

迷迭香活性包装对虾仁冷藏过程中脂质氧化与质构的影响

徐凤娟¹, 朱子淇¹, 李振兴^{1*}, 米娜莎¹, 苏良华², 蒋秋燕³, 林 洪¹

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 青岛 266003; 2. 山东惠发食品股份有限公司, 诸城 662200;
3. 山东商业职业技术学院食品药品学院, 济南 250103)

摘 要: 目的 研究不同浓度迷迭香活性包装对虾仁冷藏过程中脂质氧化与质构的影响。方法 将不同浓度的迷迭香加入包装材料来保藏虾仁, 研究冷藏过程中虾仁过氧化值(peroxide value, POV)、硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid reactive substance, TBARS)值、巯基(sulfhydryl, SH)、Ca²⁺-ATPase 活性和质构特性的变化。结果 迷迭香活性包装对冷藏期间虾仁的脂质氧化有一定的抑制作用, 而且和迷迭香的浓度呈正相关。在虾仁冷藏的 12 天内, 迷迭香添加量为 0.75 mg/cm² 实验组的过氧化值相对于空白对照组降低 47%, TBARS 相对于空白对照组降低 31%。质构数据表明, 迷迭香活性包装能延缓虾仁硬度、弹性、咀嚼性的改变。结论 迷迭香活性包装能有效抑制冷藏虾仁的品质变化, 并能延缓质构劣变, 是一种有潜力的虾仁包装技术。

关键词: 虾仁; 迷迭香提取物; 活性包装; 氧化; 质构

Effect of active packaging containing rosemary on the oxidative stability and textural profile of shrimp during chilled storage

XU Feng-Juan¹, ZHU Zi-Qi¹, LI Zhen-Xing^{1*}, MI Na-Sha¹, SU Liang-Hua², JIANG Qiu-Yan³, LIN Hong¹

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China; 2. Shandong Huifa Foods. Co., Ltd., Zhucheng 662200, China; 3. Shandong Institute of Commerce and Technology, Food and Drug Institute, Jinan 250103, China)

ABSTRACT: Objective To investigate the effects of active packaging prepared with different concentrations of rosemary on oxidative stability and textural profile of shrimp during chilled storage. **Methods** The rosemary with various concentrations were incorporated into the packaging material to store the shrimp, and the changes of peroxide value (POV), thiobarbituric acid reactive substance (TBARS) value, sulfhydryl (SH) value, Ca²⁺-ATPase activities and texture attributes of shrimp were determined. **Results** Lipid and protein oxidation was inhibited by active packaging with rosemary effectively, and the effects were positively correlated with the concentration of rosemary during chilled storage. Compared with control group, addition of 0.75 mg/cm² rosemary extracts showed remarkable decrease in POV with 47% and TBARS with 31% during 12 d of chilled storage. In addition, the data of textural profile showed that active packaging with rosemary extracts could delay the changes of hardness, springiness and

基金项目: 2015 年山东省农业重大应用技术创新项目

Fund: Supported by the Major Agricultural Technology Innovation Projects in Shandong (2015)

*通讯作者: 李振兴, 博士, 副教授, 主要研究方向为食品安全与质量控制。E-mail: lizhenxing@ouc.edu.cn

*Corresponding author: LI Zhen-Xing, Associate Professor, College of Food Science and Engineering of Ocean University of China, No 5, Yushan Road, Shinan District, Qingdao 266003, China. E-mail: lizhenxing@ouc.edu.cn

chewiness of shrimp. **Conclusion** Active packaging prepared with rosemary extracts is a kind of promising technology and it can effectively inhibit lipid and protein oxidation and delay the changes in texture characteristics.

