

# 黑鱼香肠冰温贮藏期品质的变化

Study on quality change of snakehead sausage  
during the frozen storage

侯博玉<sup>1</sup> 万金庆<sup>1,2,3</sup> 徐鸣<sup>1</sup>

HOU Bo-yu<sup>1</sup> WAN Jin-qing<sup>1, 2, 3</sup> XU Ming<sup>1</sup>

王友君<sup>1</sup> 孙晓琳<sup>1</sup> 童年<sup>4</sup>

WANG You-jun<sup>1</sup> SUN Xiao-lin<sup>1</sup> TONG Nian<sup>4</sup>

(1. 上海海洋大学食品学院,上海 201306; 2. 上海水产品加工及贮藏工程技术研究中心,

上海 201306; 3. 农业部水产品贮藏保鲜质量安全风险评估实验室,上海 201306;

4. 安徽宜康高新农业科技有限公司,安徽 六安 237200)

(1. College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2. Shanghai Aquatic Products Processing and Storage Engineering Technology Research Center,

Shanghai 201306, China; 3. Laboratory of Aquatic Products Storage and Preservation Quality Safety

Risk Assessment, Ministry of Agriculture, Shanghai 201306, China; 4. Anhui Yikang High-tech

Agricultural Science and Technology Co., Ltd., Lu'an, Anhui 237200, China)

**摘要:**目的:研究冰温对即食黑鱼香肠贮藏特性的影响。  
**方法:**利用冰温脱水技术控制黑鱼香肠水分在50%左右，并将鱼肉香肠冰点降低至-5.6℃，在-4℃环境下贮藏，以冷藏(4℃)为对照。通过对贮藏期间黑鱼香肠菌落总数(TVC)、颜色、持水力、总挥发性盐基氮(TVB-N)、质构特性、生物胺等理化指标的测定以及扫描电子显微镜的观察，分析黑鱼香肠品质以及微观结构的变化情况。  
**结果:**冰温组各指标均显著低于对照组( $P<0.05$ )，其在贮藏42 d时的TVC对数值为 $(5.37\pm0.06)$ ，TVB-N值为 $(17\pm0.03)$  mg/100 g，总胺含量为 $(324.93\pm1.89)$  mg/kg。TVC和TVB-N分析结果表明，相比于冷藏，冰温贮藏可以将黑鱼香肠保质期延长1倍。低场核磁共振结果表明黑鱼香肠在冰温贮藏期间的水分分布优于冷藏组。扫描电镜显示，冰温组的凝胶网络对脂肪颗粒的结合程度更高。  
**结论:**冰温贮藏黑鱼香肠的保鲜效果要优于冷藏。

**关键词:**黑鱼香肠；生物胺；冰温脱水；冰温贮藏；品质特性

**Abstract: Objective:** The effect of frozen temperature on the stor-

age characteristics of ready-to-eat snakehead sausages were investigated. **Methods:** In this study, The freezing temperature dehydration technique was used to control the moisture content of snakehead sausage at about 50%，and then the temperature was lowered to -5.6 ℃. Subsequently, the sausage was stored at -4 ℃, and those stored at 4 ℃ were set as the control. The changes in the quality and microstructure of the snakehead sausages were analyzed, by measuring the physicochemical indexes such as total bacterial colony, color, water holding capacity, textural properties, biogenic amines and scanning electron microscopy during storage. **Results:** The logarithmic values of TVC were  $(5.37\pm0.06)$ ; TVB-N were  $(17\pm0.03)$  mg/100 g; the total amine mass fraction were  $(324.93\pm1.89)$  mg/kg at 42 d. The results of colony count and TVB-N analysis showed that, compared to those stored at 4 ℃, frozen storage could extend the shelf life of snakehead sausage by 1-fold. The low-field NMR results showed that the moisture distribution of snakehead sausage during frozen storage was better than that of the control. Scanning electron microscopy showed that the gel network of the frozen-storage group had a higher degree of binding to fat particles. The frozen storage of snakehead sausage was superior to the refrigerated storage. **Conclusion:** The preservation effect of snakehead sausage stored at freezing temperature is better than that of refrigerated storage.

**Keywords:** snakehead sausage; biogenic amines; freezing temper-

基金项目:国家自然科学基金资助项目(编号:31171764)

作者简介:侯博玉,男,上海海洋大学在读硕士研究生。

通信作者:万金庆(1964—),男,上海海洋大学教授,博士。

E-mail: jqwan@shou.edu.cn

收稿日期:2022-01-10 改回日期:2022-03-09

ature dehydration; ice-temperature storage; quality characteristics

鱼糜是一种鱼肌纤维蛋白的聚合物,具有许多优良的特性,包括出色的凝胶能力、风味可塑性(可混合多种调味品),以及形成凝胶后的美学特性(外观、质地和颜色)<sup>[1]</sup>。目前,鱼糜贮藏方式主要为冷藏或者冷冻,冷藏鱼糜产品的货架期较短,通常贮藏两周左右就会腐败变质,且运输和贮藏成本较高;而冷冻会导致鱼糜凝胶变差,因为冷冻会引起肌肉纤维蛋白部分变性<sup>[2-3]</sup>。冰温贮藏是将食品贮藏在0℃以下至物品冻结点以上的贮藏技术,该技术可以避免因冷冻对食品造成的损害并延长保质期。但是冰温贮藏技术的实施需要精确的温度控制,而商业冷库的控温精度在±1℃以上,无法达到生鲜食品冰温贮藏的技术要求<sup>[4]</sup>。鱼糜制品冰点较低且具有较大范围的冰温带,以现有的设备完全可以将冰温技术应用在鱼糜制品保鲜中。

生物胺(BAs)是非挥发性的含氮有机化合物,存在于富含游离氨基酸(FAA)和蛋白质成分的食物中,在发酵的肉制品和水产品中最为常见<sup>[5]</sup>。从膳食中摄入过多的胺类物质会对人体健康产生毒害作用<sup>[6]</sup>。因此,研究冰温贮藏过程中生物胺的变化,可以更加深入地了解冰温贮藏对鱼糜的质量影响。

影响水产品质量的另一个重要因素是水分,水分与微生物生长繁殖有关,会影响产品的稳定性和保质期。此外,水分还会影响水产品肉制品的感官质量以及多汁性<sup>[7]</sup>。适当降低鱼糜制品中的水分,可以使鱼糜获得更好的质构特性。冰温脱水技术可以脱去新鲜物料中的部分水分并最大限度保持其新鲜度,同时还可以降低物料冰点,避免冰温过程中食品形成冰晶破坏凝胶品质,降低对冰温设备的温控要求,有利于冰温技术的推广应用。研究拟通过冰温脱水与冰温贮藏相结合的方式,探究黑鱼香肠在冰温贮藏过程中的品质变化,以期为冰温技术在鱼糜制品贮藏中的应用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

新鲜黑鱼:上海临港新城农工商超市;

