

不同冷冻方式对芒果块冻结特性和品质的影响

李镜浩^{1,2}, 张诗颖³, 程丽娜^{2*}, 余元善², 彭健², 李璐², 安可婧², 肖更生^{1*}

(1. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510631)

(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. 广东药科大学食品科学学院, 广东中山 528400)

摘要: 探究了芒果块在液氮喷雾速冻 (Liquid Nitrogen Spray Freezing, LNF_{40~100} °C) 下的冷冻特性及品质变化规律, 并以冰柜冻结 (Refrigerator Freezing, RF₂₀ °C)、浸渍冷冻 (Normal Immersion Freezing, IF₂₀ °C) 作对比。结果表明: 芒果的最大冻结浓缩状态的冻结终点温度 (T_m) 为 -17.98 °C, 放热焓 $\Delta H = -236.8$ J/g; 冻结速率 (Freezing Rate, r) 为 0.14~1.40 °C/min, 其中 LNF₁₀₀ °C 的 r 较其他组分别提高了 900%~7.63%; 换热系数比值 (d) 较 RF₂₀ °C 组提高了 4.6 倍; 冷冻总时间和穿过最大冰晶生成带时间较 RF₂₀ °C、IF₂₀ °C 组分别缩短了 9 042、4 657 s, 5 475、870 s; 色泽也接近新鲜芒果; 硬度保留率为 83.12%; 汁液流失率为 2.75%; 总酚、抗氧化活性、Vc 保留率达到 90% 以上; 胞外多糖增加了 0.44 mg/g; 冷冻前后的菌落总数降低 0.84 lg CFU/g; Pearson 分析出不同冷冻方式对芒果块品质影响, ΔE 、汁液流失率、总酚、Vc 可作为有效评价的依据; 聚类分析 (Cluster Analysis, CA) 证实 LNF₁₀₀ °C 能显著降低芒果块冷冻过程中质量劣化。本研究为高品质、高效率冷冻芒果发展提供了理论依据和技术指导。

关键词: 芒果块; 液氮喷雾速冻; 冻结效率; 冻结品质

文章编号: 1673-9078(2023)10-160-169

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.10.1195

Effects of Different Freezing Methods on the Freezing Characteristics and Quality of Mango Chunks

LI Jinghao^{1,2}, ZHANG Shiyong³, CHENG Lina^{2*}, YU Yuanshan², PENG Jian², LI Lu², AN Kejing², XIAO Gengsheng^{1*}

(1. College of Food Science and Technology, Zhongkai University of Agricultural and Engineering, Guangzhou 510631, China) (2. Sericultural & Agri-Food Research Institute Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Foods, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Guangdong Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China)

(3. School of Food Science, Guangdong Pharmaceutical University, Zhongshan 510631, China)

Abstract: The freezing characteristics and quality changes of mango chunks under liquid nitrogen spray freezing (LNF_{40~100} °C) were investigated, and comparisons were made with those under refrigerator freezing (RF₂₀ °C), and normal immersion freezing (IF₂₀ °C). The results show that the temperature for the maximum freeze concentration of the mango was -17.98 °C, the exothermic enthalpy ΔH was -236.8 J/g, and the freezing rate (r) was 0.14~1.40 °C/min. Among them, the r of LNF₁₀₀ °C increased by 900%~7.63% compared with other groups; the ratio of

引文格式:

李镜浩, 张诗颖, 程丽娜, 等. 不同冷冻方式对芒果块冻结特性和品质的影响[J]. 现代食品科技, 2023, 39(10): 160-169

LI Jinghao, ZHANG Shiyong, CHENG Lina, et al. Effects of different freezing methods on the freezing characteristics and quality of mango chunks [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(10): 160-169

收稿日期: 2022-09-20

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2019A1515110559); 广东省农业科学院“十四五”农业优势产业学科团队 (202109TD); 广州市青年科技人才托举项目资助 (QT20220101055); 广东省农业科技发展及资源环境保护管理项目 (2022KJ108); 广东省农业科学院科技人才引进专项资金项目 (R2020YJ-YB2001); 广东省农业科学院青年导师项目 (R2020QD-031); 广东省现代农业产业共性关键技术研发创新团队建设项目 (2022KJ117)

作者简介: 李镜浩 (1999-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全, E-mail: 214016387@qq.com

通讯作者: 程丽娜 (1990-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 果蔬精深加工, E-mail: cheng.lina@mail.scut.edu.cn; 共同通讯作者: 肖更生 (1965-), 男, 硕士, 教授, 研究方向: 果蔬精深加工, E-mail: guoshuxgs@163.com

heat transfer coefficient (d) increased by 4.6 times compared with the RF_{-20℃} group; Compared with the RF_{-20℃} and IF_{-20℃} groups, the total freezing time and the time across the maximum ice crystal formation zone were shortened by 9 042 s and 4 657 s, and 5 475 s and 870 s, respectively; The color of the mango chunks was also close to that of fresh mango; The firmness retention rate was 83.12%; Water loss was 2.75%; More than 90% of the total phenolic content, antioxidant activity and Vc were retained; The content of exopolysaccharide increased by 0.44 mg/g; The total colony counts before and after freezing decreased by 0.84 lg CFU/g; Pearson's correlation analysis revealed the effects of different freezing methods on the quality of mango blocks, ΔE , water loss, total phenolic content, and Vc content can be used as the basis for effective evaluation; Cluster analysis (CA) confirmed that LNF_{-100℃} can significantly reduce the quality deterioration of mango chunks during freezing. This study provides theoretical basis and technical guidance for the development of high-quality frozen mangoes obtained by a highly efficient freezing process.

Key words: mango chunks; liquid nitrogen spray quick freezing; freezing efficiency; freezing quality

凯特芒果原产于美国佛州,以高产、优质、迟熟著称,海南引进此品种,并广泛种植。新鲜芒果中含有大量糖分和水分,但极易发生腐败变质,贮藏期较短,在流通过程中造成了巨大浪费,严重影响了芒果产业的发展^[1]。传统的冰柜冻结(Refrigerator Freezing, RF),形成的冰晶大,对细胞产生不可逆的损伤,解冻后汁液流失严重,口感下降,严重影响高品质冷冻芒果的发展,无法满足当代消费者对健康营养的需求。直接浸渍冷冻(Normal Immersion Freezing, IF)是以防冻液作为传热介质,使食物快速冷冻的冻结方式。该技术可以降低能耗、干耗以及冷冻成本、加快冻结速度、提高产品质量,但易出现冷冻液质量下降、溶质被食物吸收等问题^[2]。液氮喷雾速冻(Liquid Nitrogen Spray Freezing, LNF)是一种新型快速的冷冻保鲜技术,其具有高冻结速率和蒸发潜热等特点,且能在1 h内迅速降温至-100℃,促使食品组织形成细小的细胞冰晶,从而提高了冷冻食品的品质及附加值,此外,液氮稳定无污染,能较好地保持食品原有的风味,被广泛用于果蔬、肉制品、水产品及各种预制食品中^[3,4]。

