

DOI:10.13995/j.cnki.11-1802/ts.035859

引用格式:于笛,傅志宇,姜鹏飞,等.即食海参4℃贮藏过程中品质变化规律[J].食品与发酵工业,2023,49(21):213-220. YU Di, FU Zhiyu, JIANG Pengfei, et al. Quality variation of instant sea cucumber *Stichopus japonicus* during storage at 4℃ [J]. Food and Fermentation Industries, 2023, 49(21):213-220.

即食海参4℃贮藏过程中品质变化规律

于笛^{1,2},傅志宇^{1,2},姜鹏飞³,李龙¹,刘煜珺¹,方梓莹⁴,李双双^{4,5},郑杰^{1,2*}

1(辽宁省海洋水产科学研究院,辽宁 大连,116023)

2(农业农村部水产种质资源保护与发掘利用重点实验室,辽宁 大连,116023)

3(大连工业大学 食品学院,辽宁 大连,116034)4(大连海洋大学 食品科学与工程学院,辽宁 大连,116023)

5(大连鑫玉龙海洋生物种业科技股份有限公司,辽宁 大连,116222)

摘要 即食海参冷藏过程中极易产生品质劣变,该研究以即食海参为对象,测定4℃贮藏过程中质量损失率、水分含量、pH、菌落总数、组织蛋白酶L活力、胶原蛋白含量、氨基酸含量、质构和挥发性成分以及微观结构变化等指标。结果表明,贮藏6d后,即食海参体积缩小明显,质量损失率达21.85%;贮藏期间水分含量不断下降但始终在93%以上;菌落总数前2d约为 6×10^5 CFU/g,14d时增加到 3.7×10^6 CFU/g;pH值从初始的8.73降到6.88;组织蛋白酶L活力缓慢降低且始终低于150 U/mg;硬度、胶黏性和咀嚼性与贮藏时间总体呈负相关,弹性和内聚性则呈正相关;即食海参在贮藏前6d的主要挥发性物质为无机硫化物,而后含甲基类化合物、无机硫化物和醇类、酮类物质逐渐增多,氮氧化合物则相应减少;胶原蛋白含量在27.27%~31.15%,贮藏时间对胶原蛋白含量的影响不显著;氨基酸总量变化不大;游离氨基酸种类前6d有7~9种,12d后达到16种;扫描电镜结果显示,即食海参的纤维主要以凝胶状和片状结构为主,变化不显著。即食海参在4℃贮藏6d后理化性质发生改变,品质下降明显。即食海参体壁品质劣变的主要因素是微生物作用,其次是水分流失。

关键词 即食海参;4℃贮藏;菌落总数;变化规律

海参(*Stichopus japonicus*)属于棘皮动物门海参纲,是我国重要的经济水产品,年产值达千亿元人民币^[1]。海参体壁主要由胶原蛋白、蛋白聚糖和糖蛋白组成^[2],作为高蛋白低脂肪的水产品,海参已被证实具有免疫调节^[3]、神经保护^[4]、抗疲劳^[5]和抗氧化^[6]等多种生物活性。随着消费者对合理膳食结构和健康生活方式的追求,海参产品越来越受到市场的青睐,产业链不断壮大。2021年我国刺参养殖面积达24.74万hm²,养殖产量22.27万t^[7]。由于极易自溶,海参多数是以加工产品的方式销售,目前市场上主要产品形式为干海参和即食海参。干海参水分含量低,利于长期贮藏且便于运输,但食用前需要较为复杂的复水处理。即食海参属于预制菜的一种,因其食用方便且兼顾了营养与便利而受到消费者的欢迎,但即食海参通常需要冷冻保存,在常温甚至冷藏条件下海参体壁极易出现品质劣变的现象,影响了其市场占有率。目前已有部分针对即食海参贮藏期间变化的相关研究^[8-9],但

样品处理均在实验室完成,与实际生产有一定差异。本文拟通过对4℃条件下市售即食海参体壁品质变化规律的研究,探究影响即食海参贮藏稳定性的原因,旨在为即食海参的稳定化加工及贮藏提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

原料:即食海参80只,每只质量约50~60g,购于大连市某海参加工企业。新鲜海参经解剖、盐煮、泡发、速冻、包装后冷冻保存,保温箱加冰袋密封3h内运送至实验室。

H型氨基酸混合标准溶液(每种氨基酸浓度2.50 μmol/mL,日本和光纯药工业株式会社);羟脯氨酸标准品、一水合柠檬酸、无水乙酸钠、氯胺T、对二氨基苯甲醛,阿拉丁生化科技股份有限公司;海参组织蛋白酶L测定试剂盒,上海酶联生物有限公司;其他化学试剂均为国产分析纯。

第一作者:硕士,副研究员(郑杰副研究员为通信作者,E-mail:zhengjiessd@163.com)

基金项目:辽宁省农科院院长基金项目(2022QN2322);辽宁省农科院农业绿色高质量发展科技创新项目(2021HQ1917);辽宁省农科院揭榜挂帅子课题项目(2022XTCX0504004);辽宁省农业重大专项子课题项目(2020JH1/10200001)

收稿日期:2023-04-17,改回日期:2023-05-25

1.2 仪器与设备

ME204 分析天平、HB43-S 水分测定仪、FE20K 酸度计,瑞士梅特勒托利多科技有限公司;LG-1.0 真空冷冻干燥机,沈阳航天新阳速冻设备制造有限公司;PEN3 电子鼻,德国 Airsense 公司;TA.XT Plus 物性测试仪,英国 Stable Micro System 公司;Spectra Max Plus384 酶标仪,美国美谷分子仪器有限公司;SX700 高压蒸汽灭菌器,日本多美数字生物公司;SW-CJ-2FD 超净工作台,苏州安泰空气技术有限公司;IN612C 低温培养箱,日本雅马拓科技株式会社;L-8900 全自动氨基酸分析仪、SU810 扫描电子显微镜,日本株式会社日立制作所。

1.3 实验方法

1.3.1 样品的贮藏

将即食海参样品分为 8 组,每组 10 只,在 4 ℃ 条件下贮藏 14 d,每 2 d 取一次样,拍照记录海参形态。

1.3.2 质量损失率的测定

将样品放入培养皿中,分别测定样品总质量、体壁质量和液体质量,质量损失率按公式(1)计算:

$$M/\% = \frac{m_1}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中: M ,质量损失率,%; m_1 ,液体质量,g; m ,样品总质量,g。

