

文章编号: 1674-5566(2025)01-0201-11

DOI: 10.12024/jsou.20241104703

不同功率三频正交超声辅助冻结处理对大黄鱼品质影响

杨为昊¹, 梅俊^{1,2,3,4}, 谢晶^{1,2,3,4}

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海冷链装备性能与节能评价专业技术服务平台, 上海 201306; 3. 食品科学与工程国家级实验教学示范中心(上海海洋大学), 上海 201306; 4. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306)

摘要: 超声辅助冷冻(Ultrasound-assisted freezing, UAF)技术常用于大黄鱼(*Larimichthys crocea*)的冷冻保存, 为了提高冷冻大黄鱼的品质, 本研究在UAF的基础上, 引入正交模式, 研制出一种新型三频正交超声辅助冷冻(Triple-frequency orthogonal ultrasound-assisted freezing, TOUAF)技术。为探究不同功率TOUAF对冷冻大黄鱼品质的影响, 将大黄鱼经过不同功率(160 W、175 W、190 W、205 W)TOUAF处理后测定解冻损失、持水力、低场核磁共振(LF-NMR)和核磁共振成像(MRI)、色差、质构特性、TBA、蛋白质溶解度以及表面疏水性。结果显示, TOUAF-175能显著提高持水力(79.450%±1.571%), 减少解冻损失(2.343%±0.044%)和水分迁移。TOUAF-175较低的TBA值[(0.108±0.014)mg MDA/kg]表明有效抑制了脂质氧化。同时TOUAF-175在色差、质构特性以及提高蛋白质溶解度、降低表面疏水性方面具有优于其他功率组的效果。而功率更大的处理组由于大功率超声产生的潜热释放以及对冷冻样品造成的机械损伤, 导致其样品的品质反而有所降低。研究表明, 适当功率的TOUAF可以有效降低冷冻对鱼肉组织的损伤, 提高冷冻大黄鱼的品质。TOUAF-175是促进大黄鱼冷冻过程、提高冷冻大黄鱼品质的有效方法。

关键词: 大黄鱼; 超声辅助冷冻; 三频正交超声; 功率; 品质

中图分类号: TS 254.4 **文献标志码:** A

大黄鱼鲜嫩可口, 营养价值丰富。但由于微生物生长和自溶酶活性的作用, 死后大黄鱼易发生脂质和蛋白质氧化、蛋白质和ATP降解, 鱼肉易变质, 保质期短。为了延长大黄鱼的货架期, 通常采用冷冻的方法保存^[1]。冷冻可以显著延缓大黄鱼的变质。而目前较为常见的鼓风冷冻、浸泡冷冻等技术普遍存在冷冻速度慢、食品质量下降等缺点^[2]。缓慢冷冻引起的不稳定的大冰晶可能会伤害肌肉组织并降低鱼类的感官可接受性, 此外, 随着冷冻储存时间的延长, 冰晶再生长会加剧冷冻大黄鱼所受到的损伤。

在冷冻过程中, 冰晶的形成会影响细胞和肌肉纤维的完整性, 导致食品质量下降。冷冻速度的快慢会对冰晶的大小和形态及其分布情况产生不同程度的影响。缓慢冷冻引起的水产品中

大冰晶的形成和不均匀分布会使得细胞和组织结构受到不可逆的损害, 导致产品质量变差。为提高冷冻水产品的品质, 可通过加快冷冻速率以抑制生成冰晶的尺寸以及不规则分布程度。超声辅助冷冻(Ultrasound-assisted freezing, UAF)是在浸渍冷冻中加入超声波声场, 利用空化效应加速冷冻, 提高食品品质。空化现象发生在UAF的冻结过程中, 由于局部压力降低, 形成了大量的空化气泡。超声波使空化泡破裂, 空化泡释放的高压和微射流将形成的冰晶破碎成更小的碎片, 冰晶碎片发生二次成核, 长成新的冰晶。同时, 超声波促进了介质的流动, 从而提高了传质和传热的效率。通过设置不同的超声参数, 可以在不同程度上影响冰晶的形成, 从而有效控制冰晶的规模和扩散, 减少冰晶对食物内部组织的损

收稿日期: 2024-11-20 修回日期: 2024-12-22

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFD2401402); 国家农业产业技术体系(CARS-47)

作者简介: 杨为昊(1998—), 男, 硕士研究生, 研究方向为水产品冷冻。E-mail: yunior@126.com

通信作者: 谢晶, E-mail: jxie@shou.edu.cn

版权所有 ©《上海海洋大学学报》编辑部(CC BY-NC-ND 4.0)

Copyright © Editorial Office of Journal of Shanghai Ocean University (CC BY-NC-ND 4.0)

<http://www.shhydx.com>

伤,保持食物结构的完整性。CHEN等^[3]通过UAF将鲈鱼片在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻,然后测定鱼样品的冰晶形态、解冻损失等,并指出UAF可以通过控制冰晶的生长,提高冷冻食品的品质,有效地提高冷冻速率。研究表明,空化效应随着超声频率的增加而增强,且多频超声辅助冷冻(MUAF)的冷冻速率比单频超声辅助冷冻更快^[4]。MUAF对冻结效果的增强是因为多频超声的叠加增强了机械扰动,增加了空化产率。

在食品超声处理的研究中,多频超声显示出比单频超声更好的效果和优势,而有关多频超声的研究大多采用单水平面内的叠加声场,存在场强分布不均匀以及部分声场区域产生空化屏蔽等问题。关于三频超声辅助冷冻技术,目前在单一平面内进行三频叠加的研究较多,这是在单频、双频的基础上进行的技术开拓,其更快的冷冻速率对提高食品品质具有更好的效果,但由于其场强在单一平面内叠加,可能仍存在一定的不均匀性。因此正交超声作为一个较新的研究方向,在解决了场强传播不均匀等问题后成为了一种目前较先进的超声辅助冷冻技术。而目前将正交模式和三频超声辅助冷冻相结合的研究较少,通过正交模式,三频超声不同频率组合的可能性更多,研究前景及空间更宽广。本研究设置无超声组为对照,用4个不同功率(160 W、175

W、190 W、205 W)TOUAF对大黄鱼冷冻处理后进行各项品质指标检测,以探讨不同功率TOUAF对大黄鱼品质的影响。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜活的养殖大黄鱼[体质量(500 ± 20)g,体长(30 ± 5)cm]购自上海浦东新区芦潮港海鲜市场。

