

真空冷冻干燥对牡蛎品质的影响

高加龙¹, 沈建², 章超桦¹, 秦小明¹

(1. 广东省水产品加工与安全重点实验室, 水产品深加工广东普通高校重点实验室, 国家贝类加工技术研发分中心(湛江), 广东海洋大学食品科技学院, 广东湛江 524088)

(2. 中国水产科学研究院渔业机械仪器研究所, 上海 200092)

摘要: 我国牡蛎产量丰富, 除部分鲜销外很多加工为干制品, 然而传统牡蛎干制品复水性差、产品附加值低。为了得到高品质的牡蛎干制品, 本研究对牡蛎进行真空冷冻干燥加工, 并对冻干加工牡蛎的复水性、质构和蛋白、脂肪及部分滋味成分含量的变化情况进行探讨。研究表明: 牡蛎的共晶点和共熔点温度分别为-25℃和-17.5℃, 牡蛎在-30℃~-35℃条件下预冻2 h, 在冷阱温度达到-40℃后在真空度20 Pa条件下干燥15 h得到干品; 与对照产品(市售蚝干)相比, 冻干牡蛎复水性较好, 其在20 min即可复水完全, 复水比为3.68; 冻干牡蛎的质构也优于对照, 除脂肪含量较低外, 蛋白质和几种滋味成分含量也均高于对照。由此可见, 真空冷冻干燥不仅可以减少牡蛎干制时的蛋白损失, 且能够较好地保持质构和原有风味, 可以用于高品质牡蛎干制品的加工。

关键词: 牡蛎; 真空冷冻干燥; 质构; 滋味成分

文章编号: 1673-9078(2015)4-253-257

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.4.041

Effects of Vacuum Freeze-drying on the Quality of the Oyster *Ostrea rivularis*

GAO Jia-long¹, SHEN Jian², ZHANG Chao-hua¹, QIN Xiao-ming¹

(1. Guangdong Provincial Key Laboratory of Aquatic Products Processing and Safety, Key Laboratory of Advanced Processing of Aquatic Products of Guangdong Higher Education Institution, National Research and Development Branch Center for Shellfish Processing (Zhanjiang), College of Food Science and Technology, Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China) (2. Fishery Machinery and Instrument Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Shanghai 200092, China)

Abstract: Oysters are abundant in China, and a large number are processed as dried products. However, the dried oysters prepared by traditional methods have poor rehydration characteristics and are low value-added products. To produce a high-quality dried oyster, fresh oyster meat was processed by vacuum freeze-drying, and the rehydration characteristics, texture, and contents of protein, fat, and various flavor components were studied. The eutectic point and melting point of the fresh oyster *Ostrea rivularis* were -25℃ and -17.5℃, respectively. Fresh oysters were pre-frozen at temperatures of -30℃ to -35℃ for two hours, and were then vacuum freeze-dried for 15 hours to produce a dried product with a cold trap temperature of -40℃ and a vacuum pressure of 20 Pa. Compared with the control product (commercial dried oyster), the freeze-dried product exhibited better rehydration capacity, and could be rehydrated completely within 20 minutes with a rehydration ratio of 3.68. The texture of freeze-dried oysters was better than that of the control product, and the contents of protein and various flavor components were higher than those of the control. Therefore, vacuum freeze-drying can not only decrease protein loss, but maintains the texture and flavor of oysters, indicating that this method can be used to produce high-quality dried oysters.

Key words: oyster; vacuum freeze-drying; texture; flavor components

牡蛎隶属软体动物门、双壳纲、珍珠贝目, 是目前我国乃至世界产量最大的经济贝类。2012年我国牡蛎产量394.9万t, 占世界总产量的80.5%^[1]。牡蛎营养丰富、味道鲜美, 是优质的海洋蛋白食品。我国

收稿日期: 2014-07-09

基金项目: 国家现代农业产业技术体系(CARS-48)

作者简介: 高加龙(1983-), 男, 实验师, 研究方向为水产品深加工

通讯作者: 章超桦(1956-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水产品加工及高值化利用

牡蛎大部分以鲜活销售, 部分加工为干制品、蚝油和牡蛎罐头等传统食品, 只有极少部分加工为精深产品。传统的干制为自然干燥(日光干燥和风力干燥), 干燥成本低, 但干燥时间长, 而且不能控制干燥条件, 制作和销售形式比较粗放, 产品易受致病菌污染, 干品需要浸泡较长时间然后烹调才可食用。若要得到高品质、附加值更高的干制品, 必须借助其他的干燥方式。

