

液氮喷雾速冻在杨梅品质保鲜上的优势

吴炜俊^{1,2}, 程丽娜¹, 徐玉娟¹, 余元善¹, 邹颖¹, 邹波¹, 李俊¹, 祝洁莉¹, 郑晓涛², 刘伟俊², 肖更生^{1,3}
(1. 广东省农业科学院蚕业与农产品加工研究所, 农业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) (2. 华南农业大学食品学院, 广东广州 510640)
(3. 仲恺农业工程学院轻工食品学院, 广东广州 510631)

摘要: 为寻求杨梅最适宜的冷冻模式, 并为改善其冻品品质特性提供技术理论支撑。本研究采用液氮喷雾速冻(-20℃、-40℃、-60℃、-80℃、-100℃), 以浸渍冷冻(immersion freezing, IF)和冰柜冷冻(refrigerator freezing, RF)作对比, 分析不同冷冻方式下杨梅的冷冻时间、穿过最大冰晶生成带时间、汁液流失率、总酚、花色苷、总糖、硬度、维生素C、氧化自由基吸收能力、多酚氧化酶等变化, 并进行评价。结果表明: 液氮速冻方式显著优于其他冷冻方式, 其中-100℃环温的液氮速冻, 穿过最大冰晶生成带时间仅为IF的6.44%、RF的1.34%; 冻结后杨梅的营养物质(总糖、维生素C、总酚和花色苷含量分别为29.22 mg/g、27.98 mg/g、1.52 mg/g、0.89 mg/g)能够保持新鲜组的80%以上, 较IF和RF处理组的汁液流失率分别降低58.91%、63.39%; 硬度分别提高15.15%、34.75%; 综上, 对杨梅进行冷冻处理时, 在-20℃~100℃的温度范围内, 采用液氮速冻-100℃的冷冻方式对维持其品质效果最好。

关键词: 杨梅; 冷冻方式; 液氮速冻; 品质特性

文章编号: 1673-9078(2020)10-140-146

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.10.0323

Advantages of Liquid Nitrogen Spraying Quick-freezing on the Quality Preservation of Bayberry

WU Wei-jun^{1,2}, CHENG Li-na¹, XU Yu-juan¹, YU Yuan-shan¹, ZOU Ying¹, ZOU Bo¹, LI Jun¹, ZHU Jie-li¹, ZHENG Xiao-tao², LIU Wei-jun², XIAO Geng-sheng^{1,3}

(1. Institute of Sericulture and Agricultural Products Processing, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Functional Food, Ministry of Agriculture, Key Laboratory of Agricultural Products Processing, Guangzhou 510610, China) (2. College of Food Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510640, China)
(3. Zhongkai College of Agricultural Engineering of Light Industry Food Institute, Guangzhou 510631, China)

Abstract: In order to find an optimal freezing method and provide technical and theoretical support for improving frozen quality characteristics of Bayberry, liquid nitrogen spraying quick-freezing (NF_{-20,-40,-60,-80,-100} °C) was adopted with immersion freezing (IF) and refrigerator freezing (RF) as comparison. The frozen time, maximum ice crystal zone time (t_i), thawing loss rate, total phenol, anthocyanin, total sugar, hardness, vitamin C, oxygen radical absorbance capacity, polyphenol oxidase changes of frozen bayberries were investigated. The results showed that the t_i of NF₋₁₀₀ °C treatment was only 6.44% of that of IF, and was 1.34% of that of RF. The significant advantages of NF₋₁₀₀ °C were also shown on the quality proprieties, the nutrients (total sugar, vitamin C, total phenol and anthocyanin content were 29.22 mg/g, 27.98 mg/g, 1.52 mg/g and 0.89 mg/g, respectively) could be kept more than 80% of the fresh bayberry; compared with immersion freezing and refrigerator

引文格式:

吴炜俊,程丽娜,徐玉娟,等.液氮喷雾速冻在杨梅品质保鲜上的优势[J].现代食品科技,2020,36(10):140-146

WU Wei-jun, CHENG Li-na, XU Yu-juan, et al. Advantages of liquid nitrogen spraying quick-freezing on the quality preservation of bayberry [J]. Modern Food Science and Technology, 2020, 36(10): 140-146

收稿日期: 2020-04-08

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目(2020B020225003); 广东省现代农业产业技术体系创新团队建设专项资金(2019KJ117); 广东省农业科学院院长基金(201806B); 广东省农业科学院果蔬加工研究团队项目(201604TD)

作者简介: 吴炜俊(1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 食品加工与安全

通讯作者: 肖更生(1965-), 男, 研究员, 研究方向为果蔬精深加工; 共同通讯作者: 程丽娜(1990-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 果蔬加工新技术

freezing, the thawing loss rate was lowered by 58.91% and 63.39% respectively; the hardness was enhanced by 15.15% and 34.75% respectively. In conclusion, Liquid nitrogen spraying quick-freezing is an optimal way to freeze bayberry, and -100 °C of NF is the appropriate frozen temperature to maintain the quality of bayberry in the temperature range of -20 °C~100 °C.

