嚼性均呈下降趋势。在贮藏初期,冰柜冻结的硬度和弹性均低于液氮和浸渍冻结,说明快速冷冻有助于保持肉制品的良好质地。经 -18、-35、-80 °C、液氮速冻和浸渍冻结处理 30 d 后,其硬度分别降低了 51.89%、48.65%、44.86%、38.92% 和 43.24%。同时,弹性在冻藏 30 d 后分别下降了 68.90%、65.85%、62.20%、57.32% 和 59.76%。随着贮藏时间的延长,-18 °C 和 -35 °C 冻结的硬度和弹性显著下降,这可能是冰晶的生长使其结构恶化。扭曲和断裂的肌肉纤维改变了蛋白的持水性,导致肉制品质地下降^[26]。液氮和浸渍冻结处理的牡蛎弹性在贮藏过程中变化趋势相似,这可能是由于冷冻温度越低,肌动蛋白变性程度越小,细胞间结合力越大,更有利于保持弹性。另外,冻藏时间增加导致牡蛎的咀嚼性逐渐下降,但液氮速冻和浸渍冻结的咀嚼性始终高于冰柜冻结。因此,液氮和浸渍冻结有利于维持牡蛎在冻藏过程中的质地特性。

2.7 不同冻结方式对牡蛎风味物质变化的影响

不同冷冻方式处理可能造成水产品贮藏过程中

具有不同的代谢途径,进一步影响其挥发性成分和口味的变化^[28]。通过评价各挥发性化合物的含量以探究不同处理对食品风味变化的影响。由表 2 可知,不同冻结方法共鉴定出 56 种挥发性风味物质。其中包括 2 种含硫化合物,11 种醛类,3 种醇类,3 种酯类,2 种酮类,19 种烷烃类,7 种烯烃类,9 种芳香烃类。醛类主要是由多不饱和脂肪酸氧化产生,与水产品的植物气味和脂肪有关。其中,醛类化合物阈值较低,是影响牡蛎特征气味的重要组分。冻藏 30 d 后,牡蛎中的苯甲醛含量降低,这可能是冻藏过程中由于肌肉结构受损导致脂质氧化,从而对牡蛎的整体风味具有一定的影响^[29]。-18 °C 冻结冻藏 30 d 后,牡蛎中反式-2,4-庚二烯醛、癸醛、反,顺-2,6-壬二烯醛、反式-2-戊烯醛和反式-2,6-壬二醛相较于其他处理组显著增加。反式-2,4-庚二烯醛是由不饱和脂肪酸代谢产生的,具有一定的腥味成分^[30]。较低的冻结温度减缓了牡蛎的脂质氧化现象,进一步抑制其产生不愉快的风味。反,顺-2,6-壬二烯醛能够赋予了一种独特的香气,有利于增强牡蛎的风味的复杂度,使其散失原有的香味。反式-2-戊烯醛具有草本和海水的味道,这进一步增加了牡蛎的腥味。因此,相较于其他处理,-18 °C 冻结促进了牡蛎在冻藏期的脂质氧化,使其产生不良风味。冻藏 30 d 后,液氮速冻和浸渍冻结处理中己醛、庚醛和壬醛含量显著下降,这进一步反应了速冻有效降低了牡蛎在冻藏期的腥味物质,提高了牡蛎了鲜味和香气。醇主要是由脂肪氧化和羰基化合物的还原产生的,它比醛类和酮类具有更高的风味阈值,对牡蛎整体风味的贡献较小。1-戊烯-3-醇是水产品重要的挥发性物质,具有植物味和烧焦味,被认为是马鲛鱼中脂质氧化的产物^[29]。同时,1-戊烯-3-醇也是牡蛎中主要的腥味物质^[31]。液氮和 -80 °C 冻结由于样品处于低温下脂肪氧化较弱 1-戊烯-3-醇含量较低未检出,浸渍冻结检测出较少含量,而 -18 °C 和 -35 °C 冻结检测出较高的含量。酮类化合物来自于微生物、脂质氧化或氨基酸降解。一般来说,酮类物质具有甜的花香和果香风味。本研究共检测到 2 种酮类,分别为 2-壬酮、2-十一酮。酮类化合物冻藏后呈上升趋势,酮类被认为是长期储存产生的一种异味。此外,2-壬酮作为一种强气味剂,对牡蛎的整体风味有一定的影响^[32]。在冻藏 30 d 后,仅 -18 °C 冻结处理检测出 2-壬酮,这种增加可归因于脂肪氧化反应加剧和蛋白质的降解^[33]。牡蛎样品中挥发性物质数量最多的是碳氢化合物。然而,由于碳氢化合物的气味阈值较高,它们对牡蛎的整体风味影响不大。另外,冻藏过程中,含硫化合物含量增加。高浓度的二甲基硫和二甲基二硫呈现出大蒜和硫磺味,

