

冻结速率对凡纳滨对虾虾仁贮藏特性的影响

郝淑贤, 邓建朝, 林婉玲, 李来好, 魏涯, 黄卉, 胡晓

(中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业部水产品加工重点实验室, 国家水产品加工技术研发中心, 广东广州 510300)

摘要: 本文以凡纳滨对虾 (*Penaeus vannamei*) 虾仁为原料, 分别采用 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 两种冻结条件对虾仁进行冻结处理, 分析冷冻速率对凡纳滨对虾虾仁贮藏过程中理化、鲜度及色泽特性的影响, 明确冻结速率对虾仁解冻后的质量变化特征的影响规律。总体来讲, 冻藏过程中虾仁质量变化趋势基本一致, 随着冻藏时间的延长, 虾肉解冻损失率增加, 鲜度降低, pH 呈下降后上升的趋势, TVB-N 值上升, 产品的亮度指标 L^* 升高。冻结速率对虾仁的贮藏特性影响差异显著, 冻藏 6 d 后冻结速率对虾仁解冻损失率、鲜度指标影响出现分化, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速冻处理可明显改善虾仁的解冻失水, 保证虾仁鲜度。20 d 后, pH 值、TVB-N 值变 L^* 值变化情况也表明 $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 速冻在一定程度上可以减轻虾仁贮藏过程中的质量劣化程度。

关键词: 凡纳滨对虾; 冻结速率; 冻藏; 解冻失水率

文章编号: 1673-9078(2013)9-2086-2089

Effect of Frozen Temperature on Quality of *Penaeus Vannamei* during Frozen Storage

HAO Shu-xian, DENG Jian-chao, LIN Wan-ling, LI Lai-hao, WEI Ya, HUANG Hui, HU Xiao

(South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences; Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture, P.R. China; National R&D Center for Aquatic Product Processing, Guangzhou 510300, China)

Abstract: The effect of frozen treatment temperature ($-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) on quality of *Penaeus vannamei* was investigated by analyzing of biochemistry, freshness and color characters of prawn samples. The frozen treatment induced the increase of thawing loss, TVB-N and L^* , decrease of freshness. The pH of prawn decreased in the first few days and then increased rapidly. The frozen temperature showed different influence on prawn storage character, especially on thawing loss and freshness index after being storage for 6 days. Frozen treatment at $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ may effectively reduce the thawing loss and thus keep freshness of the prawn. After a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ frozen treatment for 20 days, analysis of pH, TVB-N and L^* shown that $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ frozen treatment could alleviate quality changes of prawns.

Key words: *penaeus vannamei*; freezing rates; frozen storage; thawing loss

凡纳滨对虾 (*Penaeus vannamei*) 是我国重要的养殖品种, 出肉率高达 65%, 具有生长速度快、营养需求低、抗病力强等特点, 成为我国养殖产量最大的对虾品种之一, 因其肉质鲜美而深受国内外市场的欢迎^[1]。由于凡纳滨对虾蛋白质及水分含量高、捕获时带有大量水体微生物等特点, 如不及时进行加工处理, 产品鲜度迅速下降, 腐败变质现象明显, 严重影响其市场流通和销售。

冻藏作为一种重要的保鲜贮藏方法, 广泛的应用

收稿日期: 2013-05-22

基金项目: 广东省海洋渔业科技推广专项项目 (A201000D03、A201001B02、A201101B05); 广东省科技计划项目 (2011A020102005); 广东省教育部产学研结合示范基地项目 (2011B090500015)

作者简介: 郝淑贤 (1972-), 女, 博士, 副研究员, 水产品加工与质量安全

于虾类的运输、贮藏、加工和销售中。近年来, 我国对虾加工产量逐年增长, 其中冻虾仁是对虾加工的重要产品形式之一。大量研究表明冻藏过程中肉制品品质变化受冻结方式、贮藏温度等因素影响较大^[2-3], 其中冷冻加工过程中溶质浓缩以及冰晶形成会显著改变水产品的品质, 随着冻藏时间的延长, 还会造成虾肉蛋白冷冻变性, 如持水率降低、柔嫩性变差、营养价值下降等, 进而影响虾仁解冻烹饪后的口感及风味^[4]。因此研究不同冻结速率对凡纳滨对虾虾仁冻藏过程中质量变化特性影响, 寻找合理的冻结方式对生产高质量冻虾仁产品具有重要意义。

