

# 0 贮藏南美白对虾部分含氮相关物的变化

朱金虎<sup>1,2</sup>, 黄卉<sup>1</sup>, 李来好<sup>1,\*</sup>, 杨贤庆<sup>1</sup>

(1. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 国家水产品加工技术研发中心, 广东 广州 510300;

2. 中国农业科学院研究生院, 北京 100081)

**摘 要:** 对 0℃ 贮藏条件下南美白对虾的品质变化进行研究, 发现贮藏过程中全虾和虾仁的挥发性盐基氮、巯基含量及蛋白质各组分含量随贮藏时间增加均发生不同程度的规律性变化。其中, 挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)随贮藏时间增加而上升, 全虾 TVB-N 值上升速度较虾仁快; 表面活性巯基含量先上升后下降; 在相同贮藏时间条件下, 全虾的表面活性巯基含量高于虾仁的相应值; 在蛋白质组分中, 肌纤维蛋白含量随贮藏时间的增加明显下降, 碱溶蛋白组分含量明显增加, 而肌浆蛋白组分下降趋势并不明显。含氮相关物的变化可反映南美白对虾品质的变化, 其对深入研究南美白对虾的品质有着重要意义。

**关键词:** 南美白对虾; 挥发性盐基氮; 巯基含量; 蛋白质组分

## Changes of Partial Nitrogen-containing Materials in *Penaeus vannamei* during 0 °C Storage

ZHU Jing-hu<sup>1,2</sup>, HUANG Hui<sup>1</sup>, LI Lai-hao<sup>1,\*</sup>, YANG Xian-qing<sup>1</sup>

(1. South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, National Research and Development Center for Aquatic Product Processing, Guangzhou 510300, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Quality changes in *Penaeus vannamei* during 0 °C storage were studied. The results showed that the contents of total volatile basic nitrogen (TVB-N), sulfhydryl group and various proteins in whole shrimps and shelled shrimps exhibited different regular changes during 0 °C storage. TVB-N increased with the increase of storage time, and the increase was faster in whole shrimps. Sulfhydryl groups increased firstly and then decreased and always presented a higher content in whole shrimps compared with shelled shrimps at the same time points. Myofibrillar protein content distinctly decreased, but alkali-soluble protein content showed a substantial increase, and sarcoplasmic protein content little decreased. Therefore, nitrogen-containing materials can represent quality changes of *Penaeus vannamei* and has a great significance for in-depth study of the quality of *Penaeus vannamei*.

**Key words:** *Penaeus vannamei*; total volatile basic nitrogen (TVB-N); sulfhydryl group content; protein components  
中图分类号: TS254.4 文献标识码: A 文章编号: 1002-6630(2011)20-0249-04

在国内外水产品市场上, 南美白对虾占有重大份额, 虽然国内外不乏对南美白对虾的研究, 但针对其在食品相关方面的研究却相对较少, 而在品质变化及评价方面的研究则更少。蛋白质是动物性食品的重要组成部分, 其在贮藏期间的变化可在一定程度上指示食品的品质变化, 因此, 对蛋白质及其相关物进行深入的研究分析有利于对食品品质的深入研究。

总挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-

N)是反映水产品品质的重要指标, 是反映水产品新鲜与否及卫生状况的重要质量参量。通过对 0℃ 贮藏条件下南美白对虾 TVB-N 值的变化研究, 可指征其在贮藏过程中的质量变化。巯基含量及二硫键含量的变化对南美白对虾产品的口感有很大影响, 在 0℃ 贮藏过程中南美白对虾表面活性巯基含量的变化可反映相应蛋白质结构的变化, 并可间接指示贮藏过程中南美白对虾质构的变化。0℃ 贮藏条件下南美白对虾蛋白质组分随贮藏时间

收稿日期: 2011-06-29

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划项目(2008BAD94B02); 中央级公益性科研院所基本科研业务费项目(2010YD08; 2010TS09); 广东省海洋渔业科技推广专项(A201000D03; A200901B02)

作者简介: 朱金虎(1983—), 男, 硕士研究生, 研究方向为农产品加工与贮藏。E-mail: dragontiger3@sian.com

\* 通信作者: 李来好(1963—), 男, 研究员, 博士, 研究方向为水产品加工、水产品质量安全与标准化。E-mail: laihaoli@163.com

的变化及其对品质的影响国内外未见相应的研究报道,通过此研究,可为深入研究南美白对虾贮藏过程中蛋白质原始结构的损失提供借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料、试剂与仪器

