

文章编号:1000-8551(2019)08-1535-09

贮藏温度对炆蟹品质的影响

钱佳敏¹ 张进杰^{1,*} 徐大伦¹ 楼乔明¹ 杨文鸽¹ 胡奇杰²⁽¹宁波大学食品与药学学院,浙江 宁波 315000;²湖州市食品药品检验研究院,浙江 湖州 313000)

摘要:为阐明不同贮藏温度下炆蟹品质的变化和食用安全性,本试验以三疣梭子蟹为材料制作炆蟹,探讨冻藏(-18℃)和冷藏(4℃)条件下炆蟹感官品质、菌落总数(TVC)、挥发性盐基氮(TVB-N)和生物胺的变化规律,并对其生物胺与其他品质指标进行相关性分析。结果表明,贮藏温度对炆蟹感官品质TVC、TVB-N等指标的劣变具有显著的影响。-18℃冻藏和4℃冷藏条件下,炆蟹感官品质分别于第10天和第6个月超出可接受限值;随着贮藏时间的延长,4℃冷藏条件下炆蟹TVC值显著增加,但至贮藏16 d时仍小于5 lg(CFU·g⁻¹),TVB-N值于贮藏12 d时超出一级鲜度临界值;-18℃冻藏过程中炆蟹TVC值略有增加,但变化不显著,TVB-N值于第6个月超出一级鲜度临界值。4℃冷藏过程中炆蟹中共检测出8种生物胺,而-18℃冻藏过程中共检测出5种生物胺。此外,色胺、腐胺和酪胺是炆蟹贮藏过程中产生的主要生物胺,且与其他品质均具有显著相关性。本研究结果为炆蟹在贮藏过程中的安全性和货架期预测提供了理论依据。

关键词:三疣梭子蟹;贮藏;菌落总数(TVC);挥发性盐基氮(TVB-N);生物胺;品质

DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2019.08.1535

炆蟹是一种腌制的生食蟹产品,其味鲜美,风味独特,营养价值高,深受消费者喜爱^[1]。生产炆蟹的主要原材料是新鲜三疣梭子蟹(*Portunus trituberculatus*)。梭子蟹是我国重要的近海温暖性大型经济蟹类,2015年我国三疣梭子蟹的总捕捞量高达54万t,梭子蟹养殖面积超过2万hm²^[2]。但是梭子蟹捕获后极易死亡,同时蟹肉蛋白质在酶和微生物作用下分解生成氨、胺类等碱性含氮物,导致其鲜度和品质迅速下降,且梭子蟹上市季节性强,导致梭子蟹销售价格波动大。而炆蟹具有较长的货架期和更优的价格,所以加工炆蟹是提高三疣梭子蟹产业价值的有效途径之一。炆蟹作为一种腌制生食水产品,在加工过程中不能对其进行高温杀菌,且其炆料中的盐分仅能抑制少部分微生物的生长,因此微生物的增加、较强的酶活等都对炆蟹的食用安全性产生了威胁^[3]。研究表明,低温贮藏可以抑制生鲜中华绒螯蟹、梭子蟹、鲈鱼等水产品中微生物的生长和蛋白质的降解^[4-6],但其在炆蟹中的应用尚

鲜见报道,有关炆蟹在低温储藏过程中的安全性需进一步研究。

动物性食品发生腐败变质一般源于微生物。菌落总数(total viable count, TVC)可以用来判定食品被微生物污染的程度及卫生质量,它可以反映食品在生产、贮藏、运输等过程中是否符合卫生要求,以便对被检样品作出适当的卫生学评价^[7]。此外,腐败过程中由蛋白质分解而产生的氨、胺类等碱性含氮物质称为挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)。TVB-N值越高,表明氨基酸被破坏的越多,营养价值受影响越显著。金超等^[8]利用TVB-N值、pH值和感官评价等指标研究4℃和0℃冷藏条件下三疣梭子蟹的品质劣变,经综合判定得出,三疣梭子蟹在这两种冷藏条件下的贮存期分别为6、8 d。蛋白质变化也主要是微生物降解的作用,所以对微生物的研究是重中之重。生物胺是一类具有脂肪族、芳香族或杂环结构的天然含氮低分子化合物,通常是在微生物所产生的氨基酸脱羧

收稿日期:2018-06-22 接受日期:2018-10-13

基金项目:国家自然科学基金项目(31201284),浙江省公益性行业项目(LGN19C200010),浙江省湖州市公益性应用研究项目(2017GY11),浙江省食品药品监管系统科技计划项目(SP2018016)

作者简介:钱佳敏,女,主要从事食品工程研究。E-mail: 1214992463@qq.com

***通讯作者:**张进杰,男,副教授,主要从事水产品加工研究。E-mail: jackace@163.com

酶的作用下由氨基酸脱去羧基而生成的^[9]。研究显示,过量摄入生物胺会导致人体中毒^[10],其中毒性最大的是组胺,其次是酪胺,所以通常以这2种生物胺作为检测指标。生物胺中的尸胺和腐胺毒性较小,但能抑制组胺和酪胺代谢酶的活性,从而增加组胺和酪胺的毒性^[11]。国内外对河蟹和海蟹贮藏过程中生物胺变化的研究较多,孟勇等^[4]在4、12℃各贮藏9 d及25℃贮藏48 h的中华绒螯蟹肉组织中均检测到8种生物胺,4℃贮藏条件下蟹肉中生物胺含量最低且未检出组胺;Anupama等^[12]对十字花蟹(*Charybdis feriatus*)4℃贮藏过程中生物胺及其他安全性指标进行检测并进行综合评价得出,十字花蟹4℃贮藏条件下的货架期为144 h。炆蟹产品的一般储运条件为冻藏,而家庭自制炆蟹或炆蟹食用过程中的暂存条件为4℃,而目前有关炆蟹贮运及食用过程中生物胺、微生物等安全性指标及各指标之间关系的研究尚鲜见报道。

