

三种冻结方式对大黄鱼品质的影响

廖媛媛¹, 欧昌荣¹, 汤海青², 曹锦轩¹, 高亚文¹, 杜洁雄³

(1. 宁波大学海洋学院, 浙江宁波 315211) (2. 宁波出入境检验检疫局, 浙江宁波 315211)

(3. 宁波史翠英食品发展有限公司, 浙江宁波 315211)

摘要: 研究了慢速冻结(SF)、酒精浸渍速冻(QF-UTE)、液氮浸渍速冻(QF-LN)三种冻结方式对大黄鱼保水性、质构特性、水分流动性等品质的影响。结果显示超低温速冻(QF-LN、QF-UTE)样品比SF冻结样品具有较小的冻结损失和解冻损失, 但汁液损失和蒸煮损失较高; 超低温速冻样品的硬度、胶粘性、咀嚼性、恢复性优于SF, 而SF样品的黏附性、弹性和凝聚性更接近对照组; 低场核磁共振横向弛豫时间数据表明冻结后结合水、不易流动水和自由水的流动性增加, 且对照、SF、QF-UTE、QF-LN处理样品的三种水分组分的流动性依次增大; pT_{2i} 数据表明, QF-UTE和QF-LN处理样品的结合水和不易流动水的含量均高于SF, 而自由水含量则比SF组低; 核磁共振分析结果和保水性指标有良好相关性。上述结果表明可能因为速冻造成鱼肉的低温断裂, 导致鱼肉质构和持水力的变化, 具有较高的汁液流失和蒸煮损失。

关键词: 大黄鱼; 超低温速冻; 持水力; 质构特性; 低场核磁共振

文章编号: 1673-9078(2014)7-218-223

Effects of Three Freezing Methods on the Quality Changes of

Pseudosciaena crocea

LIAO Yuan-yuan¹, OU Chang-rong¹, TANG Hai-qing², CAO Jin-xuan¹, GAO Ya-wen¹, DU Jie-xiong³

(1. School of Marine Sciences College, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

(2. Ningbo Entry-exit Inspection and Quarantine Bureau of People's Republic of China, Ningbo 315012, China)

(3. Ningbo Shi Cuiying Food Development Co., Ltd, Ningbo 315400, China)

Abstract: Physicochemical study, texture analysis and low-field ¹H NMR method were applied to analysis the changes of water holding capacity, texture property and water mobility of *Pseudosciaena crocea* frozen by different methods, including slow freezing (SF), quick freezing by immersing in ultra-low temperature ethanol (QF-UTE) and in liquid nitrogen (QF-LN). The results showed that the quick frozen samples revealed a relatively lower freezing loss and thawing loss, otherwise a relative higher juice loss and cooking loss, compared to the SF treated samples. Quick frozen samples also showed higher texture properties in hardness, adhesiveness, chewiness and resilience, while the adhesiveness, springiness and cohesiveness of SF samples were relatively closer to those of unfrozen fish. The transverse relaxation time of Low-field ¹H NMR indicated that the mobility of bound water, extra-cellular water and free water in *Pseudosciaena crocea* increased after frozen by three methods, and the mobility increased in order of unfrozen sample, SF, QF-UTE and QF-LN. The content of bound water and extra-cellular water of the quick frozen samples were higher than that of SF treated samples, while free water content was lower than SF. Significant correlations were found between the NMR parameters and water holding capacity indices. The above results suggested that quick freezing caused greater changes in texture property and water holding capacity of fish flesh than SF, thus leading to higher juice loss and cooking loss after thawing, which was probably due to the cracking phenomena in the fish flesh during quick freezing.

Key words: *Pseudosciaena crocea*; ultra low temperature freezing; water-holding capacity; texture properties; low-field nuclear magnetic resonance

大黄鱼 (*Pseudosciaena crocea*) 肉质细腻、味道

收稿日期: 2014-02-17

基金项目: 宁波市重大农业科技攻关计划项目(2012C10024)

作者简介: 廖媛媛(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品保鲜加工

通讯作者: 欧昌荣(1974-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品加工贮藏

新技术应用

鲜美, 是我国传统“四大海产”之一, 也是浙江、福建等地主要养殖经济鱼类。十年前研究出的大黄鱼脱脂加工工艺极大的促进了大黄鱼产业的发展, 但脱脂产品无法保持大黄鱼细腻鲜美特征, 目前市场上仍以冰鲜鱼和冷冻销售为主。冰鲜产品货架期短, 冷冻则会造成蛋白质冷冻变性, 产品品质下降, 附加值低。

