

即食仿刺参的制备 与常温贮藏期间品质变化研究

赵园园¹, 薛勇¹, 李兆杰¹, 薛长湖¹, 黄万成^{2,*}

(1. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266003;

2. 獐子岛集团股份有限公司, 辽宁大连 116650)

摘要: 本文通过对即食海参的杀菌条件及贮藏过程中体壁胶原蛋白的降解规律进行研究(其中还进行了 TPA、TVB-N 与菌落总数的测定), 为延长常温条件下即食海参产品的贮藏时间提供理论依据。贮藏过程中, 对即食海参的质构特性、游离氨基酸含量、挥发性盐基氮含量、海参体壁降解过程中热收缩温度与微观结构的变化进行测定。结果得出, 经蒸煮, 调味与 121℃ 15min 杀菌等处理, 即食海参在 37℃ 下的贮藏时间达 2 周。贮藏过程中, 即食海参体壁的口感品质与质构特征明显下降, 游离氨基酸与挥发性盐基氮含量迅速上升, 体壁胶原蛋白在 15d 后快速降解, 胶原纤维的微观结构凝胶化。

关键词: 即食海参, 贮藏, 胶原蛋白, 降解

Preparation of fresh-eaten sea cucumber and changes in its quality during room temperature storage

ZHAO Yuan-yuan¹, XUE Yong¹, LI Zhao-jie¹, XUE Chang-hu¹, HUANG Wan-cheng^{2,*}

(1. College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China;

2. Zhangzi Island Group Company Limited, Dalian 116650, China)

Abstract: Sterilization conditions and collagen degradation of fresh-eaten sea cucumber during storage (TPA, TVB-N and aerobic plate count was also measured) were investigated to provide a theoretical basis for prolonging the shelf life of fresh-eaten sea cucumber products. In addition, the changes in texture properties, the contents of free amino acids, TVB-N differential scanning calorimetry analysis and microstructure of ready-to-eat *Holothuria* were measured during storage. In result, the storage life of fresh-eaten sea cucumber produced by high pressure steam sterilization at 121℃ for 15min was up to more than 14 days at 37℃. The texture properties and quality of fresh-eaten sea cucumber deteriorated and the contents of free amino acids and TVB-N increased obviously during storage. The body wall collagen was degraded rapidly after 15 days and collagen fiber gelled.

Key words: fresh-eaten sea cucumber; storage; collagen; degradation

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)11-0305-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.11.053

海参 (*Acaudina molpadioidea*) 为棘皮动物门 (*Echinodermata*) 海参纲 (*Hothuridea*) 楯手目 (*Aspidochirota*) 动物, 全世界有 1000 多种, 我国海域有 140 多种, 可供食用的有 20 余种, 而刺参是海参中最重要的品种, 主要产于我国黄海海域^[1]。青岛仿刺参主要分布于山东半岛等地, 体壁真皮结缔组织、内线管、体腔及内脏均含有生物活性物质, 并且具有药理活性, 包括抗血栓抗菌、抗病毒、抗凝血及促细胞生长等作用。随着人们生活水平的提高, 海参逐渐流入平常百姓餐桌, 成为馈赠亲友的首选佳品^[2]。由

于鲜活海参不易保存, 现在海参产品大多被加工成盐渍海参、淡干海参、冻干海参、盐干海参、高压海参、海参胶囊、海参口服液等^[1]。将海参加工成即食海参不仅能保持海参原有的营养和风味, 还能丰富海参产品形式, 满足消费者的要求。海参体壁的主要成分是胶原蛋白, 由于其自身结构的特点, 在加工和储藏过程中, 易受微生物、酶、温度与 pH 的影响, 使胶原蛋白发生降解, 失去商品价值^[3-5]。

食品中的主要成分是蛋白质, 不仅具有较高的营养价值, 对食品的风味和质构也具有重要意义, 还

收稿日期: 2014-08-11

作者简介: 赵园园 (1988-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 食品科学。

* 通讯作者: 黄万成 (1974-), 男, 硕士, 工程师, 研究方向: 水产品加工。

基金项目: 海洋公益性行业科研专项 (201105029); 国际科技合作项目 (2010DFA31330)。

表1 不同杀菌时间对即食海参品质的影响

Table 1 Effect of different sterilization time on the quality of fresh-eaten sea cucumber

