

3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾冻融循环期间品质及营养变化影响

蓝蔚青, 赵亚楠, 胡潇予, 梅俊, 谢晶

Effects of three antifreeze agents on quality and nutrition of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during freezing and thawing cycles

LAN Weiqing, ZHAO Yanan, HU Xiaoyu, MEI Jun, XIE Jing

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12024/jsou.20200903176>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[迷迭香提取物对凡纳滨对虾冷藏期间品质与蛋白特性变化影响](#)

Effect of Rosemary Extract on the Quality and Protein Properties of White Leg Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during Chilled Storage
广东海洋大学学报. 2021, 41(3): 82 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-9159.2021.03.011>

[冻融循环对南极磷虾虾肉糜滋味成分的影响](#)

Effects of Freezing and Thawing Cycles on Taste Components of Minced Antarctic Krill
渔业科学进展. 2019, 40(2): 155 <https://doi.org/10.19663/j.issn2095-9869.20180810005>

[4种微生物制剂对凡纳滨对虾育苗水质及仔虾存活的影响](#)

Effects of Four Microbial Preparations on Water Quality and Postlarval Survival of Pacific White Shrimp *Litopenaeus vannamei*
水产科学. 2020, 39(3): 316 <https://doi.org/10.16378/j.cnki.1003-1111.2020.03.003>

[不同比例复合益生菌对凡纳滨对虾生长、免疫及抗氨氮能力的影响](#)

Effects of different proportions of a group of compound bacteria on growth, innate immunity, and ammonia nitrogen resistance in Pacific white shrimp, *Litopenaeus vannamei*
中国水产科学. 2015, 22(6): 1299 <https://doi.org/10.3724/SP.J.1118.2015.14565>

[不同淀粉糊化度对凡纳滨对虾生长和体营养成分的影响](#)

The effects of pre-gelatinization of cornstarch on the growth performance and body composition in Pacific white leg shrimp *Litopenaeus vannamei*
大连海洋大学学报. 2010, 25(5): 402 <https://doi.org/10.16378/j.cnki.1003-1111.2010.05.002>

[凡纳滨对虾虾仁在冻藏过程中品质变化研究](#)

Study on *Penaeus vannamei* quality changes during frozen storage
南方水产科学. 2010, 6(4): 37 <https://doi.org/10.3969/j.issn.1673-2227.2010.04.007>

文章编号: 1674-5566(2021)05-0922-10

DOI:10.12024/jsou.20200903176

3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾冻融循环期间品质及营养变化影响

蓝蔚青^{1,2,3}, 赵亚楠¹, 胡潇予¹, 梅俊^{1,2,3}, 谢晶^{1,2,3}

(1. 上海海洋大学 食品学院, 上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心, 上海 201306; 3. 上海海洋大学 食品科学与工程国家级实验教学示范中心, 上海 201306)

摘要:为评估蔗糖山梨醇、三聚磷酸钠与卡拉胶寡糖等3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾冻融期间的抗冻保水效果,分析其营养及风味变化,将新鲜样品分别在30 g/L的蔗糖山梨醇(sucrose sorbitol, SS)、30 g/L三聚磷酸钠(sodium tripolyphosphate, ST)与30 g/L卡拉胶寡糖(carrageenan oligosaccharides, CO)溶液中浸渍处理2 h,以无菌水浸渍处理2 h为对照组(CK)。样品经聚乙烯(polyethylene, PE)袋包装后冻藏。其间,实验模拟了凡纳滨对虾流通期间的6次冻融循环,分别以持水力(water holding capability, WHC)、Ca²⁺-ATPase活性、核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)与傅立叶变换红外显微成像(fourier transform infrared imaging, FT-IRI)为评价指标,同时结合基本营养成分与氨基酸分析,综合评价3种抗冻剂处理对冻融凡纳滨对虾的保水效果及品质变化影响。结果得出,与SS、ST处理相比,CO处理能有效延缓冻融样品的WHC、Ca²⁺-ATPase活性与基本营养成分下降;由氨基酸分析得出,冻融会使样品中的游离氨基酸含量发生变化,卡拉胶寡糖处理组样品冻融期间的鲜甜味氨基酸、必需氨基酸与氨基酸总量均保持在较高水平;MRI与FT-IRI分析可直观反映冻融凡纳滨对虾的蛋白含量变化与水分迁移状况。可见,卡拉胶寡糖处理对冻融凡纳滨对虾的蛋白质、脂肪与水分的保护作用效果明显,能在发挥良好抗冻保水效果的同时,较好延缓凡纳滨对虾冻融期间的营养成分降低与品质劣变。

关键词: 抗冻剂; 冻融循环; 凡纳滨对虾; 品质; 营养价值

中图分类号: S 983 **文献标志码:** A

凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)俗称南美白对虾,原产于南美洲太平洋沿岸热带水域,为广温广盐性热带虾类,于1988年首次引入我国^[1]。其因营养价值高、肉质鲜美且对环境适应性强等优点,深受消费者喜爱,在中国的市场潜力不断提升^[2]。凡纳滨对虾在我国2019年海水养殖虾类中的养殖产量占比达3/4以上,且呈递增趋势^[3]。然而,其组织蛋白酶活性强,虾肉易在微生物和内源酶的作用下发生蛋白质变性与脂肪氧化分解,导致营养价值与食用品质下降,甚至腐败变质^[4-5]。

虾类的传统保鲜方法主要有化学保鲜与低温保鲜。考虑到化学保鲜剂残留带来的食品安全问题,其应用推广相应受限^[6]。冻藏保鲜效果明显,但长期冻藏会使虾体干耗增大,膨大冰晶

也会引起虾肉细胞受损与汁液流失,使其品质劣变^[4,7]。其次,在实际流通与生产加工过程中,温度波动还会加剧虾体肌肉蛋白的氧化降解,使组织软化,对冻藏品品质影响极大^[8]。

目前,在水产品冻藏期间常用的抗冻保水剂主要有糖类和多聚磷酸盐两种。糖类抗冻保水剂除传统的蔗糖和山梨醇混合物、壳聚糖外,一些更健康的新型抗冻保水剂逐渐受到人们关注^[9]。卡拉胶寡糖是一种高分子多糖,作为卡拉胶的降解产物,其甜度更低、热量更小,溶解性、安全性与稳定性均有所改善^[10]。MA等^[8]和XIE等^[11]研究发现,与多聚磷酸盐、褐藻寡糖及海藻糖相比,卡拉胶寡糖能与虾肉蛋白分子相互作用,更好保护肌肉蛋白质,减少水分流失;齐贺等^[12]研究得出,与海藻糖、低聚木糖及海藻胶寡

收稿日期: 2020-09-15 修回日期: 2021-01-20

基金项目: 现代农业产业技术体系建设专项(CARS-47-G26);上海市科委平台能力建设项目(19DZ2284000)