本研究以三疣梭子蟹为原料,将其加工处理成炆蟹,研究炆蟹在冷藏(4℃)和冻藏(-18℃)过程中生物胺含量、TVB-N值和TVC值的变化规律及生物胺与其他品质指标之间的相关性,并结合感官评价对其贮藏期的安全性进行分析,以期为贮藏过程中炆蟹品质及货架期预测提供理论依据,保障水产品的食用安全性。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

鲜活雌性三疣梭子蟹50只,于2017年9月7日购自浙江宁波江北区路林水产市场,每只质量约200±15 g,购买后2 h内带回实验室。使用钢丝球刷洗蟹的腹部、蟹体与蟹脚,并逐个用清水冲洗干净,然后放入配好的炆料[饱和盐水+10%烧酒(乙醇含量约5%)]中,置于玻璃密封罐中腌制6 h,拿出沥干(约10 min),最后采用塑封保鲜袋单独包装腌制成熟的炆蟹,即得到炆蟹产品。

氢氧化钠、磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、氯化钾、氧化镁、高氯酸,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硼酸,天津市博迪化工有限公司;琼脂培养基,杭州微生物试剂有限公司;丙酮、乙腈(色谱纯),南京化学试剂股份有限公司。试验用水均为超纯水。

1.2 主要仪器与设备

Centrifuge 5804 R 高速冷冻离心机,德国Eppendorf公司;ZLD-500 高速匀浆机,上海众时机械有限公司;BPS-500CP 恒温恒湿箱,上海一恒科学仪器有限公司;BCD-539WT 冰箱,青岛海尔股份有限公

司;LDZF-50KB-II 立式压力蒸汽灭菌锅,上海申安医疗器械有限公司;Kjeltec8400 FOSS 全自动凯氏定氮仪,福斯分析仪器(苏州)有限公司;Waters 2096 高效液相色谱,美国 Waters 公司;HH-4 数显恒温水浴锅,国华电器有限公司;SB25-12DTS 超声波清洗器,宁波新芝生物科技有限公司。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 将炆蟹产品随机分成两组,每组25只。分别于4℃下冷藏16 d(每2 d进行一次取样检测)和-18℃下冻藏8 m(m为month的缩写,以下均简写为m)(每隔1个月进行取样,4℃解冻6 h后取样检测),定期测定炆蟹中生物胺含量、TVB-N值和TVC值等指标,并同时进行了感官评定。

蟹肉取样方法:4℃冷藏和-18℃冻藏(4℃解冻6 h)后的炆蟹产品去除不可食部分,取梭子蟹腹部蟹肉用于各指标测定。每个时间点取3个平行样。

1.3.2 感官评价 10名(5男和5女)年龄在20~25周岁内且经过ISO 8586-2012^[13]训练的感官评价员组成评定小组,分别对4、-18℃贮藏条件下不同时期的炆蟹的外观色泽、组织结构、风味和口感4项指标进行感官评分,各个指标的权重分别为0.2、0.2、0.3、0.3。得分从6分(质量最好)到1分(质量最差),最后感官评分为各个指标的权重分之和。以感官评分2.5分为最低可食用可接受限度值。具体感官评价标准见表1^[8,14]。

1.3.3 菌落总数的测定 参照GB 4789.2-2016^[15]的方法。

1.3.4 挥发性盐基氮的测定 参照GB 5009.228-2016^[16]的方法。

1.3.5 生物胺的检测 参照GB 5009.208-2016^[17]的方法。

1.3.6 数据处理 每次试验重复3次,测定结果以样本的平均值±标准差表示。采用SPSS 21.0软件中ANOVA对试验数据进行邓肯氏(Duncan's)方差分析,显著水平为0.05;用SPSS version 21作相关性分析,并采用Origin 9.2绘制图表。

2 结果与分析

2.1 贮藏温度对炆蟹感官评分的影响

食品品质的好坏首先在感官上得到体现,科学合理的感官评价能反映该食品的特征品质和质量要求,直接影响到食品品质的界定和食品质量与安全的控制^[18-19]。由表2可知,4℃贮藏条件下,随着贮藏时间

表 1 炆蟹感官评价标准

| Table 1 Criteria for sensory evaluation of bloated crab | | |
|---|------------------------------|-------------|
| 指标 Index | 评价标准 Evaluation criterion | 得分 Score |
| 外观品质 Appearance quality | 外壳呈亮青色,表面有光泽 | 6 |
| | 外壳呈青色,表面较有光泽 | 5 |
| | 外壳呈淡青色,表面略有光泽 | 4 |
| | 外壳偏青色,亮泽度稍差 | 3 |
| | 外壳呈暗色,且亮泽度稍差 | 2 |
| 组织结构 Organizational structure | 外壳发黑,表面无光泽 | 1 |
| | 组织饱满,壳肉相连 | 6 |
| | 组织较饱满,壳肉相连 | 5 |
| | 组织饱满程度一般,壳肉有轻微松散 | 4 |
| | 组织饱满程度一般,壳肉较易脱落 | 3 |
| 风味 Flavor | 组织饱满度较差,壳肉易脱落 | 2 |
| | 组织饱满度差,壳肉分离 | 1 |
| | 炆蟹的特殊香味浓郁,味道鲜美 | 6 |
| | 有炆蟹的香味,味道较鲜美 | 5 |
| | 味道良好,鲜味感不浓 | 4 |
| 口感 Taste | 有轻微腥味,鲜味稍差 | 3 |
| | 有腥臭味,口味较差 | 2 |
| | 有强烈腥臭味,有异味 | 1 |
| | 肉质柔嫩 | 6 |
| | 肉质较柔嫩 | 5 |
| | 肉质嫩度一般,但有嚼劲 | 4 |
| | 肉质嫩度一般,无嚼劲 | 3 |
| | 肉质开始有腐败现象 | 2 |
| | 肉质糜烂 | 1 |