蛋白浓度试剂盒、丙二醛(MDA)测定试剂盒,购自上海捷诚生物科技有限公司。

1.2 仪器与设备

日立3900紫外分光光度计,日立仪器(上海)有限公司;EppendorfAG 22331 Hamburg离心机,德国Eppendorf公司;MesoMR23-060H.I低场核磁共振成像分析仪,上海纽迈科技有限公司;IKA均质器,艾卡(广州)仪器设备有限公司;BSA224S分析天平,广州深化生物技术有限公司;SMSTA.XT质构仪,英国StableMicroSystem公司;色差仪(YS6060,广东三恩时科技有限公司)。

TOUAF设备由本研究团队设计制造,是一个由3对水平方向的超声波换能器、一对垂直方向的换能器和一个六面体超声波槽体组成的超声波系统,通过切换超声波频率对大黄鱼进行不同频率的正交超声波冷冻处理。

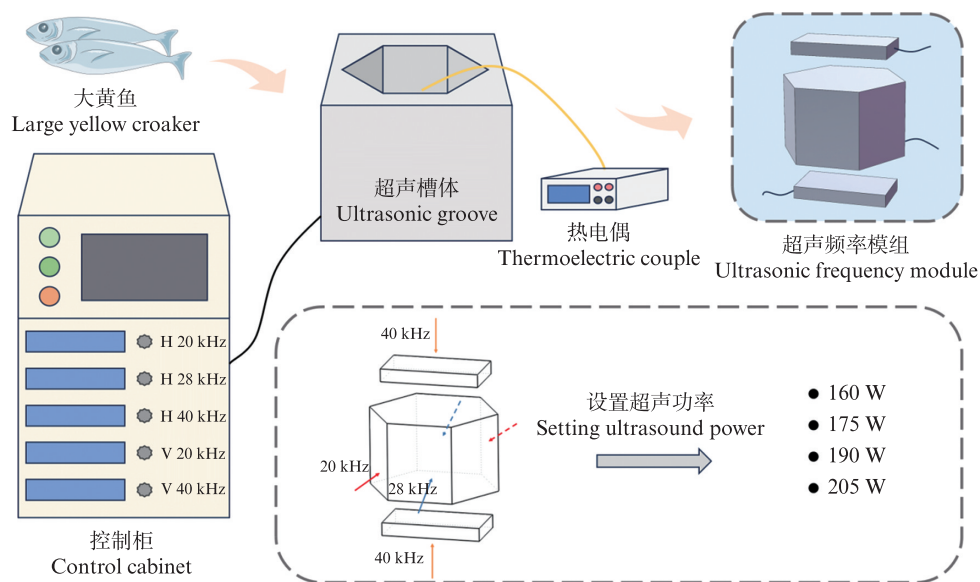


图1 大黄鱼三频正交超声辅助冷冻示意图

Fig. 1 Schematic diagram of triple-frequency orthogonal ultrasound-assisted freezing of large yellow croaker

1.3 样品的制备

将新鲜大黄鱼敲头宰杀后去除鳃和内脏,随后冲洗并装入聚乙烯袋中进行真空包装。如图1,将大黄鱼样品随机分配至5个处理组,通过浸没式冷冻(IF)以及4个不同功率(160 W、175 W、190 W、205 W)的三频正交超声辅助冷冻(TOUAF)进行冷冻处理降温至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后取出。其中TOUAF的3组超声频率设置为水平20、28 kHz + 垂直40 kHz。以质量浓度为298 g/L的氯化钙溶液作为制冷剂,温度保持在 $-25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。设置了30 s开启和30 s关闭的交替模式,以尽量减少冷冻过程中热效应的负面影响。通过T型热电偶观察温度变化,当温度降至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时将鱼取出,在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冰箱中存放5 d后再取出测量指标。

1.3.1 解冻损失

参考全潇洋等^[5]的方法,解冻前后将大黄鱼分别称重,解冻损失计算公式:

$$W_1 = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_1 为解冻损失,%; m_1 为解冻前鱼肉质量,g; m_2 为解冻后鱼肉质量,g。

1.3.2 持水能力(WHC)测定

取2 g大黄鱼块状鱼背肉,用两层滤纸包裹,置于离心管中。离心10 min, $5\,000 \times g$, $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。离心后用滤纸擦干表面水分,持水力计算公式:

$$W_2 = \frac{m_4}{m_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中: W_2 为解冻损失,%; m_3 为离心前鱼肉质量,g; m_4 为离心后鱼肉质量,g。

1.3.3 色差

使用色差仪检测样品的 L^* (明暗度)、 a^* (红绿度)和 b^* (黄蓝度)。总色差(ΔE)计算公式:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (3)$$

式中: ΔE 为总色差; L_0 为新鲜样品的明暗度; a_0 为新鲜样品的红绿度; b_0 为新鲜样品的黄蓝度。

1.3.4 pH

取2 g大黄鱼碎肉,加入蒸馏水18 mL。使用IKA均质器,将混合物均质30 s。使用pH计检测混合物的pH。

1.3.5 低场核磁共振(LF-NMR)分析和核磁共振成像(MRI)

将大黄鱼鱼背肉切成小立方体,用塑料薄膜包裹,防止表面水分损失。置于核磁共振探针的

圆柱管(直径70 mm)中。在LF-NMR分析仪上测量横向弛豫(T_2)。通过大黄鱼样品的MRI实验,以获得质子密度加权图像后伪彩。

1.3.6 质构(TPA)

将大黄鱼鱼背肉切割为 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的方块,采用SMSTA.XT质构仪对鱼肉进行硬度、弹性等指标的检测^[6]。试验用TPA P/36 R圆柱体,试验前、后转速1 mm/s,试验间隔3 s,鱼形变速率30%。

1.3.7 TBARS

称取0.1 g大黄鱼腹部鱼肉,采用丙二醛(MDA)测定试剂盒进行检测。

1.3.8 肌原纤维蛋白提取

准确称取2 g切碎的鱼背肉与20 mL的20 mmol/L Tris-HCl缓冲液,以 $11\,960 \times g$ 的速度离心15 min,弃上清液,重复两次。将20 mL的20 mmol/L含有0.6 mol/L KCl、pH 7.0的Tris-HCl缓冲剂加入沉淀中后均质,在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下静置3 h后,以 $11\,960 \times g$ 离心15 min,将上清液取出,得到肌原纤维蛋白(MP)溶液。采用Bradford法试剂盒对样本进行蛋白质含量的测定。

