

冰温贮藏对鹰爪虾鲜度及蛋白质特性的影响

秦求思¹, 李思敏¹, 孟粉¹, 董烨¹, 毛海萍¹, 张益奇^{1,2}, 戴志远^{1,2}

(1.浙江工商大学 海洋食品研究院, 杭州 310012;

2.浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室, 杭州 310012)

摘要: **目的** 为了研究冰温贮藏对鹰爪虾的保鲜效果及品质的变化情况, 以期为海捕虾的贮藏保鲜提供理论参考依据。**方法** 以鹰爪虾为研究对象, 对预冷后在冰温和冷藏条件下贮藏后其 pH 值、新鲜度 (K 值)、挥发性盐基氮 (TVB-N) 值、菌落总数 (TVC)、质构及蛋白质特性变化 (如巯基含量、肌动球蛋白含量和钙激活三磷酸腺苷 (Ca^{2+} -ATPase) 酶活性) 等情况进行分析。对于冰温组的虾样, 每间隔 2 d 测定其各项指标; 对于冷藏组的虾样, 每隔 1 d 测定其各项指标。**结果** 与冷藏组相比较发现, 鹰爪虾在冰温贮藏过程中能够延缓 pH 值、TVB-N 值、K 值升高, 抑制微生物的生长、TVC 值的升高, 延缓肌动球蛋白含量、巯基含量的降低, 抑制 Ca^{2+} -ATPase 酶的失活, 能有效地延长鹰爪虾的贮藏货架期。**结论** 鹰爪虾在冷藏和冰温贮藏下的货架期分别为 5 d 和 10 d, 货架期延长了约 5 d, 因此冰温贮藏更易于海捕虾的贮藏。

关键词: 冰温贮藏; 鹰爪虾; 货架期; 鲜度指标; 蛋白质特性

中图分类号: TS254.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)17-0046-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.17.007

Effect of Ice-temperature Storage on Freshness Index and Protein Properties of White-hair Rough Shrimps

QIN Qiu-si¹, LI Si-min¹, MENG Fen¹, DONG Ye¹, MAO Hai-ping¹, ZHANG Yi-qi^{1,2}, DAI Zhi-yuan^{1,2}

(1. Institute of Sea Food, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310012, China;

2. State Key Laboratory of Aquatic Products Processing of Zhejiang Province, Hangzhou 310012, China)

ABSTRACT: The work aims to research the effect of ice-temperature storage on the preservation and quality changes of white-hair rough shrimps to provide a theoretical reference for the storage and preservation of shrimps. White-hair rough shrimps (*trachypenaeus curvirostris*) were selected as subjects to analyze the changes in pH, freshness (K-value), total volatile basic nitrogen (TVB-N), total viable count (TVC), texture and protein properties such as sulfhydryl group (SH) actomyosin, and the deactivation of calcium activated adenosine triphosphate (Ca^{2+} -ATPase) under ice-temperature and refrigerated conditions after precooling. The shrimp samples of the ice-temperature group were measured every 2 days, and the shrimp samples of refrigerated group were measured every 1 day. Compared with the samples of the refrigerated group, the results showed that *trachypenaeus curvirostris* stored in ice-temperature could delay the increase of pH, TVB-N and K value as well as TVC, inhibit the growth of microorganisms and microorganisms, effectively delay the decrease of

收稿日期: 2020-05-01

基金项目: 浙江省重点研发计划 (2019C02086)

作者简介: 秦求思 (1996—), 男, 浙江工商大学硕士生, 主攻水产品加工与贮藏。

通信作者: 戴志远 (1958—), 男, 研究员, 主要研究方向为水产品加工与贮藏。

actomyosin, SH and inhibit Ca^{2+} -ATPase inactivation, thus it could effectively prolong the shelf life of the shrimps. The shelf life of *trachypenaeus curvirostris* in refrigerated storage and ice-temperature storage is 5 days and 10 days respectively and the shelf life of shrimps is significantly prolonged by about another 5 days. So ice-temperature storage make it is easier to store shrimps.

KEY WORDS: ice-temperature storage; white-hair rough shrimp; shelf life; freshness index; protein properties

鹰爪虾 (*Trachypenaeus Curvirostris*) 俗称厚壳虾、鸡爪虾、沙虾, 隶属对虾科、鹰爪虾属, 虾体较粗短, 甲壳很厚。鹰爪虾出肉率高, 肉质脆嫩鲜美, 是中国产量较高的一种海捕虾类, 主要产于黄海海域^[1]。中国目前海捕虾类以鲜销品为主要产品形式, 但其头部和胸部酶活性很高, 微生物种类多, 很适宜腐败微生物的生长繁殖, 虾体很容易腐败变质, 这在一定程度上阻碍了海捕虾的销售和流通^[2]。冰温贮藏是将食品贮藏在 0 °C 到冰点之间的冰温带, 不仅能够缓解微生物腐败作用, 延长水产品的保质期, 而且机体内的理化指标无显著劣化, 还能避免冻藏带来的虾类肉质结构的破坏^[3]。另外, 在冰温贮藏方面, 大多数学者主要研究鱼类及其制品贮藏变化, 如潘卓等^[4]研究结果表明, 与冷藏相比, 在冰温保鲜条件下生食大西洋鲑的货架期可延长 3 d。洪慧、杨华、朱丹实等^[5-7], 也发现与冷藏相比较, 冰温条件对水产品的保鲜更加有利。周果等^[8]发现冰温处理梭子蟹, 其鲜度的变化速率均较冷藏、冰藏缓慢, 货架期延长了 1~2 d。经研究^[9-10]发现, 在冰温条件下贮藏会延缓虾的黑变、抑制微生物繁殖, 以及降低致腐能力和鲜度指标。文中拟研究冰温贮藏条件下鹰爪虾的鲜度变化指标和蛋白质的变化情况, 通过对研究海捕虾鲜度的变化情况, 可以为海捕虾鲜度评价和货架期评定体系的建立和完善提供一定的实验基础; 同时, 发现海捕虾蛋白指标与鲜度指标之间存在着密切的联系, 有助于进一步揭示海捕虾在冰温贮藏过程中的腐败变化情况, 推动虾类产品物流过程中保鲜技术的提升及销售市场的开拓。