其低浓度具有海滨香味^[32]。从表 2 可知,冰柜冻结检测出较高的二甲基硫浓度,而液氮和浸渍冻结检测出的二甲基硫浓度较低,较快的冷冻速率在肌肉组织中产生细小且分布均匀的冰晶,较好地保护了细胞特性,减缓蛋白质和脂质的降解,可以有效地保持牡蛎原有的风味物质^[33]。在冻藏过程中,还检测出一些甲苯等芳香烃类化合物,这可能促进牡蛎产生不愉快的风味^[34]。

表 1 不同冻结处理对牡蛎硬度、弹性、咀嚼性的影响

Table 1 Effect of different freezing treatments on the hardness, springiness and chewiness on oysters					
冻结方式		0 d	7 d	15 d	30 d
-18 ℃ 冻结	硬度	92.50 ± 2.12 ^{Aa}	62.00 ± 2.83 ^{Bc}	57.00 ± 1.41 ^{Bd}	44.50 ± 0.71 ^{Cd}
	弹性	1.64 ± 0.05 ^{Aa}	1.28 ± 0.04 ^{Bc}	0.67 ± 0.02 ^{Cd}	0.51 ± 0.02 ^{Dd}
	咀嚼性	1.54 ± 0.05 ^{Aa}	0.63 ± 0.04 ^{Bd}	0.60 ± 0.01 ^{Bc}	0.55 ± 0.02 ^{Bd}
-35 ℃ 冻结	硬度	92.50 ± 2.12 ^{Aa}	64.50 ± 0.71 ^{Bbc}	60.00 ± 1.41 ^{Cc}	47.50 ± 0.71 ^{Dc}
	弹性	1.64 ± 0.05 ^{Aa}	1.42 ± 0.01 ^{Bb}	0.78 ± 0.02 ^{Cc}	0.56 ± 0.01 ^{Dc}
	咀嚼性	1.54 ± 0.05 ^{Aa}	0.83 ± 0.04 ^{Bc}	0.62 ± 0.02 ^{Cc}	0.58 ± 0.02 ^{Ccd}
-80 ℃ 冻结	硬度	92.50 ± 2.12 ^{Aa}	67.00 ± 1.41 ^{Bab}	62.00 ± 1.41 ^{Cc}	51.00 ± 1.41 ^{Db}
	弹性	1.64 ± 0.05 ^{Aa}	1.45 ± 0.01 ^{Bb}	0.86 ± 0.01 ^{Cb}	0.62 ± 0.01 ^{Db}
	咀嚼性	1.54 ± 0.05 ^{Aa}	1.08 ± 0.04 ^{Bb}	0.73 ± 0.04 ^{Cb}	0.61 ± 0.01 ^{Dbc}
液氮速冻	硬度	92.50 ± 2.12 ^{Aa}	70.50 ± 0.71 ^{Ba}	68.50 ± 0.71 ^{Ba}	56.50 ± 0.71 ^{Ca}
	弹性	1.64 ± 0.05 ^{Aa}	1.55 ± 0.01 ^{Aa}	1.00 ± 0.03 ^{Ba}	0.70 ± 0.02 ^{Ca}
	咀嚼性	1.54 ± 0.05 ^{Aa}	1.35 ± 0.07 ^{Ba}	0.82 ± 0.02 ^{Ca}	0.67 ± 0.02 ^{Da}
浸渍冻结	硬度	92.50 ± 2.12 ^{Aa}	68.50 ± 0.71 ^{Ba}	65.50 ± 0.71 ^{Bb}	52.50 ± 0.71 ^{Cb}
	弹性	1.64 ± 0.05 ^{Aa}	1.51 ± 0.02 ^{Ba}	0.84 ± 0.01 ^{Cb}	0.66 ± 0.02 ^{Dab}
	咀嚼性	1.54 ± 0.05 ^{Aa}	1.15 ± 0.07 ^{Bb}	0.69 ± 0.01 ^{Cb}	0.64 ± 0.03 ^{Cab}