1.3.3 水分含量的测定

采用快速水分测定仪对样品水分进行测定。称取 3.0 g 样品,采用标准升温程序在 105 ℃ 条件下进行干燥,每组做 3 个平行。

1.3.4 菌落总数的测定

采用 GB 4789.2—2022《食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定》中的方法进行,25 g 样品加入 225 mL 无菌生理盐水,均质后进行梯度稀释,取 1 mL 稀释液加入平板并倒入 20 mL 平板计数琼脂,混匀,待琼脂凝固后将平板倒置于 30 ℃ 条件下培养 72 h 后进行计数,按公式(2)计算:

$$N = \frac{\sum C}{(n_1 + 0.1n_2)d} \quad (2)$$

式中: N ,样品中菌落总数,CFU/g; $\sum C$,平板菌落数之和; n_1 ,第一稀释度平板个数; n_2 ,第二稀释度平板个数; d ,稀释因子。

1.3.5 pH 值的测定

采用 GB 5009.237—2016《食品安全国家标准 食品 pH 值的测定》中的方法,称取 10 g 绞碎样品,加入新煮沸后冷却的水至 100 mL,摇匀,浸渍 30 min,

6 000 r/min 离心 10 min,取 50 mL 上清液于 100 mL 烧杯中测定 pH 值。

1.3.6 组织蛋白酶 L 活力的测定

采用酶联免疫法测定样品组织蛋白酶活性。将样品用生理盐水稀释并捣碎后,于 3 000 r/min 离心 10 min,将一定浓度的上清液加入预先包被组织蛋白酶抗体的微孔中,加入辣根过氧化物酶标记的抗体,37 ℃ 孵育 60 min,加入显色剂,37 ℃ 避光孵育 15 min,加入终止液,在 450 nm 处测定 OD 值,按曲线方程计算样品浓度。

1.3.7 质构的测定

取海参背部中间一块表面积 1.5 cm × 1.5 cm 的体壁,将表面的疣足修理平整后进行测定。选用 P/0.5 柱形探头,形变量 50%,感应力 5 g。测前、测中、测后速度均为 0.5 mm/s。

1.3.8 挥发性物质的测定

准确称取 3 g 匀浆后的样品置于 40 mL 的顶空瓶内,加盖密封,37 ℃ 孵育 30 min 后进行测定,每组 3 个平行。样品采集时间 120 s、自动调零时间 10 s、样品准备时间 5 s、进样流量 300 mL/min,传感器清洗时间 200 s。

1.3.9 胶原蛋白含量的测定

参考 PROCKOP 等^[10]的方法。样品水解过滤后,蒸至剩余约 1 滴后进行定容,加入氯胺 T 与显色剂,在 558 nm 处测定吸光值,计算羟脯氨酸的含量,并最终换算成胶原蛋白的含量,换算系数为 11.1。

1.3.10 氨基酸含量的测定

游离氨基酸含量参考张苏平等^[11]的方法。取一定量样品,加入少量 0.02 mol/L 盐酸溶解并定容至 25 mL,超声波提取 20 min,6 000 r/min 离心 10 min,上清液过 0.22 μm 膜后,采用全自动氨基酸分析仪进行测定。

氨基酸总量的测定采用 GB 5009.124—2016《食品安全国家标准 食品中氨基酸的测定》中酸水解方法。样品加入 6 mol/L 盐酸后,110 ℃ 条件下水解 22 h,经过滤、定容、浓缩后,采用全自动氨基酸分析仪进行测定。

1.3.11 扫描电镜观察微观结构

取海参背部中间 1 mm × 1 mm × 3 mm 左右大小样品,2.5% 戊二醛固定 12 h 后,0.1 mol/L 磷酸缓冲液漂洗。乙醇梯度脱水(30%、50%、70%、80%、100%),二氧化碳临界点干燥,离子喷金镀膜后在扫描电子显微镜下观察^[12]。

1.4 数据处理方法

采用统计软件 SPSS Statistics 22.0 进行数据处理和显著性差异分析, $P < 0.05$ 为显著水平。

2 结果与分析

2.1 即食海参贮藏过程中形态的变化

如图 1 所示, 贮藏 0 d 时, 海参肉质饱满、疣足挺

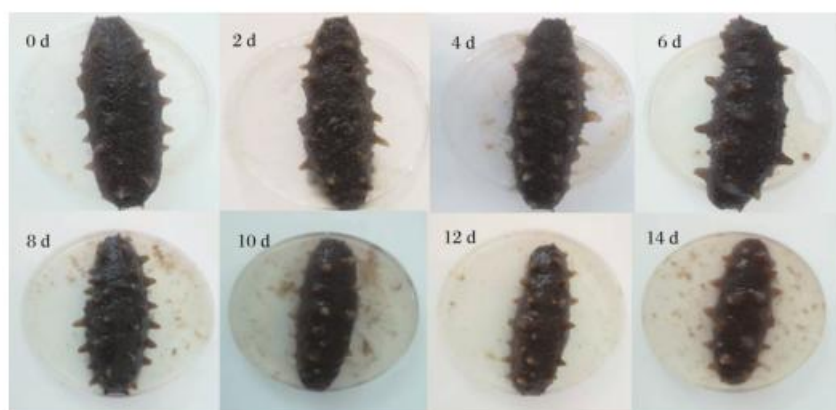


图 1 即食海参 4 °C 贮藏期间形态变化

Fig. 1 Changes in body wall morphology of instant sea cucumber during storage at 4 °C

2.2 即食海参贮藏过程中质量损失率的变化

如图 2 所示, 新鲜即食海参质量约为 50 g, 随着汁液的不流流失, 贮藏 8 d 质量降至 40 g 以下, 而后迅速下降并在 12 d 后降至 30 g 左右。加工过程中的高温加热会使海参体壁的胶原蛋白变性, 使胶原纤维形成交联的网络结构^[13], 内部出现气孔^[14], 泡发过程中, 这些结构会不断吸水使海参体积不断增大, 吸水能力增加。即食海参的初始质量损失率约为 6.59%, 4 °C 条件下, 体壁蛋白降解, 组织内水分的流动性增强, 组织对水分的束缚力逐渐减弱, 质量损失率迅速增加, 在贮藏 6 d 时质量损失率达 21.85%, 在贮藏 14 d 时达到 40.27%。