南美白对虾 市购。

高氯酸、氢氧化钠、盐酸标准液、硼酸吸收液、硅油消泡剂、三氯乙酸、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾、氯化钾、Ellman 试剂(2,2-二硫代双-(5-硝基吡啶))(均为国产分析纯)。

Kjaltac 2300 全自动凯氏定氮仪 福斯华科贸有限公司; 高速冷冻离心机 德国 Sigma 公司; Genesys 紫外分光光度计 日本 Spectronic 公司; Ultra Turrax T25B 均质机 德国 IKA 工业设备公司。

### 1.2 贮藏前样品处理

将市售新鲜活体南美白对虾置于碎冰(冰:虾=2:1m/m)中放置 20min 进行冷休克。随后将样品一分为二,其中一份样品经去头去壳处理制成虾仁,另一份样品不做任何处理,即为全虾样品,两份样品分别装入袋中,0℃贮藏。

### 1.3 挥发性盐基氮测定

根据 SC/T 3032—2007《水产品中挥发性盐基氮的测定》方法测定。

### 1.4 巯基含量测定

取南美白对虾适量,切碎后,取碎肉样 5g,加入 45mL 10g/100mL 三氯乙酸,用均质机进行均质,取 5mL 均质样液,经 4000r/min 离心 10min,取沉淀物用 5g/100mL 氢氧化钠溶液稀释至 25mL,经 4000r/min 离心 10min,取上清液 3mL,加入 2mL 磷酸缓冲溶液(pH7),再加蒸馏水至 10mL 后,混匀,取出 3mL,加入 0.02mL 0.5μmol/L Ellman 试剂,迅速振摇试样管,此时出现黄色,10min 后用分光光度计在 412nm 波长测定吸光度。测定试样管的吸光度时以 0.02mL 蒸馏水代替 Ellman 试剂作为对照管<sup>[1]</sup>。

$$C/(\text{mg/kg}) = \frac{A \times 10^5 \times 10^{-2} \times 33 \times 10}{B \times D \times \xi}$$

式中:  $C$  为样品巯基含量;  $A$  为吸光度;  $B$  为样品蛋白质含量/(g/L);  $D$  为稀释倍数;  $\xi$  为消光系数,取 11400。

### 1.5 蛋白质组分的测量

参照 Nlamnuyn 等<sup>[2]</sup>和 Hashimoto 等<sup>[3]</sup>的方法,略作修改。在加 A 液离心时,所取肉样为 8.0g,按文献<sup>[3]</sup>所提方法重复均质离心 4 次,加 B 液离心时,亦重复

均质离心 4 次。对鲜肉及提取过程中各步骤的沉淀物质的蛋白质含量用全自动凯氏定氮仪进行测量。

### 1.6 数据统计分析

蛋白质各组分通过 Microsoft Excel 2007 进行相应的数学换算。实验数据相应的基本统计学参量通过分析软件 SAS 8.0 进行分析。

## 2 结果与分析

### 2.1 TVB-N 在贮藏过程中的变化

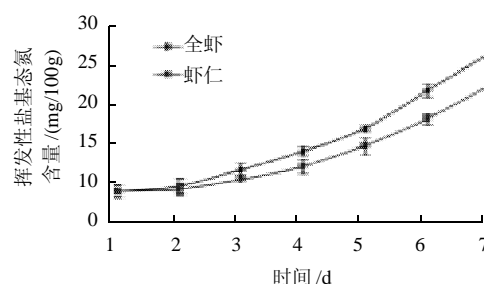


图1 南美白对虾 0℃贮藏条件 TVB-N 值随贮藏时间的变化  
Fig.1 Changes of TVB-N value of shrimp during 0℃ storage

由图 1 可以看出, TVB-N 值随着贮存时间的增加而上升,其整体变化规律与国内外相类似研究结果相一致<sup>[4-6]</sup>。部分标准及研究以 TVB-N 值达到 25mg/100g 作为水产品开始腐败变质的标准<sup>[7]</sup>,本研究在第 7 天检测值介于此值,所以以 7d 为周期进行后续研究。通过图 1 可看出,在 0℃贮藏条件下,全虾 TVB-N 值较虾仁上升迅速。微生物是导致水产品易腐的主要原因,水产品生物胺的产生与微生物成正相关,而 TVB-N 的量与这些生物胺的量存在一定的相关性<sup>[8-10]</sup>。有研究发现,在相同贮藏条件下全虾较虾仁携带更多的微生物<sup>[11-12]</sup>,本研究结果与此结论符合,即 0℃贮藏条件全虾 TVB-N 值较虾仁的上升迅速。

