

## 糖醇对冻藏南美白对虾的品质保障作用

沈春蕾, 张小利, 赵金丽, 魏婉莹, 张宾  
(浙江海洋大学 食品与医药学院, 舟山 316022)

**摘要:** **目的** 探讨木糖醇、甘露糖醇和异麦芽糖醇对冻藏南美白对虾的抗冻保水作用。**方法** 以南美白对虾虾仁为研究对象, 采用木糖醇、甘露糖醇及异麦芽糖醇浸泡处理虾仁, 将其在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冻藏84 d, 随后测定虾仁肌肉解冻损失率、pH值、明度、质构特性、肌原纤维蛋白含量、 $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase活性、总巯基含量及肌肉组织微观结构。**结果** 在冻藏过程中, 与蒸馏水处理相比较, 木糖醇、甘露糖醇和异麦芽糖醇浸泡处理能够有效降低虾仁的解冻损失率, 且对冻虾仁的色泽、咀嚼性和弹性等具有很好的保护作用。同时, 经3种糖醇处理后显著减缓了冷冻虾仁的肌原纤维蛋白含量、 $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase活性及总巯基含量的下降速率。观察肌肉微观组织发现, 3种糖醇对维持虾仁肌肉组织完整、抑制冰晶生长具有明显的作用。**结论** 3种糖醇类物质有效保持了冻藏南美白对虾虾仁的品质特性, 可为低甜味、低热量的无磷保水剂开发提供参考。

**关键词:** 木糖醇; 甘露糖醇; 异麦芽糖醇; 南美白对虾; 品质特性; 冻藏

**中图分类号:** TS254.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2019)01-0015-09

**DOI:** 10.19554/j.cnki.1001-3563.2019.01.003

## Effect of Sugar Alcohols on the Quality of Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*) during Frozen Storage

SHEN Chun-lei, ZHANG Xiao-li, ZHAO Jin-li, WEI Wan-ying, ZHANG Bin  
(College of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**ABSTRACT:** The work aims to explore the anti-freeze and water-preservation effects of xylitol, mannitol and isomalt on frozen *litopenaeus vannamei*. With *litopenaeus vannamei* shrimps as the study object, the shrimps were soaked in xylitol, mannitol and isomaltol, respectively and frozen at  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 84 days. Subsequently, the thawing loss rate, pH value, lightness, texture characteristics, myofibrillar protein content,  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase activity, total sulfhydryl content and tissue microstructure of shrimp muscle were evaluated. The results indicated that, the xylitol, mannitol and isomalt soaking treatments could effectively reduce the thawing loss rate of shrimps and showed good protective effects on the color, chewiness and elasticity of frozen shrimps in the process of cold storage, compared with the distilled water treatment. In addition, after these three sugar-alcohol soaking treatments, the decline rate of myofibrillar protein content,  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase activity and total sulfhydryl content in frozen shrimp were significantly slowed. The microstructure of muscle tissue revealed that the three sugar-alcohols had a significant positive effect on maintaining the integrity of the shrimp muscle tissue and inhibiting the growth of ice crystals. These three sugar alcohols have effectively maintained the quality characteristics of frozen *litopenaeus vannamei*, which can provide a reference for the development of a non-phosphorus water

收稿日期: 2018-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(31871871); 浙江省自然科学基金(LY18C200008)

作者简介: 沈春蕾(1994—), 女, 浙江海洋大学硕士生, 主攻水产品加工及贮藏。

通信作者: 张宾(1981—), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为水产品加工及贮藏。

retention agent with low sweet taste and low calorie.

**KEY WORDS:** xylitol; mannitol; isomalt; litopenaeus vannamei; quality characteristics; frozen storage

南美白对虾(*Litopenaeus Vannamei*)虾壳体通透、肉质肥美、蛋白质含量丰富,又富含维生素及人体所需的微量元素,因而备受国内外消费者的青睐。目前,南美白对虾的加工及销售主要以冷冻虾仁、冷冻全虾及冷冻虾糜制品等为主。低温速冻作为虾类及其制品的主要加工形式,可使虾肌肉中90%以上的水分冻结,抑制大多数微生物的生长和繁殖,同时可钝化肌肉组织中的内源酶活性,致使冻藏虾类及其制品得以长期保存。在较长期的低温贮存期间,冷冻虾类制品中的水分含量会逐渐减少,同时虾仁解冻后会出现褐变、肌肉口感变差以及严重的汁液流失现象<sup>[1]</sup>。

复合磷酸盐作为冷冻水产品中最常用的抗冻保水剂,在一定程度上可增加冷冻水产品的保水性,减少解冻水产品的汁液损失,同时减小冷冻肌肉蛋白质的变性程度。而过量添加复合磷酸盐,会使冷冻水产品产生一定的金属涩味,同时造成虾仁肌肉组织粗糙、口感下降。此外,冻藏过程中由于复合磷酸盐的沉淀作用,使得冷冻水产品表层易产生雪花和晶化等现象。更为重要的是,消费者长期食用含有大量磷酸盐的水产品会引发机体血液流通不畅,进而导致血管堵塞。此外,磷酸盐的降解产物也增加了心脑血管疾病发生的概率<sup>[2]</sup>。

糖类物质作为低温保护剂被广泛应用于冷冻水产品中,水产品经其浸泡处理后,可结合水产品肌肉蛋白质分子表面的结合水,可稳定蛋白质结构、抑制蛋白质变性<sup>[3]</sup>。目前,低甜度、低热量的新型抗冻剂开发已成为国内外冷冻水产品应用的研究热点。异麦芽糖醇、甘露糖醇和木糖醇等常见的糖醇类物质具有分子量较小、热量较低、热稳定性好、保湿性好等特点,同时还可保持食品原有色泽,使食品不易发生美拉德反应<sup>[4]</sup>。目前,关于糖醇类物质对冻藏虾仁的防冻和保水效果的研究鲜有报道,因此文中拟以冻藏虾仁为对象,采用焦磷酸钠为阳性对照,评价木糖醇、甘露醇和异麦芽糖醇对南美白对虾虾仁的防冻和保水效果,旨在保障冻藏虾仁品质和延长虾类制品货架期。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

