

冷冻处理对食品组分及品质的影响

朱颖，邱丽单，朱秀清*

(哈尔滨商业大学食品工程学院 黑龙江省普通高校食品科学与工程重点实验室
黑龙江省谷物食品与谷物资源综合加工重点实验室 哈尔滨 150076)

摘要 冷冻通过抑制微生物生长和理化性质变化来维持食品品质,延长食品保质期。传统的冷冻处理方法,虽具有延长食品保质期的作用,但仍不可避免地引起食品不良的品质变化。冰晶的形成和蛋白质变性是导致食品品质劣变的主要原因。近几年,为缓解食品在冷冻贮藏过程中品质的下降,通过研究新技术抑制冰晶生长,添加冷冻保护剂增强各食品组分间作用和改变食品的环境条件来延缓食品在冷冻贮藏过程中的品质变化。本文针冷冻对蛋白质基食品贮藏过程中水分、蛋白质、脂肪等组分的影响。重点阐述冷冻引起冰晶的形成和重结晶造成的机械损伤。蛋白质冷冻变性和蛋白质的其它变化对蛋白质功能特性的影响。蛋白质和脂肪氧化对食品品质的影响和相互作用关系以及对蛋白质-蛋白质、蛋白质-脂肪和蛋白质-糖类等相互作用的改变对食品品质带来的影响,并对冷冻技术和冷冻保护剂等进行综述,为新型冷冻技术和工艺的开发提供理论支撑。

关键词 冷冻；食品组分；蛋白质；脂肪；食品品质

文章编号 1009-7848(2024)11-0483-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.11.044

冷冻是通过抑制微生物生长、理化性质变化来维持食品品质的一种贮藏方法。冷冻食品的消费因不受地域和季节的限制而呈现上升的趋势^[1]。传统的冷冻处理方法,如浸没式冷冻、平板接触冷冻、鼓风冷冻等,虽具有延长食品保质期的作用,但仍不可避免地引起食品不良的品质变化^[2]。近几年,为缓解食品在冷冻贮藏过程中的品质下降,有人采用新的冷冻技术通过抑制食品内部的冰晶生长延长食品保质期。如变压冷冻^[3]和静磁场辅助冷冻等新技术通过形成数量多、体积小和均匀分布的冰晶来达到延缓冷冻食品品质下降的目的。也有研究通过添加碳水化合物、盐类和抗冻肽^[4]等冷冻保护剂与食品中的组分发生作用和改变食品的环境条件来缓解冷冻食品品质的下降。

随着全球人口的增加和人们健康意识的提高,对蛋白质的需求逐渐增加。富含蛋白质的食物按蛋白质的来源分类可以分为动物源蛋白和植物源蛋白,动物源蛋白主要有鸡蛋、牛奶、猪肉、羊

肉、牛肉、禽肉、水产品等;植物源蛋白主要有豆浆、豆干、腐竹、豆腐、豌豆、花生等。食品在贮藏过程中发生的主要化学反应有蛋白质-蛋白质、蛋白质-脂肪和蛋白质-糖类等相互作用^[5]。虽然冰晶的形成和蛋白质变性是冷冻处理导致蛋白质基食品品质劣变主要原因,但是氧化作用对食品品质的影响也是不容忽视的。 -18°C 冷冻处理后的大黄鱼因持水性降低,肉质呈现松软无弹性的状态^[6]。红鲤鱼在 -18°C 冷冻贮藏 9 个月后因脂肪氧化而导致品质下降^[7]。豆浆经 -5°C 冷冻处理后因蛋白质变性而导致品质下降^[8]。冷冻贮藏的金枪鱼因脂质和蛋白质氧化而发生褐变^[9]。常见的冷冻处理条件见表 1。

1 冰晶的形成和再结晶

冷冻过程中冰晶的形成通常分为 3 个步骤:预冷、相变和深度冻结。食品周围的温度从初始温度下降到冰点这一阶段,食品先除去显热,等食品温度降低到初始冰点后去除水的聚变潜热;相变过程中最明显的变化是冰核的形成和晶体的生长。液体中的分子相互碰撞聚集形成非晶团簇,非晶团簇之间又会碰撞聚集,等达到临界值时就形成冰核;水气在冰核上凝华形成固态水合物,在食品中形成冰晶;待显热除去后,冰的温度会降低,

收稿日期: 2023-11-12

基金项目: 黑龙江省“双一流”学科协同创新成果建设项目
(LJGXCG2022-084); 黑龙江省自然科学基金项
目(LH2023C064)

第一作者: 朱颖,女,博士,讲师

通信作者: 朱秀清 E-mail: zqzhuwang@163.com

表1 常见冷冻处理条件

Table 1 Common freezing conditions

名称	温度/℃	冷冻时间/d
零售温度	-8	
典型冷冻贮藏温度	-18	
工业冷冻贮藏温度	-25	21~365
超低温贮藏	-35	
冻藏	-18	

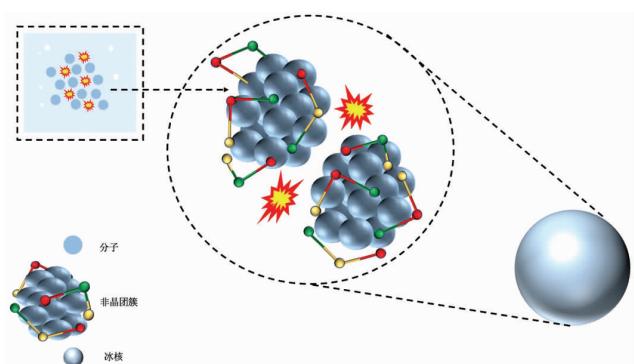


图1 冰核形成机理图

Fig.1 Diagram of the formation mechanism of ice cores

即可冻结水的结晶已经形成^[10]。晶体的形态、尺寸和分布是与冰核的形成相互影响的，且还受溶质的种类、相变过程中的热排出率和冻结速率的影响^[11]。冷冻处理过程中常伴随着冰晶的形成和再结晶现象，冰晶是因食品所处温度低于冰晶生成带温度而产生的，而再结晶现象的产生，一是由于冷冻设备的技术问题导致冷冻温度波动所引起的，二是冷冻处理的食品在销售和物流运输过程中的反复冻融引起的。

