

# 两种植物提取物对即食海参体壁胶原蛋白稳定性的影响

赵园园, 薛勇, 董军, 李兆杰, 王玉明, 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:** 本文通过用天然植物提取物交联胶原蛋白的方法, 提高海参胶原蛋白稳定性, 为海参加工提供理论基础。本文以刺参为原料, 研究不同处理的即食海参体壁的交联度, 以及在 37 °C 贮藏过程中的质构变化, 蛋白质降解度的变化和海参体壁微观结构等的变化。结果表明, 用五倍子提取物和诃子提取物交联处理的海参体壁的弹性明显高于空白组海参, 诃子处理组和五倍子处理组的海参分别比空白组高出 1.16 倍和 1.58 倍; 交联处理的海参体壁蛋白的降解率分别比空白组海参降低 20%~30%; 经过水分含量、水分活度以及水分状态分析, 诃子处理组和五倍子处理组海参的水分含量分别比空白组降低 13.12% 和 16.78%, 水分含量的降低有助于延长即食海参贮藏稳定性。在 37 °C 贮藏过程中, 交联组海参的感官评分比空白组高出一倍多, 具有更容易被消费者所接受的感官要求。

**关键词:** 海参; 贮藏稳定性; 交联剂; 质构

文章编号: 1673-9078(2015)11-113-119

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.11.019

## Effect of Two Plant Extracts on the Stability of the Body Wall Collagen in Instant Sea Cucumber

ZHAO Yuan-yuan, XUE Yong, DONG Jun, LI Zhao-jie, WANG Yu-ming, XUE Chang-hu

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

**Abstract:** The stability of sea cucumber collagen was improved by crosslinking with natural plant extracts. These data provide a theoretical basis for sea cucumber processing. Sea cucumber *Apostichopus japonicus* was used as the raw material. The degree of crosslinking of instant sea cucumber body wall with different treatments as well as changes in the texture, the degree of protein degradation, and the microstructure of the instant sea cucumber body walls during storage at 37 °C were studied. The results indicated that the elasticity of the body wall of instant sea cucumber crosslinked by *Galla chinensis* and *Fructus chebulae* extracts was significantly higher than that of the control group by 1.58 times and 1.16 times, respectively. Compared with the control group, the degree of protein degradation of the body wall of the crosslink treated instant sea cucumbers was reduced by 20~30%. The moisture content, water activity, and moisture state analysis showed that the moisture contents of *Galla chinensis* and *Fructus chebulae* treated groups were 13.12% and 16.78% lower than that of the control group, respectively. The decreasing moisture content of the instant sea cucumber helped improve its storage stability. During the storage at 37 °C, the sensory scores of the sea cucumber in crosslinking groups were twice as high as those of the control group and met the sensory requirements that were more easily accepted by consumers.

**Key words:** sea cucumber; storage stability; crosslinking agent; texture

海参属棘皮动物门(*Echinodermata*), 海参纲(*Holothuroidea*), 是海洋中最常见的无脊椎动物<sup>[1]</sup>。目前, 全球已知的海参种类有1100余种, 我国的海参种类约有140多种, 其中可食用的约20种, 以刺参最为名贵<sup>[2]</sup>。

身健体的理想滋补品和佐膳珍品, 其滋补强身作

收稿日期: 2015-02-04

基金项目: 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT1188)

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: 薛勇(1976-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 水产品加工

用在历代医著中多有记载: 海参, 味甘咸、补肾经、刺参具有较高的营养价值, 在我国一直被视为强益精髓、生血、治疗溃疡生肌<sup>[3]</sup>, 明代《食用本草》称其有“补元气, 益五脏六腑, 生精壮阳、延年益寿”之效<sup>[4]</sup>, 并将其列为滋补药物。刺参美味, 且营养价值高, 深受人们的欢迎, 但是由于海参体内含有自溶酶, 在一定的外界条件刺激下, 经过表皮破坏、吐肠、溶解等过程很容易自溶(自行化为液体)<sup>[5]</sup>, 而且鲜活刺参具有水产品易变性, 易腐败的共性, 自身又具有自溶现象, 不易长期保存, 这给海参的贮藏、保鲜、运

输以及加工等环节带来诸多技术难题,因此目前市场上流通的海参产品形式仍以海参干制品为主。传统的保鲜和加工方法大多效果比较差,且造成大量的生物活性成分的破坏和营养的损失。目前的海参食用形式除了少量生食外,大部分鲜活海参被加工成冻干刺参、淡干刺参、盐渍刺参、高压刺参等,但是这些海参产品的加工方式简单,食用比较麻烦,因此探究一种能稳定海参体壁胶原蛋白的方法更为迫切。

