

# 温度和壳寡糖对海胆贮藏品质的影响

王超, 薛勇\*, 赵明明, 张莉莉, 宋金红, 薛长湖

(中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东 青岛 266003)

**摘要:** 研究温度和壳寡糖质量浓度对马粪海胆(*Hemicentrotus pulcherrimus*)冷藏过程中品质变化的影响。4℃和0℃条件的贮藏特性, 并采用4种不同质量壳寡糖对马粪海胆进行处理, 以感官评定、细菌总数、挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)、pH值为指标, 对其贮藏过程中的品质变化进行测定。结果表明: 与4℃相比, 0℃条件各项指标均较低( $P < 0.05$ ), 将该温度条件与壳寡糖处理复合后, 保鲜效果明显增强( $P < 0.05$ ), 但不同壳寡糖质量组之间的各项指标差异不大( $P > 0.05$ ), 与4℃对照相比, 0.1g/100mL壳寡糖质量浓度浸泡处理后冰温贮藏可延长货架期5~6d。

**关键词:** 马粪海胆; 壳寡糖; 温度; 贮藏品质

## Effects of Temperature and Chitooligosaccharide on Storage Quality of Sea Urchin

WANG Chao, XUE Yong\*, ZHAO Ming-ming, ZHANG Li-li, SONG Jin-hong, XUE Chang-hu

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China)

**Abstract:** In order to explore the effects of temperature and chitooligosaccharide on storage quality of sea urchin, the quality changes of *Hemicentrotus pulcherrimus* treated with chitooligosaccharide at various concentrations during storage at 0 or 4 °C were evaluated by sensory quality, total bacterial count, total volatile base nitrogen (TVB-N), pH. The quality of *Hemicentrotus pulcherrimus* without chitooligosaccharide treatment was also determined in the same manner. The results indicated that each quality index of *Hemicentrotus pulcherrimus* stored at 0 °C was significantly lower than that of *Hemicentrotus pulcherrimus* stored at 4 °C ( $P < 0.05$ ). Moreover, chitooligosaccharide treatment at 0 °C significantly enhanced the preservative effect of *Hemicentrotus pulcherrimus* ( $P < 0.05$ ). However, the change of chitooligosaccharide concentration did not exhibit obvious impact on each quality index of *Hemicentrotus pulcherrimus* during storage ( $P > 0.05$ ). The shelf-life of *Hemicentrotus pulcherrimus* treated with chitooligosaccharide at the concentration of 0.1 g/100 mL during storage at 0 °C showed an extension of 5–6 days as compared with storage at 4 °C.

**Key words:** *Hemicentrotus pulcherrimus*; chitooligosaccharide; temperature; storage quality

中图分类号: TS254.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2011)18-0329-04

海胆(sea urchins)属于棘皮动物门(Echinodermata)、海胆纲(Echinoidea), 其可食部分主要是生殖腺, 内含大量的蛋白质、氨基酸、高不饱和脂肪酸、糖类和和其他生理活性物质<sup>[1]</sup>, 既具有独特的药用功能, 又具有很好的食用价值, 作为名贵的海珍品在日本的海产品市场上属于高档消费产品之一<sup>[2]</sup>。我国对日本的海胆出口量仅低于美国、智利、加拿大位居世界第4位<sup>[3]</sup>, 主要可食品种有马粪海胆(*Hemicentrotus pulcherrimus*)、虾夷马粪海胆(*Strongylocentrotus*)、光棘球海胆(*Strongylocentrotus nudus*)、紫海胆(*Anthocardia crassispina*)等, 其中马粪海胆主要分布在我国黄海、

渤海沿岸, 浙江、福建沿海以及日本沿岸<sup>[4]</sup>。随着人们消费水平的提高, 对海胆的品质需求也日益增长, 但由于其极易腐败的特性, 世界范围内的许多海胆原料会因贮运过程中的品质下降而降低其经济价值, 甚至被废弃<sup>[5]</sup>。因此, 如何选用合适的保鲜技术应用于海胆产品, 最大限度的维持海胆原料的原有鲜度及经济价值、满足消费者的品质需求是亟待解决的问题。

