# 多羟基糖类物质对冷冻虾仁中水的重结晶的改善作用

祁雪儿，姚慧，齐贺，毛俊龙，郝桂娟，张宾
（浙江海洋大学食品与医药学院，浙江舟山 316022）

**摘要：**探讨不同糖类对冻藏温度波动下冷冻虾仁的抗冻保水作用。以南美白对虾为对象，以焦磷酸钠和蒸馏水分别为阳性和阴性对照，在-55 ℃与-24 ℃冻藏温度波动条件下，分析低聚木糖、卡拉胶寡糖、海藻糖和海藻胶寡糖对虾仁肌肉品质特性的影响。结果表明，在温度波动条件下冻藏 144 d 过程中，相比于蒸馏水处理组，低聚木糖、卡拉胶寡糖、海藻糖和海藻胶寡糖显著降低了冷冻虾仁的解冻损失率，其中最低的为卡拉胶寡糖组（8.58%）。且糖处理组有效维持了虾仁肌肉组织的质构特性，弹性和咀嚼性最佳分别为 1.42 mm 和 6.80 mJ。同时，几种糖类物质减缓了重结晶虾仁的肌原纤维蛋白含量（106.10 mg/g~111.67 mg/g）、$Ca^{2+}$-ATPase 活性（0.124 U/mg~0.136 U/mg）和总巯基含量（7.6 mmol/L~8.1 mmol/L）的下降速率。微观结构观察发现，相比于蒸馏水组，糖类处理后的虾仁肌肉结缔组织结构较为完整，肌束间空隙较小，且并未发生大面积扭曲、断裂现象，其对冻藏虾仁组织结构具有较好的维持作用。由上，低聚木糖、卡拉胶寡糖、海藻糖和海藻胶寡糖可作为冷冻虾仁的抗冻保水剂加以开发与利用。

**关键词：**南美白对虾；重结晶；低聚木糖；卡拉胶寡糖；海藻糖；海藻胶寡糖
**文章篇号：**1673-9078(2020)01-91-97 DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2020.1.013

# Improvement of Polyhydroxy Saccharides on Recrystallization of Water in *Litopenaeus vannamei* during Frozen Storage

**QI Xue-er, YAO Hui, QI He, MAO Jun-long, HAO Gui-juan, ZHANG Bin**
(College of Food and Medicine, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316022, China)

**Abstract:** The aim of this study was to explore the cryoprotective effects of different saccharides on whiteleg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) muscle during frozen storage with temperature fluctuations. The effects of xylooligosaccharide, carrageenan oligosaccharide, trehalose, and algae oligosaccharide on quality characteristics of shrimp muscle were evaluated upon exposure to temperature fluctuations between -55 ℃ and -24 ℃, with sodium pyrophosphate and distilled water treatments as the positive and negative controls, respectively. The results showed that xylooligosaccharide, carrageenan oligosaccharide, trehalose, and alginic oligosaccharide significantly reduced the thawing loss of frozen shrimp, compared with the distilled water treated group (the lowest value was 8.58% in carrageenan oligosaccharide group) during 144 days of frozen storage with temperature fluctuations. These saccharides effectively maintained the texture properties of shrimp muscle, the optimum elasticity and chewiness were 1.42 mm and 6.80 mJ, respectively. Meanwhile, these saccharides soaking treatments also slowed the degradation of myofibrillar proteins (106.10 mg/g~111.67 mg/g), decreased $Ca^{2+}$-ATPase activity (0.124 U/mg~0.136 U/mg) and total sulfhydryl content (7.6 mmol/L~8.1 mmol/L) in the shrimp muscle. Microstructure results showed that compared with distilled water group, the muscle connective structure of shrimp tissues treated with saccharides was more complete, the gap among muscle bundles was smaller, and there was no large area of distortion and rupture observed, which showed good maintenance effects on the microstructure of frozen shrimp tissues. These results suggest that the xylooligosaccharides, carrageenan oligosaccharides, trehalose, and alginate oligosaccharides can be developed and utilized as the antifreeze and water-retaining agents for frozen shrimps.

**Key words:** *Litopenaeus vannamei*; recrystallization; xylooligosaccharide; carrageenan oligosaccharide; trehalose; alginate oligosaccharide

收稿日期：2019-08-08
基金项目：国家自然科学基金项目(31871871)；浙江省自然科学基金项目(LY18C200008)
作者简介：祁雪儿(1995-)，女，硕士研究生，研究方向：水产品加工及贮藏
通讯作者：张宾(1981-)，男，博士，教授，研究方向：水产品加工及贮藏

