

干海参中外源性糖溶出条件的优化

李志超^{1,2}, 刘 淇², 任丹丹¹, 曹 荣^{2*}

(1. 大连海洋大学食品工程学院, 大连 116000;

2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所, 国家海参加工技术研发分中心, 青岛 266071)

摘要: **目的** 针对劣质干海参加工过程中掺杂使假的现象, 对非法添加的外源性糖的溶出条件进行优化, 为干海参的品质鉴别提供参考。 **方法** 以外源性糖残留率为指标, 通过三因素三水平 $L_9(3^4)$ 正交试验分析浸泡过程中的换水次数、煮制时间以及泡发时间对外源性糖溶出的影响。同时检测海参中的蛋白质经不同煮制时间的损失情况。 **结果** 煮制时间对外源性糖的溶出影响极显著 ($P < 0.01$), 泡发时间影响显著 ($P < 0.05$), 浸泡过程中的换水次数在选定的水平范围内影响不显著 ($P > 0.05$)。煮制时间对蛋白损失有显著影响, 煮制 20、40、60 min 组对应的蛋白损失率分别为 1.73%、2.94% 和 3.70%。 **结论** 综合考虑外源性糖残留与蛋白损失情况, 干海参中外源性糖溶出的较优工艺参数为: 浸泡 24 h, 期间换水 1 次, 煮制 20 min, 煮后泡发 24 h。

关键词: 糖干海参; 外源性糖; 残留率; 正交试验

Dissolution optimization of exogenous sugar in dried sea cucumber

LI Zhi-Chao^{1,2}, LIU Qi², REN Dan-Dan¹, CAO Rong^{2*}

(1. Department of Food Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116000, China; 2. National R&D Branch Center for Sea Cucumber Processing, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To provide a reference for the quality identification of dried sea cucumber, the technological parameters of illegally added exogenous sugar dissolution in dry sea cucumber were optimized, according to the adulteration phenomena. **Methods** Residual rate of exogenous sugar was selected as the index to analyze the effects of numbers of water changing during presoak, boiling time and rehydrating time during the dissolution process of exogenous sugar by $L_9(3^4)$ orthogonal experiment. Protein loss with different boiling time was also determined. **Results** The residual rate of exogenous sugar was significantly influenced by boiling time ($P < 0.01$) and rehydrating time ($P < 0.05$), numbers of water changing had no remarkable effect ($P > 0.05$). However, boiling time had significant effect on protein loss, and protein loss with boiling time of 20 min, 40 min and 60 min was 1.73%, 2.94% and 3.70%, respectively. **Conclusion** The optimal parameters for exogenous sugar dissolution were as follows: changing water one time during 24 h presoak, boiling for 20 min and rehydrating for 24 h.

KEY WORDS: sugar added dried sea cucumber; exogenous sugar; residual rate; orthogonal experiment

基金项目: 山东省科技发展计划项目(2012GHY11533)、黄海水产研究所级基本科研业务费项目(20603022013015)

Fund: Supported by Science and Technology Development Plan of Shandong Province (2012GHY11533), and Special Scientific Research Funds for Central Non-profit Institutes, Yellow Sea Fisheries Research Institutes(20603022013015)

*通讯作者: 曹荣, 助理研究员, 主要研究方向为水产品加工。E-mail: caorong@ysfri.ac.cn

*Corresponding author: CAO Rong, Research Assistant, Yellow Sea Fisheries Research Institute, No.106, Nanjing Road, Qingdao 266071, China. E-mail: caorong@ysfri.ac.cn

海参属于棘皮动物门、海参纲、循手目,是我国传统的滋补佳品。全世界有 1100 多种,我国有 140 多种,以主产于山东、辽宁的刺参(*Stichopus japonicus*)经济价值最高^[1-2]。现代科学研究证明,刺参不但营养丰富,而且富含酸性粘多糖、胶原蛋白、海参皂苷等多种对人体生理活动有益的活性物质,具有重要的保健功能^[3-5]。

