

速冻方式对梭子蟹贮藏理化指标和品质的影响

王阳光, 倪凯

(浙江海洋学院食品系, 浙江舟山 316004)

摘要: 以速冻速度、盐溶性蛋白、ATPase 活性、巯基含量、失水率及感官评定为指标, 研究采用 -50℃ 液体浸渍、-50℃ 液氮喷洒、-35℃ 空气隧道式、-20℃ 冰柜直接冻结梭子蟹 *Portunus pelagicus*, 其肉蛋白质理化指标及品质变化情况。结果表明, 用温度记录仪测定液体浸渍速冻最快, 其次为液氮喷洒、空气隧道式, 最慢为冰柜直接冻结。4 种方式速冻的蟹, 在冷藏过程中随时间的延长, 其肌动球蛋白盐溶性、ATPase 活性及巯基含量均呈下降趋势, 但低温快速冻处理能降低蟹肉蛋白质冷冻变性的程度, -50℃ 液体浸渍对梭子蟹品质的保持最好, 最差的是 -20℃ 冰柜直接冻结。

关键词: 梭子蟹; 速冻方式; 品质

中图分类号: S984.2⁺¹

文献标识码: A

文章编号: 1673-2227-(2008)04-0042-07

Impact of different quick-freezing ways on physical and chemical indicators and meat quality of *Portunus pelagicus* in the storage process

WANG Yangguang, NI Kai

(Department of Food and Pharmacy, Zhejiang Ocean University, Zhoushan 316004, China)

Abstract: Changes of protein physicochemical indicators and quality of *Portunus pelagicus* were investigated, such as salt insoluble protein, ATPase activity, sulphydryl content, moisture-loss ratios and the sensory evaluation, through spraying liquid nitrogen of -50℃, soaking in liquid of -50℃, air tunnel way freezing at -35℃, and fridge freezing under -20℃. The results indicated that the solubility of actomyosin, ATPase activities and -SH content of myofibrillar protein decreased during storage. Quick-freezing was able to reduce the denaturation of the protein. Soaking in liquid of -50℃ was the best way in maintaining the quality of *P. pelagicus*, while fridge freezing under -20℃ was the worst.

Key words: *Portunus pelagicus*; quick-freezing ways; quality

梭子蟹 *Portunus pelagicus* 肉肥细嫩, 味道鲜美, 营养丰富, 不仅为中国人民所喜爱, 还是中国出口创汇的主要水产品之一, 因此, 梭子蟹一向被中国视为重要的水产资源。它不但蛋白质含量高, 8 种必需氨基酸齐全, 而且必需脂肪酸和维生素 A、D 含量也极为丰富。梭子蟹在冷冻贮藏中其肌原纤维蛋白质变性而不易溶于盐类, 其脂质由于富

含 EPA 和 DHA 等高度不饱和脂肪酸而易于酸败, 双键被氧化生成的过氧化物及其分解产物加快了蛋白质变性和氨基酸劣化, 从而使蟹肉发生褐变, 口感有涩味和哈味。近年来养殖梭子蟹产量逐年递增, 而目前的销售和加工方式难于满足其产量快速增长的要求, 因此, 梭子蟹的保鲜和加工是水产加工业面临的一个重要问题。

收稿日期: 2008-04-14; 修回日期: 2008-05-02

资助项目: 浙江省重大科技攻关项目(2006C11224)

作者简介: 王阳光(1974-), 男, 博士, 副教授, 从事水产品贮藏与加工研究。E-mail: ygw0510@sohu.com

相关研究表明,蛋白质在冻藏过程中的变性与新鲜度、速冻速度、冻藏温度、pH值、脂肪氧化、氧化三甲胺还原产生的二甲胺和甲醛等因素密切相关^[1-3]。其中速冻速度是最重要的影响因素,速冻越快和冻藏温度越低,在一定程度上降低了蛋白质变性的速度,鱼肉的肉质、口感和风味明显提高^[4-5]。因此,研究蟹类在冻藏过程中生化特性变化,寻找合理的冻结方式对生产高质量冻品具有重要意义。