冰晶的形成会导致溶质浓缩，食品组织结构的完整性被破坏，持水性的降低。在冻结期间，冰晶的形成会使食品中溶质的离子强度和pH值增加，影响食品基质环境和对食品各组分间的相互作用产生影响。溶质浓缩还会增强蛋白质的黏度，影响蛋白质胶体的稳定性^[12]和促进蛋白质聚集。此外，溶质浓缩还会浓缩促氧化剂，促进肌红蛋白的氧化而改变肉的色泽^[13]。

随着冷冻时间的增加，冰晶会引起蛋白质食品基质脱水和蛋白质网络结构的破坏。前者的发生是食品内部的水-蛋白质的相互作用被蛋白质-

蛋白质的相互作用所取代所引起的^[14]，影响前期食品的硬度和持水性。蛋白质基食品中的凝胶网络充当食品的“骨架”，食品的其它组分被包裹在其中，使食品紧致而富有弹性。冰晶因冷冻时间的增加和食品机制环境的改变发生重结晶，使大冰晶的数量增加，网络结构中的其它组分因网络结构的破坏而流出，食品也因此变得松软无弹性。冰晶造成的机械损伤加大了动物蛋白肌原纤维的间距，食品的水分分布因纤维间的部分间隙增大而发生改变，使得食品硬度^[15]和持水性降低^[16]、滴漏损失增加^[14]，流失的水分还会带走食品中一部分蛋白质。此外，冰晶损伤动物细胞释放的氧化剂会促进蛋白质和脂肪的氧化。

冰晶所在的位置对动物源蛋白食品的品质起着至关重要的作用。冰晶形成的位置与冷冻速率有关，较大的冷冻速率生成的小而均匀冰晶均匀分布在细胞内外，对肌原纤维蛋白的横向交联结构破坏较小；较慢的冷冻速率在细胞外区域形成冰核，细胞外生成的冰晶会改变细胞外的环境条件，细胞内外的浓度差促使细胞内的水分流向细胞外，生成了较大、不规则的冰晶，撕裂肌原纤维，增加肌肉结构的机械损伤，从而影响动物蛋白食品的持水性和质构特性^[17]。

2 冷冻对蛋白质的影响

蛋白质的天然结构决定了蛋白质基食品的整体品质。冷冻处理在不改变蛋白质初级结构的情况下，对蛋白质的二、三、四级结构产生影响^[18]。冷冻对蛋白质基食品品质产生的影响与蛋白质结构和蛋白质变性有关。冷冻除引起蛋白质冷冻变性^[19]外，还会引发蛋白质降解^[20]、蛋白质氧化^[21]和蛋白质聚集^[22]等现象，蛋白质空间结构的变化会引起蛋白质的溶解性^[23]、凝胶性^[10]、热稳定性^[24]和持水性^[25]等功能特性的变化。

2.1 蛋白质冷冻变性引起的空间构象变化

蛋白质冷冻变性是蛋白质在低温环境中因三维空间结构的改变而造成蛋白质氨基酸肽链排列变化、二级结构断裂、氧化、氨基酸化学反应活性的增加和结构展开等一系列变化^[26]。动物源蛋白在冷冻处理过程中会发生蛋白质多肽链的展开变性和蛋白质的聚集变性^[27]。蛋白质的聚集变性是

因食品中结合水结晶而使蛋白质分子发生脱水，促进食品中的某些基团发生团聚^[28]。这会破坏蛋白质固有的空间结构，进而影响了蛋白质的凝胶性^[29]和热稳定性^[30]等功能特性。蛋白质多肽链的展开变性也会破坏蛋白质的空间结构。多肽链的展开暴露了 α -螺旋内部的疏水基团，破坏了 α -螺旋上氨基氢(-NH)和羧基氧(-CO)之间氢键的稳定性，对蛋白质的二级结构产生影响^[31]。根据已有研究表明，蛋白质多肽链变性对蛋白质构象的稳定性和功能特性有一定的影响^[21]。蛋白质在冷冻处理过程中由于疏水性氨基酸侧链的暴露和亚基解离而导致热稳定性丧失^[24]。这些变化都是由于冷冻诱导的蛋白质食品基质脱水所引起的。蛋白质食品基质脱水与食品内部的水-蛋白质相互作用有关，而水分子在维持蛋白质的二、三级结构的稳定性中起着重要作用，因此对蛋白质的功能特性产生影响。蛋白质冷冻变性暴露了蛋白质分子内部的疏水结构域，改变了蛋白质的表面疏水性，且表面疏水性随冷冻贮藏时间的增加而增加^[10]。多次冻融循环通过改变蛋白质疏水基团的结构影响蛋白质的溶解度，冻融次数越多，蛋白质的溶解性越小^[32]。由此可见，蛋白质冷冻变性对食品品质的影响是随冷冻时间和冻融循环次数的增加而增加的，这对蛋白质基食品的影响从化学特性上升到宏观物理层面，如食品的质感失去弹性、色泽和感官上的变化。

此外，动物蛋白冷冻变性还受酶的影响。研究表明，冷冻草鱼因明胶分解蛋白酶的影响而质地软化^[33]。蛋白质冷冻变性还会降低酶的反应活性，鱼糜蛋白冷冻变性使 Ca^{2+} -ATPase 酶活性降低^[33]。此外，酶类还会促进蛋白质降解。冷冻处理的牛肉