南美白对虾（*Litopenaeus vannamei*）肉质鲜美、肥嫩，其既无鱼腥味，又没有骨刺，因而深受广大消费者的青睐。南美白对虾营养价值高，含有丰富的蛋白质及镁、钙、磷、钾和维生素 A 等多种营养成分。冷冻贮藏是保持虾仁制品质量的一种常见手段，但同时其对虾仁肌肉质构、营养物质保持等也会产生较大的负面影响，尤其在长途运输、贮藏温度波动影响下，会使冷冻虾仁肌肉中的水分—冰晶出现反复的冻融，而发生严重的重结晶现象，造成冻藏虾仁制品的质量不断下降[1,2]。

低温冻藏过程中，虾仁肌肉中冰晶大小和形状会变化，主要是因为冰晶不断生长及重结晶[3]。随着冻藏时间延长，即使在微小温度波动甚至恒定温度条件下，肌肉中冰晶仍会有重结晶及生长现象的发生，其原因是冰晶表面的水分子由于表面自由能较高而不能被牢固地束缚，这些水分子会从小冰晶表面扩散并沉积到大冰晶表面上，导致较大冰晶不断形成[4]。较大的冰晶颗粒使得肌纤维受到机械损伤，组织结构遭受破坏，解冻时则会出现大量的肉汁损失。同时，由于冻藏温度造成的冰晶重结晶，会引起肌肉蛋白质变性和产品风味及营养价值的变化，还会促使虾肉中多不饱和脂肪酸和蛋白质发生氧化，而产生多种有机化合物，如醛类、酮类和醇类[5]。多羟基糖类是一类能对蛋白质冷冻变性起到抑制作用的物质，可有效减少冷冻虾类制品的渗水，并抑制冰晶的生长作用，从而减少解冻后营养物质的流失。研究表明，小分子的蔗糖、纳米壳聚糖、魔芋葡甘聚糖等糖类物质，均具有较好的冻藏虾仁品质保障作用[6]。此外，部分糖类物质对人体还具有多种有益的生物功能，如卡拉胶寡糖的抗氧化活性[7]、低聚木糖促进有益微生物增殖等[8]。马璐凯等研究发现海藻糖和海藻胶寡糖对冷冻南美白对虾的解冻损失率、明度、肌原纤维蛋白、盐溶性蛋白及 $Ca^{2+}$-ATPase 活性有较好保护作用[9]。章样扬等研究发现甘露糖醇、木糖醇和异麦芽糖醇等不同糖醇类物质作为抗冻剂对冷冻虾仁的品质有良好的保障作用[10]。目前，关于糖类物质在冻藏虾仁中研究有较多报道，但关于在冻藏温度波动条件下，多羟基糖类物质对虾仁品质特性的影响研究，还鲜见报道。本研究以南美白对虾为对象，在模拟温度波动条件下进行长期冻藏，探讨低聚木糖、卡拉胶寡糖、海藻糖和海藻胶寡糖对冷冻虾仁抗冻保水及肌肉品质特性的影响，以期减少冻存虾仁在重结晶影响下造成的营养物质流失，并为冻藏虾类水产品的糖类抗冻保水剂开发提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

实验原料：鲜活南美白对虾，购于浙江舟山临城老碶菜场，置于含有碎冰的保温箱中，30 min 内运至实验室后，立即处理。

主要试剂：低聚木糖（DP 2~5），海齐一生物科技有限公司；卡拉胶寡糖（DP 2~5）、海藻胶寡糖（DP 2~5）及海藻糖，青岛博智汇力生物科技有限公司；焦磷酸钠、米吐尔、牛血清白蛋白等，国药化学试剂有限公司；肌原纤维蛋白含量、$Ca^{2+}$-ATPase 活性、总巯基含量等测定试剂盒，南京建成生物工程研究所。

### 1.2 仪器与设备

CR-10 型便携式色差仪，日本柯尼卡美能达公司；TMS-Pro 型物性测试仪，美国 FTC 公司；751UVGD 型紫外-可见分光光度计，上海第三分析仪器厂；CF-16RN 高速冷冻多用途离心机，日本日立公司；MDF-U53V 型超低温冰箱，日本 SANYO 公司。

### 1.3 实验方法

实验分组：空白组（蒸馏水，阴性对照）、3%低聚木糖处理组、3%卡拉胶寡糖处理组、3%海藻糖处理组、3%海藻胶寡糖处理组和 3%焦磷酸钠（阳性对照）处理组。

实验处理：将鲜活南美白对虾去头壳后，浸没于 3%以上各组溶液中，每隔 20~30 min 轻搅拌 1 次，4 ℃浸泡 4 h；用纱布沥干虾仁后，置于-55 ℃超低温冰箱中冷冻 6 h，获得冷冻虾仁制品。将冷冻虾仁置于-24 ℃冰箱中贮藏 3 d 后，转移至-55 ℃冰箱贮藏 3 d 后，再转移至-24 ℃冰箱中贮藏 3 d（1 次循环；模拟温度波动过程），如此循环，冻藏第 0、9、18、36、72、144 d 时，取样进行测定指标。