现阶段国内外对冷冻芒果品质的研究,主要集中在单一技术对芒果冷冻-解冻品质分析。何全光等^[5]研究不同品种芒果块液氮速冻-解冻后质构特性比较,发现不同品种之间品质差异较大;Zhao等^[6]用常规冷冻柜冷冻(-20℃)以探究渗透脱水预处理对芒果品质改善;张瑜^[7]探究了玻璃态贮藏(-55℃,状态/相转变)对冷冻芒果品质的影响;Sirirak等^[8]研究了乳酸钙、蔗糖注入前处理对冷冻(-20℃)芒果品质的影响;Kannika等^[9]采用冷冻柜的方式,探究了不同品种和成熟阶段对芒果冷冻品质的影响。目前,结合芒果的冷冻传热特性以及品质变化,探究不同冻结速率的液氮喷雾速冻在芒果冻结上的适宜性及可靠性的研究报告较少,且国内工业化液氮喷雾速冻设备成熟,应用范围不断扩大,液氮成本逐渐下降,速冻芒果块产

品市场需求大,消费者对品质日益增加,该技术可为新茶饮、烘焙、糕点等产品提供优质芒果原料。因此,本研究可以更加突出、全面的表征新型液氮喷雾冷冻技术应用于芒果加工中巨大潜力,为芒果速冻行业提供进一步的理论支持与技术指导。

1 材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 主要原料与试剂

原料:选用无机械损伤,无病虫害及无腐烂的8成熟的新鲜凯特芒果。

试剂:无水乙醇、甲醇、福林酚、浓盐酸、碳酸钠、草酸、三氯化铁、铁氰化钾、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、苯酚、浓硫酸,福晨(天津)化学试剂有限公司;葡萄糖、水溶性维生素E(Trolox)、没食子酸,上海源叶生物科技有限公司。

1.1.2 仪器和设备

Cary Eclipse 荧光分光光度计,美国 Varian 公司; DJL-QF 液氮喷雾速冻机,深圳市德捷力冷冻科技有限公司; UV1800 紫外分光光度计,日本岛津公司; TA XTPlus 质构仪,英国 Stable Micro System 公司; HWS-24 电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司; 真空包装机,上海瑞相包装机械有限公司; UltraScan VIS 色度仪,美国 Hunter Lab 公司; CR22GIII 高速冷冻离心机,日本日立公司; DSC214 差示扫描量热仪,德国 NETZSCH 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 原料前处理及包装

新鲜凯特芒果去皮、去核,切成2 cm×2 cm×2 cm的芒果块,备用。将切好的芒果块放入大小为13 cm×19 cm真空包装袋中,每袋6粒,3粒芒果块为一列,排成两列,真空包装,4℃预冷,待冰柜冻结、浸渍

冷冻及液氮喷雾速冻。

1.2.2 冷冻预处理方式

液氮喷雾速冻机分别设置处理温度为-40、-60、-80、-100℃，冷冻终点为芒果核心温度达-20℃；同时以浸渍冷冻（-20℃，50%乙醇为冷媒）与冰柜冻结（-20℃）作为对比。冻结芒果在25℃自然解冻3h，测定品质变化指标，确定最佳冻结处理模式。

1.3 各指标检测方法

1.3.1 差示扫描量热仪（Differential Scanning Calorimeter, DSC）测定

实验方法具体参考 Zhao 等^[10]，含可冻结水样品测定，称10mg芒果样品，压封在铝盒中，从室温以5℃/min的速度降至-90℃，保持10min，然后再以5℃/min的速度从-90℃升至40℃，确定冻结终点（或者是冰晶溶解温度） T_m 。

1.3.2 汁液流失率（Water Loss, WL）

汁液流失率测定时，为了防止水分凝结，将样品保存在密封真空袋中，室温解冻3h。计算公式1如下。

$$WL = \frac{W_0 - W_{thawed}}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中：

WL——为汁液流失率，%；

W_0 ——冷冻前芒果块的重量 W_0 , g；

W_{thawed} ——解冻后芒果块的重量 W_{thawed} , g。

1.3.3 冻结曲线与冻结效率表征

采用T型热电偶（T型，Omega Engineering Inc., CT, USA）插入样品几何中心，并连接到数据记录器（TC-08, Omega Engineering Inc. CT, USA），监测芒果块在冷冻过程中的温度。数据采集仪每隔1秒记录一次从初始温度（4℃）到冷冻终温（-20℃）所需的时间数据。

冻结速率（Freezing Rate, r ）、最大冰晶生成带时间（Zone of Maximum Ice Crystal Formation, T_i ）两个指标计算式2、3分别为：

$$r = (T_0 - T_f) / T \quad (2)$$

$$T_i = T_c - T_{if} \quad (3)$$

式中：

r ——冻结速率；

T ——总冻结时间，s；

T_0 ——芒果块的初始温度，℃；

T_f ——芒果块的冻结结束最终温度，℃；

T_i ——最大冰晶生成带时间，s；

T_c ——芒果块核心温度达到最大冰晶带拐点温度的冻结时间，s；

T_{if} ——初始冻结点的冻结时间，s。

在冷冻过程中，为了简化计算，本文假设冷冻室中芒果块表面与换热介质的温差恒定，在有限空间内进行自然对流，只计算芒果块与换热介质之间的对流换热系数（ h ），公式如下：

$$h = Nu \frac{\lambda}{l} \quad (4)$$

$$Nu = 0.061 \times (Gr \times Pr)^{1/3} \quad (5)$$

$$Gr = \frac{ga\Delta t l^3}{\nu^2} \quad (6)$$

$$Pr = \frac{\mu C_p}{k} \quad (7)$$

式中：

h ——芒果块与换热介质之间的对流换热系数；

l ——芒果块的特征尺寸；

λ ——芒果块的导热系数；

C_p ——传热介质的比热容（ $\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ）；

μ ——传热的气动粘度（ 10^{-5}pa s ）；

a ——体积变化系数（绝对温度的倒数）；

G ——重力加速度；

Δt ——温差（初始温度4℃与处理温度之差）。

根据上式，RF与LNF处理组间换热系数之比^[11]可计算为：

$$d = \frac{(a\Delta t \mu C_p)_i}{(a\Delta t \mu C_p)_j} \quad (8)$$

式中：

i 和 j ——处理；

i ——LNF_{-40~-100℃}；

j ——RF_{-20℃}。

从气体物质性质表中查询不同温度下空气和氮气的 C_p 、 μ 。LNF_{-40~-100℃}的 d 值分别计算得出为1.860、2.752、3.675、4.632。