作者简介: 蓝蔚青(1977—),男,博士,高级工程师,研究方向为水产品保鲜技术。E-mail: wqlan@shou.edu.cn

通信作者: 谢晶, E-mail: jxie@shou.edu.cn

糖相比,卡拉胶寡糖处理能更好维持虾仁肌肉组织完整性与肌纤维束的致密排列,对其品质特性保护较好;ZHANG等^[13]研究了卡拉胶寡糖对凡纳滨对虾的冷冻保护作用,以焦磷酸钠为对照,发现寡糖处理可延缓持水力的下降、肌肉组织结构的损伤,提高其冷冻贮藏过程中蛋白质的稳定性;蓝蔚青等^[14]采用傅里叶变换中红外结合激光显微拉曼光谱技术,分析得出卡拉胶寡糖可保护凡纳滨对虾肉蛋白二级结构和氢键,延缓脂肪族疏水基和侧链酪氨酸残基暴露,减缓虾肉品质下降。然而,前期关于卡拉胶寡糖对凡纳滨对虾冻融期间品质变化影响的研究较少,将傅里叶变换红外显微成像与核磁成像技术进行快速无损检测更鲜有涉及。

因此,本实验将新鲜凡纳滨对虾在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻12 h后,于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下解冻12 h,模拟水产品运输加工过程中的冻融循环。拟由持水力、 Ca^{2+} -ATPase活性指标,结合MRI与FT-IRI技术,分析蔗糖山梨醇、三聚磷酸钠与卡拉胶寡糖等3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间水分与蛋白质变化影响。同时,通过其基本营养成分与氨基酸分析,综合评估3种抗冻剂处理后,凡纳滨对虾冻融期间的营养变化,旨在为深入分析卡拉胶寡糖的作用机制,将其作为健康高效抗冻剂投入水产品加工产业提供理论参考。

1 材料与方 法

1.1 材料与试剂

鲜活凡纳滨对虾(*Litopenaeus vannamei*)购于上海市临港农工商超市,选取体表无损体质量(15 ± 1) g、体长(13 ± 1) cm的活虾。将其置于低温泡沫箱,30 min内运至实验室,碎冰粹死。

主要试剂:山梨醇(食品级)、蔗糖(食品级)、三聚磷酸钠(食品级)、卡拉胶寡糖(500~1 000 u,食品级)购于青岛博智汇力生物科技有限公司;CuSO₄·5H₂O、K₂SO₄、三氯乙酸购于上海生工生物工程股份有限公司,均为国产分析纯;超微量Ca²⁺-ATPase活性试剂盒购于南京建成生物工程研究所;KBr(光谱纯)、NaOH(色谱纯)购于上海安谱科学仪器有限公司。

1.2 仪器与设备

主要仪器设备:MesoMR23-060H-1型低场核磁共振仪(上海纽迈电子科技有限公司);FJ200-

S型数显高速均质机(杭州齐威仪器有限公司);Spotlight 400型傅里叶红外光谱显微成像仪(美国PerkinElmer公司);L-8800型氨基酸全自动分析仪(日本日立公司)等。

1.3 方法

1.3.1 原料处理

将完整鲜活的样品碎冰粹死后洗净,随机分为4组,结合文献^[12]与前期预实验^[14],分别将各组样品在30 g/L蔗糖山梨醇(Sucrose sorbitol, SS)、30 g/L三聚磷酸钠(Sodium tripolyphosphate, ST)与30 g/L卡拉胶寡糖(Carrageenan oligosaccharides, CO)中浸渍处理2 h,期间每隔20 min搅拌1次,以无菌蒸馏水浸渍处理作为空白对照组(CK)。样品处理后置于聚乙烯保鲜袋中,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冷冻12 h后,4 $^{\circ}\text{C}$ 下解冻12 h,为1次冻融,共重复6次。在每次冻融处理后,分析样品的WHC、Ca²⁺-ATPase活性与基本营养成分,并在第2、4、6次冻融处理后进行MRI、FT-IRI与氨基酸分析。

1.3.2 持水力

根据吴晓等^[15]法,称取2.0 g样品用滤纸包裹,置于冷冻离心机中2 000 r/min离心15 min,去滤纸称质量,持水力(water holding capability, WHC)的计算公式:

$$W_{\text{HC}} = [1 - (M_1 - M_2) / M_1] \times 100 \quad (1)$$

式中: W_{HC} 为持水力,%; M_1 为离心前样品质量,g; M_2 为离心后样品质量,g。

1.3.3 MRI分析

凡纳滨对虾经“去头、去尾、去壳”等三去处理后,将其用保鲜膜包裹,放入核磁检测管中。采用Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列,根据CHENG等^[16]的T2测定参数设置,测定温度为32 $^{\circ}\text{C}$ 。在测定条件为重复等待时间(TR)=500 ms,回波时间(TE)=18.2 ms时,通过MSE成像序列得到样品的质子密度成像。利用拉莫尔定律,得到由8次扫描累加而成的图谱,由上海纽迈电子科技有限公司提供的软件进行映射和伪彩,最后得到质子密度图。

1.3.4 Ca²⁺-ATPase活性

按超微量Ca²⁺-ATPase测定试剂盒说明书进行操作,依次加入样本和试剂混匀后,室温静置5 min于波长636 nm处,双蒸水调零,测定各管的吸光度值,Ca²⁺-ATPase活性的计算公式如下:

$$A = [(OD_3 - OD_2) / (OD_1 - OD_0)] \times 0.336 / C \quad (2)$$

式中: A 为 Ca^{2+} -ATPase 活性, U/mg; OD_0 为空白管吸光度值; OD_1 为标准管的吸光度值; OD_2 为对照管的吸光度值; OD_3 为测定管的吸光度值; C 为待测样本蛋白浓度, mg/mL。

1.3.5 FT-IRI 分析

将样品置于 50 mL 离心管中, 在冻干机中处理 72 h。随后取出样品, 置于加有 KBr 粉末的玛瑙乳钵中研磨 20 ~ 30 s, 压成直径为 13 mm 圆片。将其放入机器样品光路中, 设置参数为: 扫描波数范围 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ ~ 750 cm^{-1} , 分辨率 16 cm^{-1} , 干涉仪速度 1.0 cm/s , 每像素扫描 30 次。

1.3.6 基本营养成分分析

依据 GB/T 5009.5—2016^[17] 与 GB/T 5009.6—2016^[18] 进行粗蛋白、粗脂肪含量测定; 依据 GB/T 5009.236—2016^[19] 与 GB/T 5009.4—2016^[20] 进行水分、灰分含量测定。

1.3.7 氨基酸分析

称取 2.0 g 剁碎的虾肉于试管中, 加入 5 g/100 mL $C_2HCl_3O_2$ 溶液 15 mL, 匀浆均质, 经 5 min 超声后静置 2 h, 10 000 r/min 冷冻离心 10 min, 取上清液用 NaOH 溶液调节 pH 至 2.0 并定容至 10 mL, 经水相滤膜过滤后待上机测定。

1.4 数据处理

实验重复 3 次, 结果用平均值 \pm 标准偏差表示。采用 SPSS 19.0 软件进行 Duncan 氏显著性分析和 ANOVA 单因素方差分析, 差异显著水平 $P < 0.05$; 用 Origin 7.5 软件作图。