注: 不同大写字母表示同组在不同时间下存在显著性差异; 不同小写字母表示各组间存在显著性差异。

表 2 不同冻结处理对牡蛎挥发性成分的影响

Table 2 Effect of different freezing treatments on the volatile components on oysters								
种类	保留时间/min	化合物名称	绝对含量/(μg/kg)					
			鲜熟组	-18 ℃ 冻结	-35 ℃ 冻结	-80 ℃ 冻结	液氮速冻	浸渍冻结
含硫 化物	1.889	二甲基硫	366.45 ± 16.98	3 125.31 ± 930.24	3 110.18 ± 215.98	612.65 ± 68.37	500.92 ± 23.72	528.40 ± 19.58
	4.344	二甲基二硫	0	54.19 ± 38.68	66.54 ± 15.73	0	0	15.57 ± 3.27
醛类	5.725	己醛	250.22 ± 9.35	1 636.48 ± 508.39	495.67 ± 43.54	78.54 ± 3.48	34.94 ± 4.08	60.28 ± 5.34
	8.626	庚醛	429.33 ± 106.46	1 648.46 ± 73.54	400.89 ± 87.10	57.14 ± 13.97	0	0
	11.585	辛醛	211.00 ± 24.16	1 250.14 ± 349.66	267.58 ± 7.03	63.90 ± 4.62	0	47.40 ± 7.14
	14.39	壬醛	146.12 ± 27.34	673.18 ± 190.50	203.10 ± 6.24	42.30 ± 1.83	22.06 ± 12.40	0
	10.668	苯甲醛	49.04 ± 11.11	0	0	0	0	0
	11.921	反式-2,4-庚二烯醛	0	134.74 ± 2.29	0	0	0	0
	17.005	癸醛	0	253.16 ± 69.63	0	0	0	0
	15.675	反,顺-2,6-壬二烯醛	0	245.35 ± 101.55	0	0	0	0
	7.239	反式-2-戊烯醛	0	172.62 ± 31.01	0	0	0	0
	15.675	反式-2,6-壬二醛	0	245.35 ± 11.55	0	0	0	0
	7.284	(E)-2-己烯醛	0	0	0	10.46 ± 2.39	0	0