杀菌时间	弹性		硬度(gf)		感官评分		37℃放2周菌落总数(cfu/g)
	灭菌后	37℃放置2周	灭菌后	37℃放置2周	灭菌后	37℃放置2周	
121℃灭菌0min	0.71	-	700	-	3.5	-	多不可计
121℃灭菌5min	0.75	-	670	-	4.2	-	多不可计
121℃灭菌10min	0.86	-	500	-	4.8	-	多不可计
121℃灭菌15min	0.91	0.73	350	200	4.3	3.7	<10
121℃灭菌25min	0.45	0.20	100	50	1.8	-	<10

注：“-”表未检出。

具有很多机械性能,决定着食品的咀嚼性与弹性等指标^[6]。因此,提高即食海参的保藏期,尤其是在室温下的保藏期是目前即食海参加工中需要解决的一个重要问题,但由于传统的食品贮藏周期比较长,为了减少分析的周期,对即食海参进行37℃恒温条件下加速贮藏。

本文旨在研究即食海参在贮藏过程中蛋白降解的规律,推断胶原蛋白的降解特点,进一步观察海参体壁胶原蛋白的微观结构变化,为提高胶原蛋白的稳定性,延长即食海参的稳定性提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

青岛仿刺参 购买自青岛南山市场,去除内脏,用蒸馏水清洗两遍后备用;辅料:蔗糖、味精、食盐、胡椒、花椒、生姜、八角、五香粉等 购于青岛沃尔玛超市;茚三酮 购于上海迈坤化工有限公司。

WFJ7200型分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司;TMS-Pro物性测试仪 美国F.T.C.公司;HPS-250生化培养箱 哈尔滨东明医疗仪器厂;Air Tech超净工作台 苏州苏洁净化设备公司;GL-20G-II冷冻离心机 上海安亭科学仪器;S-4800日立扫描电子显微镜。

1.2 实验方法

1.2.1 即食海参产品的制备 即食海参工艺流程:鲜活仿刺参→清水洗净→去掉石灰嘴和筋→清洗→沸水煮10min→拌料调味90min→冷风干燥1h→真空包装→灭菌→流水冷却→贮藏。

对不同杀菌条件(121℃杀菌0、10、15、20、25min)进行选择,从而获得货架期长的即食海参产品。

1.2.2 TPA质构分析 采用TMS-Pro物性测试仪对样品的TPA(texture profile analysis)特性中的硬度、弹性、黏聚性和咀嚼性进行测试。选用P/0.5柱形探头,测试形变量60%,感应力:Auto-5g。实验前速:1.0mm/s;实验速度:0.5mm/s;返回速度:1.0mm/s,测试至少3个平行样。

1.2.3 游离氨基酸含量测定^[7] 称取充分研碎的即食海参体壁5g,加入60mL蒸馏水,沸水浴浸提30min,趁热抽滤,滤液定容至100mL。茚三酮法测定氨基酸含量,取样品1mL,加水2mL,磷酸缓冲液(pH7.4)0.5mL,茚三酮0.5mL,沸水浴20min,定容至25mL,10min后在570nm处比色,以羟脯氨酸为标准

氨基酸。平行测定3次,取平均值。

1.2.4 挥发性盐基氮含量的测定 海参体壁贮藏过程中挥发性盐基氮的含量参照文献[8]进行测定。

1.2.5 海参体壁胶原蛋白热收缩温度的测定 用DSC-200PC型差示热量扫描仪进行海参体壁胶原蛋白热收缩温度的测定,采用金属钢校正(熔点为156.4℃)。准确称取15mg的样品于DSC坩锅中加盖密封,空坩锅作为参比,所有样品从30℃升温至150℃,升温速率为5K/min,氮气流量为40mL/min。实验取 T_d 为热变性温度^[9]。

1.2.6 菌落总数检测^[10] 按国标GB/T 4789.2-2010《食品卫生微生物学检验菌落总数测定》进行测定。

1.2.7 扫描电镜观察微观结构^[11] 将不同贮藏期的即食海参样品用S-4800扫描电子显微镜观察微观结构。将5×5×5mm的块状样品置于体积分数5%戊二醛溶液(0.2mol/L磷酸盐缓冲液pH7.2)中在4℃固定4h,然后用蒸馏水漂洗2h,依次用50%、70%、80%、90%和100%乙醇梯度脱水,将干样品用离子溅射仪喷金后,扫描电镜观察。

1.2.8 感官评价 由10名以上专业人员组成评定小组,对即食海参产品的色泽、外形、质地、口感、气味等五个因素进行感官评定,以1~5分之间的分值表示。1分为组织软烂、口感差、粗糙、过硬或者无弹性;5分为海参口感良好,硬度适中,有弹性。