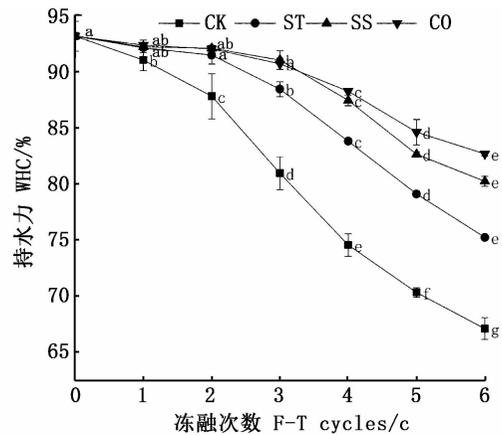
2 结果

2.1 持水力

冻融期间的温度波动易造成虾肉中的蛋白质冷冻变性和肌肉组织中冰晶体的膨大, 使细胞机械损伤, 导致肌肉持水力下降, 并对其嫩度、弹性等品质带来影响^[21]。

由图 1 可知, 4 组样品的持水力均呈下降趋势。其中, 抗冻剂组样品持水力的下降速度明显缓于对照组样品, 表明抗冻剂处理能减缓凡纳滨对虾冻融期间的持水力下降, 减少其解冻时的汁液流失, 在一定程度上减弱冰晶对细胞破损。有研究^[22]表明, 在冻融循环过程中, 凡纳滨对虾持水力的持续下降是由于冰晶的生长随冻融循环加快, 连续的温度波动会加剧虾体的组织软化和

蛋白冷冻变性。卡拉胶寡糖处理组样品在第 6 次冻融循环结束时, 其持水力仅下降了 11.86%, 而经 SS 与 ST 处理的虾样持水力显著下降, 分别下降 15.25% 与 20.61%。可见, 卡拉胶寡糖在冻融过程中对凡纳滨对虾肌肉组织中水分的保护效果要优于三聚磷酸钠与蔗糖山梨醇混合物。吴海潇^[4]研究发现, 卡拉胶寡糖处理能有效抑制冷冻虾仁解冻损失率, 其持水力的下降趋势与本研究结果一致。卡拉胶寡糖处理良好的效果, 可能由于卡拉胶寡糖对蛋白结构具有较好的稳定效果, 其表面的活性羟基基团可与肌肉蛋白中金属离子螯合, 形成紧密的三维网络结构, 阻止肌肉组织内部水分的大量流失^[23]。



不同小写字母代表组内显著差异 ($P < 0.05$)。

Different small letters in the figure represent significant differences within groups ($P < 0.05$).

图 1 3 种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间持水力变化影响

Fig. 1 Effects of three antifreeze agents on the changes of WHC in *Litopenaeus vannamei* during F-T cycles

2.2 MRI

通过核磁成像伪彩图的亮度变化可直观揭示凡纳滨对虾肌肉中的水分含量变化及水分迁移状况。在一般情况下, 样品中的水分含量越高, 其伪彩图中的颜色越趋于红色; 反之趋于蓝色^[24]。

由图 2 可知, 随反复冻融次数增加, 4 组虾样的伪彩图颜色均由深红逐渐趋淡红或黄色, 这种变化在 CK 组最为明显, 而卡拉胶寡糖处理组的颜色变化程度最小。冻融循环加剧了样品中水分的迁移流失, 而抗冻剂处理可明显保护细胞结构, 锁住肌肉内水分^[25]。这与夏克鑫^[26]研究冻

融循环对大菱鲆品质影响时采用 LF-NMR 观察到的 T2 加权成像图变化相一致。通过 MRI 图,结合持水力与基本营养成分分析结果可知,与磷

酸盐、山梨醇蔗糖混合物相比,同浓度的卡拉胶寡糖处理对凡纳滨对虾冻融期间的保水效果更佳。

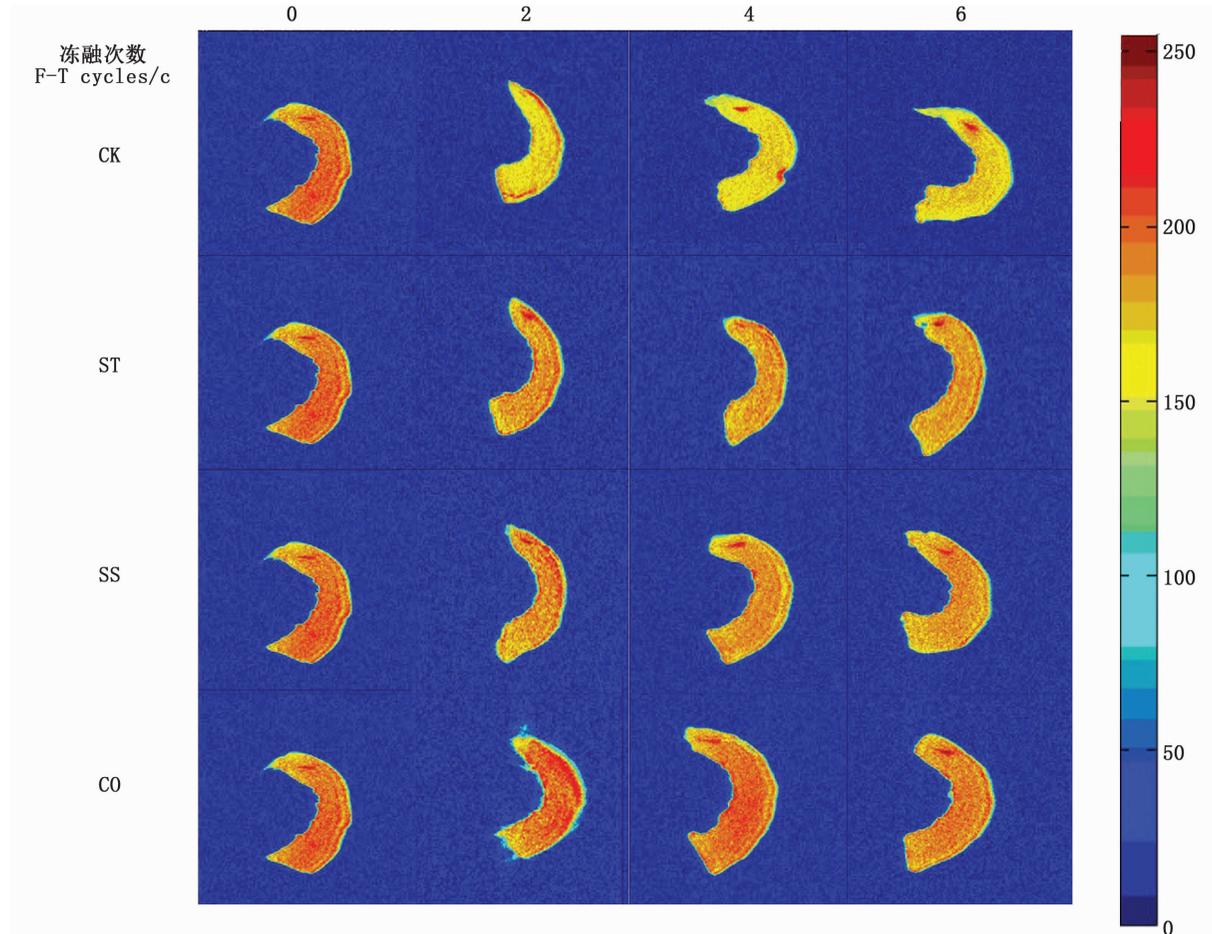


图2 3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间MRI变化影响

Fig. 2 Effects of three antifreeze agents on the changes of MRI in *Litopenaeus vannamei* during F-T cycles

