

# 不同冻结温度及冻融循环处理 对蓝莓品质特性的影响

李洋\*, 冯鑫, 徐瞳晖, 李庆鹏, 黄碧飞

(东北林业大学工程技术学院, 黑龙江哈尔滨 150040)

**摘要:** 研究冻结温度和冻融循环次数对蓝莓果实品质的影响。以4℃冷藏为对照组, 考察冻结温度在-10、-18、-25和-80℃下蓝莓硬度、可溶性固性物、可滴定酸、抗坏血酸、花青素和丙二醛含量等品质指标的短周期变化; 再进行1、2、3和4次冻融循环, 重复测定上述品质指标和裂果率、解冻损失率等物理指标。结果表明, 较于对照组, -80℃冷冻组的可溶性固性物含量平均升高0.10%, 而-10℃冷冻组平均降低0.17%; 在贮藏期内, 对照组的可滴定酸含量下降0.35%, 而-80℃冷冻组仅下降了0.15%; 冻融次数与花青素含量、丙二醛含量和裂果率呈显著正相关, 与硬度和抗坏血酸显著负相关, 构建品质指标与冻融次数的回归方程, 蓝莓反复冻融超过2次后, 回归方程的变化趋势明显。蓝莓适宜冻结贮藏, -10℃不适宜作为蓝莓的冻结温度, -80℃速冻蓝莓品质更优, 蓝莓在实际冻结贮藏和加工过程中反复冻融次数不宜超过2次。

**关键词:** 冻结温度; 冻融循环; 蓝莓; 品质

文章编号: 1673-9078(2023)05-127-136

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0573

## Effects of Different Freezing Temperatures and Freeze-thaw Cycles on Quality Characteristics of Blueberries

LI Yang\*, FENG Xin, XU Tonghui, LI Qingpeng, HUANG Bifei

(College of Engineering and Technology, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

**Abstract:** The effects of freezing temperature and freeze-thaw cycles on blueberry fruit quality were studied. Using refrigeration at 4℃ as the control group, the short-period changes in the quality indexes of blueberry such as firmness, soluble solid content, titratable acid content, ascorbic acid content, anthocyanin content and malondialdehyde content were investigated at freezing temperatures of -10℃, -18℃, -25℃ and -80℃. One, two, three and four freeze-thaw cycles were carried out, and the above quality indexes and physical indicators such as fruit cracking rate and thawing loss rate were determined repeatedly. The results showed that compared with the control group, the soluble solid content of the -80℃ freezing group increased by 0.10% on average, whilst the -10℃ freezing group decreased by 0.17% on average. During the storage period, the titratable acid content of the control group decreased by 0.35%, whilst the -80℃ freezing group decreased by only 0.15%. The number of freeze-thaw cycles was significantly and positively correlated with the anthocyanin content, malondialdehyde content and fruit cracking rate, and significantly and negatively correlated with the firmness and ascorbic acid content. The regression equations of the quality indexes and the number of freeze-thaw cycles was constructed. After the blueberries were subjected repeatedly to freeze-thaw cycle for more than twice, the changing trend of the regression equation became obvious. Blueberries are suitable for frozen storage, but -10℃ is not a suitable freezing temperature for blueberries. The quality of quick-frozen blueberries at -80℃ is better, and the number of repeated freeze-thaw cycles during actual frozen storage and processing should not exceed twice.

**Key words:** freezing temperature; freeze-thaw cycles; blueberry; quality

引文格式:

李洋,冯鑫,徐瞳晖,等.不同冻结温度及冻融循环处理对蓝莓品质特性的影响[J].现代食品科技,2023,39(5):127-136.

LI Yang, FENG Xin, XU Tonghui, et al. Effects of different freezing temperatures and freeze-thaw cycles on quality characteristics of blueberries [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 127-136.

收稿日期: 2022-05-07

基金项目: 黑龙江省自然科学基金项目(LH2021C016); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572017CB05)

作者简介: 李洋(1980-),女,博士,副教授,研究方向: 冷链物流, E-mail: 378918917@qq.com

蓝莓, 又称越橘, 属杜鹃花科 (Ericaceae) 越橘属 (*Vaccinium*) 植物<sup>[1]</sup>。蓝莓的营养丰富, 富含丰富的花青素, 可以提高视力、抗癌<sup>[2]</sup>、预防心血管疾病和神经功能衰退等<sup>[3,4]</sup>, 具有良好的保健价值。蓝莓鲜果采摘后很快就会变质, 在温度 0 °C、湿度 90%~95% 的环境下贮藏期不超过 2 周<sup>[5]</sup>。冻结贮藏作为一种延长果蔬保质期的方法, 被尝试应用于蓝莓贮藏中。由于蓝莓的采收季节性较强, 约 50% 的蓝莓被加工成果汁或果干等, 且大多数用于加工和干燥的蓝莓都是冷冻水果<sup>[6,7]</sup>。

在果蔬加工过程中, 反复冻融作为食品加工预处理的研究越来越多, Wafa 等<sup>[8]</sup>探讨反复冻融对脱水木瓜果实品质特性的影响, 发现了脱氢结合冻融处理更好的保持了木瓜的多酚含量, 并保证其在储存期间的稳定性, 但是冻融处理对木瓜品质变化的影响研究并不全面, 只介绍了冻融会对木瓜的颜色产生一些负面影响, 对营养指标的影响没有深入的探讨。姜佳惠<sup>[9]</sup>在对草莓进行微波冷冻干燥前进行不同形式的预处理, 发现超声波结合冻融提高了干燥过程中水分含量和温度的均匀性和贮藏稳定性。郭婷等<sup>[10,11]</sup>探讨了不同冻结温度和冻融循环次数对大果山楂热风干燥特性的影响, 结果表明随着冻融循环次数增加, 山楂干燥时间缩短, 干燥速率提高, 但冻融循环次数不宜超过 2 次, 但是文章未对不同温度处理对果实品质的影响, 只考虑了冻融次数。Nowak 等<sup>[12]</sup>分别对蓝莓进行超声波和冻融预处理, 研究发现超声波和冻融显著降低了蓝莓的颗粒密度, 有利于蓝莓果实的深加工。在蓝莓的干燥加工中, 反复冻融常作为干燥前的预处理手段。Chen 等<sup>[13]</sup>采用 CO<sub>2</sub> 激光穿孔、超声波和冻融进行蓝莓红外冷冻干燥前的预处理, 研究表明预处理可以提高蓝莓的干燥速率和再水合能力, 减少蓝莓果实的收缩率, 提高蓝莓干燥品质。对于蓝莓的研究中, 蓝莓果实最佳的冻结温度及冻融循环次数的文章较少, 而探究最佳冻结温度和冻融次数对于果实进一步的深加工处理具有深远意义。

本研究分别设计蓝莓冻结试验和冻融循环试验, 通过测定硬度、可溶性固性物含量、可滴定酸含量、抗坏血酸含量、花青素含量和丙二醛含量等 6 个蓝莓品质生理指标及冻融后蓝莓的裂果率及解冻损失率等物理指标, 探讨冻结温度和冻融循环次数对蓝莓品质变化的影响, 构建蓝莓品质指标与冻融循环次数的指数回归方程, 为预测冻融循环次数对蓝莓品质变化提供理论依据, 为蓝莓深加工提供指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料与设备