目前稳定胶原蛋白结构的方法主要通过交联作用,本实验中采用可作为药食同源的两种植物提取物作为生物交联剂,分别是诃子和五倍子,诃子(*Fructus Chebulae*)又名诃黎勒、诃黎、随风子、为使君子科植物的果实<sup>[6]</sup>,诃子果实中含有丰富的多元酚,约为30%左右。五倍子(*Galla chinensis*)别名倍子、百虫仓、木蓼子、文蛤等,其主要有效成分五倍子单宁又称五倍子鞣质,由7~9个分子没食子酸和1分子葡萄糖缩合而成,含量约为60%~70%<sup>[7]</sup>。这两种提取物中所含有的多元酚的结构赋予它一系列独特的化学性质,能与蛋白质、多糖和生物碱发生化学反应,利用这一点性质使其在食品、医药、化妆品以及保健品方面都有一定的利用。

本研究以提高即食海参贮藏稳定性为目的,研究五倍子提取物和诃子提取物两种生物交联剂对海参体壁胶原蛋白的影响,探讨其与海参体壁交联的机理。本研究旨在提高即食海参体壁胶原蛋白稳定性,但是目前相关报道比较少。本实验目的在于为即食海参加工提供理论指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

鲜活刺参(青岛仿刺参):市售,冰箱冷藏备用;氯化钠、盐酸、三氟乙酸等均为国产分析纯。TMS-Pro物性测试仪,美国FTC公司;HH-4数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;Alpha 1-4LD冷冻干燥机,德国Christ公司;KDN-08消化炉,上海新嘉电子有限公司;DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱,上海精宏实验设备有限公司;GL-G-II立式离心机,上海安亭科学仪器厂;NETZSCH DSC 200PC差示热扫描仪,德国NETZSCH公司;NMI核磁共振成像分析仪,上海纽迈电子科技有限公司生产

### 1.2 样品处理

#### 1.2.1 海参预处理

将鲜活刺参,用剪刀剖开腹部,去内脏,去掉石

灰嘴,并清洗干净,置于4℃条件下保存备用。

#### 1.2.2 植物提取物的制备

诃子提取物和五倍子提取物的方法 选取干燥的诃子10g,加入500mL水,沸水浴2h,过滤取得滤液备用。五倍子提取液的制备方法同上。

### 1.3 即食海参体壁交联方法

取上述制备的稳定剂溶液200mL,将海参样品放于稳定剂溶液中,料液比为1:3(m/V),在70℃条件下反应4h,然后沥干水分,包装,灭菌(121℃,15min)后于37℃恒温培养箱中贮藏观察。

### 1.4 实验方法

#### 1.4.1 TPA质构分析<sup>[8]</sup>

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。

#### 1.4.2 海参体壁贮藏过程中的非蛋白氮含量的测定

非蛋白氮的含量测定方法如下<sup>[9]</sup>:取海参体壁10g,加10倍体积A(15.6mmol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 3.5mmol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, pH 7.5)用匀浆机在10000r/min下匀浆5min,匀浆液在冷冻离心机中离心(5000g, 15min),此提取过程重复操作三次。上清液部分处理:加入50% TCA使上清液最终三氟乙酸(TCA)浓度达到10%,在离心机中5000g离心15min,收集上清液部分为非蛋白氮,沉淀部分为不溶性蛋白。

#### 1.4.3 水分含量的测定

用恒温干燥法(GB/T 5009.3-2010)测量样品中的水分含量。

#### 1.4.3 水分活度的测定

将样品切成小碎块,置于HD-3A型智能水分活度测量仪进行水分活度测定。室温下测试时间20min。水分活度测量仪事先用饱和NaCl溶液进行校准。

#### 1.4.4 T<sub>2</sub>水分分布<sup>[10]</sup>

利用核磁共振仪对交联前后的刺参体壁样品进行T<sub>2</sub>加权测水分分布。MiniMR上海纽迈电子科技有限公司生产,共振频率23.309MHz,磁体强度0.55T,线圈直径为60mm,磁体温度32℃。低场核磁共振的信号量定标直接测定海参含水率。核磁共振仪的信号来源主要是氢质子,氢质子越多,说明含水率越高;反之则越低。