通常食品冻结时温度下降过程可划分为 3 个阶段, 其中冻结温度变化曲线较平坦的区域即为冰晶生成区, 物料冻结过程通过最大冰晶生成带耗时越长,

物料中形成的冰晶体越大,冰晶的分布越不均匀,对物料细胞造成的机械损伤越大。采取-80℃冻结通过最大冰结晶生成区的时间小于10 min,可归于速冻范畴;而-18℃冻结通过最大冰晶生成区分别需要50 min左右,属于慢冻范畴。从目前食品行业低温保鲜技术研究现状来看,低温速冻技术在水产品加工领域应用越来越广泛,因此,冻结速度对水产品品质是影响也成为生产者及科研工作者关注的焦点^[5]。本文以凡纳滨对虾为原料,详细阐述-20℃直接冻结和-80℃低温速冻对凡纳滨对虾仁贮藏特性的影响,以期对冷冻虾仁的贮运加工、鲜度控制提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 原料

鲜活凡纳滨对虾购于广州华润万家超市。

高氯酸、无水乙醇、氢氧化钠、柠檬酸、醋酸、三乙胺、硼酸等均为分析纯。

1.2 方法

1.2.1 原料处理

对虾经拨壳处理后,随机分成两组,经真空包装处理后,分别置于-20℃冰箱和-80℃的超低温冰箱中,待虾体中心温度降为-18℃后,转移到-18℃条件下贮藏。定期于2、4、6、8、10、20、30、50、70、90 d取样,分析测定虾仁理化指标的变化情况。

1.2.2 解冻失水率的测定

参考威勃等人^[6]的方法,将虾仁取出后,放在滤网上,室温下自然解冻,2 h后取出,用滤纸擦干虾仁表面水分后称重,解冻失水率按公式1计算。

$$\text{解冻失水率}(\%) = \frac{W_1 - W}{W} \times 100 \quad (1)$$

注:W-冻藏前虾仁的质量,g;W₁-解冻后虾仁的质量,g。

1.2.3 K值的测定

取虾仁样品剪碎,准确称取样品4.0 g,加入预冷的高氯酸溶液(10%)15 mL匀浆后,于10000 r/min条件下进行冷冻离心15 min。取上清液,沉淀再用高氯酸溶液重复洗涤、离心2次,合并上清液。参考Yokoyama^[7]的方法,用10 mol/L NaOH将上清液中和至pH 6.5后过滤,滤液定容至100 mL,用0.22 μm滤膜过滤即可进行测定,整个过程温度宜控制在0~4℃之间。

HPLC条件:色谱柱Capcettapak C18(150 mm×4.6 mm),20 mmol/L醋酸,20 mmol/L三乙胺和20 mmol/L柠檬酸(pH 4.8)混和液进行平衡和洗脱。进样量10

μL,柱温40℃,流速0.8 mL/min,紫外检测器检测波长260 nm,K值计算公式如下:

$$K\text{值}/\% = \frac{[HxR]+[Hx]}{[ATP]+[ADP]+[AMP]+[IMP]+[HxR]+[Hx]} \times 100 \quad (2)$$