试验所用为“蓝丰”蓝莓, 购置于哈尔滨市红旗乡蓝莓小镇, 采摘后用瓦楞纸盒盛放 (40 cm×30 cm×30 cm), 以泡沫棉为缓冲材料填充于瓦楞盒四周和底部, 购买后 2 h 内送至实验室。将蓝莓鲜果清洗并擦去表面水分, 以 PET 试验盒为盛放容器, 以厚度为 0.2 mm 聚乙烯薄膜进行封口, 表面进行打孔处理。置于冰箱内 0 °C 下预冷 4 h 后, 4 °C 冷藏备用。

试验设备: DW-86L729BPT-86 °C 超低温冰箱, 青岛海尔电器有限公司; BCD215SEEB, 青岛海尔电器有限公司; TGL-20B 离心机, 上海安亭科学仪器厂; FA2004B 电子分析天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; L6/L6S 紫外可见分光光度计, 上海仪电科学仪器有限公司; DPP800W 探针式温度传感器, 深圳益欧科技有限公司; MasterRI 手持式折光仪, 上海仪电科学仪器有限公司; CT3-10K 质构仪, Bookfield 公司; BX53M 正立金相显微镜, OLYMPUS 公司; 恒温恒湿箱, 上海仪器有限公司。

### 1.2 试验设计

冻结试验: 从 4 °C 冷藏柜中取出 5 组样品, 每组 150 颗, 盛放进 PET 试验盒中并标号 A、B、C、D 和 E 组。A 组为对照组, 置于 4 °C 冷藏; B 组置于 -10 °C 冷冻处理; C 组置于 -18 °C 冷冻处理; D 组置于 -25 °C 冷冻处理; E 组置于 -80 °C 冷冻处理, 每隔一定时间 (3、6、9、12 和 15 d), 取出 30 颗, 解冻后擦去表面水分, 进行各项指标测定。

冻融循环试验: 取出经 -80 °C 冷冻处理 12 h 的 5 组蓝莓样品, 每组 30 颗, 置于 4 °C 恒温恒湿箱中低温冷藏解冻, 至中心温度为 4 °C 停止, 记为 1 次冻融循环, 每次冻结处理温度为 -80 °C, 5 组样品分别进行 0、1、2、3 和 4 次冻融循环, 测定蓝莓在不同冻融次数后的生理指标变化。

### 1.3 测定指标

#### 1.3.1 蓝莓冷冻及解冻特性的测定

将探针式温度记录仪插入到蓝莓果实中心, 以 -18 °C 作为冻结终点<sup>[14]</sup>, 记录冻结过程所用时间; 采取 4 °C 低温解冻的方式, 解冻终点以果实中心温度至 4 °C, 记录解冻过程所用时间。重复测量 5 次, 结果取平均值。

#### 1.3.2 硬度的测定

每组随机抽取 5 颗蓝莓果实, 采用质构仪<sup>[15]</sup>测定蓝莓硬度, 探头规格为 2.0 mm, 下降速度 0.5 mm/s,

触发力为 5.0 g, 扎入深度为 7 mm, 测量时探头对准果实中心位置, 每组果实测量 5 次取平均值, 每隔 3 d 测定 1 次, 结果以 N 表示。

### 1.3.3 光学显微镜观察反复冻融蓝莓的微观形态

每组随机抽取 5 颗蓝莓果实, 保持每次切取位置一致, 蓝莓用双刃刀切取成 1 mm×1 mm×2 mm 的块状样品, 置于载玻片上并覆盖盖玻片, 重复观察 5 次, 采集放大 150 倍的蓝莓内部微观结构图。

### 1.3.4 可溶性固形物含量的测定

每组随机抽取 20 颗蓝莓果实打浆, 每组取 10.0 g, 样品采用折光仪<sup>[16]</sup>测定, 上述样品分别测量 5 次取平均值, 每隔 3 d 测定 1 次。

### 1.3.5 可滴定酸含量的测定

采用酸碱滴定法测定<sup>[14]</sup>。

### 1.3.6 抗坏血酸含量的测定

采用碘酸钾滴定法测定<sup>[14]</sup>。

### 1.3.7 花青素含量的测定

每组随机抽取 20 颗蓝莓果实打浆, 每组取 2.0 g, 采用紫外分光光度计法<sup>[16]</sup>测定, 测量提取液分别在 600 nm 和 530 nm 处的吸光度值, 以波长吸光度之差表示花青素含量, 每组试验样品测量 5 次, 结果取平均值, 每 3 d 测定 1 次。

### 1.3.8 丙二醛含量的测定

每组随机抽取 20 颗蓝莓果实打浆, 每组取 1.0 g 样品, 采用硫代巴比妥酸-紫外分光光度计法测定<sup>[16]</sup>, 测量提取液在 450、532 和 600 nm 处的吸光度值, 丙二醛的计算公式如下:

$$c = 6.45 \times (OD_{532} - OD_{600}) - 0.56 \times OD_{450} \quad (1)$$

$$M = \frac{c \times V}{V_s \times m \times 1000} \quad (2)$$

式中:

$OD_{450}$ 、 $OD_{532}$  和  $OD_{600}$ ——分别为提取液在 450 nm、532 nm 和 600 nm 处的吸光度值;

$c$ ——提取液中丙二醛浓度,  $\mu\text{mol/L}$ ;

$M$ ——丙二醛含量,  $\mu\text{mol/g FW}$ ;

$V$ ——提取液总体积, mL;

$V_s$ ——测定时所取提取液体积, mL;

$m$ ——样品质量, g。

每组试验样品测量 5 次, 结果取平均值, 每 3 d 测定 1 次。

### 1.3.9 蓝莓裂果率和解冻损失率的测定

蓝莓裂果率和解冻损失率按照公式(3)和公式(4)计算:

$$F = \frac{x}{x_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$L = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中:

$F$ ——裂果率, %;

$x$ ——果皮开裂样品数;

$x_0$ ——每组实验样品数;

$L$ ——解冻损失率, %;

$m_0$ ——样品解冻前质量, g;

$m_1$ ——样品解冻后质量, g;

## 1.4 数据统计与分析

采用 Excel 2010 进行数据统计处理, 计算结果平均值与标准差并绘图。采用 Origin 2021 绘制冻结时间曲线和解冻时间曲线。采用 SPSS 22.0 进行相关性分析和指数回归分析, 置信区间选取  $P < 0.05$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蓝莓冷冻及解冻特性