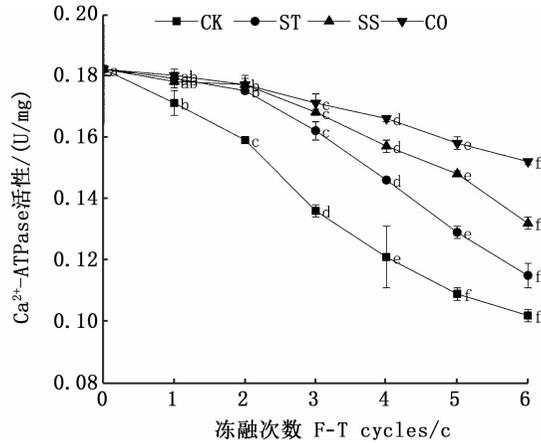
2.3 Ca^{2+} -ATPase 活性

反复冻融会加剧肌球蛋白头部结构的改变,致使肌肉组织内 Ca^{2+} -ATPase 活性下降,故凡纳滨对虾中的肌原纤维蛋白 Ca^{2+} -ATPase 活性反映其蛋白变性程度,酶活性下降则对应蛋白变性^[27]。图3为3种抗冻剂处理对反复冻融凡纳滨对虾 Ca^{2+} -ATPase 活性变化影响。

由图3可知,凡纳滨对虾经过6次冻融后,CK组的 Ca^{2+} -ATPase 活性由0.181 U/mg prot 迅速降至0.101 U/mg prot。CO组样品的 Ca^{2+} -ATPase 活性在第3次冻融循环结束时,其值下降趋势较ST与SS组样品缓慢,由此表明卡拉胶寡糖对蛋白保护作用的优势在第2次冻融后逐渐

显现。CO、SS与ST组样品经6次冻融循环后,酶活性分别下降17.13%、28.18%与39.23%。 Ca^{2+} -ATPase 活性降低主要由于强烈的温度波动加剧虾肉中的肌原纤维断裂,使其蛋白质冷冻变性。3种抗冻剂处理可显著抑制 Ca^{2+} -ATPase 活力下降,其酶活力均高于CK组样品,其中以卡拉胶寡糖组的作用效果最明显。卡拉胶寡糖对蛋白保护作用可能通过取代部分水分子与蛋白残基形成氢键,减少侧链疏水基的暴露,稳定蛋白二级结构,达到抗冻保水效果^[14]。ZHANG等^[28]研究了卡拉胶低聚糖和低聚木糖对温度波动下冻虾仁冰晶生长和重结晶的影响,发现冻虾仁经卡拉胶寡糖浸渍处理后,其在肌原纤维蛋白含

量、 Ca^{2+} -ATPase 活性等方面均有显著改善,卡拉胶寡糖处理对肌肉蛋白质的稳定性有明显影响,并抑制了肌肉蛋白质的降解。



图中不同小写字母代表组内显著差异 ($P < 0.05$)。

Different small letters in the figure represent significant differences within groups ($P < 0.05$).

图3 3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间 Ca^{2+} -ATPase 活性变化影响

Fig. 3 Effects of three antifreeze agents on the changes of Ca^{2+} -ATPase activity in *Litopenaeus vannamei* during F-T cycles

2.4 FT-IRI 分析

红外光谱联合显微镜成像技术,利用官能团化学分析,可直观反映样品中物质组成含量及分布变化情况^[29-30]。为分析冻融凡纳滨对虾蛋白变化情况,选取 $1.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \sim 1.7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 波长范围进行扫描,在红外成像图中,虾样中的蛋白含量越高,吸光度越强,其颜色越趋粉红;反之,颜色越趋于暗蓝^[14]。

由图4可知,样品在红外成像图中随反复冻融次数的增加,颜色逐渐由粉红趋于暗蓝,表明虾样中蛋白含量逐渐减少。其中:CK组样品的蛋白含量减少最明显,尤其在第4次冻融循环后;样品经6次冻融后,SS组样品的蛋白含量高于ST组;在冻融循环结束后,CO组红外成像图仍保持大面积红色。凡纳滨对虾中蛋白含量的下降主要由于冻融循环破坏了凡纳滨对虾肌肉蛋白二级结构的稳定性,造成其蛋白冷冻与氧化变性^[14]。3种抗冻剂的加入可明显改善蛋白质的减少,而卡拉胶寡糖对蛋白的保护效果最佳。该结果与图3中凡纳滨对虾的 Ca^{2+} -ATPase 活性变化相一致。由此得出,傅里叶红外成像可较好表征凡纳滨对虾贮藏期间的蛋白含量变化。

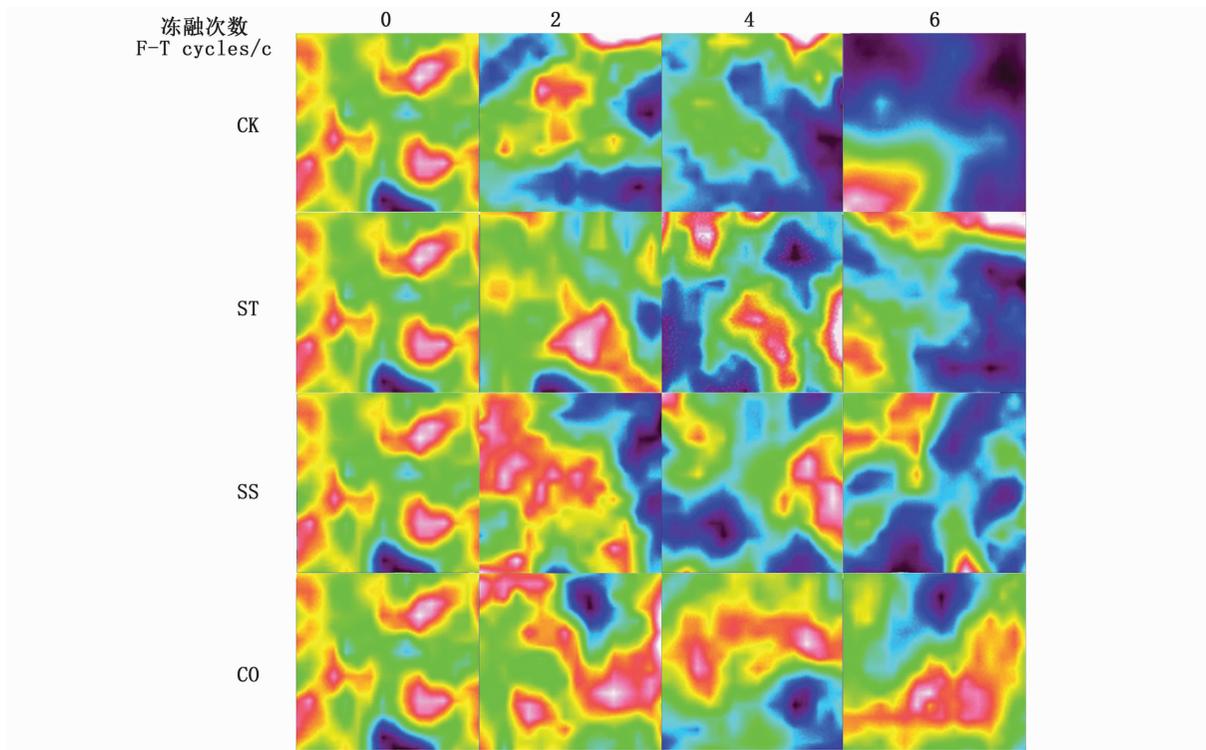


图4 3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间 FT-IRI 变化影响

Fig. 4 Effects of three antifreeze agents on the changes of FT-IRI in *Litopenaeus vannamei* during F-T cycles