壳寡糖(Chito-oligo saccharide)又名几丁寡糖, 是壳聚糖经降解后聚合度为2~10的产物, 与壳聚糖相比, 其水溶性较好, 并且同样具有很好的抗菌作用<sup>[6-8]</sup>, 现有学者将其应用到原料乳中<sup>[9]</sup>, 很好的解决了壳聚糖

收稿日期: 2010-12-01

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)

作者简介: 王超(1987—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水产品加工与贮藏。E-mail: qd-chao1208@163.com

\*通信作者: 薛勇(1976—), 男, 讲师, 博士, 研究方向为水产加工与贮藏。E-mail: xueyong@ouc.edu.cn

应用时的溶解度问题。利用不同质量浓度的壳寡糖对海胆生殖腺进行处理,并添加了极少量的乳酸,通过对其贮藏过程中感官、微生物、化学方面的品质指标测定来综合反映海胆生殖腺的温度贮藏特性及壳寡糖的保鲜效果,以期对海胆生殖腺的品质评定及壳寡糖在海胆保鲜中的应用提供一定的依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

鲜活的大连马粪海胆(10月份),由大连獐子岛渔业集团股份有限公司提供,平均壳径约为5~6cm。海胆捕捞上岸后,加冰保藏于泡沫箱中,20h内空运送至实验室。

### 1.2 仪器与设备

电子天平 北京奥多利斯天平有限公司;电动匀浆机 国华科技有限公司;超净工作台 苏净集团安泰公司;HPS-250生化培养箱 哈尔滨市东联电子技术开发有限公司;CT-2000高压灭菌锅 天津市超拓科贸有限公司;pHS-3S型pH计 上海大普仪器有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 海胆处理工艺

海胆运送至实验室后,剔除已死个体,剩下的经低温控水后,快速的破壳、取肉、去内脏,所得的海胆生殖腺分别置于(I)0.1、(II)、(III)0.7、(IV)1g/100mL壳寡糖溶液中浸泡5min,浸泡比例约为100:200(g/mL),所用壳寡糖溶液均用3.5g/100mL无菌人工海水配制的0.1g/100mL乳酸溶液配制而成,并置于冰水混合物中预先冷却备用。浸泡结束后取出,棉纱布沥干,以片状形式均匀整齐的摆放于铺有滤纸的平皿中,封口,置于装有冰水混合物的泡沫箱中4℃冰箱中贮藏,同时增加0℃对照(冰水混合物中)、4℃对照(直接放于冰箱中)分别于第1、3、6、9、12天取样进行分析,对海胆生殖腺的感官品质、细菌总数、TVB-N值和pH值进行测定。

#### 1.3.2 感官评定

采用表1对马粪海胆的感官品质进行评定,此表在前人研究的基础上<sup>[10-11]</sup>进行改进,由接受过严格的感官评定培训并具有感官评定经验的5名人员,按照表1从

外观、色泽、气味和滋味4个方面对海胆生殖腺的感官品质进行综合评定。

#### 1.3.3 总挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)的测定

按微量扩散法进行测定<sup>[12]</sup>。称取10g海胆生殖腺,加蒸馏水至100mL,均质处理后搅拌30min,过滤,取1mL滤液和1mL饱和碳酸钾溶液分别加于康威氏皿的外室两侧,内室加入1mL 20g/L硼酸吸收液和1滴混合指示液。待滤液加入后立即盖好,轻轻转动使外室两液混合,置于37℃烘箱内放置2h,揭去盖,用盐酸标准溶液(0.01mol/L)对内室液体进行滴定,同时做空白试验,根据消耗的盐酸量计算TVB-N的含量,每个样品做2个平行。

#### 1.3.4 细菌总数测定

称取5g海胆生殖腺,加入45mL 0.85g/100mL无菌生理盐水,经研磨、振荡摇匀后即得1:10的样品稀释液,用无菌移液枪取1mL稀释液,加入9mL 0.85g/100mL无菌生理盐水中,振荡摇匀,即得1:100稀释液,按照此方法逐次10倍递增稀释,选取2~3个合适的梯度稀释液,各取100μL均匀涂布于营养琼脂平板上,置37℃恒温培养箱中培养<sup>[13]</sup>,48h后计数,各稀释液做2个平行。