### 2.2 巯基含量在贮藏过程中的变化

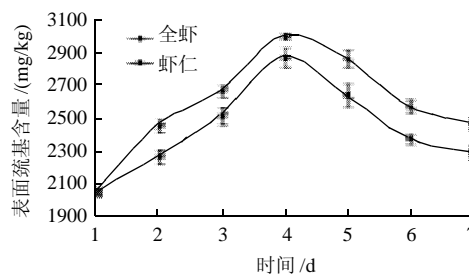


图2 南美白对虾 0℃贮藏条件下表面活性巯基含量随贮藏时间的变化

Fig.2 Changes of surface active sulfhydryl content of shrimp during 0℃ storage

由图2可知,南美白对虾肌肉中表面活性巯基含量随贮藏时间的增加先上升后下降,其与侯温甫等<sup>[13]</sup>对鲮鱼肌肉表面活性巯基的研究结果所得趋势相类似。且在相同时间下,全虾的表面活性巯基的测量值高于虾仁。在大豆蛋白的研究中,发现随着水解的增加,其活性巯基量明显上升<sup>[14]</sup>。在虾体中,可能伴随着内源蛋白酶对肉质的水解作用至使表面活性巯基含量上升。同时,可能因全虾中虾体微生物含量较高,致使全虾较虾仁在贮藏过程中的肌肉受损较快,也促使全虾较虾仁在相同贮藏时间下表面活性巯基含量略高一些。蛋白质中巯基含量与二硫键含量密切相关<sup>[13,15-16]</sup>,由于虾肉肌原纤维的活性巯基易被氧化成二硫键,从而约第4天后巯基含量开始发生了明显的下降<sup>[17]</sup>。

### 2.3 蛋白质组分在贮藏过程中的变化

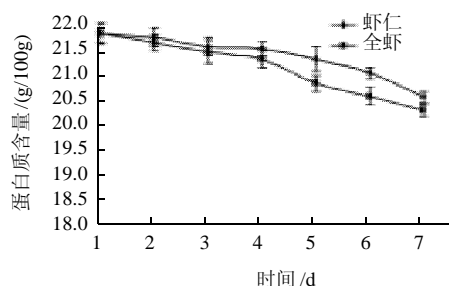


图3 带壳南美白对虾0℃贮藏条件下虾肉粗蛋白含量与时间的变化  
Fig.3 Changes of crude protein content of shrimp during 0 °C storage

由图3可看出,南美白对虾在贮藏过程中,其所检测出的粗蛋白质含量随存贮时间增加而有所下降,在贮藏过程中全虾粗蛋白含量较虾仁的下降快。用分析软件SAS 8.0中最小级差法分析,两种样品、每种3个平行在贮藏过程中所测粗蛋白质含量前4d内均无显著性变化( $P = 0.05$ ),从第4天之后起,粗蛋白质含量与第4天及其之前的粗蛋白含量存在明显差异,其含量略为降低。随着贮藏时间的增加,低分子含氮物、可溶性含氮物质明显增加<sup>[18]</sup>。且在贮藏过程中随着微生物的增加,通常挥发性盐基氮、胺类物质等小分子物质会有明显的增加,而全虾贮藏时这种现象更为明显<sup>[19-21]</sup>。粗蛋白含量随贮藏时间增加而略有降低,可能是因为这些低分子物质的产生,造成了在样品处理中,及其随后的检测中部分氮类物质的流失。在研究虹鳟鱼时,发现其在冻藏前后粗蛋白质含量发现明显下降<sup>[18,22-23]</sup>,可能0℃贮藏条件也在一定程度上促使本实验中所测虾肉粗蛋白质含量的降低。