实验原料为鲜活南美白对虾,长度为13~15 cm,购自舟山沈家门东河菜场。将鲜活对虾碎冰浸没保存后,立即带回实验室进行处理。

主要试剂有木糖醇,食用级,上海齐一生物科技有限公司;甘露糖醇、异麦芽糖醇、异麦芽糖醇等,

食用级,西安泽朗生物科技有限公司;体积分数为25%的戊二醛、多聚甲醛、乙醇、马来酸等,分析纯,湖北兴银河化工有限公司。

### 1.2 仪器与设备

主要仪器与设备有 LICO 500 型色差仪,美国 HACH 哈希公司;TMS-Pro 型质构分析仪,美国 FTC 公司;HB43-S 型快速水分测定仪,梅特勒-托利多公司;LabSwift-aw 型水分活度测定仪,瑞士 Novasina 公司;Himac 型多用途冷冻离心机,日本日立公司;高性能超纯水机装置,青岛海亿特机电科技发展有限公司。

### 1.3 实验处理与分组

在 0~4 ℃ 下,将新鲜南美白对虾清洗、头尾部及外壳去除,不去虾肠,获得完整虾仁。选取大小一致、个体完整的虾仁样品,在不同溶液中泡渍 3 h (温度为 4 ℃),每隔 0.5 h 轻轻搅匀 1 次;取出后沥干并用纱布擦干虾仁表面水渍,准确称量其质量(记为  $m_1$ ,精确至 0.001 g)。处理好虾仁后将其置于 -18 ℃ 下贮藏,每隔 14 d 取样 1 次,整个贮藏期为 84 d。将冷冻虾仁样品取出后,置于带盖平皿中,室温自然解冻 2 h;解冻后,用纱布轻拭去水分,称量记质量为  $m_2$  (精确至 0.001 g)。解冻损失率可由式(1)计算。

$$\text{解冻损失率} = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100\% \quad (1)$$

实验组包含蒸馏水浸泡组(空白对照)、木糖醇溶液处理组、甘露糖醇溶液处理组、异麦芽糖醇溶液处理组和焦磷酸钠溶液处理组(阳性对照)等 5 组。每组样品测定 3 次,共 90 只,每次取样 15 只虾仁进行测定。各糖醇溶液浓度均为 3.0 g/100 mL。

### 1.4 肌肉 pH 值测定

称取约 3.0 g 解冻样品,将其打碎后放入烧杯中,加入 30 mL 蒸馏水,高速均质 1.0 min;随后将匀浆液放入 4 ℃ 冰箱浸提 20 min,再用滤纸过滤去除肌肉组织,获得的滤液采用 PHS-25 型酸度计测定 pH 值。

### 1.5 肌肉色差值测定

采用 LICO 500 型色差计测定虾仁肌肉表面  $L^*$  值(亮度)。虾仁背部第 2 节肌肉为测试点,测定前采用白板校正。每个样品做 5 次平行实验,取平均值作为测试结果。

### 1.6 质构特性分析

采用 TMS-Pro 型质构分析仪测定解冻虾仁肌肉的质地特性。具体采用二次挤压质地剖面分析法,测

定部位为虾仁背部第2节肌肉,选择P/50平底圆柱体探头,测试速率为1.5 mm/s,样品压缩形变量为30%,测试力为0.6 N。

### 1.7 肌原纤维蛋白含量测定

测定方法参考薛勇等的报道<sup>[5]</sup>。称取约5.0 g切碎的虾仁样品,加入50 mL Tris-顺丁烯二酸缓冲液(含0.05 mol/L KCl);以20000 r/min的速度均质1 min,随后以10000 r/min的速度离心15 min(4 ℃),弃去上清液;沉淀部分加入10倍量(体积,且相对于样品)的Tris-顺丁烯二酸缓冲液(含0.60 mol/L的KCl),匀浆1 min,在4 ℃下提取1 h,随后以9000 r/min的速度离心10 min(4 ℃);取离心上清液为肌原纤维蛋白提取液,采用Lowry法测定蛋白质含量。

### 1.8 肌原纤维蛋白Ca<sup>2+</sup>-ATPase活性测定

测定方法参考Ma等的报道<sup>[6]</sup>。在肌原纤维蛋白溶液中加入0.50 mol/L的Tris-顺丁烯二酸缓冲液(pH=7.0)、0.10 mol/L的CaCl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O及20 mmol/L的ATP溶液,混合反应5 min,随后添加质量分数为15%的TCA(三氯乙酸)溶液终止反应。反应结束后,取反应液并加入1.0 mL硫酸钼、0.5 mL米吐尔和2.5 mL水,室温发色45 min。随后在波长为640 nm的条件下测定吸光值,计算Ca<sup>2+</sup>-ATPase活性。

### 1.9 肌原纤维蛋白总巯基含量测定

测定方法参考Youngsawatdigul等的报道<sup>[7]</sup>。取肌原纤维蛋白溶液并加入0.2 mol/L的Tris-HCl缓冲液(含8 mol/L的尿素、质量分数为2%的SDS和10 mmol/L的EDTA),混匀后再加入质量分数为0.1%的DTNB(二硫代二硝基苯甲酸)溶液,水浴反应25 min。随后在波长为412 nm的条件下测定吸光值,计算肌原纤维蛋白总巯基含量。

### 1.10 光学显微镜观察

测定方法参考荣建华等<sup>[8]</sup>的报道。将各组虾仁肌肉组织在室温条件下浸入固定液中15 h,其中含有乙醇、蒸馏水、体积分数为37%的福尔马林和乙酸溶液。随后采用体积分数为50%的乙醇洗涤固定虾仁肌肉组织,通过系列乙醇(体积分数依次为70%,80%,90%,95%和100%)进行脱水,苏木精-伊红染色后,用光学显微镜观察虾仁组织的横截面。