1 实验

1.1 材料

主要材料: 海捕鹰爪虾购于舟山市沈家门码头, 系舟山海域的海捕虾。鹰爪虾从浙江省舟山市沈家门农贸市场采购, 用碎冰保存新鲜的虾后立即运往实验室。选取头尾连接紧密、身体完整、大小均一的新鲜鹰爪虾, 体长为 (7 ± 0.77) cm, 每只质量为 (5 ± 0.68) g。

1.2 仪器

主要设备: HETTICH 420R 冷冻离心机, 德国 HETTICH 公司; UV-2100 紫外分光光度计, 美国 Thermo 公司; Waters 2695 高效液相色谱, 沃特世科

技(上海)有限公司; Sunfire C18 柱, 美国 Waters 公司; LHS-100CH 恒温培养箱, 德国 BINDER 公司; Ultra-Turrax T-18 basic 均质机, 德国 IKA 公司; TMS-PRO 质构仪, 美国 FTC 公司; PB-10 pH 计, 散多利斯科学仪器有限公司。

1.3 样品的处理

将选取的虾用蒸馏水冲洗干净, 随后用无菌纸吸去虾体表面的水分, 先放在 -30 °C 的冰箱预冷, 再参照文献[11—12], 采用冻结法, 为了保证测量温度结果的可比性和一致性, 将温度记录仪由鹰爪虾的尾部往头部方向探入, 并将探头固定在虾的第 1 腹节处, 然后放入 -30 °C 的冰箱内, 每隔 1 min 读取温度并记录, 连续记录 60 min。当温度降至 0 °C 以下并在一定的温度内小幅度波动时, 将该温度视为鹰爪虾的冰点温度。测量鹰爪虾的冰点温度为 -1 °C, 冰温区间为 -1~0 °C。鹰爪虾分别放在冰温和冷藏条件下, 冰温组的虾样, 每隔 2 d 测定各项指标; 冷藏组的虾样, 每隔 1 d 测定各项指标。

1.4 实验方法

1.4.1 pH 的测定

pH 值的测定参照 Arashisar^[13]的方法。将虾肉用组织捣碎机捣碎, 称取 2 g 虾肉于烧杯中, 加入适量煮沸后冷却的中性蒸馏水, 振摇后用均质机充分均质, 静置 30 min, 然后用离心机 (8000 r/min) 离心 20 min, 过滤, 取滤液用 pH 计测定, 重复 3 次实验。

1.4.2 新鲜度的测定

新鲜度 (K 值) 的测定根据 Yokoyama 等^[14]的方法, 并进行了修改。首先准确称取搅碎后的虾肉 2 g 于 50 mL 离心管中, 加入体积分数为 10% 的高氯酸溶液 5 mL, 充分均质后, 以转速为 8000 r/min, 在 4 °C 下离心 10 min, 转移上层清液至另外的新管中。在沉淀部分里再加入体积分数为 5% 的高氯酸溶液 5 mL, 重复提取 2 次并离心, 合并上清液。用氢氧化钾溶液调整合并上清液的 pH 值至 6.4, 放入冷藏室 (4 °C) 中静置 30 min, 然后过滤, 将滤液转移至 50 mL 容量瓶中, 再用超纯水定容至 50 mL, 用孔径 0.22 μm 的无机滤膜过滤, 进行液相色谱测定, 整个过程在 0~4 °C 下操作。

高效液相色谱 (HPLC) 的条件: 色谱柱 Sunfire C₁₈, 250 mm×4.6 mm (i.d.), 流动相为 0.005 mol/L 磷酸氢二钾和 0.05 mol/L 磷酸二氢钾 (体积比为 1:1) 混合液, 将 pH 值调至 6.4, 液相流速为 0.8 mL/min, 柱温为 35 °C, 紫外检测波长为 254 nm, 进样量为 10 μL。根据标准品的保留时间定性, 采用外标法进行定量。K 值计算公式如下:

$$K = \frac{b_{HxR} + b_{Hx}}{b_{ATP} + b_{ADP} + b_{AMP} + b_{IMP} + b_{HxR} + b_{Hx}}$$

式中: b_{ATP} , b_{ADP} , b_{AMP} , b_{IMP} , b_{HxR} , b_{Hx} 分别表示三磷酸腺苷、二磷酸腺苷、腺苷酸、肌苷酸、次黄嘌呤核苷、次黄嘌呤的质量摩尔浓度 (μmol/g), 湿基。

1.4.3 挥发性盐基氮的测定

按照 GB 5009. 228—2016 的半微量定氮法测定挥发性盐基氮 (TVB-N) 值^[15], 结果以 mg/kg 表示。

1.4.4 菌落总数的测定

参照 GB 4789. 2—2016 中的倾注平板法进行菌落总数 (TVC) ^[16] 的测定。

1.4.5 质构的测定

将虾从冰箱中取出, 放在漏网中流水解冻 10 min, 除去不同的温度解冻带来的影响。根据张帅^[17]的方法进行修改, 对鹰爪虾在贮藏过程中质构的变化进行测定。采用 TMS-PRO 质构仪, 取鹰爪虾靠近头部的第 2 腹节的肌肉进行压缩质地多面剖析 (TPA), 平行实验 3 次。

设定参数: 探头为 P/50 球形不锈钢, 直径为 5 mm; 测试速度为 60 mm/s; 压缩变形量为 50%; 触发力为 0.1 N。设计程序按照图形计算弹性、咀嚼性、胶黏性和硬度等参数。

1.4.6 肌动球蛋白的提取

参考万建荣等^[18]的方法进行修改, 取 2 g 左右搅碎的虾肉, 加入其 4 倍容量的冷却缓冲液 A (3.38 mmol/L NaH₂PO₄, 15.5 mmol/L Na₂HPO₄, pH7.5), 充分搅拌洗涤后于 3000 r/min 下离心 10 min, 重复此操作 7 次。在洗净的虾肉中加入其 3 倍容量的缓冲液 B (0.45 mmol/L KCl, 3.38 mmol/L KH₂PO₄, 15.5 mmol/L Na₂HPO₄, pH7.5) 经常搅拌提取 20 h。将提取液于 8000 r/min 下离心 15 min, 将上清液缓慢倒入盛有 10 倍体积冷却水的离心管中, 调节 pH 值至 6.5~6.6。在 4 °C 下放置 30 min, 于 6000 r/min 下离心 10 min, 收集沉淀, 加入 3 mol/L KCl 溶液, 将 KCl 溶液浓度最终调节到 0.6 mol/L, 用 0.6 mmol/L KCl (其中含有 20 mmol/L tris-Maleic, pH7.0), 透析 12 h。肌动球蛋白质量浓度采用双缩脲法进行测定。