2.5 3种抗冻剂处理对反复冻融凡纳滨对虾营养变化影响

2.5.1 基本营养分析

凡纳滨对虾受到较大温度波动的影响,肌肉组织中冰晶生长和再结晶,其内的蛋白质、脂肪与水分等基本营养成分混杂在一起,甚至组织破损随汁液流失于细胞外。脂肪水解产生的部分游离脂肪酸和脂肪氧化产物同蛋白质进一步作用,使蛋白质的空间构象紊乱,加速其变性^[31]。

由图5可知,凡纳滨对虾样品中的粗蛋白与水分含量随冻融循环均呈下降趋势,这与红外成像及MRI伪彩图结果一致。此外发现,4组虾样

的粗脂肪含量均显著下降。与CK组相比,抗冻剂处理组样品在整个冻融期间的基本营养成分始终保持较好水平,其中CO组样品最佳。部分学者^[32]认为,反复冻融会造成冰晶生长,破坏细胞结构,导致细胞内脂质氧化初级产物碳氢化合物、醛酮类形成与释放,加速水产品蛋白质与脂肪的氧化水解、异味与变色发生。卡拉胶寡糖可有效抑制凡纳滨对虾水分和粗蛋白的下降,保持其较高含量,这可能归因于卡拉胶寡糖可与虾肌球蛋白相互作用,通过与极性残基形成氢键来取代蛋白质表面周围的部分水分子,维持虾仁肌肉蛋白质构象稳定^[33]。

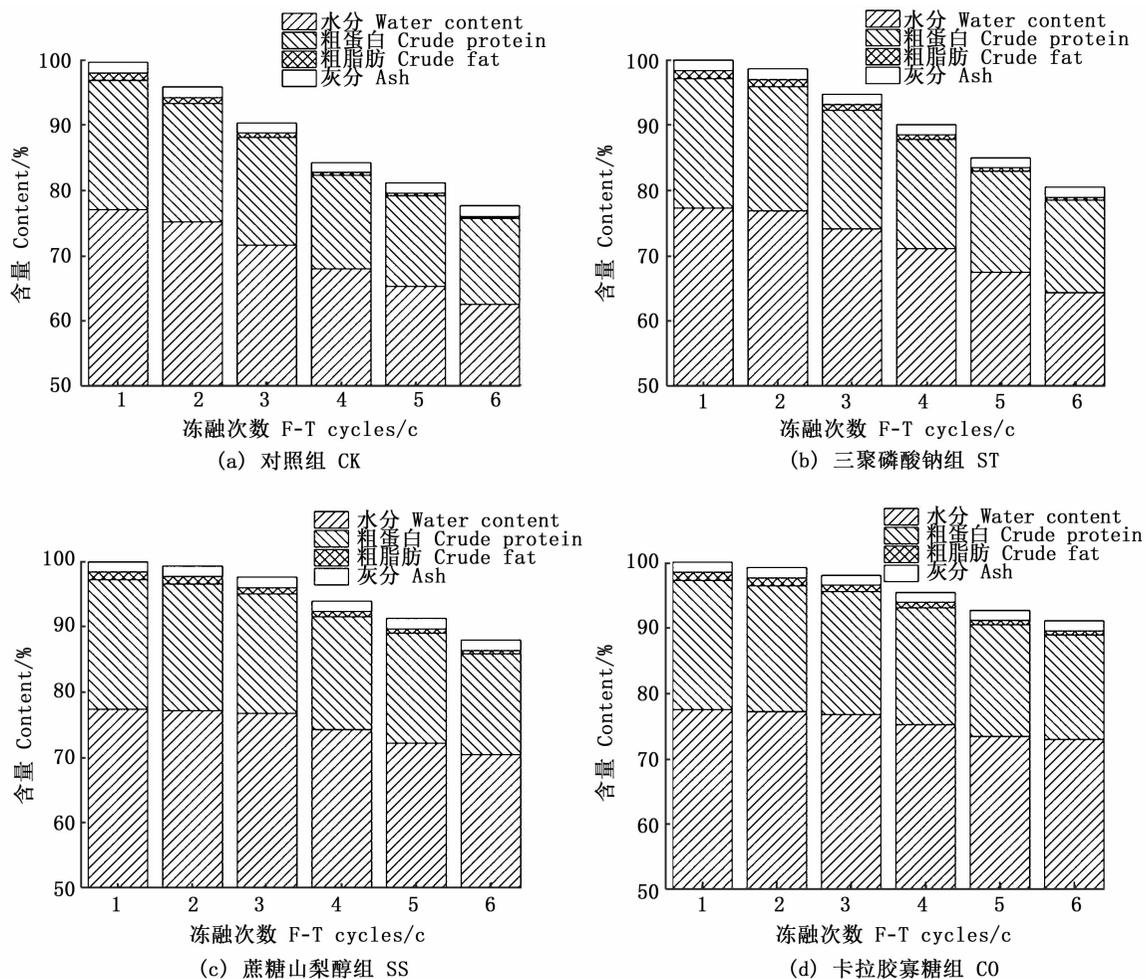


图5 3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间主要营养成分变化影响

Fig. 5 Effects of three antifreeze agents on the changes of main nutritional components in *Litopenaeus vannamei* during F-T cycles

2.5.2 氨基酸分析

冻融凡纳滨对虾在内源酶与微生物共同作

用会加速虾肉中的蛋白质与脂肪氧化分解,使部分氨基酸含量发生变化,造成营养劣变。

由表1可知,新鲜凡纳滨对虾肌肉中含量较高的氨基酸主要为甘氨酸、精氨酸与丙氨酸,其含量分别为389.69 mg/100 g、236.01 mg/100 g与89.60 mg/100 g。样品随着冻融次数的增加,各氨基酸含量随之下降。同时,由于样品细胞组织的机械损伤,氨基酸随汁液流失而溶出组织外,虾肉中的氨基酸总量、必需氨基酸与鲜甜味氨基酸含量均呈下降趋势^[34]。这种趋势在CK与ST组样品中变化最为明显,而CO与SS组相差不大,降幅均较小。苦味氨基酸总量呈上升趋势,是导致虾肉的风味品质劣变的因素之一,特

别是作为重要的水产品增味氨基酸的精氨酸含量也逐渐降低^[35]。此外研究还发现:样品在第4次冻融循环结束后,ST组中组氨酸与酪氨酸等苦味氨基酸含量明显高于CK组样品,说明三聚磷酸钠处理可能会加剧虾肉后期风味劣变;而在CO与SS组样品中,丝氨酸与苏氨酸鲜甜味氨基酸含量有轻微上升,表明卡拉胶寡糖和蔗糖山梨醇处理可改善对虾甜味氨基酸的呈味效果。整体来看,卡拉胶寡糖处理组样品在冻融期间的鲜甜味氨基酸、必需氨基酸与氨基酸总量均保持在较高水平。