由图4、5可看出,随贮藏时间的增加,肌纤维蛋白含量下降,肌浆蛋白含量基本不变、但略有下降,碱溶蛋白含量明显增加。全虾的肌纤维蛋白与碱溶性蛋

白在第2~5天分别明显下降和上升,而虾仁则从第3天开始发生较为明显的相应变化。Joo等<sup>[24]</sup>在其研究中发现,肌浆蛋白的溶解能力随着pH值的升高而增加,并提出可能是肌浆蛋白沉积到肌纤维蛋白上,而致使肌纤维蛋白的溶解性变差。虾肉与猪肉一样在贮藏过程中有一段pH值上升的过程,其在一定程度上促进了肌浆蛋白溶解能力的提升,亦反映了肌浆蛋白结构的损失。通常肌浆蛋白在贮藏中损失相对其他组分而言并不算明显,但肌纤维蛋白因内源蛋白酶作用造成其含量明显随贮藏时间的增加而下降<sup>[25-26]</sup>。Niamnuy等<sup>[2]</sup>研究发现经沸盐水处理的对虾,其各种蛋白组分含量发现了明显的变化,其中肌纤维蛋白与肌浆蛋白显著减少、碱溶性蛋白含量明显增加、基质蛋白未发现明显变化, Visessanguan等<sup>[27]</sup>在研究发酵肉制品中亦发现相同的变化规律。在这些研究中,发现肌浆蛋白含量明显下降,可能是加热、盐溶作用、微生物发酵等因素造成<sup>[2,27-28]</sup>。而本实验中,0℃贮藏过程中原料未经上述处理,可能是造成本研究中所测肌浆蛋白组分含量下降不太明显的原因。

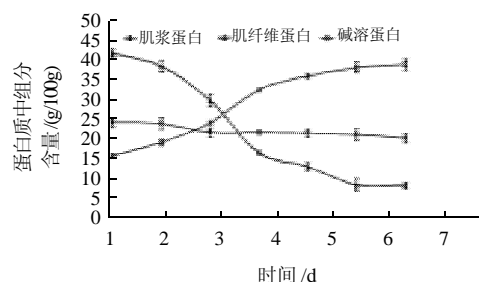


图4 带壳南美白对虾0℃贮藏条件下3种蛋白质组分含量的变化  
Fig.4 Changes of three protein components of whole shrimp during 0 °C storage

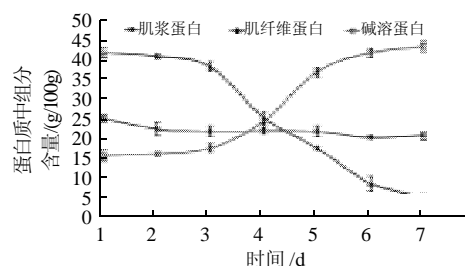


图5 南美白对虾虾仁0℃贮藏条件下3种主要蛋白质组分含量的变化  
Fig.5 Changes of three protein components of shelled shrimp during 0 °C storage

## 3 结 论

3.1 南美白对虾在0℃贮藏条件下,TVB-N值会随贮藏时间的增加而增大,与贮藏时间有的相关性较强。

3.2 巯基含量则表现出先上升后下降的趋势,其检测

量并不能直接反应出对虾的贮藏时间,需要与其他指标结合。

3.3 蛋白质含量组分中肌纤维蛋白、碱溶蛋白则与贮藏时间有明显的相关性,其中肌纤维蛋白的变化趋势与TVB-N值的变化趋势相反,而碱溶性蛋白变化趋势与TVB-N值的变化趋势相同。通过肌纤维蛋白、碱溶蛋白含量的变化并结合TVB-N,可更全面的反映南美白对虾在贮藏过程中的品质变化。