一般认为,冻结速率是影响冷冻产品品质的重要因素,超低温速冻能实现食品的超速冻结和部分玻璃化,使食品解冻后能最大限度地恢复到原来的新鲜状态,近年来在水产品加工领域越来越受到重视^[1]。然而研究表明,当冻结速率过快时,尽管冰晶对肌肉组织的破坏程度降低,但超低温速冻会造成肌肉低温断裂,从而造成解冻后产品品质劣化及营养成分损失^[2],这可能与冻结引起食品水分状态及组织结构的变化有关,但目前相关研究较少。

低场核磁共振 (Low-field nuclear magnetic resonance: LF ¹H NMR) 通过测定质子在磁场中的弛豫特性来研究样品中水分的含量、分布、迁移及其它相关品质性质。如 Aursand 等^[3]利用 LF ¹H NMR 在大西洋鳕鱼中检测到两种状态的水; Gudjónsdóttir^[4]等和 Mortensen^[5]等利用 LF ¹H NMR 技术 T₂ 弛豫研究了盐渍、冻结与解冻等不同加工处理方式对肌肉组织中水分的流动性及分布的影响。该方法具有前处理简单、样品需要量小、可即时检测、快速无损等优点,在食品科学领域中得到一定的应用和研究,用其评价食品特别是水产食品的品质具有独特优势。

为此,本研究以大黄鱼为对象,利用 LF ¹H NMR 研究不同冻结方式对解冻后鱼肉中水分状态及其分布的影响,分析鱼肉水分流动性与保水性、质构等品质特性的关系,以期深入了解冻结速度、温度等因素对冻结产品品质的影响,为进一步研究水产品超低温速冻技术提供理论支撑。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料

大黄鱼,体重 750.0±50.0 g,购于宁波市水产批发市场,层鱼层冰置于低温保藏箱(2~8℃),30 min 内运至实验室进行后续处理。

1.1.2 主要仪器设备

YC811K 型热电偶温度计,苏州科力华电子有限公司;双室真空包装机,宁波市江东明兴包装设备物资有限公司;MDF-U548D-C 医用低温箱,大连三洋冷链有限公司;DC8015 低温恒温槽,上海方瑞仪器有限公司;TA-XTplus 质构仪,英国 Stable Micro System 公司;MesoMR23-060H-I 核磁共振分析及成像系统,上海纽迈电子科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 样品的前处理

大黄鱼去头、尾、鳞及内脏,用冷却流动水清洗鱼体粘液及污物,切成长 5 cm、宽 3 cm、高 2 cm 的鱼块,个体质量约 30±5 g。将鱼块沥干水分后真空包装,并置于低温保藏箱(0~4℃)中备用。整个处理过程在低温下进行,30 min 内完成。

1.2.2 样品的冻结与解冻

将真空包装样品随机分成四组:对照:样品不冻结,置于 4℃ 冰箱中 6 h;慢速冻结(SF: slow freezing):将样品置于 -40±2℃ 冰箱中缓慢冻结;酒精浸渍快速冻(QF-UTE: Quick freezing by immersing in ultra-low temperature ethanol):将样品置于以超低温酒精为冷冻介质的低温恒温槽(-70±2℃)中快速冻结;液氮浸渍速冻(QF-LN: Quick freezing by immersing in liquid nitrogen):将样品浸没于盛液氮的保温具盖容器中深冷冻结。

当样品中心温度冻至≤-40℃时,结束冻结。立即取出样品,于-40℃冰箱中保存(24 h 以内)。使用前将样品转移至置于 4℃ 冰箱中解冻 6 h,用于解冻损失、汁液损失、蒸煮损失、质构特性及 LF ¹H NMR 的测定,对照直接用于指标的测定。

1.2.3 冻结曲线的测定^[6]

用校正后的温度计测定鱼块中心温度。将温度计热电偶插入鱼块几何中心后开始冻结,记录样品中心温度,SF 样品每隔 1 min 记录一次温度值,QF-UTE、QF-LN 样品每 5 s 记录一次根据样品中心温度随冻结时间的变化,绘制成冻结曲线。

1.2.4 保水性指标的测定

冻结损失:采用 Boonsumrej 等^[7]的方法测定。称量冻结前后鱼块质量(30±5 g),冻结损失=(冻结前质量-冻结后质量)/冻结前质量×100%。

解冻损失:参考 Mortensen 等^[5]的方法。用滤纸吸去解冻后鱼块(30±5 g)表面水分后称重,解冻损失=(冻结前质量-解冻后质量)/冻结前质量×100%。