表1 3种抗冻剂处理对凡纳滨对虾反复冻融期间氨基酸含量变化影响

Tab.1 Effects of three antifreeze agents on the changes of amino acid contents in *Litopenaeus vannamei* during F-T cycles

氨基酸总量 TFAAs	新鲜 fresh	对照组 CK			ST			SS			CO		
		2 cycles	4 cycles	6 cycles	2 cycles	4 cycles	6 cycles	2 cycles	4 cycles	6 cycles	2 cycles	4 cycles	6 cycles
天冬氨酸 Asp Δ	7.16 \pm 0.22	5.92 \pm 0.04	4.01 \pm 0.12	3.32 \pm 0.22	6.02 \pm 0.01	5.21 \pm 0.11	3.92 \pm 0.31	6.14 \pm 0.04	5.21 \pm 0.11	3.92 \pm 0.31	6.44 \pm 0.12	6.39 \pm 0.10	6.11 \pm 0.11
苏氨酸 Thr $\ast\Delta$	33.11 \pm 0.03	31.96 \pm 0.12	32.67 \pm 0.04	30.38 \pm 0.23	32.28 \pm 0.01	32.01 \pm 0.11	30.92 \pm 0.09	32.69 \pm 0.19	32.01 \pm 0.11	30.92 \pm 0.09	32.84 \pm 0.58	32.29 \pm 0.21	32.09 \pm 0.11
丝氨酸 Ser Δ	9.76 \pm 1.04	9.82 \pm 0.53	9.72 \pm 0.19	7.62 \pm 0.66	9.78 \pm 0.06	9.63 \pm 0.25	8.34 \pm 1.02	9.66 \pm 0.81	9.41 \pm 0.02	8.65 \pm 0.56	9.87 \pm 0.74	9.44 \pm 1.69	8.43 \pm 0.67
谷氨酸 Glu Δ	23.68 \pm 0.54	21.13 \pm 0.12	18.43 \pm 0.05	15.91 \pm 0.05	22.49 \pm 0.15	20.46 \pm 0.04	19.23 \pm 0.11	23.79 \pm 0.19	20.46 \pm 0.04	19.23 \pm 0.11	23.88 \pm 0.21	22.78 \pm 0.12	22.13 \pm 0.04
甘氨酸 Gly Δ	389.69 \pm 6.11	373.44 \pm 2.34	366.28 \pm 0.69	339.82 \pm 1.01	376.71 \pm 0.43	367.56 \pm 0.06	341.92 \pm 0.04	380.23 \pm 0.21	367.56 \pm 0.06	341.92 \pm 0.04	381.01 \pm 1.43	372.19 \pm 0.09	360.03 \pm 2.29
丙氨酸 Ala Δ	89.60 \pm 1.02	87.55 \pm 0.12	81.91 \pm 0.41	77.43 \pm 0.61	86.23 \pm 0.01	81.09 \pm 0.17	76.62 \pm 0.08	86.23 \pm 0.09	81.09 \pm 0.17	76.62 \pm 0.08	87.42 \pm 0.02	83.61 \pm 0.22	81.23 \pm 0.01
缬氨酸 Val $\ast\Box$	15.02 \pm 1.22	14.01 \pm 0.01	13.47 \pm 0.12	12.98 \pm 0.03	14.05 \pm 0.02	13.57 \pm 0.02	13.02 \pm 0.04	13.92 \pm 0.12	13.57 \pm 0.02	13.02 \pm 0.04	14.10 \pm 0.01	13.78 \pm 0.21	13.21 \pm 0.24
蛋氨酸 Met $\ast\Box$	4.39 \pm 0.28	4.26 \pm 0.04	3.69 \pm 0.47	4.02 \pm 0.05	4.39 \pm 0.09	4.02 \pm 0.04	3.24 \pm 0.07	4.12 \pm 0.13	4.02 \pm 0.04	3.24 \pm 0.07	4.01 \pm 0.04	3.82 \pm 0.01	3.41 \pm 0.11
异亮氨酸 Ile $\ast\Box$	9.79 \pm 1.21	7.16 \pm 1.12	8.05 \pm 0.03	9.21 \pm 0.20	6.99 \pm 0.12	7.66 \pm 0.41	9.45 \pm 0.33	6.82 \pm 0.21	7.66 \pm 0.41	9.45 \pm 0.33	6.78 \pm 0.10	7.22 \pm 0.34	8.91 \pm 0.05
亮氨酸 Leu $\ast\Box$	13.78 \pm 1.98	12.03 \pm 0.04	10.79 \pm 0.04	9.27 \pm 0.13	12.79 \pm 0.02	11.64 \pm 0.08	10.82 \pm 0.04	12.82 \pm 0.21	11.64 \pm 0.08	10.82 \pm 0.04	12.98 \pm 0.45	12.46 \pm 0.21	12.08 \pm 0.08
酪氨酸 Tyr \Box	12.23 \pm 0.31	13.03 \pm 0.06	14.97 \pm 0.09	15.81 \pm 0.07	12.66 \pm 0.01	14.99 \pm 0.24	16.08 \pm 0.07	12.12 \pm 0.22	14.99 \pm 0.24	16.08 \pm 0.07	12.01 \pm 0.11	14.32 \pm 0.31	15.08 \pm 0.30
苯丙氨酸 Phe $\ast\Box$	27.66 \pm 1.02	27.91 \pm 0.04	28.82 \pm 0.03	29.14 \pm 0.07	27.92 \pm 0.11	28.60 \pm 0.05	29.04 \pm 0.02	27.78 \pm 0.25	28.60 \pm 0.05	29.04 \pm 0.02	27.56 \pm 0.42	27.86 \pm 0.14	28.01 \pm 0.20
赖氨酸 Lys $\ast\Box$	23.01 \pm 0.03	22.23 \pm 0.25	21.04 \pm 0.12	20.86 \pm 0.21	22.08 \pm 0.13	21.19 \pm 0.07	20.91 \pm 0.08	22.45 \pm 0.15	21.19 \pm 0.07	20.91 \pm 0.08	22.31 \pm 0.08	21.87 \pm 0.21	21.23 \pm 0.18
组氨酸 His \Box	9.86 \pm 1.23	10.68 \pm 0.23	10.92 \pm 0.05	12.04 \pm 0.21	10.22 \pm 0.12	11.31 \pm 0.22	12.62 \pm 0.43	10.09 \pm 0.03	11.31 \pm 0.22	12.62 \pm 0.43	9.98 \pm 0.16	10.22 \pm 0.23	10.88 \pm 0.12
精氨酸 Arg \Box	236.01 \pm 3.54	226.45 \pm 0.45	219.92 \pm 0.49	213.82 \pm 0.32	228.64 \pm 0.21	217.98 \pm 1.04	211.86 \pm 0.97	230.91 \pm 0.21	217.98 \pm 1.04	211.86 \pm 0.97	232.49 \pm 0.91	229.48 \pm 0.22	227.81 \pm 0.40
呈鲜甜味氨基酸 DAAs	549.44 \pm 0.49	527.93 \pm 0.06	512.32 \pm 0.98	474.68 \pm 0.33	533.32 \pm 0.21	515.74 \pm 2.44	480.83 \pm 1.02	538.95 \pm 0.99	515.74 \pm 2.44	480.83 \pm 1.02	541.51 \pm 1.11	526.63 \pm 0.93	509.87 \pm 0.43
呈苦味氨基酸 BAAs	89.34 \pm 1.98	91.78 \pm 0.34	94.59 \pm 0.66	96.33 \pm 0.03	92.66 \pm 0.09	95.39 \pm 0.49	98.92 \pm 0.04	92.08 \pm 0.24	95.39 \pm 0.49	98.92 \pm 0.04	91.62 \pm 0.59	93.95 \pm 0.02	96.19 \pm 0.02
必需氨基酸 EAAs	119.93 \pm 0.03	121.68 \pm 0.75	118.76 \pm 0.67	115.86 \pm 0.78	120.50 \pm 0.23	118.69 \pm 0.67	117.40 \pm 0.72	119.60 \pm 1.09	118.69 \pm 0.46	117.40 \pm 0.68	120.58 \pm 0.22	119.30 \pm 0.97	118.56 \pm 0.23
氨基酸总量 TFAAs	898.74 \pm 3.78	866.45 \pm 1.49	843.99 \pm 2.04	801.83 \pm 1.91	873.06 \pm 2.07	846.70 \pm 1.04	807.87 \pm 1.28	879.98 \pm 1.01	846.70 \pm 1.04	807.87 \pm 1.28	883.73 \pm 2.01	867.66 \pm 1.21	842.21 \pm 0.99