生物胺标准品:上海生工公司;

衍生试剂丹磺酰氯(DNS-Cl)、乙腈(色谱纯)、乙醚(分析纯)、丙酮(分析纯)、氨水(分析纯,质量分数25%):上海泰坦科技股份公司;

平板计数琼脂:国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器与设备

超净台:VS-1300-SU型,江苏净安泰集团;

恒温恒湿箱:LHS-150HC型,上海一恒科学仪器有

限公司;

凯氏定氮仪:Kjeltec 2300型,丹麦福斯公司;

高速冷冻离心机:H-2050R-1型,湘仪离心机有限公司;

纽迈台式脉冲核磁共振分析仪:PQ 001型,美国Waters公司;

高效液相色谱仪:Waters 2659型,美国Waters公司;

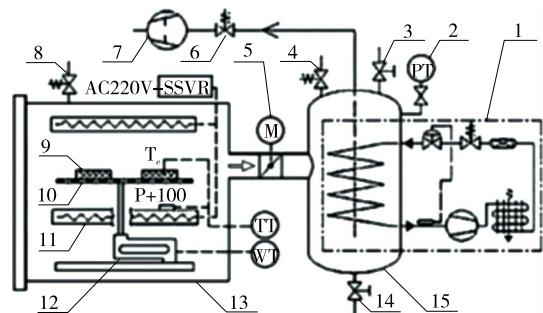
扫描电子显微镜:SU-5000型,日本日立公司;

质构分析仪:TA-XT2i型,英国STABLE MI-CROSYSTEMS公司;

温度采集仪:Agilent-34972A型,美国安捷伦公司;

色差仪:CR-400型,日本本可尼卡美能达公司。

冰温真空干燥机(见图1):自行研制。



1. 冷阱制冷机组 2. 真空压力变送器 3. 手阀 4. 放气阀  
5. 电动蝶阀 6. 止油阀 7. 真空泵 8. 漏气阀 9. 物料 10. 托盘  
11. 电加热板 12. 质量传感器 13. 真空箱 14. 排水阀  
15. 冷阱

图1 冰温真空干燥机原理图

Figure 1 Principle diagram of freezing temperature vacuum dryer

### 1.3 试验方法

1.3.1 样品制备 取新鲜鱼肉500g于绞肉器中搅拌5min后,按质量分数依次加入2%食盐、3%白砂糖、1%料酒、4%玉米淀粉和10%冰水,继续搅拌5min至鱼糜均匀成糊状。将搅拌后的鱼糜用灌肠器灌装于聚乙烯肠衣中。灌装好的香肠在40℃下蒸煮30min,随后在90℃下蒸煮20min,冷却至室温。将冷却后的香肠置于冰温脱水干燥机中,脱水7h,香肠水分含量由70%降至50%。

1.3.2 贮藏试验 香肠脱水后真空包装一部分放置在(4±1)℃的冰箱为冷藏组,另外一部分放置在(-4±0.5)℃的恒温恒湿箱中为冰温组。每7d从每组鱼肠中随机抽取3个样品进行低场核磁共振分析。

1.3.3 冰点温度测定 使用Agilent 34972A型数据采集仪和热电偶对黑鱼香肠进行冰点测定。

1.3.4 菌落总数(TVC)测定 按GB 4789.2—2016执行。

1.3.5 pH值测定 按GB 5009.237—2016执行。

1.3.6 总挥发性盐基氮(TVB-N)测定 按GB 5009.228—2016执行。

1.3.7 硫代巴比妥酸值(TBA)测定 根据 Yang 等<sup>[6]</sup>的方法,修改如下:称取 3.0 g 鱼肉香肠放置于 50 mL 离心管中,加入 5 倍鱼肉体积的三氯乙酸(体积分数 20%)。玻璃棒搅拌混合后使用均质机均质,静置 1 h,在 10 000 r/min、4 ℃ 条件下离心 10 min,取上清液于 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容。取 5 mL 溶液与 0.02 mol/L TBA 溶液,摇匀,沸水浴 20 min 后冷却,测定 532 nm 处光密度(D)值。以丙二醛的质量分数表示 TBA 值,单位为 mg/kg。

1.3.8 香肠的持水能力(WHC) 根据 Priyadarshini 等<sup>[8]</sup>的方法,修改如下:将样品切成厚度为 4 mm 的薄片,准确称重( $m_1$ ),然后用 3 层滤纸包裹。在 4 ℃ 下离心 10 min(6 000 r/min),然后再次快速称重  $m_2$ 。按式(1)计算香肠的持水率。

$$W_{\text{HC}} = \left(1 - \frac{m_1 - m_2}{m_1}\right) \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

$W_{\text{HC}}$ ——香肠持水率,%;

$m_1$ ——离心前香肠质量,g;

$m_2$ ——离心后香肠质量,g。

1.3.9 颜色 将香肠切成约 0.5 cm 厚的薄片,用 CR-400 型色差仪测定鱼糜胶的  $L^*$ (亮度)、 $a^*$ (红度)和  $b^*$ (黄度)。按式(2)计算香肠白度值。

$$W_{\text{white}} = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}}, \quad (2)$$

式中:

$W_{\text{white}}$ ——香肠的白度值;

$L^*$ ——香肠的亮度值;

$a^*$ ——香肠的红度值;

$b^*$ ——香肠的黄度值。

1.3.10 香肠的质构分析(TPA) 将香肠样品切成 5 mm 厚的圆柱体,用质谱仪分析香肠纹理。TA.XT Plus 质谱仪的传感器型号为 P/50 底层平柱探针,以 1 mm/s 的变形率压缩到 20% 的高度,循环 2 次,衰减率为 1 mm/s,起始力 2.5 N,延迟 5 s,速率最高为 1 mm/s。

1.3.11 香肠微观结构 参考王嵬等<sup>[9]</sup>的方法,修改如下:将鱼肉香肠切割成形状规则的正方体(2 mm × 2 mm × 2 mm),2.5% 戊二醛溶液固定 2 h,用体积分数为 30%,50%,70%,80%,90%,100% 乙醇进行梯度洗脱,洗脱的时间间隔为 15 min。冷冻干燥,离子溅射镀金,然后用扫描电镜观察,电压设置为 5 kV。

1.3.12 低场核磁共振(LF-NMR)与核磁成像(MRI)分析 参照熊泽语等<sup>[10]</sup>的方法。取 15 g 样品切成大小相近的圆柱体,用保鲜膜包好放入核磁管中,采用自旋回讯磁振脉冲序列测定。测定参数:质子共振频率 21 MHz,射频延时 0.002 ms,模拟增益 20.0 dB,90°脉宽 19 μs,累加次数 8,180°脉宽 38.0 μs,延时 1.000 ms,回波个数 1 000,每组 3 个平行。