KEY WORDS: shrimp; rosemary extracts; active packaging; antioxidant; texture

1 引言

中国是水产品生产、贸易和消费大国,在这些水产品中,虾类占有很大的市场份额,以营养美味的南美白对虾为主^[1]。近年来,鲜虾制品的出口和销售规模迅速增加,但主要以冷冻虾仁为主。然而,虾肉制品在冻藏过程中的品质变化受冻结方式、贮藏温度等因素的影响较大,而且设备和流通成本较高^[2]。冷藏虽能降低微生物的危害,但无法阻止脂质氧化等的进行,导致产品保质期短。

在虾仁的质变过程中,氧化是引起质量下降的重要因素。目前,市场上多使用合成抗氧化剂来解决这些问题。然而,其存在的潜在副作用引起了争议。因此,寻求天然、安全、高效的抗氧化剂成为食品领域的研究热点^[3]。迷迭香提取物具有抗氧化和抑菌作用且被证实无毒、无害,在食品中应用广泛,国标规定迷迭香提取物在肉制品中最大添加量不超过 0.3 g/kg。有研究报道^[4],迷迭香提取物能够有效抑制脂质氧化,在水产品和肉制品中有良好的抗氧化效果。Riznar 等^[5]把迷迭香提取物用于鸡肉香肠的保鲜,发现鸡肉肠氧化得到延缓并延长了货架期。Li 等^[6]研究发现迷迭香提取物可以抑制大黄鱼脂肪氧化,延长货架期。然而,迷迭香在肉制品中添加方式主要以与肉制品直接混合、喷洒、浸渍等,但这会降低迷迭香对肉品表面的抗氧化效用^[7]。

活性包装技术是近年来发展的一种新的食品保鲜技术,活性包装结合植物精油的保鲜效果引起了人们的关注。利用活性包装技术能有效增强迷迭香对肉制品作用的有效性和持续性。目前,植物精油结合活性包装已在果蔬、肉制品等方面应用^[8,9]。Muppalla 等^[10]用丁香油活性包装膜对鸡肉进行保藏,使鸡肉的货架期延长了 8 d。Bolumar 等^[11]利用迷迭香结合抗氧化剂的活性包装延长了猪肉馅饼的货架期。但以迷迭香为活性物质对虾仁进行包装尚未见报道。

因此,本研究以新鲜虾仁为研究对象,探讨了迷迭香活性包装对虾仁冷藏过程中脂质氧化与质构特性的影响,拟为虾仁的冷藏保鲜及货架期研究提供参考。

2 料与方法

2.1 仪器与试剂

TMS-PRO 质构仪(美国 FTC 公司); TDL-5M 台式大容量冷冻离心机(湘仪科技股份有限公司); UV1101 紫外可见分光光度计(杭州艾普仪器设备有限公司); pH 计(上海精密

科学仪器); SCIENTZ-11 型无菌均质机(宁波新芝生物科技股份有限公司); SHB-III A 循环水式多用真空泵(郑州长城科技工贸有限公司); KQ5200B 型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司); 海尔冰箱(青岛海尔股份有限公司)。

迷迭香提取物(含量 $\geq 95\%$, 河南豫兴生物科技有限公司); 三磷酸腺苷(adenosine-triphosphate, ATP)、2-硫代巴比妥酸反应物(2-thiobarbituric acid reactive, TBA)(天津市北辰方正试剂厂); 山梨酸钾、连二亚硫酸钠、无水乙醇(分析纯,天津市广成化学试剂有限公司); 三氯乙酸(分析纯,天津市凯信化学工业有限公司); 甲醇(分析纯,莱阳经济技术开发区精细化工厂); 氯化钙(分析纯,天津市瑞金特化学品有限公司)。慢速定性滤纸(直径 7 cm)(富阳北木浆纸有限公司); 聚乙烯醇(PVA)包装袋(潍坊华潍新材料科技有限公司)。

实验用新鲜南美白对虾购于青岛市永旺超市。

2.2 实验方法

2.2.1 迷迭香活性包装的制备

迷迭香用 10 mL 无水乙醇溶解,并浸入慢速滤纸中,使滤纸上的迷迭香浓度分别达到 0、0.075、0.15、0.45、0.75 mg/cm²,标记为 Sr0、Sr75、Sr150、Sr450、Sr750。慢速滤纸经浸透后,置于室温条件下 24 h 干燥备用。实验设置一组阳性对照组,以同样的方法使滤纸上连二亚硫酸钠和山梨酸钾的最终浓度达到 0.3 g/cm² 和 0.15 g/cm²。