1.3.4 色差测定

采用色度仪 UltraScan VIS 的镜面反射模式测得不同速冻处理后样品的 L^* 、 a^* 、 b^* ； ΔE 为两点之间的变化值，使用公式10获得变化值。

$$\Delta E = \sqrt{(a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2 + (L^* - L_0^*)^2} \quad (9)$$

式中：

ΔE ——两点之间的变化值；

a^* 、 b^* 、 L^* ——冷冻后的测定值，

a_0^* 、 b_0^* 、 L_0^* ——冷冻前的初始值。

色度 c 通过 Angell 等^[12]定义，色度值 c 越高，人类感知的颜色强度也就越高。

$$c = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (10)$$

1.3.5 硬度 (Hardness) 测定

采用 TA XTPlus 型质构仪对样品坚实性进行测试。测试过程中选用压缩模式, 并采用 P10 圆柱形平底探头对待测样品进行测试。测试过程参数设定为: 测试前速度 5.00 mm/s, 测试速度 1.00 mm/s, 测试后速度 5.00 mm/s, 触发力为 5.00 g, 压缩变形程度为 30%, 以最大峰值作为样品的硬度指标。

1.3.6 总酚 (Total Phenols) 测定

参考 Chloe 等^[13]方法, 计算结果以不同浓度的没食子酸当量表示。

1.3.7 胞外多糖 (Polysaccharide) 测定

参考吴倩等^[14]的方法进行胞外多糖的测定, 计算结果以葡萄糖当量表示。

1.3.8 抗氧化活性测定

DPPH 自由基清除能力测定方法参考 Daniele 等^[15]方法, 以 Trolox 为标准品, 测定不同质量浓度的 Trolox 对 DPPH 自由基的清除率, 绘制标准曲线。样品清除 DPPH 自由基能力以 (mg/kg) 表示。

铁还原能力 (Ferric Reducing Antioxidant Potential, FRAP) 的测定参考 Yeap 等^[16]的方法, 以 Trolox 为标准品, 样品的铁还原能力用 Trolox 的当量来表示 (mmol/kg)。

1.3.9 Vc 测定

采用荧光法测定。计算结果以不同浓度的 Vc 标准品计算含量。

1.3.10 菌落总数 (Total Colony) 测定

根据 GB 4789.2-2016《食品安全国家标准食品微生物学检验菌落总数测定》, 测定冷冻前后的菌落总数。

1.4 数据分析

以上所有测定指标均作 3~6 次重复实验, 计算结果值以 $\bar{x} \pm s$ 表示。采用 Excel 和 SPSS 23.0、Origin 8.5 作统计分析、绘图, 最后将理化指标数据先进行 Pearson 相关性分析以及 R 语言 (R X64 4.1.2) 层次聚类热图分析 (CA)。

2 结果与讨论

2.1 冻结特性

2.1.1 芒果块热特性分析

图 1 为新鲜芒果块 DSC 热特性曲线, 新鲜凯特芒果块湿基含水率为 (0.80 g 水/g, FW), 其玻璃化转变的起始、中点、终点温度均未检测到, 这与赵金红

等^[17]研究含水量大于 0.71 g/g 的台农芒果 Tg 检测结果类似, 而 Zhao 等^[10]通过冷冻干燥降低水分活度, 发现凯特芒果的玻璃化转变温度 (Tg) 为 -54.6 °C, 得出不同水分含量的芒果特征玻璃化转变温度有显著性差异。此外, 观察到样品在放热峰的热焓值为 236.8 J/g, A 点 (-17.98 °C) 和 C 点 (-13.10 °C) 分别对应于焓变峰终点温度和起始温度, B 点 (-13.60 °C) 则为新鲜芒果块的焓变峰峰值温度。T_m 是具有最大冻结浓缩状态的冻结终点温度, 在该条件下所有可能的冻结水转化为冰, 当温度高于 T_m (-17.98 °C) 时, 芒果基质将由于冰的融化而增塑, 这种情况可能导致部分芒果基质冻结浓缩, 不适合芒果的长期储存。

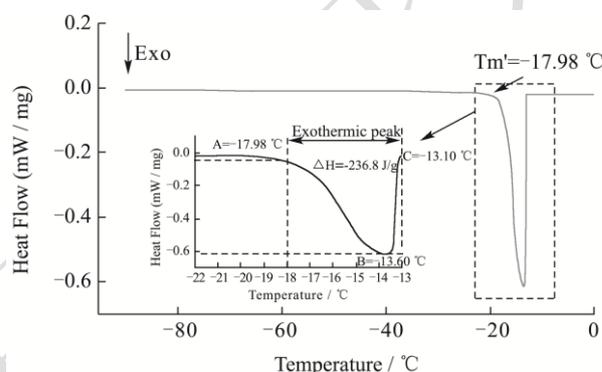


图 1 芒果块 DSC 曲线分析

Fig.1 DSC curve analysis of mango chunks

2.1.2 不同冷冻方式处理对芒果块冻结特性的影响

图 2a 显示, 芒果的冻结曲线符合一般冻结曲线特征, 可分为三个阶段, 初始冷却阶段 (感热区)、潜热区 (也称热阻区)、淬灭阶段^[18]。其中潜热区为了将果肉中大部分自由水转化为冰, 需要除去更多的热量, 大多数冰晶的形成也在这一区域。三种冻结方式中, 液氮喷雾速冻的冻结曲线比冰柜冻结、浸渍冻结的冻结曲线斜率更陡, 这主要是样品与环境温差及较高的传热速率导致。三种冻结方式的冻结曲线, 在冻结初期温度快速下降, 这与芒果向介质的传热损失相对应。冰柜冻结的潜热阶段比浸渍冻结和液氮喷雾速冻的潜热段更长, LNF₁₀₀ °C 冻结总时间仅为冰柜冻结和浸渍冻结的 1/10 和 1/6, 这归因于液氮气化瞬速带走大量热量, 传热速度快。虽然, 浸渍冻结的冷媒 ($\varphi=50\%$ 乙醇) 增大传热接触面积, 迅速降温, 但传热系数远远小于液氮, 具有一定局限性。在冰柜冻结中, 其传热介质为空气, George 等^[19]研究表明, 相同传热介质的风式冷冻柜的传热系数在 15 W/m²K 和 30 W/m²K 之间, 仅仅是液氮速冻 (100 W/m²K) 的 1/3。