的延长,炆蟹的综合感官评分逐渐降低,贮藏至第 10 天时,炆蟹综合感官得分降至 3.36 分,蟹肉组织变得较松散,壳肉较易分离,有轻微异味;贮藏 14 d 后,其感官评分极低,不能被接受。-18℃ 低温冷冻贮藏的炆蟹样品,经低温(4℃)解冻 6 h 后进行感官评定。随着贮藏时间的延长,炆蟹的感官评分逐渐下降,当贮藏时间超过 6 m 时,炆蟹解冻后壳肉分离,蟹肉组织松散糊化显著,口感下降明显,炆蟹特有的鲜味变弱,逐渐达到不可接受程度。综上可知,4℃ 冷藏炆蟹货架期 ≤ 10 d,-18℃ 冻藏炆蟹货架期 ≤ 6 m。此外,与低温冷藏(4℃)相比,低温冻藏(-18℃)下炆蟹的感官评分下降得较慢,即贮藏温度越低,炆蟹可接受的食用期限越长。

2.2 贮藏温度对炆蟹菌落总数变化的影响

菌落总数(TVC)常用来评价食品被细菌污染的程

表 2 不同贮藏温度下炆蟹的感官评分结果
Table 2 The sensory scores of bloated crabs under different storage temperature

| 4℃ | | -18℃ | |
|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| 贮藏时间 Storage time/d | 感官评分 Sensory score | 贮藏时间 Storage time/m | 感官评分 Sensory score |
| 0 | 6.00±0.00a | 0 | 6.00±0.00a |
| 2 | 5.44±0.58b | 1 | 5.72±0.45a |
| 4 | 4.98±0.89b | 2 | 5.30±0.61b |
| 6 | 4.31±0.67c | 3 | 4.84±0.50b |
| 8 | 3.85±0.43c | 4 | 4.57±0.13c |
| 10 | 3.36±0.29d | 5 | 4.09±0.52d |
| 12 | 2.97±0.66e | 6 | 3.21±0.37e |
| 14 | 2.20±0.40f | 7 | 2.44±0.25f |
| 16 | 1.75±0.51f | 8 | 2.06±0.74g |

注:同列不同小写字母表示差异显著(P<0.05)。下同。
Note:Different lowercase letters in the same column indicate significant difference at 0.05 level. The same as following.

度,其在一定程度上标志着食品卫生质量的优劣^[20-21]。根据国际食品微生物委员会(ICMSF)^[22]和 GB 10136-2015^[23]规定,即食生制动物性水产制品菌落总数不得高于 5 lg(CFU·g⁻¹)。由图 1 可知,在 4、-18℃ 贮藏初期炆蟹的 TVC 值分别为 1.7、1.5 lg(CFU·g⁻¹),低于生雪蟹[2.50 lg(CFU·g⁻¹)]^[14]和生蓝蟹[2.50 lg(CFU·g⁻¹)]^[24]的 TVC 值,这与选择的鲜活梭子蟹原材料和炆料中含有较高浓度的食盐和酒精有关。随着贮藏时间的延长,4、-18℃ 条件下炆蟹的 TVC 值均逐渐增大,但 4℃ 条件下 TVC 值的增加速率大于-18℃。4℃ 条件下,炆蟹的 TVC 值在贮藏 0~4 d 明显上升,贮藏 4~6 d 时 TVC 值无明显变化,贮藏 6 d 后 TVC 值又明显上升。冻藏过程中,微生物无法滋生,但-18℃ 的条件不足以消除酶活,蟹肉的营养成分会发生变化,解冻后对微生物营养供给能力有所不同,此外,冻藏炆蟹是经低温(4℃)解冻 6 h 后再进行菌落总数的测定,解冻过程中由于环境温度升高,炆蟹中微生物的复苏滋生会影响最终的 TVC 值。-18℃ 条件下,炆蟹的 TVC 值呈逐渐上升趋势,但整体变化幅度不大,贮藏 0~2 m 时,炆蟹 TVC 值明显上升,贮藏 3 m 后 TVC 值变化不显著。在 4、-18℃ 条件下贮藏至终点时,炆蟹的 TVC 值仍未超过限定值[≤ 5 lg(CFU·g⁻¹)]。综上,-18℃ 条件下炆蟹 TVC 值显著低于 4℃ 条件下的炆蟹,货架期明显延长,说明低温冻藏能有效抑制微生物的生长,这与感官评价结果一致。

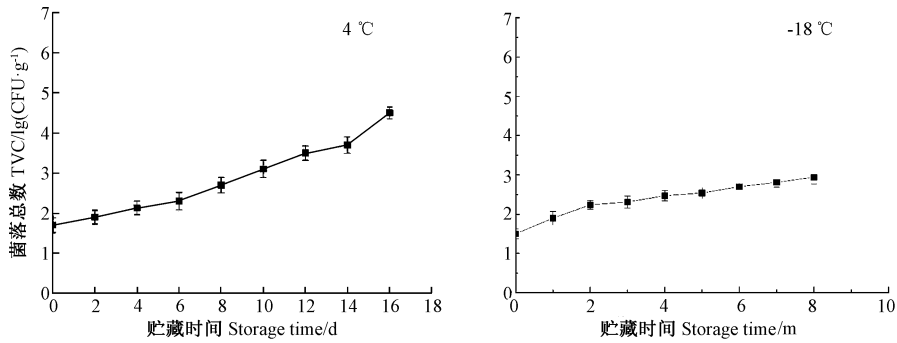


图 1 贮藏温度对炆蟹菌落总数变化的影响

Fig.1 Effect of storage temperature on the total viable number of in bloated crabs