### 1.11 扫描电子显微镜观察

测定方法参考崔宏博等<sup>[9]</sup>的方法。将各组虾仁肌肉组织切成0.5 cm×0.5 cm×0.5 cm的块状,浸泡在体积分数为2.5%的戊二醛溶液中,在4 ℃下浸泡24 h,

然后用0.1 mol/L的磷酸盐缓冲液(pH=7.2)漂洗3次;清洗完后用乙醇溶液进行梯度脱水(体积分数依次为30%,50%,70%,80%,90%和100%),最后用叔丁醇再脱洗3次。脱水后对样品进行冷冻干燥,随后用离子溅射仪喷金并使用电子显微镜观察组织微观结构。

### 1.12 SDS-PAGE 凝胶电泳分析

取虾仁5.0 g,加入45 mL质量分数为5%的SDS溶液,在8000 r/min下均质5 min;然后将均质液于85 ℃的水中水浴1 h,在10000 r/min下离心10 min,取上清液待测。参照Laemmli<sup>[10]</sup>电泳方法分析肌肉蛋白质组成及变化情况。

### 1.13 数据分析

采用SPSS 17.0进行数据处理,结果表示为平均值±标准偏差。不同处理组之间的差异采用多重比较法分析(Duncan法, $P<0.05$ )。采用Origin 8.0对结果数据进行制图分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁解冻损失率的影响

冷冻虾仁在冷冻贮藏过程中,肌肉中细微的冰晶会逐渐减少,而大冰晶逐渐生成并变大。冻藏一段时间后,肌肉中冰晶大小、形状和位置均发生显著变化,冰晶的不断长大使得肌肉细胞膜被损伤,致使肌肉蛋白质受到挤压和凝聚,同时也使得肌肉细胞中结合水与蛋白质之间的紧密联系受到破坏,从而造成肌肉解冻后汁液流失增加<sup>[11]</sup>。不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁解冻损失率的影响见图1。在冻藏0~14 d内,各处理组虾仁的解冻损失率变化显著( $P<0.05$ )。冻藏14 d后,各处理组虾仁的解冻损失率虽然均呈上升趋势,但上升趋势明显减慢。在整个冻藏过程中,蒸馏水处理虾仁的解冻损失率均高于其他各组,贮藏第84 d时,解冻损失率最高达18.24%。焦磷酸钠、木糖醇、异麦芽糖醇和甘露糖醇浸泡处理,对冷冻虾仁解冻损失率的抑制作用均较为明显,各组解冻损失率依次为12.11%,14.13%,16.34%和16.75%。3种糖醇物质对冷冻虾仁的解冻损失率具有显著抑制作用,可能是由于糖醇分子中存在大量的羟基,其能够束缚肌肉细胞中部分自由水并使其转化为结合水,从而减缓冰晶的形成及长大,进而减弱对肌肉细胞膜的物理破坏。此外,肌肉中糖醇分子的存在,也可能起到加固部分结合水与肌肉蛋白质之间的联系,减弱肌肉蛋白质因受冰晶挤压而发生的凝集作用<sup>[10]</sup>。

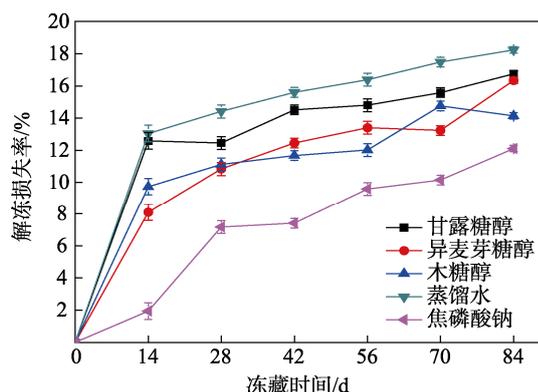


图1 不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁解冻损失率的影响  
Fig.1 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on the thawing loss rate of frozen shrimp

## 2.2 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁肌肉pH值的影响

虾仁肌肉pH值可作为分析虾体死后化学和生物变化情况的重要指标。不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁肌肉pH值的影响见图2,可知,新鲜虾仁肌肉的pH值为6.87。蒸馏水浸泡处理虾仁,冻藏84d后肌肉pH值达到7.66,显著高于其他处理组( $P<0.05$ ),该结果与Shamshad<sup>[12]</sup>的报道相一致。冻藏0~28d内,焦磷酸钠处理虾仁肌肉pH值明显上升,显著高于其他处理组( $P<0.05$ ),可能是因为焦磷酸钠溶液本身呈碱性,导致虾仁肌肉的pH值上升。冻藏84d后,各处理组虾仁的pH值均显著增加,其中蒸馏水处理虾仁的pH值最高。在冻藏期间,虾仁肌肉蛋白质和脂肪均会发生氧化,其氧化产物呈碱性,从而引起肌肉的pH值变化显著。此外,肌肉中部分蛋白质也可在嗜冷微生物作用下,发生部分降解而产生碱性物质,使得虾仁肌肉的pH值不断上升<sup>[13]</sup>。文中3种糖醇物质对冷冻虾仁肌肉pH值的快速上升具有一定抑制作用,其原因可能是糖醇分子对肌肉蛋白质的冷冻

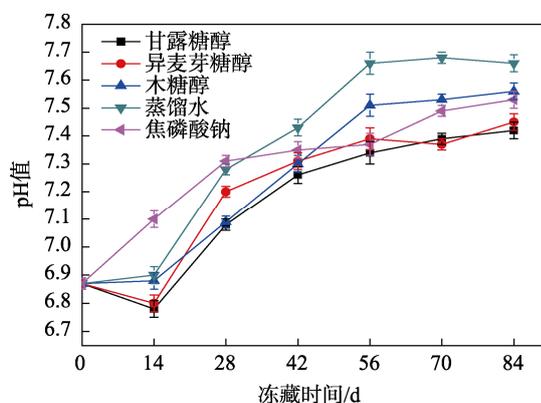


图2 不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁肌肉pH值的影响  
Fig.2 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on pH values of frozen shrimp muscle