目前的干制技术除了日晒外, 还有热风干燥、冷风干燥、喷雾干燥、微波干燥和真空冷冻干燥等。真

空冷冻干燥是先将湿物料冻结到共晶点温度以下,使其内部水分固定在最初位置上并形成固态的冰,然后在真空和加热条件下使冰直接升华为水蒸气除去物料内部水分而获得干制品的一种技术^[2]。真空冷冻干燥特别适用于热敏性高和极易氧化食品的干燥,可以很好地保留食品的色、香、味及营养成分;干燥后物料具有多孔结构,复水性好^[3]。对名贵水产品原料如海参、鲍鱼、鱼翅等进行冷冻干燥,可以保证产品的品质并提高干制品的档次;对虾仁、贝柱、鱼片等中低档水产品进行真空冷冻干燥,不仅可得到保质期更长、易于储存和运输的生鲜干品,也可以增加水产品附加值和销售渠道;对熟制品进行冻干加工,则可开发即食水产品、方便食品和松脆可口的休闲食品等。本实验对牡蛎进行真空冷冻干燥,并对所得干制品的品质和滋味进行研究,为高品质干制品的加工提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

近江牡蛎(*Ostrea rivularis*),产地湛江官渡,购于湛江市东风市场,开壳取肉,清洗后备用。对照样品(市售蚝干,由近江牡蛎自然晒干而成),购于湛江市东风市场。

乳酸、苹果酸标准品、ATP 关联化合物标准品,AR, Sigma 公司;甜菜碱标准品,AR, 国药集团化学试剂有限公司;甲醇,GR, 德国 Merck 公司;其余试剂均为国产分析纯。

1.2 仪器与设备

603FD-1 真空冷冻干燥机,日本 EYELA;德国 925 测温仪,德国 Testo 公司;TMS-Pro 物性分析质构仪,美国 FTC 公司;CR22G II 高速冷冻离心机,日本日立;LC-20A 高效液相色谱仪,日本岛津;UV-2550 分光光度计,日本岛津。

1.3 研究方法

1.3.1 冻干牡蛎的工艺条件

工艺路线:牡蛎→挑选→清洗→沥干→预冻→冻干→成品→测定

挑选:挑选大小规格相同,组织完整的牡蛎。

预冻:把经过处理的牡蛎放入冻结盘中预冻 2~3 h,预冻温度为共晶点温度以下 5℃~10℃。

冻干:当冷阱温度达到-40℃,干燥室真空度 20 Pa 以下时,对预冻好的物料开始冷冻干燥,当物料水

分含量低于 5%时干燥结束。

1.3.2 共晶点和共熔点的测定

共晶点是指物料中的水分全部冻结时物料的温度,共熔点是已经完全冻结的物料温度升高到冰晶开始融化时的温度。采用电阻法测定牡蛎共晶点和共熔点,将测温仪的温度探头与万用表的电阻探头平行插入牡蛎样品中心,并保持一定距离,置于冻干机的冷阱中,开启制冷使冷阱从室温(25℃)逐步降温至-40℃(耗时 14~15 min),观察样品温度下降时样品电阻值的变化情况。随后,将上述冻结后的牡蛎置于烧杯中在 40℃水浴锅中水浴解冻,观察温度上升时牡蛎电阻值的变化情况。物料在完全冻结时,其电阻会突然增大,而完全冻结的物料冰晶在开始融化时,电阻开始变小,因此将电阻突然快速增大所对应的温度作为物料的共晶点温度,电阻突然快速减小的温度作为物料的共熔点温度^[4]。

1.3.3 复水

将干燥后的牡蛎浸入 500 mL 40℃的蒸馏水中,不同时间捞出沥干称重来评价复水能力^[4]。样品复水比(Rehydration Ratio, RR)由公式($RR=M_t/M_0$)计算,式中 M_t 为样品复水 t 时间的质量(g), M_0 为复水前的干品质量(g)。重复 3 次试验,取平均值。

1.3.4 硬度与弹性的比较

用 TMS-PRO 质构仪的 TPA 模式在室温下测量复水 30 min 后牡蛎肌肉区的硬度和弹性。采用直径为 5 mm 的圆柱型探头,测试前速率 1 mm/s,测试速率 1 mm/s,测试后速率 1 mm/s,样品变形量为 50%^[5]。同一条条件取 3 个样品分别测定,结果取平均值。