2.3 贮藏温度对炆蟹挥发性盐基氮变化的影响

挥发性盐基氮(TVB-N)值可以反映食品中蛋白质分解和腐败的程度^[21]。GB 10136-2015^[23]规定腌制生食动物性水产品的TVB-N≤25 mg·100g⁻¹。由图2可知,4℃条件下,炆蟹的初始TVB-N值为1.7 mg·100g⁻¹,贮藏0~14 d时炆蟹TVB-N值增加平缓,14 d后增长迅速;贮藏第14天时炆蟹TVB-N值为22.7 mg·100g⁻¹,接近标准限值(25 mg·100g⁻¹),贮藏第16天时炆蟹

TVB-N值达到35.5 mg·100g⁻¹,此时炆蟹完全腐败,这与感官评价结果一致。-18℃条件下,随着贮藏时间的延长,炆蟹TVB-N值缓慢增加。-18℃条件下微生物无法生长,而在TVB-N检测前的低温解冻过程中,炆蟹样品受到微生物、酶和冻融等因素的作用,促使炆蟹肌肉中蛋白质降解,从而影响测定结果。由此可见,贮藏温度对炆蟹TVB-N值有显著影响,低温可以有效抑制蛋白质的腐败变质,这也与感官评价结果一致。

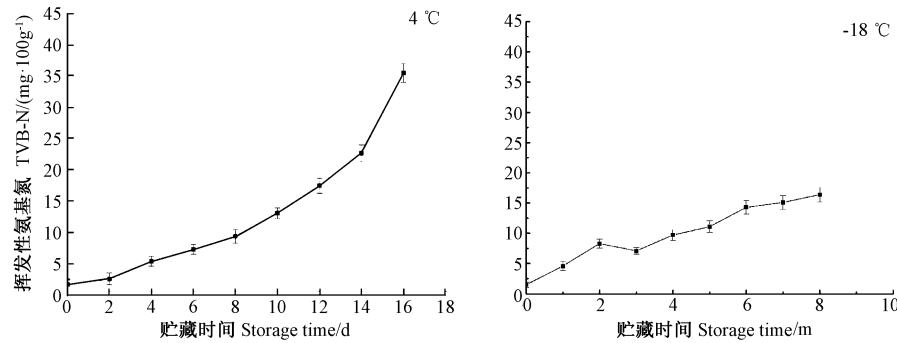


图 2 贮藏温度对炆蟹 TVB-N 值变化的影响

Fig.2 Effect of storage temperature on the TVB-N value of blicated crabs

2.4 贮藏温度对炆蟹生物胺含量的影响

生物胺的来源可以分为两种途径^[12]:一是游离氨基酸在氨基酸脱羧酶的作用下转变为生物胺,如组氨酸、酪氨酸脱羧分别转变成组胺和酪胺;二是通过醛、酮的氨化作用产生。炆蟹中生物胺种类的含量变化与贮藏条件和贮藏时间有很大的关系。由表3可知,4℃贮藏期间,炆蟹中共检测出色胺、苯乙胺、腐胺、尸胺、组胺、酪胺、亚精胺和精胺8种生物胺。其中苯乙胺仅在贮藏第16天时检出,尸胺仅在贮藏第10和第16天时检出,组胺仅在贮藏第14和第16天时检出;色胺、酪胺和腐胺是炆蟹贮藏过程中的主要生物胺。除腐胺外,贮藏0~6 d时炆蟹各生物胺变化不显著,其中,色

胺从贮藏8 d(1.46 mg·100g⁻¹)后开始快速增长,至贮藏16 d时增长为21.42 mg·100g⁻¹;腐胺从贮藏6 d(0.71 mg·100g⁻¹)后开始快速增长,贮藏至16 d时达到15.73 mg·100g⁻¹;酪胺从贮藏8 d(1.34 mg·100g⁻¹)后开始快速增长,贮藏至16 d增长为26.55 mg·100g⁻¹。-18℃贮藏期间,炆蟹中共检测出色胺、腐胺、酪胺、亚精胺和精胺5种生物胺,苯乙胺、尸胺和组胺均未检出。贮藏0~5 m时炆蟹总生物胺含量增长缓慢,而贮藏5~8 m时其总生物胺含量迅速增加至39.18 mg·100g⁻¹。色胺、酪胺和腐胺是炆蟹贮藏过程中的主要生物胺,0~4 m贮藏期间中炆蟹各生物胺变化不显著,其中色胺和腐胺均从贮藏第6个月开始

