doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.032

糖类对南美白对虾肉玻璃化转变温度与状态图的影响*

石启龙　赵　亚　曹淑敏　张晶晶
(山东理工大学农业工程与食品科学学院,淄博 255049)

摘要: 为提高南美白对虾肉(PV)的贮藏稳定性,研究了蔗糖、菊糖和海藻糖对 PV 玻璃化转变温度(T_g)与状态图的影响。采用静态称量法研究了 25℃下 PV 和按虾肉质量添加 10% 蔗糖(PV－S)、10% 菊糖(PV－I)和 10% 海藻糖虾肉(PV－T)的吸附等温线。采用差示扫描量热法分析了 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的 T_g和冻结点温度(T_F)。分别采用 Gordon－Taylor 方程和 Clausias－Clapeyron 方程拟合 T_g与 T_F数据,构建了虾肉的状态图,探讨了添加糖类对 PV 的 T_g与状态图的影响。结果表明,PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的水分吸附等温线呈 III 型,GAB 模型为描述 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 水分吸附特性的最适模型。PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的平衡含水率随着水分活度 a_w的增大而增大。a_w一定时,平衡含水率随着糖类添加而降低。添加糖类降低了 PV 的单分子层含水率。PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的 T_g随着含水率增加而降低。相同 a_w时,T_g值高低顺序依次为 PV－I、PV－T、PV－S、PV。根据状态图,PV、PV－S、PV－I 和 PV－T 的最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_g分别为 －71.35、－64.76、－58.36、－59.36℃,与之对应的溶质含量分别为 73.2%、73.4%、72.6%、73.4%,即非冻结含水率分别为 26.8%、26.6%、27.4%、26.6%。添加糖类尤其是菊糖与海藻糖能显著提高南美白对虾肉的贮藏稳定性,延长其货架期。

关键词: 南美白对虾　糖类　吸附等温线　玻璃化转变温度　状态图
中图分类号: TS254.4　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1000-1298(2015)11-0236-09

Effects of Different Saccharides on Glass Transition Temperature and State Diagram of *Penaeus Vannamei* Meat

Shi Qilong　Zhao Ya　Cao Shumin　Zhang Jingjing
(*School of Agricultural Engineering and Food Science*, *Shandong University of Technology*, *Zibo* 255049, *China*)

Abstract: Effects of different saccharides, viz. sugar, inulin and trehalose on the glass transition temperature and state diagram of *Penaeus vannamei* meat (PV) were investigated to improve the storage stability of *Penaeus vannamei* meat. Moisture adsorption isotherms of PV and *Penaeus vannamei* meat with addition (w/w) of 10% sugar (PV－S), 10% inulin (PV－I) and 10% trehalose (PV－T) were determined at 25℃ by using the gravimetric method. Differential scanning calorimetry was employed to determine the glass transition temperature (T_g) and freezing point (T_F) of samples equilibrated at various water activities. The state diagram was composed of the glass transition line and freezing curve, which were fitted according to Gordon－Taylor model and Clausius－Clapeyron model, respectively. The results showed that the adsorption behaviour of *Penaeus vannamei* meat (PV, PV－S, PV－I and PV－T) displayed type III isotherms. The GAB model statisfactory described the adsorption behavior of PV, PV－S, PV－I and PV－T. The equilibrium moisture content of PV, PV－S, PV－I and PV－T increased with increasing water activity (a_w). Moisture content of PV－S, PV－I and PV－T at a given a_w was lower than that of PV. The monolayer moisture content decreased with the addition of saccharides. T_g of PV, PV－S, PV－I and PV－T decreased with increasing moisture content. T_g increased with the addition of saccharides. The state diagram yielded maximally-freeze-concentrated solutes at 73.2%,

收稿日期:2015－08－15　修回日期:2015－08－31
*国家自然科学基金资助项目(31171708)
作者简介: 石启龙,教授,主要从事果蔬、水产品加工与贮藏研究,E-mail:qilongshi@sdut.edu.cn

73.4%, 72.6% and 73.4% solids with the characteristic temperature of glass transition being −71.35℃, −64.76℃, −58.36℃ and −59.36℃ for PV, PV−S, PV−I and PV−T, respectively. The corresponding un-freezable waters for PV, PV−S, PV−I and PV−T were 26.8%, 26.6%, 27.4% and 26.6%, respectively. The storage stability and shelf life of meat can be markedly improved by addition of saccharides especially inulin and trehalose.

Key words: *Penaeus vannamei* Saccharides Moisture adsorption isotherm Glass transition temperature State diagram

引言

南美白对虾(*Penaeus vannamei*)富含蛋白质、氨基酸、肽类和不饱和脂肪酸等营养成分,同时具有一定的保健功能[1]。由于水产品具有易腐性、地域性和季节性等特点,南美白对虾年总产量的 20% ~ 25%以鲜活形式消费,其余则需要保鲜及加工处理。冷冻是虾肉保藏常用方法,但虾肉在冷冻及贮藏过程中极易出现蛋白质变性,导致其凝胶能力下降和持水力降低[2]。目前,国内外冷冻食品贮藏温度一般为 −18℃,在此温度下,引起食品劣变的理化反应如水分迁移、冰结晶成长、重结晶、蛋白质变性等会逐渐发生[3-4]。这些受分子扩散运动控制的变化反应均与玻璃化转变有关。食品在冻结过程中,冰晶体的数量随着温度降低而增加,液相中溶质浓度和体系黏度逐渐增加,当温度降低到一定程度,液相不再结冰,此时体系由橡胶态转为玻璃态,对应温度称为最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度(T'_g),此时对应的水分为非冻结水[5]。根据玻璃化转变理论,冷冻食品最适宜的贮藏温度 $T \leqslant T'_g$,而当 $T > T'_g$ 时,体系处于橡胶态,分子流动性增加,各种分子扩散运动控制的化学反应加快[5]。Agustini 等[6]研究了黄鳍金枪鱼肉的玻璃化转变温度,并将鱼片在 9 种不同温度下贮藏,探讨鱼肉 K 值变化规律。结果表明,当贮藏温度低于 −84℃时,金枪鱼肉处于玻璃态,鱼肉中各种分子移动速率显著降低,鱼肉三磷酸腺苷(ATP)降解速率受到抑制。目前,国内外对于水产品冷冻变性研究主要集中在生化特性变化[7-8]、抗冻剂筛选[9-11]等方面,抗冻剂筛选缺乏理论依据。目前,工业上常用抗冻剂为蔗糖、山梨醇或二者混合物,但其存在甜度大、热量高等问题[10]。海藻糖对大多数水产品具有较好的抗冷冻变性效果,而且其甜度和热量较低[8-9]。菊糖作为一种新型食品添加剂具有改善肠道菌群、预防肥胖、降低血脂与胆固醇和提高免疫力等功能[12],但其是否具有抗冷冻变性作用尚未可知。基于此,本文研究不同糖类(蔗糖、菊糖和海藻糖)对南美白对虾肉玻璃化转变温度 T_g 与状态图影响,将热力学转变参数与抗冻剂筛选结合,为水产品抗冷冻变性剂的筛选提供理论参考。