1.3.13 生物胺(BAs)含量测定 参照 Huang 等<sup>[7]</sup>的方法,修改如下:将 3 g 香肠用 20 mL 0.4 mol/L 高氯酸以 10 000 r/s 的速度均质 1 min,并在 4 ℃、4 500 r/min 条件下离心 10 min。收集上清液,该过程重复 2 次。上清液通过有机相膜注射器过滤器(13 mm,0.22 μm)过滤,用 0.4 mol/L 高氯酸将滤液的最终体积调整到 50 mL。用 DNS-Cl 进行衍生化反应。使用高效液相色谱进行分离,采用 Symmetry C<sub>18</sub> 柱(柱长 250 mm,柱内径 4.6 mm),二极管阵列检测器,254 nm。使用水(溶剂 A)和乙腈(溶剂 B)梯度洗脱。洗脱程序为:0 min,35% A + 65% B;5 min,30% A + 70% B;20 min,0% A + 100% B;25 min,35% A + 65% B。

1.3.14 数据处理 采用 SPSS 19.0 软件进行显著性分析,显著差异水平取  $P < 0.05$ ,用 Origin 9.1 软件绘图。所有试验均重复 3 次,数据表示为平均值±标准差。

## 2 结果和讨论

### 2.1 冰点温度测定

图 2 显示了脱水前后香肠冰点的变化。脱水前的冰点为  $(-4.0 \pm 0.2)$  ℃,脱水后的冰点为  $(-5.6 \pm 0.2)$  ℃。脱水后香肠的冰温带为  $(-5.6 \sim 0)$  ℃。为实现脱水后的香肠在冰温带内贮藏,且恒温恒湿箱在  $-4$  ℃ 温度波动最小,选择  $(-4.0 \pm 0.5)$  ℃ 作为接近冰点的贮藏温度。

### 2.2 pH 值的变化

由图 3 可知,黑鱼香肠的初始 pH 值约为 6.88,随着贮藏时间的增加,冷藏组的 pH 在第 14 天达到最低值 6.65( $P < 0.05$ )。在贮藏期结束时,冷藏组的 pH 值上升到 6.79。冰温组的 pH 变化趋势和冷藏组相同,但时间滞后,冰温组在第 28 天达到最低值 6.67( $P < 0.05$ )。鱼香肠中 pH 值下降可能是由于乳酸菌产生了乳酸。贮藏后期鱼肠中蛋白质降解成肽、氨基酸和胺类物质,导致样品 pH 值上升<sup>[11]</sup>。

### 2.3 TVC 值的变化

由图 4 可知,贮藏第 0 天时 TVC 的值为  $(2.06 \pm 0.05)$  lg(CFU/g),样品质量良好。冷藏组在第 21 天时,

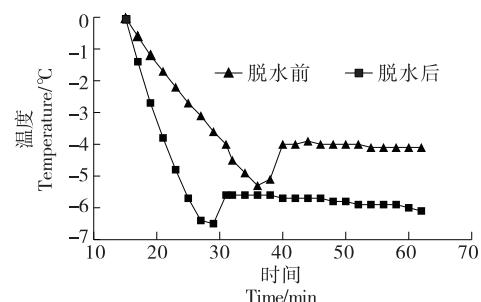


图 2 香肠脱水前后冰点的变化

Figure 2 Changes in freezing point of sausage before and after dehydration

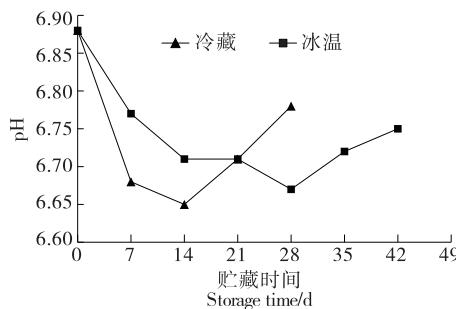


图 3 香肠贮藏期间 pH 值变化

Figure 3 The pH value change of sausage during storage

TVC 值 [ $(5.37 \pm 0.06) \lg(\text{CFU/g})$ ] 明显上升。根据 GB 2726—2016《食品安全国家标准 熟肉制品》中菌落总数最高安全限量为  $5 \lg(\text{CFU/g})$ , 因此判断冷藏 21 d 的黑鱼香肠菌落总数超过安全极值, 冰温贮藏 42 d 时 TVC 值达到  $(5.23 \pm 0.15) \lg(\text{CFU/g})$  超过安全限量。结果表明, 与冰温贮藏相比, 冷藏样品的细菌生长速率更快。真空条件以及低温贮藏环境会抑制大多数细菌的生长和繁殖。在冷藏温度下真空包装乳化香肠的主要腐败细菌是乳酸菌, 而温度对真空包装中乳酸菌的生长有很大限制<sup>[12~13]</sup>。因此, 冰温贮藏能够对真空包装的香肠中的细菌生长起到很好的抑制作用。

#### 2.4 TVB-N 值的变化

由图 5 可知, 在冷藏组和冰温组贮藏期间 TVB-N 值呈上升趋势, 冰温组的 TVB-N 值明显低于冷藏组 ( $P < 0.05$ )。此外, 冷藏组贮藏 21 d 后样品的 TVB-N 值 ( $19.63 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ) 高于冰温贮藏的 ( $17 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ), 参考 GB 2733—2015, 样品 TVB-N 值已经达到淡水产品的最高限量  $20 \text{ mg}/100 \text{ g}$ , 说明冷藏组样品在第 21 天已达到贮藏末期, 与 Liu 等<sup>[14]</sup>一致。TVB-N 值的增加主要是由于内源酶和腐败菌对蛋白质的降解<sup>[15]</sup>。

#### 2.5 TBA 值的变化

香肠的氧化变化对于评估其质量和保质期非常重要, 测定丙二醛含量是一种比较同类型样品的不同氧化程度较合适的方法<sup>[16]</sup>。图 6 显示了黑鱼香肠在冰温和冷

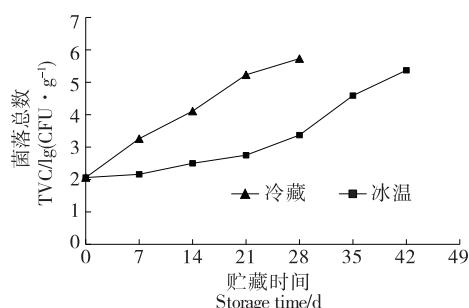


图 4 香肠贮藏期间 TVC 值变化

Figure 4 The change of TVC value of sausage during storage

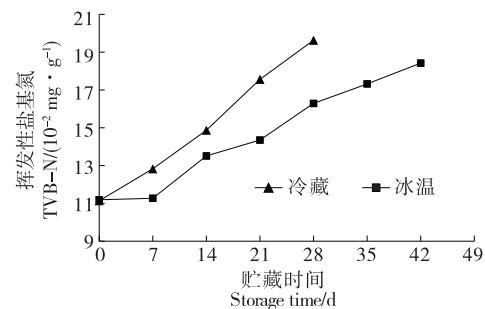


图 5 香肠贮藏期间 TVB-N 值的变化

Figure 5 The change of TVB-N value during sausage storage

藏期间丙二醛含量的变化。两组的 TBA 初始值为  $(0.25 \pm 0.01) \text{ mg/kg}$  香肠, 贮藏末期冰温和冷藏香肠的丙二醛含量随着贮藏期的延长分别增加到  $(0.73 \pm 0.01)$ ,  $(0.76 \pm 0.01) \text{ mg/kg}$ 。两者在贮藏期间有显著差异 ( $P < 0.05$ )。根据研究结果, 冰温能够抑制黑鱼香肠的脂肪氧化。