在钙蛋白酶的作用下，肌钙蛋白 T 和肌线间蛋白发生水解，这个水解现象在较高的冷冻温度中表现的更为明显^[34]。

2.2 冷冻造成蛋白质的其它变化

冷冻除引起蛋白质变性外，还会引起蛋白质聚集、蛋白质降解和蛋白质氧化，进而影响食品的品质。

2.2.1 蛋白质聚集 蛋白质聚集是蛋白质内部结构的变化所形成的二聚体或寡聚体，随着聚集体的逐渐生长而形成颗粒。蛋白质聚集主要受蛋白质-蛋白质相互作用间的静电相互作用、疏水相互作用、二硫键和氢键等作用力的影响而发生聚集。冷冻引起的溶质浓缩破坏了水-蛋白质相互作用和蛋白质-蛋白质相互作用的平衡，促进蛋白质之间聚集^[35]。蛋白质冷冻变性使其表面疏水性增加、溶解度降低，促进蛋白质聚集的发生^[36]。同时，蛋白质聚集对蛋白结构的削弱加剧蛋白质变性^[37]，两者之间相互影响。蛋白质聚集物的形成影响蛋白质的稳定性、溶解性和凝胶质量。经冻融循环处理的镜鲤鱼蛋白发生的蛋白质聚集使其凝胶强度和持水性降低^[38]。冷冻对植物蛋白分子质量的影响主要体现在蛋白质聚集方面。植物蛋白因存在大量的疏水基团使得溶解度要低于动物蛋白。蛋白质溶解度影响其乳化和发泡等功能特性^[39]。因此，大部分植物蛋白为了满足生产加工需要会通过改性来提高其功能特性。

2.2.2 蛋白质降解 蛋白质降解通常发生在冷冻处理后的动物蛋白食品中，是在内源性蛋白酶和微生物的共同作用下发生的生化反应^[40]。蛋白质降解使肽主链和分子间形成的二硫键断裂。其中，氧化是诱导蛋白质降解的重要因素。在冷冻降低食品中游离水含量和蛋白质降解的共同影响下，食品的质构特性发生变化。冷冻贮藏 180 d 的猪肉肌原纤维蛋白发生降解使蛋白质的水合能力降低和水分流失^[41]；冷冻贮藏 150 d 的罗非鱼蛋白质降解降低了食品的硬度，使罗非鱼肉质丧失弹性^[42]。然而，蛋白质降解降低了蛋白质的溶解度和颗粒粒径是有利于肉制品的嫩度。

2.2.3 蛋白质氧化 蛋白质氧化通常是在冻融循环和冷冻贮藏条件下发生的^[19]，蛋白质氧化是指蛋白质被活性物质或氧化应激产生的副产物所引

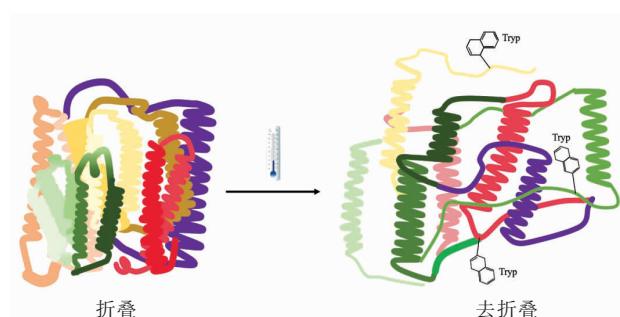


图 2 蛋白质变性机理图

Fig.2 Protein denaturation mechanism

起的共价修饰反应^[43]。羰基、游离氨基、双酪氨酸、巯基和二硫键含量常用作蛋白质氧化的指标。氨基酸残基的 NH₂ 基团通过脱氨反应转化形成羰基，使得羰基的含量随着游离氨基含量的降低而增加。Shang 等^[6]使用羰基和游离氨基含量的变化来表明速冻肉饼中蛋白质的氧化现象。双酪氨酸能够体现蛋白质侧链的氧化程度，蛋白质氧化导致的蛋白质交联破坏了蛋白质-蛋白质相互作用和蛋白质-水相互作用的平衡而影响蛋白质的凝胶性和溶解度^[44-45]。蛋白质氧化使蛋白质溶解度和蛋白颗粒的大小均增加，两者的共同作用使氧化肉质的嫩度要低于非氧化肉质^[45]。蛋白质的氧化还受冻融循环和溶质浓缩的影响。溶质浓缩能为氧化提供一个高氧的环境，冻融循环会加剧冰晶带来的机械损伤，冻融次数越多，蛋白质的氧化程度越剧烈。Zhang 等^[46]的研究就证实了这一观点，草鱼鱼糜蛋白质的氧化现象随冻融循环的次数的增加而加重。

蛋白质氧化不仅会导致冻肉变质，还是动物源蛋白食品变色的原因之一。颜色表明鲜肉的新鲜度和质量，肉颜色主要与肉中血红素色素肌红蛋白的数量和氧化还原状态有关^[13,47]。肌红蛋白 (Myoglobin, MB) 是决定肌肉红色的主要血红素蛋白，占肌肉血红素蛋白总量的 70%~95%^[26]。色泽中常用 *a* 值代表红度，*b* 值代表黄度，*L* 值代表亮度。MB 氧化是 MB 含量显著降低引起肉色变化的原因之一，其含量的降低使动物蛋白食品在贮藏过程中的 *a* 值下降。然而，这种氧化不会引起蛋白质结构发生改变，只影响血红素铁的含量^[45]。

2.3 蛋白质冷冻变性对其理化性质的影响

蛋白质的溶解性在冷冻贮藏过程中受蛋白质的聚集变性、蛋白质氧化和蛋白质降解等的影响。蛋白质的聚集变性通过蛋白质分子间的共价作用和非共价作用增加不溶性蛋白的含量，使蛋白质溶解度下降^[48]。蛋白质降解通过减少必需氨基酸的含量降低蛋白质的溶解性^[10]。

蛋白质的持水性与蛋白质形成的凝胶网络和蛋白质结构的完整性相关，常用离心损失、蒸煮损失、解冻损失和滴漏损失等指标来表示持水性的变化。动物源蛋白的持水性与肌原纤维有关。肌原

纤维蛋白 (Myofibrillar proteins, MP) 是肌原纤维组分中维持肌肉持水性的重要成分^[49]，肌纤维(肌细胞)或肌原纤维结构的破坏、MP 的修饰和变性等均能增加动物蛋白食品的汁液损失^[50]。冰晶破坏螃蟹蛋白的结构完整性，加速了水分流失^[46]；冻融循环使肌纤维暴露在具有较高离子强度的溶液中，通过增加动物细胞外的渗透压加速肌纤维内部的水分向外部流动，进一步导致肉制品持水性下降^[51]。