1.3.9 蛋白质溶解度

将MP溶液在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下以 $10\,000 \times g$ 离心20 min后重新测定蛋白质浓度,蛋白质溶解度计算公式:

$$S = \frac{c_2}{c_1} \times 100\% \quad (4)$$

式中: S 为蛋白质溶解度,%; c_1 为原蛋白液的蛋白含量,mg/mL; c_2 为离心后上清液中的蛋白含量,mg/mL。

1.3.10 表面疏水性

将MP溶液梯度稀释后,加入ANS溶液并在黑暗中混合30 min,分析荧光强度。根据每个梯度的测试结果计算出的斜率即为表面疏水性。

1.4 统计分析

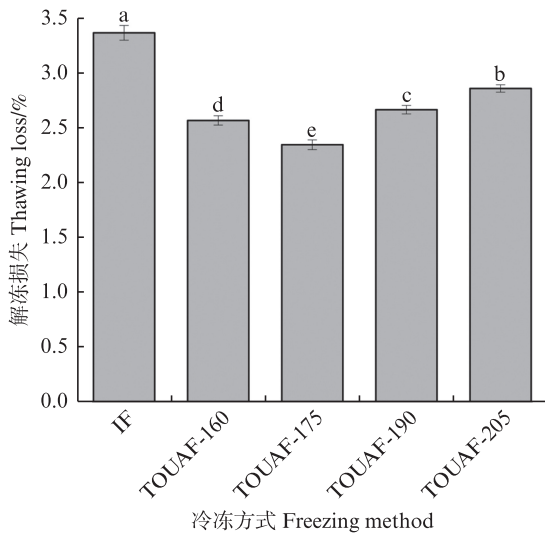
所有实验重复3次,使用SPSS 22.0和Origin 2021软件分析显著性差异和绘制曲线。

2 结果与分析

2.1 解冻损失与持水力(WHC)

解冻损失与食物的肌肉组织状态密切相关。解冻后流失的液体实际是冰晶在冷冻过程中破坏了细胞和组织所导致的^[7]。解冻的渗出液含有

大量水溶性味觉物质,如氨基酸或核苷酸,导致解冻鱼的味觉物质减少^[8]。解冻损失的增加也影响了鱼的风味,较低的解冻损失有利于鱼风味物质的维持。经过TOUAF处理的大黄鱼样品的解冻损失发生了显著变化(图2)。其中IF组样品的解冻损失达到了3.36%,而不同功率的TOUAF组解冻损失分别为2.56%、2.34%、2.66%和2.85%。可以发现,TOUAF有效降低了大黄鱼样品的解冻损失率。



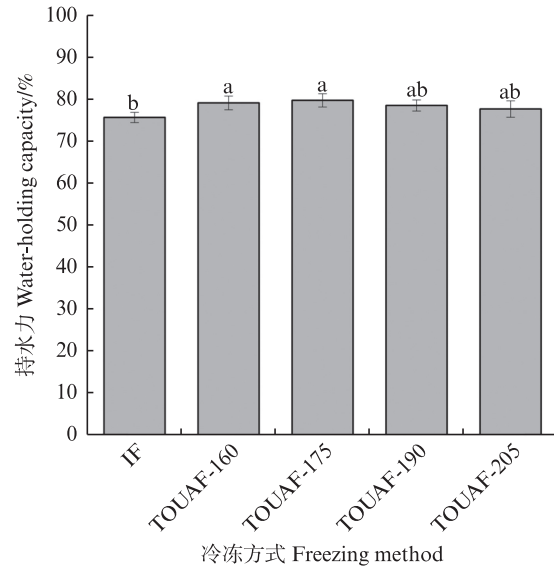
不同小写字母表示显著性差异($P < 0.05$)。Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

图2 不同TOUAF对大黄鱼解冻损失的影响

Fig. 2 Effect of different TOUAF on thawing loss of large yellow croaker

同样WHC也从不同角度反映了细胞保持鱼体内残余水分的能力^[9]。经TOUAF处理的样本WHC比IF组(75.39%)更高,整体在77.4%~79.45%(图3)。这可能是快速冷冻缩短了样品通过最大冰晶生成带的时间,使得食品内部形成的冰晶更小更均匀,细胞因冰晶造成的物理损伤也会越低^[10]。相反,IF的缓慢冻结使得水产品内部的冰晶体积大且分布不均,造成细胞受损降低了持水能力。在这项研究中,TOUAF能有效减少大黄鱼的解冻损失和离心损失,随着超声波组合功率的增加,WHC开始增加,然后略有下降。这可能是在冷冻过程中,较高的超声波频率产生了更多的额外热量,从而对冰晶的形成造成一定的阻碍^[11]。此外,超声波强度过大还会导致机械损伤,对肌肉组织造成一定损害^[12]。因此,适当功

率的TOUAF可以有效减少冷冻治疗形成的冰晶对肌肉组织的损伤,降低解冻损失,提高WHC。



不同小写字母表示显著性差异($P < 0.05$)。Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

图3 不同TOUAF对大黄鱼持水力的影响

Fig. 3 Effect of different TOUAF on the water holding capacity of large yellow croaker

2.2 色差和pH

颜色是消费者判断食品品质好坏的最直观的标准之一,其中肌红蛋白含量与 a^* 值相关,而脂质氧化 L^* 值和 b^* 值相关^[13]。经过不同冷冻处理的大黄鱼样品的 L^* 值呈现不同程度的变化(表1)。其中IF组的 L^* 值最高(47.38),而经过TOUAF处理的实验组 L^* 值同比降低了1.13~4.45。这是由于液体流失导致表面自由水含量增加而造成的色差^[14]。这可能是TOUAF的快速冷冻减少了水分流失,较低的表面自由水含量降低了颜色变化程度。不同处理组的 a^* 值和 b^* 值无明显差异($P > 0.05$)。总色差(ΔE)能较好地反映整体的颜色变化,其变化趋势与 L^* 值大致相同,不同处理组之间的差异较为明显。其中TOUAF-175处理的样品效果较好,总色差 ΔE 的变化程度较小。TOUAF通过快速冷冻一定程度上抑制了冰晶的生长,冰晶对细胞造成的损害会导致光的发散,这也是颜色变化的一个因素^[15]。TOUAF的快速冷冻保持了肌肉细胞的完整性,减少了鱼肉中水分的流失。而三频正交超声扩大了空化面积,促进了空化效应,大大减少了冰晶对鱼体组织的破坏。YU等^[16]还在研究中发

现,双频正交频率超声波可有效减少单频 UAF 的空化屏蔽,从而提高超声波的利用率。

当 pH 达到鱼蛋白中优势蛋白的等电点时,蛋白质中的极性基团会相互吸引,这会导致 WHC 降低并影响鱼的品质。通常,pH 的变化主

要取决于微生物和内生性酶降解蛋白质产生的氨、有机硫化物和胺的含量^[17]。如表 1 所示,在本研究中 IF 和不同功率 TOUAF 的样品 pH 均未呈现出明显变化($P>0.05$)。这可能是冷冻研究的时间较短,不会导致 pH 的显著变化。