表 3 不同贮藏温度下炰蟹生物胺含量变化

| Table 3 Changes of biogenic amines content of bloated crabs under different storage temperature | | | | | | | | | | |
|---|----------------------|-------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|
| 贮藏温度 Storage temperature/℃ | 贮藏时间 Storage time | 色胺含量 Tryptamine content | 苯乙胺含量 Phenylethylamine content | 腐胺含量 Putrescine content | 尸胺含量 Cadaverine content | 组胺含量 Histamine content | 酪胺含量 Tyramine content | 亚精胺含量 Spermidin content | 精胺含量 Spermine content | 总量 Total content |
| 4 | 0 | 0.03±0.02a | - | 0.11±0.02a | - | - | 0.15±0.03a | 0.72±0.13a | 2.06±0.15b | 3.07±0.09a |
| | 2 d | 0.07±0.01a | - | 0.06±0.01a | - | - | 0.53±0.01a | 0.71±0.15a | 2.95±0.47b | 4.42±0.13b |
| | 4 d | 0.13±0.05a | - | 0.25±0.02a | - | - | 0.69±0.02a | 0.63±0.15a | 2.83±0.05b | 4.43±0.20b |
| | 6 d | 0.57±0.02a | - | 0.71±0.25b | - | - | 0.61±0.02a | 0.57±0.26a | 2.13±0.06b | 4.49±0.16b |
| | 8 d | 1.46±0.05b | - | 1.96±0.17b | - | - | 1.34±0.15b | 0.66±0.25a | 1.25±0.15a | 6.67±0.06c |
| | 10 d | 6.06±0.55c | - | 2.56±0.22c | 0.50±0.01a | - | 2.95±0.23c | 0.57±0.22a | 1.55±0.06a | 14.19±0.15d |
| | 12 d | 11.05±1.03d | - | 3.81±0.29d | - | - | 3.61±0.55c | 0.62±0.12a | 1.32±0.10a | 20.21±0.04e |
| | 14 d | 16.81±3.55e | - | 11.21±1.55e | - | 1.58±0.13a | 17.27±3.21d | 0.57±0.03a | 1.51±0.12a | 49.15±0.18f |
| | 16 d | 21.42±2.35f | 1.57±0.22 | 15.73±1.03f | 2.02±0.25b | 1.49±0.29a | 26.55±5.76e | 0.58±0.05a | 1.29±0.16a | 70.65±0.29g |
| | 0 | 0.04±0.01a | - | 0.15±0.01a | - | - | 0.21±0.02a | 0.75±0.21a | 2.17±0.05b | 3.42±0.22a |
| -18 | 1 m | 0.17±0.01a | - | 0.24±0.03a | - | - | 0.15±0.11a | 0.71±0.25a | 2.22±0.07b | |
| | 2 m | 0.15±0.02a | - | 0.27±0.01a | - | - | 0.61±0.22a | 0.75±0.26a | 2.15±0.11b | 3.93±0.10a |
| | 3 m | 0.19±0.01a | - | 0.61±0.03a | - | - | 0.57±0.16a | 0.73±0.11a | 1.96±0.17b | 4.06±0.11a |
| | 4 m | 0.16±0.03a | - | 0.57±0.02a | - | - | 0.91±0.24a | 0.64±0.15a | 1.85±0.10a | 4.13±0.25a |
| | 5 m | 0.66±0.05a | - | 0.92±0.06a | - | - | 1.75±0.06b | 0.71±0.07a | 2.01±0.25b | 6.05±0.16b |
| | 6 m | 1.95±0.03b | - | 2.27±0.22b | - | - | 1.83±0.15b | 0.56±0.25a | 1.77±0.27a | 8.38±0.14c |
| | 7 m | 4.85±0.52c | - | 5.23±0.37c | - | - | 7.25±2.31c | 0.72±0.21a | 1.85±0.15a | 20.00±0.30d |
| | 8 m | 8.49±0.57d | - | 11.59±1.05d | - | - | 16.41±2.75d | 0.77±0.26a | 1.72±0.12a | 39.18±0.41e |

注：“-”表示未检出。下同。
Note: “-” indicates not detected. The same as following

快速增长,贮藏 8 m 时,色胺、腐胺含量分别为 8.49、11.59 mg · 100g⁻¹;酪胺从贮藏第 5 个月 (1.75 mg · 100g⁻¹) 开始增长,贮藏 8 m 时,其含量达到 16.41 mg · 100g⁻¹。

亚精胺和精胺均属于多胺,其在生物体的生长过程中能促进 DNA、RNA 和蛋白质的合成,加速生物体的生长发育^[25]。4、-18℃ 条件下,整个贮藏期间亚精胺含量相对较稳定,而精胺含量在贮藏后期均略有降低,但变化无规律,这与冯杰等^[26]的研究结果类似。综上,冻藏可以有效抑制炅蟹中生物胺的生成,以色胺、腐胺、酪胺的抑制效果最为明显。食品中过量的生物胺会引起异味^[27],炅蟹经冷藏 10 d 或冻藏 6 m 后,不适宜的气味导致感官评分较低,与感官评分结果一致。

2.5 炅蟹生物胺与其他理化指标的相关性分析

由表 4 可知,色胺、腐胺、酪胺与感官评分差值相

关性最强,其相关系数和(Σr)分别为 1.778、1.691 和 1.614。4℃ 条件下色胺、腐胺、尸胺、组胺和酪胺与感官评分差值、TVC 值、TVB-N 值表现出极显著相关性;而-18℃ 条件下仅有色胺、腐胺、酪胺与感官评分差值表现出极显著相关性,与 TVB-N 值有显著相关性色胺、腐胺与 TVC 值也表现出显著相关性,但酪胺与 TVC 值相关性不显著。综上,炅蟹中生物胺含量与 TVC 值和蛋白质的分解(挥发性盐基氮)紧密相关,其中色胺、腐胺、酪胺含量与感官评价差值、TVC 值、TVB-N 值均表现出高度相关性,因此,可将这 3 种生物胺作为炅蟹的特征生物胺,用于评价炅蟹腐败程度的参考指标。亚精胺和精胺是组成性胺类,含量不受微生物腐败的影响,所以相关性系数出现了负值,这与孟勇等^[4]的研究结果一致。

| 表 4 生物胺与感官评分差值、TVC 值、TVB-N 值的相关性 | | | | | | | | | |
|--|-------------|-----------------|-------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|------------------|----------------|
| Table 4 Correlation of biogenic amines with sensory evaluation differences, TVC value, and TVB-N value | | | | | | | | | |
| 贮藏温度 Storage temperature/℃ | 指标 index | 色胺 Trypamine | 苯乙胺 Phenylethylamine | 腐胺 Putrescine | 尸胺 Cadaverine | 组胺 Histamine | 酪胺 Tyramine | 亚精胺 Spermidin | 精胺 Spermine |
| 4 | 感官评分差值 | 0.923 ** | - | 0.861 ** | 1.000 ** | 1.000 ** | 0.804 ** | -0.272 | -0.763 * |
| | TVC 值 | 0.949 ** | - | 0.903 ** | 1.000 ** | 1.000 ** | 0.860 ** | -0.263 | -0.714 * |
| | TVB-N 值 | 0.971 ** | - | 0.961 ** | 1.000 ** | 1.000 ** | 0.937 ** | -0.184 | -0.666 |
| -18 | 感官评分差值 | 0.855 ** | - | 0.830 ** | - | - | 0.810 ** | 0.125 | -0.894 ** |
| | TVC 值 | 0.682 * | - | 0.667 * | - | - | 0.664 | -0.010 | -0.811 ** |
| | TVB-N 值 | 0.762 * | - | 0.740 * | - | - | 0.713 * | -0.037 | -0.886 ** |