### 1.4 解冻损失率测定

在虾仁解冻前进行称重（记为 $M_1$，精确到 0.001 g），在室温下用带盖的平皿解冻 2 h，解冻后用纱布轻拭去虾仁表面水分后再次进行称重（记为 $M_2$，精确到 0.001 g）。虾仁解冻损失率=（$M_1$-$M_2$）/$M_1$×100%。

### 1.5 质构特性测定

采用 TPA 模型进行测定：选取虾仁背部第 2 节肌肉，测试探头，P/50；测试速度，1.0 mm/s；样品变形，30%；保持时间，3 s。使用质构仪 FTC-PRO 软件从每个样品产生的力-时间曲线中，计算质构特性参数。

### 1.6 肌原纤维蛋白的制备

肌原纤维蛋白的提取和制备参照试剂盒的方法，每 6 个虾仁上各取 2 克搅碎的虾肉，按重量(g):体积(mL)=1:9 的比例加入 9 倍体积的生理盐水，冰水浴条件机械匀浆，2500 r/min，离心 10 min，取上清液用生理水按 1:9 稀释成 1%组织匀浆，置于 4 ℃冰箱备用。

### 1.7 肌原纤维蛋白含量测定

采用试剂盒法（考马斯亮蓝法）测定虾仁中肌原纤维蛋白含量具体依据操作说明书进行。

### 1.8 肌原纤维蛋白 $Ca^{2+}$-ATPase 活性测定

采用试剂盒法（化学比色法）测定肌原纤维蛋白 $Ca^{2+}$-ATPase 活性，具体依据操作说明书进行。

### 1.9 肌原纤维蛋白总巯基含量测定

采用试剂盒法（可见分光光度法）测定肌原纤维蛋白总巯基含量，具体依据操作说明书进行。

### 1.10 苏木精-伊红染色观察组织结构

将冷冻虾仁背部第二节肌肉，切成约 0.3 cm×0.3 cm×0.3 cm 方块，采用 4%多聚甲醛固定 24 h，然后采用苏木精-伊红染色，显微镜观察各处理组虾仁肌肉微观结构（显微放大倍数为 200 倍）。

### 1.11 数据分析

采用 Origin 8.1、SPSS 13.0 软件进行作图及数据分析，结果表示为平均值±标准偏差（采用 SNK 法分析显著性差异水平，$p<0.05$）。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同糖处理对虾仁解冻损失率的影响

解冻损失率是评定冷冻虾类制品品质的重要指标之一，其与虾仁风味、质构特性及产品多汁性等特性密切相关。不同糖处理对温度波动下虾仁肌肉解冻损失率的影响情况，如图 1 所示。随着冻藏时间（重结晶现象）的增加，各处理组虾仁解冻损失率变化趋势基本一致，均表现出不断升高的趋势，但各糖处理组和焦磷酸钠组虾仁解冻损失率显著低于蒸馏水组（$p<0.05$）[11]。几种糖类处理组中，解冻损失率最低的为卡拉胶寡糖组，其冻藏第 144 d 时解冻损失率为 8.58%，而蒸馏水组解冻损失率高达 13.60%；其次，海藻胶寡糖和低聚木糖组为 9.62%和 10.35%。在低温冻藏过程中，虾仁肌肉解冻损失率不断升高，主要是由于冰晶的形成及生长，使得细胞膜和组织结构受到机械损伤，解冻后水分不能被组织完全吸收，造成汁液流失不断升高[12]。此外，肌肉中一些小分子肽、氨基酸等，也会随着持水性下降而不断流失。同时，肌肉中肌原纤维蛋白的冷冻变性作用，使得冰晶融化的水不能重新与蛋白质分子结合而分离出来，也导致虾仁解冻损失率升高[13]。本研究中，几种糖类均抑制了贮藏温度波动条件下虾仁的解冻损失率升高，其原因可能来自于糖类分子对肌原纤维蛋白的稳定作用，通过取代肌原纤维蛋白表面的部分水分子，从而减弱了冰晶生长及重结晶对肌原纤维蛋白的变性作用[14]。

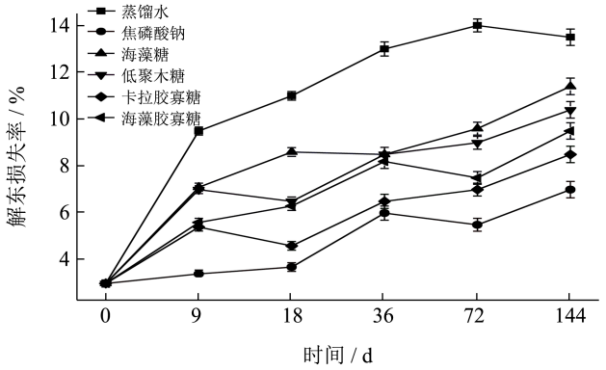



图 1 不同糖处理对温度波动下冻藏虾仁解冻损失率的影响

**Fig.1 Effect of different saccharides treatments on thawing loss of shrimp during frozen storage with temperature fluctuations**