使用含油含水率测试软件,测试参数如下:P90

(us)=15, PI80(us)=30.00, TD=67320, SW(kHz)=200, D3(us)=0, TR(ms)=500, RGI=20, RG2=3, NS=16, EchoTime(us)=100, EchoCount=2500。

将样品吸干表面的水,置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心,利用CPMG脉冲序列测定样品的自旋-自旋弛豫时间(T<sub>2</sub>)。CPMG实验采用的参数:采样点数TD=160160, P90(us)=15, P180(us)=30.00, SW(kHz)=200, D3(us)=70, TR(ms)=4000, RGI=20, RG2=3, NS=8, EchoTime(us)=200, EchoCount=3500,利用核磁共振弛豫时间反演拟合软件得到T<sub>2</sub>图像。

#### 1.4.5 海参体壁胶原热变性温度的测定

采用DSC分析仪对样品的差示热扫描分析条件如下<sup>[11]</sup>:10~12 mg样品至于密闭的坩埚中,空坩埚作为参照。一次升温过程,从30~150℃以5℃/min速率持续升温。采用Proteus软件进行数据的采集和处理。测试前所有样品稳定在恒定湿度环境中。

#### 1.4.6 海参体壁交联度的测定<sup>[12]</sup>

精密称取冷冻干燥后样品10 mg,置于50 mL具塞试管中,加0.5% TNBS溶液1 mL和4%碳酸氢钠溶液1 mL,于40℃水浴加热4 h后,加6 mol/L盐酸溶液3 mL,置热压灭菌器内于120℃加热1 h,所得溶液加水5 mL稀释,用乙醚萃取3次,每次20 mL,弃去乙醚层。吸取水相5 mL,水浴加热20 min,至室温后加水稀释,摇匀,在346 nm波长处测定吸光度<sup>[11]</sup>。其中空白溶液,在加1 mL 0.5% TNBS溶液之前先加入3 mL 6 mol/L盐酸溶液,其余操作同上。

计算公式如下:

$$\frac{\text{moles } \varepsilon\text{-amino groups}}{\text{g gelatin}} = \frac{2(\text{Absorbance})(0.020\text{L})}{(1.46 \times 10^4 \text{ L/mole} \cdot \text{cm})(b)(x)}$$

其中,1.46×10<sup>4</sup>为三硝基苯衍生物的摩尔吸收系数;b为光程,单位为cm;x为样品重量,单位为g。

#### 1.4.7 海参体壁交联前后的微观结构观察

交联处理前后的海参体壁微观结构观察,扫描电镜观察微观结构,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5×5×5 mm的块状样品置于体积分数5%戊二醛溶液(0.2 mol/L磷酸盐缓冲液pH 7.2)中在4℃固定4 h,然后用蒸馏水漂洗2 h,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。放大倍数为600倍。

#### 1.4.8 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。

#### 1.4.9 数据处理

采用Orign 8.1和Spss 17.0数据分析软件处理。

## 2 结果与分析

### 2.1 交联处理对海参质构特性的影响

表1 海参体壁交联前后质构特性参数的变化

Table 1 Changes in TPA parameters of sea cucumber after

名称	硬度/N	弹性	内聚性	咀嚼性/N
空白组	1.33±0.10 <sup>a</sup>	4.81±0.78 <sup>a</sup>	0.79±0.04 <sup>a</sup>	11.09±0.12 <sup>a</sup>
诃子处理组	2.98±0.32 <sup>b</sup>	5.61±0.18 <sup>a</sup>	0.79±0.01 <sup>a</sup>	12.55±0.32 <sup>a</sup>
五倍子处理组	3.51±0.64 <sup>b</sup>	7.59±0.49 <sup>b</sup>	0.78±0.03 <sup>a</sup>	13.03±0.24 <sup>a</sup>

注:同列上表字母不同表示差异性显著,p<0.05,下同。

表1为交联处理完贮藏之前的海参体壁以及空白组的TPA分析结果。从表中可以看出交联后和未交联的海参体壁的硬度、弹性、内聚性、以及咀嚼性等参数变化。硬度可能与其肌肉组织中胶原纤维的断裂以及网状结构破坏有关。硬度越强表明胶原纤维相互之间聚集越为致密,具有较为致密的胶原纤维网络结构<sup>[13]</sup>。从图中的数据可以看出,诃子处理组和五倍子处理组的海参的硬度特性和弹性方面都高于空白组海参,弹性上,诃子处理组和五倍子处理组的海参分别比空白组高出1.16倍和1.58倍,因此说明植物提取物作为交联剂能够明显保持海参比较好的弹性特性,使胶原组织结构更为紧密,不易降解。