表 1 不同 TOUAF 对大黄鱼色差和 pH 的影响
Tab. 1 Effect of different TOUAF on the color and pH of large yellow croaker

冷冻方式 Freezing method	色差 Color				pH
	L*	a*	b*	ΔE	
IF	47.38±0.08 ^a	-2.63±0.83 ^a	-3.92±1.08 ^a	6.11±0.09 ^a	6.88±0.030 ^a
TOUAF-160	45.22±0.27 ^c	-2.71±0.40 ^a	-3.35±0.25 ^a	3.95±0.28 ^c	6.83±0.038 ^a
TOUAF-175	42.93±0.27 ^c	-2.96±0.24 ^a	-2.67±1.08 ^a	2.36±0.58 ^c	6.71±0.042 ^b
TOUAF-190	44.32±0.34 ^d	-2.74±0.52 ^a	-2.85±1.27 ^a	3.33±0.93 ^d	6.66±0.069 ^b
TOUAF-205	46.25±0.06 ^b	-2.86±0.28 ^a	-2.99±0.72 ^a	5.05±0.16 ^b	6.72±0.040 ^b

注:同行不同小写字母表示显著性差异($P<0.05$)。

Notes: Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$).

2.3 低场核磁共振(LF-NMR)分析和核磁共振成像(MRI)

通过低频核磁共振(LF-NMR)测量氢质子的 T_2 弛豫时间,可测量样品中的水分分布和迁移^[18]。曲线中的 3 个峰代表鱼体内水的 3 种状态。结合水以 T_{21} 为代表,其状态稳定,难以改变。不易流动水是鱼体内水的主要状态,分布在鱼的肌肉纤维中,用 T_{22} 表示。 T_{23} 是自由水,可在细胞间自由流动,容易导致水分流失^[19]。除此之外,大黄鱼在解冻后,细胞膜遭到了破坏,肌原纤维受损严重,难以将细胞外间隙中融化的水分重新吸收回胞内。因此,部分不易流动水就会转化为自由水。鱼体内的水大部分以不易流动水的形式存在,通过 T_{22} 峰值的变化可以反映水在样品中的分布和迁移情况^[20]。各组大黄鱼样品经冷冻处理后横向 T_2 弛豫时间无明显变化(图 4)。IF 组的不易流动水含量明显降低,这是因为肌肉结构在冷冻过程中受到缓慢冷冻所生成大冰晶的破坏^[21]。经 TOUAF 处理的组别优势明显,其中 TOUAF-175 和 TOUAF-190 的 T_{22} 值高于其他组,不易流动水含量最高。这表明 TOUAF 减少了细胞由于冰晶生长而受到的损伤,有效抑制了不易流动水的迁移。SUN 等^[22]在对鲤鱼进行 UIF 处理和冷冻贮藏中发现类似的结论,UIF 通过空化效应促进了冰晶的成核和再结晶,减少了冰晶对

细胞组织的损伤,有效延缓了冷冻鲤鱼的变质。结果表明,TOUAF 增强了垂直和水平超声场的场强,扩大了空化区域,促进了空化效应,促进形成细小均匀的冰晶,降低了自由水的含量,减少了样品冷冻过程中细胞内水分的迁移。

核磁共振成像(MRI)可以直观地反映水分的分布情况,红色区域表示水分含量较高,蓝色区域表示水分含量较低^[23]。根据伪彩图像显示(图 5),IF 组外观呈黄色,表明样品中的部分水分已经发生迁移并流失。而 TOUAF 组普遍呈现出更深的红色,这与之前分析中不易流动水含量的结果类似。

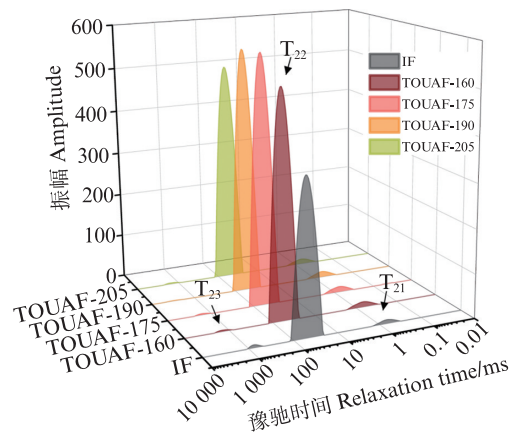


图 4 不同 TOUAF 处理大黄鱼的横向弛豫图谱
Fig. 4 T_2 relaxation spectra of large yellow croaker with different TOUAF treatments

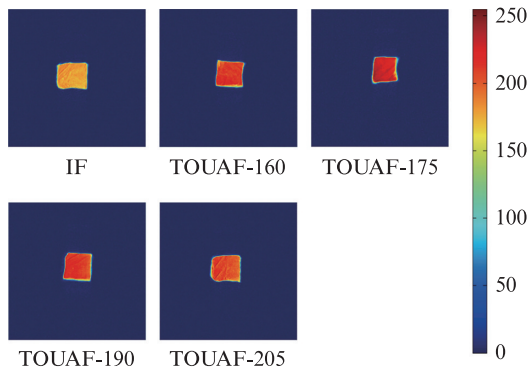


图5 不同TOUAF处理大黄鱼的核磁共振成像
Fig. 5 Magnetic resonance imaging (MRI) of large yellow croaker with different TOUAF treatments

2.4 质构特性(TPA)

质构特性是消费者对于水产品的最直观评价,硬度、咀嚼性和回弹性等质构特性无疑是食品的重要因素,会直接影响消费者的选择^[24]。冷冻处理后的大黄鱼样品硬度呈现出不同的变化(表2)。IF组的硬度最低(3 288.77 g),随着正交超声模式的引入和超声功率的逐渐增加,各组样品的硬度均有显著差异($P<0.05$),呈现先上升后