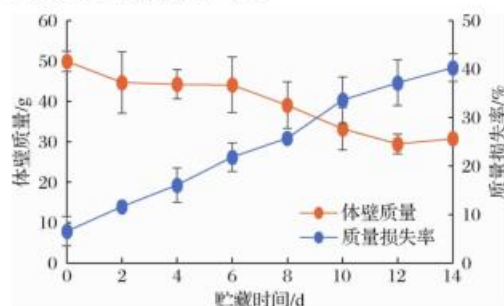


图 2 即食海参 4 °C 贮藏期间质量损失率的变化

Fig. 2 Mass loss rate changes of instant sea cucumber during storage at 4 °C

拔、表皮完整、弹性较好, 有少量汁水。随着贮藏时间的延长, 体壁内液体不断析出, 同时体积缩小, 但在整个贮藏期内形态均较为完整。在贮藏 1 周后, 体积缩小明显, 汁水大量析出, 杂质变多。贮藏 10 d 后, 体壁上的疣足开始分解, 出现部分残缺, 14 d 时表皮开始变软、变黏, 色泽变化不大。

2.3 即食海参贮藏过程中水分含量的变化

如图 3 所示, 随着贮藏时间的延长, 体壁含水量呈现缓慢下降的趋势, 从 96.32% 降至 93.62%。体壁内游离水增加、结合水降低^[15], 可溶性成分随水从涨发变大的组织间隙流出, 导致海参组织劣化。

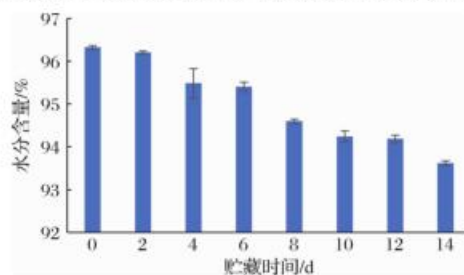


图 3 即食海参 4 °C 贮藏期间水分含量的变化

Fig. 3 Water content changes of instant sea cucumber during storage at 4 °C

2.4 即食海参贮藏过程中菌落总数的变化

如图 4 所示, 贮藏 2 d 时菌落总数与新鲜海参相差不大, 维持在 6×10^5 CFU/g 左右, 而后部分微生物在冷藏和高水分条件下开始恢复代谢, 加速生长, 在贮藏 6 d 时增加到 2.3×10^6 CFU/g, 已知细菌总数 10^5 CFU/cm² 的鱼体在 0 °C 条件下保质期约为 6 d, 即食海参在贮藏 1 周后食用价值也大大降低。当菌落总数大于 5×10^6 CFU/g 时表示肉已变质^[16], 在贮

藏 14 d 时,菌落总数增加了约 5 倍,达到 3.7×10^6 CFU/g,体壁黏软有异味。

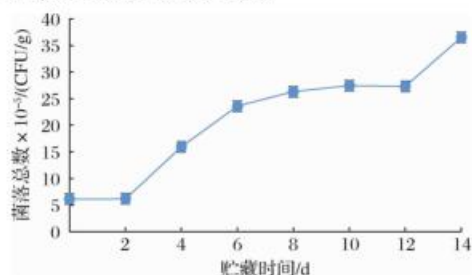


图 4 即食海参 4 °C 贮藏期间菌落总数的变化

Fig. 4 Total number of bacterial colony changes in instant sea cucumber during storage at 4 °C

2.5 即食海参贮藏过程中 pH 的变化

如图 5 所示,一般食品中 pH 变化多呈 V 字形改变,在腐败开始时略微降低,随后由于微生物对蛋白质的分解产生氨类和三甲胺等碱性物质导致 pH 上升^[17]。即食海参的 pH 值在贮藏期内从初始的 8.73 降到 6.88,并未出现升高,表明产品并未出现严重腐败现象。

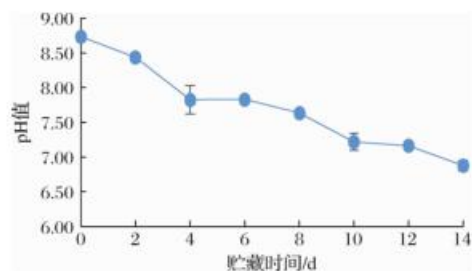


图 5 即食海参 4 °C 贮藏期间 pH 值的变化

Fig. 5 pH value changes of instant sea cucumber during storage at 4 °C

2.6 即食海参贮藏过程中组织蛋白酶 L 活力的变化

研究发现,内源酶中的组织蛋白酶对肉制品的品质变化有重要影响^[8]。海参因含有丰富的内源酶而具有较强的自溶能力^[18],新鲜海参的组织蛋白酶 L 活力通常在 3 000 U/mg 以上。已有研究表明组织蛋白酶 L 会间接影响胶原蛋白的降解^[19]。如图 6 所示,本研究中的即食海参样品的组织蛋白酶在贮藏期内均维持在很低的水平,从初始的 149.28 U/mg 缓慢降至 113.11 U/mg,变化不大。推测其已经在加工过程中遭到破坏,考虑其并不是引起即食海参品质变化的主要因素。

2.7 即食海参贮藏过程中质构特性的变化

选用柱形探头对样品进行 2 次挤压来模拟人嘴巴的咬合动作,探究贮藏过程中即食海参被咀嚼时的

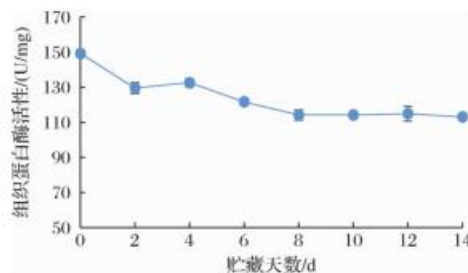


图 6 即食海参 4 °C 贮藏期间组织蛋白酶 L 活力的变化

Fig. 6 Cathepsin L activity changes of instant sea cucumber during storage at 4 °C

变化。如表 1 所示,共检测出硬度、弹性、内聚性、胶黏性、咀嚼性、回复性 6 个指标,脆性、粘连性和黏性 3 个指标未测出,说明即食海参体壁在挤压过程中没有出现破碎,同时也没有和探头产生粘连现象。结果显示,海参的硬度、胶黏性和咀嚼性与贮藏时间总体呈负相关,弹性和内聚性与贮藏时间则呈正相关。