鲜活海参具有自溶现象,不易保存,因此海参多被加工成各种制品,其中干海参占 60%以上,是海参产品中的主导品种^[6]。传统的干海参主要分为淡干海参和盐干海参^[7]。淡干海参产品盐分含量低,质量可达到特级品、一级品的要求。盐干海参是按传统工艺生产的干海参产品,由于加工过程中包含裹盐或饱和盐水浸泡的工序,盐分含量较高,外观呈灰白色,易同淡干海参区分。掺糖干海参(糖干海参),是一些企业在加工生产过程中为了达到塑性、增重等目的,加入大量糖浆类物质制成的。这类产品的出现以掺杂使假、牟取暴利为目的,质量降低,一般消费者很难从外观上将其与淡干海参区分^[8]。

糖干海参中外源性糖的检测对于海参产品质量评定、市场监管等具有重要的现实意义。王联珠^[8]等对糖干海参中外源性总糖的提取条件和测定方法进行了研究,建立了糖干海参的检测方法,可以有效甄别出市场上的掺糖干海参。除了直接测定干海参中外源性总糖的含量来鉴别干海参是否掺糖外,还有一个重要的评定海参品质的指标——复水后干重率^[9]。复水后干重率是指将海参复水,除去海参体内被掺加的、可溶于水的各种成分(包括盐、糖、胶类物质等),再将参体烘干所得到的干物质重量的百分率。根据 SC/T 3206-2009《干海参》标准,按照复水后干重率,可以将干海参分为特级、一级、二级和三级不同的等级。复水过程包括对海参进行浸泡、煮制和泡发等步骤处理,在溶出外源性物质的同时,会有部分蛋白质损失,不当的处理条件还会造成蛋白损失过多,进而影响产品的等级评定。所以,确立干海参复水过程中外源性糖的溶出条件对于干海参最终的品质评定具有重要的意义。目前对糖干海参复水过程中外源性糖溶出条件的研究未见报道。本文以糖干海参为研究对象,通过正交试验对糖干海参中外源性糖的溶出条件进行优化,并综合考虑外源性糖溶出和蛋白损失情况,确立糖干海参中外源性糖溶出的最佳条件,以期干海

参的质量鉴别提供科学依据。

1 材料与方 法

1.1 试验原料

试验用糖干海参为黄海水产研究所国家海参加工技术研发分中心自制样品,采用鲜活刺参加工而成。

1.2 仪器设备

电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); TYS-200 型高速多功能粉碎机(浙江省永康市红太阳机电有限公司); SXL 型系列程控箱式电炉(上海精宏实验设备有限公司); N-1001 型旋转蒸发仪(上海爱朗仪器有限公司); 冷冻离心机(德国 Eppendorf 公司); UV-2802 型紫外/可见分光光度计(尤尼柯仪器有限公司)。

1.3 试验方法

1.3.1 一般成分的测定

采用常压干燥法(GB/T 5009-2003)测定水分;直接滴定法(SC/T 3011-2001)测定盐分;高温灼烧法(GB/T 5009.4-2010)测定灰分;凯氏定氮法(GB 5009.5-2010)测定蛋白质;亚甲基蓝比色法^[10-11]测定海参酸性粘多糖。

1.3.2 外源性糖的测定

采用硫酸-苯酚法^[8]测定外源性糖。具体操作流程如下:

1.3.2.1 标准曲线的制备

配制 0.1 g/L 的葡萄糖标准曲线。分别吸取 0、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mL 葡萄糖标准溶液置于 10 mL 具塞比色管中,用蒸馏水补至 1 mL,涡旋混匀。向试液中加入 1 mL 5% 苯酚溶液,混匀,然后快速垂直加入 5 mL 浓硫酸,摇匀。静置 10 min 后,40 °C 水浴中保温 20 min,反应液在 490 nm 波长处测定吸光度,未加标准液的溶液作为空白对照。以葡萄糖质量浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标,绘制标准曲线。本实验条件下,葡萄糖标准曲线 $Y=0.0063X-0.0030$, $R^2=0.9997$ (图 1),大于 0.99,线性良好,满足实验要求。