此项研究采用液体浸渍等方法速冻梭子蟹,以肌动球蛋白盐溶性含量、巯基含量和ATPase活性为指标,并结合感观评定和失水率,考察其肌肉蛋白生化特性变化规律,以期找到更好的冻结方法,为梭子蟹的速冻加工提供理论与实践依据。

1 材料与方法

1.1 材料及处理

供试材料为鲜活梭子蟹(150 ± 20 g),购自舟山沈家门东河菜场,分4组进行冻结。第1组用 -50 ± 2 ℃液氮喷洒方式速冻;第2组用 -50 ± 2 ℃液体(自制)浸渍方式速冻;第3组用 -35 ± 2 ℃空气隧道方式冻结;第4组用 -20 ± 2 ℃冰柜直接冻结。冻结过程用温度记录仪(浙江大学)记录材料中心的温度变化,比较各冻结方式的冻结速度。冻结之后,用塑料袋包扎,贮藏于 -20 ± 2 ℃冰柜。

1.2 测定项目及方法

盐溶性蛋白的提取参考OKADA等^[6]方法,含量的测定采用双缩脲法。ATPase活性的测定参考HATANO方法^[7]。巯基含量的测定参考SUWAN-ICH等^[1]方法。分别测定冻藏样品(贮藏90 d)取出时和28℃恒温箱中解冻并保持2 h后的固形物重量,以其失水量与试样原重之比作为失水率。感观评定方法为冰冻的以色泽、气味、组织形态和肌肉弹性为检验项目,沸水煮5 min后以色泽、气味和汤汁混浊度为检验项目,各项根据描述分为好(50~40分)、较好(40~30分)、一般(30~20分)、较差(20~10分)和差(10~0分)5个级别,评定人员由10人组成,结果采用模糊数学法统计。

2 结果与分析

2.1 不同速冻方式的冻结速度比较

冻结速度快慢以梭子蟹在过冷点之后温度下降斜率来衡量。从图1可看出, -20℃冰柜直接冻结方式,梭子蟹在-2.9℃就保留了4 200 s; -50℃液体浸渍下梭子蟹温度下降斜率最大,冻结到-18℃只需1 750 s; -50℃液氮喷洒则需2 050 s, -35℃空气隧道式需4 900 s,这表明液体浸渍速冻最快,其次为液氮喷洒,再次为空气隧道式,最慢为冰柜直接冻结。

2.2 不同速冻处理过程中肌动球蛋白盐溶性变化

梭子蟹经过不同速冻处理后冻藏,其肌动球蛋白盐溶性的变化见图2。在-20℃冰柜直接冻结梭子蟹在冻藏过程中肌动球蛋白的溶出量一直呈快速下降趋势,尤其是在前45 d的冻藏期内,其溶出量迅速从 $28.01 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 下降到 $5.66 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在-50℃液氮喷洒处理的梭子蟹肌动球蛋白溶出量在前30 d的冻藏期内变化不明显,其溶出量仅下降 $1.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,在冻藏30 d后,尤其75 d后,下降速率加快,试验结束(第90天)时,肌动球蛋白的溶出量为 $8.76 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,仍然远高于在-20℃冰柜直接冻结和-35℃空气隧道式处理的。 -50°C 液体浸渍处理的,前60 d内梭子蟹肌动球蛋白溶出量的变化相当缓慢,60 d后肌动球蛋白溶出量的下降速率开始加快。到第90天时,肌动球蛋白的溶出量仍高达 $21.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,仅比鲜活梭子蟹肉的值低 $6.61 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