注: \Box 代表苦味氨基酸; Δ 代表鲜甜味氨基酸; \ast 代表必需氨基酸;结果以平均值 \pm 标准差表示。

Notes: \Box represents bitter amino acids; Δ represents delicious amino acids; \ast represents essential amino acids; Results are expressed as means \pm standard deviation.

3 结论

通过对凡纳滨对虾品质指标测定与营养成分分析,由持水力、Ca²⁺-ATPase活性、MRI与基本营养成分分析结果得出,3种抗冻剂的抗冻保水效果由高至低分别为卡拉胶寡糖>蔗糖-山梨醇混合物>三聚磷酸钠;由氨基酸分析得出,卡拉胶寡糖处理可延缓凡纳滨对虾风味的劣变和改善对虾甜味氨基酸的呈味效果,而三聚磷酸盐处理会导致苦味氨基酸含量增加;傅里叶红外成像较好表征了凡纳滨对虾冻融期间的蛋白含量变化。就蛋白保护效果而言,卡拉胶寡糖组在3组抗冻剂处理组中效果最佳,尤其在冻融后期效

果更好。因此,从抗冻效果、综合品质及营养变化上,卡拉胶寡糖均显示出明显优势,其在凡纳滨对虾的抗冻保鲜上具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张高静,韩丽萍,孙剑锋,等. 南美白对虾营养成分分析与评价[J]. 中国食品学报, 2013, 13(8): 254-260.
ZHANG G J, HAN L P, SUN J F, et al. Analysis and evaluation of nutritive composition in *Penaeus vannamei*[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2013, 13(8): 254-260.
- [2] 郭良士,郭贵良,李林. 北方地区南美白对虾淡水人工养殖技术[J]. 科学种养, 2017(3): 50-51.
GUO L S, GUO G L, LI L. Artificial freshwater culture technology of *Penaeus vannamei* in northern China [J].

- Kexue Zhongyang, 2017(3): 50-51.
- [3] 农业农村部渔业渔政管理局, 全国水产技术推广总站, 中国水产学会. 2019年中国渔业统计年鉴[M]. 北京: 中国农业出版社, 2020: 22.
- Ministry of Agriculture and Rural Areas Fishery Administration Bureau, National Aquatic Technology Promotion Center, China Fisheries Society. China fishery statistical yearbook 2019 [M]. Beijing: China Agriculture Press, 2020: 22.
- [4] 吴海潇. 卡拉胶寡糖和低聚木糖对南美白对虾的抗冻保水作用[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2017.
- WU H X. The anti-freeze and water-holding capacity of carrageenan oligosaccharides and xylooligosaccharides on *Litopenaeus vannamei* [J]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2017.
- [5] 刘金昉, 刘红英, 李丽娜. 复合防黑变保鲜剂在南美白对虾保鲜中的应用[J]. 食品科技, 2014, 39(5): 139-144.
- LIU J F, LIU H Y, LI L N. Application of complex anti-melanosis preservative on *Penaeus vannamei* preservation [J]. Food Science and Technology, 2014, 39(5): 139-144.
- [6] 王硕, 谢晶, 刘爱芳. 生物保鲜技术在海产品中的应用及展望[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 137-142.
- WANG S, XIE J, LIU A F. Application of bio-preservation technology in marine products and the prospects [J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 137-142.
- [7] WACHIRASIRI K, WANLAPA S, UTTAPAP D, et al. Effects of multiple freeze-thaw cycles on biochemical and physical quality changes of white shrimp (*Penaeus vannamei*) treated with lysine and sodium bicarbonate [J]. Journal of Food Science, 2019, 84(7): 1784-1790.
- [8] MA L K, ZHANG B, DENG S G, et al. Comparison of the cryoprotective effects of trehalose, alginate, and its oligosaccharides on peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(3): C540-C546.
- [9] 沈春蕾, 张小利, 赵金丽, 等. 糖醇对冻藏南美白对虾的品质保障作用[J]. 包装工程, 2019, 40(1): 15-23.
- SHEN C L, ZHANG X L, ZHAO J L, et al. Effect of sugar alcohols on the quality of shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage[J]. Packaging Engineering, 2019, 40(1): 15-23.
- [10] 葛晶, 于帅. 生物基材料——卡拉胶的研究进展[J]. 河南建材, 2018(6): 117-118.
- GE J, YU S. Research progress of carrageenan as a biomaterial[J]. Henan Building Materials, 2018(6): 117-118.
- [11] XIE C, ZHANG B, MA L K, et al. Cryoprotective effects of trehalose, alginate, and its oligosaccharide on quality of cooked-shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(2): e12825.
- [12] 齐贺, 毛俊龙, 姚慧, 等. 不同糖类对反复冻融下冻藏南美白对虾仁品质特性的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(8): 279-284.
- QI H, MAO J L, YAO H, et al. Effect of different saccharides on the quality of peeled shrimp during frozen storage with freeze-thaw cycles[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(8): 279-284.
- [13] ZHANG B, YANG H C, TANG H, et al. Insights into cryoprotective roles of carrageenan oligosaccharides in peeled whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2017, 65(8): 1792-1801.
- [14] 蓝蔚青, 胡潇予, 阮东娜, 等. 傅里叶红外结合拉曼分析卡拉胶寡糖对南美白对虾蛋白结构影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(8): 2507-2514.
- LAN W Q, HU X Y, RUAN D N, et al. Effects of carrageenan oligosaccharides on the protein structure of *Litopenaeus vannamei* by Fourier transform infrared and micro-Raman spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(8): 2507-2514.
- [15] 吴晓, 孙卫青, 杨华, 等. 反复冻融对草鱼和鲤鱼冷冻鱼糜品质变化的影响[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 323-327.
- WU X, SUN W Q, YANG H, et al. Effect of repeated freeze-thaw cycles on quality properties of frozen surimi of grass carp and common carp[J]. Food Science, 2012, 33(20): 323-327.
- [16] CHENG X F, ZHANG M, ADHIKARI B, et al. Effect of power ultrasound and pulsed vacuum treatments on the dehydration kinetics, distribution, and status of water in osmotically dehydrated strawberry: a combined NMR and DSC study[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(10): 2782-2792.
- [17] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.5—2016 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of PRC, China Food and Drug Administration. GB 5009.5-2016 Determination of protein content in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [18] 国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.6—2016 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of PRC, China Food and Drug Administration. GB 5009.6-2016 Determination of crude fat in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [19] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.236—2016 食品安全国家标准 动植物油脂水分及挥发物的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of PRC.