从图 1 可以看出, 在  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  的冻结条件下, 蓝莓果实温度下降速度最快, 以蓝莓果实中心温度到达  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  为参考, 该冻结温度下蓝莓的冷冻速率为  $0.72\text{ }^\circ\text{C/min}$ , 且整个降温过程并未出现明显的相变放热现象, 冻结曲线上难以观察到过冷点和冰点, 中心温度到达  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  冻结终点的时间为 15.7 min。这与 Cheng<sup>[17]</sup> (冷冻总时间约为 10.5 min, 样品温度  $4\text{ }^\circ\text{C}$  到  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  液氮喷雾速冻) 和 Cao 等<sup>[18]</sup> 的研究结果一致 (冷冻总时间约为 16 min, 样品温度  $4\text{ }^\circ\text{C}$  到  $-18\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  冰箱冷冻)。在蓝莓冻结过程中, 从  $4\text{ }^\circ\text{C}$  到  $-1\text{ }^\circ\text{C}$ , 蓝莓处于快速冷却阶段, 在温度达到  $0\text{ }^\circ\text{C}$  时, 蓝莓果实没有立刻结冰, 而是在过冷点先形成冰核, 后在冰点开始形成冰晶,  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  速冻处理使蓝莓快速通过结晶区, 未出现明显的过冷点和冰点, 有效减少结晶对细胞的损伤, 这与 Cao 等<sup>[18]</sup> 的研究结果一致。而  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  缓慢冷冻蓝莓, 蓝莓在冻结过程中通过冰晶生成带的时间较长, 形成较多的冰晶严重破坏了细胞结构<sup>[19]</sup>。

在对小型浆果的解冻处理上, 热传导速率较快的解冻方法会导致果实在解冻时汁液流失加重, 致使品质下降<sup>[12]</sup>。因此, 本试验所有的解冻过程均采用低温冷藏解冻, 不同冻结温度处理的蓝莓在低温解冻下的解冻时间如图 2 所示, 在  $4\text{ }^\circ\text{C}$  低温解冻后期,  $-10$ 、 $-18$ 、 $-25$  和  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  的解冻速率分别是 0.40、0.58、0.67 和  $0.64\text{ }^\circ\text{C/min}$ ,  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  和  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  处理的蓝莓果实冻结温度对后期解冻速率影响不大。

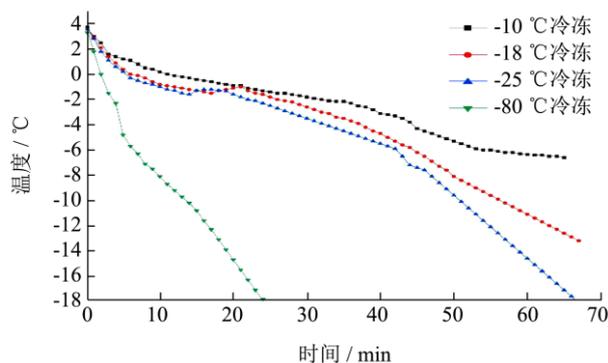


图1 蓝莓冻结时间曲线

Fig.1 The freezing time curve of blueberry

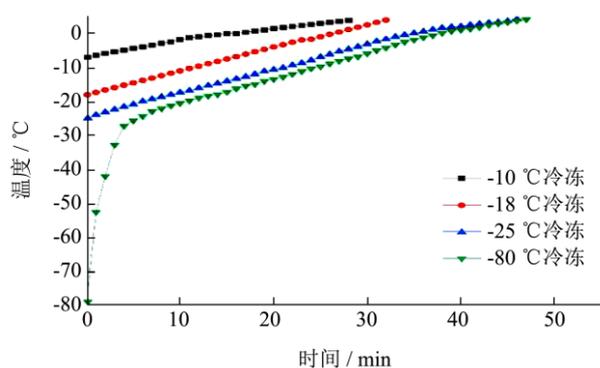


图2 蓝莓解冻时间曲线

Fig.2 The thawing time curve of blueberry

## 2.2 不同冻结温度和冻融循环次数对蓝莓生理指标的影响

### 2.2.1 硬度及微观结构变化

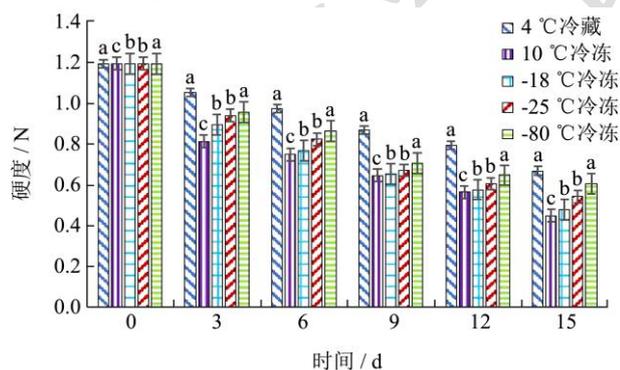


图3 硬度的变化情况

Fig.3 Changes of hardness

注：图中小写字母表示显著性差异  $P < 0.05$ ，下图 7、9、11、13、15 同。

果实硬度是果实内在细胞微观结构的外在指标。如图 3 所示，蓝莓果实冷冻组相较于对照组，解冻后硬度指标下降更明显，但随着贮藏时间延长，-80 °C 冷冻组硬度下降趋势与对照组趋于一致，分别下降了 0.59 N 和 0.53 N。在冷冻组中，-10 °C 冷冻组硬度指

标最低，在贮藏期内，硬度从 1.19 N 下降到 0.45 N，而-80 °C 冷冻组因速冻处理生成的冰晶小，在长期贮藏中，硬度指标从 1.19 N 下降到 0.61 N，始终保持平稳下降的趋势，并明显优于其他冷冻组。在贮藏的第 3 天，-80 °C 冷冻蓝莓的硬度分别比-10、-18 和-25 °C 提高了 17.67%、7.02% 和 1.80%，此前 Cao 等<sup>[18]</sup>发现-80 °C 处理后的蓝莓比-20 °C 处理的提高了 23.13%。