Key words: bayberry; freezing method; liquid nitrogen spraying quick-freezing; quality characteristics

杨梅 (*Myrica rubra*), 属于木兰纲杨梅科杨梅属灌木植物, 主要种植于华南地区; 因其独特的口感和极高的生物活性价值而成为中国最受欢迎和最有价值的水果之一, 其药用价值在传统中医学的应用已然超过 2000 多年的历史^[1]。杨梅属于肉质浆果, 成熟期一般在 5~7 月的高温高湿季节, 以鲜销为主; 但杨梅没有果皮保护层, 柔软且极易腐烂, 易受到机械性损伤、生理恶化和微生物腐败^[2]; 采摘后在运输困难和高湿高湿的恶劣环境下, 贮藏期只能维持 1~2 d^[3], 严重限制销售渠道和降低经济效益。尽管目前杨梅的保鲜技术众多, 如气调保鲜、高压静电、超声波保鲜、辐照杀菌保鲜等技术, 采用低温气调是目前理想的贮藏方法, 但杨梅贮藏的货架期仍有限, 同时存在一些不足之处, 如其技术和设备复杂、成本高等^[4,5]。因此, 如何延长杨梅的贮藏期成为产业可持续发展中面临的重大问题。

冷冻被认为是一种对浆果中生物活性破坏最小的保藏技术, 快速冷冻可提高冷冻速率以减小冰晶的尺寸, 是保持色、香、味、质及营养价值的有效方法^[6,7]。液氮速冻为新型的水果保藏技术, 利用相变的转化吸收大量的热量, 具有快速的传热速率特点; 与传统冷冻技术相比, 其可缩短通过最大冰晶生成带的时间, 所形成的冰晶细小且均匀, 最大程度地维持冻品原有品质^[8]。随着液氮价格的降低和液氮速冻设备的不断突破与完善, 液氮速冻技术近年来颇受国内外速冻食品企业的欢迎, 前期其主要应用于高经济收益的水产品, 而在果蔬类方面的应用鲜有报道, 对杨梅的冷冻应用更不多见。因此, 对比不同的冷冻方式, 寻求最适宜的冷冻手段以改善冻品品质, 旨在加大液氮速冻技术在商业中的应用, 为我国冻品行业提供新的理论技术支撑, 同时对杨梅产业可持续发展及提高商品价值具有重大的现实意义。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

1.1.1 材料

杨梅 (饶平, 早东魁), 采购于天平架农贸批发市场 (广东广州), 分类筛选大小形状均一、无机械性损伤、无虫害霉变的蓝莓, 每 6 颗杨梅 (直径:

2.70~3.00 cm) 用小密封袋 (13×18 cm) 单独分装后置于 4 °C 冷库预冷 24 h, 以备待用;

甲醇, 福林酚, 浓盐酸, 碳酸钠, 磷酸氢二钠, 磷酸二氢钠, 荧光素钠, 水溶性维生素 E (Trolox), 2,2-偶氮二 (2-甲基丙基咪) 二盐酸盐 (AAPH), 苯酚, 浓硫酸等试剂, 均采购于福晨 (天津) 化学试剂有限公司, 且以上试剂均为分析纯。

1.1.2 主要仪器

液氮速冻机 (DJL-QF), 深圳市德捷力冷冻科技有限公司; 酶标仪 (Infinite M200PRO), 瑞士 TECAN 公司; 质构仪 (TA XTPlus), 英国 Stable Micro System 公司; 折光仪 (RP-101), 日本爱宕有限公司; 高速冷冻离心机 (CR22GIII), 日本日立公司; 紫外可见分光光度计 (UV1800 型), 日本岛津公司; pH 计 (PB-10 型), Sartorius 公司; 酸碱滴定仪 (ZD-2 型), 上海仪电科技股份有限公司; 分子荧光分光光度计 (Cary Eclipse), 美国 Varian 公司。

1.2 实验方案

表 1 不同冷冻处理方式

处理组	处理方式
NF _{-20°C}	液氮速冻 (-20 °C)
NF _{-40°C}	液氮速冻 (-40 °C)
NF _{-60°C}	液氮速冻 (-60 °C)
NF _{-80°C}	液氮速冻 (-80 °C)
NF _{-100°C}	液氮速冻 (-100 °C)
IF _{-20°C}	浸渍冷冻 (-20 °C)
RF _{-20°C}	冰柜冷冻 (-20 °C)

以杨梅为对象, 分选包装后预冷 (4 °C) 24 h; 液氮组 (Liquid Nitrogen Freezing, NF) 采用喷雾式液氮速冻机, 设置不同温度的速冻处理组; 浸渍冷冻组 (Immersion Freezing, IF) 采用乙醇 (50%) 作为载冷剂, 溶液温度设置为 -20 °C; 冰柜冷冻组 (Refrigerator freezing, RF) 内部温度设置为 -20 °C; 处理时使用热电偶测其中心温度, 以 -20 °C 为冷冻终点, 并记录各组所需冷冻时间, 处理后的杨梅置于冰柜 (-20 °C) 中保存 48 h 后以备待测, 测定于冰柜 (4 °C) 作解冻处理。