2.2.2 虾仁样品的制备及包装

将鲜活对虾消毒、清洗,去头、去壳、轻压排便、去肠腺,再消毒、清洗获得虾仁。每组大玻璃培养皿中间放置含迷迭香提取物的小培养皿,3 个大小一致的虾仁放置在小培养皿周围,样品置于 18.5 cm $\times$ 11.5 cm $\times$ 2.5 cm 的聚乙烯醇塑料袋内,热封口机密封并放入 4 $^{\circ}$ C 冰箱内冷藏。设置 6 组实验,每组设 5 个平行,分别于 0、3、6、9、12 d 取试样进行分析,每次进行 3 次平行试验,取平均值。

2.2.3 脂质氧化的测定

过氧化值的测定参照 Nikoo 等^[12]的方法。取 1 g 虾肉加入 11 mL 冷氯仿/甲醇(2:1=V:V); 硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid reactive substance, TBARS)的测定参照 Chevalier 等^[13]的方法进行,取 15 g 虾肉与 30 mL 提取液(0.2 mol/L 三氯乙酸水溶液)混合均质,以每千克肉样中所含丙二醛的质量(mg)表示。

2.2.4 巯基含量的测定

参照 Benjakul 等^[14]的方法,取 0.5 g 样品,加 10 mL 的 0.05 mol/L pH 7.2 的磷酸盐缓冲液(phosphate buffered saline, PBS)均质,结果用每克肉中 SH 的微摩尔数表示。

2.2.5 Ca^{2+} -ATPase 活性的测定

Ca^{2+} -ATPase 活性测定参照万建荣等^[15]的方法, 虾仁肌原纤维蛋白的提取参照 Benjakul 等^[14]的方法, 并用考马斯亮蓝测定蛋白浓度。取 0.5 mL 蛋白液, 依次加入 0.3 mL 的 0.5 mol/L、pH 7.0 Tris-maleate 溶液、0.5 mL 0.1 mol/L CaCl_2 溶液、0.25 mL 20 mmol/L ATP 溶液, 在 25 °C 反应 10 min。 Ca^{2+} -ATPase 活性以每毫克蛋白质在每分钟内生成的微摩尔无机磷(Pi)来表示。

2.2.6 质构的测定

采用 TMS-PRO 质构仪测定, 采用 P/5(直径 5 mm)探头, 测试参数值设定: 力量感应元量程 1000 N, 测试速度 60 mm/min, 形变量 50%, 起始力 0.5 N。测试 3 个平行样品。

3 结果与讨论

3.1 虾仁贮藏过程中脂质的氧化

过氧化值和丙二醛(MDA)含量是衡量含油脂食品腐败程度和贮存品质的重要指标。由图 1 和图 2 可知, 随着贮藏时间的延长, 各处理组的过氧化值(peroxide value, POV)和 TBARS 值均出现增高趋势。相对于空白组, 含迷迭香组的 POV 值和 TBARS 值变化相对缓慢, 且迷迭香提取物浓度越高, POV 值和 TBARS 值的上升速度越缓慢。在冷藏的前 3 d, 相对于添加亚硫酸钠/山梨酸钾阳性对照组, 添加 0.75 mg/cm² 迷迭香提取物(Sr750 组)的抗氧化效果与阳性对照组相当, 且效果略优于阳性对照组。这是因为 PVA 膜能够将氧气等阻隔在外, 延缓了虾仁的脂质氧化的进行, 且添加的迷迭香提取物有较强的抗氧化作用, 浓度越高抗氧化效果越好。

虾仁的 POV 值和 TBARS 值在第 9 d 急剧上升, 可能由于迷迭香提取物的浓度下降, 导致活性包装对虾仁脂肪氧化的效果减弱。应丽莎等^[16]研究发现含迷迭香的气调包装和非气调包装中抑制了新鲜猪肉的氧化。而 Nerin 等^[17]报道, 含迷迭香的聚丙烯薄膜对肉品的抗氧化作用与迷迭香的质量浓度无关, 出现这种结果的原因可能与迷迭香的成分有关。

3.2 巯基含量的变化

巯基含量可作为蛋白氧化的一个重要指标, 测定巯基含量能反映出蛋白质氧化情况。由图 3 可知, 随着冷藏时间的延长, 各处理组的巯基含量均呈现不断下降趋势。迷迭香提取物添加量越高, 冷藏虾仁的巯基含量变化越缓慢。相对于亚硫酸钠/山梨酸钾阳性对照组, 添加 0.75 mg/cm² 迷迭香提取物组在冷藏的前 6 d 的巯基变化与其相近。这表明, 迷迭香提取物可延缓虾仁冷藏过程中蛋白质的氧化, 使巯基含量下降速度有所缓和, 有利于延长虾仁的贮藏。李学鹏等^[18]研究了中国对虾肌肉蛋白质和组织结构发生变化的表现, 结果表明巯基含量可以作为评价对虾新鲜度的潜在指标。