1　材料与方法

1.1　试验材料与试剂

新鲜南美白对虾:购于淄博市海盛水产品批发市场,置于 −76℃冰箱冻藏待用。

试剂:LiCl、CH_3COOK、$MgCl \cdot 6H_2O$、K_2CO_3、$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$、$NaNO_2$、NaCl、KCl、$BaCl_2 \cdot 2H_2O$、P_2O_5、麝香草酚等均为分析纯;蔗糖、菊糖、海藻糖等均为食品级。

1.2　主要试验仪器

SJ203A−250 型多功能搅拌机(浙江苏泊尔股份有限公司);DW−FL253 型低温冰箱(中科美菱低温科技有限责任公司);FD−1B−80 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);SPX−250B−Z 型生化培养箱(上海博迅实业有限公司);DHG−9623A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司);Q100 型差示扫描量热仪(DSC)(美国 TA 公司);LabSwift 型水分活度测定仪(瑞士 Novasina 公司);PL203 型分析天平(梅特勒−托利多仪器有限公司)。

1.3　试验方法

1.3.1　样品准备

南美白对虾 4℃解冻,去头、去壳,将虾肉平均分成 4 份,分别按虾肉质量添加 10%蔗糖(PV−S)、10%菊糖(PV−I)和 10%海藻糖(PV−T),以不添加糖类的虾肉(PV)作为对照。将 4 份虾肉样品分别用搅拌机搅匀,然后放入 −40℃低温冰箱中冷冻 24 h,将冷冻后样品置于冻干机中干燥 72 h,冷阱温度 −80℃,真空度 8 Pa。冻干后虾肉研成粉末并置于底部含 P_2O_5 的干燥器中放置 14 d,得到接近绝干样品。

1.3.2　吸附等温线及模型拟合

准确称取 1.000 g 虾肉粉末(PV、PV−S、PV−I 和 PV−T)于称量瓶中,然后将其置于含有不同饱合盐溶液的干燥器中,密封后放于温度(25 ± 1)℃的恒温箱中平衡 7 ~ 56 d。温度 25℃时,LiCl、

CH_3COOK、$MgCl\cdot 6H_2O$、K_2CO_3、$Mg(NO_3)_2\cdot 6H_2O$、$NaNO_2$、NaCl、KCl、$BaCl_2\cdot 2H_2O$ 等饱和盐液的平衡相对湿度见文献[13]。对于水分活度 $a_w>0.75$ 的样品,为抑制平衡过程中微生物作用,在干燥器中放置 1 个含有适量麝香草酚的小烧杯。用于描述农产品水分吸附特性的数学模型见表 1[14-15]。表中 M 表示平衡干基含水率,M_b 和 M_g 分别表示 BET 和 GAB 单分子层含水率,A_1、A_2、B_1、B_2、C_b、C_g、a、a_1、a_2、b、b_1、b_2、c、k、r、m_1、m_2、n_1、n_2表示各模型常数。

表 1 描述农产品吸附等温线的数学模型

Tab.1 Mathematical models describing the adsorption isotherms of agricultural products

模型名称	数学表达式
BET	$M=M_bC_b\,a_w/[(1-a_w)+(C_b-1)(1-a_w)a_w]$
Blahovec-Yanniotis	$M=a_w/(a_1+b_1a_w)+a_w/(a_2-b_2a_w)$
Caurie	$M=\exp(A_1+B_1a_w)$
Chen	$a_w=\exp(k-c\exp(-bM))$
GAB	$M=M_gC_gKa_w/[(1-Ka_w)(1-Ka_w+C_gKa_w)]$
Halsey	$M=(-a/\ln a_w)^{1/r}$
Henderson	$M=[-\ln(1-a_w)/A_2]^{1/B_2}$
Peleg	$M=m_1a_w^{n_1}+m_2a_w^{n_2}$

模型拟合精度采用平均相对偏差 P、均方根误差(RMSE)和决定系数 R^2 等统计参数确定。R^2 越高、P 和 RMSE 越低,模型拟合精度越高。残差作为定性标准用来评估模型的适用性,若残差呈规律分布,模型拟合精度低;而残差呈随机分布时,模型拟合精度较高[16]。

为获得水分活度 $a_w>0.90$ 的样品,称取 2.000 g 虾肉粉末放于称量瓶内,然后加入适量的蒸馏水(计算得到),将称量瓶密封后放在干燥器中,置于 4℃冰箱中平衡 24 h[17]。平衡后的样品测定含水率、水分活度 a_w 和玻璃化转变温度 T_g。

1.3.3 DSC 测定

不同含水率样品的 T_g 采用 DSC 测定。根据文献[17]方法校正 DSC 仪器的温度和灵敏度。称取 5~10 mg 样品密封于坩埚内,放于样品池内,以空坩埚作为对照。采用 50 mL/min 高纯 N_2 作为载气,样品采用液氮进行冷却。

(1)含非冻结水样品 DSC 测定

采用单扫描程序,参考石启龙等[18]方法。采用 DSC 软件分析热流密度曲线,得到初始(T_{gi})、中点(T_{gm})和终点(T_{ge})的玻璃化转变温度,样品玻璃化转变温度取其中点值 T_{gm}。