1.4.7 总巯基的测定

根据 Zang F L 等^[19]的方法进行修改, 取 1 mL 肌

动球蛋白, 加入 9 mL 稀释液 (包括 50 mmol/L 磷酸缓冲液, pH 7.0; 8 mol/L 尿素; 10 mmol/L EDTA; 0.6 mol/L KCl), 稀释后充分混匀取 4 mL, 加入 0.4 mL 质量分数为 0.1% 的 DTNA, 40 °C 水浴反应 25 min, 在 412 nm 处测量吸光值。用等体积的稀释液取代样品, 作空白对照。总巯基 (SH) 含量用公式计算:

$$\text{巯基含量} = \frac{73.53 \times A \times D}{C} \times 10^5$$

式中: A 为吸光度值; D 为稀释倍数; C 为肌动球蛋白含量 (mg/g)。

1.4.8 钙激活三磷酸腺苷酶活性测定

参照赵巧灵等^[20]的方法测定钙激活三磷酸腺苷酶 (Ca²⁺-ATPase) 活性。

1.5 数据处理

每次测定至少设置 3 次平行实验, 采用 Origin 软件作图及进行方差分析, 测定结果以均值±标准差表示, 以 $P < 0.05$ 为显著。

2 结果与分析

2.1 鹰爪虾鲜度指标的变化情况

2.1.1 pH 的变化情况

如图 1a 所示, 随着贮藏时间的延长, 鹰爪虾的 pH 值都整体呈上升趋势, 由于微生物产生的代谢产物积累, 改变了虾体组成结构, 加速虾发生腐败, 此过程中微生物的活动受到虾体 pH 环境的影响, 微生物在碱性环境下生长繁殖速度下降, 使得 pH 值缓慢上升^[21]。冷藏条件下鹰爪虾在贮藏 6 d 后, pH 值从 7.76 升高至 8.74。在冰温贮藏条件下, 鹰爪虾 pH 值的变化在贮藏 12 d 后达到 8.67, pH 值变化幅度要小于冷藏中 pH 值的变化。在贮藏过程中 pH 值先显著上升后趋于平稳, 这与吴习宇等^[22]研究冰温气调贮藏生鲜鲢鱼片 pH 值的变化趋于一致。鹰爪虾在冰温条件下 pH 的变化情况明显比冷藏条件下变化得更加缓慢, 说明在冰温条件下鹰爪虾的品质比冷藏条件下好。

2.1.2 新鲜度的变化情况

新鲜度 (K 值) 的判定是以核苷酸的分解产物作为指标^[23]。鹰爪虾在贮藏过程中 K 值的变化情况见图 1b。鹰爪虾的初始 K 值为 3%, 随着贮藏时间的延长, K 值呈现明显的上升趋势, 且与对照组比较, 各样品组在贮藏期间存在显著性差异 ($P < 0.05$)。一般将 40% 作为评价虾类货架期新鲜度的界限^[24]。鹰爪虾在冷藏 2 d 时, K 值 ≤ 20%, 处于一级鲜度; 在冷藏 4 d 时, 20% < K 值 ≤ 40%, 处于 2 级鲜度; 在冷藏 6 d 时, K 值 > 40%, 到达货架期终点。鹰爪虾在冰温贮藏 4 d 时, K 值 ≤ 20%, 处于一级鲜度; 在冰

温贮藏 6 d 时, $20\% < K \text{ 值} \leq 40\%$, 处于 2 级鲜度; 在冰温贮藏 12 d 时, $K \text{ 值} > 40\%$, 到达货架期终点。鹰爪虾在冷藏条件下鲜度下降速度要远快于冰温贮藏, 因此得出海捕虾在冰温条件下比冷藏条件下更易于贮藏。