汁液损失:参考 Gudjónsdóttir 等^[4]的方法。取 2±0.2 g 鱼肉置于带滤纸筒的离心管中,4℃、500 r/min 离心 10 min 后称重,汁液损失=(离心前质量-离心后质量)/离心前质量×100%。

蒸煮损失^[5]:取 5±0.5 g 解冻后的样品置于烧杯中,80℃水浴加热 30 min 后取出,冷却至室温后称量鱼肉质量,蒸煮损失=(蒸煮前质量-蒸煮后质量)/蒸煮前质量×100%。

每组样品三个平行。

1.2.5 质构特性的测定^[8]

取 2 cm×2 cm×1 cm 的大黄鱼背部肌肉,吸除表面水分后,采用 TPA 模式对不同方式冻结鱼肉的硬

度、黏附性、弹性、凝聚性、胶粘性、咀嚼性和恢复性进行测定,测定条件:探头型号为 P/5 平底柱状探头,测试前速度 3 mm/s,测试速度和测试后返回速度均为 1 mm/s,二次压缩间隔时间 5 s,压缩程度 50%,触发力 5 g。每组样品三个平行。

1.2.6 低场核磁共振测定^[4]

使用 MesoMR23-060H-I 核磁共振分析及成像系统测定,共振频率 21.3 MHz,磁体强度 0.55T,线圈直径 60 mm,磁体温度 32 °C。取样品背部肌肉,去皮去骨,切成长 3 cm、宽 2 cm、厚 1 cm 的立方体,擦干样品表面水分,称重,保鲜膜包裹后,室温下放置 20 min 以使样品温度与环境温度达到平衡,放入探头线圈内测定。使用 CPMG(Carr-Purcell-Meibom-Gill)脉冲序列采集样品 T₂(自旋-自旋弛豫时间)信号,硬脉冲 CPMG 序列参数为:90°脉冲时间 P₉₀=18 μs,180°脉冲时间 P₁₈₀=35 μs,谱宽 SW=200 kHz,弛豫衰减时间 D₃=80 μs,采样重复时间 T_R=3000 ms,RG₁=20, RG₂=3,重复扫描次数 NS=4,回波时间 EchoTime=400 μs,回波个数 EchoCount=3000。采用迭代法将采集到的 T 衰减曲线代入弛豫模型 $M(t) = \sum_{i=1}^n A_i e^{-(t/T_{2i})}$ 中进行

Bi-指数拟合并反演,反演结果做归一化处理。每组样品三个平行,每个平行样测三次。

CPMG 测试后的样品进行 MSE 序列成像测试,运用 MRI 成像软件及 MSE 多层自旋回波序列采集样品冠状面质子密度像,实验参数为:大黄鱼成像厚度 5 mm, MRI 成像视野 FOVRead=100 mm, FOVPhase=100 mm, Averages=4, TR=500 ms, TE=30 ms, Slices=1, Slices Width=5 mm。

1.3 数据统计分析

用 SPSS Statistic 19.0 软件对数据做统计分析:用 Levene 做方差齐性检验,ANOVA 做方差分析,置信水平为 95%;采用 Bonferroni(齐性)和 Dunnett's T3(非齐性)做两两比较检验;理化指标(冻结损失、解冻损失、汁液损失、蒸煮损失)与横向弛豫时间参数(T_{2a}~T₂₂、pT_{2a}~pT₂₂)之间的相关性用 Pearson 相关系数衡量。

2 结果与讨论

2.1 冻结方式对冻结速率的影响

不同方式冻结样品的冻结曲线如图 1 所示。SF 样品的冻结曲线分为明显的下降、平缓、下降、平缓四个阶段,冻结点温度为-0.4 °C,通过最大冰晶生成带

的时间为 50 min,冻结 120 min 后样品中心温度变化速率越来越慢,这是由于样品温度逐渐趋于冻结温度,热交换速率越来越慢所致。QF-UTE 组冻结速率较快,0.63 min 即通过最大冰晶生成带,温度降至-40 °C用时 11.58 min。QF-LN 组因样品与液氮之间初始温差最大,热交换剧烈,因而在 2 min 内就将样品的中心温度冻至-100 °C,冻结速率最快,通过最大冰晶生成带的时间为 0.03 min。超低温速冻能使样品快速通过最大冰晶生成带,但通过时间与样品种类、冻结样品的大小、冻结温度及冻结方式等因素有关^[9-10]。