#### 2.6 WHC 的变化

由图 7 可知, 贮藏温度对黑鱼香肠的 WHC 有明显影响。随着贮藏时间的增加, 样品的 WHC 呈下降趋势 ( $P < 0.05$ ), 这可能是由于蛋白质的凝胶网络被破坏以及凝胶网络在长时间贮藏期间保留水分的能力下降。在相同贮藏期间, 冰温贮藏香肠的 WHC 明显高于冷藏组香肠的 ( $P < 0.05$ )。

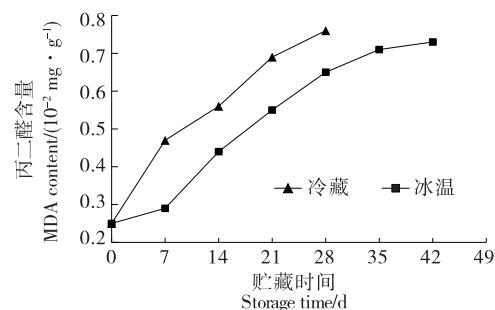


图 6 香肠贮藏期间 TBA 值的变化

Figure 6 Changes in TBA values of sausage during storage

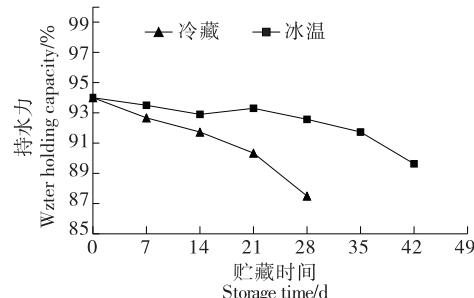


图 7 香肠贮藏期间 WHC 的变化

Figure 7 WHC changes of sausage during storage

## 2.7 香肠颜色的变化

由表 1 可知,香肠的颜色在冰温和冷贮藏存期间均有相同的变化趋势。 $L^*$  值随着贮藏时间的增加而明显下降,在贮藏末期最为明显( $P<0.05$ )。 $a^*$  值在贮藏期间无太大变化,而  $b^*$  值随着贮藏时间的增加而增加( $P<0.05$ )。贮藏期间冷藏组的亮度和白度低于冰温组样品。这一结果与 Fuentes 等<sup>[17]</sup>的研究一致。

表 1 显示香肠的  $a^*$  值无明显变化,主要原因可能是

冷藏与冰温贮藏并未对香肠中的肌红蛋白含量造成显著影响。肌红蛋白的含量是影响  $a^*$  值的主要因素<sup>[18]</sup>。香肠的色泽发生变化通常是因为脂肪和蛋白质氧化,蛋白质的氧化也会受到贮藏温度的影响,较高的贮藏温度会加速蛋白质的氧化<sup>[19]</sup>。因此,冰温贮藏对鱼肠的颜色保持有一定作用。

## 2.8 香肠的质地

由图 8 可知,香肠的硬度、咀嚼性和胶黏性在贮藏过

表 1 黑鱼香肠贮藏期间颜色的变化<sup>†</sup>

Table 1 The color change of snakehead sausage during storage

贮藏时间/d	贮藏方式	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$W_{\text{hite}}$
0	冷藏	80.49±0.32 <sup>a</sup>	0.52±0.06 <sup>b</sup>	7.21±0.14 <sup>c</sup>	79.19±0.35 <sup>a</sup>
	冰温	80.49±0.32 <sup>a</sup>	0.52±0.06 <sup>c</sup>	7.21±0.14 <sup>e</sup>	79.19±0.35 <sup>a</sup>
7	冷藏	77.06±1.30 <sup>b</sup>	0.71±0.17 <sup>a</sup>	9.22±0.68 <sup>b</sup>	75.25±1.09 <sup>b</sup>
	冰温	78.92±1.41 <sup>a</sup>	1.04±0.27 <sup>ab</sup>	8.55±0.69 <sup>d</sup>	77.21±1.14 <sup>b</sup>
14	冷藏	78.17±0.57 <sup>b</sup>	0.54±0.21 <sup>abc</sup>	9.73±0.47 <sup>b</sup>	76.09±0.48 <sup>b</sup>
	冰温	77.97±0.57 <sup>ab</sup>	1.27±0.27 <sup>a</sup>	9.43±0.49 <sup>cd</sup>	75.99±0.58 <sup>b</sup>
21	冷藏	70.98±0.72 <sup>d</sup>	0.47±0.18 <sup>abc</sup>	12.30±0.90 <sup>a</sup>	69.23±0.73 <sup>de</sup>
	冰温	73.94±0.74 <sup>c</sup>	0.60±0.25 <sup>bc</sup>	10.37±0.31 <sup>bc</sup>	71.94±0.67 <sup>c</sup>
28	冷藏	70.96±1.14 <sup>d</sup>	0.26±0.09 <sup>c</sup>	13.67±0.14 <sup>a</sup>	67.90±1.05 <sup>e</sup>
	冰温	73.06±0.47 <sup>cd</sup>	0.43±0.14 <sup>c</sup>	10.47±0.16 <sup>bc</sup>	71.10±0.43 <sup>cd</sup>
35	冷藏	—	—	—	—
	冰温	73.37±1.06 <sup>cd</sup>	0.48±0.27 <sup>bc</sup>	10.82±1.04 <sup>ab</sup>	71.24±1.09 <sup>cd</sup>
42	冷藏	—	—	—	—
	冰温	71.54±1.29 <sup>d</sup>	0.95±0.16 <sup>abc</sup>	11.80±0.36 <sup>a</sup>	69.77±0.06 <sup>d</sup>