下降的趋势。其中TOUAF-175的硬度最高(5 365.53 g)。同时相较于IF组,TOUAF-160、TOUAF-175、TOUAF-190、TOUAF-205的弹性分别上升了0.14%、0.25%、0.18%、0.09%;内聚性分别上升了0.67%、0.90%、0.76%、0.52%;咀嚼性分别上升了0.49%、1.16%、0.60%、0.43%;回弹性分别上升了0.70%、0.99%、0.83%、0.56%。通过加快冷冻速度,TOUAF可促进形成细小、均匀的冰晶,从而防止因冰晶破坏肌肉纤维而导致的水分流失和蛋白质分子聚集^[25]。但是整体来看,随着功率的增加,TOUAF呈现出先上升后下降的趋势,相较于功率更高的TOUAF-190和TOUAF-205,TOUAF-175同样具有更好的质地特性。这可能是由于大功率的超声波在冷冻过程中释放了过多的潜热,同时对肌肉组织造成了一定的损伤,使得大黄鱼样品的质量略有下降^[26]。结果表明,TOUAF-175较为合适的超声波功率能更好提升冷冻大黄鱼的品质,选择合适的超声功率对大黄鱼的质构特性有更积极的影响。

表2 不同TOUAF对大黄鱼质构特性的影响
Tab. 2 Effect of different TOUAF on the texture of large yellow croaker

冷冻方式 Freezing method	硬度 Hardness	弹性 Springiness	内聚性 Cohesiveness	咀嚼度 Chewiness	回弹性 Resilience
IF	3 288.77±209.21 ^c	0.44±0.015 ^d	0.21±0.009 ^d	499.70±32.384 ^d	0.086±0.003 ^e
TOUAF-160	4 713.31±384.27 ^b	0.50±0.006 ^c	0.35±0.016 ^b	745.19±7.297 ^{bc}	0.146±0.003 ^c
TOUAF-175	5 365.53±96.49 ^a	0.55±0.008 ^a	0.40±0.015 ^a	1 081.26±17.867 ^a	0.171±0.006 ^a
TOUAF-190	5 005.85±251.69 ^{ab}	0.52±0.006 ^b	0.37±0.013 ^b	799.35±75.036 ^b	0.157±0.007 ^b
TOUAF-205	4 662.68±279.99 ^b	0.48±0.011 ^c	0.32±0.006 ^c	714.76±33.548 ^c	0.134±0.007 ^d

注:同行不同小写字母表示显著性差异($P<0.05$)。

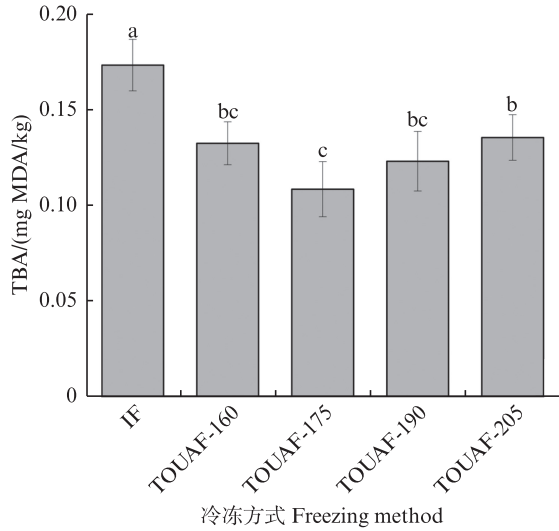
Notes: Different lowercase letters indicate significant differences ($P<0.05$).

2.5 TBARS

TBARS通过检测二次氧化产物来评估鱼体内脂质氧化的程度^[27]。图6表明了不同冷冻处理后各组样品的TBARS值均有不同程度的变化,IF和TOUAF各组的的结果具有显著性差异($P<0.05$)。冷冻形成的冰晶会损坏肌肉纤维,导致氧化前体物质的释放和鱼体内脂质氧化程度的增加,因此冷冻样本的TBARS值会有所增加^[24]。IF的TBARS值最高(0.173 mg MDA/kg)。与IF相比,TOUAF能有效抑制冷冻样品TBARS值的升高。与质构特性的结果类似,TOUAF随着功率的增加其样品的TBARS值呈现先下降后略有增加的趋势,其中TOUAF-175的TBARS值最低

(0.108 mg MDA/kg)。MA等^[28]发现,冷冻过程中由于冰晶生长,肌肉完整性的受损加速了氧化反应,UIF控制了冰晶形成的大小,有效降低了TBARS值,UIF还通过抑制酶活性减缓了鱼类脂质氧化的程度。GUO等^[29]指出超声产生的热效应促进脂质氧化,超声功率过大导致TBARS值升高,这与本研究的结论一致。TOUAF处理通过增大空化面积加快了冻结速度,形成的细小冰晶更好地保持了细胞的结构完整性。同时TOUAF通过快速冷冻降低脂酶、磷脂酶和脂氧合酶的活性,有效地减缓了鱼类脂质氧化。此外,选择合适的正交超声功率(TOUAF-175)也能有效降低热效应对脂质氧化的影响,显著降低

TBARS 值。



不同小写字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

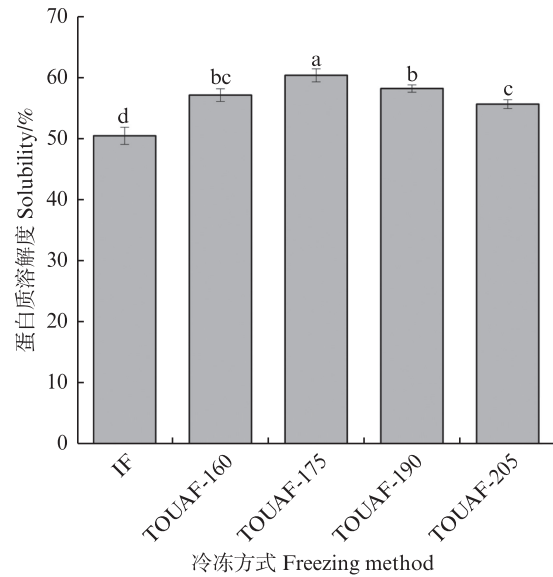
图6 不同 TOUAF 对大黄鱼 TBARS 的影响

Fig. 6 Effect of different TOUAF on the TBARS of large yellow croaker

2.6 蛋白质溶解度

鱼类冷冻保存过程中容易发生 MP 变性和不溶性高分子量 MP 的聚集, 聚集物不易溶解, 导致 MP 溶解度下降。因此蛋白质溶解度可以反映肌肉蛋白氧化变性的程度。如图 7, IF 的蛋白质溶解度为 50.43%, 引入正交模式后, TOUAF 样品的蛋白质溶解度较 IF 提高了 5.19%~9.90%。TOUAF-175 的蛋白质溶解度最高 (60.33%)。结果表明, TOUAF 显著提高了冷冻大黄鱼的蛋白质溶解度 ($P < 0.05$)。这可能是冷冻过程中的空化效应产生了影响, 打破了控制蛋白质聚集体分子间交联的物理作用力, 阻碍了蛋白质大分子的聚集, 增加了蛋白质的溶解度^[30]。TOUAF 通过正交模式扩大了空化区域, 促进了空化, 对冷冻样品的蛋白水解有积极影响。此外, 冰晶的形成破坏了肌肉组织, 导致蛋白质结构展开, 导致蛋白质变性和聚集。ZHANG 等^[31]报道, 冰晶破坏肌肉组织, 暴露疏水性基团并聚集蛋白质内的不溶性物质。小冰晶的规则分布可以减少对蛋白质结构的机械损伤, 减缓蛋白质的聚集, 提高蛋白质的溶解度。功率过大的超声波会导致内部疏水性基团的暴露, 从而降低蛋白质的溶解度。TOUAF-175 采用适当频率的正交超声组合, 扩大空化面积, 提高空化率, 同时避