在本实验中的五倍子和诃子提高了海参体壁的弹性特性,因此有望作为一种新型生物交联剂来介入海参体壁,提高海参体壁胶原纤维的结构稳定性,延长即食海参货架期的同时,满足消费者的感官需要以及即食海参工业化和市场化的需要。

### 2.2 海参体壁在贮藏过程中的蛋白质降解度

#### 分析

胶原蛋白约占海参体壁的70%,因此蛋白质含量的变化是表征海参体壁贮藏稳定性的重要标志。水溶性氮即非蛋白氮(小肽及氨基酸)所占总氮的比例间接反映了海参中蛋白质的降解率<sup>[14]</sup>,上述不同稳定剂处理的海参是彻底灭菌后放在37℃无菌环境下,放置一个月的时间测得的海参体壁蛋白的降解程度,从图1中可以看出,在贮藏30天时,用诃子提取物处理的和五倍子提取物处理的海参体壁胶原蛋白的降解度

分别比空白组降低 20% 和 30%，这说明交联剂与胶原蛋白发生的共价结合作用使胶原蛋白结构稳定不容易降解。党美林等<sup>[15]</sup>用天然多酚改性鱼鳞胶原蛋白制备复合材料，研究表明多酚不会增加复合材料的毒性，而且所制备材料的抗酶解能力比空白组有显著提高，主要机理是多酚中含有丰富的酚羟基，能够与胶原蛋白肽链上的游离氨基以及羧基等产生氢键相互作用，从而稳定了胶原蛋白的三股螺旋的空间结构，进一步使胶原蛋白自身结构稳定的同时提高了胶原蛋白的抗酶解能力。在此实验中，诃子提取物的主要成分是诃子酸，是一种水解性单宁，分子中含有三个酚羟基，能够与胶原蛋白肽链上的氨基发生交联作用。五倍子提取物的主要成分是没食子酸，化学名为 3, 4, 5-三羟基苯甲酸，同样含有的三个酚羟基为交联作用提供桥梁，两种植物提取物处理的海参体壁的贮藏期间的贮藏稳定性明显提高，也可能是基于这一原理。

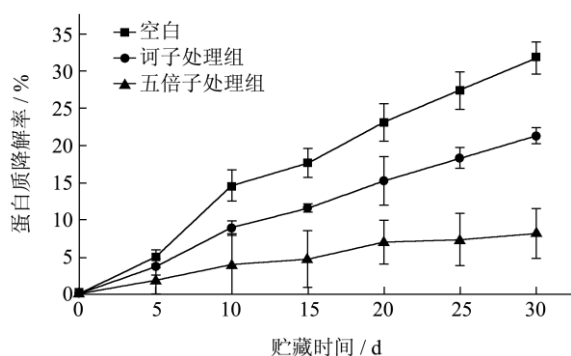


图 1 交联后海参在贮藏过程中蛋白降解率 (%) 变化

Fig.1 Changes in the protein degradation rate of cross-linked *A. japonicus* samples during storage

### 2.3 水分分析结果

#### 2.3.1 水分含量与水分活度的测定结果

影响即食水产品贮藏稳定性和感官品质的因素很多，其中水分含量与水分活度是影响即食产品货架期以及蛋白稳定性的重要因素。水分活度是指食品中水分存在的状态，即水分与食品结合程度（游离程度）。水分活度值越高，结合程度越低；水分活度值越低，结合程度越高<sup>[16]</sup>。表 2 是所测得的空白组及诃子和五倍子交联后的海参体壁的水分含量与水分活度的数值。从表中可以看出，诃子处理组和五倍子处理组海参的水分含量分别比空白组降低 13.12% 和 16.78%，水分活度比空白组降低了 0.026 和 0.019，空白组的海参无论水分含量还是水分活度都明显高于其他交联剂处理的两组，交联剂的处理能够降低水分子与海参体壁胶原纤维的结合。这说明交联剂的处理对海参体壁的水分影响比较大，同时本实验的实验结果与上一节

的即食海参 37 °C 贮藏实验得到相互验证，可能交联剂介入海参胶原纤维之间，降低了水分含量与水分活度，从而延长了即食海参的货架期，提高了胶原蛋白的稳定性。

表 2 交联后海参的水分含量和水分活度的变化

Table 2 Changes in the moisture content and water activity of cross-linked *A. japonicus* samples