#### 参考文献:

- [1] 徐军,刘哲洁,于洪福,等.半胱胺对肉鸡血液、肝脏及肌肉中巯基含量的影响[J].中国饲料,2007(9):24-26.
- [2] NIAMNUY C,DEVAHASTINS,SOPONRONNARIT S.Changes in protein compositions and their effects on physical changes of shrimp during boiling in salt solution[J].Food Chemistry,2008,108(1):165-175.
- [3] HASHIMOTO K,WATABE S,KONO M,et al.Muscle protein composition of sardine and mackerel[J].Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries,1979,45(11):1435-1441.
- [4] LU Shengmin.Effects of bactericides and modified atmosphere packaging on shelf-life of Chinese shrimp (*Fenneropenaeus chinensis*)[J].Food Science and Technology,2009,42(1):286-291.
- [5] JAFFRES E,SOHIER D,LEROI F,et al.Study of the bacterial ecosystem in tropical cooked and peeled shrimps using a polyphasic approach [J].International Journal of Food Microbiology,2009,131(1):20-29.
- [6] SADOK S,ABDELMOULAH A,AMOR EI A.Combined effect of sepia soaking and temperature on the shelf life of peeled shrimp *Penaeus kerathurus*[J].Food Chemistry,2004,88(1):115-122.
- [7] CHYTIRI S,CHOULIARA I,SAVVAIDIS I N,et al.Microbiological, chemical and sensory assessment of iced whole and filleted aquacultured rainbow trout[J].Food Microbiology,2004,21(2):157-165.
- [8] ANDERSON A K.Biogenic and volatile amine-related qualities of three popular fish species sold at Kuwait fish market[J].Food Chemistry,2008,107(2):761-767.
- [9] HERNANDEZ M D,LOPEZ M B,ALVAREZ A,et al.Sensory, physical, Chemical and microbiological changes in aquacultured meagre (*Argyrosomus regius*) fillets during ice storage[J].Food Chemistry,2009,114(1):237-245.
- [10] KARPAS Z,TILMAN B,GDALEVSKY R,et al.Determination of volatile biogenic amines in muscle food products by ion mobility spectrometry[J].Analytica Chimica Acta,2002,463(2):155-163.
- [11] MOHAMED HATHA A A,MAQBOOL T K,SURESH KUMAR S.Microbial quality of shrimp products of export trade produced from aquacultured shrimp[J].International Journal of Food Microbiology,2003,82(3):213-221.
- [12] SWARTZENTRUBER A,SCHWAB A H,DURAN A,et al.Microbiological quality of frozen shrimp and lobster tail in the retail market[J].Applied and Environmental Microbiology,1980,40(4):65-769.
- [13] 侯温甫,薛长湖,杨文鸽,等.低温速冻处理对鲮鱼冻藏生化特性的影响[J].海洋水产研究,2006,27(3):73-77.
- [14] 陈湘宁,张艳艳,范俊峰,等.大豆多肽的凝胶性及抗氧化性研究[J].食品科学,2005,26(5):71-75.
- [15] 欧仕益,郭乾初,包惠燕,等.豆奶蛋白质中巯基含量的测定[J].中国食品学报,2003,3(2):59-62.
- [16] 田其英,谌卉,华欲飞.Ellman's 试剂测定脱脂豆粕中巯基含量[J].食品与生物技术学报,2008,27(6):107-110.
- [17] 周爱梅,曾庆孝,刘欣,等.冷冻鱼糜蛋白在冻藏中的物理化学变化及其影响因素[J].食品科学,2003,24(3):153-157.
- [18] MICHALCZYK M,SUROWKA K.Changes in protein fractions of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) gravads during production and storage[J].Food Chemistry,2007,104(3):1006-1013.
- [19] SWARTZENTRUBER A,SCHWAB A H,DURAN A P,et al.Microbiological quality of frozen shrimp and lobster tail in the retail market [J].Applied and Environmental Microbiology,1980,40(4):765-769.
- [20] ÖLAFSDÖTTIR G,MARTINSDÖTTIR E,OEHLenschläGER J,et al.Methods to evaluate fish freshness in research and industry[J].Trends in Food Science & Technology,1997,8(8):258-265.
- [21] PARANJPYE R N,PETERSON M E,POYSKY F T,et al.Incidence, growth, and inactivation of *Listeria monocytogenes* in cooked and peeled cold-water shrimp[J].Journal of Aquatic Food Product Technology,2010,17(3):266-284.
- [22] TASKAYA L,CAKLI S,KISLA D,et al.Quality changes of fish burger from rainbow trout during refrigerated storage[J].E U Journal of Fisheries & Aquatic Sciences,2003,20(1/2):147-154.
- [23] THANONKAEW A,BENJAKUL S,VISSANGUAN W.Chemical composition and thermal property of cuttlefish (*Sepia pharaonis*) muscle [J].J Food Comp & Ana,2006,19(2/3):127-133.
- [24] JOO S T,KAUFFMAN R G,KIM B C,et al.The relationship of sarcoplasmic and myofibrillar protein solubility to colour and water-holding capacity in porcine longissimus muscle[J].Meat Science,1999,52(3):291-297.
- [25] BENJAKUL S,VISSANGUAN W,TUEKSUBAN J.Changes in physico-chemical properties and gel-forming ability of lizardfish (*Saurida tumbil*) during post-mortem storage in ice[J].Food Chemistry,2003,80(4):535-544.
- [26] ÖLAFSDÖTTIR G,MARTINSDÖTTIR E,OEHLenschläGER J,et al.Methods to evaluate fish freshness in research and industry[J].Trends in Food Science & Technology,1997,8(8):258-265.
- [27] VISSANGUAN W,BENJAKUL S,RIEBROY S,et al.Changes in composition and functional properties of proteins and their contributions to Nham characteristics[J].Meat Science,2004,66(3):579-588.
- [28] SRIKET P,BENJAKUL S,VISSANGUAN W,et al.Comparative studies on chemical composition and thermal properties of black tiger shrimp[J].Food Chemistry,2007,103(4):1199-1207.