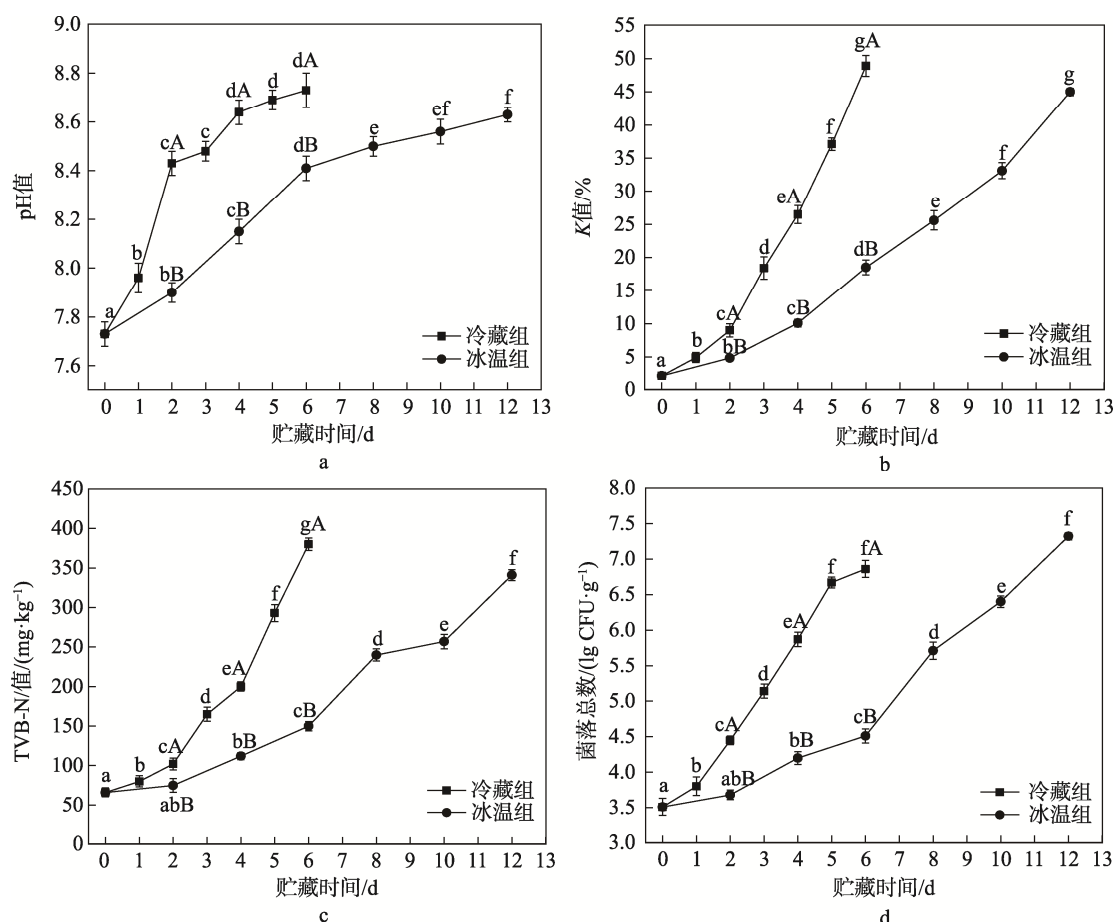
2.1.3 挥发性盐基氮的变化情况

挥发性盐基氮值和 K 值都可以作为判断水产品腐败程度的鲜度指标。由图 1c 可知, 鹰爪虾的初始挥发性盐基氮值为 66 mg/kg 。这与 Okpala 等^[25]的研究结果一致。水产品卫生标准^[26]规定 30 mg/kg 为 TVB-N 腐败临界值, 在冷藏期间, 鹰爪虾在第 5 天时 TVB-N 值达到了 300 mg/kg 的可食用上限。在冰温贮藏条件下, 在第 12 天时 TVB-N 值超过了不可食用上限。从图 1c 中可以看出, 在相同贮藏时间下, 冰温条件下鹰爪虾的 TVB-N 值显著低于冷藏组 ($P < 0.05$), 说明冰温处理的海捕虾能更好地延长其货架期。周倩倩等^[27]研究发现 TVB-N 增长速度与温度的变化有关, 低温能减轻水产品贮藏过程中蛋白质

结构的破坏程度, 生成碱性物质, 进而使得 TVB-N 值降低。

2.1.4 菌落总数的变化情况

一般来说, 对虾细菌总数 (CFU/g) $\leq 10^5$ 时为一级鲜度, 细菌总数 (CFU/g) $\leq 5 \times 10^5$ 时为二级鲜度, 细菌总数达到 10^6 时, 通常虾已腐败不能食用, 此时断定为货架期终点^[28]。如图 1d 所示, 鹰爪虾的初始菌落总数为 $3.51 \lg \text{ CFU/g}$, 经预冷后与新鲜虾相比较低, 说明低温能抑制菌落的生长繁殖。冷藏贮藏时, 鹰爪虾在第 5 天时 TVC 值超过了 $6 \lg \text{ CFU/g}$, 结合 K 值和 TVB-N 值的测定结果, 认为鹰爪虾的货架期约为 5 d。在冰温条件下, 鹰爪虾在第 10 天时 TVC 超过了 $6 \lg \text{ CFU/g}$, 结合 K 值和 TVB-N 值的测定结果, 认为在冰温条件下鹰爪虾货架期约为 10 d, 贮藏期延长了约 1 倍。实验表明, 冰温条件对细菌的生长繁殖起到了一定的抑制作用, 减少了鹰爪虾细菌的存活量, 有效延长了保鲜期。文中研究与边涛等^[29]的研究结果也相似, 发现在 $-1 \sim 0^\circ \text{C}$ 冰温条件下鲜虾



注: 不同字母 (a—f) 为同组之间不同贮藏时间的显著 ($P < 0.05$) 差异性分析,

A, B 为不同组相同贮藏时间的显著 ($P < 0.05$) 差异性分析

图 1 冰温与冷藏期间鹰爪虾 pH 值、 K 值、TVB-N 值和菌落总数的变化
Fig.1 Change in pH, K value, TVB-N value and TVC of white-hair rough shrimp during ice-temperature and refrigerated storage

能有效地抑制细菌繁殖,延缓腐败变质,从而有效延长了货架期,比普通冷藏能延长 4~5 d。

2.2 鹰爪虾蛋白质指标的变化情况

2.2.1 质构的变化情况

鹰爪虾在贮藏期间质构变化情况见表 1—2。虾肉质构参数与蛋白质有着密切关系,虾肉的主要成分是蛋白质,蛋白质的含量和质量会直接影响虾的口感和品质^[30]。质构参数的改变可能是因为微生物大量繁殖,在利用部分蛋白质的同时,产生了外源性蛋白酶,其对肌肉蛋白进行水解^[31],也可能是因为虾体内自身含有的内源性蛋白酶在鹰爪虾死后对自身蛋白质进行降解^[32]。从表 2 中得出冰温组贮藏 12 d 后,硬度、弹性、胶黏性、咀嚼性分别下降了 43.82%, 39.66%, 64.52%, 74.46%, 而冷藏组在贮藏 6 d 后,硬度、弹性、胶黏性、咀嚼性分别下降了 40.79%, 55.86%, 66.00%, 82.70%。发现随着贮藏时间的延长,虾肉质

构参数均显著降低 ($P<0.05$),其中冷藏组比冰温组的降低更为显著 ($P<0.05$),且胶黏性和咀嚼性变化最大。总体来看,不管是贮存时长还是质构参数的降低,冰温组都要优于冷藏组。表明质构参数的改变能较好地反应虾死后的变化,这与鲜度指标的测定结果一致。

2.2.2 肌动球蛋白的变化情况

肌动球蛋白质量分数的下降可能由于贮藏过程中虾类死后僵直,缺乏 ATP 的供给,使得肌动球蛋白不可逆地被分解,加之虾类肌肉蛋白质变性,使得肌动球蛋白等肌原纤维蛋白溶解性下降,从而使得肌动球蛋白的质量分数降低^[33]。鹰爪虾在冰温下肌动球蛋白含量的变化见图 2a。在 4 °C 贮藏条件下,虾肉中肌动球蛋白(初值为 68.47 mg/g)呈现明显的下降趋势,鹰爪虾在达到货架期终点时,即贮藏第 5 天时肌动球蛋白的含量为 28.66 mg/g,所含肌动球蛋白含量的下降率为 58.14%;在冰温条件下,鹰爪