蛋白质的热稳定性与蛋白质分子间的氢键相关，也可以用来反映蛋白质在冷冻贮藏中的质量变化，常用差示扫描量热法来观察蛋白质热稳定性的变化。蛋白变性对蛋白质的功能特性产生影响。蛋白变性和蛋白结构完整性的破坏使蛋白质分子间氢键断裂，降低蛋白的热稳定性^[47]。冷冻处理的大黄鱼因蛋白结构被破坏而出现蛋白质热稳定性降低的现象^[52]。其研究表明，贮藏温度越高，蛋白结构稳定性的稳定性越差^[52]。

蛋白质的乳化性主要与蛋白质内部分子的结构以及蛋白质和脂肪之间的交联能力等因素有关。冷冻对乳化性的影响主要体现在氧化变性引起的蛋白质聚集方面。蛋白颗粒的聚集的同时，蛋白粒径也在增加，影响着蛋白质的柔韧性^[53]。蛋白质的柔韧性与乳化性之间存在一个正相关的关系，因此，柔韧性的下降也意味着乳化性的降低。

蛋白质凝胶网络的形成与蛋白质-蛋白质相互作用和水-蛋白质相互作用有关。冰晶造成的机械损伤破坏了部分动物细胞中的水分分布，使结合水的含量降低而改变了水分的分布状态^[54]。冷冻破坏水-蛋白质相互作用和蛋白质-蛋白质相互作用之间的平衡，使凝胶网络的强度降低。蛋白质结构完整性的破坏导致肌原纤维丝间收缩，增加了动物源蛋白食品的汁液流失。凝胶网络结构的变化能够影响动植物源蛋白质食品的硬度，增加蛋白凝胶网络水分的流出，使肉质松软无弹性^[55]。植物源蛋白中的大豆蛋白食品在质构上的硬度变化则与动物源蛋白相反，冷冻处理的豆腐因豆腐凝胶网络的水-蛋白质相互作用被蛋白质-蛋白质相互作用取代导致质构变硬^[29]。

3 冷冻对脂肪的影响

3.1 脂肪氧化

冷冻对食品组分中脂肪的影响主要体现在氧化作用方面。常用来衡量脂肪氧化程度的指标主要有过氧化值(POV)^[56]和硫代巴比妥酸值(TBARS)^[57]。冷冻造成的溶质浓缩为氧化反应提供了一个高氧环境，动物细胞结构的破坏促进了氧化剂的释放。影响脂肪氧化的因素主要有脂肪酸的组成、脂质类型、脂酰链的区域异构体、微量成分和环境条件等^[58]。脂肪酸的不饱和度会影响蛋白质的表面疏水性，饱和度较低的脂肪酸通过盐溶蛋白的扩散和两亲构象重排而促进致密凝胶网络的形成^[24]。禽肉和大豆蛋白制品中的不饱和脂肪酸含量较高，这类蛋白质基食品脂肪的不稳定性较高。不饱和脂肪酸含量越高，脂肪氧化程度越显著^[59]。脂肪氧化还与冷冻温度有关，在不同温度冷冻处理下，脂肪氧化的程度不同。冷冻温度越低导致的脂肪氧化程度越低^[60]。温度波动和冻融循环处理中的重结晶现象会促进脂肪的溶解，加剧脂肪氧化^[61]。

脂肪氧化会影响食品的风味、色泽、持水性和质地。脂肪氧化产生的风味物质具有一股哈喇味，会影响食品的风味。冷冻贮藏肉丸中的脂肪酸通过参与氢键反应破坏蛋白质-蛋白质相互作用而降低食品的硬度^[27]。在色泽方面，脂肪成分和脂肪氧化反应会增加光散射的强度，因此脂肪氧化现象会增加食品色泽的L值。脂肪和蛋白质之间的非酶褐变也会影响食品色泽的a值^[62]。

3.2 冷冻处理对蛋白质和脂肪的协同作用

冷冻贮藏过程中，脂肪和蛋白质的氧化存在一定关系。在动物蛋白食品中，氧化反应的发生是相互促进的。蛋白质氧化受脂质氧化和脂质分解物的影响，脂质的过氧化自由基能够引发蛋白质的羰基化，且丙二醛参与生成蛋白质羰基化产物。因此，脂肪氧化产生的产物是低温中羰基化合物增加的重要因素，其中，脂质氧化所产生的一部分氧化物是参与蛋白质氧化的活性氧^[63]。此外，脂肪氧化和冰晶对水合层的降解加剧了冷冻对蛋白质的影响^[64]。冷冻通过促进蛋白与脂肪之间的疏水相互作用，改变蛋白周围的水分分布，加深蛋白质的聚集程度^[65]。蛋白质氧化也能促进脂肪氧化，具

有促进氧化作用的自由基能从蛋白质转移到脂肪中。同时，肌红蛋白氧化能产生攻击不饱和脂质的自由基^[66]。综上，冷冻处理过程中动物源蛋白食品中的脂肪和蛋白质的氧化现象与常温下相同，都是相互促进的。

4 冷冻对食品组分中糖类的影响

糖类是维持动物体生命体活动的能源物质。冷冻贮藏使鱼类食品中的有氧代谢被无氧代谢取代而改变了糖的代谢途径^[67]。这一变化会降低组织内部的pH值，影响肌原纤维的结构，促进肌原纤维蛋白降解，降低食品品质^[67]。冷冻贮藏的斑点鲭鱼因糖代谢途径的改变而导致食品基质周围环境的pH值降低，加剧了蛋白质变性对食品质地的影响^[68]。低温贮藏中游离氨基与还原糖发生美拉德反应改变了食品的色泽。动、植物源蛋白食品除本身含有的糖类组分外，还会加入一些糖类来改善食品的风味和抑制冰晶对蛋白及脂肪生化反应的影响。因此，糖类对动植物源蛋白食品的影响也很重要。冷冻贮藏的鸡肉饼中添加马铃薯膳食纤维可以提高肌原纤维蛋白凝胶特性^[69]。枸杞多糖^[70]、可溶性大豆多糖^[71]、纤维二糖^[72]等糖类物质能够抑制冷冻引起的蛋白质变性。