2.3 不同速冻处理过程中ATPase活性变化

不同速冻处理的梭子蟹在冻藏过程中ATPase活性的变化见图3。在-20℃冰柜直接冻结下冻藏的梭子蟹肌动球蛋白的 Ca^{2+} -ATPase、 Mg^{2+} -ATPase、 Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATPase和 Mg^{2+} -EGTA-ATPase活性均随冻藏时间的延长而下降,且前三者的变化趋势基本相似,呈前期快后期慢的特点,第15天时, Mg^{2+} -EGTA-ATPase活性已基本消失,第30天时,其它3种酶活性已基本丧失。 -50°C 液氮喷洒处理的 Ca^{2+} -ATPase、 Mg^{2+} -ATPase和 Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATPase活性呈一直下降的趋势,在冻藏70 d后,其活性均已降到接近0, Mg^{2+} -EGTA-ATPase活性则呈缓慢下降趋势,第60天时,其活性已接近0。

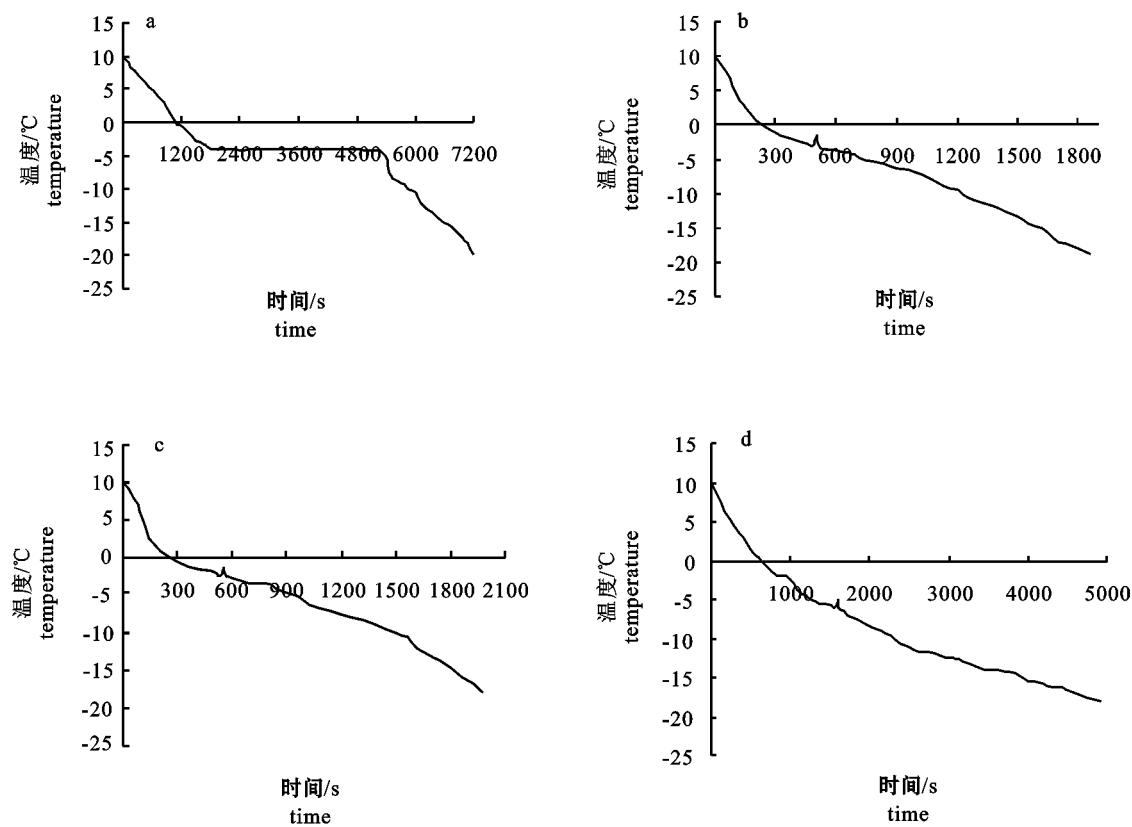


图1 不同速冻方式的冻结梭子蟹速度比较

a. -20℃冰柜直接冻结；b. -50℃液体浸渍；c. -50℃液氮喷洒；d. -35℃空气隧道式

Fig. 1 Comparison of the freezing speeds under different quick-freezing ways for *P. pelagicus*

a. freezing under -20℃; b. soaking in liquid of -50℃; c. spraying liquid nitrogen of -50℃; d. air tunnel way freezing at -35℃