1.3 测定指标

1.3.1 冷冻时间

采用热电偶温度采集仪记录从初始温度 (6 °C) 到冷冻终温 (-20 °C) 所需时间, 包括穿过最大冰晶生成带 (-1 °C~5 °C) 的时间。

1.3.2 汁液流失率

参考 UTRERA 等^[9]方法, 准确称取样品冷冻前、后质量, 分别记为 m_1 、 m_2 , 汁液流失率 (Weight Loss, WL) 计算公式如 (1):

$$WL/\% = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 可溶性固形物、可滴定酸、pH 的测定

可溶性固形物采用折光仪测定; pH 采用 pH 计测定; 可滴定酸采用酸碱滴定法测定, 以柠檬酸作为总酸度计算。

$$\text{可滴定酸度}/\% = \frac{C \times V \times K}{V_0} \times \frac{V_1}{m} \times 100\% \quad (2)$$

1.3.4 硬度测定

采用 TA XTPlus 型质构仪测定其硬度, 采用 p50 圆柱形平底探头, 测前速度 1.60 mm/s, 测中速度 0.8 mm/s, 测后速度 2.00 mm/s, 触发力为 5.0 g, 压缩变性程度 30.0%, 时间为 10 s, 以两次压缩的最大峰值平均值作为硬度指标。

1.3.5 总糖测定

参考 YANG 等^[10]总糖测定方法, 计算结果以葡萄糖当量表示。

1.3.6 总酚测定

样品提取及测定方法分别参考 Alothman 等^[11]、Yu 等^[12], 计算结果以没食子酸当量表示。

1.3.7 花色苷测定

参考 JIANG^[13]测定方法, 采用 pH 示差法对其测定。计算结果用矢车菊素-3-葡萄糖苷当量表示, 花色苷含量计算公式如 (3)、(4):

$$A = (A_{510} - A_{700}) \times pH_{1.0} - (A_{510} - A_{700}) \times pH_{4.5} \quad (3)$$

$$C / (mg / 100g) = \frac{(A \times Mw \times f \times 1000) \times V}{\epsilon \times 1 \times m} \quad (4)$$

式 (4) 中: Mw 为矢车菊素-3-葡萄糖苷的分子量 449.2 g/mol, f 为稀释因子, ϵ 为主要花色苷的摩尔吸收率 26900 L/(mol·cm)。

1.3.8 氧化自由基吸收能力 (Oxygen Radical Absorbance Capacity, ORAC)

参考 Steed 等^[14]方法, 荧光测定条件: 激发波长 485 nm, 发射波长 520 nm, 循环 35 次, 每个循环 2.5 min。以 Trolox 为标准品, 结果以 Trolox 当量表示 ($\mu\text{mol TE/g DW}$)。

1.3.9 维生素 C (Vc)

采用荧光分光光度法测定 Vc 含量, 具体方法参考 DEUTSCH 等^[15]方法, 计算结果以水溶性维生素 C 当量表示。

1.3.10 多酚氧化酶 (Polyphenol Oxidase, PPO)

PPO 活性参考 Soares 等^[16]方法测定, 计算结果以反应物每分钟吸收 0.01 个吸光度为一个酶的活力单位。

1.4 数据处理与分析

采用 Origin 2017 制图、SPSS 24 作统计分析。采用单因素方差分析检验方法, 在 95% 置信水平下, $p < 0.05$ 时认为具有显著性差异; $p > 0.05$ 时认为差异性不显著。以上所有测定指标均作 5~8 次平行实验, 计算结果值均以 $\bar{X} \pm s$ 表示。

2 结果与讨论

2.1 冷冻方法对杨梅冷冻时间、最大冰晶生产带及汁液流失率的影响

表 2 冷冻方法对杨梅冷冻时间、最大冰晶生产带及汁液流失率的影响

Table 2 Effects of various freezing method on the freezing time, maximum ice crystal production zone and weight loss of bayberry

处理组	冷冻时间/s	最大冰晶生成带时间/s	汁液流失率/%
NF ₋₂₀ °C	11508±1.79 ^c	4986±1.33 ^c	5.90±0.02 ^{bc}
NF ₋₄₀ °C	6008±1.23 ^d	3896±1.42 ^d	5.66±0.01 ^c
NF ₋₆₀ °C	2719±1.60 ^e	1768±1.76 ^e	4.53±0.01 ^d
NF ₋₈₀ °C	2243±2.49 ^f	1258±1.18 ^f	3.27±0.02 ^e
NF ₋₁₀₀ °C	1315±1.62 ^g	478±1.24 ^g	2.78±0.01 ^e
IF ₋₂₀ °C	26438±1.61 ^b	7421±1.26 ^b	6.76±0.02 ^{ab}
RF ₋₂₀ °C	52652±2.42 ^a	35691±1.24 ^a	6.94±0.01 ^a