免过度超声对肌肉造成机械损伤。更快的冷冻速率在肌纤维之间形成了细小冰晶, 有效减缓了蛋白质的聚集, 提高了大黄鱼样品的蛋白质溶解度。



不同小写字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)。
Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

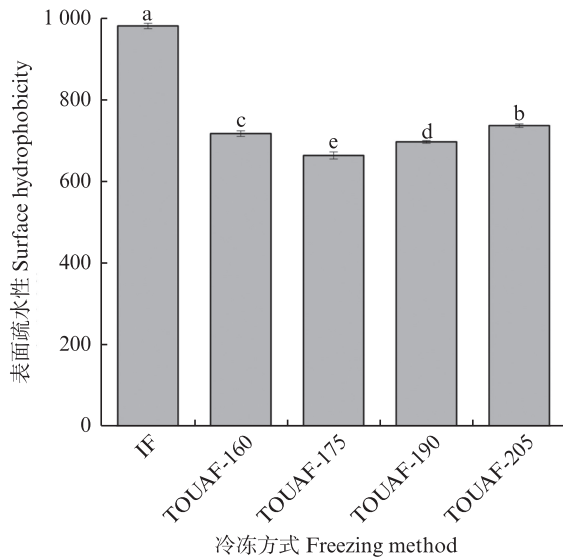
图7 不同 TOUAF 对大黄鱼蛋白质溶解度的影响

Fig. 7 Effect of different TOUAF on the protein solubility of large yellow croaker

2.7 表面疏水性

表面疏水性可反映蛋白质表面的变化^[32]。蛋白质分子结构的改变会暴露疏水氨基酸残基, 从而导致表面疏水性的增加^[33]。图 8 反映出不同冷冻处理后各组样品的表面疏水性均有不同程度的提高。这表明冷冻处理使大黄鱼样品的蛋白质构象发生了改变, 促进了蛋白质结构的展开, 暴露了疏水性基团。IF 的表面疏水性最高, 这可能是由于缓慢的冷冻破坏了肌肉细胞, 导致蛋白质结构展开和结构紊乱^[34]。TOUAF 相对较低的表面疏水性可能是由于正交超声放大了空化区域, 降低了蛋白质的展开程度, 使其构象更加稳定, 减少了 MP 展开过程中疏水氨基酸残基的暴露。TOUAF 各组的表面疏水性整体相差不多, 但仍呈现先下降后上升的趋势。TOUAF-175 的表面疏水性更低, 这可能是由于适当的正交超声频率组合减少了快速冷冻对肌肉细胞的损伤, 减少了冷冻过程中对肌肉的机械损伤。这与 SUN 等^[35]的结论一致, 适当功率的超声可以减少暴露的疏水性基团和降低表面疏水性。结果表

明, TOUAF 促进了空化, 加速了冻结过程, 有效降低了蛋白质的表面疏水性。



不同小写字母表示显著性差异 ($P < 0.05$)。

Different lowercase letters indicate significant differences ($P < 0.05$).

图 8 不同 TOUAF 对大黄鱼表面疏水性的影响

Fig. 8 Effect of different TOUAF on the surface hydrophobicity of large yellow croaker

3 讨论

现有的 UAF 技术都有一个共同的问题, 即它们都将超声波叠加在同一个水平二维平面上, 而忽略了立体空间的三维性。这就导致在食品冷冻过程中, 超声场强无法保证均匀传播, 超声区域存在空化屏蔽等问题。因此, 在 MUAF 的基础上, 可以引入正交超声的创新点, 在水平平面和垂直平面上用不同频率的超声波覆盖整个三维空间, 以减少 MUAF 中超声波传播不均匀、存在空化屏蔽等弊端。而目前尚未有关于三频正交超声辅助冷冻 (TOUAF) 的深入研究。

UAF 在冷冻过程中产生空化效应, 空化泡的破裂和崩塌加速了冷冻过程, 大大降低了冰晶形成对鱼肉组织的损伤。而在 UAF 的基础上, TOUAF 引入了一种在水平和垂直方向上叠加多组频率的声场模式, 扩大了空化区域, 有效解决了单频扩散时的空化屏蔽和不均匀性问题^[36]。TIAN 等^[37]发现, 双频正交超声可以显著提高马铃薯冷冻过程中的空化率, 显著缩短总冷冻时间。YE 等^[38]发现多频 UAF 的冻结率更高, 多频超声模式的空化更稳定, 气泡生长速率和崩溃压力更高。

在本研究中, 不同功率 TOUAF 处理的大黄鱼样品各项指标的结果各有不同。解冻损失和持水力在一定程度上可以反映鱼肉的保水能力, 这也表明鱼肉细胞内的水发生了不同程度的迁移以及状态转换, 而通过 LF-NMR 和 MRI 可以进一步观察水分的流失及迁移情况。同样, 色差及 TPA 在相对较直观的感官程度上反映出了鱼肉品质的变化, 而通过 TBARS 可以检测鱼肉的脂质氧化程度, 这反映出色泽以及质地产生变化的原因。蛋白质溶解度以及表面疏水性的变化表明肌原纤维蛋白结构发生了变化, 导致了大分子的聚集、蛋白质变性和水分迁移等。这说明冷冻过程中冰晶对细胞结构的损伤程度有所不同, 通过 TOUAF 技术抑制冰晶生长可以有效减缓细胞受损。

ZHAI 等^[39]研究结果表明, TOUAF 以正交方式叠加多个超声频率, 使超声场强分布均匀, 促进了微流动和空化效应, 显著提高了声压级, 扩大了空化区域。但是空化气泡的破裂会产生高压和高温, 影响冰晶的成核过程, 降低冰晶的冻结速率。ZHANG 等^[26]在不同功率水平下的超声冷冻研究中也得出了类似的结论, 高强度超声在冷冻过程中产生的过多热量会阻碍传热过程, 超声功率的提高会对冷冻效率产生负面影响。研究结果也表明, TOUAF-175 在各项品质指标方面有更好的表现, 说明适当功率的 TOUAF 能增强空化效应, 促进冰晶成核, 提高冷冻大黄鱼品质。