名称	水分含量	水分活度
空白组	0.846±0.09 <sup>a</sup>	0.967±1.08 <sup>a</sup>
诃子处理组	0.735±0.87 <sup>a</sup>	0.941±0.61 <sup>b</sup>
五倍子处理组	0.704±0.37 <sup>b</sup>	0.948±0.46 <sup>b</sup>

#### 2.3.2 海参体壁交联前后的水分状态分析

低场核磁共振技术可以通过氢质子核磁共振谱中弛豫时间的测定，以快速无损检测的方式来描述水分子的运动情况及其存在的状态，可以反映食品中水分的分布和结合情况<sup>[17]</sup>。弛豫过程有两种形式：横向弛豫（又称为自旋-自旋弛豫）和纵向弛豫（又称为自旋-晶格弛豫），其弛豫时间分别用  $T_1$  和  $T_2$  表示。

图 2 显示了空白海参组和诃子处理以及五倍子处理组的  $T_2$  弛豫时间的变化。 $T_2$  弛豫的特点是在 0.1~10 ms 的位置有一个小峰 ( $T_{21}$ )，指的是结合程度最强的那部分结合水的横向弛豫时间；在 10~100 ms 有一个大峰 ( $T_{22}$ )，指的是结合相对较弱的构造水的横向弛豫时间；在 100~1000 ms 有一个小峰 ( $T_{23}$ )，指的是以游离状态存在的自由水的横向弛豫时间，即分别对应水的 3 种状态，即结合水、不易流动水和自由水<sup>[8]</sup>。在食品以及生物组织中，质子的  $T_2$  弛豫时间分布可以表明在食品中存在的多个水分子群，弛豫时间越短说明水分子与底物结合越紧密，弛豫时间越长说明水分子越自由。质子密度代表相应水分的信号强度。所以弛豫时间可以间接地表明水分的自由度，从而可以用核磁共振研究被测食品中水分的分布和流动，应用反演软件可以得出不同区间的积分面积，表示各个区间的氢质子的相对含量<sup>[9]</sup>。

从图 2 中可以看出，每组海参在图谱中均显示三个峰，分别对应结合水、不易流动水和自由水，从图中可以看出在 0.1~10 ms ( $T_{21}$ ) 即第一个小峰的位置，空白组海参的峰面积明显高于诃子处理组和五倍子处理组，这说明在空白组海参当中，海参体壁中自由水所占的比例比较大，当加入交联剂时，明显海参的结合水含量降低，这主要可能是交联剂与海参胶原纤维相结合，加大了海参胶原纤维相互之间的交联，使海参胶原纤维之间的空隙减小，水分存在空间减小，另外可能交联剂与胶原纤维之间的基团间产生氢键的相结合，从而占据了胶原纤维分子链上与水分相结合的

空间位点,因此核磁图谱上显示结合水的含量的减少,这与上文研究的水分活度的测定结果相一致,为后续的理论研究提供了参考。

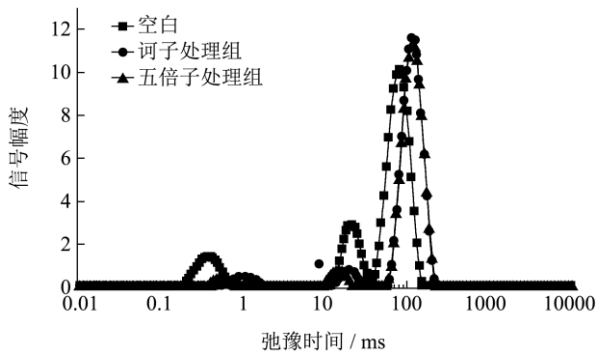


图2 交联前后海参 T<sub>2</sub>弛豫时间

Fig.2 T<sub>2</sub> relaxation time of control and cross-linked *A. japonicus* samples