1.3.5 一般营养成分测定

水分:105℃恒温烘箱干燥法,参考 GB/T5009.3-2010;粗蛋白:凯氏定氮法,参考 GB/T5009.5-2010;粗脂肪:索氏抽提法,参考 GB/T14772-2008。

1.3.6 主要滋味成分测定

乳酸、琥珀酸含量测定:准确称取 1 g 样品,用 2.0% pH 2.5 磷酸二氢胺处理后采用高效液相色谱测定^[6]。ATP 关联化合物含量测定:准确称取 1 g 样品,用 6%冷的高氯酸溶液处理后采用高效液相色谱测定^[7]。糖原的测定:采用 Lugol 氏碘法^[8]。甜菜碱的测定:采用雷氏盐结晶比色法^[9]。

1.3.7 数据分析

试验结果用 $\bar{x} \pm SD$ 表示(n=3)。采用 SPSS (Version 20, IBM, USA) 对数据进行统计分析,真空冻干制品数据与对照样品数据进行单因素方差分析(one-way ANOVA),不同字母 a、b 和 c 表示 p<0.05 水平下的显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 牡蛎共晶共熔点

共晶点和共熔点是物料冷冻干燥过程中重要的基础参数,是影响冻干产品质量的重要因素。图1是牡蛎的共晶共熔点曲线。由图1降温曲线可以看出,在0~-24℃温度范围内,牡蛎的电阻值在0Ω附近保持稳定,当到达-25℃时电阻值突然上升。理论上称电阻值突然升高时的温度值为共晶点温度,因此该牡蛎样品的共晶点温度为-25℃。从升温曲线可以看出,随着温度逐渐上升,牡蛎电阻值逐渐下降,当温度上升至-17.5℃时电阻值趋于稳定,因此该牡蛎样品的共熔点温度为-17.5℃。

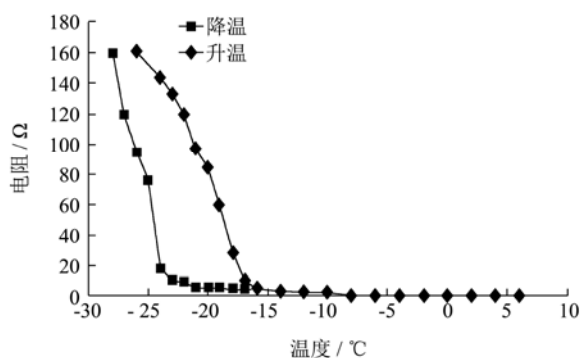


图1 牡蛎的共晶共熔点曲线

Fig.1 Eutectic point and melting point curve for the oyster *Ostrea rivularis*

由于本次试验条件限制,对升温 and 降温速度无法控制,势必造成该样品共晶共熔点存在一定差异,但并不影响牡蛎预冻温度的设定。预冻温度常以物料的共晶点作依据,一般应低于共晶点 5~10℃^[10],因此该牡蛎样品的预冻温度设为-30~-35℃。预冻温度过低,造成能源的不必要浪费,也延长了冻干时间;预冻温度过高,物料没有完全冻结,在抽真空升华时容易造成局部沸腾和起泡现象,干燥时部分水分在液体状态下气化,不能保证物料中的水分全部以冰升华的形式直接除去,物品在干燥时会发生收缩、失形及表面硬化等现象。干燥时物料冷冻层的温度以其共熔点为依据,在干燥过程中,物料干燥层的温度必须低于其共熔点,否则,就不能保证水分全部以汽化的形式去除。

2.2 牡蛎冷冻干燥曲线

干燥过程中每隔1h取一个干燥样品进行水分测定,得到牡蛎干燥过程中的含水量变化率(X_w/X_{w0}) (图2),图中 X_w 和 X_{w0} 分别代表物体干燥过程中

的瞬时含水量和最初含水量^[11]。从图2可以看出,牡蛎干燥可分为两个阶段,第一阶段为大量升华阶段,从干燥开始至9h左右,物料90%的水分已除去;9h至干燥结束为第二阶段,此时残余水分少又不易气化,热传导变得更为缓慢,干燥速率明显下降。