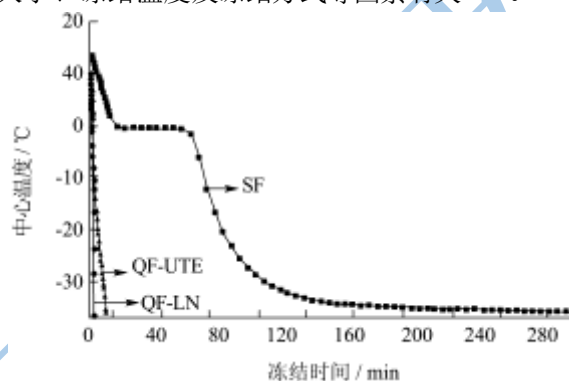


图 1 不同方式冻结大黄鱼的冻结曲线图

Fig.1 The freezing curve of *Pseudosciaena crocea* frozen by different methods

2.2 冻结方式对保水性指标的影响

表 1 不同方式冻结对大黄鱼保水性的影响

Table 1 Effect of freezing method on the water retention of

Pseudosciaena crocea

处理方式	冻结损失 /%	解冻损失 /%	汁液损失 /%	蒸煮损失 /%
对照	-	-	4.16±0.29 ^c	10.67±0.58 ^d
SF	2.70±0.26 ^a	5.15±0.02 ^b	5.39±0.22 ^b	19.73±0.35 ^c
QF-UTE	1.42±0.00 ^b	4.02±0.69 ^a	14.26±0.42 ^a	26.45±0.17 ^b
QF-LN	1.73±0.08 ^c	3.34±0.26 ^a	14.80±0.49 ^a	28.41±0.98 ^a

注:表中数据为平均值±标准差, a、b、c、d 不同的字母表示存在显著差异 (P<0.05), -表示未测。

肉及肉制品的保水性影响其质构、外观和贮藏稳定性,是重要的品质参数。不同方式冻结大黄鱼肌肉的保水性指标变化如表 1 所示。SF 组的冻结损失、解冻损失显著高于 QF-UTE、QF-LN 处理样品。对照组的汁液损失和蒸煮损失分别为 4.16%、10.67%, SF、QF-UTE、QF-LN 的汁液损失、蒸煮损失均升高,表明冻结降低了肌肉的保水能力。不同冻结方式的解冻损失、汁液损失和蒸煮损失的大小关系均为 SF<QF-UTE<QF-LN,表明速冻样品的保水性比慢速冻结样品下降的程度更大。

冻结水产品保水能力的降低可能有两方面的原因：一是肌肉组织结构受冰晶、内应力等的机械破坏，引起细胞间隙扩大或细胞膜破裂，导致细胞外液及部分内液的流出；二是蛋白质结构的变化使其保水能力下降，冰晶融化的水不能重新与蛋白质分子结合而分离出来^[7]。慢速冻结时形成体积较大且形状不规则的冰晶，在冻结过程中冰晶的长大对肌肉组织结构造成更为严重的破坏，导致更多的水分渗出，从而造成冻结后质量减轻程度较大，冻结损失和解冻损失较高。速冻过程中，虽然组织内的水分快速冻结，形成的冰晶比较小，但是速冻时，食品表面迅速形成的冰层阻碍内部未冻结相的相体积膨胀，因温度不均产生的内

应力会逐渐升高，内应力升高到一定程度后引起食品内部间隙或薄弱部位断裂，从而形成低温断裂。Xu等^[6]和Pan等^[11]在研究胡萝卜和虾的冻结过程中分别报道了速冻造成的低温断裂引起解冻后产品品质的变化及营养成分损失。速冻组样品的解冻损失、汁液损失和蒸煮损失都较高，可能是因为冻结过程中肌肉的低温断裂破坏了细胞结构的完整性，水分的流动性增加，在离心力、加热等作用下，水分更容易丧失，从而降低解冻后肌肉的保水性。

2.3 冻结方式对质构的影响

表 2 不同方式冻结对大黄鱼质构的影响

Table 2 Effect of freezing method on the texture properties of *Pseudosciaena crocea*