(2)含冻结水样品 DSC 测定

DSC 扫描程序见文献[19]。样品以 10℃/min 冷却至 -100℃,平衡 2 min,以 10℃/min 加热至 60℃,分析 DSC 曲线,得到冻结终点温度(T'_m)。DSC 扫描程序如下:以 10℃/min 冷却至 -100℃并保持 2 min,然后以 10℃/min 加热至 T'_m -1℃,并在此温度下退火 30 min,接着以 10℃/min 由 T'_m -1℃冷却至 -100℃并保持 2 min,最后以 10℃/min 由 -100℃加热至 40℃。

采用 Gordon-Taylor 方程拟合样品 T_{gm}[20]

$$T_{gm}=\frac{X_sT_{gs}+kX_wT_{gw}}{X_s+kX_w} \tag{1}$$

式中 T_{gs}——溶质的玻璃化转变温度,℃

T_{gw}——水的玻璃化转变温度,取 -135℃

X_s——溶质湿基含量,%

X_w——湿基含水率,%

k——模型参数

1.3.4 冻结点测定及模型拟合

采用 DSC 测定不同含水率虾肉的冻结点(T_F),其值为冰晶熔融吸热峰的最大斜率[21]。采用 Clausias-Clapeyron 方程拟合 T_F[22]。

$$\delta=-\frac{\beta}{\lambda_w}\ln\left(\frac{1-X_s}{1-X_s+EX_s}\right) \tag{2}$$

其中 $\delta=T_w-T_F$ $E=\lambda_w/\lambda_s$

式中 δ——冻结点降低值

T_w——水的冻结点,℃

β——水冻结常数,取 1 860 kg·K/(kg·mol)

λ_w——水的分子质量

λ_s——溶质分子质量

E——水与溶质的分子质量比

1.3.5 货架期模型预测

采用 Williams-Landel-Ferry(WLF)方程[23]

$$\ln\frac{\tau}{\tau_g}=-\frac{C_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} \tag{3}$$

式中 τ——温度为 T 时的时间常量

τ_g——玻璃化转变温度时的时间常量

C_1、C_2——常数,当体系 T_F 远高于 T_g 时,其值分别取 20 和 155[24]

1.4 统计分析

采用 Matlab 7.1 软件对数据进行非线性拟合。

2 结果与分析

2.1 吸附等温线及模型拟合

南美白对虾肉(PV、PV-S、PV-I 与 PV-T)在温度 25℃时的吸附等温线如图 1 所示。PV、PV-S、PV-I 与 PV-T 的水分吸附特性遵循 III 型等温线。PV、PV-S、PV-I 与 PV-T 的平衡干基含水率随着水分活度 a_w 增大而增大。$a_w<0.53$ 时,平衡干基含水率从小到大依次为 PV-S、PV-T、PV、PV-I,但

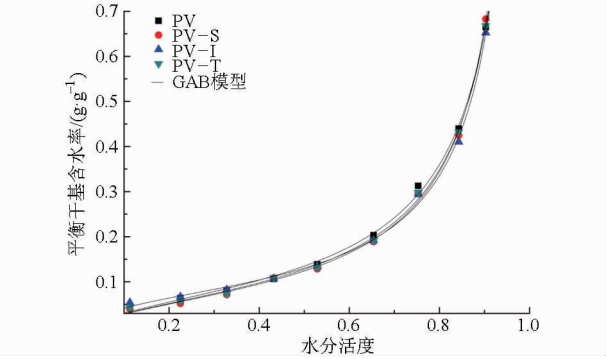

图 1　南美白对虾肉的吸附等温线

Fig. 1　Moisture sorption isotherms of *Penaeus vannamei* meat

各处理间差异不显著($p > 0.05$)。$0.53 < a_w \leq 0.843$ 时,虾肉平衡干基含水率随着糖类添加而降低,PV－I 的平衡干基含水率最低。例如 $a_w = 0.843$ 时,PV、PV－S、PV－I 和 PV－T 的含水率分别为 0.439 7、0.424 9、0.410 4、0.432 3 g/g。$a_w > 0.90$ 时,平衡干基含水率从大到小依次为 PV－S、PV－T、PV、PV－I,其含水率为 0.682 7、0.668 1、0.664 9、0.652 4 g/g。水分吸附是非常复杂过程,润胀过程中可能伴随聚合物结构变化[25]。添加糖类可能导致虾肉分子中亲水/吸水位点间的比例改变,进而导致其吸附特性发生变化。具体原因有待于进一步研究。

采用表 1 所示 8 种常见模型拟合 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的水分吸附数据,得到各模型统计参数(表 2)。Blahovec－Yanniotis、Caurie、Chen 和 Henderson 模型的 $P > 10\%$,故模型拟合精度较差[26]。Peleg 模型尽管 R^2 较高、P 和 RMSE 较低,但其残差为规律分布,因此拟合精度较低。BET、GAB 和 Halsey 模型均有较高 R^2 和较低 P、RMSE,可用于描述 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的水分吸附特性。3 种模型中,GAB 模型的 RMSE 最低,因此该模型为描述 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 水分吸附特性的最适模型。单分子层水是指以氢键与食品非水组分中强极性基团结合的第 1 个水分子层的水,在单分子层含水率时,食品能最大限度地保持其稳定性[5]。25℃时,虾肉的 GAB 单分子层含水率随糖类添加而降低,PV、PV－S、PV－I 和 PV－T 的单分子层干基含水率分别为 0.086 7、0.077 3、0.073 3、0.081 1 g/g。

2.2　含非冻结水虾肉 T_g 及模型拟合

采用 DSC 仪器内部软件分析升温过程中虾肉的 DSC 曲线,玻璃化转变温度为热流密度曲线基线变化前后的曲线切线与基线的交点所对应的温度。图 2 为 PV－S(湿基含水率为 15.91%)的 DSC 曲线。可以看出,热流密度曲线仅出现了玻璃化转变,未出现冰熔融峰。当 $a_w \leq 0.654$ 时,PV、PV－S、PV－I与 PV－T 的热力学曲线均符合此规律(图略)。不同含水率南美白对虾肉的 T_g 值见表 3。可以看出,T_g 随着虾肉含水率的增加而降低,这主要是由于水分子对基质无定形组分的塑化作用。相同 a_w 时,虾肉的 T_g 随着糖类的添加而提高,这种提高作用从大到小依次为:PV－I、PV－T、PV－S。例如 $a_w = 0.529$ 时,PV、PV－S、PV－I 和 PV－T 的 T_{gm} 值分别为 －18.07、－5.25、3.78、2.43℃。南美白对虾肉中添加蔗糖、菊糖和海藻糖时,导致虾肉体系平均分子质量增加,由于聚合物体系的 T_g 与平均分子质量呈正相关[5, 23],从而导致虾肉体系 T_g 升高。Furlán 等[27]研究了糖类对冷冻及冻干牛血清蛋白 T_g 的影响,结果表明,T_g 随糖类分子质量增加而提高,T_g 从大到小依次为:菊糖、蔗糖、葡萄糖,因此与蔗糖、葡萄糖相比,菊糖对牛血清蛋白有较好的抗冻稳定作用。Hinrichs 等[28]研究表明,菊糖对冻藏期间未经过聚乙二醇修饰(NonPEGlated)的脂质体聚集反应的抑制作用明显高于海藻糖与蔗糖,主要是由于糖类提高了脂质体的 T_g,而且这种提高效果从大到小依次为:菊糖、海藻糖、蔗糖。这与本文菊糖、海藻糖、蔗糖对虾肉的 T_g 影响规律基本一致。