图 2b 为不同冷冻方式处理芒果块的总冻结时间 (T) 和最大冰晶带形成时间 (Ti), 各处理组差异性

显著: $RF_{-20^{\circ}C} > IF_{-20^{\circ}C} > LNF_{-40^{\circ}C} > LNF_{-60^{\circ}C} > LNF_{-80^{\circ}C} > LNF_{-100^{\circ}C}$ 。穿过最大冰晶生成带时间 ($T_{ij} \sim T_c$) 的长短直接影响冰晶的大小、分布和冷冻食品的品质^[20]。液氮喷雾速冻组中随着环境温度的降低, 冷冻时间明显缩短, 其中 $LNF_{-100^{\circ}C}$ 冷冻时间和最大冰晶形成带时间仅为 1 022、230 s, 较 $RF_{-20^{\circ}C}$ 、 $IF_{-20^{\circ}C}$ 组分别缩短了 9 040、4 657, 5 475、870 s。食品冷冻所需的总时间和通过最大冰晶生成带时间越短, 形成的冰晶越小, 对细胞的损伤较小, 故 $LNF_{-100^{\circ}C}$ 最能保持芒果块的品质。

芒果冷冻特性的关键表征指标如表 1 所示, 液氮喷雾速冻组具有较大范围 r , 其中 $LNF_{-100^{\circ}C}$ 与其他处理组相比显著性提高 900%~7.63%; 在芒果的冻结过程中, 较高的 r , 能形成较大的晶体成核速率, 当冰晶的成核速率超过了冰的生长速率, 就会形成大量微尺寸的冰晶, 均匀地分布在食物基质中, 从而降低不规则、粗大冰晶对芒果组织结构产生的不利影响; 比较计算 RF 组和 LNF 组的芒果块表面与换热介质的换热系数之比, 发现以氮气为介质的 $LNF_{-40 \sim -100^{\circ}C}$ 处理组是以空气为介质的 RF_{-20} 处理组 1.8~4.6 倍, 在相同的介质中, 较低的冻结温度导致较高的换热系数, 这反映了较高的换热速率。Cheng 等^[11]探究换热介质和换热速率对板栗冻结特性、颜色和细胞结构的影响时, 发现较大 r 、 d 和较小 T_i 的 $LNF_{-80^{\circ}C}$ 和 $LNF_{-100^{\circ}C}$ 能最大限度地降低冻存过程中的质量劣化。

表 1 不同冷冻方式芒果块冻结效率指标

Table 1 Freezing efficiency indexes of mango chunks under different freezing methods						
样品组	$RF_{-20^{\circ}C}$	$IF_{-20^{\circ}C}$	$LNF_{-40^{\circ}C}$	$LNF_{-60^{\circ}C}$	$LNF_{-80^{\circ}C}$	$LNF_{-100^{\circ}C}$
$r/(^{\circ}C/min)$	0.14 ± 0.02^f	0.22 ± 0.02^e	0.45 ± 0.05^d	0.73 ± 0.04^c	1.31 ± 0.03^b	1.40 ± 0.03^a

注: 重复次数 $n=3$, 同一列不同字母表示有显著性差异 ($P<0.05$)。

2.2 物理指标

2.2.1 不同冷冻方式处理对芒果块硬度、汁液流失率的影响

硬度是判断芒果块质构特性的关键指标。如图 3 所示, 芒果块经过冷冻后其硬度均有显著下降, 由大到小可排序为 $CK > LNF_{-100^{\circ}C} > LNF_{-80^{\circ}C} > LNF_{-60^{\circ}C} > LNF_{-40^{\circ}C} > IF_{-20^{\circ}C} > RF_{-20^{\circ}C}$, 其中 LNF 较传统 RF、IF 更能维持本身的硬度结构, 且随着冷冻的环境温度降低, 芒果表现出更高的硬度值, 其中 $LNF_{-100^{\circ}C}$ 组芒果质地保留率达到 83.12%, 与新鲜组最为接近。各组硬度变化趋势与通过最大冰晶带形成时间类似, 造成这种差异性原因是传统冷冻形成的大冰晶对芒果细胞壁完整性破坏较严重, 冷冻-解冻过程中, 冰晶的消长使芒果细胞组织结构发生改变, 细胞膜、胞质层和细胞壁之间出现破裂, 内容物随组织液流出, 导致芒果果

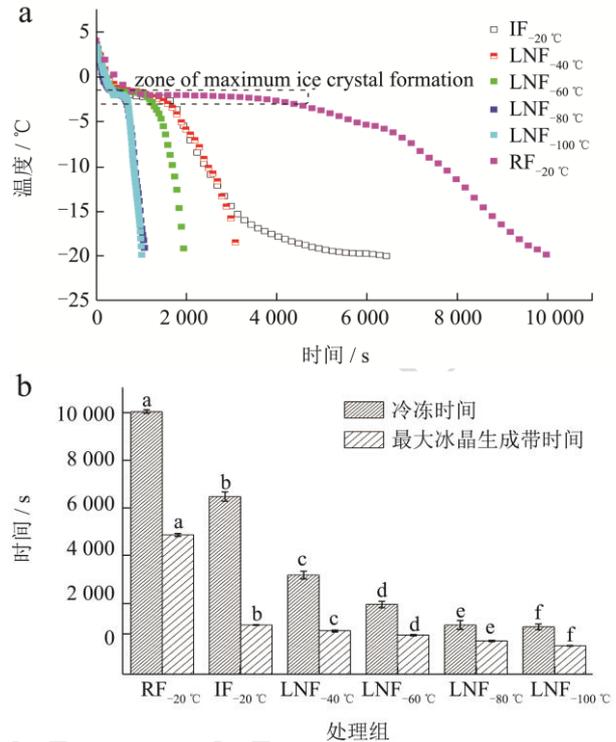


图 2 不同冷冻方式处理对芒果块冷冻曲线 (a)、冷冻和通过最大冰晶生成带时间 (b) 的影响

Fig.2 The effect of different freezing methods on the freezing curve (a), freezing time and the maximum ice crystal formation zone time (b) of mango chunks

注: 不同小写字母表示具有显著性差异 ($P<0.05$)。下同。

肉组织变软, 硬度下降严重^[21]。因此芒果块进行液氮喷雾速冻时, 由冻结相变 (液态-固态) 所产生的机械损伤相对较小, 在 $-20^{\circ}C \sim -100^{\circ}C$ 环温内, 温度越低, 硬度保护效果越好。

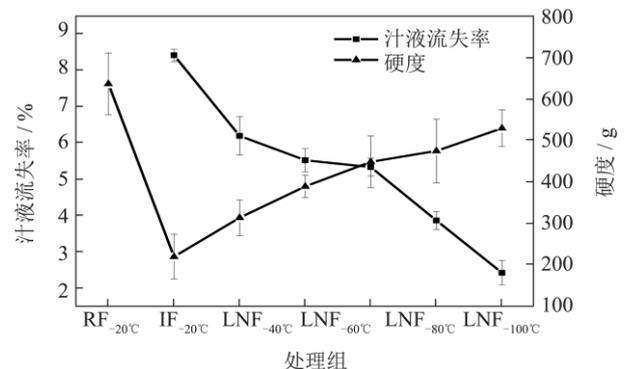


图 3 不同冷冻方式处理对芒果块硬度、汁液流失率的影响
Fig.3 Effects of different freezing methods on mango chunks hardness and water loss