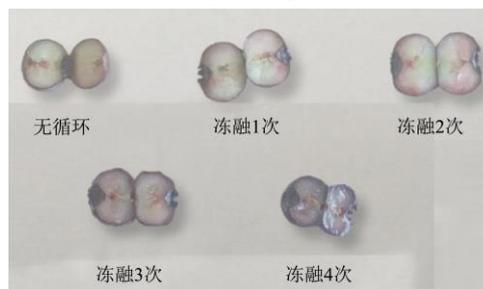


图4 冻融次数对蓝莓形态的影响

Fig.4 Effects of freeze-thaw times on morphology of blueberry

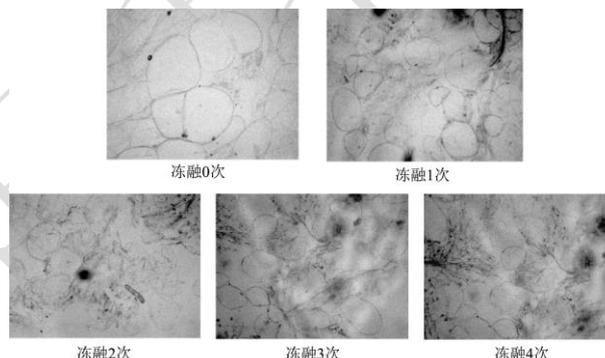


图5 冻融次数对蓝莓微观形态的影响

Fig.5 Effects of freeze-thaw times on micromorphology of blueberry

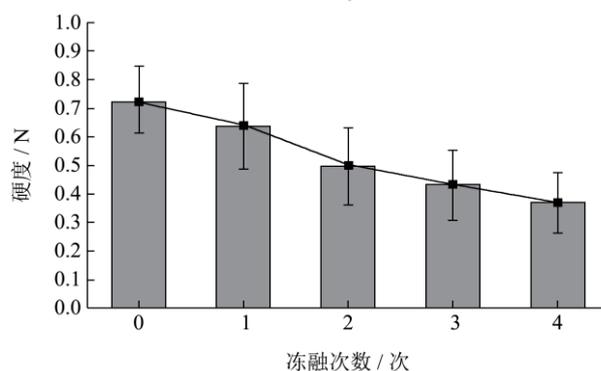


图6 冻融次数对硬度的影响

Fig.6 Effects of freeze-thaw times on hardness

果实软化<sup>[20,21]</sup>主要是由细胞壁物质降解导致的，细胞壁物质的合成和分解与生物合成及水解酶基因有关。蓝莓经历不同冻融次数后的果实照片如图 4 所示，随着冻融次数的增加，果实外貌特征变化明显，特别是果肉颜色逐渐变深，这可能与蓝莓花青素含量随冻融次数增加有关。根据图 5 可知果实内部细胞结构随

着冻融次数的增加,细胞的破坏程度越来越严重,越来越多的物质溢出,当冻融次数超过2次后,果实内部结构较之前破坏得更加严重,因此蓝莓反复冻融次数不宜超过2次。图6显示,1次冻融循环处理组的硬度下降幅度较小,为对照组的88.89%。Cheng等<sup>[17]</sup>对-80℃速冻蓝莓微波解冻,冻融1次后硬度含量为新鲜蓝莓的60.82%,冻融处理可以软化蓝莓,1、2、3和4次冻融循环处理的蓝莓硬度分别是0.64、0.60、0.43和0.37 N,随着冻融循环次数增加,硬度下降越来越快,这可能是由于冷冻过程中,蓝莓细胞内有不规则的冰晶形成,损伤了细胞结构,而且冻融会使细胞壁中到的钙离子流失,支撑细胞的物理强度下降<sup>[22]</sup>,导致果实软化加剧。Zielinska等<sup>[5]</sup>研究冻融预处理对蓝莓干品质变化的影响,发现经过冻融处理后的蓝莓干,果肉更加柔软,易咀嚼。

### 2.2.2 可溶性固形物含量变化

可溶性固形物是影响水果品质和风味的重要指标,其含量越高,口感越厚重<sup>[23]</sup>。如图7所示,-18、-25、-80℃冷冻处理的蓝莓,可溶性固形物含量相较于对照组均有不同程度的升高,其中-80℃冷冻组的可溶性固形物含量平均升高0.10%,而-10℃冷冻组平均降低0.17%;随着贮藏时间延长,4组冷冻组试验样品的可溶性固形物含量均呈下降趋势,其中-10℃冷冻组可溶性固形物含量最低,最低达到8.90%,而-80℃冷冻组在试验周期内可溶性固形物含量均为最高,尤其在贮藏第3天,其含量达到13.00%。

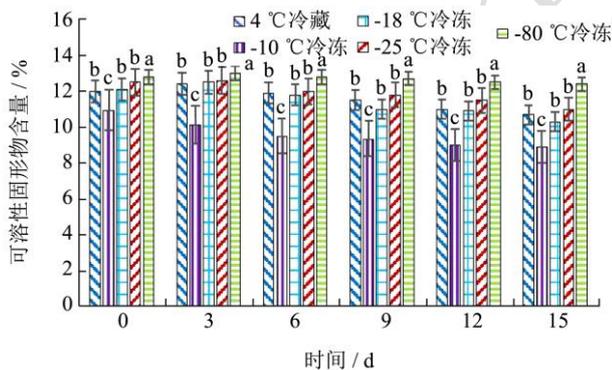


图7 可溶性固形物含量的变化情况

Fig.7 Changes of soluble solid content

冻融循环次数对可溶性固形物含量影响如图8所示,1次冻融循环后,可溶性固形物含量从12.50%上升到12.80%,这可能是冻融1次后细胞膜的通透性变大,解冻后流出更多的汁液,在测量时富集到了更多的可溶性固形物,导致测量结果的上升。随着冻融循环次数增加,可溶性固形物含量开始下降。张方方等<sup>[24]</sup>对巨峰葡萄进行冻融处理,使其可溶性固形物含量从7.80%上升到8.13%后又下降到7.90%。出现这一现象

的原因可能是细胞经历多次温度变化,细胞结构损伤加重,细胞的自由水含量增加,带走一部分可溶性固形物,从而出现可溶性固形物含量下降现象<sup>[14]</sup>。

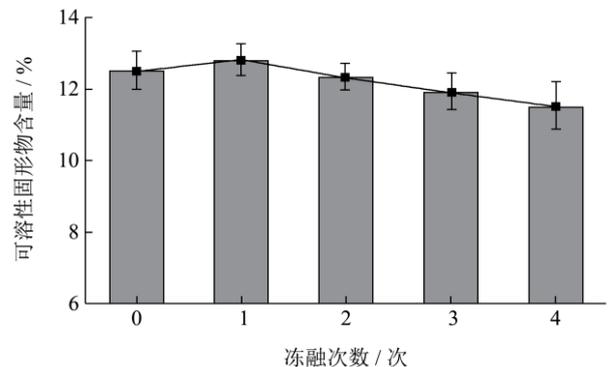


图8 冻融次数对可溶性固形物含量的影响

Fig.8 Effects of freeze-thaw times on soluble solid content

### 2.2.3 可滴定酸含量变化

水果中的酸味主要源于可滴定酸,可滴定酸也影响细胞内环境pH值<sup>[25]</sup>,影响细胞内的化学反应。如图9所示,在贮藏周期内,各组可滴定酸含量呈现变化幅度稳定的下降趋势,对照组的可滴定酸含量下降0.35%,而-80℃冷冻组仅下降了0.15%,其中-10℃冷冻组可滴定酸含量最低,最低达到0.43%。在贮藏前期,对照组和-80℃冷冻组可滴定酸含量变化趋于一致,但随着贮藏时间延长,-80℃冷冻组可滴定酸含量高于其他各试验组。说明冷藏适于快速周转、货架期短的果品,但随着贮藏周期延长的需求,冻结贮藏成为蓝莓较好的贮藏条件,且-80℃是更适宜的冻结温度。