采用 Gordon－Taylor 方程对南美白对虾肉的 T_{gm} 数据进行非线性拟合,得到 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的 T_{gs} 分别为 118.9、101.5、131.7、104.2℃。由于无定形蔗糖、海藻糖、菊糖的 T_g 分别为 62、100、120℃[29－30],而食品体系的 T_g 与体系中各成分 T_g 正相关[5]。因此,本文糖类对虾肉 T_{gs} 影响结论是合理的。k 分别为 8.06、6.47、6.65 和 5.94。k 表示食品体系中水分子与非水组分结合能力强弱的物理量,k 越大,说明水分子塑化作用越显著[31]。水分子对南美白对虾肉的塑化作用随着糖类添加而降低,这种塑化作用降低幅度高低顺序依次为海藻糖、蔗糖和菊糖。Furlán 等[27]研究表明:糖类 k 高低顺序依次为:菊糖、蔗糖、葡萄糖。因此,本文糖类对虾肉 k 影响规律是合理的。

2.3　含冻结水虾肉 T_g 与 T_F

含冻结水虾肉($a_w > 0.75$)的热力学曲线出现了 1 个明显的反玻璃化峰(图 3)。其原因是快速冷却导致溶液出现部分冷冻浓缩,水分子的流动性导致无定形基质中的水分在升温过程中出现了再结晶[17, 19]。出现此现象时,为获得准确的玻璃化转变温度值,需进行退火处理[31]。首先,通过 DSC 分析,得到虾肉的 T'_m(表 4)。由于 T'_m 与溶液初始浓度无关,因此虾肉的 T'_m 取平均值[32]。得到 PV、PV－S、PV－I 与 PV－T 的 T'_m 分别为 －27.30、－26.69、－24.94、－26.61℃,进而确定 PV、PV－S、

表 2 吸附模型拟合的评价参数值

Tab. 2 Estimated parameters of different models for adsorption isotherms

模型	参数	PV	PV－S	PV－I	PV－T
BET	M_b/(g·g^{-1})	0.067 6	0.068 2	0.065 0	0.067 4
	C_b	15.41	8.05	23.17	10.54
	P/%	7.431 5	6.024 5	4.383 1	6.204 2
	R^2	0.990 4	0.996 6	0.995 1	0.994 7
	RMSE	0.003 3	0.001 3	0.001 6	0.001 9
	残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布
Blahovec－Yanniotis	a_1	0.30	8.87	0.45	1.04
	b_1	27.64	－8.33	19.93	25.24
	a_2	10.13	1 439	12.46	11.13
	b_2	9.62	12 680	12.13	10.74
	P/%	1.841 6	14.076 3	2.646 7	3.703 8
	R^2	0.998 7	0.992 4	0.998 0	0.998 9
	RMSE	0.000 5	0.002 8	0.000 7	0.000 4
	残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布
Caurie	A_1	－4.26	－4.61	－4.33	－4.47
	B_1	4.20	4.61	4.23	4.43
	P/%	20.012 6	24.603 0	24.034 0	22.877 4
	R^2	0.980 7	0.973 9	0.967 3	0.977 9
	RMSE	0.006 7	0.009 5	0.010 5	0.007 8
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布
Chen	b	0.011	0.001	0.001	0.001
	c	296.9	2 039	2 769	3 001
	k	293.5	2 037	2 765	2 996
	P/%	53.309 4	81.646 2	71.803 8	58.710 5
	R^2	0.954 1	0.771 9	0.964 6	0.976 3
	RMSE	0.016 0	0.083 5	0.011 3	0.008 4
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布
GAB	M_g/(g·g^{-1})	0.086 7	0.077 3	0.073 3	0.081 1
	C_g	4.359	4.508	9.529	4.340
	K	0.968	0.985	0.984	0.977
	P/%	6.414 4	6.389 8	5.305 4	5.772 5
	R^2	0.998 0	0.998 3	0.997 6	0.998 6
	RMSE	0.000 7	0.000 6	0.000 8	0.000 5
	残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布
Halsey	a	0.064	0.067	0.061	0.065
	r	1.194	1.118	1.185	1.151
	P/%	6.848 7	6.781 3	3.684 2	6.255 6
	R^2	0.996 8	0.998 0	0.998 1	0.997 9
	RMSE	0.001 1	0.000 7	0.000 6	0.000 7
	残差分布	随机分布	随机分布	随机分布	随机分布
Henderson	A_2	3.243	3.114	3.311	3.185
	B_2	0.739	0.677	0.729	0.703
	P/%	20.498 2	24.522 1	24.232 2	22.964 0
	R^2	0.986 8	0.983 9	0.976 1	0.985 9
	RMSE	0.004 6	0.005 9	0.007 6	0.005 0
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布
Peleg	m_1	0.237	0.293	1.061	0.254
	n_1	0.891	1.180	8.809	1.006
	m_2	0.962	1.219	0.231	1.058
	n_2	7.664	10.490	0.831	8.759
	P/%	6.727 3	8.820 9	7.929 2	7.062 4
	R^2	0.996 3	0.996 2	0.994 4	0.997
	RMSE	0.001 3	0.001 4	0.001 8	0.001 1
	残差分布	规律分布	规律分布	规律分布	规律分布