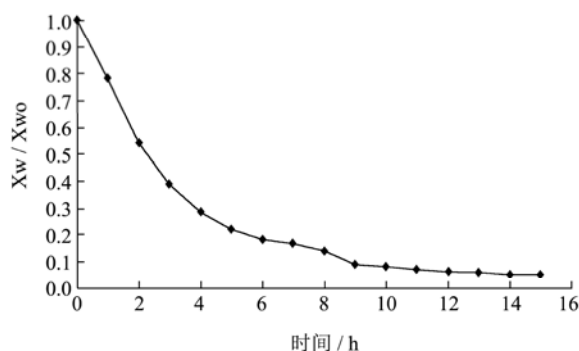


图2 牡蛎干燥过程中含水量的变化率

Fig.2 Change in the moisture content of oysters during the freeze-drying process

2.3 复水比

干制品一般需要复水后才可烹调食用,因此复水性能也是评价干制品品质的一个重要指标。它可以反映干燥方法对食品物理和化学性质的影响。牡蛎冻干制品与对照干制品在不同复水时间的复水比见图3,从图中可以看出,真空冷冻干燥产品在20min内即可完全复水,复水比为3.68,而对照干制产品需要120min以上才可完全复水,复水比小于2.2,可见真空冷冻干燥复水性较好,与传统日晒所得的对照样品相比差异显著($P<0.05$)。

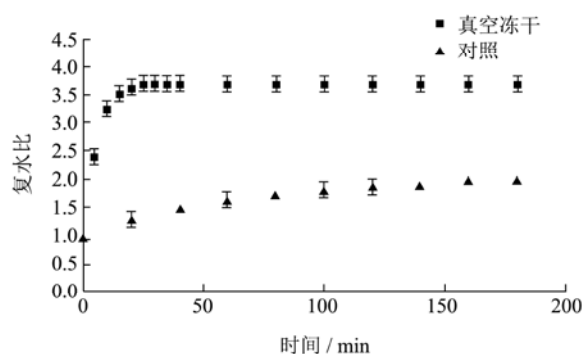


图3 冷冻干燥对牡蛎复水比的影响

Fig.3 Effect of freeze-drying on the rehydration rate of *Ostrea rivularis*

2.4 干燥方式对牡蛎干品弹性和硬度的影响

TPA质构测试(又被称为两次咀嚼测试,Two Bite Test)主要是通过模拟人口腔的咀嚼运动,对样品进行两次压缩,测试与微机连接,通过界面输出质构测

试曲线,通过软件可以分析以下质构特性参数:硬度、脆性、粘性、内聚性、弹性、胶粘性、咀嚼性、回复性^[5]。该测定对综合评价食品的质地特性非常有价值,可以在一定程度上减少感官评价中主观因素带来的评价误差,已成为食品行业中多类产品质地特性的通用测试方法。

真空冻干制品和对照干制品经复水后与新鲜牡蛎的弹性和硬度见表1。从表中数据可见,对照干制品牡蛎复水后硬度最大,与真空冻干制品及新鲜牡蛎相比差异显著($P<0.05$);真空冻干牡蛎硬度也大于新鲜牡蛎,两者存在显著性差异($P<0.05$)。

弹性方面,真空冻干产品复水后与新鲜牡蛎和对照样品复水后相比均差异显著($P<0.05$),真空冻干后的牡蛎具有多孔结构,复水后弹性增大;对照样品经长时间日晒,肌肉收缩,质地变硬,复水后弹性也相应增大,与新鲜牡蛎相比差异显著($P<0.05$)。

表1 冷冻干燥对牡蛎弹性、硬度的影响

Table 1 Effect of freeze drying on oyster elasticity and hardness

	新鲜	真空冻干	对照
硬度/N	0.17±0.06 ^c	0.70±0.10 ^b	1.77±0.15 ^a
弹性/mm	0.66±0.09 ^c	4.68±0.25 ^a	3.63±0.22 ^b

注:标注不同字母表示在0.05水平上有显著差异,下同。

2.5 干燥方式对牡蛎干品粗蛋白与粗脂肪含量的影响

表2是真空冷冻干燥牡蛎、对照样品和新鲜牡蛎的粗蛋白和粗脂肪百分含量。由结果可见,干制对牡蛎的蛋白百分含量会造成影响,与新鲜原料相比差异显著($P<0.05$),与对照样品相比,真空冻干制品蛋白含量较高($P<0.05$),说明真空冷冻干燥对产品蛋白损失较小。真空冻干的牡蛎粗脂肪含量最低,与新鲜牡蛎及对照样品相比,差异显著($P<0.05$),可能是在较高真空度下,部分游离脂肪酸和挥发性物质会脱除。