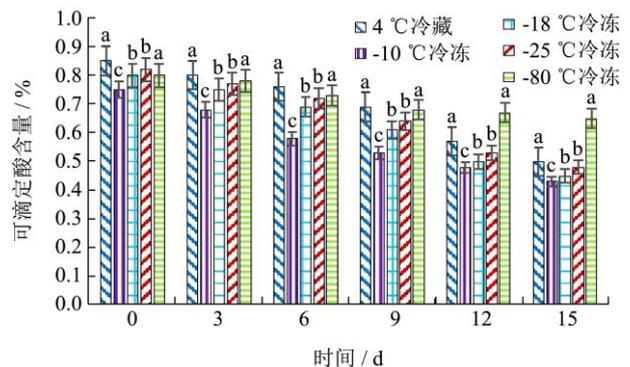


图9 可滴定酸含量的变化情况

Fig.9 Changes of titratable acid content

可滴定酸含量与可溶性固形物和其他有机物质的酸化有关,如图10所示,1次冻融循环后,可滴定酸含量从0.80%上升到0.85%,因为在冻融循环过程中,细胞组织内的部分游离酸被释放,导致含量上升<sup>[26]</sup>。随着冻融循环次数增加,细胞液在解冻时外流增多,导致可滴定酸含量下降。冷冻过程中产生的冰晶重结晶,加大对细胞的损伤,加剧细胞内汁液外溢,使其

检测含量增加,但是冻融次数过多,部分汁液损失,其含量又逐渐下降,这与张方方等<sup>[24]</sup>的研究结果一致,其以巨峰葡萄为研究对象,冻融处理后,可滴定酸含量从0.05%上升到0.13%,而后又下降到0.09%。

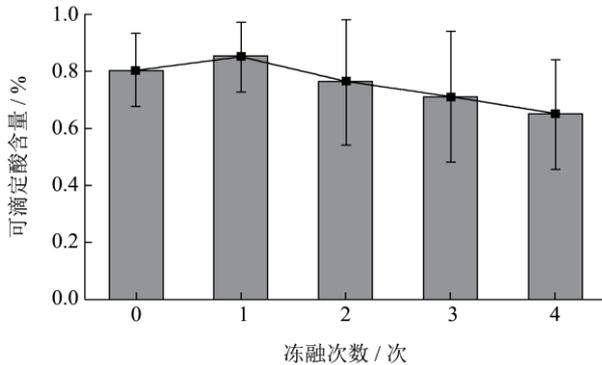


图 10 冻融次数对可滴定酸含量的影响

Fig.10 Effects of freeze-thaw times on titratable acid content

### 2.2.4 抗坏血酸含量变化

抗坏血酸是植物体内最丰富的抗氧化物质,在植物的生长发育被抵抗逆境方面发挥着重要作用<sup>[27]</sup>。如图 11 所示,蓝莓各试验组的抗坏血酸含量在贮藏期内均有不同程度下降,其中-10℃冷冻组蓝莓抗坏血酸下降程度最高,为9.30%。-80℃冷冻组相较于其他各试验组,抗坏血酸含量降幅平缓,下降6.50%,对照组下降6.10%,二者基本一致。

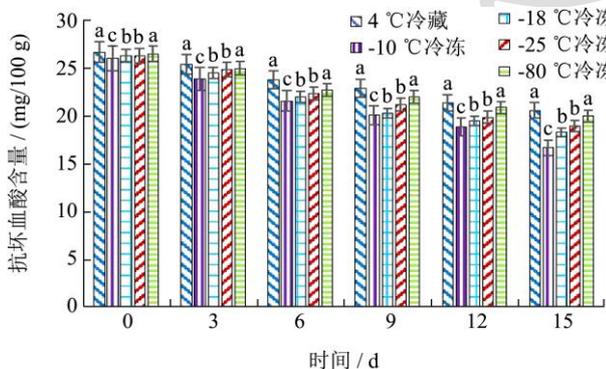


图 11 抗坏血酸含量的变化情况

Fig.11 Changes of ascorbic acid content

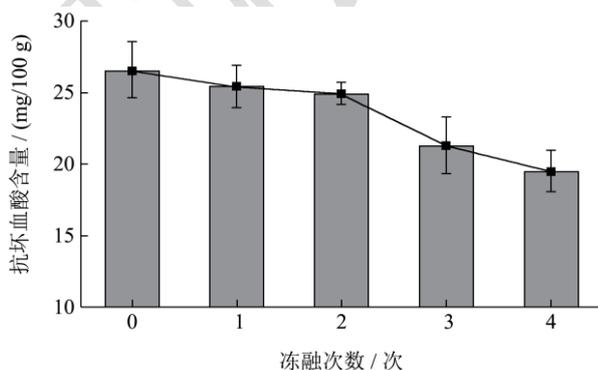


图 12 冻融次数对抗坏血酸含量

Fig.12 Effects of freeze-thaw times on ascorbic acid content

抗坏血酸的热敏性导致其在温度上升时,易被降解<sup>[28]</sup>而导致含量下降,本试验采用低温解冻,因此在一定程度上降低温度因素对蓝莓抗坏血酸的破坏,提高测量结果的准确性。如图 12 所示,冻融循环 1~2 次时,抗坏血酸含量下降幅度较小,分别为对照组的 95.85% 和 93.96%, 3 和 4 次冻融处理的蓝莓抗坏血酸含量分别是 21.30 和 19.50 mg/100 g, 下降速度明显加快。

### 2.2.5 花青素含量变化

花青素具有强抗氧化活性,对人体健康极有益<sup>[29,30]</sup>。如图 13 所示,对照组花青素含量升高了 1.11 mg/g, -80℃冷冻组花青素含量增幅与对照组基本一致,升高 1.51 mg/g,证明-80℃处理有利于蓝莓果实结构的保持。-25℃冷冻组花青素含量升高了 2.62 mg/g,这可能是由于蓝莓-25℃下冻结时,相变阶段(通过最大结晶区)较长(图 1),花青素存在于细胞的液泡中,在测量时更易破坏液泡膜,富集到更多的花青素导致其结果上升。而-10℃处理对细胞损伤较为严重,在贮藏期间有汁液流出,带走一部分花青素,使其含量变化为 5 组试验中最小的,仅升高了 0.12 mg/g,而且贮藏期结束时,其含量仅为对照组的 59.76%。

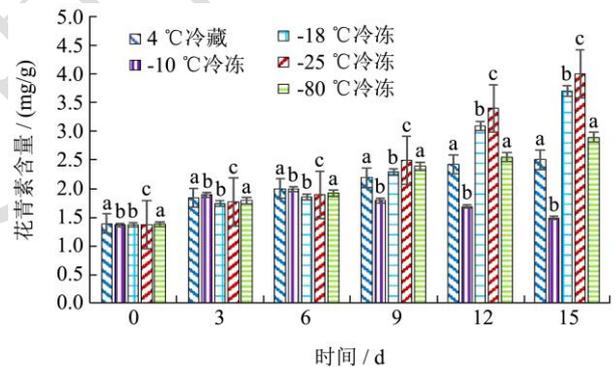


图 13 花青素含量变化情况

Fig.13 Changes of anthocyanin content

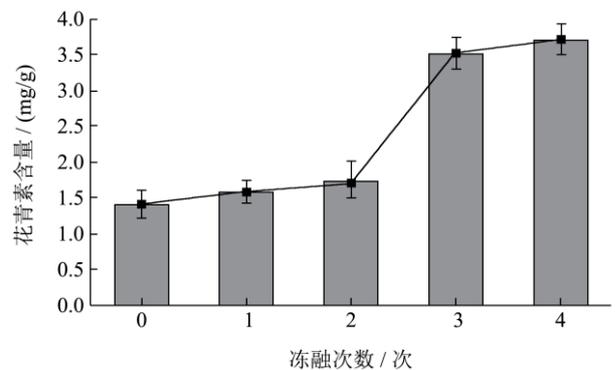


图 14 冻融次数对花青素含量的影响

Fig.14 Effects of freeze-thaw times on anthocyanin content

如图 14 所示,随着冻融次数增加,花青素含量逐渐增加,冻融 1~2 次对果肉内花青素影响较小,因为速冻有效维持了细胞结构<sup>[17]</sup>,使细胞结构损伤较小,