注: 同一列不同字母表示具有显著性差异 ($p < 0.05$), 同一字母表示差异性不显著 ($p > 0.05$), 下同。

不同温度液氮速冻、浸渍冷冻、冰柜冻结对杨梅冷冻时间 (t_f)、通过最大冰晶生成带时间 (t_i) 及解冻后的汁液流失率 (WL) 的影响如表 2 所示, 各组之间差异显著 ($p < 0.05$)。LNF 处理明显优于 IF_{-20℃} 和 RF_{-20℃} 处理, 其中 LNF 处理组内, 随着冷冻温度的降低, 所需 t_f 、 t_i , 以及解冻后的 WL 皆明显降低; 其中, NF_{-100℃} 处理效果最佳, 汁液流失率为 2.78%, 较 RF_{-20℃} 降低了 59.95%; 这主要是由于 NF_{-100℃} 冷冻时间仅为 1315 s, 较 RF_{-20℃} 缩短了 51337 s, 穿过最大冰晶生成带的时间减少了 35213 s。

一般冷冻时间越少, 穿过最大冰晶生成带时间越短, 所形成的冰晶越细小, 而且属于胞内冰晶, 分布均匀, 对细胞损伤越小, 对应解冻后汁液流失率越少; 冷冻温度越高, 冷冻速率越慢, 传热传质速率低, 生成的冰晶粗大, 常会刺破细胞, 胞间隙的过大冰晶亦会挤压细胞, 综合对微观组织结构造成不可逆的破坏; 冻品解冻后, 汁液流失率高, 随之营养成分损失严重 [17]。Kim 等 [18] 采用 -70℃ 液氮速冻和 -30℃ 鼓风冷冻处理鸡胸肉至其核心温度达到 -20℃, 解冻后发现, 前者脂肪氧化程度低、持水力高, 无后者解冻后在冰箱冷藏过程中持续失水的现象。鲁珺等 [19] 在三疣梭子蟹的冷冻研究中表明, 液氮喷淋 (-40℃, 20 min) 处理较平板冻结 (-20℃, 6 h) 以及冰柜冻结 (-18℃, 20 h) 的肌原纤维与新鲜样品最为接近, 肌纤维间隙较小, 细胞最完整, 冰晶的破坏率最低。

2.2 不同冷冻方式对杨梅可溶性固形物、可滴

定酸和 pH 的影响

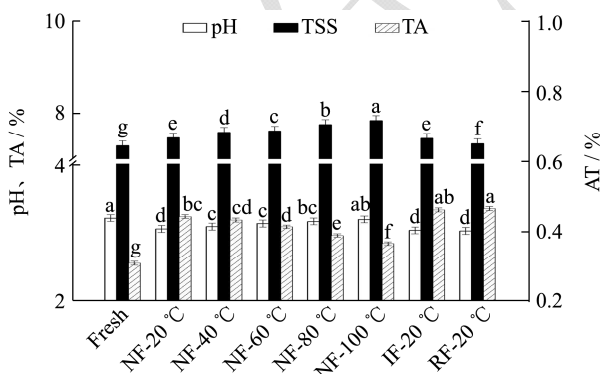


图 1 不同冷冻方式对杨梅可溶性固形物、pH、可滴定酸的影响
Fig.1 Effects of different freezing methods on soluble solids, pH and titratable acid of bayberry

可溶性固形物 (TSS)、可滴定酸 (TA)、pH 可作为表征食品酸甜度的口感特征指标。如图 1 所示, 不同冷冻处理对 TSS、TA、pH 均有显著性差异 ($p < 0.05$); 与新鲜组 (TSS 为 7.29, TA 为 0.31, pH

为 3.22) 对比, 各处理组 TSS 和 TA 含量升高, 且随温度降低呈现升高的趋势, 而 pH 值呈现降低的趋势; NF_{-100℃} 处理组效果相对最好, TSS 和 TA 分别提高 7.56%、18.24%, pH 仅降低 0.62%。这主要是由于杨梅在前期预冷阶段存在呼吸作用, 果实呼吸作用随温度降低的影响而下降甚至抑制, 其胞内碳水化合物发生转化作用, 糖原发生分解反应, 产生大量 H⁺ 和单分子糖, pH 和 TSS 发生相应变化; 在后期冻融过程中, 冷冻速率越快, 对细胞结构破坏较小, 汁液流失率小则能较好保留胞内营养成分, 而胞内物质流失和水分损失会引起 H⁺ 浓度上升, 同时柠檬酸相关酶活性因冰晶破坏细胞结构而受到激活导致反酸等现象均是 pH 降低的因素 [20,21], 与之对应, 可滴定酸度也有所增加。因此, 对杨梅进行冷冻处理时, 在 -20℃ ~ -100℃ 的温度范围内, 温度越低, 对维持其品质效果越好。