表2 不同冷冻方式对芒果块色差的影响

Table 2 Effects of different freezing methods on the color difference of mango kernels

样品组	L^*	a^*	b^*	ΔE	c
CK	56.64±0.18 ^e	-0.86±0.06 ^f	41.37±4.00 ^d	-	41.37±1.34 ^d
RF ₋₂₀ °C	68.20±0.79 ^{ab}	-0.55±0.03 ^e	49.54±0.96 ^a	14.15±1.17 ^a	49.54±2.20 ^a
IF ₋₂₀ °C	70.03±0.52 ^a	0.21±0.04 ^d	45.00±2.92 ^c	13.91±1.33 ^a	45.00±3.25 ^c
LNF ₋₄₀ °C	66.35±0.73 ^b	1.54±0.06 ^a	47.23±0.71 ^b	11.52±0.52 ^b	47.25±1.95 ^b
LNF ₋₆₀ °C	64.76±1.54 ^c	1.09±0.07 ^c	46.66±0.92 ^b	9.88±0.79 ^c	46.67±1.44 ^b
LNF ₋₈₀ °C	64.67±1.24 ^c	1.42±0.03 ^b	44.15±1.07 ^c	9.81±0.83 ^c	44.17±0.89 ^c
LNF ₋₁₀₀ °C	59.75±0.47 ^d	1.69±0.08 ^a	45.38±1.48 ^c	5.67±0.93 ^d	45.41±1.55 ^c

注: 重复次数 $n=3$, 同一列不同字母表示有显著性差异 ($P<0.05$)。

汁液流失率被认为是描述冷冻样品品质变化的重要指标之一。图3中冰柜冻结和浸渍冷冻芒果块汁液流失率分别为8.40%、6.18%，这是因为冷冻温度高、传热系数低，对应冷冻速率慢，产生的冰晶粗大而量少，容易刺破细胞，产生不可逆的损伤；其次，在解冻过程中，样品内部的冰晶会逐步转移到水中，一定数量的水可以被细胞吸收和保存，未被吸收的水会从细胞中渗出，导致胞内物质流失严重。LNF组明显优于RF₋₂₀ °C、IF₋₂₀ °C组，尤其是LNF₋₁₀₀ °C效果最佳，与RF₋₂₀ °C组相比WL显著降低6.33%，这是因为随着冷冻温度的降低，传热传质速率增加，冷冻速率快，形成的冰晶细小且主要分布在胞内，避免了细胞被过大胞内冰晶刺破以及细胞间隙被过大的冰晶挤压^[22]。

2.2.2 不同冷冻方式处理对芒果块色泽的影响

水果颜色外观通常决定其是否可被接受，颜色变化成为关键的质量属性之一。如表2所示，LNF₋₁₀₀ °C处理组的效果最好，即较低环境温度处理芒果块，可以降低冻结过程中冰晶对其细胞膜的机械损伤，减少解冻后的颜色变化。而RF₋₂₀ °C和IF₋₂₀ °C组 ΔE 较大，色泽与新鲜芒果差异显著， L^* 值显著高于对照组，可能是因为水分损失造成了芒果块表面水分密度增大^[23]，因为芒果色素主要包括叶绿素、类胡萝卜素、花青苷和黄酮类等物质，汁液流失过程会带走部分的水溶性色素，以及解冻过程中多酚和Vc被氧化分解，综合导致 ΔE 、色度值 c 较高。吴炜俊等^[24]在对荔枝进行-40 °C到-100 °C的液氮喷雾速冻研究中发现，随着冷冻温度降低，对应的 ΔE 越小。

2.3 生物活性成分

2.3.1 不同冷冻方式处理对芒果块胞外多糖、总酚、Vc的影响

如图4，新鲜芒果块胞外多糖含量为1.91 mg/g，经过RF₋₂₀ °C、IF₋₂₀ °C和LNF_{-40~-100} °C处理的芒果块多糖含量都出现显著性增加，这可能是由于冰晶的形成，

导致细胞内承受不同程度的机械压力，有助于多糖的渗出，致使多糖得率提高，尤其是慢冻形成的胞内胞间大冰晶，致使细胞分离、破裂等，进一步促进多糖的溶出。这与陈玉芳等^[25]在冷冻法提取刺麒麟菜多糖的研究结论一致；而水溶性多糖与汁液流失率的变化趋势不一致，这主要是由于随汁液流失损失的多糖仅为总多糖含量的小部分，而冷冻促进多糖提取的效果非常显著，对所测的胞外多糖含量起到决定性作用。因此，冰柜冻结、浸渍冷冻组的多糖含量较CK组高，而LNF₋₁₀₀ °C与CK组相比只增加0.44 mg/g。综上，-40 °C到-100 °C环境温度的LNF处理更能保留芒果块的品质。

芒果块总酚经过不同冷冻方式处理后均出现不同程度的降低，如图4所示。由大到小可排序为CK > LNF₋₁₀₀ °C > LNF₋₈₀ °C > LNF₋₆₀ °C ≈ LNF₋₄₀ °C ≈ IF₋₂₀ °C ≈ RF₋₂₀ °C，结果显示，在液氮喷雾速冻组中，随着环境温度下降，其总酚含量上升，LNF₋₈₀ °C和LNF₋₁₀₀ °C与新鲜处理组无显著性差异，其他处理组相比CK组有显著性降低，这可能是由于多酚氧化酶在低温或者冷冻的情况下仍具有一定的活性，室温解冻过程中容易引起酚类物质发生一系列的氧化酶促反应，导致抗氧化活性降低。随着环境温度逐渐降低，多酚氧化酶与细胞器的结合保持较好，从而其活性受到更强抑制，避免了总酚的损失^[26]。综上，液氮冷冻温度在-80 °C或-100 °C对芒果块总酚的保护效果最好。

如图4所示，冰柜冻结、浸渍冷冻、不同环境温度的液氮喷雾速冻对芒果Vc含量具有显著性差异。由大到小可排序为CK > LNF₋₁₀₀ °C > LNF₋₈₀ °C > LNF₋₆₀ °C > LNF₋₄₀ °C > IF₋₂₀ °C > RF₋₂₀ °C，可以看出LNF₋₁₀₀ °C对于保留芒果块的Vc含量的效果最好，且能抑制Vc的氧化分解，含量也显著高于RF₋₂₀ °C、IF₋₂₀ °C组26.75%、17.33%。这可能是由于LNF₋₁₀₀ °C具备相对较快的冷冻速率，汁液流失少，对细胞保护作用强。因此，-100 °C液氮喷雾速冻处理可能是保持冷