花青素含量上升缓慢。但冻融循环超过 2 次后，冷冻组果肉花青素含量为 3.70 mg/g，是对照组的 2.51 倍，出现此现象的原因可能是果实结构由于重结晶，使果实内部冰晶分布不均匀，严重刺伤果实的细胞膜，是内部的花青素释放出来，被更好的富集，导致测量结果的大幅升高；同时氧化褐变后的褐色物质，使蓝莓出汁颜色更深，也会影响花青素的测定<sup>[14]</sup>。

### 2.2.6 丙二醛含量变化

丙二醛是果实细胞膜脂过氧化<sup>[31]</sup>的主要产物之一，通过测定丙二醛含量可以判断蓝莓果实细胞膜结构破坏<sup>[32]</sup>的程度。丙二醛含量变化如图 15 所示，在 4 组试验组中，-10 °C 冷冻组丙二醛含量增幅最大，丙二醛含量从 7.00 μmol/g 增加到 17.90 μmol/g，增幅是 -80 °C 冷冻组的 1.33 倍。在整个贮藏周期内，对照组和 -80 °C 冷冻组丙二醛含量增幅趋于一致，分别升高 6.8 和 8.2 μmol/g。

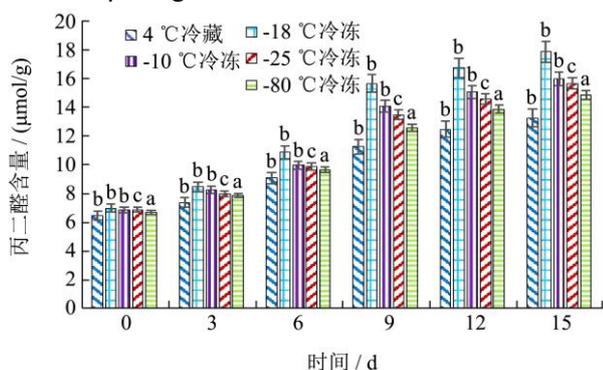


图 15 丙二醛含量的变化情况

Fig.15 Changes of malondialdehyde content

如图 16 所示，随着冻融次数增加，丙二醛含量上升，丙二醛可以反映细胞结构破坏的程度，冻融会破坏细胞膜的组织结构<sup>[33]</sup>，加剧细胞膜脂氧化反应，导致丙二醛含量不断上升。冻融循环 1~2 次时，丙二醛含量增幅稳定，分别是 7.17 和 7.80 μmol/g，但冻融循环超过 2 次后，丙二醛含量迅速升高至 9.67 μmol/g，而后增幅显著提高。

表 1 冻融次数对蓝莓品质的变化情况

Table 1 Effects of freeze-thaw times on the quality of blueberry

冻融循环次数/次	0	1	2	3	4
硬度/N	0.72±0.13	0.64±0.15	0.50±0.28	0.43±0.21	0.37±0.16
可溶性固形物含量/%	12.50±0.56	12.80±0.45	12.30±0.39	11.90±0.57	11.50±0.72
可滴定酸含量/%	0.80±0.13	0.85±0.12	0.76±0.22	0.71±0.23	0.65±0.19
抗坏血酸含量/(mg/100 g)	26.50±2.13	25.40±1.59	24.90±0.89	21.30±2.21	19.50±1.56
花青素含量/(mg/g)	1.39±0.21	1.56±0.19	1.70±0.31	3.50±0.24	3.70±0.23
丙二醛含量/(μmol/g)	6.56±2.31	7.16±1.65	7.8±3.02	9.66±3.56	13.36±2.46
裂果率/%	0	8.20±2.30	26.50±1.81	54.30±1.23	66.60±2.41
解冻损失率/%	1.00±0.35	2.60±0.26	3.30±0.45	9.60±0.33	15.40±0.35

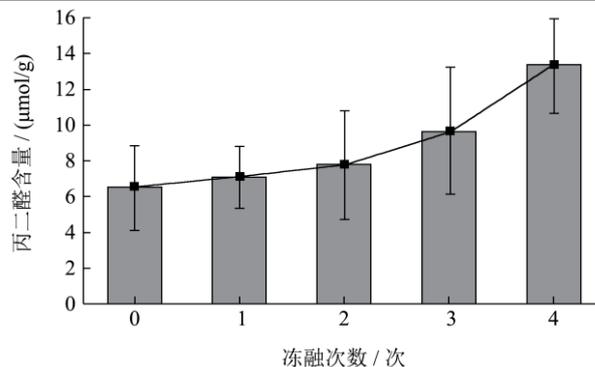


图 16 冻融次数对丙二醛含量的影响

Fig.16 Effects of freeze-thaw times on malondialdehyde content

### 2.3 冻融循环次数对蓝莓品质的相关性分析

冻融循环次数对蓝莓品质指标影响的变化汇总见表 1，在冻融循环过程中，各项指标发生变化的程度和趋势各异，随着冻融循环次数增加，硬度呈现降幅稳定的下降趋势；可溶性固形物和可滴定酸含量呈现变化幅度稳定的先升高再下降趋势；抗坏血酸含量呈现下降趋势，在冻融循环超过 2 次后，降幅显著增大；花青素含量、丙二醛含量、裂果率和解冻损失率均呈现上升趋势，在冻融循环超过 2 次后，增幅明显。冻融循环次数与蓝莓品质指标的相关性分析见表 2，从表中可以看出，花青素含量、丙二醛含量和裂果率与冻融循环次数呈显著正相关，相关系数 *R* 值分别为 0.99、0.93 和 0.95。与冻融循环次数呈现显著负相关的指标有硬度和抗坏血酸含量，*R* 值分别为 -0.98 和 -0.91。而可溶性固形物含量、可滴定酸含量和解冻损失率与冻融循环次数相关性不显著。孙平等<sup>[34]</sup>对海红果分别进行了 0、1、2 和 3 次冻融循环，结果表明解冻次数对果实可滴定酸含量无显著影响，但对可溶性固形物含量影响显著 ( $F=15.49, P<0.0001$ )，这可能由于海红果果个小、出汁率低，冻融循环后，解冻的水分对海红果的可溶性固形物起到了很好的稀释作用，导致含量变化明显。