#### 1.3.5 pH值测定

取5g海胆生殖腺加入45mL蒸馏水中进行匀浆,离心后取上清液,以pH计测定,每个试样做2个平行。

### 1.4 数据处理

应用SPSS 13.0软件进行数据分析,单因素(One-Way ANOVA),差异检验采用Duncans' smultiple-range test检验组间的差异,以 $\alpha=0.05$ 作为差异显著的标准。数据以“平均值±标准偏差”表示。

## 2 结果与分析

### 2.1 感官品质的变化

如图1所示,随贮藏时间的延长,各组得分均呈下降趋势。贮藏前期,水产品外观品质的下降主要是由内源性酶的作用引起的<sup>[14]</sup>,本实验中壳寡糖组的外观得分与其他两个对照组相比较低,这可能与其对内源性蛋白酶活性的抑制作用有关<sup>[15]</sup>;随贮藏时间的延长,海

表1 马粪海胆感官评定标准

Table 1 Sensory evaluation standards of *Hemicentrous pulcherrimus*

| 分数 | 外观                          | 色泽         | 气味          | 滋味         |
|----|-----------------------------|------------|-------------|------------|
| 5  | 质地细密,无明显的溶化现象;膜瓣坚实、完整       | 亮橙黄色,光泽度较好 | 浓郁的鲜香气味     | 极强的鲜味      |
| 4  | 质地较细密,开始出现微小的溶化斑点;膜瓣稍松软,较完整 | 橙黄色,光泽度一般  | 淡淡的清香气味     | 较有鲜味       |
| 3  | 表面开始粗糙,有较多的溶化斑点出现,触碰易碎      | 淡橙黄色,稍有光泽  | 鲜香气味消失,基本无味 | 稍有鲜味       |
| 2  | 质地中等粗糙,膜瓣有散碎,断裂处组织成浆状       | 暗橙黄色,基本无光泽 | 淡淡的腥味       | 鲜味消失,稍伴有苦味 |
| 1  | 表面质地很粗糙,基本不成形               | 褐黄色,完全无光泽  | 较强的腐败气味     | 苦味等腐败滋味严重  |

胆的鲜味消失,腥味等不良气味、滋味出现,其中4℃组于贮藏的第6天腥味已比较明显,而经壳寡糖处理的IV组中海胆仍有淡淡的清香气味。这种不良气味和滋味的产生主要是微生物代谢产生的游离氨基酸、游离脂肪酸及其他挥发性气味物质所导致的<sup>[11]</sup>,苦味的出现与次黄嘌呤(hypoxanthine, Hx)的积累也有一定的关系<sup>[16]</sup>;与其他3个指标相比,色泽得分在所有组中都下降的较快,这可能与贮藏过程中的水分散失及类胡萝卜素的变化有关。以评定总分12分为感官接受限,6组样品货架期分别为10.1、10.2、10.3、10.4、6.6d和4.6d。

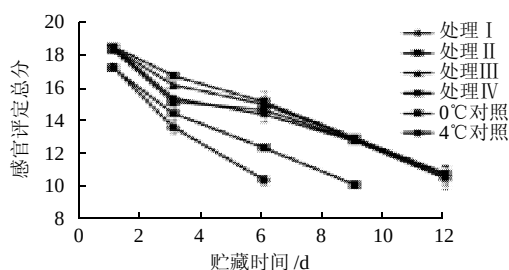


图1 壳寡糖质量浓度对马粪海胆贮藏过程中感官品质的影响

Fig.1 Effect of chitooligosaccharide concentration on sensory quality of *Hemicentrotus pulcherrimus* during storage

## 2.2 细菌总数(total viable counts, TVC)的变化

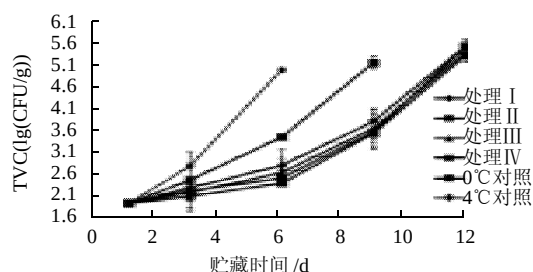


图2 壳寡糖质量浓度对马粪海胆贮藏过程中细菌总数的影响

Fig.2 Effect of chitooligosaccharide concentration on total bacterial count in *Hemicentrotus pulcherrimus* during storage