- GB 5009.236-2016 Determination method of moisture in food [S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [20] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.4—2016 食品安全国家标准 食品中灰分的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of PRC. GB 5009.4-2016 Determination of ash in food[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [21] JIANG Q Q, NAKAZAWA N, HU Y Q, et al. Changes in quality properties and tissue histology of lightly salted tuna meat subjected to multiple freeze-thaw cycles [J]. Food Chemistry, 2019, 293: 178-186.
- [22] ZHANG B, CAO H J, LIN H M, et al. Insights into ice-growth inhibition by trehalose and alginate oligosaccharides in peeled Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage[J]. Food Chemistry, 2019, 278: 482-490.
- [23] 马璐凯, 张宾, 王强, 等. 海藻糖、海藻胶及寡糖对南美白对虾蛋白质冷冻变性的抑制作用[J]. 现代食品科技, 2014, 30(6): 140-145.
- MA L K, ZHANG B, WANG Q, et al. Inhibition of the freeze-denaturation of protein in *Litopenaeus vannamei* by trehalose, alginate and its oligosaccharides[J]. Modern Food Science & Technology, 2014, 30(6): 140-145.
- [24] TAN M Q, LIN Z Y, ZU Y X, et al. Effect of multiple freeze-thaw cycles on the quality of instant sea cucumber; emphatically on water status of by LF-NMR and MRI[J]. Food Research International, 2018, 109: 65-71.
- [25] ZHANG B, ZHANG X L, SHEN C L, et al. Understanding the influence of carrageenan oligosaccharides and xylooligosaccharides on ice-crystal growth in peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage[J]. Food & Function, 2018, 9(8): 4394-4403.
- [26] 夏克鑫. 大菱鲆肌肉不同热加工方式和冻融过程中品质监测及其相关性研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2017.
- XIA K X. Quality monitoring and correlation studies of turbot flesh during different cooking methods and freezing-thawing process[D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2017.
- [27] ZHANG Y M, ERTBJERG P. Effects of frozen-then-chilled storage on proteolytic enzyme activity and water-holding capacity of pork loin[J]. Meat Science, 2018, 145: 375-382.
- [28] ZHANG B, CAO H J, WEI W Y, et al. Influence of temperature fluctuations on growth and recrystallization of ice crystals in frozen peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) pre-soaked with carrageenan oligosaccharide and xylooligosaccharide [J]. Food Chemistry, 2020, 306: 125641.
- [29] 张先翼. 基于波谱及其成像技术的鱼糜品种鉴定和品质评价[D]. 上海: 上海海洋大学, 2017.
- ZHANG X Y. Species identification and quality evaluation of surimi based on the spectrum and its imaging techniques[D]. Shanghai: Shanghai Ocean University, 2017.
- [30] WU D, SUN D W, HE Y. Novel non-invasive distribution measurement of texture profile analysis (TPA) in salmon fillet by using visible and near infrared hyperspectral imaging [J]. Food Chemistry, 2014, 145: 417-426.
- [31] 陈金玉, 李彬, 何丽丽, 等. 海藻糖和甘露醇对冻融循环引起的虾蛄肌原纤维蛋白结构和功能特性变化的影响[J]. 食品科学, 2019, 40(16): 30-37.
- CHEN J Y, LI B, HE L L, et al. Effects of trehalose and mannitol on freeze-thaw-induced structural and functional changes of myofibrillar proteins from Mantis shrimps (*Oratosquilla oratoria*)[J]. Food Science, 2019, 40(16): 30-37.
- [32] CHEN Q M, XIE Y F, XI J Z, et al. Characterization of lipid oxidation process of beef during repeated freeze-thaw by electron spin resonance technology and Raman spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2018, 243, 58-64.
- [33] ZHANG B, FANG C D, HAO G J, et al. Effect of kappa-carrageenan oligosaccharides on myofibrillar protein oxidation in peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during long-term frozen storage[J]. Food Chemistry, 2018, 245: 254-261.
- [34] LAN W Q, HU X Y, SUN X H, et al. Effect of the number of freeze-thaw cycles number on the quality of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*): an emphasis on moisture migration and microstructure by LF-NMR and SEM [J]. Aquaculture and Fisheries, 2020, 5(4): 193-200.
- [35] WANG Y, HUI T, ZHANG Y W, et al. Effects of frying conditions on the formation of heterocyclic amines and trans fatty acids in grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) [J]. Food Chemistry, 2015, 167: 251-257.

Effects of three antifreeze agents on quality and nutrition of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during freezing and thawing cycles

LAN Weiqing^{1,2,3}, ZHAO Yanan¹, HU Xiaoyu¹, MEI Jun^{1,2,3}, XIE Jing^{1,2,3}

(1. College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center, Shanghai 201306, China; 3. National Experimental Teaching Demonstration Center for Food Science and Engineering, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The aim of this study was to investigate three kinds of different antifreeze agents on quality and nutrition of *Litopenaeus vannamei* during freezing and thawing (F-T) cycles. Fresh samples were immersed in 30 g/L sucrose sorbitol (SS), 30 g/L sodium tripolyphosphate (ST) and 30 g/L carrageenan oligosaccharides (CO) solutions for 2 h, respectively, with samples immersed in sterile water for 2 h as the control group (CK). Treated samples were packed in PE bags in frozen storage, and 6 cycles of the repeated freezing and thawing were simulated. The anti-freezing effects of different antifreeze agents were evaluated by water holding capability (WHC), Ca²⁺-ATPase activity, magnetic resonance imaging (MRI) and Fourier transform infrared imaging (FT-IRI). The nutritional value changes of Pacific white shrimp during F-T cycles were analyzed by the contents of basic nutritional ingredients and amino acids. The results showed that compared with SS and ST samples, the treatment of carrageenan oligosaccharides could effectively inhibit the decrease of WHC, Ca²⁺-ATPase activities and basic nutritional ingredients of freeze-thaw samples; According to amino acid analysis, the content of umami amino acids, essential amino acids and total amino acids in CO treated samples were all kept at a high level during F-T periods; MRI and FT-IRI could reflect the changes of protein content and water migration in shrimp directly. In conclusion, the protective effects of carrageenan oligosaccharides on protein, lipid and water of shrimp were significant. It could not only play an important role in water retention and cryoprotective effects, but also keep the better quality and nutrition of *Litopenaeus vannamei*.

Key words: antifreeze agent; freeze-thaw cycle; *Litopenaeus vannamei*; quality; nutritional value