变性及氧化反应具有一定影响,从而起到维持肌肉pH值相对稳定的作用。

## 2.3 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁明度值( $L^*$ )的影响

解冻后的虾仁肌肉颜色略白、发红,彩色色差较一致,因此选取 $L^*$ 值为虾肉色泽的评价指标<sup>[14]</sup>。不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁肌肉 $L^*$ 值的影响见图3,可知,在冷冻贮藏过程中,各组虾仁的 $L^*$ 值均呈上升的趋势。冻藏前14d,各组虾仁肌肉 $L^*$ 值变化显著( $P<0.05$ ),可能是由于冷冻肌肉中形成的冰晶,致使解冻虾仁表面游离水增加,从而增强了对光的反射效果所致。冻藏84d后,蒸馏水浸泡处理虾仁的 $L^*$ 值最大,为52.12,焦磷酸钠处理虾仁的 $L^*$ 值最低,为49.37。相比于蒸馏水组,3种糖醇处理对虾仁表面 $L^*$ 值上升具有一定抑制作用, $L^*$ 值均低于蒸馏水处理组,其原因可能是糖醇处理在一定程度上减弱了冻藏冰晶对细胞膜的机械损伤<sup>[15]</sup>。

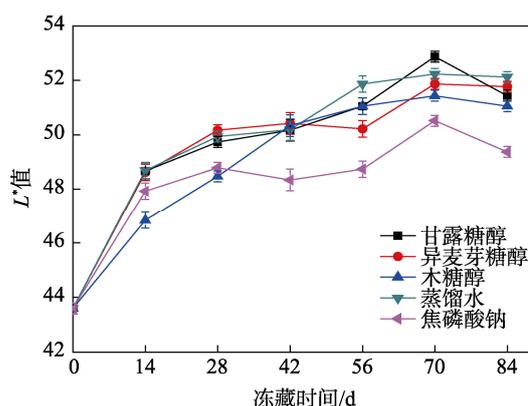


图3 不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁肌肉 $L^*$ 值的影响  
Fig.3 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on  $L^*$  values of frozen shrimp muscle

## 2.4 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁质构特性的影响

肌肉质构特性是表征冷冻虾仁贮藏过程中品质变化情况的重要指标。不同糖醇类浸泡处理对冷冻虾仁弹性和咀嚼性的影响见图4—5。随着冻藏时间延长,不同处理组虾仁肌肉弹性和咀嚼性基本均呈不断下降的趋向,其中蒸馏水组的下降速度最快。一般认为,肌肉中肌原纤维蛋白的含量和结缔组织的强度,是影响肌肉组织质构特性的最主要因素<sup>[16]</sup>。文中木糖醇、异麦芽糖醇和甘露糖醇浸泡处理能较好地维持虾仁肌肉组织的弹性和咀嚼性,显著优于蒸馏水浸泡( $P<0.05$ )。小分子量的糖醇分子进入肌肉组织后,可能与肌肉组织中蛋白质及水分子通过非共价键发生结合,进而起到束缚水分子移动、减缓冰晶生长及稳定蛋白质结构功能的作用<sup>[17]</sup>。

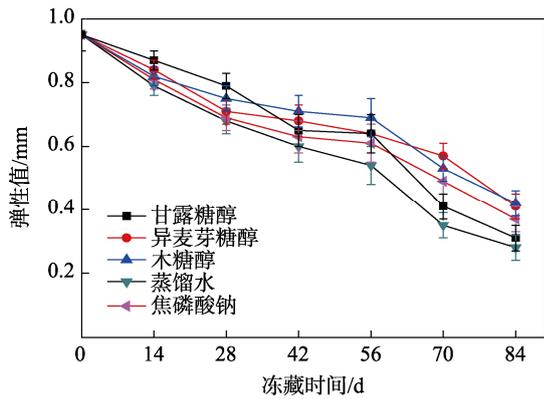


图 4 不同糖醇类浸泡处理对冷冻虾仁弹性的影响  
Fig.4 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on the elasticity of frozen shrimp

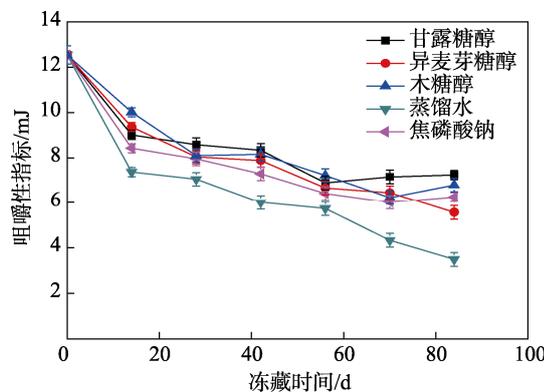


图 5 不同糖醇类浸泡处理对冷冻虾仁咀嚼性的影响  
Fig.5 Effects of different sugar-alcohol soaking treatments on chewiness of frozen shrimp

## 2.5 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁肌原纤维蛋白含量的影响

不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁肌原纤维蛋白含量的影响见图 6。新鲜虾肉中肌原纤维蛋白质量浓度为 130.0 g/L。冷冻贮藏 84 d 后，蒸馏水浸泡处理虾仁肌原纤维蛋白含量显著降低 ( $P < 0.05$ )，其质量浓度降低至 87.4 g/L。焦磷酸钠、木糖醇、异麦芽糖醇和甘露糖醇处理虾仁的肌原纤维蛋白质量浓度依次为 104.3、101.2、99.3、98.3 g/L，对肌原纤维蛋白的稳定均起到了较好的保护作用。研究表明，虾仁肌肉中的肌原纤维蛋白含量在冷冻贮藏前 14 d 内即可出现降低现象<sup>[18]</sup>。也有研究指出，特定的小分子碳水化合物如多元醇、山梨醇、葡萄糖、蔗糖等，对肌肉肌原纤维蛋白的冷冻变性具有良好的抑制作用<sup>[19]</sup>。文中，小分子的多羟基糖醇，可能与虾仁肌肉组织中的水分子和蛋白质通过形成氢键而发生结合，起到稳定肌原纤维结构和功能的作用。此外，多羟基糖醇分子的加入，也可能在稳定蛋白质周围水分子的同时，将部分游离水转化为肌原纤维三维网络中的结合水<sup>[20]</sup>。上述作用机制可能在维持肌肉中的肌原纤维蛋白含量方面发挥重要作用。