冻芒果 Vc 最适宜的模式。王远等^[27]研究发现,液氮冻结的莲藕片的 Vc 损失比普通冰箱冻结莲藕片低,这是因为慢冻形成的冰晶较大,使得样品的细胞结构被破坏,从而导致样品的汁液以及 Vc 的流失。

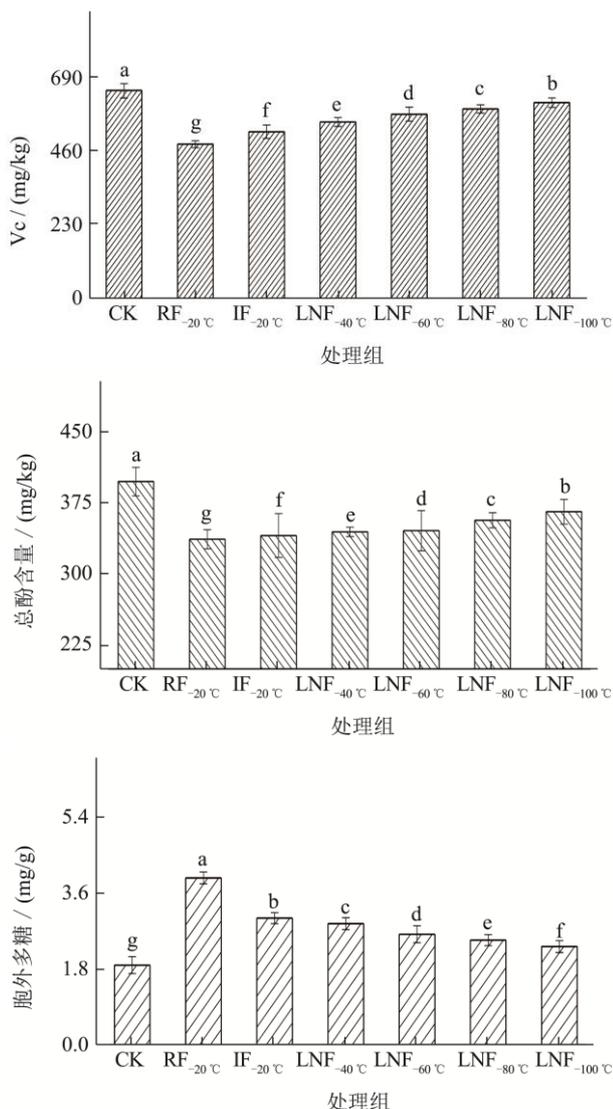


图4 不同冷冻方式处理对芒果块多糖、总酚、Vc 的影响

Fig.4 Effects of different freezing methods on polysaccharides, total phenolic and Vc of mango chunks

2.3.2 不同冷冻方式处理对芒果块抗氧化活性的影响

如图 5 所示,芒果块 DPPH 自由基清除能力和 FRAP 还原能力经过冷冻后的变化趋势类似,其中 RF_{-20℃}、IF_{-20℃}、LNF_{-40℃} 相比 CK 组有显著性差异,这可能是细胞膜的结构被冰晶破坏,导致解冻过程中一些水溶性酚类流失;此外, PPO 在植物细胞中有可溶态和结合态两种存在形式:可溶态的 PPO 主要游离在细胞液中,膜结合态的 PPO 存在于叶绿体和线粒体等细胞器内。在冷冻过程中大冰晶对细胞器产生一定损伤,膜结合态 PPO 的释放,导致酶活性增加,从而

跟酚类物质发生氧化酶促反应,引起抗氧化活性的降低;而更低温度的液氮喷雾速冻会抑制多酚氧化酶活性,其中就表现为 LNF_{-100℃} 组保持芒果块的抗氧化活性保留效果最佳,这与上述的总酚、Vc 变化类似,故 LNF_{-100℃} 处理的芒果块表现出抗氧化活性较强。杨瑾莉等^[28]探究液氮喷雾速冻火龙果的总酚、Vc 与 DPPH 自由基清除能力、FRAP 铁还原能力的变化趋势一致。

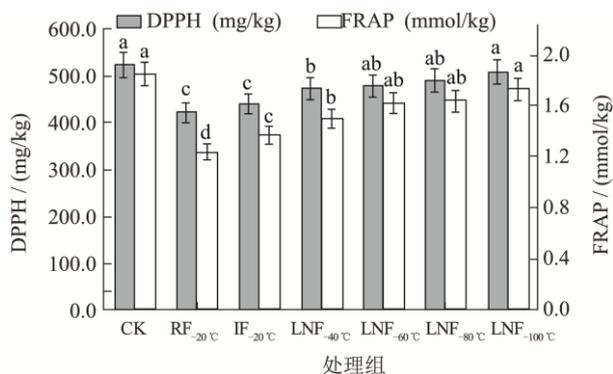


图5 不同冷冻方式处理对芒果块抗氧化活性的影响

Fig.5 Effects of different freezing methods on the antioxidant capacity of mango chunks

2.4 不同冷冻方式处理对芒果块菌落总数的影响

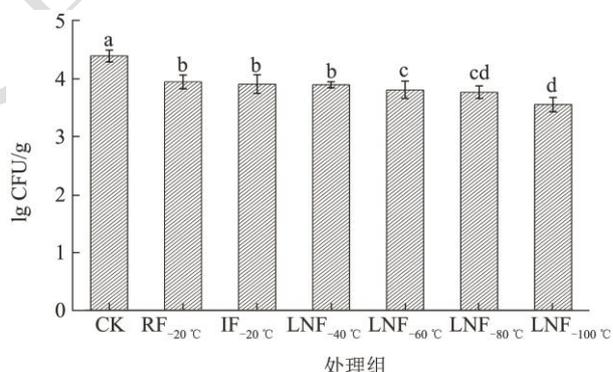


图6 不同冷冻方式处理对芒果块菌落总数的影响

Fig.6 Effects of different freezing methods on the total number of mango chunks

如图 6 所示,芒果块经过不同冷冻处理菌落总数皆比未处理组菌落总数低,说明冷冻处理有降低芒果块菌落总数的作用。CK、RF_{-20℃}、IF_{-20℃} 和各温度的液氮喷雾速冻组的菌落总数分别为 4.40、3.95、3.91、3.90、3.81、3.77、3.56 lg CFU/g。由此可知,冷冻处理对芒果块微生物的生长繁殖有显著的抑制效果,其原因可能是冰晶生长对微生物细胞膜具有破坏作用;其次,冰柜冻结和浸渍冷冻处理后仍有部分嗜冷微生物以较低的活性存活下来,所以当芒果块解冻升温后,它们又会恢复生命力。而液氮喷雾速冻组中