表2 冷冻干燥对牡蛎粗蛋白与粗脂肪百分含量的影响

Table 2 Effect of freeze-drying on the protein and fat contents in

	oysters		
	新鲜	真空冻干	对照
粗蛋白	59.10±0.41 ^a	52.42±0.53 ^b	41.95±0.41 ^c
粗脂肪	19.81±1.17 ^a	16.71±0.10 ^c	17.81±0.24 ^b

注:以干基计单位: %。

2.6 主要呈味成分含量

表3是真空冷冻干燥对牡蛎的乳酸、琥珀酸、ATP 关联化合物总量、甜菜碱和糖原等几种主要呈味成分

含量的影响。

有机酸有苹果酸、乙酸、乳酸、琥珀酸和柠檬酸等,贝类中乳酸和琥珀酸含量较大,是贝类风味的主要关键物质^[12]。从表3中乳酸结果可见,与新鲜牡蛎相比,真空冻干对乳酸含量影响不大,不存在显著性差异,而对照样品则损失较大,具有显著差异($P<0.05$);真空冻干对牡蛎的琥珀酸含量也有影响,与新鲜牡蛎相比差异显著($P<0.05$),真空冻干制品的琥珀酸含量较大,与对照相比具有显著差异($P<0.05$)。

表3 冷冻干燥对牡蛎干制品主要呈味成分的影响

Table 3 Effect of freeze-drying on the contents of the main flavor components in oysters

	新鲜	真空冻干	对照
乳酸/(mg/100g)	6.04±0.15 ^a	5.95±0.08 ^a	2.81±0.17 ^b
琥珀酸/(mg/100g)	2.14±0.20 ^a	1.83±0.08 ^b	1.27±0.07 ^c
甜菜碱/(mg/100g)	311.32±9.25 ^a	223.50±14.34 ^b	56.48±5.57 ^c
糖原/(mg/100g)	1643.00±45.57 ^a	1574.33±28.11 ^a	181.33±13.20 ^b
ATP 总量/(mg/kg)	457.82±11.80 ^a	433.45±13.93 ^a	168.87±10.04 ^b

注:以干基计。

甜菜碱的主要成分是甘氨酸甜菜碱,其能够增强鲜味和甜味^[13],还能够产生水产动物的香味^[14]。从表3的甜菜碱含量数据可以看出,与新鲜牡蛎相比,真空干制品和对照样品中甜菜碱含量均低且差异显著($P<0.05$),但真空干制品中的含量高于对照,存在显著性差异($P<0.05$)。

贝类中糖原含量较高,贝类中糖原具有调和浸出物成分的味感,增强浓厚感,产生贝类特有风味的作用。表3中真空冻干产品的糖原含量与新鲜牡蛎相比稍有下降,但无显著性差异($P>0.05$),真空冻干与对照相比则差异性显著($P<0.05$)。

ATP 关联化合物是由嘌呤碱基、嘧啶碱基、尼克酰胺等与糖磷酸酯组成的一类化合物,如鸟苷酸(GMP)、肌苷酸(IMP)、三磷酸腺苷(ATP)、二磷酸腺苷(ADP)、一磷酸腺苷(AMP)、次黄嘌呤核苷(Hx)和次黄嘌呤(HxR)等。它们与水产原料的风味和新鲜度紧密相关,如AMP有着压抑苦味的特性,能使食物产生理想的甜味和咸味,IMP和GMP则是鲜味剂,AMP和IMP与谷氨酸共存时会有明显的鲜味增效效果^[15]。从表3中ATP 关联化合物总量数据可以看出,真空冻干的牡蛎干制品损失很少,与新鲜牡蛎无显著性差异($P>0.05$),与对照相比则差异显著($P<0.05$)。

3 结论

3.1 牡蛎的共晶点和共熔点温度分别为-25℃和-17.5℃。在-30~-35℃条件下将牡蛎预冻2h后进行

冷冻干燥,在冷阱温度-40℃、真空度 20 Pa 条件下干燥 15 h 时干燥结束。

3.2 真空冷冻干燥后的牡蛎在 20 min 即可复水完全,复水比为 3.68,复水性能优于市售蚝干。真空冻干牡蛎的蛋白含量较高,脂肪含量较低,与市售蚝干相比均具有显著性差异($P<0.05$)。真空干燥对牡蛎的乳酸、糖原和 ATP 关联化合物总量无影响($P\geq 0.05$);对琥珀酸和甜菜碱含量损失较少,与对照相比差异显著($P<0.05$)。