5 冷冻对食品其它组分的影响

金属离子在动物源蛋白中可作为营养素存在，此外还具有氧化催化剂的作用。冰晶会使肌肉组织产生机械损伤，导致释放铁离子和铜元素，促进蛋白质和氨基酸侧链的氧化修饰^[26,45]。冷冻处理会降低食品中的维生素含量。动物源蛋白食品中的维生素B₆的降低会导致胆固醇的升高，影响食品的营养品质^[73]。冰晶造成的水分流失会带走豌豆一部分水溶性维生素^[74]。维生素损失量随冷冻贮藏时间的增加而增加^[75]。

为了解决冷冻对食品品质的影响，通过添加冷冻保护剂到冷冻食品中来抑制品质恶化。常用的冷冻保护剂的种类有糖类、抗冻蛋白、蛋白质水解物和多酚类物质等，不同类型的冷冻保护剂通过不同的途径来抑制冷冻对食品的损害。糖类通过增加结合水的数量和提高表面张力来抑制蛋白质变性的发生。纤维二糖能抑制冷冻导致的肌原

纤维蛋白聚集的形成^[72]。抗冻蛋白通过控制冰晶的大小来抑制冷冻对食品品质的损害。添加抗冻蛋白对维持-18℃冷冻贮藏鸡肉的品质有积极作用^[76]。蛋白质水解物的亲水氨基酸可以作为水解结合剂来减少水的移动,防止冰晶形成^[77]。多酚通过延缓蛋白质氧化来维持冷冻食品的新鲜度^[78]。随着冷冻保护剂的作用机理的研究不断深入和应用范围的扩大。人们对于冷冻保护剂的研究不再局限于单一冷冻保护剂的使用,更加趋向于复合形式。许璐靖等^[79]的研究发现食盐-蔗糖-抗坏血酸钠复合冷冻保护剂作用效果要优于单一的冷冻保护剂,具有延缓冷冻食品货架期的效果。

6 结语

冷冻处理对食品品质影响的研究主要集中在动物源蛋白食品方面。在冷冻处理过程中,冰晶主要影响食品组织结构的完整性和质构特性;蛋白质的生化变化通过改变食品中蛋白质的凝胶性、持水性、热稳定性和乳化性等功能特性来影响食品的品质;脂肪氧化除影响食品的持水性、质地、色泽和风味外,还会与蛋白质氧化对食品品质的影响起协同作用。近年来有不少新的冷冻处理技术和冷冻保护剂的研发和应用,而目前这些新技术因资金和技术问题而尚未得到广泛应用,还需要研发适合工业化生产的冷冻保护剂。

参 考 文 献

- [1] 谢洋洲,曾瑜,简晓卉.速冻食品发展现状及对策研究[J].食品安全导刊,2022(30): 51-53.
- XIE Y Z, ZENG Y, JIAN X H. Research on the development status and countermeasures of quick-frozen food [J]. China Food Safety Magazine, 2022 (30): 51-53.
- [2] 高赛,杨欣宇,刘寅初,等.低温保鲜对水产品蛋白质品质的影响及其调控技术研究进展[J].食品研究与开发,2023, 44(2): 212-217.
- GAO S, YANG X Y, LIU Y C, et al. Effects of low-temperature preservation on the protein quality of aquatic products and the progress of its control technology [J]. Food Research and Development, 2023, 44(2): 212-217.
- [3] LI X, QIAN S Y, SONG Y, et al. New insights into the mechanism of freeze-induced damage based on ice crystal morphology and exudate proteomics[J]. Food Research International, 2022, 161: 111757.
- [4] KASHYAP P, KUMAR S. Ice structuring protein extract of *Hordeum vulgare* var. *dolma* grains reduces drip loss and loss of soluble vitamin content in peas during frozen storage[J]. Cryobiology, 2021, 104: 1-7.
- [5] KAJAK-SIEMASZKO K, AUBRY L, PEYRIN F, et al. Characterization of protein aggregates following a heating and freezing process[J]. Food Research International, 2011, 44(10): 3160-3166.
- [6] SHANG X L, GUO J J, LIU W Y, et al. Interrelationship among protein structure, protein oxidation, lipid oxidation and quality of grass carp surimi during multiple freeze-thaw cycles with different pork backfat contents [J]. Journal of Food Biochemistry, 2022, 46(10): e14319-e.
- [7] TAKESHI M, NORIHITO K, SADAO O. Microscopic elastic structure mapping of frozen tuna (*Thunnus orientalis*) via scanning haptic microscopy [J]. Journal of Food Engineering, 2021, 293: 110383.
- [8] WANG L L, CHEN Y M, LI Z G. The effects of freezing on soybean microstructure and qualities of soymilk[J]. Journal of Food Engineering, 2013, 116 (1): 1-6.
- [9] 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]. LWT, 2022, 154: 112715.
- [10] 桑燕菲.小龙虾冷冻贮藏期间虾肉品质变化及蛋白变性机理[D].合肥:合肥工业大学,2022.
- SANG Y F. Changes in shrimp meat quality and protein denaturation mechanism during frozen storage of crayfish[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2022.
- [11] LI S M, ZHAO J, ZHENG X J, et al. Freezing-induced denaturation of myofibrillar proteins in frozen meat[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 64(5): 11-18.
- [12] SEIFERT I, FRIESS W G. Freeze concentration during freezing: How does the maximally freeze concentrated solution influence protein stability? [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2020, 589:

- 119810.
- [13] LI F, ZHONG Q, KONG B H, et al. Deterioration in quality of quick-frozen pork patties induced by changes in protein structure and lipid and protein oxidation during frozen storage[J]. Food Research International, 2020, 133: 109142.
- [14] CHEN X, WU J H, LI X Z, et al. Investigation of the cryoprotective mechanism and effect on quality characteristics of surimi during freezing storage by antifreeze peptides[J]. Food Chemistry, 2022, 371: 131054.
- [15] PAN N, DONG C H, DU X, et al. Effect of freeze-thaw cycles on the quality of quick-frozen pork patty with different fat content by consumer assessment and instrument-based detection[J]. Meat Science, 2020, 172: 108313.
- [16] YANG S B, HU Y Q, YU H X, et al. Effect of water ice-glazing on the quality of frozen swimming crab (*Portunus trituberculatus*) by liquid nitrogen spray freezing during frozen storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2021, 131: 1010-1015.
- [17] QIAN S Y, LI X, ZHANG C H, et al. Effects of initial freezing rate on the changes in quality, myofibrillar protein characteristics and myowater status of beef steak during subsequent frozen storage[J]. International Journal of Refrigeration, 2022, 143: 148-156.
- [18] CHANG Y W, LIU Y, BAI Y, et al. Effect of different degrees of deep freezing on the quality of snowflake beef during storage[J]. Foods (Basel, Switzerland), 2022, 11(15): 2175.
- [19] JI W N, BAO Y L, WANG K Y, et al. Protein changes in shrimp (*Metapenaeus ensis*) frozen stored at different temperatures and the relation to water-holding capacity [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2021, 56(8): 3924-3937.
- [20] 陈旭, 余璐涵, 蔡茜茜, 等. 低温冷链贮藏对鱼糜凝胶化学作用力和肌原纤维蛋白结构及功能特性的影响[J]. 食品科学, 2022, 43(23): 194-201.
- CHEN X, YU L H, CAI X X, et al. Effects of low-temperature cold-chain storage on the chemical force and structural and functional properties of myofibrillar fibrillar proteins in surimi gels [J]. Food Science, 2022, 43(23): 194-201.
- [21] 梅俊, 许振琨, 郁慧洁, 等. 冷链物流中海水鱼的腐败机制及保鲜技术研究进展[J]. 食品与生物技术学报, 2022, 41(7): 84-99.
- MEI J, XU Z K, YU H J, et al. Progress of spoilage mechanism and preservation technology of marine fish in cold chain logistics [J]. Journal of Food and Biotechnology, 2022, 41(7): 84-99.
- [22] SUN Q X, KONG B H, LIU S C, et al. Ultrasonic freezing reduces protein oxidation and myofibrillar gel quality loss of common carp (*Cyprinus carpio*) during long-time frozen storage[J]. Foods, 2021, 10(3): 629.
- [23] LU N, JI MA J, SUN D W. Enhancing physical and chemical quality attributes of frozen meat and meat products: Mechanisms, techniques and applications[J]. Trends in Food Science & Technology, 2022, 124: 63-85.
- [24] ZHANG G P, ZHU C Y, WALAYAT N, et al. Recent development in evaluation methods, influencing factors and control measures for freeze denaturation of food protein[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2023, 63(22): 5874-5889.
- [25] PAN N, WANG W, DU X, et al. Mechanisms of change in emulsifying capacity induced by protein denaturation and aggregation in quick-frozen pork patties with different fat levels and freeze-thaw cycles[J]. Foods, 2021, 11(1): 44.
- [26] ZHANG C, LI X Y, XIA X F, et al. Changes in protein oxidation, structure, and thermal stability of chicken breast subjected to ultrasound-assisted immersion freezing during frozen storage [J]. Food Chemistry, 2023, 398: 133874.
- [27] 宋蕾. 冻藏条件和糖类抗冻剂对调理肉丸品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2016.
- SONG L. Effects of freezing conditions and sugar antifreeze on the quality of seasoned meatballs [D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016.
- [28] BAO Y L, ERTBJERG P, ESTEVEZ M, et al. Freezing of meat and aquatic food: Underlying mechanisms and implications on protein oxidation[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 20(6): 5548-5569.
- [29] HUANG Z R, ZHOU H P, JIANG Q H, et al. Study on the quality change and deterioration mechanism of leisure dried tofu under different storage temperature conditions[J]. LWT, 2022, 172: 114257.
- [30] SUN Q X, CHEN Q, XIA X F, et al. Effects of ultrasound-assisted freezing at different power levels