2.3 不同冷冻方式对杨梅硬度的影响

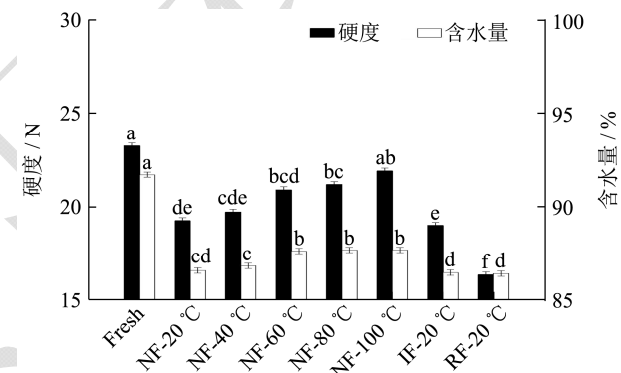


图 2 不同冷冻方式对杨梅硬度和含水量的影响

Fig.2 Effect of different freezing methods on the hardness and water content of bayberry

硬度是表征杨梅质地的最直接指标之一。如图 2 所示, 不同冷冻处理对杨梅硬度和含水量均具有显著性差异 ($p < 0.05$); 与新鲜组 (23.25 N) 相比, 经冻融后的杨梅硬度和水分含量均存在下降趋势; 液氮速冻组较传统冷冻组 (IF_{-20℃}、RF_{-20℃}) 更能维持本身的硬度结构和含水量; 各组之间的显著性差异及总体变化趋势与汁液流失率、穿过最大冰晶生成带的时间变化差异大体相符。其中, 随温度的降低, 果实保持较高的水分, 表现出更高的硬度值, 以 NF_{-100℃} 组与新鲜组最为接近, 为 21.90 N, 效果最佳。

硬度降低与水分含量变化呈正相关 [22], 冻结温度越低, 冻结速率越快, 传质传热速率大, 形成的冰晶细小且均匀, 对细胞结构破坏也较小, 对应汁液则能较完整地保留于细胞内; 冷冻温度高对应冷冻速率慢, 使产生的冰晶粗大而量少, 对细胞产生不可逆的损伤, 胞内物质流失严重, 导致水分损失、果实质地松弛,

引起硬度值下降。樊建等^[23]分别采用液氮流态化(-90℃、-70℃、-50℃)和冰箱冻结(-35℃)对草莓冷冻处理,研究发现,液氮速冻方式可形成细小而均匀的冰晶,传统的冷冻方式通过最大冰晶生成带的时间较长,所形成的冰晶粗大而量小,导致组织结构明显变化以及胞内汁液大量的流失,其完整性破坏更严重。因此,较快的速冻速率更有利于保持果实的质构。

2.4 不同冷冻方式对杨梅总糖的影响

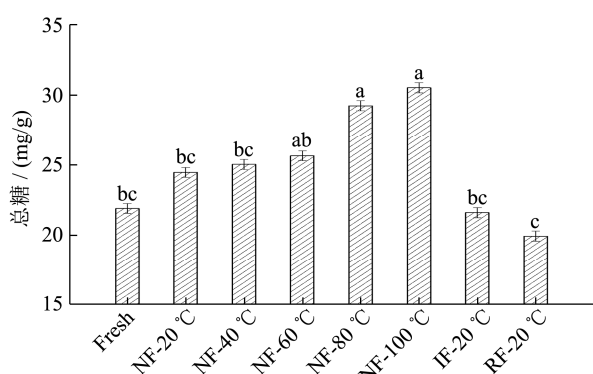


图3 不同冷冻方式对杨梅总糖的影响

Fig.3 Effect of different freezing methods on total sugar of bayberry

如图3所示,不同冷冻方式对杨梅总糖的影响具有显著性差异($p < 0.05$),新鲜组总糖含量为30.49 mg/g,经冻融处理后总糖含量显著性下降。不同处理方式下总糖含量差异性为: $NF_{100}^{\circ C} > NF_{80}^{\circ C} \geq NF_{60}^{\circ C} \geq NF_{40}^{\circ C} \geq NF_{20}^{\circ C} \geq IF_{20}^{\circ C} > RF_{20}^{\circ C}$,以 $NF_{100}^{\circ C}$ 组的效果最佳,含量为29.21 mg/g,保留率为95.80%,较 $RF_{20}^{\circ C}$ 提高46.75%。这可能因为不同处理组间冷冻速率不同导致所形成冰晶的大小对细胞结构破坏程度的不同引起的,冷冻过程中通过最大冰晶生成带的时间长短对冰晶大小起着直接决定性作用^[24],冷冻温度高,冷冻时间长,通过最大冰晶生成带时间长,所形成的冰晶粗大,导致细胞间隙增大,从而引起果实内汁液无法回吸到细胞内而流失,大部分水溶性糖随胞内营养物质流失。Anna^[25]等人指出果实体系中存在非冻结相,导致扩散控制等一系列反应,引起体系内一切糖类物质发生氧化降解反应,但随冻结温度的降低,冷冻速率加快有利于减缓扩散控制反应的速率及发生。因此,在对杨梅进行冷冻贮藏时,应选择更低的温度,这能更好维持其原有品质。 $NF_{60}^{\circ C}$ 、 $NF_{40}^{\circ C}$ 、 $NF_{20}^{\circ C}$ 、 $IF_{20}^{\circ C}$ 四组间无显著性差异($p > 0.05$),与汁液流失率等差异性变化有所不同,这主要是因为总糖除了包含汁液中的可溶性糖,同时包含了果胶、纤维素等大分子物质。因此, $NF_{80}^{\circ C}$ 或 $NF_{100}^{\circ C}$ 为总糖保留较佳效果的