硬度从很大程度上决定了海参的口感,硬度过大,不易咀嚼和消化吸收,硬度过小,肉质绵软,没有劲道。贮藏前即食海参硬度为 $(1\,276.31 \pm 342.71)$ g,前 4 d 硬度变化不显著,6 d 时下降显著 ($P < 0.05$) 而后缓慢下降至 (748.98 ± 235.06) g。咀嚼性是弹性与胶黏性的乘积,表示咀嚼即食海参所需的能量,在贮藏期间呈缓慢下降的趋势但差异不显著 ($P > 0.05$)。林琳等^[20]的研究表明,贮藏过程中即食海参的硬度和咀嚼性均呈下降趋势。弹性是指海参体壁变形后恢复原状的能力。内聚性是使体壁聚在一起的能力,贮藏 0 d 时,海参体壁挤压后能恢复到原来的 84%,内聚性为 0.78,随着贮藏时间的延长,汁液不断流失,弹性和内聚性缓慢上升,贮藏 14 d 时可恢复到原来的 91%,内聚性升高到 0.90,可见持水力的降低对即食海参贮藏过程中的弹性有较大影响。加工方式和复水条件都对持水力有较大的影响^[21]。回复性在某种程度上可以理解为韧性,是指第一次下压时,样品原面积与形变之后面积的比值。回复性在 0~2 d 较为稳定,在贮藏 4 d 和 10 d 时出现显著增加 ($P < 0.05$)。

2.8 即食海参贮藏过程中挥发性物质的变化

海参蛋白质含量丰富,其腐败变质主要以蛋白质的分解为特征,分解产物多数具有挥发性,因此通过电子鼻模拟嗅觉系统测定挥发性物质的变化,收集气味指纹数据,能够从气味角度了解蛋白降解情况^[22]。含硫化合物的阈值和浓度对水产品的气味特征有重要影响^[23]。由图 7 可知,即食海参在贮藏前 6 d 的

表 1 即食海参 4 ℃贮藏期间质构特性的变化

Table 1 Texture properties changes of instant sea cucumber during storage at 4 ℃

指标	贮藏时间							
	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d
硬度/g	1 276.31 ± 342.71 ^a	1 236.47 ± 98.60 ^{ab}	1 137.15 ± 124.82 ^{ab}	927.09 ± 275.33 ^b	951.34 ± 262.69 ^b	895.57 ± 116.16 ^b	763.05 ± 270.48 ^b	748.98 ± 235.06 ^b
弹性	0.84 ± 0.04 ^b	0.85 ± 0.36 ^b	0.88 ± 0.07 ^{ab}	0.89 ± 0.35 ^{ab}	0.88 ± 0.03 ^{ab}	0.92 ± 0.02 ^a	0.87 ± 0.04 ^b	0.91 ± 0.02 ^{ab}
内聚性	0.78 ± 0.06 ^b	0.78 ± 0.07 ^b	0.85 ± 0.02 ^{ab}	0.84 ± 0.07 ^{ab}	0.84 ± 0.04 ^{ab}	0.90 ± 0.04 ^a	0.84 ± 0.04 ^b	0.90 ± 0.02 ^a
胶黏性	1 000.85 ± 313.50 ^a	1 018.13 ± 86.04 ^a	964.82 ± 107.84 ^{ab}	735.85 ± 257.06 ^{ab}	804.78 ± 234.22 ^{ab}	806.32 ± 116.00 ^{ab}	643.02 ± 255.37 ^b	675.97 ± 226.01 ^b
咀嚼性	848.69 ± 297.22 ^a	839.09 ± 111.46 ^a	863.76 ± 96.31 ^a	661.65 ± 249.04 ^a	716.95 ± 223.50 ^a	739.21 ± 115.70 ^a	569.28 ± 253.34 ^a	616.97 ± 217.82 ^a
回复性	0.67 ± 0.06 ^c	0.68 ± 0.07 ^c	0.75 ± 0.02 ^b	0.74 ± 0.06 ^{bc}	0.75 ± 0.06 ^b	0.83 ± 0.03 ^a	0.76 ± 0.03 ^b	0.83 ± 0.03 ^a

注:同一行不同字母代表差异显著($P < 0.05$)(下同)。

主要挥发性物质为无机硫化物,还含有少量的有机硫化物和氮氧化合物。随着贮藏时间的延长,海参中的蛋白质在微生物的作用下发生降解,生成醛、酮、酸和含硫的小分子化合物^[24],并不断积累,从 8 d 开始,含甲基类化合物、无机硫化物和醇类、酮类物质逐渐增多,氮氧化合物则相应减少。

2.9 即食海参贮藏过程中胶原蛋白含量的变化

在 14 d 贮藏期内,各组样品的胶原蛋白含量为 27.27% ~ 31.15% (表 2),无明显规律。显著性分析结果表明,贮藏时间对胶原蛋白含量的影响不显著。赵园园等^[9]研究表明即食海参体壁胶原蛋白在 15 d 后开始快速降解。胶原蛋白含量的测定是通过测定样品中羟脯氨酸的含量进而换算出胶原蛋白含量,说明各组样品的胶原蛋白未发生明显水解或降解为多肽或羟脯氨酸阶段而未进一步降解。

表 2 即食海参 4 ℃贮藏期间胶原蛋白含量(干基)

Table 2 Collagen content changes of in instant sea cucumber during storage at 4 ℃ (dry basis)

贮藏时间/d	0	2	4	6	8	10	12	14
胶原蛋白含量/%	27.50 ± 0.18 ^d	27.51 ± 0.25 ^d	31.15 ± 0.27 ^a	29.88 ± 0.80 ^b	30.75 ± 0.48 ^a	28.31 ± 0.31 ^c	27.27 ± 0.15 ^d	29.44 ± 0.40 ^b

2.10 即食海参贮藏过程中氨基酸种类及含量的变化

以游离状态存在的氨基酸的种类和含量的变化能够反映出蛋白质降解的水平 and 程度^[25]。如表 3 所示,氨基酸种类和含量在贮藏期内均呈现不断增加的趋势。在贮藏前 6 d,主要检测到以 Glu、Phe 和 Gly