组别	硬度/g	黏附性/(g·s)	弹性	凝聚性	胶粘性/g	咀嚼性	恢复性
对照	168.10±3.03 ^a	-11.65±1.10 ^f	0.82±0.05 ^a	0.50±0.02 ^a	79.03±1.28 ^a	56.39±1.70 ^a	0.16±0.01 ^a
SF	100.63±2.07 ^c	-8.69±0.27 ^b	0.79±0.05 ^a	0.48±0.01 ^a	48.49±2.43 ^d	38.24±1.50 ^c	0.12±0.01 ^c
QF-UTE	142.34±3.29 ^b	-8.43±1.02 ^b	0.73±0.02 ^a	0.46±0.01 ^{ab}	65.60±1.47 ^c	47.53±0.43 ^b	0.14±0.01 ^b
QF-LN	163.59±2.76 ^a	-5.03±0.30 ^a	0.61±0.12 ^b	0.45±0.01 ^b	71.41±0.95 ^b	45.26±0.99 ^b	0.15±0.01 ^{ab}

注：表中数据为平均值±标准差，a、b、c、d不同的字母表示存在显著差异 (P<0.05)。

对于肉质细嫩的鱼肉而言，质构更能反映其肉质的变化。不同方式冻结对鱼肉质构的影响如表 2 所示。在质构特性中，硬度指的是使食品达到一定变形所需要的力，黏附性是指剪切食物时最先感触到的抵抗力，恢复性是指样品在受压状态下快速恢复变形的能力。不同处理样品的硬度、胶粘性、恢复性大小顺序均为对照>QF-LN>QF-UTE>SF，咀嚼性方面快速冻结 (QF-LN、QF-UTE) 样品也均优于慢速冻结样品，表明快速冻结鱼肉在抵抗硬物压入或在受压状态下快速恢复变形方面更接近对照样品。而在黏附性、弹性和凝聚性方面，慢速冻结组更接近对照，QF-LN 样品与对照组差异最大。这三个指标主要与细胞间结合力有关，其中黏附性和凝聚性反映的是咀嚼鱼肉时，鱼肉抵抗受损并紧密连接以保持完整性的性质，结合力越小时，黏附性数值越大且凝聚性数值越小，表现为咀嚼时鱼肉口感更为粗糙；弹性与结合力的关系则为细胞间结合力越大越有利于弹性的保持。Boonsumrej 等^[7]研究不同方式冻结对虎虾肌肉组织质构影响时发现，随着冻结温度的降低，冻结速冻增加，样品的剪切力随之升高，而当冻结温度达到-100℃时剪切力却变为最小，并认为这可能是样品在-100℃温度下冻结时发生低温断裂引起。因此速冻组的黏附性、凝聚性及弹性与对照组相差较大可能是因为内应力造成的低温断裂及对蛋白质二级结构的破坏降低了细胞间结合

力引起。

2.4 冻结方式对水分状态的影响

2.4.1 T₂ 弛豫曲线的 Bi-指数拟合

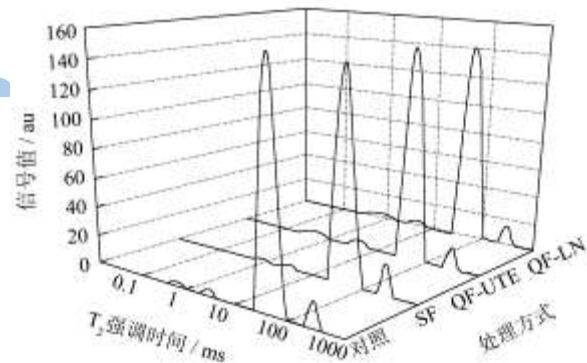


图 2 不同方式冻结大黄鱼弛豫时间 (T₂) 谱图

Fig.2 T₂ relaxation time spectra of *Pseudosciaena crocea* frozen by different methods

图 2 是不同处理组样品 Bi-指数拟合的 T₂ 横向弛豫时间图，由图可观察到每组样品的谱图中都有四个明显的峰，为便于分析，采用每个峰顶点对应的弛豫时间作为 T_{2i}，不同处理样品水分分布的横向弛豫时间平均值 (T_{2i})、横向弛豫总信号量 (A₂) 及各水分组分的百分含量 (pT_{2i}) 如表 3 所示。由图 2 和表 3 可知，四种水分组分弛豫时间分别为 T_{2a} (0.38~0.96 ms)、T_{2b} (2.92~3.58 ms)、T₂₁ (42.61~49.77 ms) 和 T₂₂ (220.63~307.37 ms)，其中 T_{2a} 表示与氨基、羰基等以氢键相结合的水，T_{2b} 指与蛋白质等大分子紧密结合