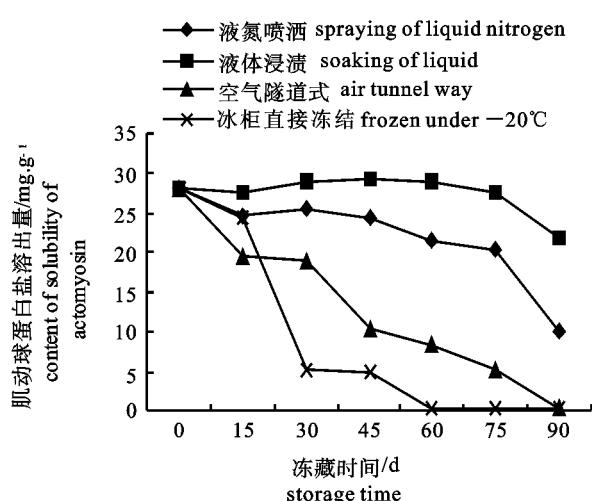


图2 不同速冻处理的梭子蟹在冻藏期间肌动球蛋白溶出量的变化

Fig. 2 Changes of contents of dissolved actomyosin of *P. pelagicus* under different quick-freezing ways during storage

-50℃ 液体浸渍处理的 Ca^{2+} -ATPase、 Mg^{2+} -ATPase 及 Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATPase 活性大体呈匀速下降趋势，试验结束 (90 d) 时，其活性分别为 0.041 、 0.086 和 $0.093 \mu\text{mol} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$ ， Mg^{2+} -EGTA-ATPase 活性在前 15 d 下降较快，随后一直缓慢下降，直至第 75 天降为 0。-35℃ 空气隧道式处理的 Ca^{2+} -ATPase、 Mg^{2+} -ATPase 及 Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATPase 活性前 30 d 的下降速率较快， Ca^{2+} -ATPase 活性到第 60 天， Mg^{2+} -ATPase 及 Ca^{2+} - Mg^{2+} -ATPase 活性到第 75 天时降为 0， Mg^{2+} -EGTA-ATPase 活性在前 30 d 冻藏期内下降速率较慢，随后迅速下降，到第 45 天时活性基本丧失。

2.4 不同速冻处理过程中巯基含量变化

不同速冻处理的梭子蟹在冻藏过程中巯基含量的变化见图 4。第 15 天开始，不速冻处理的梭子蟹巯基含量下降速度出现了显著差异。在 -20℃ 冰柜直接冻结下冻藏时，梭子蟹巯基含量在 15 ~ 30 d