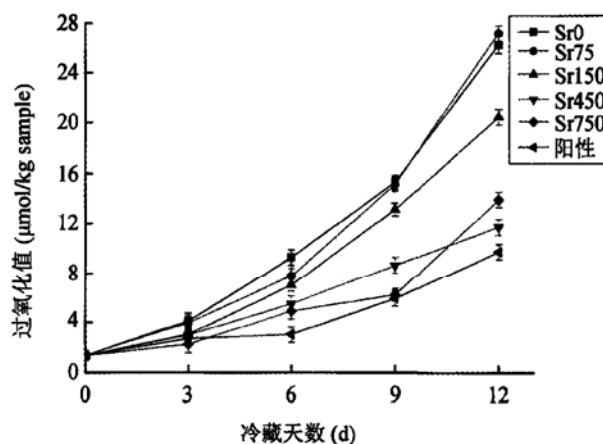


图 1 不同添加量迷迭香提取物对虾仁贮藏过程中过氧化值的影响
Fig. 1 Effects of different amounts of rosemary extracts on POV values of shrimp during chilled storage

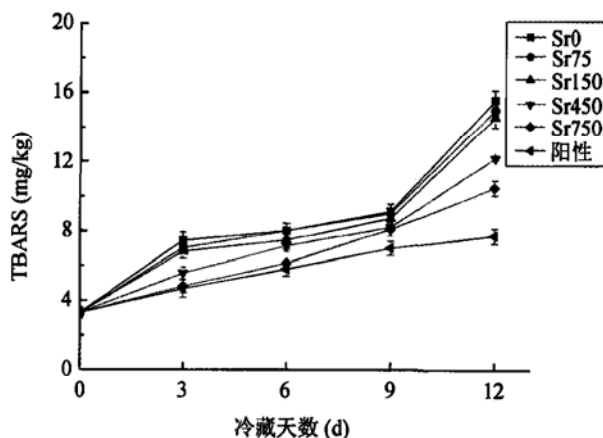


图 2 不同添加量迷迭香提取物对虾仁贮藏过程中 TBARS 值的影响
Fig. 2 Effects of different amounts of rosemary extracts on TBARS values of shrimp during chilled storage

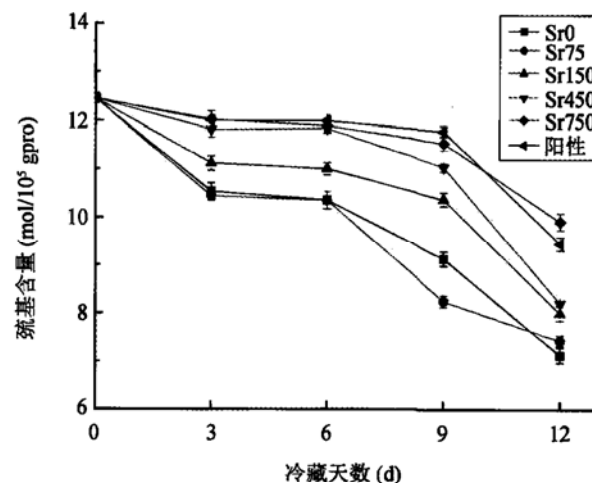


图 3 不同添加量迷迭香提取物对虾仁冷藏过程中巯基含量的影响
Fig. 3 Effects of different amounts of rosemary extracts on sulfhydryl content values of shrimp during chilled storage