### 2.2 不同糖处理对虾仁质构特性的影响

经冻结后形成的冰晶易造成蛋白质冷冻变性和肌肉物理结构损伤，致使肌肉组织口感变差、弹性和咀嚼性等下降[15]。从图 2 中可看出，在温度波动条件下冻藏 144 d 过程中，各组虾仁肌肉组织的弹性和咀嚼性均呈现不断下降趋势。总体来看，相比于蒸馏水组，不同糖处理对虾仁肌肉弹性和咀嚼性均有显著改善作用（$p<0.05$）。海藻糖、海藻胶寡糖、卡拉胶寡糖和低聚木糖组，虾仁的肌肉弹性值由初始值 1.68 mm 分别降低至 1.32 mm、1.2 mm、1.39 mm 和 1.42 mm，均优于蒸馏水处理效果（1.11 mm）（$p<0.05$），这表明几种糖类一定程度上延缓了肌肉蛋白质的冷冻变性作用，进而延缓了肌肉组织弹性的下降程度。在咀嚼性方面，冻藏 144 d 后，海藻胶寡糖处理虾仁肌肉的咀嚼性值为 6.80 mJ，其与焦磷酸钠组（6.62 mJ）相比，并无显著性差异（$p>0.05$）；而卡拉胶寡糖、低聚木糖和海藻糖处理组的咀嚼性值依次为 6.31 mJ、6.25 mJ 和 6.13，虽均高于蒸馏水组（5.88 mJ），但仍显著低于焦磷酸钠组。咀嚼性与弹性的变化具有较好的一致性，且吸嚼性的变化与弹性有直接关系，反应了肌肉组织

结构的变化。由上，几种糖类对于温度波动贮藏条件下冷冻虾仁的质构特性，均表现出一定的维持作用，其影响机制可能来自于多个方面原因：在冻结过程中，小分子糖类物质渗入肌肉组织间隙，通过羟基与肌原纤维蛋白极性氨基酸发生结合，减少蛋白质周围水分子的数量，起到减弱由冰晶导致的物理损伤而引发蛋白质的变性程度[16]；同时，糖类分子与冻结晶核生长界面接触，通过破坏界面完整性而影响冰晶的生长速率，达到保护蛋白质结构和功能的作用，最终使冻藏虾仁保持相对较好的弹性和咀嚼性[17]。

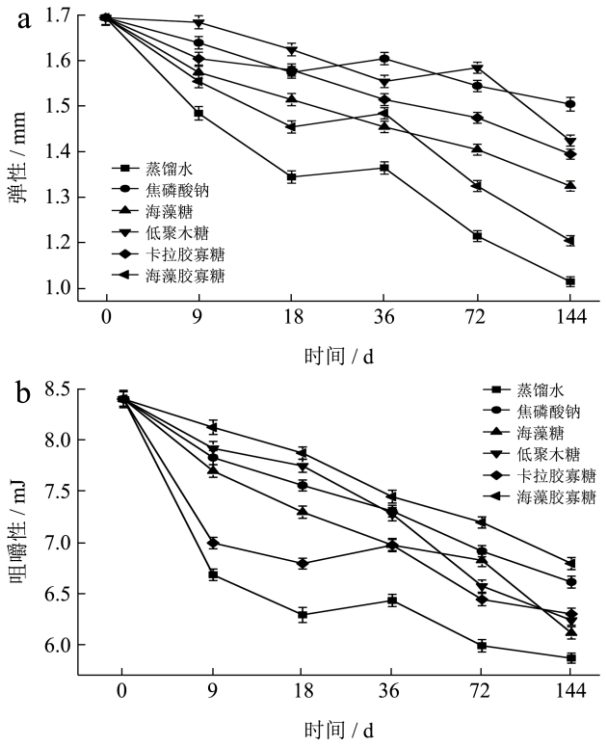



图 2 不同糖处理对温度波动下冻藏虾仁弹性和咀嚼性的影响

**Fig.2 Effect of different saccharides treatments on the springiness and chewiness of shrimp during frozen storage with temperature fluctuations**