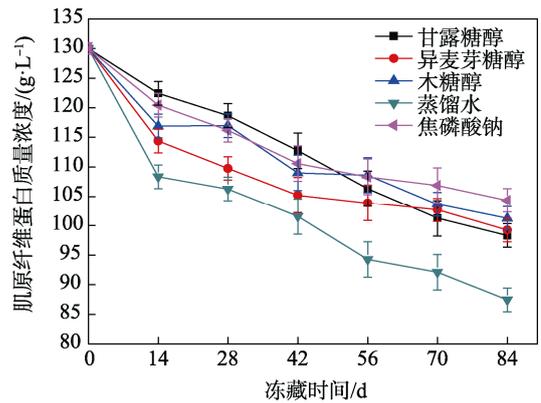


图 6 不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁肌原纤维蛋白含量的影响

Fig.6 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on myofibrillar protein content of frozen shrimp

## 2.6 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁 $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase 活性的影响

肌原纤维蛋白（尤其是肌球蛋白）的变性程度也可通过肌肉中  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase 活性的大小来表示。不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase 活性的影响见图 7，可知，冻藏期间冷冻虾仁肌肉  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase 活性不断下降，可能与其在肌球蛋白头部的聚集及其低温保存引起的空间构象变化有关<sup>[21]</sup>。研究表明，部分碳水化合物分子在冷冻水产品中，可形成多种非共价键（如静电相互作用、氢键、疏水键等），代替肌肉蛋白质周围的部分水分子，从而稳定肌肉蛋白质并抑制冰晶的生长。文中，3 种糖醇分子糖链上存在较多的羟基基团，且均具有较小的分子量，其可有效渗透肌肉组织内部并与肌肉蛋白质发生结合，减弱冰晶损伤以及由其导致的肌球蛋白空间构象变化带来的影响。Herrera 等<sup>[22]</sup>研究结果也证实，在冻藏 24 h 内，异麦芽糖醇和焦磷酸钠可有效防止虹鳟鱼肌肉中  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase 活性的急剧降低。图 6 中的  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase

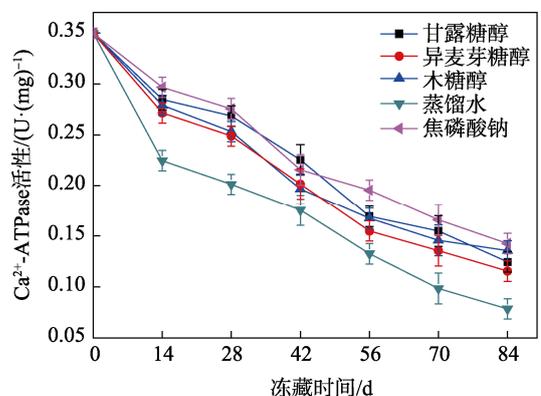


图 7 不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase 活性的影响

Fig.7 Effects of different sugar-alcohol soaking treatments on the  $\text{Ca}^{2+}$ -ATPase activity of frozen shrimp

活性变化结果与虾仁肌肉质构特性、肌原纤维蛋白含量变化情况相一致。

## 2.7 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁总巯基含量的影响

巯基是肌原纤维蛋白中大量功能与活性基团不可或缺的组成部分,可起到维持肌肉蛋白质结构稳定的作用<sup>[23]</sup>。在冷冻贮藏过程中,肌肉蛋白质中的活性巯基易被自由基氧化而形成二硫键,因此蛋白质冻藏过程中的氧化程度,可由肌肉中总巯基含量变化来评定<sup>[24]</sup>。不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁总巯基含量的影响见图8,可知,冷冻新鲜虾仁中肌原纤维蛋白总巯基浓度为9.95 mmol/L。随着贮藏时间的延长,各处理组虾仁中总巯基含量均呈明显降低趋势。冻藏84 d后,蒸馏水处理虾仁总巯基含量降低最多,其浓度仅为5.96 mmol/L,显著低于其他处理组( $P<0.05$ );其次依次为甘露糖醇组(6.85 mmol/L)、焦磷酸钠组(7.05 mmol/L)、木糖醇组(7.21 mmol/L)及异麦芽糖醇组(7.52 mmol/L)。综上可知,3种糖醇及焦磷酸钠处理,能有效抑制虾仁肌肉中总巯基含量的快速下降。研究表明,低温冻藏过程中,肌肉中冰晶的生成和长大,会不断破坏蛋白质结构,使得蛋白质内的巯基显现出来,随后被氧化,转变为二硫键,导致肌肉肌原纤维蛋白中总巯基含量不断降低<sup>[25]</sup>。文中,糖醇分子可能通过维持蛋白质功能特性,减弱其空间构象的变化程度,从而保持肌肉中总巯基含量相对较为稳定。

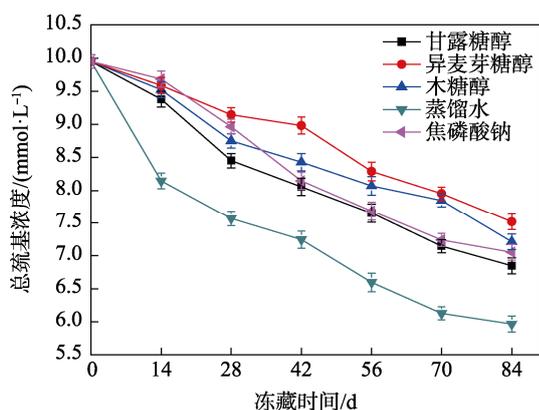


图8 不同糖醇浸泡处理对冷冻虾仁总巯基含量的影响  
Fig.8 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on the total sulfhydryl content of frozen shrimp