LNF_{40℃~100℃} 的菌落总数较 CK 组和传统冷冻组少，这可能是更低的处理温度会使微生物的蛋白质冻结变性，温度的回升不会使其活性得到恢复^[28]。

2.5 不同冷冻方式处理下芒果块各指标间

Pearson 相关性分析

图 7 展示了不同冷冻方式下芒果块室温解冻后各指标间的 Pearson 相关性分析。R 为正值时，在 0.8~1，代表极显著正相关；0.6~0.8 显著正相关；0.2~0.4 弱显著相关；0~0.2 极弱相关或无相关，R 为负值，代表相反意义；色泽变化值 ΔE 与硬度、汁液流失率、生物活性成分都呈极显著正相关，与色度 c 和胞外多糖含量呈显著正相关。汁液流失率与胞外多糖、总酚、抗氧化活性、Vc 都呈现极显著正相关，这与不同冷冻方式对解冻后芒果块品质变化有一定的关联，因为不同冷冻方式处理过的芒果块通过最大冰晶生成区所耗费时间不同，该区域内冰晶的大小、分布均匀度显著影响细胞结构的完整性，从而决定了解冻后汁液损失以及营养活性物质流失情况。总酚含量以及 Vc 含量与抗氧化活性变化有显著相关性，这也解释了前两者含量高时，LNF_{100℃} 其抗氧化能力较强原因。因此，在

分析不同冷冻方式对室温解冻后芒果块主要品质影响时，其色泽 ΔE 和汁液流失率、总酚、Vc 含量能作为有效评价的依据。

2.6 不同冷冻方式处理对芒果块聚类热图分析

为了进一步验证实验的结果，且直观的分类观察芒果块品质变化趋势，对不同冷冻方式处理的芒果块进行同一高维数据（理化指标）聚类分析（CA），该聚类分析可以忽略样本类别，将最接近的数据组合在一起。但由于不同变量的单位不同，在进行 CA 之前，首先要对数据矩阵进行 z-core 标准化处理，即统一无量纲化，从而使不同变量具有可比性。R 语言绘制的层次聚类热图（Heatmap）是由变量值和聚类结果的树状图组成，不同的色块代表对应变量的不同值，以色标为参考，如图 8 所示。CA 中树状图将 7 组芒果块聚类为 2 大组，其中 CK、LNF_{80℃}、LNF_{100℃} 聚为一大组，LNF_{40℃}、LNF_{60℃}、RF_{20℃}、IF_{20℃} 聚为另一大组，从分组中显示 CK、LNF_{80℃}、LNF_{100℃} 数据相似性较高，尤其是 Vc、多酚、清楚自由基 DPPH 能力、FRAP 铁还原能力等，综合证实 LNF_{100℃} 处理对芒果品质影响较小，能最大限度地降低冷冻过程中质量劣化，进一步支撑实验的主要结论。

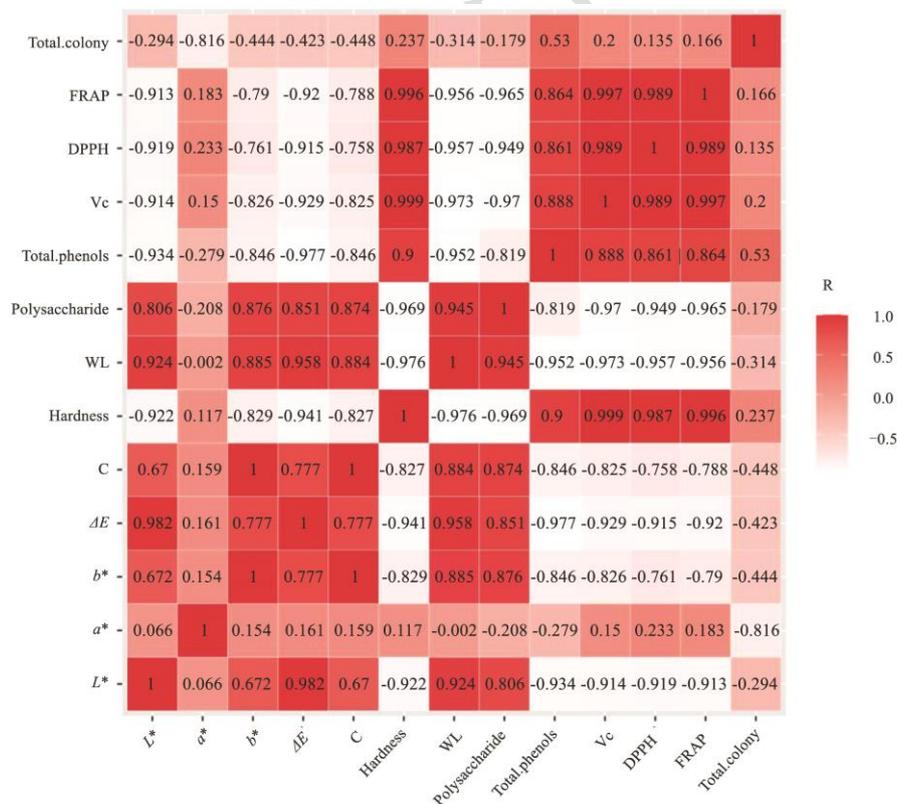


图 7 不同冷冻方式处理下芒果块各指标间 Pearson 相关系数图

Fig.7 Pearson correlation coefficient diagram of mango chunks under different freezing methods

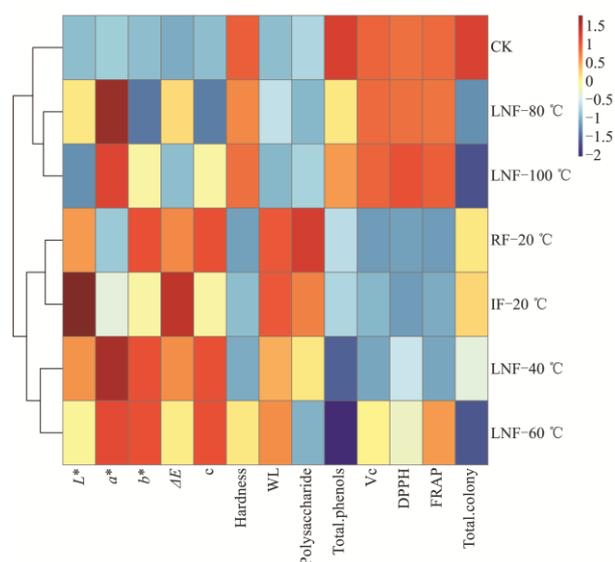


图 8 不同冷冻方式处理对芒果块理化指标聚类热图的影响

Fig.8 The effect of different freezing methods on the clustering heat map of mango chunks physicochemical indexes