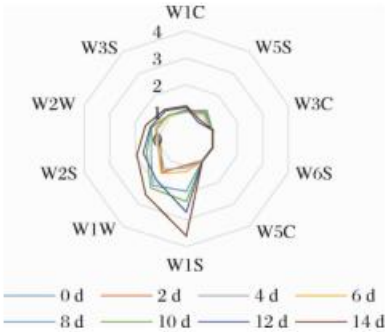
为主的 7~9 种氨基酸,在贮藏 12 d 时氨基酸种类增加到 16 种。游离氨基酸总量在 0~10 d 以平均每 2 d 10 mg/100 g 的速度递增。10 d 以后游离氨基酸总量迅速增加,14 d 时达到(107.73 ± 1.21) mg/100 g,说明样品在贮藏 10 d 后开始加速分解。

表 3 即食海参 4 ℃贮藏期间游离氨基酸种类及含量的变化(干基)

单位:mg/100 g

Table 3 Free amino acid species and contents changes of instant sea cucumber during storage at 4 ℃ (dry basis)

种类	贮藏时间							
	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d
蛋氨酸 Met	-	-	-	1.95 ± 0.12 ^d	0.61 ± 0.00 ^c	2.99 ± 0.14 ^b	4.54 ± 0.09 ^a	2.62 ± 0.01 ^c
苯丙氨酸 Phe	-	5.09 ± 0.02 ^e	10.92 ± 0.33 ^f	15.19 ± 0.39 ^e	21.87 ± 0.57 ^d	23.51 ± 0.25 ^c	28.56 ± 0.43 ^b	52.21 ± 0.76 ^a
异亮氨酸 Ile	-	-	-	-	-	0.57 ± 0.02 ^c	1.89 ± 0.05 ^a	1.37 ± 0.03 ^b
缬氨酸 Val	1.02 ± 0.01 ^b	2.54 ± 0.01 ^f	2.35 ± 0.04 ^g	5.32 ± 0.00 ^c	3.89 ± 0.01 ^c	6.93 ± 0.10 ^b	7.66 ± 0.05 ^a	4.75 ± 0.02 ^d
苏氨酸 Thr	-	0.47 ± 0.02 ^c	0.85 ± 0.00 ^{bc}	0.51 ± 0.02 ^c	1.10 ± 0.50 ^{bc}	1.15 ± 0.01 ^b	2.47 ± 0.01 ^a	2.08 ± 0.01 ^a
亮氨酸 Leu	-	-	-	-	-	1.32 ± 0.01 ^b	3.40 ± 0.07 ^a	3.51 ± 0.01 ^a
赖氨酸 Lys	0.41 ± 0.00 ^c	0.75 ± 0.03 ^c	0.27 ± 0.00 ^c	2.97 ± 0.07 ^d	3.84 ± 0.54 ^c	3.97 ± 0.02 ^c	6.34 ± 0.47 ^a	5.28 ± 0.07 ^b
丙氨酸 Ala	0.48 ± 0.01 ^g	0.61 ± 0.02 ^f	0.51 ± 0.02 ^{fg}	1.12 ± 0.00 ^c	1.35 ± 0.07 ^d	1.84 ± 0.03 ^c	3.11 ± 0.02 ^b	4.93 ± 0.05 ^a
精氨酸 Arg	0.99 ± 0.02 ^c	2.05 ± 0.13 ^a	0.38 ± 0.06	1.35 ± 0.03 ^b	-	0.88 ± 0.17 ^c	0.87 ± 0.00 ^c	0.88 ± 0.06 ^c



W1C - 芳香成分, 苯类; W5S - 氮氧化合物; W3C - 芳香族成分, 氨基; W6S - 硫化物; W5C - 短链烷烃芳香成分; W1S - 甲基类; W1W - 硫化物; W2S - 醇类、酮类; W2W - 芳香成分, 有机硫化物; W3S - 长链烷烃

图 7 即食海参 4 ℃贮藏期间挥发性物质的变化
Fig. 7 Volatile substances changes of instant sea cucumber during storage at 4 ℃

续表 3

种类	贮藏时间							
	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d
甘氨酸 Gly	0.93 ± 0.00 ^f	1.03 ± 0.00 ^f	1.32 ± 0.01 ^e	3.94 ± 0.04 ^d	3.76 ± 0.13 ^d	5.96 ± 0.10 ^c	11.77 ± 0.05 ^a	8.65 ± 0.02 ^b
天冬氨酸 Asp	—	—	—	—	0.15 ± 0.06 ^a	—	0.19 ± 0.02 ^a	0.21 ± 0.00 ^a
谷氨酸 Glu	4.49 ± 0.32 ^b	6.14 ± 1.40 ^b	8.12 ± 0.01 ^b	4.71 ± 0.02 ^b	9.02 ± 2.88 ^{ab}	9.52 ± 0.01 ^{ab}	10.26 ± 0.03 ^{ab}	12.12 ± 0.14 ^a
胱氨酸 Cys	—	—	—	—	—	—	2.17 ± 0.01 ^a	2.61 ± 0.01 ^a
酪氨酸 Tyr	—	—	—	—	—	—	1.16 ± 0.08 ^a	1.21 ± 0.00 ^a
组氨酸 His	—	—	—	—	2.01 ± 1.28 ^a	0.78 ± 0.05 ^b	2.49 ± 1.22 ^a	4.42 ± 0.23 ^a
丝氨酸 Ser	0.35 ± 0.02 ^d	0.74 ± 0.02 ^c	0.83 ± 0.02 ^{bc}	—	—	0.71 ± 0.05 ^c	1.39 ± 0.04 ^a	0.88 ± 0.01 ^b
游离氨基酸总量	8.68 ± 0.28 ^g	19.41 ± 1.51 ^f	25.56 ± 0.39 ^f	37.07 ± 0.46 ^e	47.60 ± 6.01 ^d	60.14 ± 0.83 ^c	88.27 ± 2.55 ^b	107.73 ± 1.21 ^a
游离氨基酸种类	7	9	9	9	10	13	16	16

样品经酸水解后共检测到 17 种氨基酸(表 4), Gly 含量最高,其次为 Asp 和 Pro,氨基酸总量没有明显变化规律。

表 4 即食海参 4 ℃贮藏期间氨基酸总量含量的变化(干基)