1.3.2.2 试样处理

称取约 1 g 试样(精确至 0.001 g),移入 100 mL 锥形瓶中,再加入 50 mL 80% 的乙醇溶液,40 °C 水浴震荡提取 1 h,冷却后将样品和提取液全部转移到 100 mL 容量瓶,冲洗 2-3 次,定容,过滤,取滤液备用。根据滤液糖含量,进行适当稀释,使测试液中糖

含量在 30~70 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

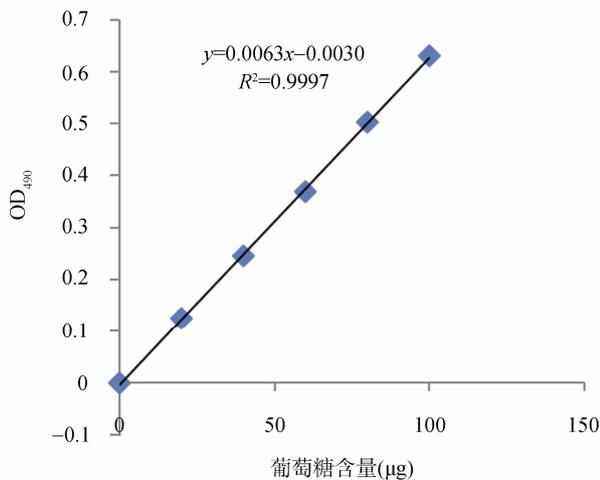


图 1 葡萄糖标准曲线

Fig. 1 Standard curve of glucose

1.3.2.3 样品检测

准确吸取测试液 1 mL 于 10 mL 具塞比色管中, 加入 1 mL 5% 苯酚溶液, 混匀, 快速加入 5 mL 浓硫酸, 摇匀, 静置 10 min, 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴保温 20 min 后, 在 490 nm 处测定吸光度。对照葡萄糖标准曲线计算海参中外源糖含量。

$$X(\text{以葡萄糖计, g}/100\text{g}) = \frac{m_1 \times V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \times V_1} \times K \times 100$$

式中: X 为试样中总糖的含量/ $(\text{g}/100 \text{ g})$, 以葡萄糖计); m_0 为试样质量/ g ; m_1 为从标准曲线上查得葡萄糖的含量/ μg ; V_0 为试样经前处理后定容的体积/ mL ; V_1 为测定时移取滤液的体积/ mL ; K 为试液定容后稀释的倍数(不需稀释, 则 $K=1$)。

1.3.3 数据处理

试验重复 2 次, 每组实验设 3 组平行, 应用 SPSS 17.0 软件进行统计分析, 结果以平均值 \pm 标准偏差表示, 显著性界限以 $P<0.01$ 为极显著, $P<0.05$ 为显著, $P>0.05$ 为不显著。

2 结果与分析

2.1 糖干海参主要成分

糖干海参主要成分测定结果见表 1。可以看出, 糖干海参的外源性糖含量高达 35.96%, 而蛋白质和酸性粘多糖含量均较低, 其中蛋白质含量为 26.65%, 酸性粘多糖含量为 5.60%, 明显低于刘小芳^[12]对乳山

产刺参以及王哲平^[13]对青岛产刺参的营养成分测定结果。糖干海参灰分含量高达 20.59%, 这与糖干海参加工过程中添加糖的同时也添加大量的盐有关。

表 1 糖干海参主要成分(以干基计, %)

Table 1 Major components of sugar added dried sea cucumber (dry weight, %)