## 2.8 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁肌肉中冰晶大小的影响

不同糖醇物质、焦磷酸钠及蒸馏水处理对虾仁肌肉微观结构影响见图9。由图9可知,新鲜虾仁肌肉组织(图9a)中肌原纤维紧密连接(红色区域),肌

原纤维间有少量冰晶(白色区域)。冻藏84 d后,蒸馏水处理虾仁(图9e)肌原纤维间的胞外间隙明显增大,即肌肉中形成的冰晶颗粒体积明显增大。此外,部分肌原纤维出现不连贯,甚至严重分解现象,从而形成大量的肌原纤维碎片。该现象表明,肌肉组织中冰晶的生长和再结合破坏肌原纤维的完整性、降低组织强度。相比之下,木糖醇(图9b)、异麦芽糖醇(图9c)及甘露糖醇(图9d)浸泡处理对维持虾仁肌肉肌原纤维完整性与抑制冰晶颗粒生长具有显著积极作用,其细胞外间隙(冰晶)显著小于蒸馏水浸泡处理组。

研究表明,在肌肉中冰晶生长与再结晶过程中,细胞外形成冰晶的生长速度要远高于细胞内。在低温冻藏过程中,在肌肉中溶质的扩散作用下,冰晶不断生长,促进了细胞外液的浓缩,使得肌原纤维进一步脱水,因此每个冰晶体在细胞外有更多的空间来生长,最终产生更大的冰晶颗粒<sup>[26]</sup>。3种糖醇分子本身含有较多的羟基,其可束缚周围较多水分子,即可减少肌肉蛋白质及细胞膜周围的水分子数量,从而减少蛋白质及细胞膜附近形成冰晶的体积,有效避免了冰晶的物理损伤作用<sup>[27]</sup>。此外,前期研究表明多羟基糖(如海藻胶寡糖、卡拉胶寡糖等)浸泡处理虾仁后,可有效渗透肌肉组织,并部分取代肌肉肌球蛋白重链表面的水分子,从而稳定肌球蛋白的结构和功能<sup>[28]</sup>。文中糖醇类物质对冰晶的形成起到了较好的抑制作用,其作用机制可能是通过糖醇分子取代部分肌肉蛋白质表面水分子进而抑制冰晶形成,其具体机制仍需进一步探索。

## 2.9 不同糖醇抗冻剂对冷冻虾仁肌肉组织结构的影响

冷冻新鲜虾仁与不同糖醇浸泡处理虾仁肌肉组织扫描电镜结果见图10。新鲜虾仁(图10a)具有平滑的肌肉结构,没有卷曲、破损及明显的断裂现象。蒸馏水处理组(图10e)虾仁肌肉组织明显遭到破坏,组织结构不平整,出现较多的空隙、孔洞与破损,可能是由于冻藏时间较长,使得虾仁肌肉中冰晶不断长大,进而挤压周边肌原纤维,造成虾仁中肌肉组织中出现较多孔洞。相比于蒸馏水处理组,焦磷酸钠处理肌肉组织(图10f)中也出现了少量孔洞,但组织结构完整性仍显著优于蒸馏水处理组。木糖醇(图10b)和甘露糖醇(图10c)处理虾仁肌肉组织微观结构略有变化,但未出现明显的孔洞与破损,其处理效果显著优于蒸馏水处理组。结果表明,木糖醇和甘露糖醇能够较好地保护虾仁肌肉组织,使其免遭(冰晶)破坏,同时保持了肌肉蛋白的相对稳定,此结果与图4及图5的虾仁质构和图10的光学显微镜的染色结果相同。

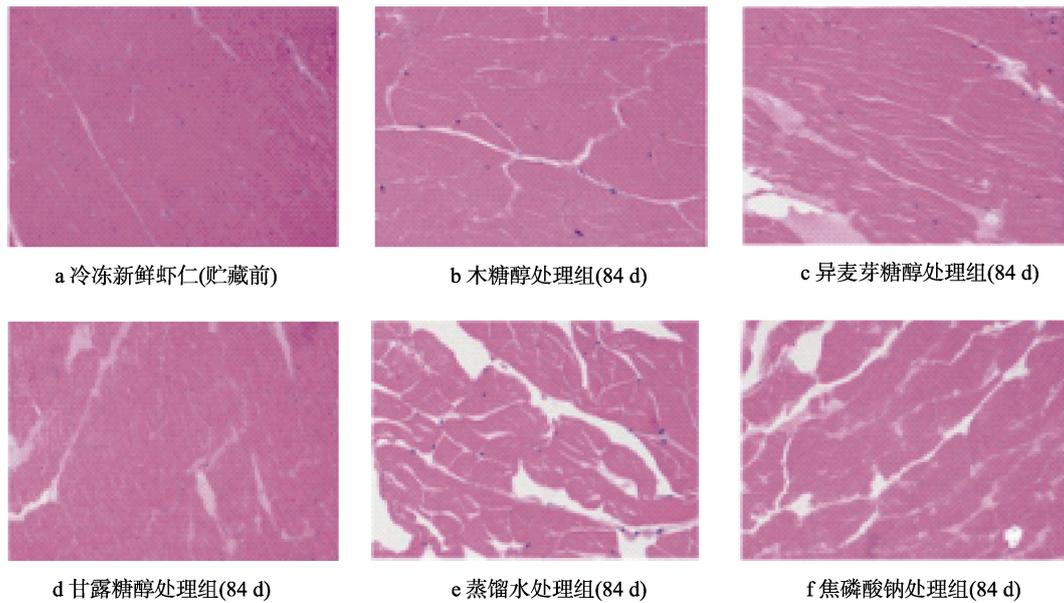


图 9 不同糖醇浸泡处理对冻藏虾仁肌肉组织微观结构的影响  
Fig.9 Effect of different sugar-alcohol soaking treatments on the microstructure of frozen shrimp muscle