注: *、** 分别表示差异显著 (P< 0.05) 和差异极显著 (P< 0.01)。
Note: * and ** represent significant difference at 0.05 level and extremely significant difference at 0.01 level, respectively.

2.6 生物胺预测模型

对炅蟹色胺 (y₁)、腐胺 (y₂)、酪胺含量 (y₃) 与感官评分 (x₁)、TVC 值 (x₂)、TVB-N 值 (x₃) 进行相关性分析,建立回归方程:

$$y_1 = -10.110 - 0.423x_1 + 3.847x_2 + 0.452x_3 \quad (1)$$

$$y_2 = 2.979 + 1.006x_1 - 3.477x_2 + 0.645x_3 \quad (2)$$

$$y_3 = 3.226 - 0.108x_1 - 4.725x_2 + 1.229x_3 \quad (3)。$$

回归方程 (1)、(2)、(3) 的回归系数 (R²) 分别为 0.853、0.797、0.773。回归方程具有统计学意义,说明运用感官评分、TVC 值、TVB-N 值预测色胺、腐胺、酪胺含量的模型可行且效果较好。

随机选取一组 4、-18℃ 条件下炅蟹贮藏期间的指标数据,随机选取 10 个数据代入上述公式求出预测值,并与原始数据进行回归分析 (图 3)。结果显示,色胺、腐胺、酪胺含量的 R² 分别为 0.934 3、0.880 0、0.965 0,且用单变量线性模型检验拟合直线与方程 y

=x 不显著,说明预测值与实际值差别不大。因此,可以采用该模型对炅蟹在相应条件下贮藏过程中炅蟹的色胺、腐胺和酪胺含量进行模拟预测。

3 讨论

贮藏温度是影响水产品品质的关键因素。周果等^[5]发现冰温比冷藏更能有效地延长梭子蟹的货架期;郑平安等^[6]认为低温能有效减缓鲈鱼在贮藏过程中的鲜度变化。本试验通过感官评定对贮藏期炅蟹的外观色泽、组织结构、风味和口感进行直观判断,结果表明,炅蟹在 4℃ 下贮藏 10 d 和-18℃ 下贮藏 6 m 超过可接受限度,说明低温能够让炅蟹保持较长时间的风味,并具有良好的口感,同时也延长了炅蟹的货架期,这与前人的研究结果一致。

水产品的腐败变质主要是由于某些微生物的滋生

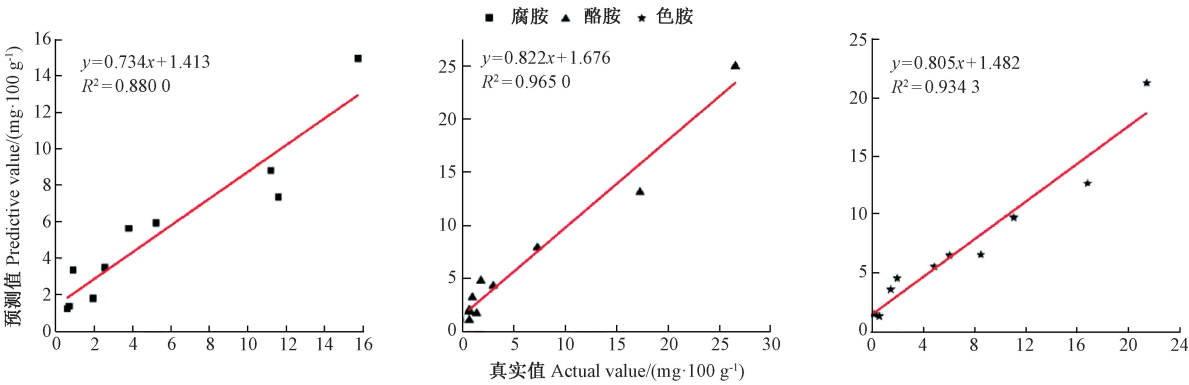


图 3 色胺、腐胺和酪胺模型验证图
Fig.3 Model verification of tryptamine, putrescine and tyramide

导致,微生物分泌蛋白酶分解食品蛋白质造成腐败变质^[27]。三疣梭子蟹肉富含蛋白质等营养物质,贮藏过程中在微生物的作用下,蛋白被破坏,产生氨及胺类等碱性含氮物质,导致炆蟹组织结构松软且鲜度大大降低。随着贮藏时间的延长,4、-18℃条件下炆蟹的 TVC 值和 TVB-N 值均逐渐增大。不同贮藏条件和时间下炆蟹中 TVB-N 值的增长速率不同,4℃条件下的增长速率较明显,这与前人对雪蟹^[14]、鲈鱼^[28]和南美白对虾^[29]的研究结果一致,但与 Anacleto 等^[30]对煮熟过夜冷藏于 4℃ 的黄道蟹研究得出的 TVB-N 值随着时间的延长呈现先增高后下降再增高的趋势结论不一致。-18℃条件下,炆蟹 TVB-N 值在贮藏第 3 个月下降,这与王亚会^[20]的研究结果一致。