续表2

种类	保留时间 /min	化合物名称	绝对含量/(μg/kg)					
			鲜熟组	-18 ℃ 冻结	-35 ℃ 冻结	-80 ℃ 冻结	液氮速冻	浸渍冻结
醇类	12.405	桉叶油醇	25.45 ± 3.09	0	0	0	0	0
	3.218	1-戊烯-3-醇	0	669.49 ± 148.37	351.90 ± 60.50	0	0	62.34 ± 1.22
	10.643	庚醇	0	429.99 ± 76.61	0	0	0	0
酯类	31.911	邻苯二甲酸二丁酯	56.21 ± 25.08	0	0	0	9.07 ± 4.54	0
	30.448	邻苯二甲酸二异丁酯	31.41 ± 0.71	51.17 ± 12.35	0	0	0	5.47 ± 6.07
	31.924	1,2-苯二甲酸丁辛酯	0	61.34 ± 26.73	125.11 ± 78.48	0	0	0
酮类	14.002	2- 壬酮	0	132.93 ± 21.47	0	0	0	0
	19.085	2-十一酮	0	356.89 ± 89.52	62.95 ± 1.70	8.90 ± 2.23	0	7.91 ± 3.80
烷烃类	2.5	三氯甲烷	119.52 ± 25.07	0	0	0	0	0
	21.535	十四烷	39.83 ± 11.40	171.08 ± 30.08	131.53 ± 4.08	28.48 ± 1.06	19.78 ± 2.65	19.16 ± 6.06
	24.334	三十一碳烷	20.93 ± 2.89	88.23 ± 16.74	0	11.58 ± 0.28	3.63 ± 0.64	6.93 ± 2.26
	25.689	十六烷	13.20 ± 1.66	71.30 ± 39.41	30.23 ± 3.02	4.45 ± 1.04	4.19 ± 0.22	3.56 ± 0.40
	34.329	二十烷	12.92 ± 14.04	0	0	0	0	0
	18.64	二十四烷	15.47 ± 2.53	0	0	0	0	0
	23.672	十五烷	22.27 ± 0.43	171.16 ± 67.2	134.49 ± 7.42	18.15 ± 1.04	15.8 ± 2.97	13.16 ± 1.39
	29.43	10- 甲基壬烷	2.08 ± 0.65	0	0	0	0	0
	31.797	1-碘二十烷	10.58 ± 6.68	0	0	0	0	0
	16.846	十二烷	30.63 ± 12.37	105.74 ± 39.79	103.44 ± 15.94	0	19.81 ± 9.98	17.72 ± 2.53
	23.52	环十五烷	10.28 ± 6.99	0	0	0	0	0
	27.566	二十一烷	97.57 ± 117.67	52.92 ± 13.41	26.56 ± 2.73	0	0	7.19 ± 2.82
	29.424	二十六烷	2.29 ± 0.95	0	0	0	0	0
	19.244	十三烷	0	352.11 ± 115.41	237.88 ± 18.72	0	0	40.26 ± 11.26
	27.668	2,6,10,14-四甲基十五烷	0	71.74 ± 22.23	106.92 ± 23.7	6.15 ± 0.34	3.63 ± 0.64	0
	23.386	二十七烷	0	0	105.50 ± 12.57	0	0	0
	23.392	二十八烷	0	0	0	0	9.79 ± 0.01	0
	31.193	2-甲基二十八烷	0	0	0	0	10.91 ± 1.60	0
	27.566	碘代十六烷	0	0	0	0	0	6.87 ± 1.75
烯烃类	8.295	苯乙烯	760.01 ± 78.75	651.43 ± 291.72	305.72 ± 27.81	22.35 ± 0.43	12.38 ± 3.45	31.69 ± 10.05
	12.31	右旋萜二烯	20.97 ± 3.52	223.17 ± 61.04	132.94 ± 21.24	40.40 ± 1.91	30.94 ± 4.24	29.37 ± 5.89
	9.231	枯烯	22.01 ± 3.87	0	0	0	0	0
	6.05	2,5-辛二烯	0	134.12 ± 15.99	0	0	0	0
	12.304	双戊烯	0	223.17 ± 61.04	0	0	0	0
	22.196	B-柏木烯	0	0	65.54 ± 3.08	10.11 ± 1.85	6.45 ± 0.66	0
	8.321	苯并环丁烯	0	0	0	22.35 ± 0.43	0	0
芳香烃类	4.866	甲苯	2 704.25 ± 195.23	2 087.58 ± 67.12	1 427.66 ± 132.19	0	27.76 ± 22.16	133.58 ± 21.73
	7.398	乙基苯	53.95 ± 6.81	144.57 ± 58.81	0	0	0	0
	7.666	1,3-二甲基苯	62.02 ± 18.22	179.12 ± 9.93	61.57 ± 0.47	0	0	12.42 ± 2.02
	14.772	1,2,3,4-四甲基苯	9.96 ± 0.44	0	0	0	0	0
	7.678	邻二甲苯	60.86 ± 2.96	0	0	0	9.36 ± 0.94	9.88 ± 3.26
	7.697	对二甲苯	0	226.10 ± 76.36	60.68 ± 0.78	0	0	0
	14.772	3-乙基邻二甲苯	0	32.38 ± 4.51	0	0	0	3.41 ± 1.05
	14.784	2-乙基对二甲苯	9.96 ± 0.44	0	36.18 ± 5.61	0	0	3.41 ± 1.05
	13.073	邻异丙基甲苯	0	0	28.65 ± 16.25	0	0	0