<sup>†</sup> 同一列的小写字母不同表示差异显著( $P<0.05$ )。

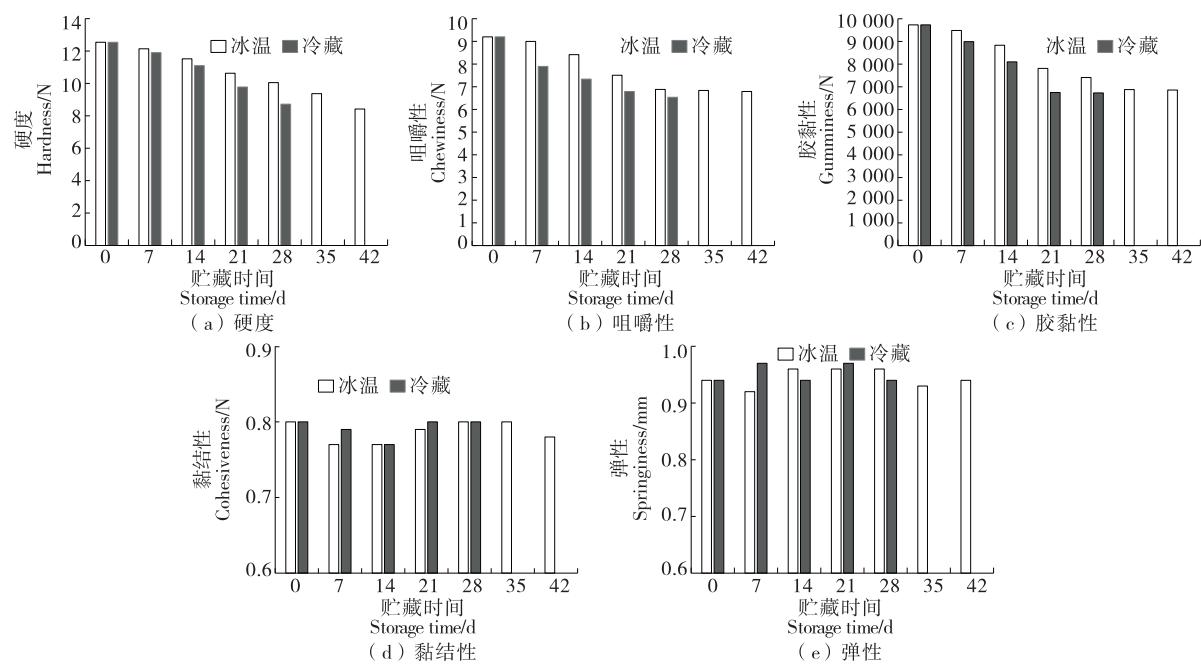


图 8 黑鱼香肠的硬度、咀嚼性、胶黏性、黏结性和弹性的变化

Figure 8 Changes in the hardness, chewiness, gumminess, cohesiveness, and springiness of snakehead sausages

程中呈下降趋势( $P<0.05$ ),而香肠的黏结性和弹性无明显变化( $P>0.05$ )。前28 d,所有组别香肠样品的硬度、胶黏性和咀嚼性均有不同程度下降。结果表明,香肠的质地在贮藏期间变软,这可能是由于肌肉蛋白酶和组织蛋白酶以及微生物(细菌和酵母)蛋白酶促进了蛋白质的水解<sup>[20]</sup>。黄业传等<sup>[21]</sup>研究4℃与25℃的贮藏环境对香肠质构特性的影响,结果表明温度越高,肠体越松软。综上,冰温组比冷藏组有更高的质地指数。一方面是由于冰温贮藏环境对细菌活性的抑制作用,以及与冷藏相比,冰温组样品有更好的持水能力,另一个方面可能是冰温降低了酶的活性,减缓了蛋白质的降解程度<sup>[22]</sup>。

### 2.9 香肠的微观结构

样品微观结构图(见图9)中蜂窝状的中间空隙颗粒为脂肪颗粒<sup>[23]</sup>。由图9可知,随着贮藏时间增加,冷藏条件下的鱼香肠凝胶网络上空隙逐渐增加,脂肪颗粒逐渐减少,造成这种结果可能是样品凝胶网络对脂肪颗粒的约束力减小。只有当凝胶结构较差(大孔或空隙),水可以自由流动时,脂肪才能离开基质<sup>[24]</sup>。随着贮藏时间的推移,香肠中自由水的数量增加,大大降低了凝胶网络对脂肪的结合力。香肠凝胶网络中的脂肪颗粒对香肠的质地影响较大,因为脂肪颗粒提供了良好的硬度和咀嚼性<sup>[25]</sup>。由于凝胶网络对脂肪颗粒的结合力下降,导致脂

肪流动性增加,脂肪更容易被氧化和降解,从而影响香肠的质地特性。从图9(e)可以看出,冰温贮藏的香肠的空洞数量较少。综上,冰温贮藏的香肠对脂肪颗粒的结合能力要优于冷藏。

### 2.10 低场核磁共振(LF-NMR)和核磁成像(MRI)

图10显示了冷藏和冰温的黑鱼香肠的松弛时间 $T_2$ 的变化情况。分布图显示香肠含有3种状态的水:结合

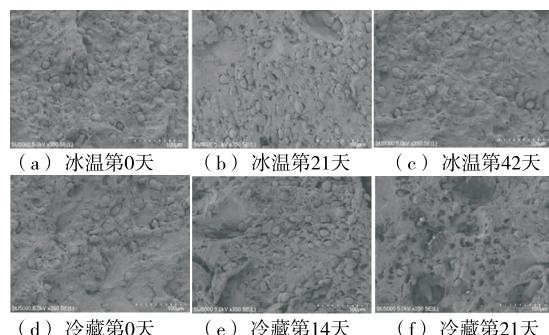


图9 黑鱼香肠在冰温和冷藏条件下的SEM显微图

Figure 9 SEM micrographs of snakehead sausage at day 0 (a), day 21 (b), day 42 (c) during frozen storage and at day 0 (d), day 14 (e), day 21 (f) during refrigerated storage

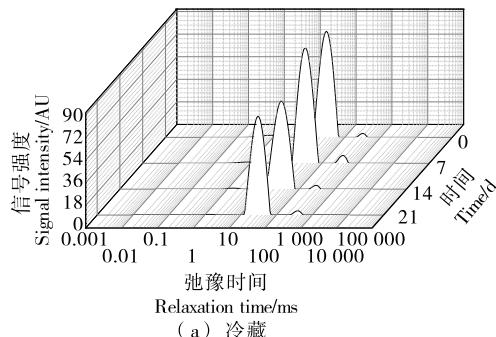


图10 冰温和冷藏条件下黑鱼香肠的横向弛豫时间 $T_2$ 反演图

Figure 10 Inversion spectrum of transverse relaxation time  $T_2$  of sausage during frozen storage and refrigerated storage

水 $T_{21}$ (0~10 ms),与大分子和蛋白质紧密结合,变化不大;不易流动水 $T_{22}$ (10~150 ms);自由水相 $T_{23}$ (150~1 500 ms),分布在肌原纤维之外<sup>[26]</sup>。随着贮藏时间的增加, $T_{22}$ 的振幅开始下降,从长弛豫时间转向短弛豫时间,这一趋势在冷藏组更明显。黑鱼香肠中的蛋白质以及凝胶网络被细菌或酶破坏,脂肪和蛋白质的氧化同样也会破坏蛋白质网络结构<sup>[5]</sup>。另外,随着蛋白质凝胶网络强度的降低,部分结合水变成自由水,导致 $T_{22}$ 减少。