## 2.3 不同糖处理对虾仁肌原纤维蛋白含量的影响

肌肉蛋白质主要由水溶性的肌浆蛋白、盐溶性的肌原纤维蛋白以及不溶性的肌基质蛋白组成，其中肌原纤维蛋白对肌肉品质具有重要影响作用[18]。低温诱导的冷冻变性作用，会使肌原纤维蛋白发生一系列变化，如 $Ca^{2+}$-ATP 酶活性、蛋白空间结构、巯基和羰基含量、表面疏水性等特性变化。从图 3 可看出，相比于蒸馏水处理组，几种糖类物质对冻藏虾仁肌原纤维蛋白含量的保持作用均有显著性影响（$p$<0.05）。温度波动条件下冻藏 144 d 后，蒸馏水组虾仁肌原纤维蛋白含量为 99.90 mg/g；卡拉胶寡糖、海藻胶寡糖、海藻糖和低聚木糖组肌原纤维蛋白含量分别为 110 mg/g、106.51 mg/g、106.10 mg/g 和 111.67 mg/g，虽略低于焦磷酸钠组（113.75 mg/g），但并无显著性差异。冻藏过程中，肌原纤维蛋白含量不断降低，主要是由于蛋白质周围部分水分子不断冻结形成冰晶，使肌动球蛋白分子间形成非共价键，进而形成超大分子的不溶解凝聚体所致[19]；此外，由于冻结冰晶及重结晶的影响，造成蛋白质表面疏水性、空间结构及氢键的破坏及重组分布等，均会对肌原纤维蛋白含量产生较大影响[20]。本研究中，几种糖类浸泡处理可有效抑制肌肉蛋白质的冷冻变性，可能是通过糖分子中活性基团与肌肉中水分子及肌原纤维蛋白发生结合，形成大量的氢键作用，进而依靠糖分子的稳定作用维持肌原纤维蛋白空间结构的相对稳定[21]；此外肌肉组织中的糖分子通过其较强的亲水性能，促使蛋白质周围自由水分子转化为结合水，进而稳定的存在于肌原纤维蛋白三维空间结构中，致使肌肉蛋白质稳定和具有较高的持水能力[22]。

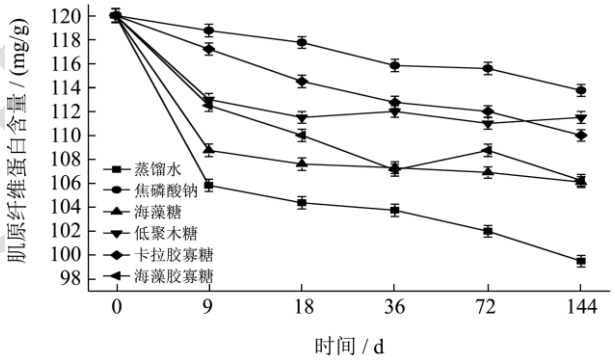



图 3 不同糖处理对温度波动下冻藏虾仁肌原纤维蛋白含量的影响

**Fig.3 Effect of different saccharides treatments on myofibrillar protein content of shrimp during frozen storage with temperature fluctuations**

## 2.4 不同糖处理对肌原纤维蛋白 $Ca^{2+}$-ATPase 活性的影响

肌原纤维蛋白 $Ca^{2+}$-ATPase 酶活性是评价虾仁肌球蛋白完整性的良好指标，其损失越大，说明肌球蛋白变性越严重[23]。由图 4 可知，随着冻藏时间延长（重结晶程度增加），各组虾仁肌原纤维蛋白 $Ca^{2+}$-ATPase 活性均不断降低，但是蒸馏水与不同糖处理组的 $Ca^{2+}$-ATPase 活性下降幅度差异显著（$p$<0.05）。新鲜虾肌肉 $Ca^{2+}$-ATPase 活性为 0.157 U/mg，冻藏前期（0~9 d）各组 $Ca^{2+}$-ATPase 活性下降速率较快，而冻藏中后

期（9~144 d）则下降幅度相对减缓。在冻藏第 144 d 时，蒸馏水组 $Ca^{2+}$-ATPase 活性下降至 0.108 U/mg，这与图 3 肌原纤维蛋白含量变化一样，即两组都在前期下降较快，之后下降缓慢，可能主要是受冻藏温度波动的影响，肌肉组织中蛋白质周围冰晶的生长及重结晶作用，导致了肌球蛋白球头的聚集以及诱导了蛋白质构象发生不良变化[24]。卡拉胶寡糖和海藻胶寡糖组 $Ca^{2+}$-ATPase 活性分别为 0.135 U/mg 和 0.136 U/mg，二者与焦磷酸钠组（0.137 U/mg）无显著差异（$p$>0.05）；此外，低聚木糖（0.132 U/mg）和海藻糖组（0.124 U/mg）相比焦磷酸钠组略低，但仍显著高于蒸馏水组（$p$<0.05）。由上说明，在-24 ℃和-55 ℃冻藏温度波动条件下，几种糖处理对虾仁肌肉 $Ca^{2+}$-ATPase 活性表现出良好的维持作用，可能是由于这些糖类物质可通过非共价键相互作用，减少水分子会从小冰晶表面扩散并沉积到大冰晶表面上的数量，即防止水分子进一步相互聚集重结晶，抑制了冰晶的不断生长和再结晶，从而稳定了虾仁肌球蛋白头部以及杆部结构，提高了冻藏虾仁的贮藏稳定性[25,26]。