2.8 不同冻结方式对牡蛎微观结构的影响

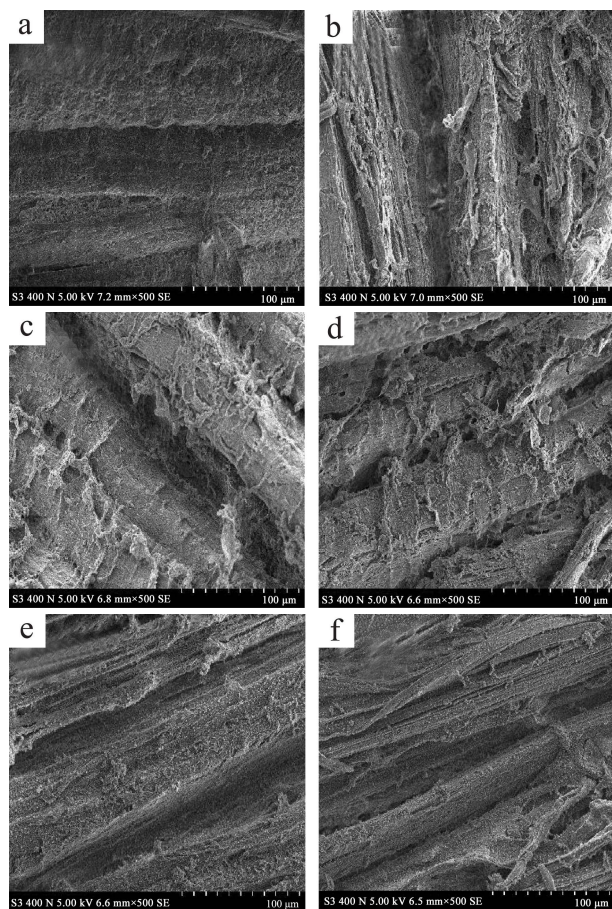


图 7 不同冻结方式对牡蛎的微观结构的影响

Fig.7 Effects of different freezing methods on the microstructure on oysters

注: a~f 分别为鲜熟组、-18 °C 冻结、-35 °C 冻结、-80 °C 冻结、液氮速冻、浸渍冻结 (×500 倍)。

通过微观结构表征不同冻结方式对牡蛎的品质变化。其中,通过图 7 观察不同冻结处理后牡蛎微观结构。新鲜的牡蛎肌纤维排列紧密且轮廓清晰。冻藏 30 d 后,闭壳肌中纤维间隙增加并出现断裂,相邻肌纤维边界变得模糊,表面粗糙。从表 1 的结果也可以看出,冻藏 30 d 后,所有样品的质构特性均显著下降,这表明在冻藏后期较大的冰晶显著破坏了肌肉纤维结构,导致硬度、咀嚼度和弹性下降。其中,-18 °C 冻结断裂较为明显,其表面出现较大的孔隙,可能是由于较慢的冷冻速度造成细胞收缩并形成更大的细胞外冰晶,破坏细胞组织结构,从而导致肌原纤维蛋白和结缔组织蛋白发生降解^[35]。从表 1 也可得知,-18 °C 冻结处理牡蛎的硬度、弹性和咀嚼性相较于其他冻结组呈现显著下降趋势,这与其松散的微观结构结果保持一致。然而,液氮和浸渍冻结处理在冻藏过程中的有效保持了其质构特性。相比之下,液氮速冻后的牡