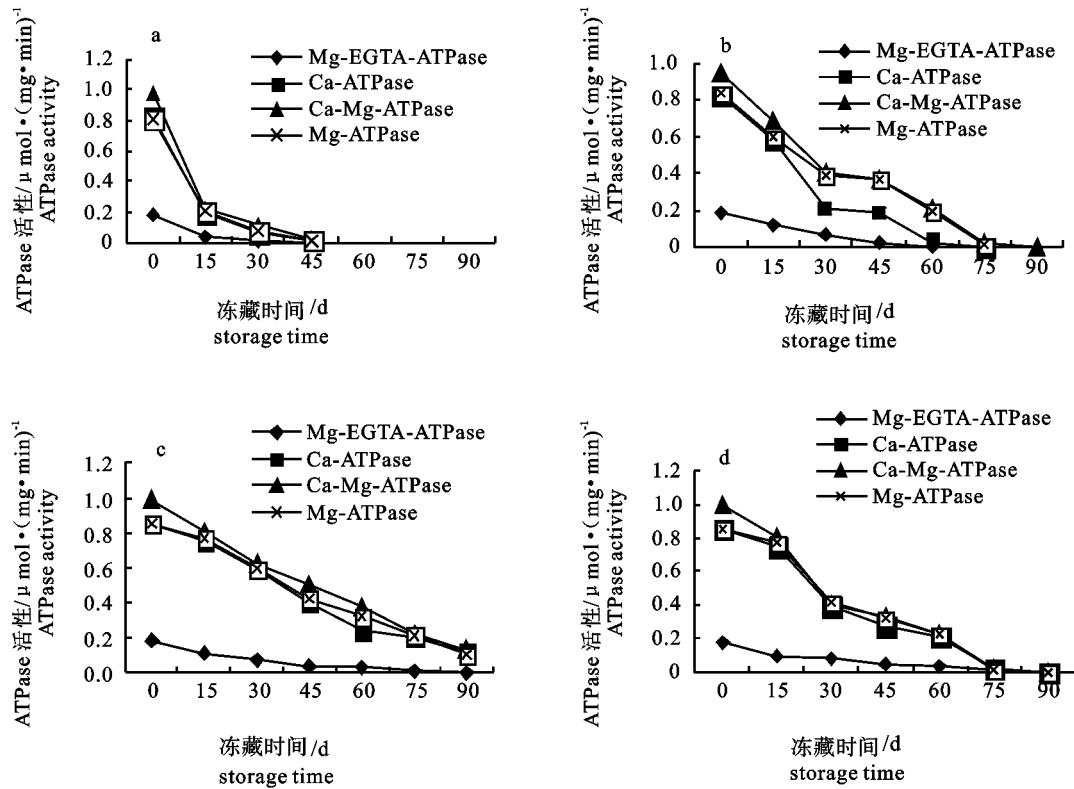


图3 不同速冻处理的梭子蟹在冻藏过程中ATPase活性的变化

a. -20°C冰柜直接冻结; b. -50°C液氮喷洒; c. -50°C液体浸渍; d. -35°C空气隧道式

Fig. 3 Changes of ATPase activities under different quick-freezing ways for *P. pelagicus* during storage

a. froze under -20°C; b. spraying of liquid nitrogen at -50°C; c. soaking of liquid at -50°C; d. air tunnel way freezing at -35°C

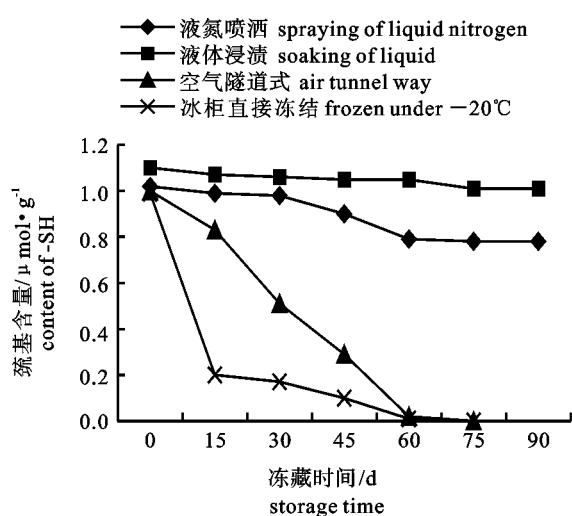


图4 不同速冻处理的梭子蟹在冻藏过程中巯基含量的变化

Fig. 4 Change of -SH content from different quick-frozen *P. pelagicus* during storage

内急剧下降,由 $0.970 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $0.104 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,到第45天时,巯基含量已接近0。 -35°C 空气隧道式处理的梭子蟹巯基含量在 $30\sim45$ d期间快速下降,巯基含量由 $0.784 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $0.257 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,第70天,其含量已降为0。 -50°C 液氮喷洒处理的梭子蟹巯基含量下降速度明显放慢,尤其是在冻藏60 d以后,含量几乎不变,到第90天时,含量仍达 $0.764 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。 -50°C 液体浸渍处理的梭子蟹巯基含量下降极为缓慢,到90 d的冻藏期结束时,巯基含量依然高达 $1.030 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$,仅比初始含量下降 $0.234 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

