

臭氧冰在大黄鱼保鲜中的应用

马晓宇, 索雅茹, 邹晨, 宗立真, 余庠颖, 张雨婷, 朱常亮*, 牟海津*

(中国海洋大学 食品科学与工程学院, 山东 青岛 266000)

摘要: 为研究在室温下用臭氧冰保鲜大黄鱼期间的品质变化,以菌落总数、感官评分、K值、挥发性盐基氮(total volatile base nitrogen, TVB-N)值、蒸煮损失率、硬度、咀嚼性为评价指标,对比用普通冰、臭氧冰和臭氧水淋洗后臭氧冰保鲜的大黄鱼在贮藏期间的品质变化。结果表明,臭氧冰保鲜组大黄鱼的感官评分明显优于普通冰保鲜组;第15天时,臭氧冰保鲜组比普通冰保鲜组的K值、TVB-N值和菌落总数分别低10%、8.0 mg/100 g、2.5 lg (CFU/g);从蒸煮损失率、硬度和咀嚼性的变化来看,臭氧冰保鲜的大黄鱼口感更佳;且在本批臭氧冰保鲜的大黄鱼中并未检测到溴酸盐,证明臭氧冰处理无溴酸盐毒害风险;臭氧冰保鲜与普通冰保鲜相比可延长3 d~5 d货架期。

关键词: 臭氧冰; 大黄鱼; 保鲜; 品质变化; 货架期

Application of Ozone Ice in Preservation of Large Yellow Croaker (*Larimichthys crocea*)

MA Xiao-yu, SUO Ya-ru, ZOU Chen, ZONG Li-zhen, YU Xiang-ying,

ZHANG Yu-ting, ZHU Chang-liang*, MOU Hai-jin*

(College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266000, Shandong, China)

Abstract: The quality changes in large yellow croaker (*Larimichthys crocea*) during preservation with ozone ice at room temperature were studied. Total viable count, sensory evaluation, K value, total volatile basic nitrogen (TVB-N) value, cooking loss rate, hardness, and chewiness were detected as evaluation indexes. The quality changes in large yellow croaker preserved by normal ice, ozone ice, and ozone ice after leaching with ozone water were compared. The results showed that the sensory scores of the ozone ice preservation group was much better than those of the normal ice preservation group. The K value, TVB-N value, and total viable count in the ozone ice preservation group were 10%, 8.0 mg/100 g, and 2.5 lg (CFU/g) lower than those in the normal ice preservation group on the 15th day. The changes in cooking loss rate, hardness, and chewiness showed that large yellow croaker preserved by ozone ice had a better taste. No bromate was detected in these large yellow croakers preserved by ozone ice, proving that ozone ice treatment had no risk of bromate toxicity. Ozone ice preservation can extend the shelf life of large yellow croaker by 3 d~5 d compared with normal ice preservation.

Key words: ozone ice; large yellow croaker (*Larimichthys crocea*); preservation; quality changes; shelf life

引文格式:

马晓宇, 索雅茹, 邹晨, 等. 臭氧冰在大黄鱼保鲜中的应用[J]. 食品研究与开发, 2023, 44(11): 100-106, 120.

MA Xiaoyu, SUO Yaru, ZOU Chen, et al. Application of Ozone Ice in Preservation of Large Yellow Croaker (*Larimichthys crocea*)[J]. Food Research and Development, 2023, 44(11): 100-106, 120.

大黄鱼(*Larimichthys crocea*)是一种肉质鲜美、蛋白质含量丰富的鱼类,深受消费者喜爱^[1]。目前大黄鱼

已实现产业化养殖,成为我国规模较大的海水养殖鱼类,被列为我国八大优势出口养殖水产品之一^[2]。大黄

基金项目:“十三五”国家重点研发计划“蓝色粮仓科技创新”项目(2019YFD0901800)

作者简介:马晓宇(1998—),女(汉),硕士研究生,研究方向:水产品高值化及利用。

*通信作者:朱常亮(1989—),男(汉),副教授,博士,研究方向:海洋食品生物技术;牟海津(1973—),男(汉),教授,博士,研究方向:海洋微生物工程。

鱼多以冰鲜保藏的方式直接销往全国各地,虽然低温可以抑制鱼肉的腐败与变质,但微生物的生长繁殖及酶的分解作用仍然存在,使大黄鱼在长时间运输过程中鱼肉品质易发生劣变。因此,为增强水产品保鲜效果并延长货架期,需要对冰鲜技术进行改进。