注:HxR、HxATP、ADP、IMP、AMP分别代表次黄嘌呤核苷、次黄嘌呤、腺苷三磷酸、腺苷二磷酸、肌苷酸和腺苷酸的浓度(μmol/g,湿基)。

1.2.4 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定

采用半微量蒸馏法,参考刁石强等人的方法进行测定^[8]。

1.2.5 pH值的测定

参考洪惠等人的方法^[9],准确称取绞碎的虾肉5.0 g置于烧杯中,加入45 mL蒸馏水,匀浆处理,静置30 min后离心取上清液,用pH计测定。

1.2.6 L*值的测定

采用DC-P3全自动测色色差计测定样品L*值,测定部位为凡纳滨对虾仁腹部第二节,测定温度室温。

1.2.7 数据统计方法

实验重复7次,取平均值,统计分析采用ANOVA和Duncan氏多重比较。

2 结果与讨论

2.1 解冻失水率

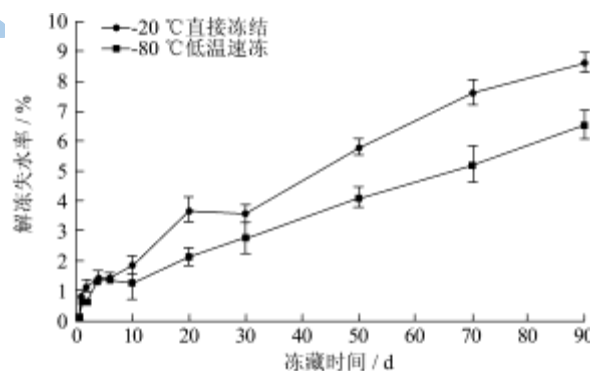


图1 冻结温度对虾仁贮藏期间解冻失水率的影响

Fig.1 Influence of frozen temperature on thawing loss ratio of shrimp muscle during storage

图1为冻结速度对凡纳滨对虾仁解冻后失水率的影响,结果表明,冻结初期虾体解冻后肌肉失水率显著增加;4~10 d肌肉失水率变化较为平缓,且两种冻结速度对虾体失水率影响差异不显著。10 d后肌肉失水率明显增加,不同冻结速度对解冻失水率影响差异显著,冻结温度越低,即冻结速度越快,肌肉的失水率越小。Sirintra^[10]等在研究冻结速度对罗非鱼肉、虾肉及脆肉鲩鱼片肌肉持水性影响时均认为高的冷冻

速率可以减少解冻汁液的流失。这是因为冻结过程中,肌肉中的水分转化成冰晶,解冻时这些冰晶融化成水,如果细胞组织不能及时吸收这些水分并恢复回原有的状态,就会成为液汁流出。而-80℃快速冻结有助于虾仁肌肉组织快速通过最大冰结晶生成区,冰晶数量多,个体小,对肌肉组织损伤弱,从而降低肌肉解冻后的失水情况。

2.2 pH 值

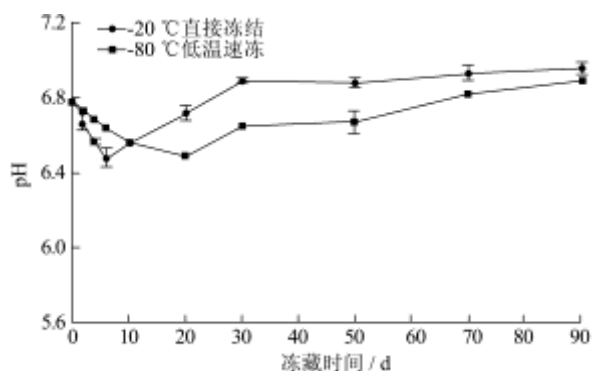


图2 冻结温度对虾仁贮藏期间 pH 值的影响

Fig.2 Influence of frozen temperature on pH values of shrimp muscle during storage

不同冻结温度对虾贮藏过程中 pH 值结果影响见图 2。结果表明虾仁经不同温度冻结后,贮藏过程中 pH 值的变化趋势基本一致,贮藏前期,虾肉样品 pH 值下降,当 pH 值约为 6.5 时,随贮藏时间的延长, pH 值开始上升。pH 值一般被用于衡量水产品冻藏期间品质变化,研究人员一致认为肌肉贮藏过程中糖原酵解过程导致乳酸积聚,从而使 pH 值降低,肌肉逐渐进入僵直期,当 pH 值达到最低点时,肌肉进行僵直高峰。而后 ATP 分解完全,在组织蛋白酶的作用下,蛋白质被分解为小分子氨基酸和碱性物质,这些物质在细菌的作用下被转化成氨及胺类, pH 值缓慢上升,肌肉开始进入自溶和腐败阶段^[1]。本研究发现与-18℃冻结相比,-80℃速冻使虾仁解僵期推迟至少 10 d。肌肉 pH 值到在最低点后,开始缓慢回升,但-80℃贮藏过程中肌肉 pH 始终低于-18℃冻结组($P < 0.05$)。这说明低温快速冻结处理可明显减缓肌肉糖原酵解及蛋白质的分解速度。