拐点。

2.5 不同冷冻方式对杨梅Vc的影响

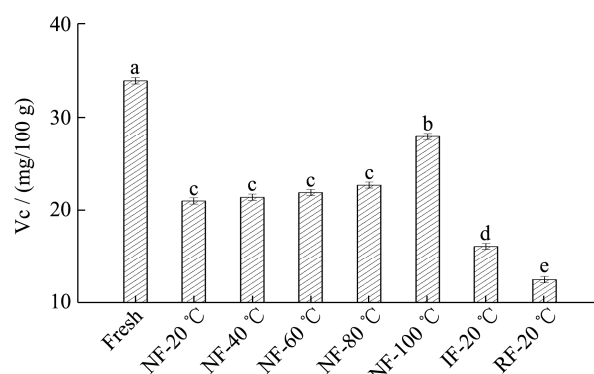


图4 不同冷冻方式对杨梅Vc的影响

Fig.4 Effect of different freezing methods on Vc of bayberry

Vc可作为衡量果蔬营养价值的重要指标之一。如图4所示,不同冷冻处理对杨梅Vc含量的影响具有显著性差异($p < 0.05$);相比新鲜组(33.99 mg/g),冻融后的Vc含量降低,传统冷冻方式($IF_{20}^{\circ C}$ 、 $RF_{20}^{\circ C}$)对Vc含量损失程度更高;在LNF处理组内,随冷冻温度的降低,Vc值呈现上升的趋势, $NF_{20}^{\circ C} \sim NF_{80}^{\circ C}$ 变化不明显而无显著性差异;其中,以 $NF_{100}^{\circ C}$ 组Vc值最高,为27.98 mg/g,约是新鲜杨梅的82.31%,较 $RF_{20}^{\circ C}$ 组提高1.24倍。因此, $NF_{100}^{\circ C}$ 为Vc保留率最高的处理方式和温度。

Vc具有强还原性,热稳定性较差,易氧化分解,其分解速率极易受温度的影响,在低温条件下可维持Vc的稳定性。王喜芳等^[26]研究发现,冷冻温度降低有利于Vc含量的保留,且冷冻温度越低对应冷冻速率越快,可使冻品快速降温,则效果越好。这主要是由于冷冻温度的降低加大冷冻温差,对应提高杨梅的换热强度,降低冰晶对细胞的破坏,缩短Vc降解的时间,并随冷冻速率的加快,减少胞内营养物质流失和延缓Vc分解速率,最大限度保留Vc含量。

2.6 不同冷冻方式对杨梅PPO活性和多酚、

抗氧化活性的影响

植物体中含有大量的多酚氧化酶(PPO),在 O_2 及温度等条件影响下,使组织中的酚类物质发生生化反应引起酶促褐变,对果实外观及品质产生不良影响。酚类提取物对氧自由基的吸收能力可表征为抗氧化能力。如下图5、6,不同冷冻处理对PPO和酚类物质和均有显著性差异($p < 0.05$)。冻融处理后PPO活性升高,其中 $IF_{20}^{\circ C}$ 、 $RF_{20}^{\circ C}$ 组显示较高的活性,NF处理组效果显著优于 $IF_{20}^{\circ C}$ 和 $RF_{20}^{\circ C}$ 处理,且随着处理

温度的降低, 活性呈下降趋势, NF₁₀₀ °C组活性最低, 为 30.5 U/(g·min), 与新鲜组 29.8 U/(g·min)最接近, 两者无显著差异。与之对应, 酚类含量则具有升高的趋势, NF₁₀₀ °C组(总酚、花色苷含量和抗氧化能力分别为 1.52 mg/g、0.89 mg/g、202.44 μmol/L)与新鲜组最接近, 总酚、花色苷、抗氧化能力(ORAC)保留率分别可达 93.99%、94.54%、95.27%, 较 RF₂₀ °C处理组分别提高了 35.55%、26.39%、57.44%。