2.5 不同速冻处理的感官评定和失水率

不同速冻处理的梭子蟹感官评定和失水率见表1、表2。从表中可以看到,冻藏2个月后, -50°C 液氮喷洒和 -50°C 液体浸渍处理失水率低于 -35°C 空气隧道式和 -20°C 冰柜冻结,说明低温快速冻结梭子蟹肉持水量高于慢冻结。在感官评定方

表1 不同速冻处理的梭子蟹冰冻感观评定和失水率

Tab. 1 Sensory evaluation and moisture-loss ratios in different quick-froze *P. pelagicus*

	色泽 color	气味 flavor	组织形态 microstructure shape	肌肉弹性 textures of muscle	失水率/% moisture-loss ratios
-50℃液氮喷洒 spraying of liquid nitrogen at -50℃	45.5	46.7	46.1	46.2	10.42
-50℃液体浸渍 soaking of liquid at -50℃	45.4	46.2	46.9	46.1	11.53
-35℃空气隧道式 air tunnel way at -35℃	41.3	38.9	40.2	39.4	13.81
-20℃冰柜冻结 frozen under -20℃	32.3	30.6	16.8	28.8	14.52

表2 水煮后的梭子蟹肉感官评定

Tab. 2 Sensory evaluation of boiled *P. pelagicus* meat

	色泽 color	气味 flavor	汤汁混浊度 turbid of soup juice
-50℃液氮喷洒 spraying of liquid nitrogen at -50℃	46.3	46.2	46.9
-50℃液体浸渍 soaking of liquid at -50℃	46.5	45.9	46.7
-35℃空气隧道式 air tunnel way at -35℃	38.7	39.1	29.6
-20℃冰柜冻结 frozen under -20℃	26.8	16.5	20.1

面，-50℃液氮喷洒和-50℃液体浸渍处理的梭子蟹肉在色泽和肌肉弹性上均优于-35℃空气隧道式和-20℃冰柜冻结的，水煮后香味较为浓郁清新且口感较好。

3 讨论

3.1 蟹肉的速冻与品质关系

冰晶体的大小与冷冻速率有关。在冷冻冰缓慢进行的情况下，形成大型针状结构的晶体，缓慢冻结期间形成的少量晶核和大型冰晶，而快速冻结则大量形成晶核，分布广泛，冰晶体增长分配在多数晶核上进行，因而晶块小而分布广。-20℃冰柜冻结和-35℃空气隧道式缓慢冻结，解冻后的梭子蟹肉则变软流汁，风味减退，由于缓冻使冰晶体不断扩，破坏细胞组织，使梭子蟹肉解冻后细胞失去恢复能力。而-50℃液氮喷洒和-50℃液体浸渍快速冻结则对梭子蟹肉破坏小，品质保持较好。

3.2 不同速冻方式对巯基含量变化的影响

梭子蟹在不同速冻方式下冻藏时，其巯基含量均表示出不同程度的下降趋势。巯基含量下降的原因可能是冰晶的形成使得肌原纤维蛋白空间结构发

生改变，使埋藏在分子内部的巯基暴露出来，进而被氧化成二硫键，导致巯基含量的减少^[8]。速冻方式对梭子蟹巯基含量的变化影响极其显著($P < 0.01$)。冻藏至第30天时，-20℃冰柜直接冻结下冻藏的梭子蟹巯基含量已降为 $0.104 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，仅为初始含量的8.2%，而-50℃液体浸渍下冻藏的梭子蟹巯基含量仍高达 $1.048 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，为初始含量的82.9%。冻藏至第60天时，-35℃空气隧道式下冻藏的梭子蟹巯基含量降至 $0.111 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，仅为初始含量的8.8%，而-50℃液体浸渍下冻藏的梭子蟹巯基含量为 $1.039 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，相当于初始含量的82.2%。到第90天试验结束时，-50℃液氮喷洒冻藏下的梭子蟹巯基含量也降至 $0.764 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，为初始含量的60.4%，而-50℃液体浸渍下冻藏的梭子蟹巯基含量还保持在 $1.030 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 的较高水平。