单位:g/100 g

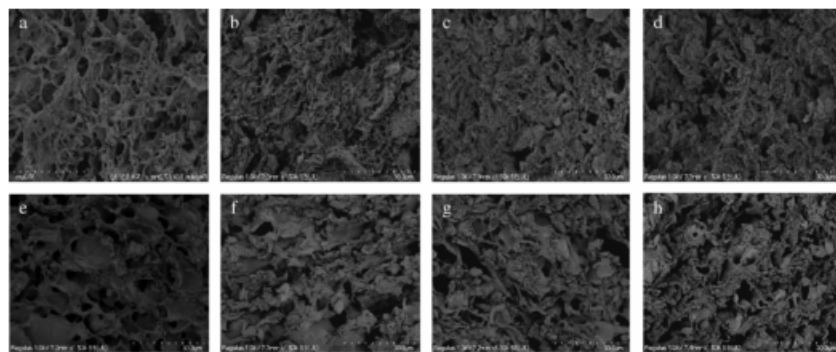
Table 4 Total amino acid content changes of instant sea cucumber during storage at 4 ℃(dry basis)

种类	贮藏时间							
	0 d	2 d	4 d	6 d	8 d	10 d	12 d	14 d
蛋氨酸 Met	1.27 ± 0.39 ^a	1.30 ± 0.34 ^a	1.31 ± 0.39 ^a	1.18 ± 0.40 ^a	1.27 ± 0.24 ^a	1.35 ± 0.32 ^a	1.59 ± 0.01 ^a	1.55 ± 0.06 ^a
苯丙氨酸 Phe	2.59 ± 0.03 ^{ab}	2.50 ± 0.05 ^{ab}	2.44 ± 0.30 ^b	2.65 ± 0.07 ^{ab}	2.64 ± 0.03 ^{ab}	2.55 ± 0.02 ^{ab}	2.70 ± 0.07 ^a	2.72 ± 0.00 ^a
异亮氨酸 Ile	2.82 ± 0.24 ^{ab}	2.72 ± 0.27 ^{ab}	2.77 ± 0.37 ^{ab}	2.80 ± 0.30 ^{ab}	2.37 ± 0.31 ^b	3.02 ± 0.19 ^a	3.09 ± 0.10 ^a	3.10 ± 0.05 ^a
缬氨酸 Val	3.06 ± 0.23 ^a	2.97 ± 0.27 ^a	3.02 ± 0.38 ^a	3.01 ± 0.31 ^a	3.02 ± 0.12 ^a	3.28 ± 0.19 ^a	3.35 ± 0.11 ^a	3.32 ± 0.05 ^a
苏氨酸 Thr	3.71 ± 0.03 ^b	3.66 ± 0.10 ^b	3.94 ± 0.31 ^{ab}	3.95 ± 0.10 ^{ab}	4.06 ± 0.05 ^a	4.07 ± 0.02 ^a	3.94 ± 0.13 ^{ab}	4.08 ± 0.02 ^a
亮氨酸 Leu	3.76 ± 0.18 ^{ab}	3.62 ± 0.23 ^b	3.70 ± 0.44 ^{ab}	3.87 ± 0.27 ^{ab}	3.64 ± 0.17 ^{ab}	4.03 ± 0.10 ^{ab}	4.04 ± 0.13 ^{ab}	4.17 ± 0.00 ^a
赖氨酸 Lys	2.51 ± 0.03 ^a	2.35 ± 0.07 ^{ab}	2.08 ± 0.41 ^b	2.51 ± 0.09 ^a	2.51 ± 0.06 ^a	2.28 ± 0.03 ^{ab}	2.61 ± 0.06 ^a	2.62 ± 0.04 ^a
丙氨酸 Ala	4.78 ± 0.03 ^b	4.71 ± 0.13 ^b	5.51 ± 0.46 ^a	5.23 ± 0.13 ^{ab}	5.57 ± 0.07 ^a	5.36 ± 0.01 ^{ab}	5.03 ± 0.16 ^b	5.39 ± 0.02 ^{ab}
精氨酸 Arg	5.22 ± 0.04 ^b	5.12 ± 0.18 ^b	5.81 ± 0.47 ^a	5.57 ± 0.16 ^a	5.92 ± 0.31 ^a	5.86 ± 0.06 ^a	5.47 ± 0.18 ^{ab}	5.84 ± 0.07 ^a
甘氨酸 Gly	10.24 ± 0.03 ^c	10.26 ± 0.27 ^c	12.48 ± 1.00 ^a	11.37 ± 0.20 ^b	12.20 ± 0.02 ^{ab}	11.60 ± 0.06 ^{ab}	10.77 ± 0.28 ^{bc}	11.55 ± 0.05 ^b
天冬氨酸 Asp	7.06 ± 0.07 ^b	6.88 ± 0.21 ^b	7.54 ± 0.62 ^{ab}	7.44 ± 0.21 ^{ab}	7.73 ± 0.08 ^a	7.69 ± 0.03 ^a	7.39 ± 0.24 ^{ab}	7.72 ± 0.01 ^a
谷氨酸 Glu	10.24 ± 0.12 ^b	10.00 ± 0.31 ^b	11.16 ± 0.91 ^{ab}	10.92 ± 0.29 ^{ab}	11.42 ± 0.27 ^a	11.25 ± 0.02 ^a	10.67 ± 0.33 ^{ab}	11.34 ± 0.02 ^a
胱氨酸 Cys	0.29 ± 0.03 ^a	0.29 ± 0.03 ^a	0.29 ± 0.05 ^a	0.29 ± 0.05 ^a	0.30 ± 0.02 ^a	0.31 ± 0.03 ^a	0.32 ± 0.02 ^a	0.33 ± 0.00 ^a
酪氨酸 Tyr	2.38 ± 0.14 ^a	2.29 ± 0.14 ^a	2.41 ± 0.28 ^a	2.48 ± 0.17 ^a	2.31 ± 0.07 ^a	2.53 ± 0.09 ^a	2.54 ± 0.08 ^a	2.60 ± 0.00 ^a
组氨酸 His	0.93 ± 0.03 ^b	0.84 ± 0.02 ^{bc}	0.76 ± 0.14 ^c	1.10 ± 0.12 ^a	1.11 ± 0.05 ^a	0.83 ± 0.01 ^{bc}	1.02 ± 0.08 ^{ab}	0.96 ± 0.07 ^{ab}
丝氨酸 Ser	3.49 ± 0.03 ^b	3.40 ± 0.09 ^b	3.87 ± 0.37 ^{ab}	3.84 ± 0.10 ^{ab}	4.00 ± 0.04 ^a	3.83 ± 0.00 ^{ab}	3.65 ± 0.13 ^b	3.94 ± 0.05 ^a
脯氨酸 Pro	5.51 ± 0.19 ^b	5.61 ± 0.09 ^b	6.21 ± 0.33 ^a	5.97 ± 0.18 ^{ab}	6.12 ± 0.11 ^{ab}	6.05 ± 0.07 ^{ab}	5.78 ± 0.15 ^b	5.97 ± 0.10 ^{ab}
氨基酸总量	69.86 ± 1.27 ^{ab}	68.52 ± 1.98 ^b	75.30 ± 5.11 ^{ab}	74.18 ± 2.14 ^{ab}	76.15 ± 1.45 ^a	75.89 ± 0.62 ^{ab}	73.96 ± 1.48 ^{ab}	77.21 ± 0.06 ^a