的水, T_{21} 表示位于肌原纤维蛋白结构内的水, 而 T_{22} 则代表肌原纤维外的水^[4]。不同文献报道的 T_{21} 弛豫时

间有所不同^[12-13], 这些 T_{21} 值的差异与实验原料、处理方式、贮藏时间及 T_2 数据分析方法等因素有关^[3]。

表 3 不同方式冻结对大黄鱼低场核磁共振参数值的影响

Table 3 Effect of freezing method on the LF ¹H NMR parameters of *Pseudosciaena crocea*

处理方式	T_{2a}	T_{2b}	T_{21}	T_{22}	A_2	pT_{2a}	pT_{2b}	pT_{21}	pT_{22}
对照	0.28±0.09 ^b	2.92±0.23 ^b	42.61±0.77 ^b	220.63±15.02 ^d	1443.27±14.00 ^a	1.03±0.09 ^b	1.26±0.03 ^b	94.20±0.64 ^a	3.50±0.26 ^b
SF	0.31±0.07 ^a	2.94±0.03 ^b	43.29±0.00 ^{ab}	254.08±12.65 ^c	982.34±14.79 ^b	1.34±0.02 ^{ab}	1.93±0.17 ^a	90.03±0.37 ^d	6.70±0.28 ^a
QF-UTE	0.38±0.01 ^d	3.25±0.35 ^{ab}	49.77±0.00 ^a	292.13±13.02 ^b	976.57±5.53 ^b	1.63±0.18 ^{ab}	2.27±0.21 ^a	92.20±0.17 ^{bc}	3.90±0.24 ^b
QF-LN	0.49±0.01 ^c	3.58±0.05 ^a	49.77±0.00 ^a	307.37±13.24 ^a	980.03±14.22 ^b	2.21±0.22 ^a	1.98±0.04 ^a	91.92±0.54 ^c	3.88±0.00 ^b

注: 表中数据为平均值±标准差, a、b、c、d 不同的字母表示存在显著差异 (P<0.05)。

由表 3 可知, 冻结及冻结方式对 T_2 分布有明显影响, 冻结前 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 分别为 2.92 ms、42.61 ms、220.63 ms, 而冻结后则分别在 2.94~3.58 ms、43.29~49.77 ms、254.08~307.37 ms 范围内, 说明 T_{2b} ~ T_{22} 组分的水分流动性增加; 相比于 SF, QF-UTE、QF-LN 处理的样品有较大的 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 值, 冻结温度较低、冻结速冻越大, 水分流动性较大, 这与 Mortensen 等^[5]报道的结果一致, Mortensen 等在冻结后解冻肌肉的横向弛豫时间结果中观察到, -80 °C 冻结的肌肉的 T_{22} 值为 136.3 ms, 高于 -20 °C 冻结样品的 132.7 ms, 表明较低温度下冻结样品的 T_{22} 组分流动性较大。

冻结引起肌肉组分和水分分布的变化, 一方面冻结时冰晶的形成使非极性基团周围的水凝聚, 破坏疏水性残基及三维网状结构, 水分结合力变小, 水分自由度增加; 另一方面冻结后食品内部出现的脱水多孔层也增加了水分的流动性, 加剧了水的逃逸能力^[4]。Offer 等^[15]在研究肌肉中水分的流动性时提出, 蛋白质的静电排斥作用增加会导致肌丝间隔增加, 从而增加水分的流动性。本研究中速冻组的水分流动性较大, 可能是因为冻结时内应力的作用造成低温断裂或蛋白质结构的变化, 多肽链分开, 在静电斥力等力作用下, 多肽链之间的距离增加, 扩大了蛋白质网状结构之间的空间, 造成肌肉膨胀及水分流动性增加, 最终产生较大的 T_{21} 、 T_{22} 值。

由 pT_{2i} 的数值可知, 约 90%~95% 的水都是由 T_{21} 弛豫时间表征的肌原纤维内的水, 这与 Offer 等^[15]的假设一致, 即水分主要保持在肌原纤维网状结构内。相比于冻结组, 对照组的 T_{21} 百分含量较高, T_{22} 百分含量较低, 表明新鲜样品中有更多的水分截留于高度组织化的肌原纤维蛋白结构中^[3]。QF-UTE 和 QF-LN 的结合水含量、不易流动水含量均高于 SF, 自由水含量则低于后者, 可能是因为内应力作用下蛋白质网状结构之间的空间增大使更多的水分截留, 导致 pT_{21} 值较高。然而, T_{21} 弛豫时间表明这部分水的结合力较弱、

流动性较大, 因而在冻结、解冻过程中损失的是鱼肉的 T_{22} 部分的自由水分, 在离心或加热等外部条件作用下 T_{21} 很容易丧失, 表现在汁液损失和蒸煮损失均较高, 这与保水性下降的结果一致。