### 2.4 海参体壁胶原热变性温度的测定

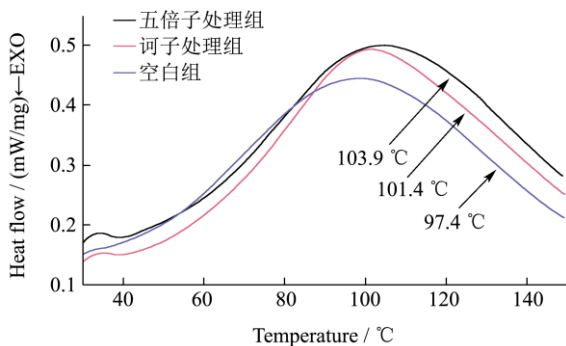


图3 交联前后海参的DSC曲线

Fig.3 DSC thermographs of control and cross-linked *A. japonicus* samples

差示扫描量热扫描仪通过测量蛋白变性时的热量,直观反映蛋白的变性过程。只要条件一定,蛋白在DSC图上有固定的吸热峰。图3显示了海参体壁交联前后的热变性温度的变化,从图中可以看出,空白海参DSC图谱的峰值为97.4℃,因为海参体壁的主要成分是胶原蛋白,因此海参峰值的变化代表海参体壁胶原蛋白的变性温度的变化,诃子提取物交联海参体壁之后海参体壁胶原蛋白的变性温度为101.4℃,五倍子提取物处理的海参体壁的变性温度103.9℃,因此可以得出,交联剂的介入提高了海参体壁胶原纤维的热变性温度,这可能是交联剂通过氢键与胶原蛋白发生分子间的交联,因为五倍子中的主要成分是没食子酸,诃子中的主要成分是诃子酸,都具有酚羟基,海参体壁中的胶原纤维上的肽键与酚羟基相互作用,同时,氢键结合不仅由肽键作为给予体或受体,同样也是由胶原带电荷的-NH<sub>3</sub>和未解离的-COOH,转给了

交联剂分子上的酚羟基接受体从而形成氢键<sup>[18]</sup>,由于氢键的作用,交联后的明胶表现出较高的热变性温度,正如图3所示。氢键作用维持了胶原稳定的三股螺旋结构,在受热时可支撑胶原的组织结构及构象转变,因此热变性温度高的相对应结构稳定性也高。

### 2.5 海参体壁交联度的测定

表3 交联剂(诃子提取物和五倍子提取物)处理后海参体壁的

交联度	
Table 3 Degree of cross-linking of sea cucumber body wall treated by cross-linking agents ( <i>Galla chinensis</i> and <i>Fructus chebulae</i> extracts)	
Samples	Degree of cross-linking/% <sup>a</sup>
空白组	31.8 ± 1.4 <sup>a</sup>
诃子处理组	43.1 ± 0.9 <sup>b</sup>
五倍子处理组	56.3 ± 0.5 <sup>b</sup>

Note: <sup>a</sup>Each value is the mean of three determinations and is reported with its standard deviation.

通过2,4,6-三硝基苯磺酸测得各组样品的交联度如表3所示,各组的交联度分别为空白组31.8%、诃子处理组为43.1%、五倍子处理组为56.3%,从交联度的结果可以发现,植物提取物带来的交联度明显高于空白组的交联度,根据交联度的测定原理,这可能的原因是植物提取物分子链上的丰富的羟基与明胶分子链上的氨基相结合,提供了更多的羟基-氨基结合位点,使明胶分子链上的游离氨基含量减少,从而2,4,6-三硝基苯磺酸与氨基结合生成的硝基苯衍生物含量增多,从而表现出更高的分子交联度。

通过2,4,6-三硝基苯磺酸测得各组样品的交联度如表3所示,各组的交联度分别为空白组31.8%、诃子处理组为43.1%、五倍子处理组为56.3%,从交联度的结果可以发现,植物提取物带来的交联度明显高于空白组的交联度,根据交联度的测定原理,这可能的原因是植物提取物分子链上的丰富的羟基与明胶分子链上的氨基相结合,提供了更多的羟基-氨基结合位点,使明胶分子链上的游离氨基含量减少,从而2,4,6-三硝基苯磺酸与氨基结合生成的硝基苯衍生物含量增多,从而表现出更高的分子交联度。

### 2.6 海参体壁交联前后的微观结构分析

交联前后的海参体壁的微观结构的电镜照片如图4所示,由图可以看出,用诃子提取物处理的和五倍子提取物处理的海参体壁肌肉组织中能够保持丰富的胶原纤维结构,胶原纤维结构排列整齐清晰,整体肌肉组织均匀。但是从空白组可以看出,胶原纤维结构断裂形成较小的片段,排列的胶原纤维结构杂乱,组织构造呈现断裂崩解的趋势。这说明从微观结构上,交联剂能保持海参体壁胶原纤维的整齐致密的微观结构,在不存在交联剂的空白组,胶原纤维有出现混乱的趋势,并且难以维持正常的海参胶原纤维的结构,这可能是在贮藏试验中,空白组难以维持海参原有的形状和质构,产生黏结的原因。这说明诃子提取物和五倍子提取物的处理能够保持海参的微观结构,进而能保持良好的海参体壁胶原蛋白的贮藏稳定性。