过量的生物胺会引起许多不良的生理反应^[10],因此,生物胺也已被广泛应用于水产品品质评价。本试验中,色胺、腐胺和酪胺作为炆蟹的优势胺类,含量总体呈不断上升的趋势,且与感官品质变化呈现出高度一致性。根据国家标准中规定水产品中组胺的限值为 40 mg·100g⁻¹^[31],美国食品及药品管理局 (Food and Drug Administration, FDA) 规定食品中生物胺总量 ≤ 1 000 mg·kg⁻¹、酪胺含量 ≤ 100 mg·kg⁻¹ 标准,4℃ 条件下冷藏 14 d 和 -18℃ 下冻藏 8 m 时炆蟹酪胺含量超过了 FDA 规定的限值;食品中的色胺一般要求低于 3 mg·100g⁻¹^[32],而炆蟹在 4℃ 条件下冷藏 10 d 和 -18℃ 下冻藏 7 m 后其色胺值均超过一般含量值。

部分研究学者在研究水产品的保鲜过程中会将生物胺与 TVC 值、TVB-N 值分开进行讨论,但生物胺产生与微生物的活动、含氮类物质的变化密不可分。雷志方等^[21]研究温度对金枪鱼品质影响及生物胺相关性,结果表明,组胺、酪胺、尸胺与 TVB-N 值和 TVC 值之间相关性极显著,可作为评价金枪鱼新鲜度的参考指标;陈玉峰等^[33]研究腌干鱼贮藏过程生物胺与理化

指标之间的相关性发现,单胺的相关性最高;孟勇等^[4]研究不同贮藏温度下中华绒螯蟹生物胺与 TVB-N 值的相关性发现,腐胺、尸胺、组胺、酪胺与 TVB-N 值的相关性最显著。本试验结果表明,色胺、腐胺、酪胺与其他评价指标的相关性最显著,这与前人研究结果相似。此外,本研究仅对 4℃ 和 -18℃ 贮藏过程中炆蟹肉的感官品质、TVB-N 值、TVC 值和生物胺等指标进行了检测和分析,有关炆蟹蟹膏 (肝胰腺和性腺部分) 贮藏过程中品质变化仍在研究中。

4 结论

冷藏 (4℃) 组和冻藏 (-18℃) 组炆蟹的感官评分随着贮藏时间的延长而下降,其货架期分别为 10 d 和 6 m。炆蟹在冷藏和冻藏过程中, TVC 值、TVB-N 值及 3 种主要生物胺 (色胺、腐胺、酪胺) 含量总体呈上升趋势,但冻藏组的变化速率较冷藏组缓慢。低温贮藏能有效抑制炆蟹中苯乙胺、尸胺、组胺的产生,对亚精胺和精胺的含量无显著影响。相关性分析显示,色胺、腐胺、酪胺含量与炆蟹贮藏期各品质指标劣变关系紧密。因此,冻藏的方式对保持炆蟹品质具有良好效果,适宜于炆蟹的长期保存,能极大地提升其商业价值。

参考文献:

[1] Chao M A, Zhong X U, Yang X S. Studies on microbiological quality and safety characteristics of bottled crab paste in cold storage [J]. Journal of Shanghai Fisheries University, 2008, 17(2): 222-226