3.3 不同速冻方式对肌动球蛋白溶出量的影响

SOMPONGSE等^[8]认为巯基氧化形成的二硫键会导致肌球蛋白重链聚合，从而降低其盐溶性。比较图2和图4可以看出，梭子蟹肌动球蛋白的溶出量在不同速冻方式下冻藏时的下降趋势与其巯基含

量的变化存在相关性。因此,可以认为梭子蟹在冻藏过程中肌动球蛋白溶出量的下降是由于巯基氧化形成二硫键所致。

从图2中可以看到,在-50℃液氮喷洒下冻藏的梭子蟹肌动球蛋白溶出量从第15天到第30天,在-50℃液体浸渍下冻藏的梭子蟹肌动球蛋白溶出量从第15天到第45天之间出现了上升趋势。实际上FUKUDA等^[9]在研究其它蟹肉在冻藏过程中的变性情况时,也发现了盐溶性在一段时间内上升的现象。JIANG等^[10]也发现类似情况,此现象可能是提取方法不完善导致的,由于在较低的温度下冻藏时,冻藏前期肌动球蛋白变性较轻微,因而提取方法对试验值的影响较大,导致-50℃液氮喷洒和-50℃液体浸渍下冻藏过程中的肌动球蛋白溶出量出现了上升趋势。基于此,不宜单独将肌动球蛋白的盐溶性作为评价其变性的指标。

3.4 不同速冻方式对肌原纤维蛋白质ATPase活性的影响

经不同速冻处理的梭子蟹肌原纤维蛋白质Ca²⁺-ATPase、Mg²⁺-ATPase、Ca²⁺-Mg²⁺-ATPase和Mg²⁺-EGTA-ATPase活性,均随冻藏时间延长而下降。引起冻藏过程中蟹肉肌原纤维蛋白质ATPase活性下降的原因众说纷纭。LIAN等^[11]认为是由于冰晶的机械作用引起的;许多学者^[12-13]也认为,由于巯基氧化形成二硫键导致分子聚合是ATPase活性下降的主要原因。根据冻藏梭子蟹巯基含量变化,笔者认为,肌原纤维蛋白质ATPase活性下降是由巯基氧化引起。但速冻速度对梭子蟹肌原纤维蛋白质ATPase活性下降速率具有显著的影响($P < 0.01$)。速冻速度越快,梭子蟹肌原纤维蛋白质ATPase活性下降速率越慢。另外,即使是-50℃液体浸渍速冻,Mg²⁺-EGTA-ATPase活性也在70 d内消失,表明梭子蟹肌原球蛋白-肌钙蛋白复合体非常容易变性。

4 小结

速冻保藏是国际公认的食品最佳保藏方法之一。通常认为,冻结速度越快,食品的质量越好,这是因为冻结速度快,食品材料内部形成的冰晶小而均匀,食品的组织结构被破坏的程度低,汁液流失少。从4种不同速冻方式中可以看出,-50℃液

体浸渍处理梭子蟹,保藏期长,蛋白质等流失量少,水煮后香味较为浓郁清新,在色泽和肌肉弹性上均优于其它3种速冻方式;-50℃液氮喷洒对蟹肉的品质保存相对完好;-20℃冰柜直接冻结到第30天时,蟹肉已经基本变质;4种速冻方式中以-50℃液体浸渍为最佳的保鲜方式。

从此试验结果可以看出,虽然低温速冻处理没能阻止梭子蟹肉冻藏期间盐溶性蛋白含量、巯基含量、ATPase活性等指标的下降趋势,但相比于直接冻结,低温快速冻结处理在一定程度上降低了蛋白质变性的速度,蟹肉的肉质、口感和风味明显提高。