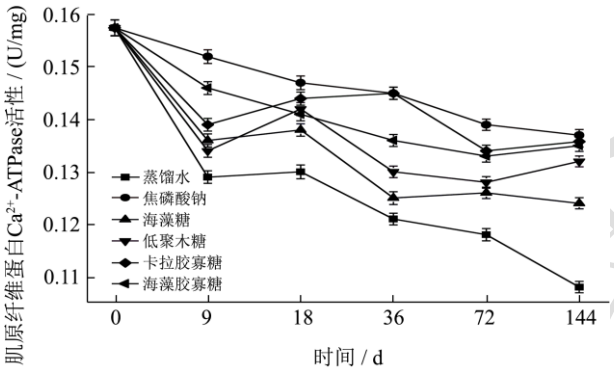



图 4 不同糖处理对温度波动下冻藏虾仁肌原纤维蛋白 $Ca^{2+}$-ATPase 活性的影响

**Fig.4 Effect of different saccharides treatments on myofibrillar $Ca^{2+}$-ATPase activity of shrimp during frozen storage with temperature fluctuations**

## 2.5 不同糖处理对肌原纤维蛋白总巯基含量的影响

水产品在冻藏过程中，形成的冰晶及重结晶可导致肌原纤维蛋白空间结构的改变，从而使得隐藏的蛋白分子内部的巯基活性基团暴露出来，而发生氧化形成二硫键，因此巯基含量可作为评价蛋白质变性程度的指标之一[27]。从图 5 可看出，随着冻藏温度波动和时间的延长，各处理组肌原纤维蛋白总巯基含量均逐渐下降。在冻藏第 144 d 时，蒸馏水组总巯基含量由初始的 9.6 mmol/L 下降到了 7.2 mmol/L。各糖处理组总巯基含量的变化趋势与蒸馏水组基本一致，在 144 d 时，卡拉胶寡糖组总巯基含量下降了 0.7 mmol/L，海藻胶寡糖、低聚木糖和海藻糖组分别下降了 1.5 mmol/L，1.6 mmol/L 和 1.9 mmol/L。由此可明显看出，几种糖处理组肌原纤维蛋白总巯基下降程度略高于焦磷酸钠组，而显著低于蒸馏水组（$p$<0.05），可能是由于周期性的温度波动和长期的冷冻贮藏，导致肌肉组织中冰晶颗粒不断变大，从而破坏了细胞的组织结构，导致虾仁肌肉蛋白质中巯基活性基团的暴露而易于氧化，使得肌原纤维蛋白总巯基含量不断降低[28]。几种糖分子可能通过自身亲水基团，影响肌原纤维蛋白周围水分子的数量及分布，从而抑制冰晶生长及重结晶作用，防止活性巯基的暴露程度，减弱蛋白质侧链通过形成氢键、疏水键等的相互聚集，最终减缓肌肉组织中肌原纤维蛋白总巯基含量的下降速度[29]。

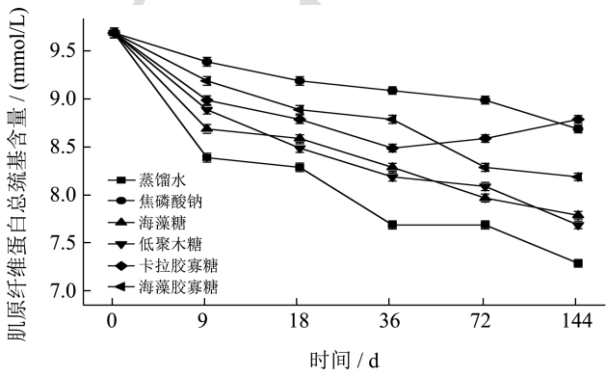



图 5 不同糖处理对温度波动下冻藏虾仁肌原纤维蛋白总巯基含量的影响

**Fig.5 Effect of different saccharides treatments on the total sulfhydryl content of shrimp myofibrillar proteins during frozen storage with temperature fluctuations**

## 2.6 不同糖处理对虾仁组织微观结构的影响

由图 6 结果发现，在重结晶后，蒸馏水组（图 6f）虾仁肌肉结构组织发生了明显变化，其组织结构破坏程度严重，肌纤维之间空隙变大，且排列顺序不规整、彼此接连松散。研究表明，冰晶的生长及重结晶能促使细胞外溶液浓缩，而使肌原纤维发生脱水，并允许每个冰晶体在细胞内有更多的空间生长，从而在冻结肌肉组织中产生更大的冰晶体[30,31]。尤其在温度波动条件下，冰晶颗粒逐渐聚集并不断增大，更易导致肌束受压聚集，纤维间的间隙变大，肌肉微观组织受到严重破坏。另一方面，海藻糖、海藻胶寡糖、卡拉胶寡糖和低聚木糖组（图 6a~d）肌肉肌纤维也发生不同程度的断裂，但相比于蒸馏水组，其肌束之间的结缔组织结构较为完整，肌束间的空隙较小，且并没有发生大面积扭曲、断裂现象。几种糖类处理对虾仁肌肉