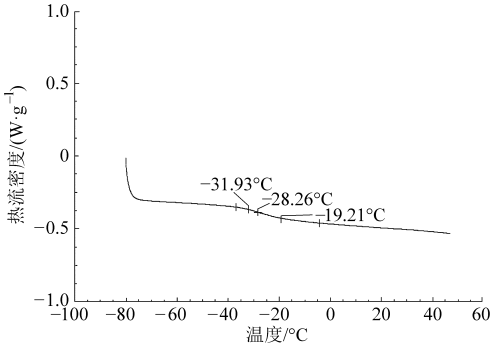

图 2　含非冻结水 PV－S 的 DSC 曲线（a_w = 0.654）

Fig. 2　Typical DSC thermogram for PV－S containing un-freezable water（a_w = 0.654）

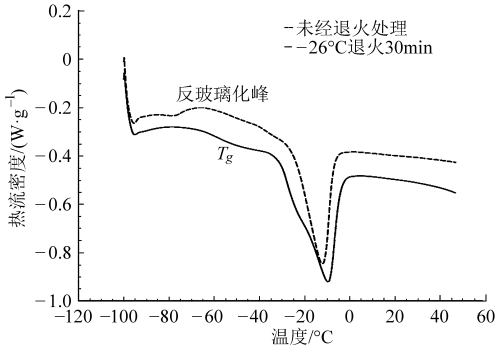

图 3　含冻结水 PV－I 的 DSC 曲线（a_w = 0.903）

Fig. 3　Typical DSC thermograms for PV－I containing freezeable water（a_w = 0.903）

表 3　含非冻结水南美白对虾肉的玻璃化转变温度

Tab. 3　Glass transition temperature of *Penaeus vannamei* meat containing un-freezeable water

样品	湿基含水率/%	a_w	T_{gi}/℃	T_{gm}/℃	T_{ge}/℃
PV	4.38	0.113	49.77	55.37	57.53
	5.98	0.225	19.83	31.55	36.68
	7.44	0.328	－2.87	11.34	18.96
	9.61	0.432	－10.25	3.88	11.57
	12.17	0.529	－27.89	－18.07	－6.60
	16.90	0.654	－45.25	－32.89	－30.04
PV－S	3.83	0.113	48.04	54.66	55.99
	4.93	0.225	34.73	44.49	51.68
	6.70	0.328	14.66	18.69	25.05
	9.79	0.432	0.17	7.11	13.58
	11.39	0.529	－12.36	－5.25	1.51
	15.91	0.654	－31.93	－28.26	－19.21
PV－I	5.12	0.113	54.39	58.89	62.44
	6.25	0.225	43.29	48.95	51.84
	7.62	0.328	44.37	44.98	52.44
	9.63	0.432	5.63	17.91	20.59
	11.88	0.529	－2.96	3.78	6.74
	16.06	0.654	－25.33	－17.13	－8.43
PV－T	4.09	0.113	49.07	54.56	55.48
	5.36	0.225	39.29	46.69	51.43
	6.82	0.328	20.42	30.90	44.55
	9.24	0.432	4.12	11.42	17.18
	11.68	0.529	－4.06	2.43	7.65
	16.08	0.654	－29.48	－24.48	－16.36

PV－I 与 PV－T 的退火温度分别为 －29、－28、－26、－28℃。图 3 中出现的反玻璃化峰也可通过退火处理消除，而且退火后的热流密度曲线会出现清晰的玻璃化转变（图 3）。这与文献[19, 32]所得结论基本一致。含冻结水 PV、PV－S、PV－I 和 PV－T 的 T_g 见表 4。可以看出，南美白对虾肉的 T_g 值随着含水率增加而趋于恒定值。这主要是由于虾肉在玻璃化转变过程中吸收的热量与冰溶解潜热相比差异太大，基本可以忽略不计的缘故[32]。

南美白对虾肉的 T_F 测定结果见表 4。可以看出，虾肉的 T_F 均随着溶质含量的增加而降低。3 种糖类对虾肉的 T_F 影响有所差异。a_w = 0.843 时，虾肉 T_F 高低顺序依次为 PV、PV－S、PV－T、PV－I；随着含水率增加，PV－S 与 PV－I 的 T_F 高于 PV；而 PV－T 的 T_F 则低于 PV。这可能是由于冰点温度与物质量浓度、可溶性固形物含量、密度、体积等参数有关，而蔗糖、菊糖、海藻糖与虾肉成分如蛋白质结合作用存在差异，进而导致影响冰点温度参数变化，其原因有待于进一步研究。

2.4　状态图

南美白对虾肉的状态图见图 4。图 4a 中，*ABC* 和 *DEF* 分别为冻结点曲线和玻璃化转变温度曲线，*C* 点代表最大冷冻浓缩溶液状态点，PV 的冻结终点温度即 T'_{m1} = －27.30℃，与此对应的溶质含量为 73.2%，此时对应的含水率（26.8%）即为非冻结含水率。将 *C* 点垂直外推至玻璃化转变曲线（*E* 点），从而得到 PV 最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_{g1}，其值为 －71.35℃。这与文献[33]报道的虾肉 T'_g 值（－74.9℃）略有差异，这可能是由于虾肉产地、养殖方式和虾体大小不同，进而导致虾肉主要成分如蛋白质、脂肪含量差异所致。同样分析可知，PV－S 冻结终点温度 T'_{m2} = －26.69℃，与此对应的溶质质量分数为 73.4%，非冻结含水率为 26.6%，最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_{g2} 为 －64.76℃。PV－I 冻结终点温度 T'_{m3} = －24.94℃，与此对应的溶质含量为 72.6%，非冻结含水率为 27.4%，最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_{g3} 为 －58.36℃。PV－T 冻结终点温度 T'_{m4} = －26.61℃，与此对应的溶质质量分数为 73.4%，非冻结含水率为 26.6%，最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_{g4} 为 －59.36℃。Ohkuma 等[11]研究了葡萄糖、蔗糖、海藻糖、山梨糖醇对冷冻鲤鱼鱼糜 T'_g 的影响，结果表明，糖的种类和含量对鱼糜 T'_g 有显著影响，T'_g 随着糖含量增加而提高；糖含量相同时，

表 4 含冻结水南美白对虾肉的玻璃化转变温度和冻结点

Tab. 4 Glass transition temperature and freezing point of *Penaeus vannamei* meat containing freezeable water