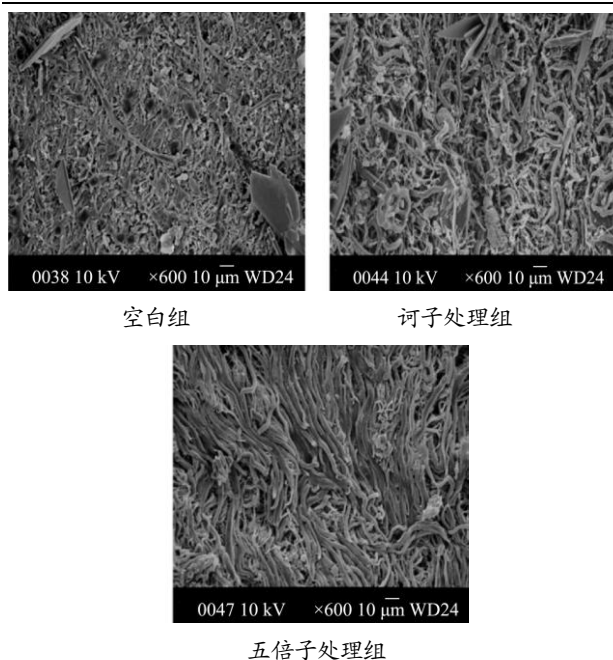


图4 交联前后海参体壁的扫描电镜观察结果(600倍)

Fig.4 SEM images of the body walls of control and cross-linked

*A. japonicus* samples

### 2.7 感官评定结果

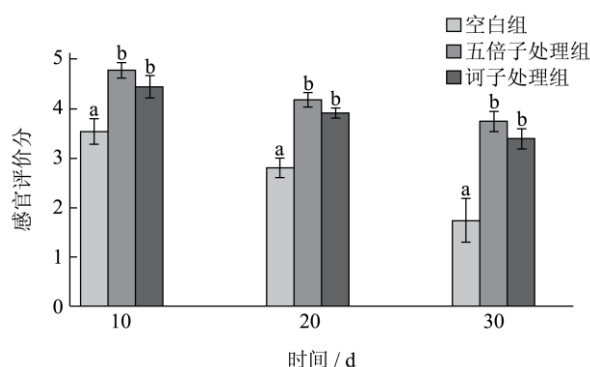


图5 交联后海参在贮藏期间的感官评价结果

Fig.5 Sensory elevation of cross-linked *A. japonicus* during storage



图6 贮藏过程中的海参的感官观察结果

Fig.6 Sensory observation of *A. japonicus* during storage

贮藏过程中刺参的感官观察结果如图5和图6所示。随着贮藏时间的延长,刺参样品的外观、质地、体表黏度和气味均发生了较大的变化。其中空白组在

贮藏一个月之后样品表面粘性比较大,相互缠绕严重,并且具有较大的异味,从而产生难以接受的外观。而相比之下,用诃子提取物处理和五倍子提取物处理的海参在贮藏两个周的时间内,基本能保持良好的外观,除了具有提取物本身的气味以外没有其他感官难以接受的异味,海参表面能保持刺的完整性和海参完整的形状和外观。

### 3 结论

以上实验结果经过综合分析,根据空白组、五倍子处理组和诃子处理组的即食海参在37℃条件下的贮藏实验可以看出,经过诃子处理组和五倍子处理组海参体壁的胶原蛋白稳定性明显大于空白组,交联处理后的海参体壁结构致密,感官评分比较高,因此交联处理能有效提高海参贮藏稳定性,为即食海参加工提供了理论基础。