图11显示的核磁共振图像红色对应的是高质子密度区域,蓝色表示低质子密度区域。黑鱼香肠蛋白质降解随着时间延长而增加,蛋白质网络中水分减少,红色区域开始减少,蓝色区域开始增加。冷藏组在第21天的蓝

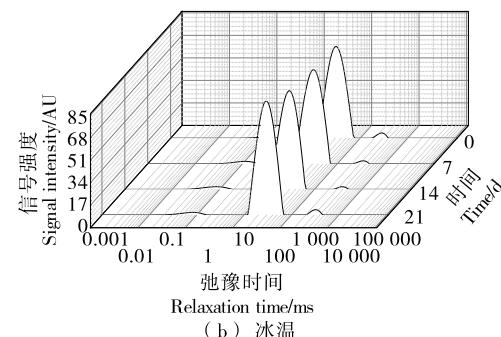


图10 冰温和冷藏条件下黑鱼香肠的横向弛豫时间 $T_2$ 反演图

Figure 10 Inversion spectrum of transverse relaxation time  $T_2$  of sausage during frozen storage and refrigerated storage

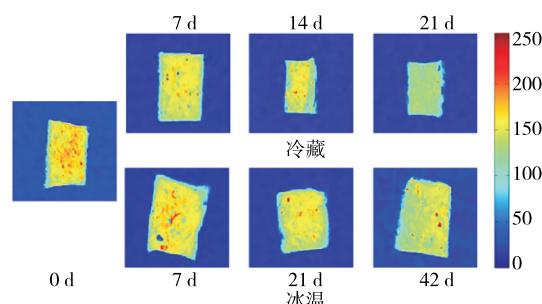


图11 冰温贮藏和冷藏条件下香肠的伪彩图

Figure 11 False-color image of the water proton density in sausage during frozen storage and refrigerated storage

色图像[图 11(d)]比冰温组第 42 天[图 11(i)]的变得更蓝更暗,表明黑鱼肠的含水量在减少。这种现象是由蛋白质网络降解后水分流失速度加快造成的。因此,水分分布对黑鱼香肠的质量有重要影响,且与香肠中蛋白质变性及凝胶网络结构的变化有关。

### 2.11 生物胺的变化

在香肠中发现了 5 种 BAs: 色胺、腐胺、酪胺、尸胺和组胺。由表 2 可知,冰温贮藏能有效减少香肠中 BAs 的

形成,因为冰温减缓了微生物的生长,且真空包装抑制了一些好氧菌的生长和繁殖,包括一些 BAs 阳性菌,从而减少了 BAs 的形成<sup>[27]</sup>。由图 12 可知,贮藏期间,香肠中的色胺冷藏组明显高于冰温组[图 12(a)],冰温组和冷藏组腐胺的变化从初始值(10.5±0.4) mg/kg 到贮藏第 21 天的 17.18 mg/kg 和 15.76 mg/kg[图 12(b)],所有样品中的酪胺含量在整个贮藏过程中以不同的速度增加[图 12(c)],尸胺从(71.76±0.2) mg/kg 分别增加到(74.25±0.29),

表 2 香肠中的 5 种生物胺的总浓度

Table 2 Total concentrations of the five kinds of biogenic amines

mg/kg

贮藏条件	贮藏时间/d						
	0	7	14	21	28	35	42
冰温	259.72±0.23	266.24±2.29	277.55±1.80	293.51±1.00	305.94±1.87	314.58±1.43	324.93±1.89
冷藏	259.72±0.23	275.33±1.93	290.28±2.10	314.37±2.05	358.77±7.16		

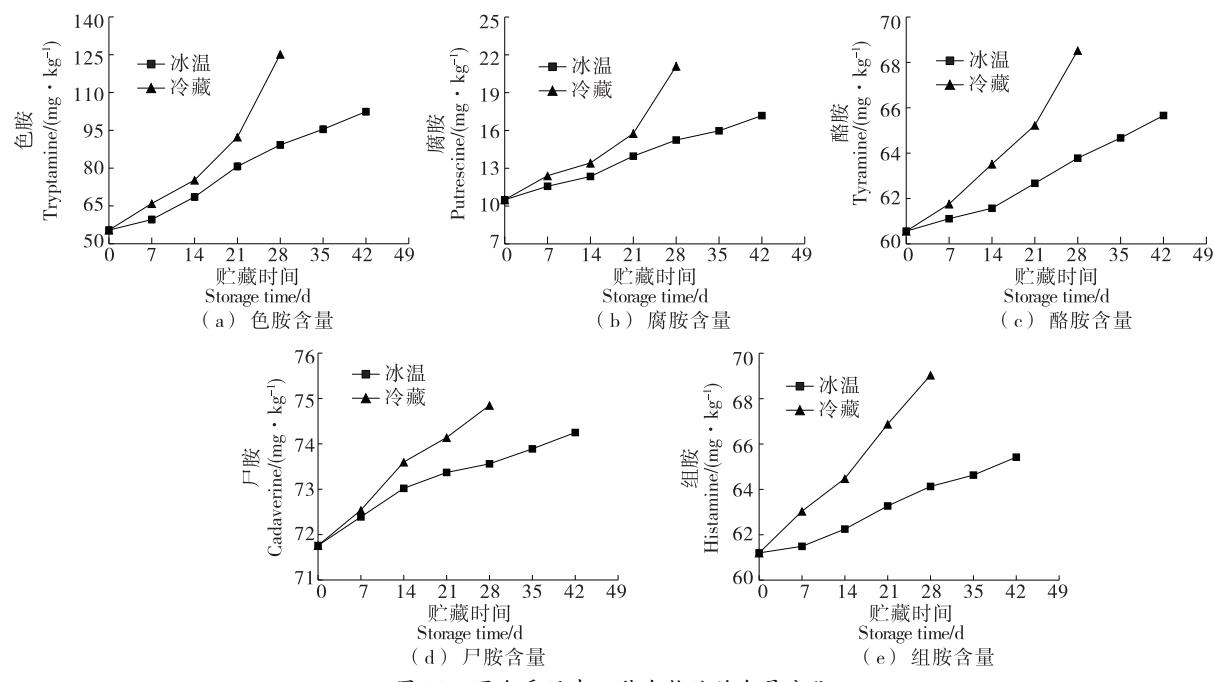


图 12 黑鱼香肠中 5 种生物胺的含量变化

Figure 12 Content variation of the five kinds of biogenic amines in snakehead sausage

(76.4±0.1) mg/kg[图 12(d)],冷藏组和冰温组的组胺含量从第 0 天的 60.55 mg/kg 到贮藏末期分别增加到 66.88,65.42 mg/kg[图 12(e)]。冷藏组比冰温组中生物胺的含量增加速度更快,表明较低的贮藏温度可以抑制生物胺的形成。此外,除色胺外在香肠贮藏过程中的酪胺、组胺、腐胺和尸胺变化趋势与 Li 等<sup>[28]</sup>的研究一致,其原因可能是鱼的种类不同。