组织微观结构影响，与焦磷酸钠处理效果差异不明显。由此说明，经过糖类溶液浸泡处理后，虾仁肌肉组织微观结构保持相对完整，即由冰晶物理损伤造成的肌纤维损伤程度相对轻微，其可能是由于糖处理增强了肌肉蛋白质的稳定性，防止了蛋白质冷冻变性和抑制了冰晶生成及重结晶作用。这与上述解冻损失率、质构和肌原纤维蛋白特性所得结果一致，不同糖类物质可以抑制重结晶对虾仁品质的破坏。本研究中，由于几种糖类分子中均含有的大量亲水性羟基基团，在肌肉组织中，糖分子便可将水分子束缚在细胞膜或蛋白质表面，甚至从蛋白质溶剂化层中排除出来，从而可抑制冰晶生长，达到保护蛋白质结构和减弱冰晶损伤的作用[32]；此外，糖类分子还可能与肌肉细胞内的物质形成一种玻璃化状态，从而避免肌肉蛋白质之间的聚集变性，也限制了细胞内水分迁移与冻结生长[33]。由以上几种方式及可能存在的相互作用，均为维持肌肉组织微观结构稳定发挥一定的积极作用。

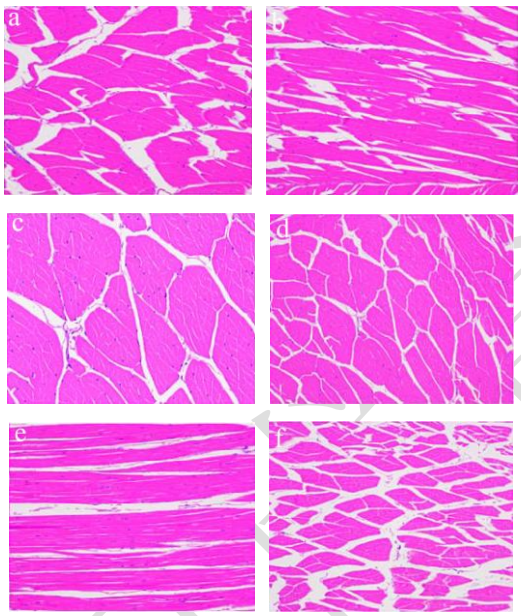



图 6 不同糖类处理对虾仁肌肉组织（冻藏第 144 d，横切）微观结构的影响

**Fig.6 Effect of different saccharides treatments on the microstructure of shrimp muscle (transverse section) after 144 days of frozen storage**

注：a.海藻糖；b.海藻胶寡糖；c.卡拉胶寡糖；d.低聚木糖；e.焦磷酸钠；f.蒸馏水。

## 3 结论

在冻藏温度波动条件下，几种糖处理显著降低了冻藏虾仁的解冻损失率，维持了虾仁弹性、咀嚼性等质构特性。随着重结晶时间延长，糖类物质可有效抑制虾仁肌原纤维蛋白的冷冻变性，降低肌原纤维蛋白质含量、$Ca^{2+}$-ATPase 活性和总巯基含量的快速下降。微观结构观察结果显示，几种糖浸泡处理的虾仁肌肉肌束间空隙较小，且结缔组织和肌纤维结构较为完整。由上，几种糖类物质可有效降低冰晶的生长和重结晶对冻藏虾仁品质特性的影响，可保障长途运输及长期冻藏过程中虾类制品的优良品质。

## 参考文献

[1] 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 wanieso*) myofibrillar protein during freezing [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2004, 5 (1): 73-79

[2] Zhang B, Yang HC, Tang H, et al. Insights into cryoprotective roles of carrageenan oligosaccharides in peeled white leg shrimp (*Litopenaeus vannamei*) during frozen storage [J]. J. Agric. Food Chemistry, 2017, 65(8): 1792-1801

[3] Malik N, Gouseti O, Bakalis S. Effect of freezing with temperature fluctuations on microstructure and dissolution behavior of freeze-dried high solid systems [J]. Energy Procedia, 2017, 123: 2-9

[4] 李苑,王丽平,李钰金,等.水产品冻结贮藏中冰晶的形成及控制研究进展[J].食品科学,2016,37(19):277-28
LI Yuan, WANG Li-ping, LI Yu-jin, et al. Advances in the formation and control of ice crystals in freezing storage of aquatic products [J]. Food Science, 2016, 37(19): 277-282

[5] Chen H, Diao J, Li Y, et al. The effectiveness of clove extracts in the inhibition of hydroxyl radical oxidation-induced structural and rheological changes in porcine myofibrillar protein [J]. Meat Science, 2016, 111: 60- 66