3.3 Ca^{2+} -ATPase 活性变化

水产品贮藏过程中, 蛋白质变性会引起酶活性的改变, 而肌原纤维蛋白的 Ca^{2+} -ATPase 活性被广泛用作水产品蛋白变性的指标。由图 4 可知, 随着冷藏时间的延长, 各组的 Ca^{2+} -ATPase 活性总体呈现下降趋势, 而添加迷迭香实验组的 Ca^{2+} -ATPase 活性始终高于空白对照组。迷迭香提取物添加量越高, Ca^{2+} -ATPase 活性下降的也越缓慢。在冷藏的前 3 d, 添加 0.75 mg/cm^2 迷迭香组的抗蛋白质氧化效果与其相近, 这说明活性包装中的迷迭香提取物含量的增加有助于减缓 Ca^{2+} -ATPase 活性下降, 这也说明相比易产生 SO_2 残留问题的阳性对照组, 迷迭香活性包装更有优势。曾名勇等^[19]报道鲫鱼、鳙鱼的蛋白质特性的变化与 ATPase 活性有关, 随着冻藏时间的增长, 均呈下降趋势, 与本实验结果相近。

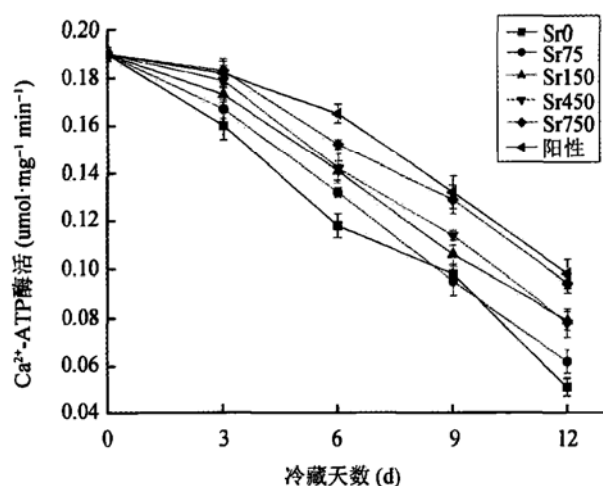


图 4 不同添加量迷迭香提取物对虾仁贮藏过程中 Ca^{2+} -ATPase 活性的影响

Fig. 4 Effects of different amounts of rosemary extracts on Ca^{2+} -ATPase activities of shrimp during chilled storage

3.4 质构分析

质构特性是反应水产品品质的重要属性, 虾类等水产品死后在自身降解和微生物作用下发生腐败变质以及肌肉质构特性的变化。虾仁在 4°C 冷藏过程中的硬度、弹性、咀嚼性的变化如图 5 所示。从图 5 可以看出, 虾仁样品的硬度、弹性、咀嚼性的变化都随着冷藏时间的延长呈下降趋势(图 5a, 5b, 5c)。水产品死后肌肉会先进入僵硬期, 硬度值会有所升高, 之后水产品自身酶和微生物的作用使肌肉质地软化, 弹性、咀嚼性等下降。相对于空白对照组, 含迷迭香的各实验组的硬度、咀嚼性和弹性值的变化, 随着迷迭香提取物添加量的增加, 下降的也越缓慢。此结果与张帅等^[20]研究凡纳对虾在 4°C 冷藏条件下的质构特性一致。相对于阳性对照组, 添加 0.75 mg/cm^2 迷迭香提取物硬