表 1 鹰爪虾各质构参数在冷藏过程中的变化情况

Tab.1 Change in texture parameter of white-hair rough shrimp during refrigerated storage

时间/d	硬度/N	弹性/mm	胶黏性/N	咀嚼性/mJ
贮藏前	4.29±0.45 ^a	1.79±0.25 ^a	1.00±0.05 ^a	2.89±0.26 ^a
1	3.75±0.11 ^b	1.70±0.17 ^a	0.91±0.07 ^a	2.23±0.48 ^b
2	3.07±0.28 ^c	1.47±0.13 ^b	0.84±0.04 ^{ab}	1.95±0.04 ^c
3	2.80±0.41 ^d	1.28±0.13 ^c	0.83±0.06 ^{ab}	1.90±0.36 ^c
4	2.77±0.12 ^d	1.20±0.14 ^c	0.54±0.01 ^b	1.21±0.23 ^d
5	2.70±0.21 ^d	0.98±0.21 ^d	0.36±0.02 ^c	0.58±0.40 ^e
6	2.54±0.44 ^{de}	0.79±0.27 ^d	0.34±0.03 ^c	0.50±0.21 ^e

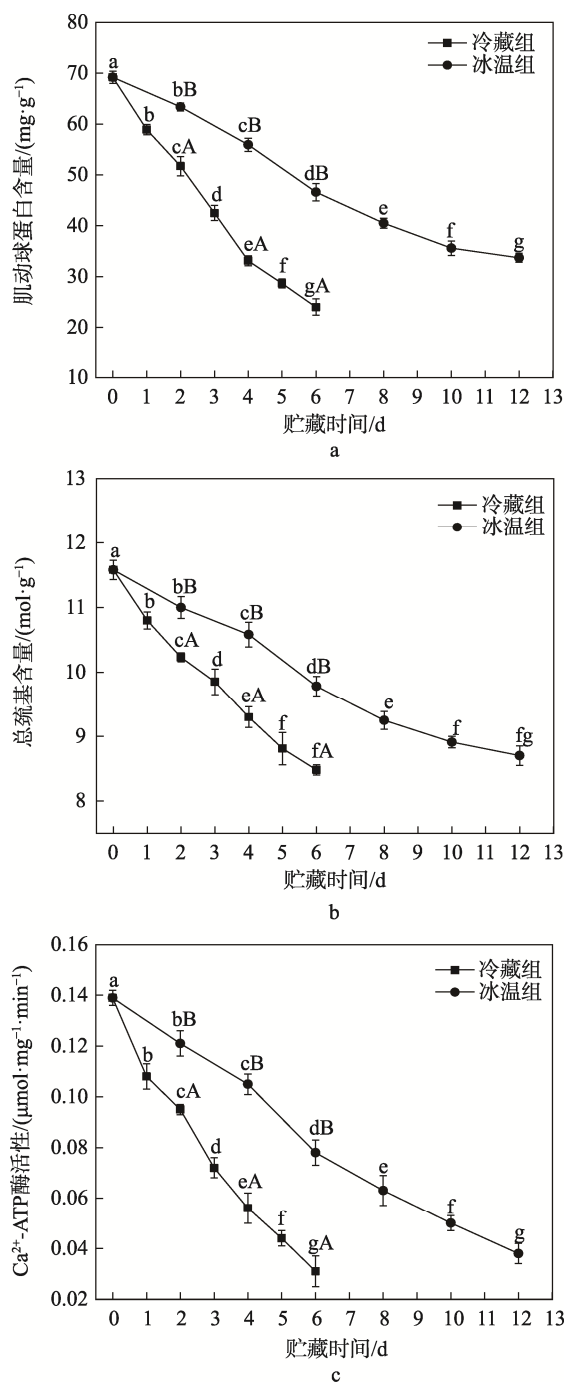
注:不同的字母(a—e)表示同一行中的显著($P<0.05$)差异

表 2 鹰爪虾各质构参数在冰温过程中的变化情况

Tab.2 Change in texture parameter of white-hair rough shrimp during ice-temperature storage

时间/d	硬度/N	弹性/mm	胶黏性/N	咀嚼性/mJ
贮藏前	4.29±0.45 ^a	1.79±0.25 ^a	1.55±0.13 ^a	2.78±0.13 ^a
2	3.79±0.43 ^{ab}	1.54±0.16 ^b	0.94±0.26 ^b	1.44±0.41 ^b
4	3.20±0.47 ^b	1.35±0.28 ^{bc}	0.90±0.28 ^b	1.30±0.27 ^b
6	3.07±0.12 ^b	1.30±0.12 ^{bc}	0.89±0.56 ^b	1.23±0.47 ^b
8	2.76±0.25 ^c	1.29±0.11 ^c	0.89±0.24 ^b	1.20±0.46 ^b
10	2.51±0.52 ^{cd}	1.20±0.14 ^d	0.73±0.32 ^c	0.97±0.27 ^c
12	2.41±0.88 ^{cd}	1.08±0.17 ^d	0.55±0.15 ^d	0.71±0.35 ^d

注:不同的字母(a—f)表示同一行中的显著($P<0.05$)差异



注：不同字母（a—f）为同组之间不同贮藏时间的显著（ $P < 0.05$ ）差异性分析，A、B 为不同组相同贮藏时间的显著（ $P < 0.05$ ）差异性分析

图 2 冰温与冷藏期间鹰爪虾肌动球蛋白、总巯基和 Ca^{2+} -ATPase 活性的变化

Fig.2 Change in active sulphydryl content of myofibrillar protein, sulphydryl content and Ca^{2+} -ATPase activity of white-hair rough shrimp during ice-temperature and refrigerated storage

虾的货架期为 10 d，在贮藏第 10 天时虾内所含肌动球蛋白的含量降至 35.58 mg/g，冰温条件下鹰爪虾肌动球蛋白含量的下降幅度和速度更小。孙蕾蕾等^[34]研究发现，肌动球蛋白在贮藏过程中随着时间推移，