2.3 K 值

K 值是水产品鲜度变化重要指标, K 值越小表示鲜度越好。图 3 为凡纳滨对虾虾仁冻藏过程中 K 值的变化情况。由图可知,两组虾仁样品的 K 值在贮藏过程逐渐升高,说明其鲜度指标日渐下降。但-80℃低温速冻组样品贮藏期间的 K 值始终低于-18℃冻结

组,特别是在冻藏 10 d 后,二者之间的差异越来越明显 ($P < 0.05$)。其中新鲜虾仁样品的 K 值为 1.43%,冻藏 1 d 后-80℃速冻组与-18℃冻结组虾仁样品的 K 值迅速上升,分别为 4.57% 和 3.95%。而后变化幅度趋缓,70 d 时,-18℃冻结样品 K 值为 21.37%,而-80℃速冻组仅为 17.96%。这说明速冻处理能延缓核苷酸随贮藏时间的降解速度,有效延长冷冻凡纳滨对虾的贮藏时间。

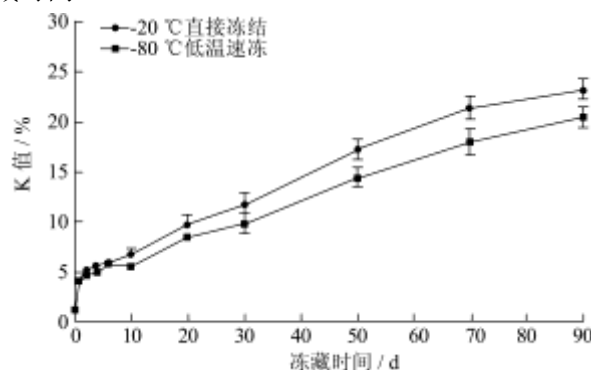


图3 冻结温度对虾仁贮藏期间 K 值的影响

Fig.3 Influence of frozen temperature on K values of shrimp muscle during storage

2.4 挥发性盐基氮 (TVB-N)

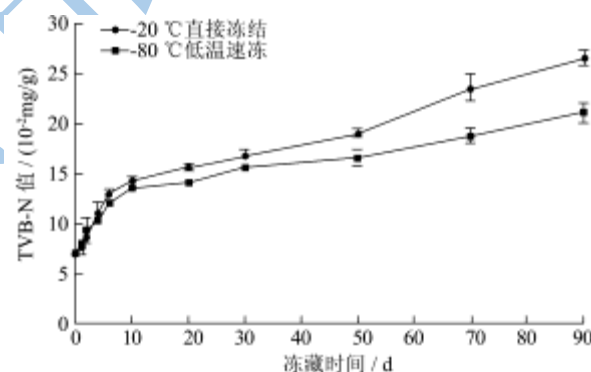


图4 冻结温度对虾仁贮藏期间 TVB-N 值的影响

Fig.4 Influence of frozen temperature on TVB-N values of shrimp muscle during storage

大量研究报道表明水产品的 TVB-N 值和产品的鲜度有一定的相关性,因此,常被用来判断水产品腐败变质的程度^[2]。图 4 为虾仁冻藏过程中 TVB-N 值的变化情况。由结果可知不同冻结温度对 TVB-N 值变化趋势影响差异不显著,虾体在贮藏期间均呈快速上升趋势,但-80℃速冻组可显著降低贮藏过程中虾仁 TVB-N 值明显的上升速度。冻藏 10 d 后-80℃速冻组和-18℃冻结组虾仁样品的 TVB-N 由初始的 7.1×10^{-2} mg/g 分别上升为 8.8×10^{-2} mg/g 和 7.5×10^{-2} mg/g。根据 GB2741 的规定,水产品一级鲜度的判定指标之一为 TVB-N 值小于 0.25 mg/g; 当 TVB-N 处于 0.25~0.30

mg/g 时, 样品处于二级鲜度范围。-18 ℃冻结组的 TVB-N 值在冻藏 70 d 后上升至 0.24 mg/g, 基本达到一级鲜度判定上限值, 90 d 时该值为 0.27 mg/g, 属二级鲜度范围, 而此时 -80 ℃速冻组样品 TVB-N 值仅为 0.21 mg/g, 根据判定标准属一级鲜度范围。动物性食品地肌肉内源酶或细菌的作用下分解而产生的氨以及胺类等碱性含氮挥发性物质称为挥发性盐基氮^[13]。