[2] 农业部渔业局. 中国渔业统计年鉴 2016[M]. 北京:中国农业出版社, 2016: 49-59

[3] 尹利端, 韩北忠, 黄晶晶, 彭坚, 黄静. 萝卜泡菜发酵过程中食盐对微生物变化的影响[J]. 中国酿造, 2005, 24(3): 19-21

[4] 孟勇, 张阳, 黄鸿兵, 张美琴, 吴光红. 中华绒螯蟹在不同温度

- 条件下贮藏过程中生物胺的变化[J]. 食品科学, 2013, 34(16): 331-335
- [5] 周果, 崔燕, 杨文鸽, 凌建刚, 俞静芬, 王芝妍. 冰温贮藏对梭子蟹品质影响及其货架期模型的建立[J]. 核农学报, 2017, 31(4): 719-727
- [6] 郑平安, 孙静, 全晶晶, 张亮, 刘文, 李晔, 张春丹, 苏秀榕. 贮藏温度对鲈鱼品质的影响研究[J]. 核农学报, 2013, 27(1): 75-80
- [7] Liu X, Huang Z, Jia S, Zhang J, Li K, Luo Y. The roles of bacteria in the biochemical changes of chill-stored bighead carp (*Aristichthys nobilis*): Proteins degradation, biogenic amines accumulation, volatiles production, and nucleotides catabolism [J]. Food Chemistry, 2018, 255: 174-181
- [8] 金超, 赵艳. 三疣梭子蟹在 4℃ 和 0℃ 冷藏条件下的品质评价研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(9): 317-320
- [9] 张金彪. 常见野杂鱼中的生物胺分析及其对中华绒螯蟹 (*Eriocheir sinensis*) 存活、生长和体内累积的影响[D]. 上海: 上海海洋大学, 2012
- [10] Hu Y, Huang Z, Li J, Yang H. Concentrations of biogenic amines in fish, squid and octopus and their changes during storage[J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2604-2611
- [11] Hernandez-Orte P, Pena-Gallego A C L, Astrain J, Baron C, Pardo I, Polo L, Ferrer S, Cacho J, Ferreira V. Biogenic amine determination in wine fermented in oak barrels: Factors affecting formation[J]. Food Research International, 2008, 41(7): 697-706
- [12] Anupama T K, Laly S J, Kumar K A, Sankar T V, Ninan G. Biochemical and microbiological assessment of Crucifix crab (*Charybdis feriatus*) stored at 4℃ [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2018, 27(4): 531-541
- [13] ISO. ISO 8586-2012 Sensory analysis. General guidelines for the selection, training and monitoring of selected assessors and expert sensory assessors[S]. Geneva (Switzerland): ISO, 2012
- [14] Lorentzen G, Rotabakk B T, Olsen S H, Skuland A V, Siikavuopio S I. Shelf life of snow crab clusters (*Chionoecetes opilio*) stored at 0 and 4℃ [J]. Food Control, 2016, 59: 454-460
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 4789.2-2016 食品安全国家标准 食品微生物学检验 菌落总数测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.228-2016 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016
- [17] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 5009.208-2016 食品安全国家标准 食品中生物胺的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016
- [18] Dionysius D A, Hoek K S, Milne J M, Slattery S L. Trypsin-like enzyme from sand crab (*Portunus pelagicus*): Purification and characterization[J]. Journal of Food Science, 2010, 58(4): 780-784
- [19] Zhang X L, Xie J, Hao K, Zhao H Q. Effects of different cold storage conditions on quality of salmon[J]. Science & Technology of Food Industry, 2016, 37(17): 316-321
- [20] 王亚会. 中华绒螯蟹鲜活及死后品质变化[D]. 上海: 上海海洋大学, 2016
- [21] 雷志方, 谢晶, 尹乐, 李彦妮, 高磊, 尹磊. 温度和姜精油对金枪鱼品质影响及生物胺相关性[J]. 食品科学, 2017, 38(3): 45-52
- [22] International Commission on Microbiological Specifications for Food. Microorganisms in Foods 7: Microbiological Testing in Food Safety Management [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002
- [23] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 10136-2015 食品安全国家标准 动物性水产制品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015
- [24] Sarnoski P J, O'Keefe S F, Jahncke M L, Mallikarjunan, P, Flick, G J. Analysis of crab meat volatiles as possible spoilage indicators for blue crab (*Callinectes sapidus*) meat by gas chromatography-mass spectrometry[J]. Food Chemistry, 2010, 122(3): 930-935
- [25] 艾元宝, 喻玲玲, 刘森. 亚精胺诱导自噬在衰老相关疾病中的作用[J]. 科技视界, 2016(11): 268-268
- [26] 冯杰, 王徐媛, 傅玲琳, 王翀, 王海燕, 王彦波. 不同贮藏温度下养殖大黄鱼生物胺等品质变化规律研究[J]. 食品研究与开发, 2018(2): 5-12
- [27] Laly S J, Kumar K N A, Sankar T V, Ninan G. Quality of monosex tilapia under ice storage: Gutting effects on the formation of biogenic amines, biochemical, and microbiological characteristics [J]. International Journal of Food Properties, 2016, 20(6): 1368-1377
- [28] Özogul F, Özogul Y, Kuley E. Nucleotide degradation and biogenic amine formation of wild white grouper (*Epinephelus aeneus*) stored in ice and at chill temperature (4℃) [J]. Food Chemistry, 2008, 108(3): 933-941
- [29] Okpala C O R, Choo W S, Dykes G A. Quality and shelf life assessment of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) freshly harvested and stored on ice [J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 55(1): 110-116
- [30] Anacleto P, Teixeira B, Marques P, Pedro S, Nunes M L, Marques A. Shelf-life of cooked edible crab (*Cancer pagurus*) stored under refrigerated conditions [J]. LWT - Food Science and Technology, 2011, 44(6): 1376-1382
- [31] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. GB 2733-2015 食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015
- [32] 杜木英, 陈宗道, 阚建全, Judit BECZNER, Agnes BARATH, Anna HALASZ, 青稞酒发酵过程中生物胺动态变化[J]. 食品科学, 2012, 33(3): 163-167
- [33] 陈玉峰, 吴燕燕, 李来好, 杨贤庆, 邓建朝, 林婉玲. 腌干鱼贮藏过程生物胺的变化及其货架期研究[J]. 核农学报, 2016, 30(8): 1548-1557

Effect of Storage Temperature on the Quality of Bloated Crab

QIAN Jiamin¹ ZHANG Jinjie^{1,*} XU Dalun¹ LOU Qiaoming¹ YANG Wenge¹ HU Qijie²

(¹School of Food and Pharmacy, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315000;

²Huzhou Institute for Food and Drug Control, Huzhou, Zhejiang 313000)

Abstract: To expound the quality and edible safety of the bloated crabs under different storage temperature, *Portunus trituberculatus* was used to make bloated crabs, and the changes of sensory qualities, biogenic amines, total viable counts (TVC), volatile base nitrogen (TVB-N) and biogenic amines at frozen storage (-18°C) and refrigerated (4°C) conditions were studied. In addition, the correlation analysis between biogenic amines and other quality indexes was also investigated. The results indicated that the storage temperature had a significant influence on quality indexes of bloated crab. Sensory quality of bloated crabs exceeded acceptable limits under 4°C and -18°C on 10th day and 6th month, respectively. With the prolongation of storage time, the TVC value increased remarkably under 4°C compared with -18°C freezing condition, but it still less than $5 \lg (\text{CFU} \cdot \text{g}^{-1})$ until 16th day. Under the storage conditions of 4°C and -18°C , the TVB-N value of the bloated crabs exceeded the first-order freshness range on 12th day and 6th month, respectively. Eight biogenic amines were detected in bloated crabs at 4°C , while only five biogenic amines were detected under -18°C frozen storage. Furthermore, tryptamine, putrescine and tyramine were the main biogenic amines produced during the storage of bloated crabs. The results of this study would provide a theoretical basis for the safety and shelf life prediction of bloated crabs during storage.

Keywords: *Portunus trituberculatus*, storage, total viable count (TVC), volatile base nitrogen (TVB-N), biogenic amine, quality