样品	湿基含水率/%	a_w	T_{gm}/℃	T_F/℃	T'_m/℃
PV	30.54[a]	0.843	-76.36		
	39.94[a]	0.903	-77.41		
	46.62[a]	0.912	-73.67		-28.02
	50.31[a]	0.924	-73.85		-27.07
	59.15[a]	0.938	-74.43		-26.80
	30.54[b]	0.843	-73.06	-24.09	
	39.94[b]	0.903	-73.58	-19.14	
	46.62[b]	0.912	-71.24	-10.61	
	50.31[b]	0.924	-71.50	-7.89	
	59.15[b]	0.938	-73.73	-2.10	
PV-S	29.82[a]	0.843	-70.42		
	40.57[a]	0.903	-54.55		
	45.70[a]	0.908	-53.87		-27.98
	49.09[a]	0.921	-54.26		-27.22
	53.60[a]	0.925	-55.76		-26.51
	58.44[a]	0.947	-56.52		-25.03
	29.82[b]	0.843	-59.49	-25.61	
	40.57[b]	0.903	-54.25	-18.07	
	45.70[b]	0.908	-51.27	-8.45	
	49.09[b]	0.921	-53.24	-8.83	
	53.60[b]	0.925	-53.75	-6.34	
	58.44[b]	0.947	-54.07	-5.49	
PV-I	29.1[a]	0.843	-62.35		
	39.48[a]	0.903	-67.33		
	44.26[a]	0.916	-59.83		-26.18
	47.27[a]	0.919	-59.96		-24.47
	48.08[a]	0.921	-60.10		-24.18
	29.1[b]	0.843	-60.04	-28.38	
	39.48[b]	0.903	-59.55	-15.75	
	44.26[b]	0.916	-53.60	-9.40	
	47.27[b]	0.919	-54.49	-7.63	
	48.08[b]	0.921	-54.66	-6.74	
PV-T	30.18[a]	0.843	-64.10		
	40.05[a]	0.903	-66.37		
	44.20[a]	0.917	-54.96		-27.56
	50.59[a]	0.937	-55.03		-26.43
	55.03[a]	0.942	-56.66		-25.85
	30.18[b]	0.843	-60.52	-26.59	
	40.05[b]	0.903	-63.50	-22.85	
	44.20[b]	0.917	-52.68	-9.59	
	50.59[b]	0.937	-53.46	-7.23	
	55.03[b]	0.942	-54.74	-4.85	

注:a 表示未退火;b表示退火 30 min。

添加海藻糖鱼糜的 T'_g 高于添加蔗糖、葡萄糖和山梨糖醇的鱼糜,这与本文的研究结论基本一致。糖类对南美白对虾肉的 T'_g 影响有所差异,其原因可能是:①食品体系的玻璃化转变温度与平均分子质量呈正相关[5, 23],3 种糖的分子质量高低顺序依次为菊糖、海藻糖、蔗糖。②无定形蔗糖、海藻糖和菊糖的玻璃化转变温度分别为 62、100、120℃[29-30],而且水分子对 3 种糖的塑化作用影响从大到小依次为菊糖、蔗糖、海藻糖,这可能是由于海藻糖与水分子形成氢键能力强于蔗糖与菊糖的缘故。③与蔗糖相比,海藻糖具有水合体积大、排阻效应高等优点[34],导致虾肉中大分子尤其是蛋白质表观体积减少,移动能力降低。④与蔗糖相比,海藻糖分子中单体较为灵活,可以与大分子中不规则极性基团结合,同时海藻糖具有破坏水分子结构的作用,进而减少可冻结水数量[35]。

最大冰晶形成带是指冷冻过程中水分由开始冻结到 80% 冻结所经历的温度区域,冷冻过程中,为保证产品品质,应尽快通过此区域。根据对状态图的理解,冻结终了温度至最大冷冻浓缩状态温度可看成最大冰晶形成带[36]。由图 3 可得,PV、PV-S、PV-I 与 PV-T 的最大冰晶形成带分别为 -27.30 ~ -71.35℃、-26.69 ~ -64.76℃、-24.94 ~ -58.36℃ 与 -26.61 ~ -59.36℃。因此,添加蔗糖、菊糖和海藻糖不仅能提高虾肉 T'_g,而且缩短了最大冰晶形成带区域,因此能提高南美白对虾速冻及冻藏品质。通过对状态图的理解,可以得到南美白对虾肉的最适贮藏条件。PV、PV-S、PV-I 与 PV-T 的最适贮藏温度为其最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度,即 -71.35、-64.76、-58.36、-59.36℃。而当样品贮藏温度高于其玻璃化转变温度时,可通过 WLF 方程(式(3))预测其货架期。由于冰晶在玻璃化转变温度下的生长速度为 0.001 mm/a[37],一般水产品骨骼细胞直径为 10 ~ 100 μm[38],假定南美白对虾肉细胞直径为 20 μm,那么微小冰晶生长到能破坏虾肉细胞时需要 20 a,即 τ_g = 20 a。假定 PV、PV-S、PV-I 和 PV-T 分别在 -18℃贮藏,根据 WLF 方程,可得到其货架期分别为 43.57、70.84、117.19、108.09 d。对于不同含水率及贮藏温度的虾肉制品,可根据 WLF 方程对其货架期进行相应预测。通过分析虾肉的玻璃化转变温度和状态图,可望为水产品尤其是南美白对虾肉的抗冷冻变性剂筛选提供一种新的方法。理论上,与蔗糖相比,菊糖与海藻糖更有利于抑制南美白对虾肉冷冻期间蛋白质变性,其实际抗冻效果有待于进一步验证。

3 结论

(1)南美白对虾肉吸附等温线呈 III 型,GAB 模型为描述虾肉水分吸附特性的最适模型。虾肉的平衡干基含水率随着 a_w 增加而增加。a_w < 0.53 时,虾