### 3 结论

通过对菌落总数、总挥发性盐基氮值、生物胺含量、香肠持水能力等指标的测定,并结合 LF-NMR 与 MRI 对

香肠水分分布及微观结构的分析可知,冰温贮藏可延缓黑鱼香肠流通期间的品质劣变。与冷藏组相比,冰温组贮藏过程中总挥发性盐基氮、总活菌数、香肠持水能力值均较低,此外,冰温贮藏还能够抑制因脂肪和蛋白质氧化引起的色泽变化并保持样品香肠质构特性。根据生物胺含量变化分析,香肠贮藏过程中色胺含量变化最明显,相同贮藏时间内,冰温贮藏组生物胺总量比冷藏组少。结合菌落总数和总挥发性盐基氮指标综合分析得出冰温贮藏黑鱼香肠的保质期大致在 42 d,比冷藏的保质期(21 d)延长了大约 1 倍。此外,冷藏期间香肠微观结构受破坏

严重,产生大量孔隙,导致其对水分的束缚能力减弱,不易流动水的含量大幅降低。而冰温贮藏的质构变化较小。综上所述,冰温贮藏具有较好的持水能力,能够很大程度保持黑鱼香肠的品质,并延长贮藏期。该研究结果为冰温贮藏技术更好的应用于水产品贮藏保鲜提供了理论参考。

### 参考文献

- [1] ARULKUMAR A, PARAMITHIOTIS S, PARAMASIVAM S, et al. Biogenic amines in fresh fish and fishery products and emerging control[J/OL]. Aquaculture and Fisheries. (2021-03-16) [2022-03-04 ]. <https://www.scencedirect.com/science/article/pii/S2468550X21000198>.
- [2] LI Y, ZHANG S, LIU Y Y, et al. Effect of grape seed extract on quality and microbiota community of container-cultured snakehead (*Channa argus*) fillets during chilled storage [J]. Food Microbiology, 2020, 91(11): 103492.
- [3] LINARES D M, MARTIN M C, LADERO V, et al. Biogenic amines in dairy products[J]. Critical reviews in food science and nutrition, 2011, 51(7): 691-703.
- [4] 张浩彦,陈爱强,刘斌.冰温贮藏技术在食品贮藏中的应用现状与展望[J].冷藏技术, 2021, 44(1): 52-55.  
ZHANG H Y, CHEN A Q, LIU B. Status and prospects of the application of ice temperature storage technology in food storage[J]. Refrigeration Technology, 2021, 44(1): 52-55.
- [5] KAMENÍK J, SALÁKOVÁ A, HULÁNKOVÁ R, BORILOVÁ G, et al. The effect of high pressure on the microbiological quality and other characteristics of cooked sausages packed in a modified atmosphere orvacuum[J]. Food Control, 2015, 57: 232-237.
- [6] YANG A S, CHENG F F, TONG P, et al. Effect of tea polyphenol and nisin on the quality of tortoise (*Trachemys scripta elegans*) meat during chilled storage [J]. Journal of Food Processing and Preservation, 2017, 41(6): 1-8.
- [7] HUANG L Y, WANG Y, LI R T, et al. Thyme essential oil and sausage diameter effects on biogenic amine formation and microbiological load in smoked horse meat sausage [J]. Food Bioscience, 2021, 40(1): 100885.
- [8] PRIYADARSHINI M B, XAVIER M K A, DHANABALAN V, et al. Development of ready-to-cook shrimp analogue from surimi: Effect of natural plant extracts on the chemical quality during refrigerated storage[J]. LWT, 2021, 135(6): 110239.
- [9] 王嵬,马兴胜,仪淑敏,等.面筋蛋白和大米蛋白对鲢鱼鱼糜凝胶特性的影响[J].食品科学, 2017, 38(11): 46-51.  
WANG W, MA X S, YI S M, et al. Effects of gluten protein and rice protein on gel properties of silver carp surimi[J]. Food Science, 2017, 38(11): 46-51.
- [10] 熊泽语,谢晨,包海蓉,等.不同添加物对未漂洗大黄鱼鱼糜品质的影响[J].食品与发酵工业, 2021, 47(10): 151-158.  
XIONG Z Y, XIE C, BAO H R, et al. Effects of different additives on quality of unrinse large yellow Croaker surimi[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(10): 151-158.
- [11] CAYRÉ M E, GARRO O, VIGNOLO G. Effect of storage temperature and gas permeability of packaging film on the growth of lactic acid bacteria and Brochothrixthermosphacta in cooked meat emulsions[J]. Food Microbiology, 2005, 22(6): 505-512.
- [12] KALSCHNE D L, GEITENES S, VEIT M R, et al. Growth inhibition of lactic acid bacteria in ham by nisin: A model approach[J]. Meat Science, 2014, 98(4): 744-752.
- [13] SAMELIS J, KAKOURI A, REMENTZIS J. Selective effect of the product type and the packaging conditions on the species of lactic acid bacteria dominating the spoilage microbial association of cooked meats at 4 °C [J]. Food Microbiology, 2000, 17(3): 329-340.
- [14] LU X, ZHANG Y M, ZHU L X, et al. Effect of superchilled storage on shelf life and quality characteristics of *M. longissimus lumborum* from Chinese Yellow cattle[J]. Meat Science, 2019, 149(10): 79-84.
- [15] LIU D S, LIANG L, XIA W S, et al. Biochemical and physical changes of grass carp (*Ctenopharyngodonidella*) fillets stored at -3 and 0 °C [J]. Food Chemistry, 2013, 140(1/2): 105-114.
- [16] KAMENÍK J, SALÁKOVÁ A, BORILOVÁ G, et al. Effect of storage temperature on the quality of dry fermented sausage polican[J]. Czech Journal of Food Sciences, 2012, 30(4): 293-301.
- [17] FUENTES V, UTRERA M, ESTÉVEZ M, et al. Impact of high pressure treatment and intramuscular fat content on colour changes and protein and lipid oxidation in sliced and vacuum-packaged Iberian dry-cured ham[J]. Meat Science, 2014, 97(4): 468-474.
- [18] CROPOTOVA J, TAPPI S, GENOVESE J, et al. The combined effect of pulsed electric field treatment and brine salting on changes in the oxidative stability of lipids and proteins and color characteristics of sea bass (*Dicentrarchuslabrax*) [J]. Heliyon, 2021, 7(1): e05947
- [19] TREJO A, MARTÍN M J, GÓMEZ-QUINTANA A, et al. Effect of high-pressure treatment and storage temperature on top-quality (Montanera) Iberian dry-cured pork sausages (chorizo) [J]. Journal of Food Science, 2021, 86(5): 1963-1978.
- [20] GE L H, XU Y S, XIA W S. The function of endogenous cathepsin in quality deterioration of grass carp (*Ctenopharyngodonidella*) fillets stored in chilling conditions [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2015, 50(3): 797-803.
- [21] 黄业传,王洋,苟兴能,等.不同贮藏温度下两种发酵香肠品质变化及货架期预测模型的建立[J/OL].食品工业科技.(2021-07-14)[2022-03-07].<https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20210923.1642.011.html>.  
HUANG Y C, WANG Y, GOU X N, et al. Quality change and shelf life prediction model of two kinds of fermented sausage at different storage temperatures[J/OL]. Food Industry Science and Technology. (2021-07-14) [2022-03-07]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1759.TS.20210923.1642.011.html>.