### 参考文献

- [1] Dong X, Pan R, Deng X, et al. Separation, purification, anticoagulant activity and preliminary structural characterization of two sulfated polysaccharides from sea cucumber *Acaudina molpadioidea* and *Holothuria nobilis* [J]. *Process Biochemistry*, 2014, 49(8): 1352-1361
- [2] Rowe M L, Achhala S, Elphick M R. Neuropeptides and polypeptide hormones in echinoderms: New insights from analysis of the transcriptome of the sea cucumber *Apostichopus japonicus* [J]. *General and Comparative Endocrinology*, 2014, 197: 43-55
- [3] 侯虎,孙江,毛家楠,等.海参胶原纤维形态及胶原蛋白理化性质研究[J].*现代食品科技*,2013,(07):1491-1495  
HOU Hu, SUN Jiang, MAO Jia-nan, et al. Collagen fibers morphology and physical and chemical properties of collagen of sea cucumber [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2013, (07): 1491-1495
- [4] 王本祥.现代中药药理学[M].天津:天津科学技术出版社,1997  
WANG Ben-xiang. *Modern pharmacology* [M]. Tianjin Science and Technology Press, 1997
- [5] Sun J, Zhang L, Pan Y, et al. Feeding behavior and digestive physiology in sea cucumber *Apostichopus japonicus* [J]. *Physiology & Behavior*, 2015, 139: 336-343
- [6] 陈丽华,潘自红,马庆一.诃子活性成分的抗氧化活性及其结构鉴定[J].*现代食品科技*,2012,7:780-783  
CHEN Li-hua, PAN Zi-hong, MA Qing-yi, et al. Free-Radical-Scavenging activity of various components in

- terminalia chebula ritz [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 7: 780-783
- [7] 王静,唐荣银,王志良,等.五倍子水提取物对胶原酶活性的影响[J].临床口腔医学杂志,2006,8:451-453  
WANG-Jing, TANG Rong-yin, WANG Zhi-liang, et al. The effect of the gallnut water extract on the activity of collagenase [J]. Journal of Clinical Stomatology, 2006, (08): 451~453
- [8] Dolores Romero De Ávila M, Isabel Cambero M, Ordóñez J A, et al. Rheological behaviour of commercial cooked meat products evaluated by tensile test and texture profile analysis (TPA) [J]. Meat Science, 2014, 98(2): 310-315
- [9] 蒋爱民,郭善广,白福玉,等.广式腊肠加工及贮藏过程中蛋白质降解动态研究[J].肉类研究,2008,11:19~26  
JIANG Aimin, GUO Shan-guang, BAI Fu-yu, et al. Dynamic proteolysis in cantonese sausage during the processing and storage [J]. Meat Research, 2008, 11: 19-26
- [10] 张文杰,薛长湖,丛海花,等.低场核磁共振及成像技术对海参复水过程水分状态变化的研究[J].食品工业科技, 2012, 23:90-93  
ZHANG Wen-jie, XUE Chang-hu, CONG Hai-hua, et al. Study on the change of moisture state in sea cucumber during rehydration processing by LF-NMR and LF-MRI [J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 23: 90-93
- [11] Hu Y, Liu L, Dan W, et al. Synergistic effect of carbodiimide and dehydrothermal crosslinking on acellular dermal matrix [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2013, 55: 221-230
- [12] 董智.明胶海绵中明胶交联度的测定[J].明胶科学与技术,2009,2:74-75  
DONG Zhi. Determination of cross-linking degree of gelatin in gelatin sponge [J]. The Science and Technology of Gelatin, 2009, 2: 74-75
- [13] Wu H, Hu Y, Shen J, et al. Identification of a novel gelatinolytic metalloproteinase (GMP) in the body wall of sea cucumber (*Stichopus japonicus*) and its involvement in collagen degradation [J]. Process Biochemistry, 2013, 48(5-6): 871-877
- [14] 孙为正.广式腊肠加工过程中脂质水解、蛋白质降解及风味成分变化研究[D].广州:华南理工大学,2011  
SUN Wei-zheng. Studies on lipolysis, proteolysis and flavor compounds during processing of cantonese sausage [D]. Guang Zhou: South China University of Technology, 2011
- [15] 党美珠.天然多酚改性鱼鳞胶原蛋白-壳聚糖膜复合材料的制备及其应用研究[D].武汉:华中农业大学,2010  
DANG Mei-zhu. Study on the modification of grass carp scale collagen- chitosan blend materials by polyphenols and its application [D]. Wu Han: Huazhong Agricultural University, 2010
- [16] Tsironi T N, Taoukis P S. Effect of processing parameters on water activity and shelf life of osmotically dehydrated fish filets [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 123: 188-192
- [17] Miklos R, Mora-Gallego H, Larsen F H, et al. Influence of lipid type on water and fat mobility in fermented sausages studied by low-field NMR [J]. Meat Science, 2014, 96(1): 617-622
- [18] 夏雨,焦志华,刘海英,等.茶多酚对明胶的改性作用[J].食品与发酵工业,2011,37:36-39