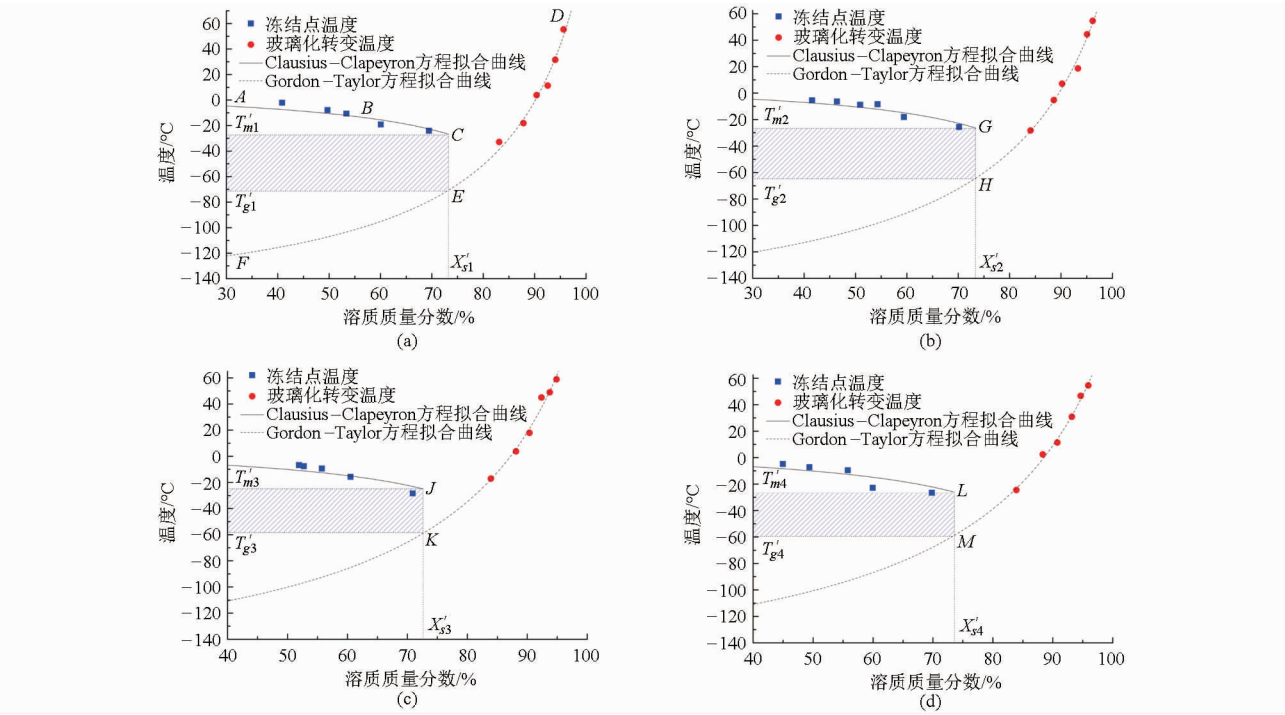

图 4　南美白对虾肉的状态图

Fig. 4　State diagram of *Penaeus vannamei* meat

(a) PV　(b) PV－S　(c) PV－I　(d) PV－T

肉各处理间平衡含水率值差异不大；$0.53 < a_w \leq 0.843$ 时，虾肉平衡含水率随着糖类添加而降低，PV－I 平衡含水率最低。$a_w > 0.90$ 时，平衡含水率从大到小为 PV－S、PV－T、PV、PV－I。

(2)南美白对虾肉的 T_g 随含水率增加而降低；相同 a_w 时，虾肉的 T_g 随着糖类的添加而提高，其提高从大到小为 PV－I、PV－T、PV－S。水分子对虾肉的塑化作用随着糖类添加而降低，其降低程度高低顺序依次为海藻糖、蔗糖、菊糖。南美白对虾肉的冻结点温度随着固形物含量的增加而降低。

(3) 南美白对虾肉的最大冷冻浓缩溶液时的玻璃化转变温度 T'_g 随蔗糖、菊糖和海藻糖的添加而显著提高，其提高效果菊糖与海藻糖高于蔗糖，而菊糖与海藻糖之间差别不大。南美白对虾肉的最大冰晶形成带的区域随糖类添加而缩短。糖类尤其是菊糖和海藻糖添加能显著提高南美白对虾肉的贮藏稳定性，延长虾肉货架期。

(4) 理论上，菊糖可作为一种新型抗冻剂用于水产品，尤其是用作南美白对虾肉的冷冻变性保护剂，但其实际抗冷冻变性效果有待于验证。

参　考　文　献

1　González-Félix M L, Gatlin Ⅲ D M, Lawrence A L, et al. Effect of dietary phospholipid on essential fatty acid requirements and tissue lipid composition of *litopenaeus vannamei* juveniles [J]. Aquaculture, 2002, 207(1－2):151－67.

2　Benjakul S, Visessanguan W, Kijroongrojana K, et al. Effect of heating on physical properties and microstructure of black tiger shrimp (*Penaeus monodon*) and white shrimp (*Penaeus vannamei*) meats [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008, 43(6):1066－1072.

3　Allan-Wojtas P, Goff H D, Stark R, et al. The effect of freezing method and frozen storage conditions on the microstructure of wild blueberries as observed by cold-stage scanning electron microscopy [J]. Scanning, 1999, 21(5):334－347.

4　Van Buggenhout S, Messagie I, Maes V, et al. Minimizing texture loss of frozen strawberries: effect of infusion with pectinmethyesterase and calcium combined with different freezing conditions and effect of subsequent storage/thawing conditions [J]. European Food Research and Technology, 2006, 223(3):395－404.

5　刘红英，高瑞昌，戚向阳. 食品化学[M]. 北京：中国质检出版社，2013.

6　Agustini T W, Suzuki T, Hagiwara T, et al. Change of *K* value and water state of yellowfin tuna *Thunnus albacares* meat stored in a wide temperature range(20℃ to －84℃) [J]. Fisheries Science, 2001, 67(2): 306－313.

7　李姣，李学鹏，励建荣，等. 冷藏条件下中国对虾肌肉蛋白质的生化特性[J]. 食品科学，2011, 32(5):16－21.
Li Jiao, Li Xuepeng, Li Jianrong, et al. Biochemical properties of muscle protein from *fenneropenaeus chinensis* during chilled storage [J]. Food Chemistry, 2011, 32(5):16－21. (in Chinese)

8　马璐凯，张宾，王强，等. 海藻糖、海藻胶及寡糖对南美白对虾蛋白质冷冻变性的抑制作用 [J]. 现代食品科技，2014, 30(6):140－145.