参考文献:

- [1] SUVANICH V, JAHNCKE M L, MARSHALL D L. Changes in selected chemical quality characteristics of channel catfish frame mince during chill and frozen storage [J]. J Food Sci, 2000, 65 (1): 24-29.
- [2] LIAN P Z, LEE C M, HUFNAGEL L. Physicochemical properties of frozen red hake mince as affected by cryoprotective ingredients [J]. J Food Sci, 2000, 65 (7): 1117-1123.
- [3] FUKUDA Y, KAKEHATA K I, ARAI K I. Denaturation of myobrillar protein in deep sea fish by freezing and storage [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1981, 47 (5): 663-672.
- [4] 侯温甫,薛长湖,杨文鸽,等.低温速冻处理对美国红鱼-20℃冻藏生化特性的影响[J].水产科学,2006,25(2):55-58.
- [5] 侯温甫,薛长湖,杨文鸽,等.低温速冻处理对鲻鱼冻藏生化特性的影响[J].海洋水产研究,2006,27(3):73-77.
- [6] OKADA T, OHTA F, INOUE N, et al. Denaturation of carp myosin B in KCl solution during frozen storage [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1985, 51 (11): 1887-1892.
- [7] HATANO S. Effect of freezing and storage on the enzyme activities [J]. Refrigeration (Jap), 1968, 43 (1): 14-16.
- [8] SOMPONGSE W, ITOH Y, OBATAKE A. Effect of cryoprotectants and a reducing reagent on the stability of actomyosin during ice storage [J]. Fish Sci, 1996, 62 (1): 73-79.
- [9] FUKUDA Y, KAKEHATA K I, ARAI K I. Denaturation of myobrillar protein in deep sea fish by freezing and storage [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1981, 47 (5): 663-672.
- [10] JIANG S T, HWANG B S, TSAO C Y. Effect of adenosine nucleotides and their derivatives on the denaturation of myofibrillar proteins in vitro during frozen storage at -20℃ [J]. J Food Sci, 1987, 52 (1): 117-123.
- [11] LIAN P Z, LEE C M, HUFNAGEL L. Physicochemical properties of frozen red hake mince as affected by cryoprotective ingredients

- [J]. J Food Sci, 2000, 65 (7): 1 117 - 1 123.
- [12] JIANG S T, HWANG D C, CHEN C S. Effect of storage temperature on the formation of disulfides and denaturation of milkfish actomyosin [J]. J Food Sci, 1988, 53 (5): 1 333 - 1 335.
- [13] HAMADA I, TSUJI K, NAKAYAMA J, et al. Oxidative denaturation of actomyosin [J]. Bull Jap Soc Sci Fish, 1977, 43 (5): 1 105 - 1 108.

《南方水产》征订启事

《南方水产》是由中国水产科学研究院南海水产研究所主办，国内外公开发行的综合类水产科技期刊。主要报道渔业资源、捕捞技术、渔业设施、渔业环境保护、水产养殖与增殖、渔业生物病害、水产品加工与综合利用以及水产基础研究等方面的研究论文、研究简报、综述等。

《南方水产》立足南方，面向全国，突出学术性、地域性、实用性、可读性，重点报道我国南方地区渔业科研、生产的新技术、新成果及新动向。

《南方水产》为双月刊，80页，大16K，逢双月5日出版。国内统一连续出版物号：CN 44-1619/S，国际标准连续出版物号：ISSN 1673-2227。邮发代号46-65，每期定价8元，全年6期48元（含邮费）。

从2008年开始，本刊内文采用进口铜版纸印刷，价格不变，欢迎订阅！读者可到当地邮局订阅，也可将款汇至《南方水产》编辑部订阅或补订。

通讯地址：广州市新港西路231号《南方水产》编辑部

邮编：510300

电话：020-84458694 传真：020-89108337

网址：<http://www.schinafish.cn>

E-mail：nfsc@vip.163.com