表 4 不同冻结处理大黄鱼低场核磁共振信息与持水力指标相关性分析

Table 4 Correlation between LF NMR data and water holding capacity indices in *Pseudosciaena crocea*

相关系数	冻结损失	解冻损失	汁液损失	蒸煮损失
T_{21}	-0.978	-0.928	0.999	0.911
T_{22}	-0.882	-0.995	0.956	0.991
pT_{21}	-0.996	-0.878	-0.11	-0.484
pT_{22}	0.977	0.931	-0.391	-0.009

Bi-指数拟合得到的 LF ¹H NMR 数据与理化指标相关性分析 (表 4) 表明, T_{21} 、 T_{22} 组分与冻结损失、解冻损失强负相关, 说明速冻会引起大黄鱼肌肉水分的弛豫时间变大, 但速冻时冰晶对肌肉组织的破坏作用减少, 因而具有较小的冻结和解冻损失。 T_{21} 、 T_{22} 组分与汁液损失、蒸煮损失强烈正相关, 表明解冻后肌肉水分的损失 (汁液损失和蒸煮损失) 主要与肌原纤维内部及外部的水分的流动性有关。 pT_{22} 与冻结损失、解冻损失正相关, 说明冻结损失和解冻损失主要与自由水的含量相关。而速冻样品 pT_{21} 增加, pT_{22} 降低, 因而冻结损失和解冻损失降低, 呈强负相关。相关性分析数据表明核磁共振数据能反映样品持水力的变化。不少研究者对 T_2 弛豫时间与理化指标之间的相关性也进行了研究, 如 Gudjónsdóttir 等^[5]发现盐渍鳕鱼持水力的增加伴随着 T_{21} 弛豫时间的变长, 表明持水力与 T_{21} 弛豫时间具有相关性。Carneiro 等^[13]的研究表明 T_{21} 和 T_{22} 与水分含量、pH、持水力都具有相关性, 相关系数在 0.70~0.93 之间。

2.4.2 核磁共振成像分析

核磁共振成像 (MRI) 是利用磁场和射频脉冲使测试样中进动的氢核发生振动产生射频信号, 经计算机处理使试样成像的一种技术, 通过该技术可以获得

肌肉中水、脂肪等的高分辨率 MRI 成像,并能直观表现出加工过程中水分的分布及迁移。取不同处理组样品背部肌肉的纵切面做 ^1H MRI 质子密度加权成像,为便于观察将加权像转化成伪彩图如图 3 所示。质子密度像反映的是组织间质子密度弛豫时的差别,一般而言, MRI 图像中亮度越强(伪彩图中越趋于红色),表明水质子信号越强,该部分的水含量越高。由图可以观察到,四个处理组质子密度加权像的亮度由高到低依次为对照、SF、QF-LN、QF-UTE,与 LF ^1H NMR 结果中的反映总水分含量的横向弛豫总信号量的 A2 大小关系一致。此外同一样品的不同位置亮度有所不同,表明鱼肉不同位置的水分分布存在差异。

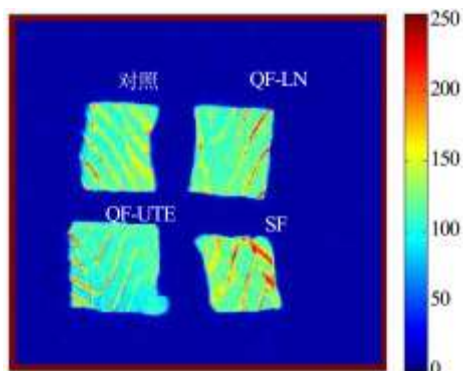


图 3 不同方式冻结大黄鱼的质子密度加权图像伪彩图

Fig.3 Pseudo color of ^1H MRI of *Pseudosciaena crocea* frozen by different methods

3 结论

冻结方式对大黄鱼的持水力、质构有较大影响:缓慢冻结大黄鱼具有较大的冻结损失和解冻损失,黏附性、弹性和凝聚性能得到较好的保持;速冻样品(QF-UTE、QF-LN)具有较小的冻结损失和解冻损失,硬度、胶粘性、恢复性、咀嚼性优于慢速冻结样品,但是具有较大汁液流失和蒸煮损失;低场核磁共振结果表明冻结过程增加了大黄鱼水分的流动性,冻结速度越快,冻结温度越低,水分的流动性越大,在外力作用下汁液损失和蒸煮损失越大;引起上述变化的原因可能是快速冻结产生内应力过大而对鱼肉的组织和蛋白质结构造成较大的影响,因此在研究水产品超低温冻结工艺时,应考虑冻结温度和速度的影响,从而更好的保持冻结样品的品质。