2 结果与讨论

2.1 即食海参产品杀菌条件的选择

水产动物杀菌在加工和杀菌的过程中,蛋白质的变化是引起食品品质变化尤其是弹性、硬度等质构特性变化的主要原因^[12]。在高温杀菌(121℃)条件下,蛋白质会发生一系列变化,如水解、离解、缔合、复合物形成、异肽键形成、与还原糖反应、组成氨基酸的分解和反应等^[13]。在即食海参加工过程中,引起海参蛋白变化的主要是高温杀菌阶段,高温使蛋白质变性甚至分子链水解。桑磊^[14]研究了海参罐头的杀菌时间和温度对海参品质的影响,得出在121℃12min为海参罐头杀菌的最佳工艺,在保持海参罐头品质的同时也能保持海参最佳的质构特性。这与本实验的研究结果类似,采用杀菌时间为121℃15min为即食海参杀菌的最佳工艺,在保证杀灭微生物的同时,延长贮藏期的前提下,使高温热处理对海参的品质影响最小。

2.2 即食海参贮藏过程中质构特征的变化

即食海参37℃贮藏过程中TPA测定结果如图1所示,即食海参质构发生了明显变化。从图1(a)可以看出,海参体壁的硬度和咀嚼性在贮藏10d以后下降急剧,这表明海参体壁蛋白质结构破坏,随着蛋白质的降解,海参体壁的硬度和咀嚼性呈现劣化现象。从图1(b)中可以看出,随着即食海参贮藏时间的延长,即食海参的弹性和凝聚性都明显下降,从贮藏的10d以后弹性和凝聚性下降剧烈,海参体壁松软,感官品质下降。

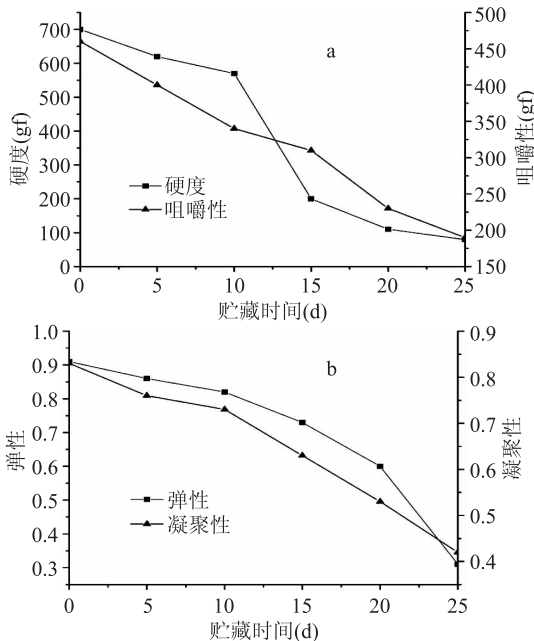


图1 37℃贮藏过程中即食海参的TPA测定结果

Fig.1 Changes in TPA parameters of Read-to-eat Holothuria during storage

2.3 即食海参贮藏过程中游离氨基酸和挥发性盐基氮(TVB-N)含量的变化

游离氨基酸含量是表征蛋白质降解程度的重要指标,因为海参体壁胶原蛋白独特的结构特征,即使在保证没有微生物影响的条件下,胶原蛋白也会发生自身降解。从图2可以看出,随着海参在37℃环境下贮藏时间的延长,游离氨基酸出现上升趋势,尤其是在贮藏第10d开始游离氨基酸含量显著升高,这说明蛋白质是由大分子链降解的过程在不断加剧,降解过程游离氨基酸含量不断积累的结果所致。

TVB-N 主要是由蛋白氮和非蛋白氮经微生物及内源酶的作用而生成的易挥发碱性物质,通常可作为鱼类等水产品鲜度及品质变化过程中的重要指标^[15]。即食海参在贮藏过程中挥发性盐基氮含量如图2所示,贮藏5d后的挥发性盐基氮含量为5.87mg/100g,在贮藏的15d时测得的挥发性盐基氮的含量为60.36mg/100g,增加了54.49mg/100g。在鱼类及其制品中,25mg/100g,30mg/100g和35mg/100g通常可作为“高品质”、“品质较好”和“接受限”的评定限值^[16],本实验中贮藏第10d,TVB-N值达到18.89mg/100g 低于25mg/100g,因此可将即使海参贮藏第10d时的品质称为“高品质”,在15d后海参的挥发性盐基氮含量急剧升高,这可能是贮