[6] Campo-Deaño L, Tovar C A, Borderías J, et al. Gelation process in two different squid (*Dosidicus gigas*) surimis throughout frozen storage as affected by several cryoprotectants: Thermal, mechanical and dynamic rheological properties [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(1): 107-116

[7] Zhang B, Fang CD, Hao GJ, 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

[8] 王立,薛腊梅,李言,等.低聚木糖的生理活性研究进展[J].食品与生物技术学报,2018,6:561-571
WANG Li, XUE La-mei, LI Yan, et al. Advances in the physiological activities of xylo-oligosaccharides [J]. Journal

of Food and Biotechnology, 2018, 6: 561-571

[9] 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 Lu-kai, ZHANG Bin, WANG Qiang, et al. Inhibitory effects of trehalose, alginate and oligosaccharides on freezing denaturation of protein in *Penaeus vannamei* [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(6): 140-145

[10] 章样扬,张宾,郝桂娟,等.不同糖醇类物质对冷冻南美白对虾的保水效果[J].食品科学,2018,39(23):179-184
ZHANG Yang-yang, ZHANG Bin, HAO Gui-juan, et al. Water retention effects of different glycols on frozen *Penaeus vannamei* [J]. Food Science, 2018, 39 (23): 179-184

[11] Yuan L, Gao R C, Xue C H, et al. Mechanism of enhancing the water-holding capacity of white leg shrimp by alginate oligosaccharides [J]. Journal of Fisheries of China, 2011, 35(10): 1547-1553

[12] 戎平,宋佳,韩晴,等.无磷保水剂对南美白对虾冻藏期间保水性的影响研究[J].中国食品添加剂开发应用,2016,11: 141-148
RONG Ping, SONG Jia, HAN Qing, et al. Study on the effect of phosphorus-free water retaining agent on the water retention of *Penaeus vannamei* during freezing storage [J]. Development and application of food additives in China, 2016, 11: 141-148

[13] 杨利艳.冻结方式对凡纳滨对虾贮藏特性的影响[D].湛江:广东海洋大学,2012
YANG Li-yan. Effects of freezing methods on storage characteristics of *Penaeus vannamei* [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2012

[14] 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: 4394-4403

[15] Brady P L, Hunecke M E. Correlations of sensory and instrumental evaluations of roast beef texture [J]. Journal of Food Science, 1985, 50(2): 154-157

[16] 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

[17] Xie C, Zhang B, Ma LK, 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 & Preservation, 2017, 41(2): e12825

[18] 曹淑敏.南美白对虾肉贮藏过程中蛋白质变性规律机制研究[D].淄博:山东理工大学,2017
CAO Shu-min. Study on the mechanism of protein denaturation during storage of white shrimp meat [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2017

[19] Roura S I, Monteccia C, Gooldemberg A L, et al. Biochemical and hysicochemical properties of actomyosin from pre- and post-spawned hake (*Merluccius hubbsi*) stored on ice [J]. Journal of Food Science, 1990, 55(3): 688-692

[20] Huang L, Liu Q, Xia X, et al. Oxidative changes and weakened gelling ability of salt-extracted protein are responsible for textural losses in dumpling meat fillings during frozen storage [J]. Food Chemistry, 2015, 185: 459-469

[21] 蓝尉冰.凡纳滨对虾肌肉蛋白组成及其肉糜特性研究[D].湛江:广东海洋大学,2012
LAN Wei-bing. Muscle protein composition and meat mince characteristics of *Penaeus vannamei* [D]. Zhanjiang: Guangdong Ocean University, 2012

[22] Romero EA, Ichikawa H, Kakuta M, et al. Effect of chitin derived from crustaceans and cephalopods on the state of water in lizard fish myofibrils and subsequent denaturation by dehydration [J]. Fish Science, 1998, 64(4): 594-599

[23] Sultanbawa Y, Li-chan EC. Structural changes in natural actomyosin and surimi from Li Cod (*Ophiodon elongatus*) during frozen storage in the absence or presence of cryoprotectants [J]. Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2001, 49(10): 4716-4725

[24] 阙婷婷.不同低温保鲜方法对乌鳢鱼肉理化性质以及组织结构的影响[D].杭州:浙江大学,2014
QUE Ting-ting. The effects of different low temperature preservation methods on the physical and chemical properties and tissue structure of black snakehead meat [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014

[25] Zhang B, Wu HX, Yang, HC, et al. Cryoprotective roles of trehalose and alginate ligosac-charides during frozen storage of peeled shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. Food Chemistry, 2017, 228: 257-264

[26] Kan ZG, Yan XF, Ma J. Conformation dynamics and polarization effect of α, α-trehalose in a vacuum and in aqueous and salt solutions [J]. Journal of Physical Chemistry A, 2014, 119: 1573-1589

（下转第 135 页）

现代食品科技