4 结论

本研究考察了 4 种不同功率 (160 W、175 W、190 W、205 W) TOUAF 对大黄鱼 MP 结构、肌肉质量和细胞内水分迁移情况的影响。结果表明: TOUAF-175 对冷冻大黄鱼的品质有显著影响。TOUAF 可以有效减少解冻损失和水分迁移, 提高冷冻大黄鱼的保水能力。不同功率处理组之间相比, TOUAF-175 的大黄鱼样品具有更好的色泽和质构特性。其较低的 TBARS 值也表明脂质氧化有所降低。此外, TOUAF-175 具有更高的蛋白质溶解度和更低的表面疏水性。而随着功率的增加, 由于大功率超声产生的潜热释放以及对冷冻样品造成的机械损伤, 其样品的品质反而有所降低。适当功率的 TOUAF 可以有效降低冷冻对鱼肉组织的损伤, 提高冷冻大黄鱼的品

质。TOUAF-175是促进大黄鱼冷冻过程、提高冷冻大黄鱼品质的有效方法。本研究探讨了不同功率TOUAF对大黄鱼品质的影响,可以为三频正交超声辅助冷冻技术的不同组合以及模式研究提供参考,为提高冷冻大黄鱼品质的新技术提供了理论依据。

作者声明本文无利益冲突

参考文献:

- [1] 薛长湖,李兆杰.我国水产品加工和流通产业科技现状与发展趋势[J].水产学报,2023,47(11):119817.
XUE C H, LI Z J. Current situation and development trend of science and technology in aquatic product processing and circulation industry of China[J]. Journal of Fisheries of China, 2023, 47(11): 119817.
- [2] 张陈晨,谢晶.超声波辅助冻结/解冻技术及设备分析[J].制冷技术,2023,43(5):60-65,80.
ZHANG C H, XIE J. Analysis on ultrasonic assisted freezing/thawing technology and equipment[J]. Chinese Journal of Refrigeration Technology, 2023, 43(5): 60-65, 80.
- [3] CHEN X Q, LIU H Y, LI X X, et al. Effect of ultrasonic-assisted immersion freezing and quick-freezing on quality of sea bass during frozen storage[J]. LWT, 2022, 154: 112737.
- [4] MA X, MEI J, XIE J. Effects of multi-frequency ultrasound on the freezing rates, quality properties and structural characteristics of cultured large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 76: 105657.
- [5] 全潇洋,张怡,刘宝林,等.不同解冻方式对金枪鱼品质特性的影响[J].上海海洋大学学报,2024,33(5):1283-1291.
TONG X Y, ZHANG Y, LIU B L, et al. Effect of different thawing methods on the quality characteristics of tuna[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2024, 33(5): 1283-1291.
- [6] 周倩倩,谢晶.不同温度贮藏过程中海鲈鱼品质变化和货架期预测模型的建立[J].上海海洋大学学报,2020,29(3):457-466.
ZHOU Q Q, XIE J. Changes of quality characteristics and establishment of shelf-life prediction model for sea bass during storage at different temperatures[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2020, 29(3): 457-466.
- [7] DOU X, WANG Y Q, WU Y Y, et al. Analysis and evaluation of nutritional components in liver of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) [J]. CyTA - Journal of Food, 2020, 18(1): 551-560.
- [8] SUN Q X, ZHANG C, LI Q X, et al. Changes in functional properties of common carp (*Cyprinus carpio*) myofibrillar protein as affected by ultrasound - assisted freezing [J]. Journal of Food Science, 2020, 85(9): 2879-2888.
- [9] ZHENG Y, SHI Y Z, YANG X, et al. *Flammulina velutipes* polysaccharide improves the water-holding capacity in the dorsal muscle of freeze-thawed cultured large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) [J]. Food Chemistry, 2023, 403: 134401.
- [10] KONG C H Z, HAMID N, LIU T T, et al. Effect of antifreeze peptide pretreatment on ice crystal size, drip loss, texture, and volatile compounds of frozen carrots [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016, 64(21): 4327-4335.
- [11] CHENG X F, ZHANG M, XU B G, et al. The principles of ultrasound and its application in freezing related processes of food materials: a review [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2015, 27: 576-585.
- [12] YANG K, MA X, BIAN C H, et al. Effect of multi-frequency ultrasound-assisted immersion freezing on quality changes in large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) during frozen storage [J]. Food Bioscience, 2023, 54: 102828.
- [13] 郭全友,李松,李保国,等.冻藏时间对养殖大黄鱼体色和肌肉品质的影响[J].食品与发酵工业,2020,46(23):99-107.
GUO Q Y, LI S, LI B G, et al. Effects of frozen storage time on body color and muscle quality of cultured *Pseudosciaena crocea* [J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(23): 99-107.
- [14] BIAN C H, YU H J, YANG K, et al. Effects of single-, dual-, and multi-frequency ultrasound-assisted freezing on the muscle quality and myofibrillar protein structure in large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) [J]. Food Chemistry: X, 2022, 15: 100362.
- [15] DE OLIVEIRA MONTESCHIO J, DE SOUZA K A, VITAL A C P, et al. Clove and rosemary essential oils and encapsulated active principles (eugenol, thymol and vanillin blend) on meat quality of feedlot-finished heifers [J]. Meat Science, 2017, 130: 50-57.
- [16] YU H, XIE J. Effect of different orthogonal double frequency ultrasonic assisted freezing on the quality of sea bass[J]. Food Chemistry: X, 2023, 18: 100704.
- [17] MUELA E, SAÑUDO C, CAMPO M M, et al. Effect of freezing method and frozen storage duration on instrumental quality of lamb throughout display[J]. Meat Science, 2010, 84(4): 662-669.
- [18] LIAN F L, CHENG J H, MA J, et al. LF-NMR and MRI analyses of water status and distribution in pork patties during combined roasting with steam cooking [J]. Food