呈现下降的趋势，且前期下降趋势显著高于后期，这与文中的研究一致。

2.2.3 总巯基的变化情况

肌肉蛋白质中 SH 会影响 ATPase 活性，参与肌肉的收缩，同时 SH 与蛋白质变性和聚合有着密切关系，肌动球蛋白巯基的变化见图 2b。结果发现，在 4 °C 的贮藏过程中，当鹰爪虾到达货架期终点时，其内的巯基含量下降到 8.81 mol/g，5 d 下降率达 23.92%。在冰温的贮藏过程中，当鹰爪虾到达货架期终点时，其内的巯基含量下降到 8.91 mol/g，10 d 下降率为 23.06%。随着冷藏时间的延长，冰温组与冷藏组之间存在显著差异（ $P < 0.05$ ）。李学鹏等^[35]研究 3 种温度贮藏中国对虾蛋白质变化中也发现在 -2 °C 条件下，肌动球蛋白巯基含量降低最慢，使得肌动球蛋白的变性越慢。文中研究结果表明，整个贮藏期间鹰爪虾的巯基含量均在下降，且冰温条件下下降速度要明显比冷藏条件下慢约 1 倍，与李学鹏等^[35]研究结果一致。

2.2.4 Ca^{2+} -ATPase 活性的变化情况

鹰爪虾在冰温下的 ATP 酶活性变化情况见图 2c。随着贮藏时间的延长，鹰爪虾在不同贮藏条件下的 ATP 酶活性呈降低趋势，因为在冰温条件下 ATP 酶活性受到温度的制约，导致降低速度较冷藏条件下缓慢，而 ATP 酶活性下降可能是因为低温下肌球蛋白头部区域发生缓慢变性或者相互聚集^[36]，也可能是因为巯基氧化形成二硫键导致分子聚合^[37]。在 2 种贮藏条件下鹰爪虾 Ca^{2+} -ATPase 活性降低均比较显著（ $P < 0.05$ ），且在贮藏时间相同的情况下，2 种贮藏条件之间差异性显著（ $P < 0.05$ ）。贮藏末期，2 种贮藏条件下鹰爪虾 Ca^{2+} -ATPase 活性分别降低到 0.031 μmol/(mg·min) 和 0.038 μmol/(mg·min)。说明冰温条件下能够大大延缓鹰爪虾体内 ATP 酶的失活，从而保持了其品质。金枝等^[38]研究了预冷温度对冰温罗非鱼片品质的影响，表明冰温前不同温度预处理后再冰温贮藏，预处理组与对照组鱼片 Ca^{2+} -ATPase 酶活性均随着贮藏时间的推移呈下降趋势。

2.3 鹰爪虾鲜度及蛋白质变化的相关性分析

从表 3—4 可以看出，对鹰爪虾在冰温和冷藏条件下 K 值、菌落总数、TVB-N 值、肌动球蛋白含量、总巯基含量、 Ca^{2+} -ATPase 活性之间的相关性分析发现，各项鲜度指标之间、相关蛋白质变化之间均表现出显著的正相关性，鲜度指标和蛋白质变化的指标之间也显示出显著的负相关性。研究说明，在对鹰爪虾鲜度的评判中发现，鲜度指标与蛋白质指标之间存在着密切的联系，鹰爪虾在贮藏过程中不但鲜度指标会有所变化，蛋白质组成和结构也会随之变化，蛋白质的变化情况在日后也可能作为虾类贮藏保鲜过程中用以判断虾新鲜度的指标。

表 3 鹰爪虾在冷藏下鲜度指标和蛋白质变化的相关性分析

Tab.3 Correlation analysis of freshness index and protein change of white-hair rough shrimp in refrigerated storage

相关性	K 值	TVB-N 值	菌落总数 TVC	肌动球蛋白含量	总巯基含量	Ca ²⁺ -ATPase 活性
K 值	—	0.9972*	0.9814**	-0.9483**	-0.9464**	-0.9391**
TVB-N	0.9972*	—	0.9664**	-0.9268*	-0.9264**	-0.9208**
菌落总数	0.9814*	0.9664**	—	-0.9870**	-0.9806**	-0.9753**
肌动球蛋白含量	-0.9483*	-0.9268**	-0.9870**	—	0.9962**	0.9939**
巯基含量	-0.9464**	-0.9264**	-0.9806**	0.9962**	—	0.9923*
Ca ²⁺ -ATPase	-0.9391**	-0.9208**	-0.9753**	0.9939**	0.9923**	—

注：“**”表示极显著 ($P<0.01$), “*”表示显著 ($P<0.05$)

表 4 鹰爪虾在冰温下鲜度指标和蛋白变化的相关性分析

Tab.4 Correlation analysis of freshness index and protein change of white-hair rough shrimp in ice-temperature storage

相关性	K 值	TVB-N 值	菌落总数	肌动球蛋白含量	总巯基含量	Ca ²⁺ -ATPase 活性
K 值	—	0.9953*	0.9926**	-0.9581**	-0.9616**	-0.9660**
TVB-N 值	0.9953*	—	0.98749**	-0.9477**	-0.9582**	-0.9588**
菌落总数	0.9926*	0.9875**	—	-0.9261**	-0.9341*	-0.9384**
肌动球蛋白含量	-0.9581*	-0.9477*	-0.9261**	—	0.9957**	0.9976**
巯基含量	-0.9616**	-0.9586*	-0.9341**	0.9957**	—	0.9989**
Ca ²⁺ -ATPase	-0.9660**	-0.9588**	-0.9384**	0.9976**	0.9989**	—

注：“**”表示极显著 ($P<0.01$), “*”表示显著 ($P<0.05$)