蛎表面组织间隙小,接近新鲜样品,其次是浸渍冻结,这可能是由于速冻促进冰晶细化和均匀分布,从而抑制冰晶对肌肉组织的破坏作用,保持牡蛎的肌肉品质。

3 结论

浸渍冷冻作为近年来冷冻新技术,它通过将食品直接浸入低温的冷冻液中来实现快速降温 and 冻结。本研究利用 -18 °C 冻结、-35 °C 冻结、-80 °C 冻结、液氮冻结、浸渍冻结 5 种冻结方式对预制牡蛎进行处理,并测定不同冻藏时间内的品质变化。结果表明,液氮速冻和浸渍冻结都具有更高的冻结速率,缩短了牡蛎的冻结时间。随着冻藏时间的增加,预制牡蛎的 TBARS 值和 TVB-N 值均呈现上升趋势,且液氮速冻和浸渍冻结更有利维持其新鲜度。相较于商业冷冻中常用的 -18 °C 和 -35 °C 的冰柜冻结,浸渍冻结能够更好的保持牡蛎的表面微观结构,其肌肉细胞结构相对完整且间隙细小,这有利于减少冻结过程中冰晶对细胞结构的损伤,维持预制牡蛎在冻藏过程中的硬度、弹性和咀嚼性。此外,浸渍冷冻对食品物料的影响与液氮效果相似,但对某些较大或较厚的水产品,液氮冷冻不均匀可能影响最终效果。因此,浸渍冷冻作为一种新型冷冻技术,具有冷冻效果好、使用成本低的优势,如能在后续使用中克服冷冻食品物料产量较低的短板,可在水产品加工领域应用更加广泛。

参考文献

- [1] 欧韦,杨汝晴,张凌晶,等.太平洋牡蛎冷藏过程中闭壳肌品质的变化[J].食品科学,2023,44(5):179-186.
- [2] 刘媛,黄宝玲,吴巨贤,等.预制水产品贮藏过程中的品质劣变机理及调控研究进展[J].热带农业工程,2024,48(2):67-74.
- [3] SUN Q, SUN F, XIA X, et al. The comparison of ultrasound-assisted immersion freezing, air freezing and immersion freezing on the muscle quality and physicochemical properties of common carp (*Cyprinus carpio*) during freezing storage [J]. Ultrasonics - Sonochemistry, 2019, 51: 281-291.
- [4] LI D, ZHU Z, SUN D W. Effects of freezing on cell structure of fresh cellular food materials: A review [J]. Trends in Food Science & Technology, 2018, 75: 46-55.
- [5] YOUNG J B, OHSHIMA T, KOIZUMI C, et al. Lipid deterioration and its inhibition of Japanese oyster *Crassostrea gigas* during frozen storage [J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1990, 56(12): 2083-2091.
- [6] BALASUNDARI S, JAWAHAR A T, SHANMUGAM S, et al. Frozen storage performance of edible oyster *Crassostrea madrasensis* (Preston) [J]. Journal of Food Science and Technology, 1997, 34(5): 434-436.
- [7] 梁钻好,陈海强,梁凤雪,等.液浸速冻对牡蛎水分迁移及品质的影响[J].食品科学,2019,40(23):233-238.