度与咀嚼性变化与其相近, 而弹性的变化幅度比阳性对照组大, 这可能与刚开始迷迭香提取物的释放有关。

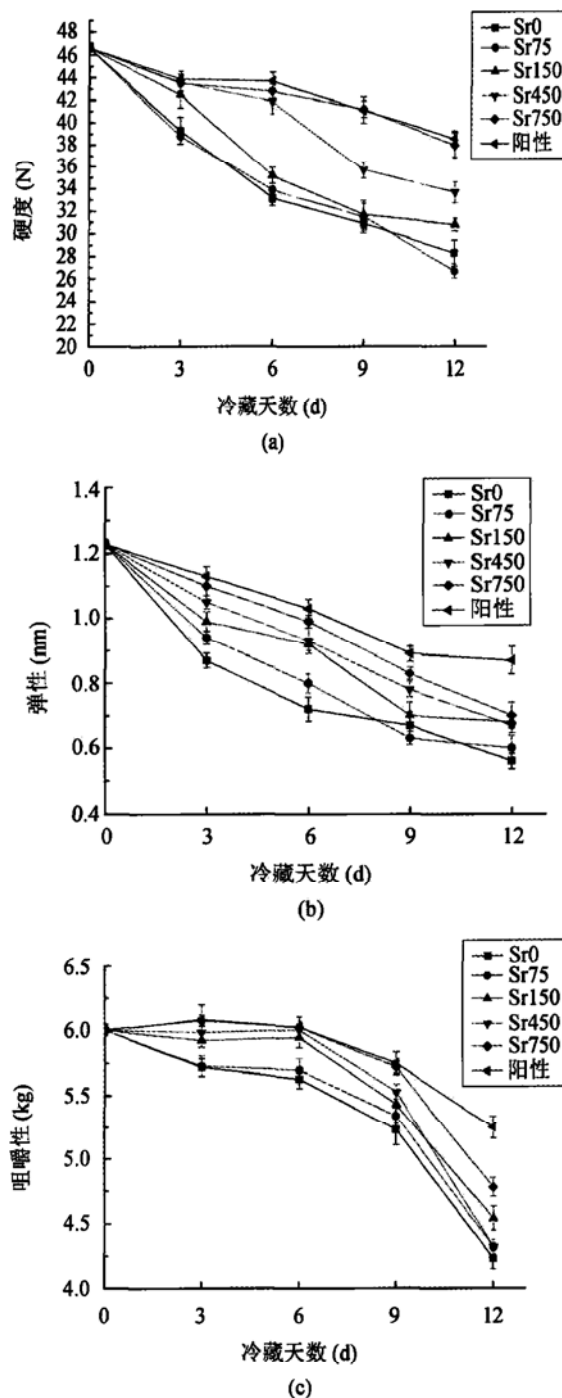


图 5 不同添加量迷迭香提取物对虾仁冷藏过程中质构的影响
Fig. 5 Effects of different amounts of rosemary extracts on textural parameters of shrimp during chilled storage

4 结论

采用迷迭香活性包装对虾仁进行 4°C 下冷藏保鲜, 并与亚硫酸盐/山梨酸钾结合的阳性组做对比, 测定了虾仁

贮藏过程中的过 POV、TBARS 值、巯基、 Ca^{2+} -ATPase 活性和质构特性的变化。结果表明,迷迭香活性包装能延缓虾仁的氧化,使巯基、 Ca^{2+} -ATPase 活性变化减缓,对质构的劣变也有一定的抑制作用,从而延长虾仁的保鲜期,且迷迭香提取物的添加量越高,效果越显著。此研究结果表明,迷迭香活性包装是虾仁保鲜的一种有效的方法,也是一种有潜力的食品保鲜技术。