成分	灰分	蛋白质	酸性粘多糖	外源性糖
含量(%)	20.59 \pm 0.41	26.65 \pm 1.59	5.60 \pm 0.35	35.96 \pm 0.52

2.2 糖干海参中外源性糖在浸泡过程的溶出规律

糖干海参以塑性、增重为目的, 加入大量糖浆类物质制成。生产中使用的糖类物质大多不符合食品卫生标准, 且加工过程中高温形成的焦糖化降低了海参的品质和保质期。其生产成本远低于淡干海参, 却在市场上以低于淡干海参、略高于盐干海参的价格出售, 属于掺杂使假产品。因此, 糖干海参中外源性糖的检测对于产品质量评定、市场监管等具有重要的现实意义。

糖干海参中添加的外源性糖多为水溶性, 将糖干海参整只浸泡于水中, 测定外源性糖随浸泡时间的溶出情况。由图 1 所示, 外源性糖溶出量为溶出的外源性糖含量占干海参中总外源性糖含量的比例。可以看出, 外源性糖溶出量呈现先迅速上升, 之后趋于平缓的趋势。浸泡前 6 h 迅速溶出 64.60%, 24 h 溶出 78.00%, 至 48 h 外源性糖溶出量达 83.69%, 此后外源性糖溶出量无明显增加。单纯的浸泡不能实现干海参的完全复水, 致使其中的外源性糖不能充分溶出, 因此需要通过后续的煮制和泡发步骤使干参涨发, 促进外源性糖的进一步溶出。此外, 在干参浸泡 24 h 过程中对干参进行换水操作, 分别换水 1 次、2 次和 3 次, 再煮制 5 min, 泡发 6 h 后, 干参中外源性糖残留率分别为 11.40%、7.87%和 7.42%, 可见浸泡过程中增加换水次数, 能适当促进外源性糖的溶出。

2.3 糖干海参中外源性糖溶出条件的正交试验

干参浸泡过程中的换水次数、煮制时间以及泡发时间是影响外源性糖溶出的主要因素, 以外源性糖残留率为指标, 试验设计了三因素三水平 $L_9(3^4)$ 的正交试验(表 2)。

正交试验结果如表 3 所示, 换水次数、煮制时间和泡发时间三个因素对应的极差均大于空列的极差,

说明试验设计合理。三个因素对外源性糖溶出的影响依次为：煮制时间>泡发时间>换水次数。其中， $A_1B_3C_3$ (即浸泡过程不换水，煮制 40 min，泡发 24 h)对应的外源性糖残留率最低，仅为 1.53%。其次是 $A_3B_3C_2$ 和 $A_2B_2C_3$ ，外源性糖残留率较低，分别为 1.89%和 2.15%。

由方差分析(表 4)可以看出，煮制时间对外源性糖残留率影响极显著($P<0.01$)，泡发时间影响显著($P<0.05$)，而浸泡过程中的换水次数在选定的水平内对外源性糖的溶出影响不显著。对于外源性糖含量高的干参样品，当浸泡水和海参体内的外源性糖浓度一致，体系达到平衡时，外源性糖将不再溶出。换水相对来说操作简单，所以在浸泡步骤适当增加换水次数，对于外源性糖的溶出可以起到促进作用。

2.4 煮制时间对糖干海参蛋白质损失的影响

为进一步证明 20 min 为外源性糖溶出的最佳煮制时间，将糖干海参分为 3 组，采用相同的浸泡和泡发方法(浸泡和泡发时间均为 24 h)，分析不同的煮制时间(分别为 20、40、60 min)对蛋白质损失的影响。结果表明，3 组海参浸泡过程的蛋白损失均小于 0.50%，之后的煮制过程，煮制时间对蛋白损失有显著影响，煮制时间越长，蛋白损失率越大，且煮制过程对随后的泡发也有一定的影响。整个水发过程，煮制 20 min 组海参样品的总蛋白损失率为 1.73%；煮制 40 min 和 60 min 组海参样品的总蛋白损失率分别为