表 2 冻融次数与品质指标的相关性分析

Table 2 Correlation analysis of freeze-thaw times and quality indexes

指标	冻融循环次数	硬度	可溶性固形物含量	可滴定酸含量	抗坏血酸含量	花青素含量	丙二醛含量	裂果率	解冻损失率
冻融循环次数	1	-0.98**	-0.88	-0.59	-0.91*	0.99**	0.93*	0.95**	0.31
硬度		1	-0.39	-0.15	-0.31	0.43	0.02	-0.99**	-0.39
可溶性固形物含量			1	0.64	0.99**	-0.97*	-0.92	-0.99**	1
可滴定酸含量				1	0.72	-0.77	-0.71	-0.74	0.64
抗坏血酸含量					1	-0.98**	-0.96*	-0.99**	0.99**
花青素含量						1	0.90*	0.99**	-0.97**
丙二醛含量							1	0.94*	-0.92*
裂果率								1	0.37
解冻损失率									1

注: \*\*表示在 0.01 水平显著, \*表示在 0.05 水平显著。

## 2.4 蓝莓各项品质指标与冻融循环次数的回归性分析

表 3 蓝莓各项品质指标与冻融次数的回归性分析

Table 3 Regression analysis of blueberry freeze-thaw times and quality indexes

指标	回归方程	R <sup>2</sup>	Sig
硬度 (Y <sub>1</sub> )	$Y_1=0.73\exp(-0.17x_0)$	0.99	0.00
抗坏血酸含量 (Y <sub>2</sub> )	$Y_2=27.36\exp(-0.08x_0)$	0.92	0.01
花青素含量 (Y <sub>3</sub> )	$Y_3=1.25\exp(0.28x_0)$	0.87	0.02
丙二醛含量 (Y <sub>4</sub> )	$Y_4=6.10\exp(0.17x_0)$	0.92	0.01
裂果率 (Y <sub>5</sub> )	$Y_5=5.17\exp(0.70x_0)$	0.91	0.05

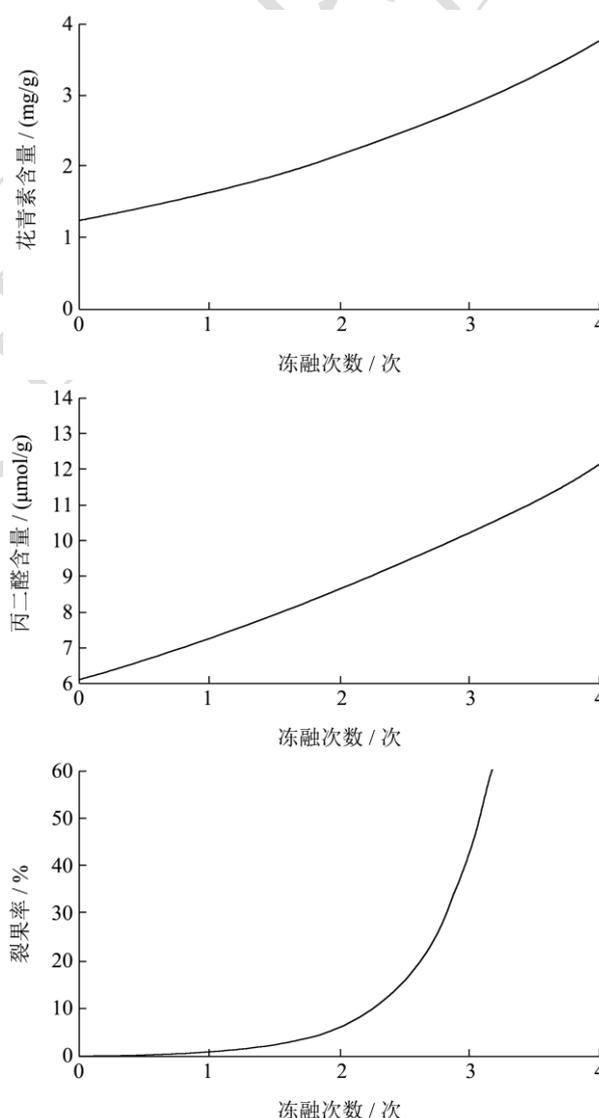
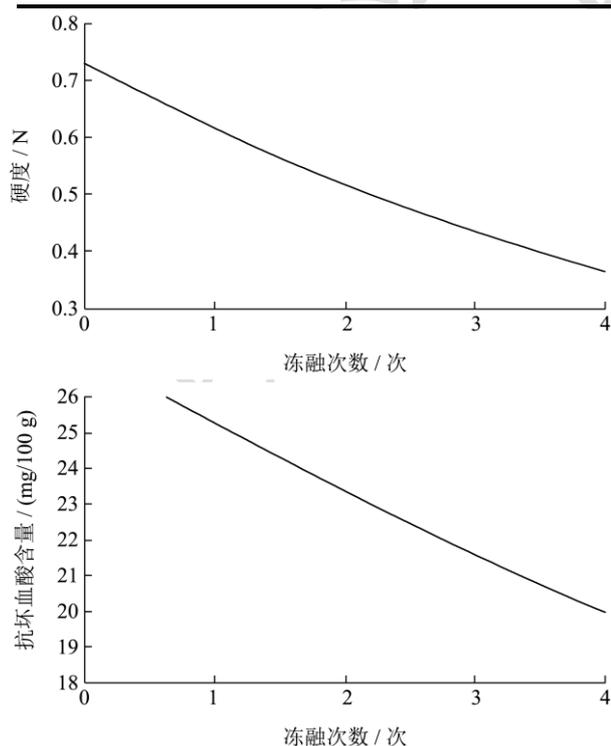


图 17 蓝莓各项品质指标与冻融循环次数的指数关系

Fig.17 Exponential relationship between quality indexes of blueberry and freeze-thaw times

根据 2.3 蓝莓品质和冻融循环次数的相关性分析,

选择硬度、抗坏血酸含量、花青素含量、丙二醛含量和裂果率 5 个指标分别进行回归分析, 设冻融次数为  $x_0$ , 得到的回归方程见表 3, 其中硬度指标的回归方程拟合度最高, 显著性最好。通过回归方程的构建, 寻找循环冻融后蓝莓各项生理指标的变化规律, 为预测经冻融循环蓝莓的品质变化提供依据。如图 17 所示, 综合来看, 蓝莓反复冻融超过 2 次后, 蓝莓品质变化幅度明显, 其中裂果率的变化幅度最大。

### 3 结论

研究冻结温度及冻融循环对蓝莓各项理化指标的影响,  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理的蓝莓果实硬度、可溶性固形物、抗坏血酸在贮藏期内分别为下降了 0.74 N、2.00%、9.30%, 丙二醛含量升高了  $10.90\text{ }\mu\text{mol/g}$ , 变化程度较大, 因此  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  不宜作为蓝莓贮藏的冻结温度。 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  处理的蓝莓果实抗坏血酸、花青素和丙二醛含量变化与对照组趋于一致, 分别比对照组高 0.40%、0.40 mg/g 和  $1.40\text{ }\mu\text{mol/g}$ , 在贮藏期内, 对照组的可滴定酸含量下降 0.35%, 而  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷冻组仅下降了 0.15%,  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  是最适宜蓝莓的冻结温度。冻融循环次数与硬度、抗坏血酸、花青素、丙二醛和裂果率显著相关, 相关系数  $R$  值分别为 -0.98、-0.91、0.99、0.93 和 0.95, 选择这 5 项指标进行回归分析, 结果表明, 蓝莓冻融循环次数最好不超过 2 次, 经历 2 次以上反复冻融的蓝莓品质劣变加剧, 此模型可预测冻融循环对蓝莓品质的影响。冻融处理有利于果实的软化、颜色加深及花青素的积累, 这些对提高蓝莓加工产品(果干、果脯等)品质有积极作用。