如图2所示,在0.1~1.0g/100mL范围内细菌增殖速度与壳寡糖质量浓度呈负相关关系,但差异不很明显( $P > 0.05$ )。经测定10月份马粪海胆生殖腺的初始菌数为 $(1.94 \pm 0.05)(\lg(\text{CFU/g}))$ 。贮藏前3d,与4℃相比,0℃条件下各组细菌总数增长较为缓慢,这主要是由于低温作用使初始细菌中不耐低温的细菌死亡,中低温细菌暂时处于延滞期阶段<sup>[17]</sup>。贮藏第6天,4℃组细菌总数已达 $(5.02 \pm 0.05)(\lg(\text{CFU/g}))$ ,超过海胆行业标准<sup>[18]</sup>中50000CFU/g ( $4.69(\lg(\text{CFU/g}))$ )的要求,而0℃各组均低于 $3.20(\lg(\text{CFU/g}))$ ,从而证明贮藏前期冰温在延缓微生物增长方面起主要作用,但经不同质量浓度壳寡糖处理后的各组之间仅I与IV存在显著差异( $P < 0.05$ )。贮藏后期,壳寡糖对微生物的抑制作用较明

显的体现出来,可能是其通过干扰微生物的DNA复制和转录作用来实现的<sup>[19-20]</sup>,贮藏第9天0℃空白组细菌总数已达 $(5.18 \pm 0.14)(\lg(\text{CFU/g}))$ ,远远超过行业标准的要求,而经壳寡糖处理的各组均低于 $3.89(\lg(\text{CFU/g}))$ ,微生物总数仍被控制在较低的水平,若以海胆行业标准中对细菌总数的要求为指标来评定海胆产品的货架期,6组样品货架期分别为10.5、10.7、10.9、10.8、7.7、5.4d,与感官评定结果较为一致,即与4℃贮藏相比,冰温可以将海胆的货架期延长2d,而添加壳寡糖之后,该延长效应可增加至5~6d,即延长效应增加1倍多。但是整个贮藏过程中不同质量浓度的壳寡糖对海胆生殖腺的感官品质影响及抑菌效应差别不大( $P < 0.05$ )。在本实验质量浓度范围内,随壳寡糖质量浓度的增高,感官评定总分和细菌总数相对有所降低,但综合考虑感官评定、抑菌程度与生产成本后,0.1g/100mL壳寡糖溶液浸泡可以对海胆生殖腺的抑菌保鲜起到较好的作用,延长货架期5~6d。

## 2.3 TVB-N值的变化

水产品死后腐败过程主要是由微生物和内源性酶的作用引起的,这两种作用会使水产品中蛋白质分解产生大量的挥发性氨和三甲胺、二甲胺等碱性的低级胺类化合物,因其沸点低、易挥发、呈碱性,能与酸作用生成相应的盐,所以被称为TVB-N值。各贮藏条件下海胆TVB-N变化趋势如图3所示经测定,马粪海胆生殖腺初始TVB-N值为 $(6.39 \pm 0.15)\text{mg}/100\text{g}$ ,贮藏前3d,除4℃对照组外,其他各组TVB-N值增长均较缓慢。6d后4℃组达到 $(36.7 \pm 0.52)\text{mg}/100\text{g}$ ,而添加壳寡糖的海胆TVB-N值一直维持在17mg/100g以下,其中1.0g/100mL质量浓度组的TVB-N值为 $(12.34 \pm 0.)\text{mg}/100\text{g}$ ,与0℃对照组第3天的TVB-N值水平相当,从而可以证明壳寡糖的加入对于降低海胆TVB-N值的增长具有很好的效果,这与细菌总数的变化较为一致,因而可推测该种现象与壳寡糖对微生物增殖的抑制作用有关,也可能是对微生物的生长代谢产生抑制,从而降低了微生物对海胆非蛋白氮的氧化脱氨基等作用<sup>[15]</sup>。