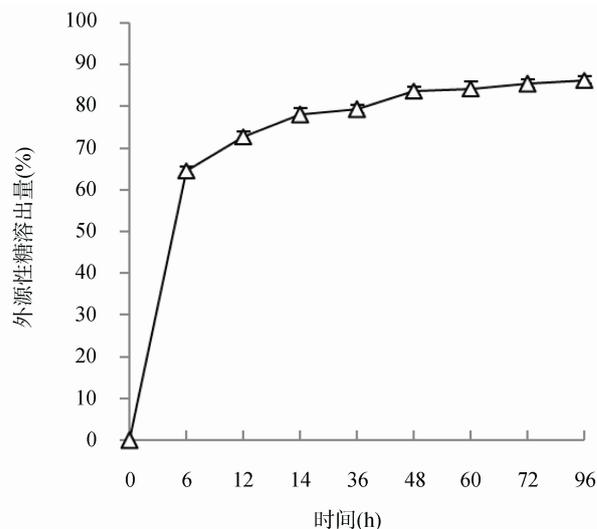


图 2 糖干海参中外源性糖随浸泡时间的溶出情况

Fig. 2 Dissolution changes of exogenous sugar contents in sugar added dried sea cucumber during presoak

表 2 外源性糖溶出正交试验设计

Table 2 Orthogonal experiment designed for dissolution of exogenous sugar

水平	因素		
	A 换水次数(次)	B 煮制时间(min)	C 泡发时间(h)
1	0	10	6
2	1	20	12
3	2	40	24

表 3 外源性糖溶出正交试验结果

Table 3 Orthogonal experiment results of exogenous sugar dissolution

试验编号	换水次数 A(次)	煮制时间 B(min)	泡发时间 C(h)	空列 D	外源性糖残留率(%)
1	1	1	1	1	9.71
2	1	2	2	2	3.38
3	1	3	3	3	1.53
4	2	1	2	3	6.92
5	2	2	3	1	2.15
6	2	3	1	2	2.71
7	3	1	3	2	6.13
8	3	2	1	3	4.65
9	3	3	2	1	1.89
K1	4.873	7.587	5.690	4.583	
K2	3.927	3.393	4.063	4.073	
K3	4.223	2.043	3.270	4.367	
R	0.946	5.544	2.420	0.510	

表 4 正交试验方差分析
Table 4 Variance analysis of the results of orthogonal experiment

因素	偏差平方和	自由度	F 比	显著性
A	1.407	2	3.580	
B	50.135	2	127.570	**
C	9.132	2	23.237	*
误差	0.390	2		

注: *表示差异显著($P < 0.05$), **表示差异极显著($P < 0.01$)

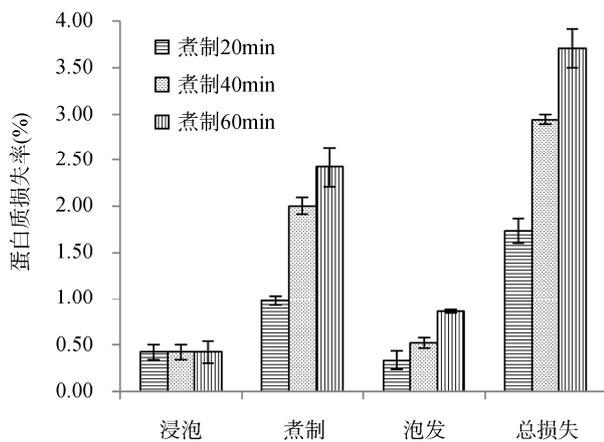


图 3 糖干海参煮制不同时间蛋白质损失率

Fig. 3 Protein loss rate of sugar added dried sea cucumber after different boiling time