- on the structure and thermal stability of common carp (*Cyprinus carpio*) proteins[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 54: 311–320.
- [31] LI T, NIU L H, LI X H, et al. Formation of advanced glycation end-products in silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) surimi products during heat treatment as affected by freezing–thawing cycles [J]. Food Chemistry, 2022, 395: 133612.
- [32] TIAN J, WALAYAT N, DING Y T, et al. The role of trifunctional cryoprotectants in the frozen storage of aquatic foods: Recent developments and future recommendations[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2021, 21(1): 321–339.
- [33] SHEN J D, JIANG Q X, ZHANG W, et al. Assessment of gelatinolytic proteinases in chilled grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) fillets: Characterization and contribution to texture softening[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2021, 102 (5): 1919–1926.
- [34] LU X, ZHANG Y M, XU B C, et al. Protein degradation and structure changes of beef muscle during superchilled storage[J]. Meat Science, 2020, 168: 108180.
- [35] 李秀霞, 刘孝芳, 刘宏影, 等. 超声波辅助冷冻与低温速冻对海鲈鱼冰晶形态及冻藏期间鱼肉肌原纤维蛋白结构的影响[J]. 中国食品学报, 2021, 21 (10): 169–176.
- LI X X, LIU X F, LIU H Y, et al. Effects of ultrasound-assisted freezing and cryogenic quick freezing on ice crystal morphology and myofibrin structure of sea bass (*Lateolabrax japonicus*) during frozen storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(10): 169–176.
- [36] ZHANG G P, ZHU C Y, WALAYAT N, et al. Recent development in evaluation methods, influencing factors and control measures for freeze denaturation of food protein[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2022, 63(22): 11–16.
- [37] 肖志刚, 王依凡, 王可心, 等. 高压均质–冷冻干燥技术制备大豆分离蛋白微粒及其功能特性[J]. 农业工程学报, 2021, 37(13): 306–313.
- XIAO Z G, WANG Y F, WANG K X, et al. Preparation of soybean isolate protein particles by high –pressure homogenisation and freeze –drying technology and its functional properties[J]. Journal of Agricultural Engineering, 2021, 37(13): 306–313.
- [38] LI F F, BO W, KONG B H, et al. Decreased gelling properties of protein in mirror carp (*Cyprinus carpio*) are due to protein aggregation and structure deterioration when subjected to freeze–thaw cycles[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105223.
- [39] HU C L, XIE J. The effect of multiple freeze–thaw cycles on the microstructure and quality of *Trachurus murphyi*[J]. Foods, 2021, 10(6): 1350.
- [40] 张喜才, 霍迪. 中国生鲜农产品冷链物流薄弱环节梳理及对策研究[J]. 农业经济与管理, 2021 (3): 93–102.
- ZHANG X C, HUO D. Study on the weak links and countermeasures of cold chain logistics of fresh agricultural products in China[J]. Agricultural Economy and Management, 2021(3): 93–102.
- [41] LI F F, DU X, REN Y M, et al. Impact of ice structuring protein on myofibrillar protein aggregation behaviour and structural property of quick –frozen patty during frozen storage[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 178: 136–142.
- [42] SUBBAIAH K, MAJUMDAR R K, CHOUDHURY J, et al. Protein degradation and instrumental textual changes in fresh Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) during frozen storage[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2015, 39(6): 2206–2214.
- [43] 韦诚, 朱丽娟, 谢月英, 等. 蛋白质在肉类加工保藏中的氧化及其不利影响的研究进展[J]. 食品科学, 2017, 38(9): 314–21.
- WEI C, ZHU L J, XIE Y Y, et al. Research progress on protein oxidation and its adverse effects in meat processing and preservation [J]. Food Science, 2017, 38(9): 314–321.
- [44] TAN M T, MEI J, XIE J. The formation and control of ice crystal and its impact on the quality of frozen aquatic products: A review[J]. Crystals, 2021, 11(1): 68.
- [45] CASSIUS E.O C, BENJAMIN W.B H, DAMIAN C, et al. Effects of chilled–then–frozen storage (up to 52 weeks) on an indicator of protein oxidation and indices of protein degradation in lamb *M. longissimus lumborum*[J]. Meat Science, 2018, 135: 134–141.
- [46] ZHANG L T, SHAN Y K, HONG H, et al. Prevention of protein and lipid oxidation in freeze –thawed bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*)

- fillets using silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) fin hydrolysates[J]. LWT, 2020, 123: 109050.
- [47] 殷浩文, 张璐璐, 张坤, 等. 水产品贮藏过程中蛋白降解机制及防控措施研究进展[J]. 安徽农业科学, 2020, 48(18): 4-7.
- YIN H W, ZHANG L L, ZHANG K, et al. Research progress on protein degradation mechanism and preventive and control measures during storage of aquatic products[J]. Anhui Agricultural Science, 2020, 48(18): 4-7.
- [48] XIE Y, ZHOU K, CHEN B, et al. Synergism effect of low voltage electrostatic field and antifreeze agents on enhancing the qualities of frozen beef steak: Perspectives on water migration and protein aggregation[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2023, 84: 103263.
- [49] PAN N, DONG C H, DU X, et al. Effect of freeze-thaw cycles on the quality of quick-frozen pork patty with different fat content by consumer assessment and instrument-based detection[J]. Meat Science, 2021, 172: 108313.
- [50] LIN J, HONG H, ZHANG L T, et al. Antioxidant and cryoprotective effects of hydrolysate from gill protein of bighead carp (*Hypophthalmichthys nobilis*) in preventing denaturation of frozen surimi[J]. Food Chemistry, 2019, 298: 124868.
- [51] GAO W H, HUANG Y P, ZENG X A, et al. Effect of soluble soybean polysaccharides on freeze-denaturation and structure of myofibrillar protein of bighead carp surimi with liquid nitrogen freezing[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 135: 839-844.
- [52] TAN M T, XIE J. Exploring the effect of dehydration on water migrating property and protein changes of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) during frozen storage[J]. Foods, 2021, 10(4): 784.
- [53] ÖZALP ÖZALP B, SOYER A. Effect of plant extracts on lipid and protein oxidation of mackerel (*Scomber scombrus*) mince during frozen storage[J]. Journal of Food Science and Technology, 2018, 55 (1): 120-127.
- [54] ZHANG B, HAO G J, CAO H J, et al. The cryoprotectant effect of xylooligosaccharides on denaturation of peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) protein during frozen storage[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 228-237.
- [55] CASSIUS E O C, BENJAMIN W B H, ERIC N P, et al. Effects of chilled and frozen storage conditions on the lamb *M. longissimus lumborum* fatty acid and lipid oxidation parameters[J]. Meat Science, 2018, 136: 116-122.
- [56] MÉNDEZ L, TRIGO M, ZHANG B, et al. Antioxidant effect of octopus byproducts in canned horse mackerel (*Trachurus trachurus*) previously subjected to different frozen storage times [J]. Antioxidants, 2022, 11(11): 2091.
- [57] BENJAMIN W B H, CASSIUS E O C, STEPHEN M, et al. Effect of long term chilled (up to 5 weeks) then frozen (up to 12 months) storage at two different sub-zero holding temperatures on beef: 3. Protein structure degradation and a marker of protein oxidation[J]. Meat Science, 2018, 139: 171-178.
- [58] SUN T, WANG X C, CONG P X, et al. Mass spectrometry - based lipidomics in food science and nutritional health: A comprehensive review[J]. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 2020, 19(5): 2530-2558.
- [59] FLAVIA P, CRISTINA A S, LUCIA M. Oxidative and hydrolytic stability of alimentary poultry fats under refrigeration and freezing[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2016, 118 (11): 1795-1798.
- [60] TANAKA R, NAKAZAWA N, MAEDA T, et al. Effects of chilled storage, freezing rates, and frozen storage temperature on lipid oxidation in meat blocks from cultured bluefin tuna *Thunnus thynnus*[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2016, 25 (7): 1073-1085.
- [61] MOHSEN D L, NASSER H, EPAMEINONDAS X, et al. Review on the control of ice nucleation by ultrasound waves, electric and magnetic fields [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 195: 222-234.
- [62] 陈骋, 韩玲, 余群力, 等. 冻融对牦牛肉色、微观结构和蛋白质降解的影响[J]. 农业机械学报, 2015, 46(10): 290-297.
- CHEN Z, HAN L, YU Q L, et al. Effects of freezing and thawing on colour, microstructure and protein degradation of yak meat[J]. Journal of Agricultural Machinery, 2015, 46(10): 290-297.
- [63] HAN H J, HANG Z H, WANG J N, et al. Elucidating the cause of variation in low - temperature