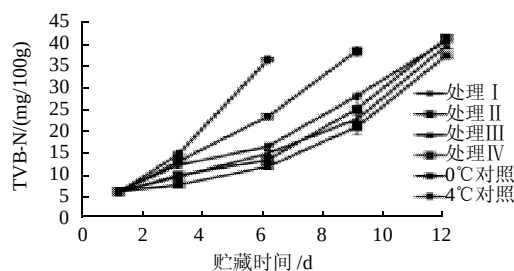


图3 壳寡糖质量浓度对马粪海胆贮藏过程中TVB-N值的影响

Fig.3 Effect of chitooligosaccharide concentration on TVB-N of *Hemicentrotus pulcherrimus* during storage

## 2.4 pH 值的变化

pH 值的变化趋势可从一定程度上反映水产品贮藏过程中的品质状况<sup>[21]</sup>。从图 4 可知, 马粪海胆的初始 pH 值为 6.62, 经壳寡糖溶液浸泡之后则表现出较低的 pH 值, 可能是浸泡过程中乳酸渗入的结果。随贮藏时间的延长, pH 值呈现先下降后上升的趋势, 贮藏初期, 微生物作用不是很明显, 主要是体内的糖原降解产生的乳酸等物质使 pH 值有所降低, 贮藏后期微生物会将原料中的蛋白质、氨基酸及其他含氮物质分解为氨、三甲胺、吲哚、组胺等物质, 从而使 pH 值有所上升。经壳寡糖溶液浸泡处理后, 海胆 pH 值的降低在一定程度上增强了壳寡糖对微生物的抑制效果, 同时也可对内源性蛋白酶活性产生一定的抑制效果<sup>[15]</sup>, 这种双重抑制作用最终又导致氨、三甲胺等碱性物质的生成减少, 即 pH 值的升高趋势变缓, 从而起到较好的保鲜效果。本实验中 0.1g/100mL 质量浓度组从第 6 天开始出现明显的增长趋势, 而其他 3 个质量浓度组则延至第 9 天开始出现上升趋势, 可能是低质量浓度壳寡糖对微生物的抑制作用与其他 3 组相比稍弱一些, 因而含氮物质的分解速度相对较快。

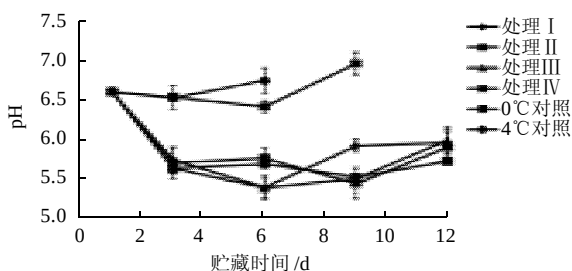


图 4 壳寡糖质量浓度对马粪海胆贮藏过程中 pH 值的影响  
Fig.4 Effect of chitooligosaccharide concentration on pH of *Hemicentrotus pulcherrimus* during storage

## 3 结 论

与 4℃ 相比, 冰温条件下细菌总数增长较为缓慢, 贮藏第 6 天, 4℃ 组细菌总数已 ( $5.02 \pm 0.05$ )(lg(CFU/g)), 超过海胆行业标准的 要求, 而 0℃ 各组均低于 3.20 (lg(CFU/g)); 冰温条件与壳寡糖处理复合后, 抑菌效果增强, 贮藏第 9 天 0℃ 空白组细菌总数已达 ( $5.18 \pm 0.14$ )(lg(CFU/g)), 而经壳寡糖处理的各组均低于 3.89(lg(CFU/g))。TVB-N 变化与细菌总数变化较为一致; 感官货架期与细菌总数评定的货架期也较为一致, 即与 4℃ 贮藏相比, 冰温可延长货架期 2d, 而添加壳寡糖处理后, 该延长效应可增加至 5~6d。