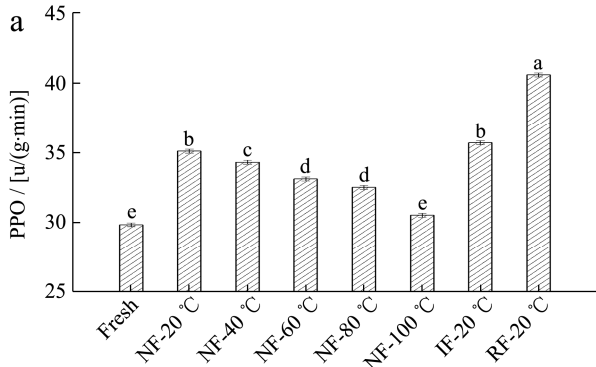


图5 不同冷冻方式对杨梅 PPO 的影响

Fig.5 Effect of different freezing methods on PPO activity of

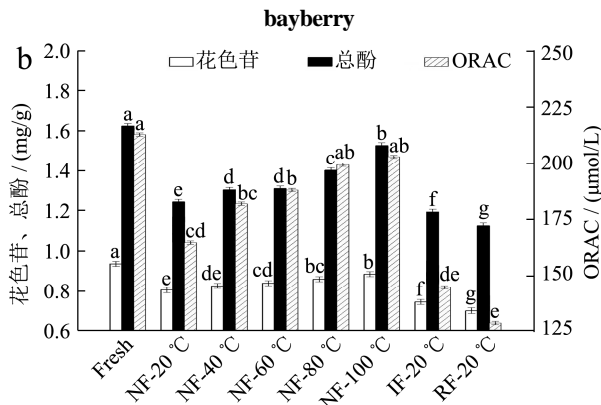


图6 不同冷冻方式对杨梅酚类物质的影响

Fig.6 Effect of different freezing methods on phenolic substances of bayberry

PPO 具有两种存在形态: 游离态和结合态。新鲜杨梅组织中的 PPO 与细胞器结合紧密, 活性相对较低; 在冷冻-解冻过程中酶活性随着外界刺激条件而改变, 细胞结构受到不同程度的破坏, 潜在的酶活被激活导致活性上升^[27]。冷冻温度越低, 对应冷冻速率和传质传热速率加快, 形成的冰晶细小且分布均匀, 则进一步降低了对细胞破坏程度, 降低冷冻温度使 PPO 与细胞器的结合保持较好, 从而降低 PPO 活性, Cano 等^[28]也有类似的研究报道。而总酚、花色苷均为酚类提取物, 其属于天然抗氧化活性物质, 其稳定性相对较差、易氧化。Holzwarth 等^[29]发现在冷冻过程中, PPO 仍具有一定的活性, 引起酚类物质发生一系列的氧化酶促反应, 导致抗氧化能力降低, 但当冷冻温度

较低且速率较快时, 可减缓其氧化酶促反应对抗氧化活性的影响, 反之, 缓冻方式则延长其反应时间, 导致酚类物质含量下降。故随着冷冻温度的降低及速率加快, 酚类物质含量呈现上升的趋势, 与之对应, PPO 活性降低; 总体变化趋势与冷冻时间、穿过最大冰晶生成带时间的变化基本相符。因此, 综合分析, 采用 NF₁₀₀ °C冷冻方式能最大程度维持果实良好品质。

3 结论

本实验以杨梅为对象, 研究不同冷冻方式对杨梅品质特性的影响, 测定冷冻时间、汁液流失率、总酚、花色苷、总糖、硬度、pH、TSS、TA、Vc、ORAC、PPO 等作为评价指标并对其分析。结果显示, 不同冷冻处理对杨梅品质特性存在显著性差异 ($p < 0.05$); 液氮处理组具有较好的速冻效果, 降低冷冻温度可提高冷冻速率, 缩短穿过最大冰晶生成带的时间, 最大程度地保证形成的冰晶细小而均匀, 避免冰晶的消长对细胞结构进一步的破坏; 其中, 以 NF₁₀₀ °C组效果最佳, RF₂₀ °C组处理效果最差, IF₂₀ °C组次之。综上所述, NF₁₀₀ °C冷冻方式对杨梅的保存最为适宜, 即能快速冻结杨梅, 又能最大程度的保留杨梅原有的色、香、味、质, 且冷冻温度越低, 对维持杨梅原有营养物质的效果越好。然而, 冻品的食用价值是由冷冻与解冻共同决定的, 为保证杨梅在解冻后仍能维持良好的品质, 下一步可对各种解冻方式作进一步的研究与探讨。

参考文献

- [1] BAO, Jin-song, CAI, Yi-zhong, SUN, Mei, et al. Anthocyanins, flavonols, and free radical scavenging activity of Chinese bayberry (*Myrica rubra*) extracts and their color properties and stability [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(6): 2327-2332
- [2] LI, Jiao, CHENG, Huan, LIAO, Xin-yu, et al. Inactivation of *Bacillus subtilis* and quality assurance in Chinese bayberry (*Myrica rubra*) juice with ultrasound and mild heat [J]. LWT - Food Science and Technology, 2019, 108:113-119
- [3] SHI Li-yu, CAO Shi-feng, SHAO Jia-rong, et al. Chinese bayberry fruit treated with blue light after harvest exhibit enhanced sugar production and expression of cryptochrome genes [J]. Postharvest Biology and Technology, 2016, 111: 197-204
- [4] 陈国烽. 杨梅保鲜技术研究进展[J]. 现代农业科技, 2012, 14: 282-283