2.5 L* 值的变化

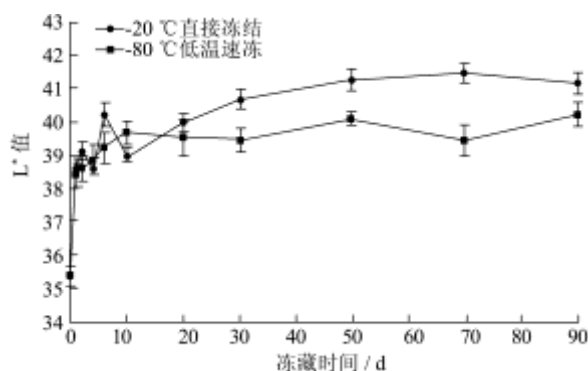


图 5 冻结温度对虾仁贮藏期间 L* 值的影响

Fig.5 Influence of frozen temperature on L* values of shrimp muscle during storage

图 5 为虾仁解冻后亮度的变化情况。由结果可知, 随冻藏时间的延长, 解冻后虾仁的 L* 值首先快速上升, 而后变化趋于平缓。新鲜虾仁的 L* 值为 35.0, 冻藏 1 d 后, -18 ℃冻结组与 -80 ℃速冻组虾仁的 L* 值分别上升至 38.6、38.4, 而后虽然有缓慢上升, 但基本保持在 38.6~41.5 之间; 但冻结方式对虾仁样品 L* 值影响存在明显差异 ($P < 0.05$), 特别是 20 d 后, -80 ℃速冻组 L* 值明显低于 -18 ℃冻结组 ($P < 0.05$)。Conalves 等人^[4]认为冷冻过程中冰晶的形成, 使肌肉组织细胞结构的破坏, 导致肉品持水性下降, 解冻后肉品表面游离水分增加, 对光的反射效果增强, 从而造成虾仁 L* 值的升高。

3 结论

3.1 众所周知, 冷冻过程中肌肉组织中的水分会发生冻结, 冰晶的形成会破坏细胞组织结构, 使蛋白质结合水的能力减弱, 造成汁液流失, 质量下降。但因受冻速度不一致, 肌肉组织内部形成冰晶的大小也不同, 因此冻结速度是影响汁液流失的重要因素之一。研究发现, -1 ℃~-5 ℃为冰晶生成带, 虾体在此期间停留时间越长, 肌肉形成冰晶体越大, 水变成冰时体积通常增大约 9% 左右, 因此大冰晶的形成会使细胞破裂, 导致解冻时大量汁液的流失。研究表明 -80 ℃冻结可以使

[6] 威勃, 杨贤庆, 李来好, 等. 琼胶寡糖对冻虾仁和罗非鱼片品

虾体更快地通过最大冰结晶生成带, 时间小于 10 min, 属速冻范畴; 而 -20 ℃冻结, 通过最大冰晶生成带则需要 50 min 左右, 属于慢冻范畴。研究结果也表明 -80 ℃速冻可显著缓解虾仁的解决失水情况。

3.2 水产品持水性的变化在一定程度上会影响其组织状态、品质, 甚至风味。因为肉制品汁液流失的同时, 也会导致营养成分的损失。在研究虾仁贮藏过程理化指标变化情况时发现, 虾肉理化指标出现不同程度的劣化, 如随着冻藏时间的延长, 解冻损失率增加, 鲜度降低, pH 呈下降后上升的趋势, TVB-N 值上升, 产品的亮度指标 L* 升高, 快速冻结不但降低样品的失水率, 还延缓鲜度值 K、TVB-N、pH 以及肉色的变化。这是因为慢速冻结导致虾肉组织内形成较大冰晶, 细胞膜的完整结构被破坏, 大量营养物质随汁液流出, 这些营养物质更易于微生物利用, 从而影响水产食品相关品质指标的变化。目前关于冻结速度和贮藏温度对冷冻肉的影响结论不尽一致, 但提高冻结速度、降低贮藏温度能够提高肉的质量还是被广大科研工作者认可的。