在本实验质量浓度范围内, 壳寡糖质量浓度的增加对微生物的抑制作用差别不大, 即 0.1g/100mL 壳寡糖质

量浓度浸泡处理后冰温贮藏即可对海胆生殖腺起到较好的保鲜效果。

## 参考文献:

- [1] 牛宗亮, 王荣镇, 董新伟. 马粪海胆生殖腺营养成分的含量测定[J]. 中国海洋药物杂志, 2009, 28(6): 26-30.
- [2] STAMATIS N, VAFIDIS D. Effect of marinating and vacuum storage at 6 °C on the fate of chemical, microbial and sensory quality indices of echinoid gonads *Paracentrotus lividus* Lamark, 1816[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009, 44(8): 1626-2633.
- [3] KELLY M S. Echinodermata[M]. Berlin, Germany: Springer Heidelberg, 2005: 140-165.
- [4] 袁修宝, 曾晓超. 几种经济海胆生殖腺的研究进展[J]. 海洋湖沼通报, 2004(2): 95-100.
- [5] GIANGUZZA P, CHIANTORE M, BONAVIRI C, et al. The effects of recreational *Paracentrotus lividus* fishing on distribution patterns of sea urchins at Ustica island MPA (Western Mediterranean, Italy)[J]. Fisheries Research, 2006, 81(1): 37-44.
- [6] RABEA E I, BADAWY M E, STEVENS C V, et al. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action[J]. Biomacromolecules, 2003, 4(6): 1457-1465.
- [7] 刘碧源, 高仕瑛, 李邦良, 等. 壳寡糖抗菌活性的实验研究[J]. 中国生化药物杂志, 2003, 24(2): 73-75.
- [8] 严钦, 沈月新, 王槌, 等. 壳寡糖的制备及其抑菌性能研究[J]. 食品研究与开发, 2003, 4(2): 26-29.
- [9] 刘芳, 杜鹏, 霍贵成. 壳寡糖对原料乳中微生物抑制作用的研究[J]. 中国乳品工业, 2005, 33(6): 28-30.
- [10] PHILLIPS K, BREMER N, SILCOCK P, et al. Effect of gender, diet and storage time on the physical properties and sensory quality of sea urchin (*Evechinus chloroticus*) gonads[J]. Aquaculture, 2009, 288(3/4): 205-215.
- [11] PHILLIPS K, NIIMI J, HAMID N, et al. Sensory and volatile analysis of sea urchin roe from different geographical regions in New Zealand[J]. LWT - Food Science and Technology, 2010, 43(2): 202-213.
- [12] 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.
- [13] GULSUN O, ESMERAY K, SERHAT O, et al. Sensory, microbiological and chemical assessment of the freshness of red mullet (*Mullus barbatus*) and goldband goatfish (*Upeneus moluccensis*) during storage in ice[J]. Food Chemistry, 2009, 114(2): 505-510.
- [14] TRUDELSTRUP L, DREWES S, HENRIK H. Microbiological quality and shelf life of cold-smoked salmon from three different processing plants[J]. Food Microbiology, 1998, 15(2): 137-150.
- [15] WENJIAO F, JUNXIU S, YUNCHUAN C, et al. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage[J]. Food Chemistry, 2009, 115(1): 66-70.
- [16] FLETCHER G C, STATHAM J A. Shelf-life of sterile yellow-eyed mullet (*Aldrichetta forsteri*) at 4 °C[J]. Journal of Food Science, 1988, 53(4): 1030-1039.
- [17] DONDERO M, CISTERNAS F, CARVAJAL L, et al. Changes in quality of vacuum-packed cold-smoked salmon (*Salmo salar*) as a function of storage temperature[J]. Food Chemistry, 2004, 87(4): 543-550.
- [18] 大连水产公司. SC/T 3902 — 2001 海胆制品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [19] HADWIGER LA, BECKMAN J M. Chitosan as a component of *Pea - Fusarium solani* interactions[J]. Plant Physiology, 1980, 66(2): 205-211.
- [20] BENHAMOU N, KLOEPPER J W, TUZUN S. Induction of resistance against *Fusarium wilt* of tomato by combination of chitosan with an endophytic bacterial strain: ultrastructure and cytochemistry of the host response[J]. Planta, 1998, 204(2): 153-168.
- [21] MANAT C, SOOTTAWAT B, WONNOP V, et al. Changes of pigments and colour in sardine (*Sardinella gibbosa*) and mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) muscle during iced storage[J]. Food Chemistry, 2005, 93(4): 607-617.