参考文献

- [1] 魏静,崔峰,张永进,等.基于虾类食品的保鲜保藏技术研究进展[J].渔业现代化,2013,40(4):55-60.
- [2] Wei J, Cui F, Zhang YJ, *et al.* Food preservation technology based on shrimp food [J]. Fish Mod, 2013, 40(4): 55-60.
- [3] Huang L, Xiong YL, Kong BH, *et al.* Influence of storage temperature and duration on lipid and protein oxidation and flavour changes in frozen pork dumpling filler [J]. Meat Sci, 2013, 9(2): 295-301.
- [4] 殷燕,张万刚,周光宏,等.迷迭香提取物对真空包装熟猪肉饼抗氧化和抑菌效果的影响[J].食品科学,2015(6):236-241.
- [5] Yin Y, Zhang WQ, Zhou GH, *et al.* Antioxidative and antibacterial activities of rosemary extracts in vacuum-packaged cooked pork patties [J]. Food Sci, 2015(6): 236-241.
- [6] 柴佳丽,张德权,田建文.迷迭香提取物在肉制品中应用的研究进展[J].肉类研究,2016,(2):31-34.
- [7] Cai LJ, Zhang DQ, Tian JW. Progress in the application of rosemary extracts in meat product [J]. Meat Res, 2016(2): 31-34.
- [8] Rižnar K, Čelan ŠT, Knez ŽE, *et al.* Antioxidant and antimicrobial activity of rosemary extract in chicken frankfurters [J]. J Food Sci, 2006, 71(7): C425-C429.
- [9] Li TT, Hu WZ, Li JR, *et al.* Coating effects of tea polyphenol and rosemary extract combined with chitosan on the storage quality of large yellow croaker (*Pseudosciaenacrocea*) [J]. Food Control, 2012, 25(1): 101-106.
- [10] 李大虎,应丽莎,程玉娇,等.含迷迭香的蛋白基薄膜对高氧气调包装生鲜猪肉的护色及抗氧化作用[J].食品科学,2014,(24):321-326.
- [11] Li DH, Ying LS, Cheng YJ, *et al.* Effect of protein-based film containing rosemary on color and oxidative stability of fresh pork in high-oxygen modified atmosphere [J]. Food Sci, 2014, (24): 321-326.
- [12] Wrona M, Bentayeb K, Nerin C. A novel active packaging for extending the shelf-life of fresh mushrooms (*Agaricusbisporus*) [J]. Food Control, 2015, 54: 200-207.
- [13] Barbosa-Pereira L, Cruz JM, Sendón R, *et al.* Development of antioxidant active films containing tocopherols to extend the shelf life of fish [J]. Food Control, 2013, 31(1): 236-243.
- [14] Muppalla SR, Kanatt SR, Chawla SP, *et al.* Carboxymethyl cellulose-polyvinyl alcohol films with clove oil for active packaging of ground chicken meat [J]. Food Pack Shelf Life, 2014, 2(2): 51-58.
- [15] Bolumar T, LaPeña D, Skibsted LH, *et al.* Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties [J]. Food Pack Shelf Life, 2016, 7: 26-33.
- [16] Nikoo M, Mac Regenstein J, Ghomi MR, *et al.* Study of the combined effects of a gelatin-derived cryoprotective peptide and a non-peptide antioxidant in a fish mince model system [J]. LWT-Food Sci Technol, 2015, 60(1): 358-364.
- [17] Chevalier D, Le Bail A, Ghoul M. Effects of high pressure treatment (100-200 MPa) at low temperature on turbot (*Scophthalmusmaximus*) muscle [J]. Food Res Int, 2001, 34(5): 425-429.
- [18] Benjakul S, Seymour TA, Morrissey MT, *et al.* Physicochemical changes in Pacific whiting muscle proteins during iced storage [J]. J Food Sci, 1997, 62(4): 729-733.
- [19] 万建荣,洪玉菁,奚印慈.水产食品化学分析手册[M].上海:上海科学技术出版社,1993.
- [20] Wang JR, Hong YQ, Xi YC. Handbook of aquatic food chemical analysis [M]. Shanghai: Shanghai Science & Technology Press, 1993.
- [21] 应丽莎,赵东方,傅阳,等.迷迭香与高氧气调对生鲜猪肉的护色及抗氧化效果[J].食品科学,2013,34(2):256-261.
- [22] Ying LS, Zhao DF, Fun Y, *et al.* Individual and combined effects of rosemary and high-oxygen modified atmosphere on color and oxidative stability of fresh pork [J]. Food Sci, 2013, 34(2): 256-261.
- [23] Nerin C, Tovar L, Djenane D, *et al.* Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants [J]. J Agric Food Chem, 2006, 54(20): 7840-7846.
- [24] 李学鹏.中国对虾冷藏过程中品质评价及新鲜度指示蛋白研究[D].浙江:浙江工商大学,2012.
- [25] Li XP. Studies on quality assessment and protein indicators of freshness in Chinese shrimp during refrigerated storage [D]. Zhejiang: Zhejiang Gongshang University, 2012.
- [26] 曾名勇,黄海,李八方.鲢肌肉蛋白质生化特性在冻藏过程中的变化[J].水产学报,2003,27(5):480-485.
- [27] Zeng MY, Huang H, Li BF. Changes of biochemical properties of *Aristichthys nobilis* muscle protein during frozen-storage [J]. J Fish China, 2003, 27(5): 480-485.
- [28] 张帅.凡纳对虾4℃冷藏条件下新鲜度表征蛋白的研究[D].浙江:浙江工商大学,2013.
- [29] Zhang S. Studies on indicator protein of freshness for pacific white shrimp contribute to postmortem changes stored under vacuum packing at 4℃ [D]. Zhejiang: Zhejiang Gongshang University, 2013.

(责任编辑:杨翠娜)

作者简介



徐凤娟,硕士研究生,主要研究方向为水产品加工与贮藏。
E-mail: Xufengjuan103@163.com



李振兴,副教授,主要研究方向为食品安全与质量控制。
E-mail: lizhenxing@ouc.edu.cn