参考文献

- [1] 文国樑, 林黑着, 李卓佳, 等. 饲料中添加复方中草药对凡纳滨对虾生长、消化酶和免疫相关酶活性的影响[J]. 南方水产科学, 2012, 8(2): 58-63
Wen G L, Lin H Z, Li Z J, et al. Effects of Chinese herbal compound in feed on growth, digestive enzyme and immune-related enzyme activities of *Litopenna vannamei* [J]. South China Fisheries Science, 2012, 8(2): 58-63
- [2] Huang L, Xiong Y L, Kong B H, et al. Influence of storage temperature and duration on lipid and protein oxidation and flavour changes in frozen pork dumpling filler [J]. Meat Science, 2013, 9(2): 295-301
- [3] Soyer A, Özalp B, Dalmış Ü, et al. Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat [J]. Food Chemistry, 2010, 120(4): 1025-1030
- [4] 邱泽锋, 张良, 曾伟才, 等. 冷冻贮藏对凡纳滨对虾肌肉质构特性的影响[J]. 南方水产科学, 2011, 7(5): 63-67
Qiu Z F, Zhang L, Zeng W C, et al. Effect of frozen storage on muscle texture of *Litopenna vannamei* [J]. South China Fisheries Science, 2011, 7(5): 63-67
- [5] Alex A G, Candido S G G J. The effect of glaze uptake on storage quality of frozen shrimp [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 90(2): 285-290
质的影响[J]. 南方水产科学, 2012, 8(6): 72-79

- Qi B, Yang X Q, Li L H, et al. Effect of agar- oligosaccharide on quality of frozen shrimp and tilapia fillets [J]. South China Fisheries Science, 2012, 8(6): 72-79
- [7] Yokoyama Y, Sakaguchi M, Kawai F, et al. Changes in concentration of ATP-related compounds in various tissues of oyster during ice storage [J]. Nippon Suisan Gakkaishi, 1992, 58 (11): 2125-2136
- [8] 刁石强,李来好,岑剑伟,等.冰温臭氧水对鲢保鲜效果的研究[J].南方水产科学,2011,7(3):8-13
Diao S Q, Li L H, Cen J W, et al. Preservation effect of ozone water on anchovy (*Engraulis japonicus*) during controlled freezing-point storage [J]. South China Fisheries Science, 2011, 7(3): 8-13
- [9] 洪惠,朱思潮,罗永康,等.鲮在冷藏和微冻贮藏下品质变化规律的研究[J].南方水产科学,2011,7(6):7-12
Hong H, Zhu S C, Luo Y K, et al. Quality changes of bighead carp (*Aristichthys nobilis*) during chilled and partial freezing storage [J]. South China Fisheries Science, 2011, 7(6): 7-12
- [10] Sirintra B. Effects of freezing and thawing on the quality changes of tiger shrimp (*Penaeus monodon*) frozen by air-blast and ryogenic freezing [J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80: 292-299
- [11] Hocaoglu A, Demirci A S, Gümüs T, et al. [Effects of gamma irradiation on chemical, microbial quality and shelf life of shrimp](#) [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(12): 1923-1929
- [12] Tsironi T, Dermesonlouoglou E, Giannakourou M, et al. Shelf life modelling of frozen shrimp at variable temperature conditions [J]. LWT-Food Science and Technology, 2009, 42(2): 664-671
- [13] Fan W J, Sun Jun X, Chen Y C, et al. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage [J]. Food Chemistry, 2009, 115(1): 66-70
- [14] Conalves E M, Cruz R M S, Abreu M, et al. Biochemical and colour changes of watercress during freezing and frozen storage [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 93 (1): 32-39