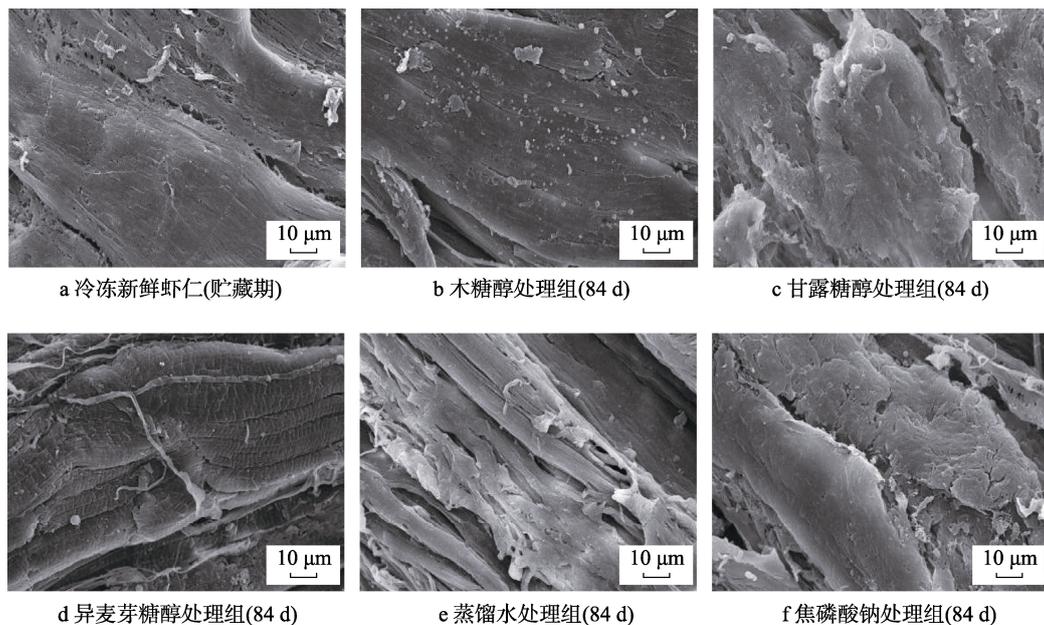


图 10 冷冻虾仁肌肉扫描电镜结果  
Fig.10 Scanning electron microscope results of frozen shrimp muscle

### 3 结语

糖醇类物质作为功能性食品添加剂在食品生产中有着重要的应用。文中研究了不同糖醇对冻藏虾仁肌肉理化特性的影响情况。结果发现，相比于蒸馏水浸泡处理，木糖醇、甘露糖醇及异麦芽糖醇处理，有效降低了冷冻虾肉的解冻损失率，维持了较好的组织结构、肌肉色泽及肌原纤维蛋白含量，同时对肌肉  $Ca^{2+}$ -ATPase 活性、总巯基含量的下降及肌肉蛋白质的冷冻变性均有着明显的抑制作用。微观观察结果发

现，3 种糖醇处理有效减少了虾仁肌肉组织中空隙的产生，减弱了冰晶对肌肉组织结构的机械损伤。

#### 参考文献：

- [1] ZHANG B, WU H X, YANG H C, et al. Cryoprotective Roles of Trehalose and Alginate Oligosaccharides during Frozen Storage of Peeled Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*)[J]. Food Chemistry, 2017, 228: 257—264.
- [2] GONÇALVES A A, RIBEIRO J L D. Do Phosphates Improve the Seafood Quality? Reality and Legisla-