- [8] ZHU Z W, ZHOU Q Y, SUN D W. Measuring and controlling ice crystallization in frozen foods: a review of recent developments [J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 90: 13-25.
- [9] DALVI-ISFAHAN M, JHA P K, TAVAKOLI J, et al. Review on identification, underlying mechanisms and evaluation of freezing damage [J]. Journal of Food Engineering, 2019, 255: 50-60.
- [10] LIU L, JIAO W J, XU H, et al. Effect of rapid freezing technology on quality changes of freshwater fish during frozen storage [J]. Food Science and Technology, 2023, 189: 115520.
- [11] 唐佳楣,廖媛媛,汤海青,等.不同冻结方法对大黄鱼冻藏期间品质的影响[J].宁波大学学报,2019,32(6):35-42.
- [12] 杨慧,陈德经,陈海涛,等.不同冻结方式对大鲵肉质质的影响[J].食品科技,2019,44(5):121-127.
- [13] GB5009.181-2016,食品安全国家标准食品中丙二醛的测定[S].
- [14] GB5009.228-2016,食品安全国家标准食品中挥发性盐基氮的测定[S].
- [15] 刘琳琳,秦小明,刘亚,等.香港牡蛎挥发性成分及其加热处理变化[J].广东海洋大学学报,2018,38(5):41-49.
- [16] XU B G, ZHANG M, BHANDDARI B, et al. Effect of ultrasound immersion freezing on the quality attributes and water distributions of wrapped red radish [J]. Food and Bioprocess Technology, 2015, 8(6): 1366-1376.
- [17] ZHANG M C, NIU H L, CHEN Q, et al. et al. Influence of ultrasound-assisted immersion freezing on the freezing rate and quality of porcine longissimus muscles [J]. Meat Science, 2018, 136: 1-8.
- [18] LI T, KUANG S Y, NIE P C, et al. Influence of the pressure shift freezing and thawing on the microstructure of largemouth bass [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2022, 82: 103176.
- [19] 牛改改,游刚,张晨晓,等.真空包装牡蛎肉在冷藏和冻藏过程中的品质变化[J].食品研究与开发,2020,41(18):7-14.
- [20] LEYGONIE C, BRITZ T J, HOFFMAN L C. Impact of freezing and thawing on the quality of meat [J]. Meat Science, 2012, 91(2): 93-98.
- [21] 于刚,杨少玲,张慧,等.不同冻结方式对黄鳍金枪鱼品质变化的比较研究[J].食品工业科技,2015,36(10):325-329.
- [22] 陈思,李婷婷,李欢,等.白鲢鱼片在冷藏和微冻条件下的鲜度和品质变化[J].食品科学,2015,36(24):297-301.
- [23] BU Y, HAN M L, TAN G Z, et al. Changes in quality characteristics of southern bluefin tuna (*Thunnus maccoyii*) during refrigerated storage and their correlation with color stability [J]. Food Science and Technology, 2022, 154: 112715.
- [24] 胡郁汉,蔡伟业,陈建平,等.液氮速冻对调理鸡排冻藏期间品质特性的影响[J].食品工业科技,2024,54(17): 367-371.
- [25] TURGUT S S, IŞIKÇI F, SOYER A. Antioxidant activity of pomegranate peel extract on lipid and protein oxidation in beef meatballs during frozen storage [J]. Meat Science, 2017, 129: 111-119.
- [26] ZHOU J Q, SUN Q X, WEI S, et al. Changes in microstructure, quality and water distribution of golden pompano (*Trachinotus ovatus*) muscles subjected to magnetic field-assisted immersion freezing during long-term frozen storage [J]. Journal of Food Engineering, 2023, 354: 111566.
- [27] 张南海.不同冻结方式、贮藏温度和解冻方式对彭泽鲫品质的影响[D].南昌:南昌大学,2018.
- [28] LI S B, TIAN Y F, JIANG P Y, et al. Recent advances in the application of metabolomics for food safety control and food quality analyses [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2020, 61(9): 1-22.
- [29] MA X, YANG D Z, QIU W Q, et al. Influence of multifrequency ultrasound-assisted freezing on the flavour attributes and myofibrillar protein characteristics of cultured large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) [J]. Frontiers in Nutrition, 2021, 8: 779546.
- [30] FRATINI G, LOIS S, PAZOS M, et al. Volatile profile of Atlantic shellfish species by HS-SPME GC/MS [J]. Food Research International, 2012, 48(2): 856-865.
- [31] 朱丹妮,徐晔,刘峰,等.海水贝类风味品质研究进展[J].食品安全质量检测学报,2024,15(5):1-11.
- [32] 张智翠.太平洋牡蛎品质的季节性变化及贮藏过程中的生化变化[D].青岛:中国海洋大学,2006.
- [33] TENG X Y, CHEN L P, XUE C H, et al. Effects of liquid nitrogen freezing at different temperatures on the quality and flavor of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) [J]. Food Chemistry, 2023, 422: 136162.
- [34] 王奔.小黄鱼贮藏期挥发性物质与品质特性及空气煎炸工艺研究[D].烟台:烟台大学,2019.
- [35] 欧韦.长牡蛎冷藏过程中闭壳肌品质变化的研究[D].厦门:集美大学,2022.