3.3 由此可见,真空干燥对物料的蛋白损失较小,且较好保持了物料原有的营养及风味。虽然真空冻干方式的能耗较高,但冻干制品产品质量轻,储存不需要冷链,储藏、运输方便,后期储运费用却更低,将真空冻干运用于牡蛎产品加工中,在开发高品质、高附加值的牡蛎方便食品、航空食品等方面将具有广阔的市场前景。

参考文献

- [1] Food and Agriculture Organization (FAO) Fishery Statistical Collections, 2012 (<http://www.fao.org/fishery/statistics/global-production/en>)
- [2] Fei Pei, Ying Shi, Alfred Mugami Mariga, et al. Comparison of freeze-drying and freeze-drying combined with microwave vacuum drying methods on drying kinetics and rehydration characteristics of button mushroom (*Agaricus bisporus*) slices [J]. Food Bioprocess Technol., 2014, 7: 1629-1639
- [3] Jiang Hao, Zhang Min, Arun S. Mujumdar, microwave freeze-drying characteristics of banana crisps [J]. Dry Technol., 2010, 28: 1377-1384
- [4] 陈仪男.冻干香蕉共晶点和共熔点的研究[J].华南热带农业大学学报,2007,13(1):9-12
CHEN Yi-nan. Study on eutectic point and consolute point of frozen-dried bananas [J]. Journal of South China University of Tropical Agriculture, 2007, 13(1): 9-12
- [5] Rui Wang, Min Zhang, Arun S. Mujumdar. Effects of vacuum and microwave freeze drying on microstructure and quality of potato slices [J]. Journal of Food Engineering, 2010, 101: 131-139
- [6] 高昕,张亚琦,许家超,等.不同干燥条件对鲍鱼组织构造及流变特性的影响[J].中国食品学报,2008,8(3):108-115
GAO Xin, ZHANG Ya-qi, XU Jia-chao, et al. Effect of different dry methods on texture and rheological properties of abalone [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2008, 8(3): 108-115
- [7] 刘亚,章超桦,陆子锋.高效液相色谱法检测水产品中的 ATP 关联化合物[J].食品与发酵工业,2010,36(6): 137-141
LIU Ya, ZHANG Chao-hua, LU Zi-feng. Detection of ATP related compounds of seafood by HPLC [J]. Food and Fermentation Industried, 2010, 36(6): 137-141
- [8] Liu Xue, Huang Chuan Wei, Li Si Wei, et al. Intelligent instrument for measuring eutectic and co-melting point of freeze-drying material [J]. Applied Mechanics and Materials, 2014, 519: 1162-1166
- [9] Wolff S, Yancey, T S Stanton, et al. A simple HPLC method for quantitating the major organic solutes of the renal medulla [J]. Am. J. Physiol., 1989, 256: 954-956
- [10] 姚智华,郭玉明,胡萝卜冷冻干燥预冻过程温度场的三维数值模拟[J].现代食品科技,2014,30(2):165-169
YAO Zhi-hua, GUO Yu-ming. Three dimensional numerical simulation of temperature field of carrot pre-freezing process during freeze-drying [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(2): 165-169
- [11] A Vega-Galvez, R Lemus-Mondaca, C Bilbao-Sainz, et al. Effect of air drying temperature on the quality of rehydrated dried red bell pepper [J]. Journal of Food Engineering, 2008, 85: 42-50
- [12] Shoji Konosu. The taste of fish and shellfish[C].//James C Boudreau. Food Taste Chemistry(ACS Symposium Series 115). Washington: American Chemical Society, 1979: 185-203
- [13] Shinya Fuke, Shoji Konosu. Taste-active components in some foods: a review of japanese research [J]. Physiology & Behavior, 1991, 49(5): 863-868
- [14] 沈月新,章超桦,薛长湖,等.水产食品学[M].北京:中国农业出版社,2001
SHEN Yue-xin, ZHANG Chao-hua, XUE Chang-hu, et al. Aquatic food science [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2001
- [15] 章超桦,洪鹏志,邓尚贵,等.翡翠贻贝肉的食品化学特性及其在海鲜调味料的应用[J].水产学报,2000,24(3): 267-270
ZHANG Chao-hua, HONG Peng-zhi, DENG Shang-gui, et al. Chemical characteristics of pernaviridis meat and its application to seafood seasoning [J]. Journal of Fisheries of China, 2000, 24(3): 267-270