- sausage protein oxidation along storage period via lipid oxidation and lipolysis[J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2022, 46(7): e16708.
- [64] GUILLERMINA G S, CARLOS R S R, PACHECO-AGUILAR R, et al. Effect of freezing on protein denaturation and gelling capacity of jumbo squid (*Dosidicus gigas*) mantle muscle[J]. LWT – Food Science and Technology, 2015, 60(2): 737–742.
- [65] COOMBS C E O, HOLMAN B W B, COLLINS D, et al. Effects of chilled-then-frozen storage (up to 52 weeks) on lamb *M. longissimus lumborum* quality and safety parameters[J]. Meat Science, 2017, 134: 86–97.
- [66] MARTA A D A S, MASSAMI S, NELCINDO N T, et al. Oxidative changes in cooled and cooked pale, soft, exudative (PSE) chicken meat[J]. Food Chemistry, 2022, 385: 132471.
- [67] LIU J, HU Z Y, ZHENG A R, et al. Identification of exudate metabolites associated with quality in beef during refrigeration[J]. LWT, 2022, 172: 114241.
- [68] NAKAZAWA N, FUCHIYAMA Y, SHIMAMORI S, et al. Effects of treatment at a subzero temperature on pH, water retention, and metabolites in spotted mackerel (*Scomber australasicus*) muscle[J]. LWT, 2022, 154: 112591.
- [69] FENG J, BAI X, LI Y, et al. Improvement on gel properties of myofibrillar protein from chicken patty with potato dietary fiber: Based on the change in myofibrillar protein structure and water state[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 230: 123228.
- [70] YU J Y, GUO M, LIU G S, et al. *Lycium barbarum* polysaccharide inhibits lipid oxidation and protein degradation in tan sheep meatballs during frozen storage[J]. Food Science of Animal Resources, 2022, 42(4): 580–592.
- [71] GAO W H, WU X R, YE R S, et al. Analysis of protein denaturation, and chemical visualisation, of frozen grass carp surimi containing soluble soybean polysaccharides[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2022, 57(8): 5504–5513.
- [72] TAN M T, DING Z Y, XIE J. Freezing-induced myofibrillar protein denaturation: Contributions of freeze-concentration and role of cellobiose[J]. Journal of Food Engineering, 2022, 329: 111076.
- [73] VEDRINA-DRAGOJEVIĆ I, ŠEBEČIĆ B. Effect of frozen storage on the degree of vitamin B₆ degradation in different foods[J]. Zeitschrift für Lebensmittel-Untersuchung und -Forschung, 1994, 198(1): 44–46.
- [74] ZHANG Y M, PEI E. On the origin of thaw loss: Relationship between freezing rate and protein denaturation[J]. Food Chemistry, 2019, 299: 125104.
- [75] STANDAL I B, MOZURAITYTE R, RUSTAD T, et al. Quality of filleted atlantic mackerel (*Scomber Scombrus*) during chilled and frozen storage: Changes in lipids, vitamin D, proteins, and small metabolites, including biogenic amines[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2018, 27 (3): 338–357.
- [76] CHEN J L, FAN Y Q, ZHANG X G, et al. Effect of antifreeze protein on the quality and microstructure of frozen chicken breasts[J]. Food Chemistry, 2023, 404(Part A): 134555.
- [77] ZHANG X D, ZHANG Y Q, DONG Y, et al. Study on the mechanism of protein hydrolysate delaying quality deterioration of frozen surimi[J]. LWT, 2022, 167: 113767.
- [78] SHAO F H, MA X Y, WEI P Y, et al. The effects of polyphenols on fresh quality and the mechanism of partial freezing of tilapia fillets[J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2022, 102 (13): 6014–6023.
- [79] 许璐婧, 李莹, 杨怡, 等. 复合冷冻保护剂对鲳鱼保鲜效果的影响[J]. 农产品加工, 2023(6): 11–16.
XU L J, LI Y, YANG Y, et al. Effect of compound cryoprotectants on the freshness preservation of pomfret[J]. Agricultural Products Processing, 2023 (6): 11–16.

The Effects of Freezing Treatment on Food Composition and Quality

Zhu Ying, Qiu Lidan, Zhu Xiuqing*

(College of Food Engineering of Harbin University of Commerce, Key Laboratory of Food Science and Engineering of Heilongjiang Province, Key Laboratory of Grain Food and Comprehensive Processing of Grain Resource of Heilongjiang Province, Harbin 150076)

Abstract Freezing maintains food quality and extends shelf life by inhibiting microbial growth and changes in physical and chemical properties. Traditional freezing treatment, although it has the effect of prolonging the shelf life of food, but still inevitably cause undesirable quality changes in food. The formation of ice crystals and denaturation of proteins are the main causes of deterioration in food quality. In recent years, in order to alleviate the decline in quality of food in the process of frozen storage, there is research on new technologies to inhibit the growth of ice crystals, add cryoprotectants to enhance the role of the various food components and change the environmental conditions of food to delay the quality of food in the process of frozen storage changes. This paper pinned the effect of freezing on moisture, protein and fat fractions during storage of protein-based foods. Focusing on mechanical damage caused by freezing-induced ice crystal formation and recrystallisation, and the effects of protein freeze denaturation and other changes in proteins on their functional properties. The effects and interactions of protein and fat oxidation on food quality and the impact on food quality of altered protein–protein, protein–lipid and protein–sugar interactions were given special attention. It also provided an overview of freezing technology and cryoprotectants and provided theoretical support for the development of new freezing techniques and technologies.

Keywords frozen; food components; protein; lipid; food quality