藏过程中海参体壁胶原蛋白在内源酶等外界因素的作用下生成易挥发的碱性物质,使海参的感官品质下降,同时蛋白质降解引起海参表面呈现粘稠状,出现不愉快气味。

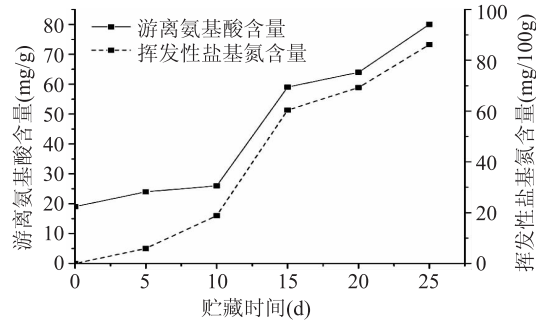


图2 即食海参37℃贮藏期间游离氨基酸和TVB-N的含量变化

Fig.2 Changes in free amino acid contents and TVB-N values in fresh-eaten sea cucumber during storage

2.4 即食海参贮藏过程中体壁胶原蛋白热收缩温度的测定

由图3所示,在天然状态下,胶原由3条肽链缠绕而成,是一个刚硬棒状分子,具有超螺旋结构。加热时其氢键断裂,三螺旋结构破坏后变成无规则随机卷曲,同时伴随能量变化,从而反应其天然螺旋结构及生物活性变化^[17]。其中从差示量热扫描分析图谱的峰值温度为海参体壁胶原的热变性温度,间接表征海参体壁胶原蛋白结构的稳定性。从图中可以看出,随着贮藏时间的延长海参体壁胶原蛋白的热变性温度逐渐降低,这说明海参体壁胶原蛋白的三股螺旋结构随着贮藏时间的延长逐渐破坏,三股螺旋结构解开,断裂成更小的分子链,使对热的稳定性逐渐降低^[18],这与游离氨基酸含量随贮藏时间延长不断增加的结果一致。吴燕燕^[18]等研究了加热对肌肉蛋白的影响,结果表明高温处理后的蛋白随着贮藏时间延长,维持蛋白结构的氢键、疏水键逐渐断开,胶原蛋白分解,因而蛋白质的热稳定性逐渐下降。与本实验的结果类似。

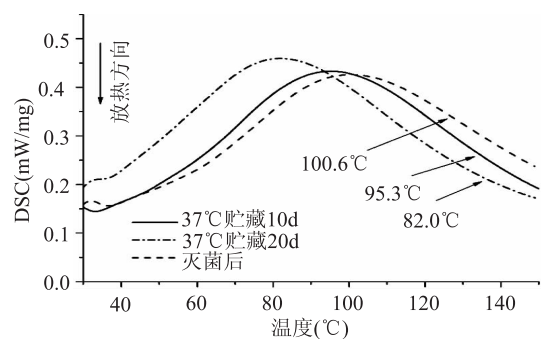


图3 37℃贮藏过程中即食海参的差示量热扫描分析

Fig.3 Differential scanning calorimetry analysis of fresh-eaten sea cucumber during storage

2.5 扫描电镜观察微观结构

贮藏过程中,即食海参体壁的扫描电镜观察结

果如图4所示,5000倍数下观察可见37℃不同贮藏时间的样品,其微观结构不同,随着贮藏时间的延长即食海参体壁胶原纤维结构变得杂乱,纤维发生明显凝胶化,与崔宏博^[11]对南美白对虾即食产品贮藏期间蛋白纤维的变化研究结果相似,这可能与贮藏过程中蛋白质的降解有关。

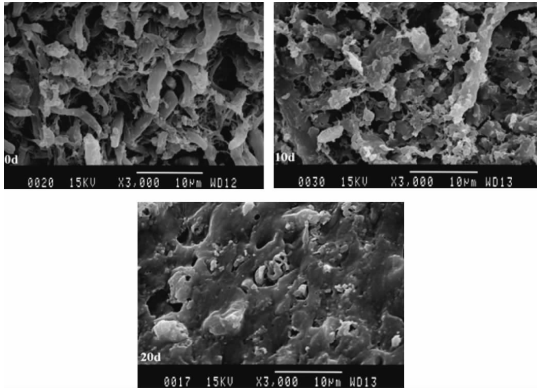


图4 37℃不同贮藏时间即食海参扫描电镜图(3000倍)

Fig.4 Scanning electron micrographs of fresh-eaten sea cucumber at different storage time

3 结论

最终确定即食海参的杀菌条件为121℃ 15min,在杀菌时间为15min的条件下即食海参在能保持良好的感官品质的同时,延长保质期。贮藏时间(37℃)为10d基本能保持海参的良好质构特性和感官品质,预测常温条件(25℃)保质期达2个月。在贮藏过程中伴随即食海参体壁胶原蛋白的降解,引起质构特性和感官品质的变化。该实验对即食海参体壁胶原蛋白在贮藏期间的降解规律研究,获得了海参体壁贮藏过程中降解规律的信息,为海参的精、深加工提供理论基础。