4 结语

从实验数据来看,各项指标下所得出的鹰爪虾货架期趋于一致。根据鲜度指标与蛋白质相关指标得出,鹰爪虾在冷藏与冰温贮藏的货架期分别为 5 d 和 10 d,延长了约 1 倍。实验表明,鲜虾理化特性的改变,说明冰温条件下不仅能降低鹰爪虾的 pH 值、挥发性盐基氮值、K 值,还对细菌的生长繁殖起到了一定的抑制作用,减少了细菌的存活率,有效延长了保鲜期,且还能较好地延迟鹰爪虾体内总巯基含量的降低、延缓其蛋白质组成和结构的变化,从而保持海捕虾良好的贮藏品质。文中研究结果表明,鲜度指标和蛋白质指标的变化相关性较高,说明蛋白指标与鲜度指标之间存在着密切的联系,在以后的实验中值得作为判断水产品新鲜度的辅助依据。由此可见,冰温贮藏可有效提高海捕虾的捕捞后的贮藏品质,具有很广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 张树德,宋爱勤. 鹰爪虾及其渔业[J]. 生物学通报, 1992(11): 12—14.
ZHANG Shu-de, SONG Ai-qin. Talons Shrimp and Its Fishery[J]. Bulletin of Biology, 1992(11): 12—14.
- [2] 陈飞东. 虾保鲜冰制备工艺的研究及其应用[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2007: 2—4.
CHEN Fei-dong. Study on Preparation and Application of Fresh Ice for Prawn[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2007: 2—4.
- [3] 陈胜军,陶飞燕,潘创,等. 虾产品低温贮藏保鲜技术研究进展[J]. 中国渔业质量与标准, 2020, 10(1): 68—75.
CHEN Sheng-jun, TAO Fei-yan, PAN Chuang, et al. Research Progress on Low Temperature Storage and Preservation Technology of Shrimp Products[J]. Fishery Quality and Standard in China, 2020, 10(1): 68—75.
- [4] 潘卓,林洪. 冰温保鲜和冷藏保鲜对生食大西洋鲑品质影响的比较研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(8): 2232—2239.
PAN Zhuo, LIN Hong. Comparative Research on the Effect of Controlled Freezing-point Storage Preservation and Cold Storage Preservation on the Quality of Raw *Salmo Salar*[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2019, 10(8): 2232—2239.
- [5] 洪惠,朱思潮,罗永康,等. 鳙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 Hui, ZHU Si-chao, LUO Yong-kang, 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.
- [6] 杨华, 张建斌, 吴晓, 等. 冰温贮藏对鲢、草、鲤鱼糜制品品质的影响[J]. 食品科学, 2016, 37(12): 273—278.
YANG Hua, ZHANG Jian-bin, WU Xiao, et al. Effect of Ice-temperature Storage on Properties of Silver Carp, Grass Carp and Common Carp Surimi[J]. Food Science, 2016, 37(12): 273—278.
- [7] 朱丹实, 王立娜, 吴晓菲, 等. 冰温及冷藏对鲤鱼水分迁移及质构的影响[J]. 中国食品学报, 2017, 1(10): 152—158.
ZHU Dan-shi, WANG Li-na, WU Xiao-fei, et al. Effects of the Ice Storage and Cold Storage on Migration of Moisture and Texture Changes of Carp[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 1(10): 152—158.
- [8] 周果, 崔燕, 杨文鸽, 等. 冰温贮藏对梭子蟹品质影响及其货架期模型的建立[J]. 核农学报, 2017, 31(4): 719—725.
ZHOU Guo, CUI Yan, YANG Wen-ge, et al. Impact of Controlled Freezing-point Storage on the *Portunus Trituberculatus* Quality and Model Construction of Its Shelf-life[J]. Journal of Nuclear Agricultural Sciences, 2017, 31(4): 719—725.
- [9] 谢丽丹, 李蕾蕾, 王素英, 等. 冰温贮藏中南美白对虾特定腐败菌的分离鉴定及其腐败能力分析[J]. 食品工业科技, 2016, 37(5): 171—176.
XIE Li-dan, LI Lei-lei, WANG Su-ying, et al. Isolation, Identification and Spoilage Ability Analysis on the Particular Spoilage Bacteria of *Penaeus Vannamei* in the Ice Temperature Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(5): 171—176.
- [10] 吕艳芳, 蔡路昀, 李颖畅, 等. 冰温下复合保鲜剂和焦亚硫酸钠对南美白对虾防黑变保鲜效果比较[J]. 中国食品学报, 2017, 17(7): 129—136.
LYU Yan-fang, CAI Lu-yun, LI Ying-chang, et al. The Comparison between Compound Preservatives and Sodium Metabisulfite Treatment on the Anti-melanosis Effect of *Penaeus Vannamei* under Ice-temperature[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2017, 17(7): 129—136.
- [11] 雷志方, 谢晶. 水产品冰温保鲜技术研究现状[J]. 广东农业科学, 2014, 41(19): 112—117.
LEI Zhi-fang, XIE Jing. Current Situation of Controlled Freezing-point Technology on Aquatic Products[J]. Guangdong Agriculture Science, 2014, 41(19): 112—117.
- [12] 葛庆联, 唐修君, 樊艳凤, 等. 冰温贮藏对冷鲜鸡品质的影响[J]. 中国家禽, 2018, 40(19): 41—44.
GE Qing-lian, TANG Xiu-jun, FAN Yan-feng, et al. Effects of Ice Temperature Storage on Quality of Chilled Chicken[J]. China Poultry, 2018, 40(19): 41—44.
- [13] ARASHISAR S, HISAR O, KAYB M, et al. Effect of Modified Atmosphere and Vacuum Packaging on Microbiological and Chemical Properties of Rainbow Trout(*Oncorhynchus Mykiss*) Fillets[J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, 97(2): 209—214.
- [14] 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.
- [15] GB 5009.228—2016, 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定[S].
GB 5009.228—2016, National Standards for Food Safety Determination of Volatile Base Nitrogen in Foods[S].
- [16] GB 4789.2—2016, 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定[S].
GB 4789.2—2016, National Standard for Food Safety Determination of Total Number of Bacterial Colonies in Food Microbiology Test[S].
- [17] 张帅. 凡纳对虾 4℃冷藏条件下新鲜度表征蛋白的研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2013: 15.
ZHANG Shuai. Studies on Indicator of Freshness for Pacific White Shrimp (*Litopenaeus Vannamei*) Contribute to Postmortem Changes Stored under Vacuum Packing at 4℃[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2013: 15.
- [18] 万建荣, 洪玉菁, 奚印慈, 等. 水产食品化学分析手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1993: 145—147.
WAN Jian-rong, HONG Yu-jing, XI Yin-ci, et al. Handbook of Chemical Analysis of Aquatic Food [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1993: 145—147.
- [19] ZHANG F L, YONG-Le L I U, JIAN Y U, et al. Optimization of Conditions for Extracting Muscle Protein from Grass Carp using Response Surface Methodology[J]. Advanced Materials Research, 2014, 1004: 837—840.
- [20] 赵巧灵. 金枪鱼在冷藏过程中鲜度变化及差异蛋白质组学研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2015: 77.
ZHAO Qiao-ling. Freshness Variation and Differential Proteome Analysis of TUNA(*Thunnus Obesus*)during Refrigerated Storage[D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2015: 77.
- [21] SUNDARARAJAN S, PRUDENTE A, BANKSTON J D, et al. Evaluation of Green Tea Extract as a Glazing Material for Shrimp Frozen by Cryogenic Freezing[J]. Journal of Food Science, 2011, 76(7): 511—518.
- [22] 吴习宇, 赵国华, 李建光, 等. 冰温气调贮藏生鲜鲢鱼片的保鲜效果[J]. 包装工程, 2014, 35(13): 24—30.
WU Xi-yu, ZHAO Guo-hua, LI Jian-guang, et al. Effect of Controlled Freezing-point Storage Combined with Modified Atmosphere Packaging on Fresh-keeping of Silver Carp Fillets. Packaging Engineering, 2014, 35(13): 24—30.
- [23] SAITO T, ARAR K, MATUYOSHI M. A New Method