### 参考文献

- [1] 徐瞳晖,李洋,霍若冰,等.基于感官评价的蓝莓消费者满意度预测模型[J].森林工程,2021,37(2):110-116.
- [2] Ma L, Sun Z, Zeng Y, et al. Molecular mechanism and health role of functional ingredients in blueberry for chronic disease in human beings [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(9): 2785.
- [3] 李志鹏,王博男,张超,等.蓝莓侧枝径向振动惯性力的建模及仿真分析[J].森林工程,2020,36(3):53-59.
- [4] Kalt W, Cassidy A, Howard L R, et al. Recent research on the health benefits of blueberries and their anthocyanins [J]. Advances in Nutrition (Bethesda, Md.), 2020, 11(2): 224-236.
- [5] Zielinska M, Sadowski P, Błaszczyk W. Freezing/thawing and microwave-assisted drying of blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) [J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 62(1): 555-563.
- [6] Zhu L, Liang X, Lu Y, et al. Effect of freeze-thaw cycles on juice properties, volatile compounds and hot-air drying kinetics of blueberry [J]. Foods, 2021, 10(10): 2362.
- [7] Nindo C I, Tang J, Powers J R, et al. Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications [J]. Journal of Food Engineering, 2005, 69(3): 343-350.
- [8] Hajji W, Bellagha S, Allaf K. Effect of partial drying intensity, frozen storage and repeated freeze-thaw cycles on some quality attributes of dehydrofrozen quince fruit [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(1): 353-365.
- [9] 姜佳惠.草莓微波冻干过程及品质调控研究[D].无锡:江南大学,2021.
- [10] 郭婷,吴燕,陈益能,等.冻融预处理对山楂热风干燥特性的影响[J].食品与机械,2020,36(4):68-71.
- [11] 郭婷,邓宏挺,陈益能,等.冻融预处理对大果山楂热风干燥产品品质影响[J].食品工业,2019,40(11):53-57.
- [12] Nowak K W, Zielinska M, Waszkielis K M. The effect of ultrasound and freezing/thawing treatment on the physical properties of blueberries [J]. Food Science and Biotechnology, 2019, 28(3): 741-749.
- [13] Chen F, Zhang M, Devahastin S, et al. Comparative evaluation of the properties of deep-frozen blueberries dried by vacuum infrared freeze drying with the use of  $\text{CO}_2$  laser perforation, ultrasound, and freezing-thawing as pretreatments [J]. Food and Bioprocess Technology, 2021, 14(10): 1805-1816.
- [14] 徐瞳晖.冻融处理对蓝莓品质变化影响的研究[D].哈尔滨:东北林业大学,2021.
- [15] 孙文丽,邵海燕,韩延超,等.EPE 减振包装对蓝莓贮藏品质的影响[J].中国食品学报,2020,20(10):232-239.
- [16] 李洋,张茜,陈业莉,等.贮运过程中振动损伤对蓝莓品质的影响[J].林业科学,2020,56(9):40-50.
- [17] Cheng L, Wu W, An K, et al. Advantages of liquid nitrogen quick freezing combine gradient slow thawing for quality preserving of blueberry [J]. Crystals, 2020, 10(5): 368.
- [18] Cao X, Zhang F, Zhao D, et al. Effects of freezing conditions on quality changes in blueberries [J]. Journal of the Science of Food and Agriculture, 2018, 98(12): 4673-4679.
- [19] 王媛媛,夏秋瑜,李瑞,等.不同冷冻贮藏温度对椰肉保鲜效果和加工特性的影响[J].食品工业,2020,41(5):5-8.
- [20] 赵海悦,魏创奇,尚忠林,等.柿果实采后软化的生理生化和分子生物学研究进展[J].植物生理学报,2021,57(5):993-1000.

- [21] Zhou Q, Zhang F, Ji S, et al. Abscisic acid accelerates postharvest blueberry fruit softening by promoting cell wall metabolism [J]. *Scientia Horticulturae*, 2021, 288(110): 325.
- [22] 冯欣欣,刘帮迪,杨雪峰,等.渗透脱水预处理对蓝莓冷冻融化后品质的影响[J].*保鲜与加工*,2022,22(9):56-63.
- [23] 刘懿,蒲云峰,张婷婷,等.解冻方式对苹果汁理化品质及挥发性成分的影响[J].*中国食品学报*,2020,20(7):88-97.
- [24] 张方方,朱丹实,李雨露,等.冻融次数对巨峰葡萄出汁率及果汁品质的影响[J].*食品与发酵工业*,2017,43(10):111-115.
- [25] 任亚梅,宋小青,贺晓颖,等.猕猴桃生长过程中果肉和叶绿体的生理特性研究[J].*中国食品学报*,2014,14(8):116-122.
- [26] 郭旭.冷冻-复温策略对红富士苹果理化品质影响的实验研究[D].天津:天津商业大学,2019.
- [27] 魏桦,李凡,宋志娟,等.猕猴桃 GGP1 基因启动子区域与抗坏血酸含量的关系研究[J].*植物生理学报*,2021,57(12): 2357-2365.
- [28] 张雅丽,刘帮迪,周新群,等.多种脱水冻藏方式对杏果实贮藏和加工性能的影响[J].*保鲜与加工*,2021,21(12):80-88.
- [29] Lozano M I, Ramón B J, Aurora D. Nutritional value of commercial and traditional lettuce (*Lactuca sativa* L.) and wild relatives: Vitamin C and anthocyanin content [J]. *Food Chemistry*, 2021, 359: 129864.
- [30] 罗佳,马若克,符韵林,等.观光木果实黄酮类成分的初步鉴定及抗氧化活性分析[J].*森林工程*,2021,37(6):53-61.
- [31] 张丽萍,刘瑞玲,韩延超,等.蓝莓表皮蜡质组分对果实采后抗病性的影响[J].*中国食品学报*,2021,21(12):205-213.
- [32] 杨超,肖媚,张菡,等.苹果酒发酵过程中绿原酸胁迫对酿酒酵母生理特性的影响[J].*中国食品学报*,2022,22(1):116-124.
- [33] Zhang F, Ji S, Wei B, et al. Transcriptome analysis of postharvest blueberries (*Vaccinium corymbosum* 'Duke') in response to cold stress [J]. *BMC Plant Biology*, 2020, 20(1).
- [34] 孙平平,张磊,马强,等.海红果冻藏品质分析[J].*北方园艺*, 2021,5:103-108.