Ma Lukai, Zhang Bin, Wang Qiang, et al. Inhibition of the freeze-denaturation of protein in *litopenaeus vannamei* by trehalose, alginate and its oligosaccharides [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(6):140 – 145. (in Chinese)

9 Osako K, Hossain M A, Kuwahara K, et al. Effect of trehalose on the gel-forming ability, state of water and myofibril denaturation of horse mackerel *Trachurus japonicus* surimi during frozen storage [J]. Fisheries Science, 2005, 71(2): 367 – 373.

10 Carvajal P A, MacDonald G A, Lanier T C. Cryostabilization mechanism of fish muscle proteins by maltodextrins [J]. Cryobiology, 1999, 38(1): 16 – 26.

11 Ohuma C, Kawai K, Viriyarattanasak C, et al. Glass transition properties of frozen and freeze-dried surimi products: effect of sugar and moisture on the glass transition temperature [J]. Food Hydrocollids, 2008, 22(2):255 – 262.

12 Roberfroid M B. Inulin-type fructants:functional food ingredients [J]. Journal of Nutrition, 2007, 137(11): 2493s – 2502s.

13 Greenspan L. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards: Physics and Chemistry, 1977, 81A(1): 89 – 96.

14 石启龙,赵亚,马占强. 雪莲果吸附等温线及热力学性质研究[J]. 农业机械学报,2014,45(1):214 – 221.
Shi Qilong, Zhao Ya, Ma Zhanqiang. Moisture sorption isotherm and thermodynamic properties of yacon [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(1):214 – 221. (in Chinese)

15 Blahovec J, Yanniotis S. Modified classification of sorption isotherms [J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(1): 72 – 77.

16 Myers R H. Classical and modern regression with application [M]. Boston, USA: Duxbury, 1986.

17 Shi Q L, Wang X H, Zhao Y, et al. Glass transition and state diagram for freeze-dried *Agaricus bisporus*[J]. Journal of Food Engineering, 2012, 111(4): 667 ~ 674.

18 石启龙,林雯雯,赵亚. 南美白对虾肉玻璃化转变温度测定的影响因素[J]. 现代食品科技,2014,30(11):48 – 52,59.
Shi Qilong, Lin Wenwen, Zhao Ya. Factors influencing the determination of glass transition temperature of *Penaeus vannamei* meat[J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(11):48 – 52, 59. (in Chinese)

19 石启龙,林雯雯,赵亚,等. 冻干扇贝肉玻璃化转变温度与状态图研究[J]. 农业机械学报,2014,45(8):225 – 230.
Shi Qilong, Lin Wenwen, Zhao Ya, et al. Glass transition and state diagram of freeze-dried scallop muscle [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(8):225 – 230. (in Chinese).

20 Gordon M, Taylor J S. Ideal copolymers and the second-order transitions of synthetic rubbers. 1. Non-crystalline copolymers [J]. Journal of Applied Chemistry, 1952, 2(9): 493 – 500.

21 Herawat H, Kusnandar F, Adawiyah, D R, et al. Thermal characteristics and state diagram of extruded instant artificial rice [J]. Thermochimica Acta, 2014, 593 (1):50 – 57.

22 Rahman M S, Driscoll R H. Freezing points of selected seafoods (invertebrates) [J]. International Journal of Food Science and Technology, 1994, 29(1):51 – 61.

23 Roos Y H. Characterization of food polymers using state diagrams [J]. Journal of Food Engineering, 1995, 24(3):339 – 360.

24 Sun W Q. Glassy state and seed storage stability: the WLF kinetics of seed viability loss at $T > T_g$ and the plasticization effect of water on storage stability [J]. Annals of Botany, 1997, 79(3): 291 – 297.

25 Pérez-Alonso C, Beristain C I, Lobato-Calleros C, et al. Thermodynamic analysis of the sorption isotherms of pure and blended carbohydrate polymers [J]. Journal of Food Engineering, 2006, 77(4):753 – 760.

26 Lopes Filho J F, Romanelli P F, Barboza S H R, et al. Sorption isotherms of alligator's meat (*Caiman crocodilus yacare*) [J]. Journal of Food Engineering, 2002, 52(2): 201 – 206.

27 Furlán L T R, Lecot J, Padilla A P, et al. Effect of saccharides on glass transition temperatures of frozen and freeze dried bovine plasma protein [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 106(1): 74 – 79.

28 Hinrichs W L J, Sanders N N, De Smedt S C, et al. Inulin is a promising cryo- and lyoprotectant for PEGylated lipoplexes [J]. Journal of Controlled Release, 2005, 103(2):465 – 479.

29 Roos Y H. Melting and glass transition of low-molecular weight carbohydrates [J]. Carbohydrate Research, 1993, 238(1):29 – 48.

30 Zimeri J E, Koini J L. The effect of moisture content on the crystallinity and glass transition temperature of inulin [J]. Carbohydrate Polymer, 2002, 48(3):299 – 304.

31 Sablani S S, Syamaladevi R M, Swanson B G. A review of methods, data and applications of state diagrams of food systems [J]. Food Engineering Reviews, 2010, 2 (3): 168 – 203.

32 Shi Q L, Zhao Y, Chen H H, et al. Glass transition and state diagram for freeze-dried horse mackerel muscle [J]. Thermochimica Acta, 2009, 493(1 – 2): 55 – 60.

33 Shi Q L, Lin W W, Zhao Y, et al. Thermal characteristics and state diagram of *Penaeus vannamei* meat with and without maltodextrin addition [J]. Thermochimica Acta, 2015, 616: 92 – 99.

34 Sola-Penna M, Meyer-Fernandes J R. Stabilization against thermal inactivation promoted by sugars on enzyme structure and function: why is trehalose more effective than other sugars? [J]. Archives of Biochemistry and Biophysics, 1998, 360(1):10 – 14.

35 Miao S, Mills S, Stanton C, et al. Effect of disaccharides on survival during storage of freeze dried probiotics [J]. Dairy Science and Technology, 2008, 88(1):19 – 30.

36 Roos Y H. Glass transition temperature and its relevance in food processing [J]. Annual Review of Food Science and Technology, 2010,1:469 – 496.

37 华泽钊,李云飞,刘宝林. 食品冷冻冷藏原理与设备[M]. 北京:机械工业出版社,1999.

38 李霞. 水产动物组织胚胎学[M]. 北京:中国农业出版社,2005.