参考文献

[1] 胡亚芹,胡庆兰,杨水兵,等.不同冻结方式对带鱼品质影响的研究[J].现代食品科技,2014,30(2):23-30
HU Ya-qin, HU Qing-lan, YANG Shui-bing, et al. Effects of different freezing methods on the quality of

trichiurus haemela [J]. Modern Food Science & Technology, 2014, 30(2): 23-30

- [2] Zhu S, Ramaswamy H, Simpsons B Simpsons. Effect of high-pressure versus conventional thawing on color, drip loss and texture of Atlantic salmon frozen by different methods [J]. LWT-Food Science and Technology, 2004, 37(3): 291-299
- [3] Aursand I G, Erikson U, Veliyulins E. Water properties and salt uptake in Atlantic salmon fillets as affected by ante-mortem stress, rigor mortis, and brine salting: A low-field ^1H NMR and $^1\text{H}/^{23}\text{Na}$ MRI study [J]. Food Chemistry, 2010, 120: 480-489
- [4] Gudjónsdóttir M, Lauzon H L, Magnússon H, et al. Low field nuclear magnetic resonance on the effect of salt and modified atmosphere packaging on cod (*Gadus morhua*) during superchilled storage [J]. Food Research International, 2011, 44(1): 241-249
- [5] Mortensen M, Andersen H J, Engelsen S B, et al. Effect of freezing temperature, thawing and cooking rate on water distribution in two pork qualities [J]. Meat Science, 2006, 72(1): 34-42
- [6] Xu Z, Guo Y, Ding S, et al. Freezing by immersion in liquid CO_2 at variable pressure: response surface analysis of the application to carrot slices freezing [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2013: 1-8
- [7] Boonsumrej S, Chaiwanichsiri S, Tantratian S, et al. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and cryogenic freezing [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80: 292-299
- [8] Tolasa S, Cakli S, Cadun A, et al. Effect of soy protein isolate and wheat fiber on the texture and freeze-thaw stability of lean fish mince [J]. Journal of Animal and Veterinary Advances, 2011, 10(23): 3179-3187
- [9] 樊建,赵天瑞,李永生,等.液氮速冻黑牛肝菌冻结规律初步研究[J].昆明理工大学学报,2004,29(5):120-123
FAN Jian, ZHAO Tian-rui, LI Yong-sheng, et al. Study on boletus areurus freezing pattern by liquid nitrogen flash freezer [J]. Journal of Kunming University of Science and Technology, 2004, 29(5): 120-123
- [10] 关志强,蒋小强,李敏,等.冷冻对文蛤和波纹巴非蛤组织结构影响的初步研究[J].食品科学,2005,206(8):127-130
GUAN Zhi-qiang, JIANG Xiao-qiang, LI Min, et al. Primary study on effect of freezing freezing methods on tissue

- structure of meretrix linnaeus and paphia undulata [J]. Food Science, 2005, 206(8): 127-130
- [11] Pan B S, Yehs W T. Biochemical and morphological changes in grass shrimp (*Penaeus monodon*) muscle following freezing by air blast and liquid nitrogen methods [J]. Journal of Food Biochemistry, 1993, 17(3): 147-160
- [12] Jensen K N, Guldager H S, Jørgensens B M. Three-way modeling of NMR relaxation profiles from thawed cod muscle [J]. Journal of Aquatic Food Production Technology, 2002, 11(34): 201-214
- [13] Carneiro S, Mársico E T, Ribeiros R. Studies of the effect of sodium tripolyphosphate on frozen shrimp by physicochemical analytical methods and Low Field Nuclear Magnetic Resonance (LF ^1H NMR) [J]. Food Science and Technology, 2013, 50(2): 401-407
- [14] 林晶晶,林向阳,吴佳,等.利用核磁共振技术研究鱼糜制品在储藏过程中的水分变化[J].食品科学,2011,32(19): 46-49
- LIN Jing-jing, LIN Xiang-yang, WU Jia, et al. Water content change of surimi products explored by nmr during storage [J]. Food Science, 2011, 32(19): 46-49
- [15] Offer G, Trinicks J. On the mechanism of water holding in meat: the swelling and shrinking of myofibrils [J]. Meat Science, 1983, 8(4): 245-21