2.11 扫描电镜观察结果

鲜活刺参中含有粗细不等的束状纤维,纤维束间孔隙度较大^[26]。即食海参加工过程中长时间的加热处理,会使束状纤维发生热收缩、卷曲、凝聚,纤维间孔隙度减小,纤维排列紧密。随着蛋白质变性程度不

断增强,胶原纤维断裂,肌肉组织中的纤维变性成明胶状物质,部分纤维会聚集形成片状结构^[27]。从电镜观察结果来看(图 8),即食海参的纤维结构已经不是很清晰,0 d 时能观察到大致纤维结构,而后主要以凝胶状和片状结构为主,未观察到明显变化。



a - 贮藏 0 d; b - 贮藏 2 d; c - 贮藏 4 d; d - 贮藏 6 d; e - 贮藏 8 d; f - 贮藏 10 d; g - 贮藏 12 d; h - 贮藏 14 d

图 8 即食海参 4 ℃贮藏期间扫描电镜观察结果(×1 500)

Fig. 8 Scanning electron microscope observation results of instant sea cucumber during storage at 4 ℃ (×1 500)

3 结论

即食海参在4℃冷藏保存6d后品质下降明显,表现为体积缩小、硬度降低、气味变化、游离氨基酸种类增多等。影响即食海参体壁品质劣变的主要因素是微生物作用,水分的流失也对其贮藏期间的品质变化有重要影响。目前市场上绝大多数的即食海参产品均需冷冻保存,解冻后方能食用,不能做到冷藏保存、常温保存、开袋即食。因此,关于提高即食海参常温条件下贮藏稳定性的相关研究具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 常耀光,刘艳艳,石菲菲,等.海参在加工过程中的组分与食品结构变化[J].水产学报,2022,46(7):1129-1142.
CHANG Y G, LIU Y Y, SHI F F, et al. Changes in composition and food structure of sea cucumber during processing[J]. Journal of Fisheries of China, 2022, 46(7):1129-1142.
- [2] DONG X F, YANG X H, LI H Y, et al. Effects of oxidation on the structure of collagen fibers of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) body wall during thermal processing[J]. LWT, 2021, 138:110528.
- [3] JIANG J W, GAO S, WANG X D, et al. The role of a novel secretory peptidoglycan recognition protein from the sea cucumber *Apostichopus japonicus* in innate immunity[J]. Aquaculture, 2022, 546:737339.
- [4] ZHAO Y E, DONG Y F, GE Q, et al. Neuroprotective effects of NDEELNK from sea cucumber ovum against scopolamine-induced PC12 cell damage through enhancing energy metabolism and upregulation of the PKA/BDNF/NGF signaling pathway[J]. Food & Function, 2021, 12(17):7676-7687.
- [5] WANG Q Q, SHI J Y, ZHONG H, et al. High-degree hydrolysis sea cucumber peptides improve exercise performance and exert anti-fatigue effect via activating the NRF₂ and AMPK signaling pathways in mice[J]. Journal of Functional Foods, 2021, 86:104677.
- [6] HOSSAIN A, DAVE D, SHAHIDI F. Antioxidant potential of sea cucumbers and their beneficial effects on human health[J]. Marine Drugs, 2022, 20(8):521.
- [7] 农业农村部渔业渔政管理局,全国水产技术推广总站,中国水产学会.中国渔业统计年鉴-2022[M].北京:中国农业出版社,2022.
Fisheries Administration of Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, National Fisheries Technology Extension Center, China Society of Fisheries. China Fishery Statistical Yearbook-2022[M]. Beijing:China Agriculture Press, 2022.
- [8] 白颖,冯丁丁,浦源,等.海参低温贮藏过程中品质与理化性质的变化[J].中国食品学报,2021,21(1):208-214.
BAI Y, FENG D D, PU Y, et al. Quality and physicochemical properties of sea cucumber during low temperature storage[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2021, 21(1):208-214.
- [9] 赵园园,薛勇,李兆杰,等.即食仿刺参的制备与常温贮藏期间品质变化研究[J].食品工业科技,2015,36(11):305-308.
ZHAO Y Y, XUE Y, LI Z J, et al. Preparation of fresh-eaten sea cucumber and changes in its quality during room temperature storage[J]. Science and Technology of Food Industry, 2015, 36(11):305-308.
- [10] PROCKOP D J, UDENFRIEND S, LINDSTEDT S. A simple technique for measuring the specific activity of labeled hydroxyproline in biological materials[J]. Journal of Biological Chemistry, 1961, 236(5):1395-1398.
- [11] 张苏平,邱伟强,卢祺,等.全自动氨基酸分析仪法测定4种贝类肌肉中谷胱甘肽和游离氨基酸含量[J].食品科学,2017,38(4):170-176.
ZHANG S P, QIU W Q, LU Q, et al. Determination of glutathione and free amino acids in muscles of four shellfish species by automatic amino acid analyzer[J]. Food Science, 2017, 38(4):170-176.
- [12] DONG X F, SHEN P, YU M Q, et al. (-)-Epigallocatechin gallate protected molecular structure of collagen fibers in sea cucumber *Apostichopus japonicus* body wall during thermal treatment[J]. LWT, 2020, 123:109076.
- [13] WANG J, LIN L, SUN X, et al. Mechanism of sea cucumbers (*Apostichopus japonicus*) body wall changes under different thermal treatment at micro-scale[J]. LWT, 2020, 130:109461.
- [14] DONG X P, LIU W T, SONG X, et al. Characterization of heat-induced water adsorption of sea cucumber body wall[J]. Journal of Food Science, 2019, 84(1):92-100.
- [15] SUN X, ZHU L L, QI X, et al. Cleavage sites and non-enzymatic self-degradation mechanism of ready-to-eat sea cucumber during storage[J]. Food Chemistry, 2022, 375:131722.
- [16] 钟萍,陈鲜丽,罗威,等.不同贮藏温度对鱼肉嫩度和菌落总数的影响研究[J].食品研究与开发,2021,42(7):45-49.
ZHONG P, CHEN X L, LUO W, et al. Effects of different storage temperature on tenderness and total number of bacterial colonies of fish[J]. Food Research and Development, 2021, 42(7):45-49.
- [17] 汤夕瑶,张旭飞,任惠峰,等.冷藏过程中凡纳滨对虾颜色变化与鲜度指标间的相关性研究[J].食品与发酵工业,2022,48(9):170-178.
TANG X Y, ZHANG X F, REN H F, et al. Study on the correlation between the color change and freshness indexes of *Litopenaeus vannamei* during cold storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(9):170-178.
- [18] 冯丁丁,董秀芳,熊欣,等.基于ESR技术研究海参热加工过程中的氧化物[J].中国食品学报,2018,18(5):252-256.
FENG D D, DONG X F, XIONG X, et al. Studies on oxidative products in *Stichopus japonicus* during thermal processing based on ESR technology[J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2018, 18(5):252-256.
- [19] GE L H, XU Y S, XIA W S. The function of endogenous cathepsin in quality deterioration of grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillets stored in chilling conditions[J]. International Journal of Food Science & Technology, 2015, 50(3):797-803.
- [20] 林琳,孙霄,侯虎.贮藏温度对高温高压海参体壁组织结构变化的作用[J].食品与发酵工业,2019,45(19):194-199.
LIN L, SUN X, HOU H. Effects of storage temperature on the structural changes of high temperature and high pressure sea cucumber body wall[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(19):194-199.
- [21] 员璐.海参复水工艺优化及品质研究[D].重庆:西南大学,2016.
YUN L. Research on rehydration process optimization and quality of