(下转第 221 页)

- [42] 刘波, 孟辉. 微波消解—氢化物发生原子荧光法测定保健食品中的硒含量[J]. 湖北农业科学, 2008, 47(2): 223-225.  
LIU B, MENG H. Determination of selenium in healthy food by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry method [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2008, 47(2): 223-225.
- [43] 高冬芳, 张逸波, 凌钦婕, 等. 富硒螺旋藻多肽对血管紧张素转化酶的抑制作用[J]. 食品科学, 2011, 32(7): 7-10.  
GAO D F, ZHANG Y B, LING Q J, et al. Angiotensin convert enzyme inhibition of peptides derived from water soluble total protein of selenium-enriched *Spirulina platensis*[J]. Food Science, 2011, 32(7): 7-10.
- [44] 王韵, 蔡智辉, 张逸波, 等. 富硒螺旋藻蛋白水解多肽的制备及其对 ACE 活性的抑制作用[J]. 现代食品科技, 2013, 29(7): 1 574-1 579.  
WANG Y, CAI Z Z, ZHANG Y B, et al. Preparation of polypeptides by hydrolysis of selenium-enriched *Spirulina* protein and their inhibitory activity for angiotensin-converting enzyme [J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(7): 1 574-1 579.
- [45] HWANG J S. Impact of processing on stability of angiotensin I-converting enzyme (ACE) inhibitory peptides obtained from tuna cooking juice [J]. Food Research International, 2010, 43(3): 902-906.
- [46] 王珊珊. 鲤鱼肌肉 ACE 抑制肽制备及稳定性的研究[D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2017: 34-44.  
WANG S S. Study on preparation and stability of ACE inhibitory peptide from common carp mussel[D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2017: 34-44.
- [47] 蒋将, 朱波, 刘元法, 等. 脱酚和碱处理对豌豆分离蛋白基本性质的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(23): 1-5.  
JIANG J, ZHU B, LIU Y F, et al. Functional properties of pea protein isolate subjected to phenol removal and alkali treatment[J]. Food Science, 2013, 34(23): 1-5.
- [48] ANTONIO J, MANUEL A, JAVIER V, et al. Health-promoting activities of ultra-filteredokara protein hydrolysates released by in vitro gastrointestinal digestion: Identification of active peptide from soybean lipoxygenase[J]. European Food Research and Technology, 2010, 230(4): 655-663.
- [49] 罗鹏, 张晓伟, 徐晓, 等. 葵花籽 ACE 抑制肽的稳定性研究[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(1): 75-77.  
LUO P, ZHANG X W, XU X, et al. Stability of angiotensin-I-converting enzyme inhibitory peptides (ACEIPs) derived from sunflower seeds protein[J]. Cereals & Oils, 2016, 29(1): 75-77.

(上接第 143 页)

- [22] GAARDER M Ø, BAHUAUD D, VEISETH K E, et al. Relevance of calpain and calpastatin activity for texture in super-chilled and ice-stored Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) fillets[J]. Food Chemistry, 2012, 132(1): 9-17.
- [23] DONG C H, WANG B, LI F F, et al. Effects of edible chitosan coating on Harbin red sausage storage stability at room temperature[J]. Meat Science, 2020, 159(5): 107919.
- [24] LIU W J, LANIER T C, OSBORNE J A. Capillarity proposed as the predominant mechanism of water and fat stabilization in cooked comminuted meat batters[J]. Meat Science, 2016, 111: 67-77.
- [25] COFRADES S, CARBALLO J, JIMÉNEZ C F, et al. Heating rate effects on high-fat and low-fat frankfurters with a high content of

added water[J]. Meat Science, 1997, 47(1/2): 105-114.

- [26] CARNEIRO C D S, MÁRSICO E T, RIBEIRO R D O R, et al. Low-Field Nuclear Magnetic Resonance (LF-NMR-H<sup>-1</sup>) to assess the mobility of water during storage of salted fish (*Sardinella Brasiliensis*) [J]. Journal of Food Engineering, 2016, 169: 321-325.
- [27] DU W X, LIN C M, PHU A T, et al. Development of biogenic amines in yellowfin tuna (*Thunnus albacares*): Effect of storage and correlation with decarboxylase-positive bacterial flora [J]. Journal of Food Science, 2002, 67(1): 292-301.
- [28] LI K F, BAO Y L, LUO Y K, et al. Formation of biogenic amines in crucian carp (*Carassius auratus*) during storage in ice and at 4 °C [J]. Journal of Food Protection, 2012, 75(12): 2 228-2 233.

(上接第 212 页)

- [17] 黄魏峰, 周雪松, 古川. 变性淀粉对烘焙果酱品质的影响[J]. 现代食品科技, 2009, 25(8): 924-927.  
HUANG W F, ZHOU X S, GU C. Effect of modified starch on the quality of heat-resisting fruit jam[J]. Modern Food Science and Technology, 2009, 25(8): 924-927.
- [18] 赵雷, 刘希涛, 杨诗妮, 等. 食品胶对荔枝果酱焙烤特性的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(15): 265-269.  
ZHAO L, LIU X T, YANG S N, et al. Effects of hydrocolloids on the bakingproperties of the litchi jam[J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(15): 265-269.
- [19] 李素芬, 王琴, 胡晖亮, 等. 佛手瓜复配柚子果酱的工艺研

究[J]. 中国调味品, 2020, 45(8): 98-104.

- LI S F, WANG Q, HU H L, et al. Study on the technology of compound jam with chayote and pomelo[J]. China Condiment, 2020, 45(8): 98-104.
- [20] 郑文雄, 陈燕清, 刘小欣, 等. 无核黄皮果酱的制备及其理化性质研究[J]. 食品质量检测学报, 2021, 12(22): 8 864-8 869.  
ZHENG W X, CHEN Y Q, LIU X X, et al. Study on the preparation and physicochemical properties of seedless Huangpi jam[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2021, 12(22): 8 864-8 869.
- [21] 张丽华, 李昌文, 纵伟, 等. 猕猴桃果酱制作的研究[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(3): 699-702.  
ZHANG L H, LI C W, ZONG W, et al. Research on manufacture of kiwifruit jam[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2016, 55(3): 699-702.