2.94%和 3.70%, 显著高于煮制 20 min 组样品。焦健^[14]等曾对海刺参传统加工过程煮参水中的蛋白质、粘多糖和皂苷含量分别进行定量跟踪, 结果表明海参中蛋白质、粘多糖和皂苷的流失随煮制时间的延长而加剧。向怡卉^[15]等研究了盐渍海参在煮制、冷水和热水发制过程中多糖、水溶性蛋白和游离氨基酸溶出量的变化, 发现第一次煮制后营养物质溶出量最多, 其中蛋白损失较大, 且热水发制过程中的损失远大于冷水发制过程。本研究同样表明蛋白在热加工过程中有较大损失。因此, 为减少蛋白损失, 应在满足外源性糖充分溶出的前提下, 尽可能缩短煮制时间。

3 结论

SC/T 3206-2009《干海参》行业标准明确规定干海参产品中不允许添加盐以外的其他物质, 所以干海参中添加外源性糖是需要坚决打击的掺假行为, 干海参复水过程中外源性糖的溶出条件对干海参质

量的评定具有重要意义。本文研究表明, 干参浸泡过程中的换水次数、煮制时间以及泡发时间都会影响外源性糖的溶出。其中, 煮制时间对外源性糖的溶出影响极显著, 泡发时间影响显著, 浸泡过程中的换水次数在选定的水平范围内影响不显著。正交试验结果显示, $A_1B_3C_3$ (即浸泡过程不换水, 煮制 40 min, 泡发 24 h)对应的外源性糖残留率最低, 仅为 1.53%。在 $A_2B_2C_3$ (浸泡过程中换 1 次水, 煮制 20 min, 泡发 24 h)条件下, 外源性糖残留率为 2.15%, 虽略高于 $A_1B_3C_3$ 对应的 1.53%, 但蛋白损失可以由 2.94%降低至 1.73%, 从而使糖干海参的鉴定更加准确可靠。

综合考虑外源性糖的溶出和蛋白质损失, 建议糖干海参复水过程中外源性糖的溶出条件为: 浸泡 24 h, 期间换水 1 次, 煮制 20 min, 煮后泡发 24 h。

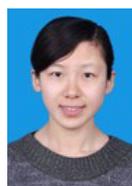
参考文献

- [1] 张春云, 王印庚, 荣小军, 等. 国内外海参自然资源、养殖状况及存在问题[J]. 海洋水产研究, 2004, 25(3): 89-97.
Zhang CY, Wang YG, Rong XJ, *et al.* Natural resources, culture and problems of sea cucumber worldwide[J]. Mar Fish Res, 2004, 25(3): 89-97.
- [2] 姜健, 杨宝灵, 邵阳. 海参资源及其生物活性物质的研究[J]. 生物技术通讯, 2004, 15(5): 537-540.
Jiang J, Yang BL, Tai Y. Studies on resources and bioactive substances of sea cucumber[J]. Lett Biot, 2004, 15(5): 537-540.
- [3] Li ZG, Wang HL, Li JZ, *et al.* Basic and clinical study on the antithrombotic mechanism of glycosaminoglycan extracted from sea cucumber[J]. Chin Med J, 2000, 113(8): 706-711.
- [4] Popov AM. Comparative study of cytotoxic and hemolytic effects of triterpenoids isolated from Ginseng and Sea cucumber[J]. Izv Akad Nauk Ser Biol, 2002, 2: 155-164.
- [5] 赵芹, 王静凤, 薛勇, 等. 3 种海参的主要活性成分和免疫调节作用的比较研究[J]. 中国水产科学, 2008, 15(1): 154-159.
Zhao Q, Wang JF, Xue Y, *et al.* Comparative study on the bioactive components and immune function of three species of sea cucumber[J]. J Fish Sci China, 2008, 15(1): 154-159.
- [6] 刘淇, 曹荣, 王联珠, 等. 干海参水发工艺的研究[J]. 农产品加工: 创新版, 2010, 11: 46-48.
Liu Q, Cao R, Wang LZ, *et al.* Effect of soaking parameters on dried sea cucumber processing[J]. Innov Edit Farm Prod Proces, 2010, 11: 46-48.
- [7] 段续, 王辉, 任广跃, 等. 海参的干制技术及其研究进展[J]. 食品工业科技, 2012, 33(10): 427-431.