3 结论

本实验研究了不同冷冻方式（冰柜冻结、浸渍冷冻、液氮喷雾速冻）处理对芒果块冻结特性和品质的影响，发现相比传统冷冻处理，液氮喷雾速冻 LNF₁₀₀ °C 组的芒果块冻结速率更高，传热速率和传热介质共同影响冻结特性和质量，但前者的作用大于后者。除此之外，冷冻总时间和穿过最大冰晶生成带时间较 RF₂₀ °C、IF₂₀ °C 组分别缩短了 89.96%、95.29%，84.27%、79.09%，且形成的冰晶更细小、均匀，对芒果块细胞结构破坏更轻微，汁液流失率低，因此能保持样品的理化品质（总酚、Vc、抗氧化活性保留率达到 90% 以上）。Pearson 分析表明可从色泽 ΔE 和汁液流失率、总酚、Vc 等指标进行不同冷冻方式对芒果块品质影响的有效评价；从热图上看，LNF₈₀ °C 和 LNF₁₀₀ °C 是并列在一类，证明两者对芒果块品质影响较小，能够最大限度地降低冷冻过程中质量劣化。本文现只研究了不同冷冻方式处理前后芒果块冻结特性和品质变化情况，后续可进一步深入到玻璃化转变温度贮藏液氮喷雾速冻芒果块样品，以及结合新型冻品解冻方式对其品质变化规律解析，这为液氮喷雾速冻技术在芒果块深度冻藏加工提供理论支撑和技术参考。

参考文献

[1] Peng Y, Zhao J H, Wen X, et al. The comparison of microwave thawing and ultra-high-pressure thawing on the quality characteristics of frozen mango [J]. Foods, 2022, 11(7): 1048.

[2] Liang D W, Lin F Y, Yang G M, et al. Advantages of immersion freezing for quality preservation of litchi fruit during frozen storage [J]. LWT - Food Science and Technology, 2015, 60(2): 948-956.

[3] Chong L L, Nor M A, Kamarul A A, et al. Cryogenic pipe flow simulation for liquid nitrogen with vacuum insulated pipe (VIP) and Polyurethane (PU) foam insulation under steady-state conditions [J]. Thermal Science and Engineering Progress, 2018, 7: 302-310.

[4] Zhu Z W, Luo W H, Sun D W, et al. Effects of liquid nitrogen quick freezing on polyphenol oxidase and peroxide activities, cell water states and epidermal microstructure of wolfberry [J]. LWT - Food Science and Technology, 2020, 120(C): 108923.

[5] 何全光, 黄梅华, 张娥珍, 等. 不同品种芒果块液氮速冻-解冻后质构特性比较研究[J]. 热带作物学报, 2017, 38(7): 1365-1370.

[6] Zhao J H, Hu R, Xiao H G, et al. Osmotic dehydration pretreatment for improving the quality attributes of frozen mango: effects of different osmotic solutes and concentrations on the samples [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(4): 960-968.

[7] 张瑜. 芒果玻璃态冻藏过程中品质随水状态和冰晶变化规律的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2017.

[8] Sirirak S, Sanguansri C. Effect of ripening stage and infusion with calcium lactate and sucrose on the quality and microstructure of frozen mango [J]. International Journal of Food Science & Technology, 2014, 49(9): 2136-2141.

[9] Kannika R, Sanguansri C. Effect of cultivar and ripening stage on quality and microstructure of frozen mangoes (*Mangifera indica* Linn) [J]. International Journal of Food Properties, 2014, 17(5): 1093-1108.

[10] Zhao J H, Liu F, Wen X, et al. State diagram for freeze-dried mango: Freezing curve, glass transition line and maximal-freeze-concentration condition [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 157: 49-56.

[11] Cheng L N, Wu W J, Li J H, et al. Effect of heat transfer medium and rate on freezing characteristics, color, and cell structure of chestnut kernels [J]. Foods (Basel, Switzerland), 2023, 12(7): 1409.

[12] Agnelli M E, Mascheroni H. Quality evaluation of foodstuffs frozen in a cryomechanical freezer [J]. Journal of Food Engineering, 2002, 52(3): 257-263.

[13] Chloe D G, Quan V V, Costas E S, et al. Ultrasound increases the aqueous extraction of phenolic compounds with high

- antioxidant activity from olive pomace [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2018, 89: 284-290.
- [14] 吴倩,余元善,徐玉娟,等.不同乳酸菌对凝固型荔枝酸奶的发酵特性和质构的影响[J].*现代食品科技*,2019,35(7):99-106.
- [15] Daniele S, Giovanna D, Maurizio M, et al. Determination of free radical scavenging activity of plant extracts through DPPH assay: An EPR and UV-Vis study [J]. *Food Analytical Methods*, 2012, 5(4): 759-766.
- [16] Yeap, Kassim, N G, et al. Antioxidant properties of ginger (*Kaempferia angustifolia* Rosc.) and its chemical markers [J]. *International Journal of Food Properties*, 2017, 20(sup1): 1158-1172.
- [17] 赵金红,朱明慧,温馨,等.芒果玻璃化转变与状态图研究[J].*农业机械学报*,2015,46(4):226-232.
- [18] Luis A, Espinoza R, Srijanani S, et al. Cryogenic and air blast freezing techniques and their effect on the quality of catfish fillets [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2013, 54(2): 377-382.
- [19] George R M. Freezing processes used in the food industry [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 1993, 4(5): 134-138.
- [20] Hossein K, Sun D W. Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2011, 22(8): 407-426.
- [21] 王梦泽.冻融处理对枸杞冻干果色泽稳定性的影响及机理[D].北京:北京林业大学,2021.
- [22] Cheng L N, Sun D W, Zhu Z W, et al. Emerging techniques for assisting and accelerating food freezing processes: A review of recent research progresses [J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2017, 57(4): 769-781.
- [23] 李冬妮.液氮速冻和超声辅助解冻对鳙鱼片品质影响的研究[D].杭州:浙江大学,2021.
- [24] 吴炜俊,程丽娜,徐玉娟,等.液氮喷雾速冻及梯度解冻在荔枝品质保鲜上的优势[J].*现代食品科技*,2022,38(3):105-114.
- [25] 陈玉芳,陈鑫,郑华,等.冷冻法提取刺麒麟菜多糖工艺优化及性质分析[J].*食品科技*,2018,43(12):224-229,238.
- [26] Cheng L N, Wu W J, An K J, et al. Advantages of liquid nitrogen quick freezing combine gradient slow thawing for quality preserving of blueberry [J]. *Crystals*, 2020, 10(5): 368.
- [27] 王远,刘春菊,刘春泉,等.冻结方式对莲藕片品质及微观结构的影响[J].*江苏农业学报*,2015,31(4):924-928.
- [28] 杨瑾莉,罗司嘉,丁皓玥,等.液氮速冻对火龙果块微生物和品质的影响研究[J].*制冷学报*,2020,41(3):91-101.