- tion[J]. *Pan-American Journal of Aquatic Sciences*, 2008, 3(3): 237—247.
- [3] RAWDKUEN S, JONGIAREONRAK A, PHATCHARAT S, et al. Assessment of Protein Changes in Farmed Giant Catfish (*Pangasianodon Gigas*) Muscles during Refrigerated Storage[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 2010, 45(5): 985—994.
- [4] 马路凯, 张宾, 王晓玲, 等. 响应面法优化无磷复合抗冻剂研究[J]. *食品安全质量检测学报*, 2015(3): 914—922.  
MA Lu-kai, ZHANG Bin, WANG Xiao-ling, et al. Study on Optimization of Phosphorus Free Compound Antifreeze by Response Surface Method[J]. *Journal of Food Safety Quality Inspection*, 2015(3): 914—922.
- [5] 薛勇, 薛长湖, 李兆杰, 等. 海藻糖对冻藏过程中鲮肌原纤维蛋白冷冻变性的影响[J]. *中国水产科学*, 2006, 13(4): 637—641.  
XUE Yong, XUE Chang-hu, LI Zhao-jie, et al. Effect of Trehalose on Freezing Denaturation of Myofibrillar Protein in Bighead Carp[J]. *Chinese Fisheries Science*, 2006, 13(4): 637—641.
- [6] HOSSAIN M A, ALIKHAN M A, ISHIHARA T, et al. Effect of Proteolytic Squid Hydrolysate on the State of Water and Denaturation of Lizardfish (*Saurida Wanie-so*) Myofibrillar Protein during Freezing[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2004, 5(1): 73—79.
- [7] YONGSAWATDIGUL J, PARK J W. Thermal Denaturation and Aggregation of Threadfin Bream Actomyosin[J]. *Food Chemistry*, 2003, 83(3): 409—416.
- [8] 荣建华, 张亮子, 谢淑丽, 等. 冷冻对脆肉鲩和草鱼肉微观结构和质构特性的影响[J]. *食品科学*, 2015, 36(12): 243—248.  
RONG Jian-hua, ZHANG Liang-zi, XIE Shu-li, et al. Effects of Freezing on Microstructure and Texture of Grass Carp and Grass Carp[J]. *Food Science*, 2015, 36(12): 243—248.
- [9] 崔宏博, 薛勇, 宿玮, 等. 南美白对虾即食虾仁加工工艺和贮藏研究[J]. *食品科学*, 2012, 33(4): 257—261.  
CUI Hong-bo, XUE Yong, SU Wei, et al. Study on Processing Technology and Storage of Ready-to-eat Shrimp of *Penaeus Vannamei*[J]. *Food Science*, 2012, 33(4): 257—261.
- [10] LAEMMLI U K. Cleavage of Structural Proteins during the Assembly of the Head of Bacteriophage T4[J]. *Nature*, 1970, 227: 680—685.
- [11] 余小颖, 李学斌, 闫利萍, 等. 不同冻结和解冻速率对猪肉保水性和超微结构的影响[J]. *农业工程学报*, 2007, 23(8): 261—265.  
YU Xiao-ling, LI Xue-bin, YAN Li-ping, et al. Effects of Different Freezing and Thawing Rates on Water Retention and Ultrastructure of Pork[J]. *Journal of Agricultural Engineering*, 2007, 23(8): 261—265.
- [12] SHAMSHAD S I, KHER-UN-NISA, RIAZ M, et al. Shelf Life of Shrimp (*Penaeus Merquiensis*) Stored at Different Temperatures[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 55(5): 1201—1205.
- [13] 刘金昉, 刘红英, 齐凤生, 等. 复合生物保鲜剂结合冰温贮藏对南美白对虾的保鲜效果[J]. *食品科学*, 2014, 35(20): 286—290.  
LIU Jin-fang, LIU Hong-ying, QI Feng-sheng, et al. Effects of Compound Biological Preservative Combined with Ice Temperature on Preservation of *Penaeus Vannamei*[J]. *Food Science*, 2014, 35 (20): 286—290.
- [14] 林婉玲, 杨贤庆, 侯彩玲, 等. 浸渍冻结对凡纳滨对虾冻藏过程中品质的影响[J]. *食品科学*, 2014, 35(10): 223—229.  
LIN Wan-ling, YANG Xian-qing, HOU Cai-ling, et al. Effect of Impregnation Freezing on Quality of *Penaeus Vannamei* during Freezing Storage[J]. *Food Science*, 2014, 35(10): 223—229.
- [15] XIONG G Q, WEI C, YE Y X, et al. Effects of Konjac Glucomannan on Physicochemical Properties of Myofibrillar Protein and Surimi Gels from Grass Carp (*Ctenopharyngodon Idella*)[J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(2): 413—418.
- [16] 邹明辉, 李来好, 郝淑贤, 等. 凡纳滨对虾虾仁在冻藏过程中品质变化研究[J]. *南方水产*, 2010, 6(4): 37—42.  
ZOU Ming-hui, LI Lai-hao, HAO Shu-xian, et al. Study on the Quality Change of Prawns and Shrimp during Freezing Storage[J]. *South Aquatic Products*, 2010, 6(4): 37—42.
- [17] SOMJIT K, RUTTANAPORNWAREESAKUL Y, HARA K, et al. The Cryoprotectant Effect of Shrimp Chitin and Shrimp Chitin Hydrolysate on Denaturation and Unfrozen Water of Lizardfish Surimi during Frozen Storage[J]. *Food Research International*, 2005, 38: 345—355.
- [18] ROURA S I, MONTECCHIA C, GOLDEMBERG A L, et al. Biochemical and Physicochemical Properties of Actomyosin from Pre-and Post-spawned Hake (*Merluccius Hubbsi*) Stored on Ice[J]. *Journal of Food Science*, 2010, 55(3): 688—692.
- [19] 郭圆圆, 孔保华. 冷冻贮藏引起的鱼肉蛋白质变性和物理化学特性的变化[J]. *食品科学*, 2011, 32(7): 335—340.  
GUO Yuan-yuan, KONG Bao-hua. Changes of Protein Denaturation and Physicochemical Properties Induced by Freezing Storage[J]. *Food Science*, 2011, 32(7): 335—340.
- [20] DEAN R T, FU S, STOCKER R, et al. Biochemistry and Pathology of Radical-mediated Protein Oxidation[J]. *Biochemical Journal*, 1997, 324: 1—18.
- [21] SRIKET P, BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, et al. Comparative Studies on the Effect of the

- Freeze-thawing Process on the Physicochemical Properties and Microstructures of Black Tiger Shrimp (*Penaeus Monodon*) and White Shrimp (*Penaeus Vannamei*) Muscle[J]. *Food Chemistry*, 2007, 104(1): 113—121.
- [22] HERRERA J R, MACKIE I M. Cryoprotection of Frozen-stored Actomyosin of Farmed Rainbow Trout (*Oncorhynchus Mykiss*) by Some Sugars and Polyols[J]. *Food Chemistry*, 2004, 84(1): 91—97.
- [23] BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, THONGKAEW C, et al. Comparative Study on Physicochemical Changes of Muscle Proteins from Some Tropical Fish during Frozen Storage[J]. *Food Research International*, 2003, 36(8): 787—795.
- [24] 李艳青, 孔保华, 夏秀芳, 等. 漂洗和冻藏对鲤鱼肌原纤维蛋白理化特性的影响[J]. *中国食品学报*, 2016, 16(6): 161—166.  
LI Yan-qing, KONG Bao-hua, XIA Xiu-fang, et al. Effects of Rinsing and Freezing Storage on Physicochemical Properties of Carp Myofibrillar Protein[J]. *Chinese Journal of Food*, 2016, 16(6): 161—166.
- [25] CHANTARASATAPOM P, YOKSAN R, VISESSANGUAN W, et al. Water-based Nano-sized Chitin and Chitosan as Seafood Additive Through a Case Study of Pacific White Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*)[J]. *Food Hydrocolloids*, 2013, 32(2): 341—348.
- [26] GONCALVES A A, RIBEIRO J L D. Optimization of the Freezing Process of Red Shrimp (*Pleoticus Muelleri*) Previously Treated with Phosphates[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2008, 31(7): 1134—1144.
- [27] 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): 540—546.
- [28] 薛梅. 蛋白质氧化对牛肉成熟过程肌原纤维蛋白降解和食用品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2012.  
XUE Mei. Effects of Protein Oxidation on Myofibrillar Protein Degradation and Food Quality during Beef Maturation[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2012.