- Duan X, Wang H, Ren GY, *et al.* Research progress of dry-cure technology of sea cucumber[J]. *Sci Technol Food Ind*, 2012, 33(10): 427-431.
- [8] 王联珠, 李晓庆, 顾晓慧, 等. 干海参外源性总糖的测定方法[J]. *食品科学*, 2013, 34(14): 293-297.
- Wang LZ, Li XQ, Gu XH, *et al.* A method for determination of exogenous total sugar in dried sea cucumber[J]. *Food Sci*, 2013, 34(14): 293-297.
- [9] 李焯. 干海参质量评价关键指标的研究[D]. 中国海洋大学, 2012.
- Li Y. Research on Several Crucial Indexes in Quality Evaluation of Dried Sea Cucumber[D]. Ocean University of China, 2012.
- [10] 王泽文, 冷凯良, 翟毓秀, 等. 亚甲基蓝比色法测定海参不同组织酸性黏多糖含量[J]. *海洋科学*, 2011, 35(3): 77-82.
- Wang ZW, Leng KL, Zhai YX, *et al.* Spectrophotometric determination of mucopolysaccharide from different parts of sea cucumber with methylene blue[J]. *Mar Sci*, 2011, 35(3): 77-82.
- [11] 刘红英, 薛长湖, 李兆杰, 等. 海带岩藻聚糖硫酸酯测定方法的研究[J]. *青岛海洋大学学报*, 2002, 32(2): 236-240.
- Liu HY, Xue CH, Li ZJ, *et al.* Spectrophotometric Determination of Fucoidan in *Laminaria Japonica* with Methylene Blue[J]. *J Ocean Univ Qingdao*, 2002, 32(2): 236-240.
- [12] 刘小芳, 薛长湖, 王玉明, 等. 乳山刺参体壁和内脏营养成分比较分析[J]. *水产学报*, 2011, 35(4): 587-593.
- Liu XF, Xue CH, Wang YM, *et al.* Comparative analysis of nutritive composition in body wall and internal organs of sea cucumber (*Apostichopus japonicus*) at Rushan[J]. *J Fish China*, 2011, 35(4): 587-593.
- [13] 王哲平, 刘淇, 曹荣, 等. 野生与养殖刺参营养成分的比较分析[J]. *南方水产科学*, 2012, 8(2): 64-70.
- Wang ZP, Liu Q, Cao R, *et al.* Comparative analysis of nutritive composition between wild and cultured sea cucumber *Apostichopus japonicus*[J]. *S China Fish Sci*, 2012, 8(2): 64-70.
- [14] 焦健, 康海燕. 海刺参在传统加工过程中部分功能成分流失的实验研究[J]. *中国海洋药物杂志*, 2010, 29(4): 46-49.
- Jiao J, Kang HY. Studies on losses of some functional components during traditional processing trepang from *Apostichopus japonicus*[J]. *Chin J Mar Drugs*, 2010, 29(4): 46-49.
- [15] 向怡卉, 苏秀榕, 董明敏, 等. 盐渍海参水发技术的研究[J]. *食品科学*, 2007, 28(12): 153-156.
- Xiang HY, Su XR, Dong XM, *et al.* Study on water immersion technology of salted sea cucumber[J]. *Food Sci*, 2007, 28(12): 153-156.

(责任编辑: 赵静)

作者简介



李志超, 硕士, 主要研究方向为海珍品加工研究。

E-mail: happyfishfly@163.com



曹荣, 助理研究员, 主要研究方向为水产品加工。

E-mail: caorong@ysfri.ac.cn