- for Estimating the Freshness of Fish [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1959, 24(9): 749—750.
- [24] 励建荣, 李婷婷, 李学鹏. 水产品鲜度品质评价方法研究进展[J]. 北京工商大学学报(自然科学版), 2010, 28(6): 1—8.
LI Jian-rong, LI Ting-ting, LI Xue-peng. Advances in Methods for Evaluating Freshness of Aquatic Products[J]. Journal of Beijing Technology and Business University(Nature Science), 2010, 28(6): 1—8.
- [25] OKPALA C O R, CHOO W S, et al. Quality and Shelf Life Assessment of Pacific White Shrimp(*Litopenaeus vannamei*) Freshly Harvested and Stored on Ice[J]. LWT-food Science and Technology, 2014, 55(1): 110—116.
- [26] 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 Qian-qian, XIE Jing. Changes of Quality Characteristics and Establishment of Shelf-life Model from Sea Bass during Storage at Different Temperatures[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2020, 29(3): 457—466.
- [27] GB 10136—2015, 食品安全国家标准 动物性水产制品[S].
GB 10136—2015, National Food Safety Standard for Animal Aquatic Product[S].
- [28] SHENGMIN LU. Effects of Bactericides and Modified Atmosphere Packing on Shelf-life of Chinese Shrimp (*Fenneropenaeus Chinensis*)[J]. LWT-Food Sci Technol, 2009, 42(1): 286—291.
- [29] 边涛, 赵艳, 张虹, 等. 凡纳滨对虾在不同冷藏条件下的品质变化研究[J]. 水产科学, 2009, 28(9): 493—497.
BIAN Tao, ZHAO Yan, ZHANG Hong, et al. Changes in Quality of White Leg Shrimp *Litopenaeus Vannamei* Stored under Different Cooling Conditions[J]. Fisheries Science, 2009, 28(9): 493—497.
- [30] 戚勃, 杨贤庆, 李来好, 等. 琼胶寡糖对冻虾仁和罗非鱼片品质的影响[J]. 南方水产科学, 2012, 8(6): 73—79.
QI Bo, YANG Xian-qing, LI Lai-hao, et al. Effect of Agar-oligosaccharide on Quality of Frozen Shrimp and Tilapia Fillets[J]. South China Fisheries Science, 2012, 8(6): 73—79.
- [31] 王凤玉, 曹荣, 赵玲, 等. 秋刀鱼-20℃、-30℃和-50℃冻藏过程中品质变化[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(21): 7—11.
WANG Feng-yu, CAO Rong, ZHAO Ling, et al. Effect of Temperature on the Quality of *Cololabis Saira* during -20℃, -30℃ and -50℃ Frozen Storage[J]. Food Research and Development, 2015, 36(21): 7—11.
- [32] 林婉玲, 杨贤庆, 王锦旭, 等. 浸渍冻结对凡纳滨对虾冻藏过程中肌肉组织的影响[J]. 现代食品科技, 2015, 31(6): 183—189.
LIN Wan-ling, YANG Xian-qing, WANG Jin-xu, et al. Effect of Immersion Chilling and Freezing on Muscle Structure of *Litopenaeus Vannamei* during Frozen Storage[J]. Modern Food Science and Technology, 2015, 31(6): 183—189.
- [33] OWUSU-ANSAH Y J, HULTIN H O. Differential Insolubilization of Red Hake Muscle Proteins during Frozen Storage[J]. Journal of Food Science, 1992, 57(2): 265—266.
- [34] 孙蕾蕾, 黄卉, 李来好, 等. 冰藏罗非鱼片能量代谢酶与品质的相关性分析[J]. 食品工业科技, 2015, 36(11): 70—73.
SUN Lei-lei, HUANG Hui, LI Lai-hao, et al. Correlation Analysis of Enzymes Associated with Energy Metabolism and Quality of Tilapia Fillets during Iced Storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(11): 70—73.
- [35] 李学鹏, 陈杨, 王金厢, 等. 中国对虾冷藏过程中肌肉组织结构与蛋白质生化性质的变化[J]. 中国食品学报, 2014, 14(5): 72—79.
LI Xue-peng, CHEN Yang, WANG Jin-xiang, et al. Changes in Muscle Structure and Biochemical Characteristics of Muscle Proteins in Chinese Shrimp (*Fenneropenaeus Chinensis*) during Refrigerated Storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2014, 14(5): 72—79.
- [36] JIANG S T, HWANG D C, CHEN C S. Effect of Storage Temperature on the Formation of Disulfides and Denaturation of Milkfish Actomyosin(*Chanos Chanos*)[J]. Journal of Food Science, 1998, 53(5): 1333—1335.
- [37] XIONG G Q, CHENG W, YE L 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.
- [38] 金枝, 关志强, 李敏. 预冷温度对冰温罗非鱼片品质的影响[J]. 食品与机械, 2019, 35(9): 135—140.
JIN Zhi, GUAN Zhi-qiang, LI Min. Effect of Pre-cooling Conditions on Fresh-keeping to Ice-temperature Tilapia Fillets[J]. Food and Machinery, 2019, 35(9): 135—140.