参考文献

- [1] 王本样.现代重要药理学[M].天津:天津科学技术出版社,1997.
- [2] 廖玉麟.我国的海参[N].生物学通报,2001,35(9):1-4.
- [4] 马丽珍,南庆贤.两种保鲜液处理冷却猪肉后的微生物、理化以及生物胺含量的变化[J].食品工业科技,2003,24(5):23-25.
- [5] Brinker C D, Kerr M, Rayner C. Investigation of biogenic amines in fish and fish products[M]. [S.1] Victorian Government Department of Human Services, 1995.
- [6] 林文业,吴四海.扇贝肉营养成分分析研究[J].广东微量元素科学,2000,7(1):57-59.
- [7] 陈舜胜.溶菌酶复合保鲜剂对水产品的保鲜作用[J].水产学报,2001,25(3):254-259.
- [8] Wang C Y. Effect of moist hot air treatment on some postharvest quality attributes of strawberries[J]. Journal of Food Quality, 2000,23(1):51-59
- [9] Masashi Kanki, Tomoko Yoda, Teizo Tsukamoto, et

- [3] 石红,郝淑贤,李来好,等.即食半干虾仁加工技术研究[J].南方水产,2010,6(2):41-45.
- [4] 汤志旭.即食海参质构及流变学特征的研究[J].食品工业科技,2007,28(2):57-60.
- [5] 沈月新.水产食品学[M].北京:中国农业出版社,2006:214.
- [6] 李里特.食品物性学[M].北京:中国农业出版社,1998:105.
- [7] 王文平.植物样品中游离氨基酸总量测定方法的改进[J].北京农学院学报,1998,13(3):9-13.
- [8] 上海市食品卫生监督检验所.GB/T 5009.44-2003.肉与肉制品卫生标准的分析方法[S].北京:中国标准出版社,2003
- [9] 康俊霞.Na⁺、Ca²⁺和pH对鲸鲨皮胶原蛋白热变性温度的影响[J].食品科学,2011,32(13):66-70.
- [10] GB/T 4789.2-2008 食品卫生微生物学检验菌落总数测定[S].
- [11] 崔宏博.南美白对虾即食虾仁加工工艺和贮藏研究[J].食品科学,2012,33(4):257-261.
- [12] 吴燕燕,邱澄宇.草鱼加热过程中肌肉蛋白质的热变性[J].水产学报,2005,29(1):133-136.
- [13] 须山三千三,鸿巢章二.水产食品学[M].上海:上海科学技术出版社.
- [13] 桑磊.海参罐头杀菌工艺技术研究[J].食品工业科技,2013,34(19):257-261.
- [15] Kyrana VR, Lougovois VP, Valsamis DS. Assessment of shelf life of maricultured gilthead sea bream (*Sparus aurata*) stored in ice[J]. International Journal of Food Science and Technology, 1997,32:339-347.
- [16] Lang K. Der flüchtige basenstickstoff (TVB-N) bei im binnenland in den verkehr gebrachten frischen seeficchen.11[J]. Mitteilung. Archiv für Lebensmittelhygiene, 1983,34:7-10.
- [17] 刘丽莉.牛骨I型胶原蛋白提取及结构表征[J].食品科学,2010,31(2):87-91.
- [18] Bigi A, Panzavolta S, Rubini K. Relationship between triple-helix content and mechanical properties of gelatin films[J]. Biomaterials, 2004,25(25):5675-5680.
- al. Histidine decarboxylases and their role in accumulation of histamine in tuna and dried saury[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007,73(5):1467-147.
- [10] 赵庆喜,薛长湖,徐杰,等.反相高效液相色谱-柱后衍生法分析检测鱿鱼中的生物胺[J].食品与生物技术学报,2007,26(3):14-19.
- [11] 赵中辉.水产品贮藏中生物胺的变化及组胺生成机制的研究[D].青岛:中国海洋大学,2011.
- [12] 鸿巢章二,桥本周久.水产利用化学[M].北京:中国农业出版社,2001:111-113.
- [13] 陈舜胜,彭云生,严伯奋.溶菌酶复合保鲜剂对水产品的保鲜作用[J].水产学报,2001,25(3):254-259.
- [14] 吴雪丽,申亮,刘红英.蜂胶提取液对扇贝保鲜效果的研究[J].食品科技,2013,38(7):166-169.

(上接第304页)