- Bioscience, 2023, 56: 103325.
- [19] SUN H L, ZHAO Y Q, ZHAO J, et al. Ultrasound thawing for improving the eating quality and off-flavor of frozen duck meat and its possible mechanisms[J]. LWT, 2023, 187: 115314.
- [20] WANG Y Y, YAN J K, RASHID M T, et al. Dual-frequency sequential ultrasound thawing for improving the quality of quick-frozen small yellow croaker and its possible mechanisms [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 68: 102614.
- [21] KUANG S Y, HU L H, ZHANG S N, et al. Comparison of air freezing, liquid immersion freezing and pressure shift freezing on freezing time and quality of snakehead (*Channa Argus*) fillets [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2023, 88: 103450.
- [22] SUN Q X, SUN F D, XIA X F, et al. The comparison of ultrasound-assisted immersion freezing, air freezing and immersion freezing on the muscle quality and physicochemical properties of common carp (*Cyprinus carpio*) during freezing storage [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 281-291.
- [23] ZHAO X Y, GUO R T, LI X X, et al. Effect of oil-modified crosslinked starch as a new fat replacer on gel properties, water distribution, and microstructures of pork meat batter [J]. Food Chemistry, 2023, 409: 135337.
- [24] LIU L, JIAO W J, XU H, et al. Effect of rapid freezing technology on quality changes of freshwater fish during frozen storage[J]. LWT, 2023, 189: 115520.
- [25] WU Z Y, MA W R, XIAN Z J, et al. The impact of quick-freezing methods on the quality, moisture distribution and microstructure of prepared ground pork during storage duration [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 78: 105707.
- [26] ZHANG M C, NIU H L, CHEN Q, et al. Influence of ultrasound-assisted immersion freezing on the freezing rate and quality of porcine longissimus muscles[J]. Meat Science, 2018, 136: 1-8.
- [27] LI H Y, WANG Y, ZHANG J X, et al. Prediction of the freshness of horse mackerel (*Trachurus japonicus*) using E-nose, E-tongue, and colorimeter based on biochemical indexes analyzed during frozen storage of whole fish[J]. Food Chemistry, 2023, 402: 134325.
- [28] MA X, MEI J, QIU W Q, et al. Influence of multi-frequency ultrasound-assisted freezing on the freezing rate, physicochemical quality and microstructure of cultured large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) [J]. Frontiers in Nutrition, 2022, 9: 906911.
- [29] GUO Z L, GE X Z, YANG L H, et al. Ultrasound-assisted thawing of frozen white yak meat: effects on thawing rate, meat quality, nutrients, and microstructure [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 70: 105345.
- [30] ZHANG C, LIU H T, XIA X F, et al. Effect of ultrasound-assisted immersion thawing on emulsifying and gelling properties of chicken myofibrillar protein [J]. LWT, 2021, 142: 111016.
- [31] ZHANG C, CHEN Q, SUN Q X, et al. Ultrasound-assisted freezing retards the deterioration of functional properties of myofibrillar protein in chicken breast during long-term frozen storage[J]. LWT, 2022, 170: 114064.
- [32] ZHANG Z Y, REGENSTEIN J M, ZHOU P, et al. Effects of high intensity ultrasound modification on physicochemical property and water in myofibrillar protein gel [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 960-967.
- [33] KONG D W, HAN R W, YUAN M D, et al. Ultrasound combined with slightly acidic electrolyzed water thawing of mutton: effects on physicochemical properties, oxidation and structure of myofibrillar protein [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 93: 106309.
- [34] ZHANG C, SUN Q X, CHEN Q, et al. Effectiveness of ultrasound-assisted immersion thawing on the thawing rate and physicochemical properties of chicken breast muscle [J]. Journal of Food Science, 2021, 86(5): 1692-1703.
- [35] SUN Q X, DONG X P, ZHENG O Y, et al. Protein oxidation/aggregation during ultrasound thawing at different powers impair the gel properties of common carp (*Cyprinus carpio*) myofibrillar protein [J]. LWT, 2024, 191: 115592.
- [36] CHEN J H, ZHANG X, CHEN Y, et al. Effects of different ultrasound frequencies on the structure, rheological and functional properties of myosin: Significance of quorum sensing [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2020, 69: 105268.
- [37] TIAN Y, ZHANG P Z, ZHU Z W, et al. Development of a single/dual-frequency orthogonal ultrasound-assisted rapid freezing technique and its effects on quality attributes of frozen potatoes [J]. Journal of Food Engineering, 2020, 286: 110112.
- [38] YE L Z, ZHU X J, HE Y, et al. Effect of frequency ratio and phase difference on the dynamic behavior of a cavitation bubble induced by dual-frequency ultrasound [J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2021, 165: 108448.
- [39] ZHAI W, LIU H M, HONG Z Y, et al. A numerical simulation of acoustic field within liquids subject to three orthogonal ultrasounds [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 130-135.

Effects of different power triple-frequency orthogonal ultrasound-assisted freezing treatments on the quality of large yellow croaker (*Larimichthys crocea*)

YANG Weihao¹, MEI Jun^{1,2,3,4}, XIE Jing^{1,2,3,4}

(1. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Professional Technology Service Platform on Cold Chain Equipment Performance and Energy Saving Evaluation, Shanghai 201306, China; 3. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering (Shanghai Ocean University), Shanghai 201306, China; 4. Shanghai Engineering Research Center of Aquatic Product Processing & Preservation, Shanghai 201306, China)

Abstract: Ultrasound-assisted freezing (UAF) technology is commonly used in the freezing preservation of large yellow croaker (*Larimichthys crocea*). In order to improve the quality of frozen large yellow croaker, this study introduced orthogonal mode on the basis of UAF. A novel technique of Triple-frequency orthogonal ultrasound assisted freezing (TOUAF) was developed. In order to explore the effects of different power TOUAF on the quality of frozen large yellow croaker, the thawing loss, water retention, low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and magnetic resonance imaging (MRI), chromatic difference, texture properties, TBA, protein solubility and surface hydrophobicity were measured after TOUAF treatment with different powers (160 W, 175 W, 190 W, 205 W). The results showed that TOUAF-175 could significantly increase water retention (79.450%±1.571%), reduce thawing loss (2.343%±0.044%) and water migration. The low TBA value of TOUAF-175 [(0.108±0.014) mg MDA/kg] indicated that TOUAF-175 effectively inhibited lipid oxidation. At the same time, TOUAF-175 has better effects than other power groups in terms of color difference, texture properties, improving protein solubility and reducing surface hydrophobicity. However, the quality of the frozen samples in the treatment group with higher power decreased due to the release of latent heat and mechanical damage to the frozen samples. The study showed that proper power of TOUAF could effectively reduce the damage of frozen fish tissue and improve the quality of frozen large yellow croaker. TOUAF-175 is an effective method to promote the freezing process and improve the quality of frozen large yellow croaker.

Key words: large yellow croaker; triple-frequency orthogonal ultrasound; ultrasound-assisted freezing; power; quality