CHEN Guo-feng. Research progress on fresh-keeping technique of bayberry [J]. Modern Agricultural Science and

- Technology, 2012, 14: 282-283
- [5] 阙斐,王豪.杨梅保鲜新技术研究进展[J].现代农业科技, 2018,15:240-241,243
- QUE Fei, WANG Hao. Research progress on new preservation technology of bayberry [J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2018, 15: 240-241, 243
- [6] Czajka, Caitlin. Nanowarming improves cryopreservation [J]. Science, 2017, 355(6328): 920-921
- [7] Dima J B, Santos M V, Baron P J, et al. Experimental study and numerical modeling of the freezing process of marine products [J]. Food and Bioproducts Processing, 2014, 92(1): 54-66
- [8] Adela M C, Gloria I G, Carlos E O. Effect of freezing rate on quality parameters of freeze dried soursop fruit pulp [J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111: 360-365
- [9] Utera M, Morcuende D, Estevez M. Temperature of frozen storage affects the nature and consequences of protein oxidation in beef patties [J]. Meat Science, 2014, 96(3): 1250-1257
- [10] Baoy, K Nagendra P, JIANG Yue-ming. Structure identification of a polysaccharide purified from litchi (*Litchi chinensis* Sonn.) pulp [J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 137: 570-575
- [11] Alothman M, Rajeev B, A A. Antioxidant capacity and phenolic content of selected tropical fruits from Malaysia, extracted with different solvents [J]. Food Chemistry, 2008, 115(3): 785-788
- [12] YU Yuan-shan, XU Yu-juan, WU Ji-jun, et al. Effect of ultra-high pressure homogenisation processing on phenolic compounds, antioxidant capacity and anti-glucosidase of mulberry juice [J]. Food Chemistry, 2014, 153: 114-120
- [13] JIANG Xuan-jing, LIN He-tong, SHI John, et al. Effects of a novel chitosan formulation treatment on quality attributes and storage behavior of harvested litchi fruit [J]. Food Chemistry, 2018, 252: 134-141
- [14] Steed L E, Truong V D. Anthocyanin content, antioxidant activity, and selected physical properties of flowable purple-fleshed sweet potato purees [J]. Journal of Food Science, 2008, 73(5): 215-221
- [15] Deutsch M J, Weeks C E. Microfluorimetric assay for vitamin C [J]. Ass Off Analyt Chem, 1965, 48: 1248-1256
- [16] Antonio G S, Luiz C T, Neide B, et al. Reduction of internal browning of pineapple fruit (*Ananas comusus* L.) by preharvest soil application of potassium [J]. Postharvest Biology and Technology, 2004, 35(2): 201-207
- [17] CHENG Li-na, SUN Da-wen, ZHU Zhi-wei, 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
- [18] Kim H W, Miller D K, YAN Fei-fei, et al. Probiotic supplementation and fast freezing to improve quality attributes and oxidation stability of frozen chicken breast muscle [J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 75: 34-41
- [19] 鲁珺,余海霞,杨水兵,等.液氮深冷速冻对三疣梭子蟹品质和微观组织结构的影响[J].中国食品学报,2016,9:87-94
- LU Jun, YU Hai-xia, YANG Shui-bing, et al. Effects of liquid nitrogen cryogenic and quick-freezing on quality and microstructure of *Trichogramma trichogramma* [J]. Chinese Journal of Food Science, 2016, 9: 87-94
- [20] LIU Dan, MA Ji, SUN Da-wen, et al. Prediction of color and pH of salted porcine meats using visible and near-infrared hyperspectral imaging [J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(11): 3100-3108
- [21] Hovingbolink, A H, Vedder, et al. Perspective of nirs measurements early post mortem for prediction of pork quality [J]. Meat Science, 2005, 69(3): 417-423
- [22] LIU Bing-hua, WANG Kai-fang, SHU Xiu-ge, et al. Changes in fruit firmness, quality traits and cell wall constituents of two highbush blueberries (*Vaccinium corymbosum* L.) during postharvest cold storage [J]. Scientia Horticulturae, 2019, 246, 557-562
- [23] 樊建,赵天瑞,曹建新,等.草莓液氮速冻工艺研究[J].制冷学报,2008,2:60-62
- FAN Jian, ZHAO Tian-rui, CAO Jian-xin, et al. Study on quick freezing technology of strawberry liquid nitrogen [J]. Journal of Refrigeration, 2008, 2: 60-62
- [24] Delgado A E, Rubiolo A C. Microstructural changes in strawberry after freezing and thawing processes [J]. LWT - Food Science and Technology, 2005, 38(2): 135-142
- [25] Anna R, Renato C N, Daniela V, et al. Modification of glass transition temperature through carbohydrates addition and anthocyanin and soluble phenol stability of frozen blueberry juices [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 56(2): 229-231

(下转第 330 页)