- sea cucumber[D]. Chongqing: Southwest University, 2016.
- [22] 张鹏, 肖水水, 李江阔, 等. 电子鼻结合气相色谱-质谱联用技术分析冷藏期间刺参挥发性成分的变化[J]. 食品与发酵工业, 2016, 42(9):204-209.
- ZHANG P, XIAO S S, LI J K, et al. Analysis of volatiles compounds change of sea cucumber during cold storage by electronic nose combined with GC-MS[J]. Food and Fermentation Industries, 2016, 42(9):204-209.
- [23] 尹一鸣, 徐永霞, 张朝敏, 等. 水产品贮藏期间风味劣变机理的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(14):269-274.
- YIN Y M, XU Y X, ZHANG C M, et al. The progress on flavor deterioration mechanism of aquatic products during storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(14):269-274.
- [24] 贾哲, 陈晓婷, 潘南, 等. 双斑东方鲀在冷藏保鲜过程中挥发性风味物质的变化[J]. 食品科学, 2021, 42(20):188-196.
- JIA Z, CHEN X T, PAN N, et al. Changes of volatile flavor compounds in *Takifugu bimaculatus* during refrigeration storage[J]. Food Science, 2021, 42(20):188-196.
- [25] XIONG X, XIE W C, XIE J W, et al. Protein oxidation results in textural changes in sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) during tenderization[J]. LWT, 2021, 144:111231.
- [26] SHOULDERS M D, RAINES R T. Collagen structure and stability[J]. Annual Review of Biochemistry, 2009, 78:929-958.
- [27] PENG Z, HOU H, BU L, et al. Nonenzymatic softening mechanism of collagen gel of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2015, 39(6):2322-2331.

Quality variation of instant sea cucumber *Stichopus japonicus* during storage at 4 °C

YU Di^{1,2}, FU Zhiyu^{1,2}, JIANG Pengfei³, LI Long¹, LIU Yujun¹, FANG Ziyang⁴,
LI Shuangshuang^{4,5}, ZHENG Jie^{1,2*}

1(Liaoning Ocean and Fisheries Science Research Institute, Dalian 116023, China)2(Key Laboratory of Protection and Utilization of Aquatic Germplasm Resource, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Dalian 116023, China)

3(College of Food Science and Technology, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

4(College of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China)

5(Dalian Xinyulong Marine Organisms Seed Industry Technology Co. Ltd., Dalian 116222, China)

ABSTRACT To investigate the quality variation of the body wall of instant sea cucumber during storage at 4 °C, the body wall mass loss rate, moisture content, pH, the total number of bacterial colonies, cathepsin L activity, collagen content, amino acid content, texture, volatile components, and microstructure changes were determined. Results showed that after 6 days of storage, the volume of instant sea cucumber decreased significantly, and the mass loss rate of the body wall reached 21.85%. During storage, the moisture content of the body wall decreased continuously but remained above 93%. The total number of bacterial colonies was about 6×10^5 CFU/g in the first 2 days and increased to 3.7×10^6 CFU/g on the 14th day. The pH value dropped from 8.73 to 6.88. Cathepsin L activity decreased slowly and was always lower than 150 U/mg. The hardness, stickiness, and chewiness were negatively correlated with the storage time, while the springiness and cohesiveness were positively correlated with the storage time. During the first 6 days, the main volatile compounds of instant sea cucumber were inorganic sulfide, and then methyl compounds, inorganic sulfide, alcohols, and ketones gradually increased, while nitrogen and oxygen compounds decreased correspondingly. Collagen content ranged from 27.27% to 31.15%, and the effect of storage time on collagen content was not significant. The total amount of amino acids had little change. There were 7-9 kinds of free amino acids in the first 6 days and 16 kinds after 12 days. SEM results showed that the fibers of the samples were mainly gelatinous and flaky, and the changes were not significant. The physicochemical properties of instant sea cucumber changed and its quality decreased obviously after storage at 4 °C for 6 days. The main factor of body wall instability of instant sea cucumbers was microbial action, followed by water loss.

Key words instant sea cucumber; 4 °C storage; bacterial colony; change rule