臭氧是一种广谱、高效的抗菌剂,使用后可分解为氧气,无毒、无害、无任何残留,不产生二次污染,被美国食品药品监督管理局、日本厚生劳动省允许用于食品^[3-4]。目前已有将臭氧应用至水产品保鲜中的报道,Crowe等^[5]的研究发现使用浓度为1.0 mg/L和1.5 mg/L的臭氧喷雾能明显提高大西洋鲑鱼片品质,并对李斯特菌具有明显的抑制作用;Bono等^[6]的研究发现使用低于0.3 mg/L浓度的臭氧水处理红鲱鱼,再结合气调包装,可以延长水产品货架期10 d以上,以上研究均表明臭氧对水产品有一定的保鲜效果。

臭氧以气体形式存在时,易被人体吸入并造成损伤。臭氧在水中的溶解度通常为0.1 mg/L~10.0 mg/L,易受溶液pH值、温度、压力等因素影响;当水温为20℃~25℃时,臭氧半衰期为23 min^[7],分解速度快,且臭氧水运输不便等问题会使成本增高。因此,可以将臭氧溶于水制成臭氧冰,使冰块在融化过程中缓慢释放臭氧,从而达到延长货架期的效果。相比臭氧气体和臭氧水,臭氧在冰中具有更长的半衰期^[8],适用于运输过程中的保鲜。臭氧冰保鲜一方面能起到传统冰的低温保鲜作用,另一方面融化时释放的臭氧可以杀灭微生物,是有望未来替代传统冰保鲜的新兴技术。本研究利用臭氧冰对大黄鱼进行保鲜,对新鲜度指标进行测定,探究臭氧冰在保鲜过程中的保鲜效果及杀菌能力,为臭氧冰在水产保鲜中的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

大黄鱼:市售;高氯酸、氢氧化钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、氧化镁、硼酸、甲基红指示剂、溴甲酚绿指示剂、氯化钠、碘化钾、硫酸、溴酸钠(优级纯):国药集团化学试剂有限公司;腺苷三磷酸(adenosine triphosphate, ATP)、腺苷二磷酸(adenosine diphosphate, ADP)、腺苷酸(adenosine monophosphate, AMP)、肌苷酸(inosinic acid, IMP)、次黄嘌呤核苷(inosine, HxR)、次黄嘌呤(hypoxanthine, Hx)标准品(纯度均≥99.0%):上海源叶生物科技有限公司;0.10 mol/L盐酸标准溶液、0.10 mol/L硫代硫酸钠标准溶液:上海麦克林生化科技股份有限公司;平板计数琼脂(plate count agar, PCA)培养基:上海吉至生化科技有限公司。除特殊标记外的试剂,其他均为分析纯。

1.2 仪器与设备

TDL-5-A离心机:上海安亭科学仪器厂;QL-901

涡旋混合器:海门市其林贝尔仪器制造有限公司;LAQUAtwin-pH-22型手持pH计:HORIBA精密仪器有限公司;JA 1003型分析天平:上海天平仪器技术有限公司;KjeltecTM8400自动凯氏定氮仪:丹麦福斯有限公司;BD/BC-423 DKEM(E)冷柜:合肥美的电冰箱有限公司;碎冰机:广州峻威换热科技有限公司;HH.S 21-4-S水浴锅:上海新苗医疗器械制造有限公司;ICS-2000离子色谱仪:戴安中国有限公司;TMS-Touch全触控物性分析仪:美国FTC公司;ZDX立式高压蒸汽自动灭菌锅:上海申安医疗器械厂;PEM电解式臭氧水机:武汉威蒙环保科技有限公司;1260 Infinity高效液相色谱:美国Agilent公司。

1.3 试验方法

1.3.1 臭氧冰的制备及其浓度测定

1.3.1.1 臭氧冰的制备

使用PEM电解式臭氧水机电解纯水产生臭氧气体,采用臭氧气体与低温水高速循环混合的方式制备高浓度臭氧水,将臭氧水装入密封模具中于-20℃环境下冷冻,然后用碎冰机将冷冻好的臭氧冰砖打碎成直径为3 cm~4 cm的冰块,用于大黄鱼保鲜。

1.3.1.2 臭氧冰中臭氧浓度的测定

采用中性碘化钾法测定臭氧冰中的臭氧浓度^[9]。臭氧冰取样量为50.0 g,加入30 mL浓度为20%的碘化钾溶液、1 mL(1+5)硫酸溶液,加塞置于暗处,至臭氧冰完全溶解。溶解后用0.1 mol/L的硫代硫酸钠标准溶液滴定至样品溶液呈浅黄色,再加入1 mL浓度为5%的淀粉溶液,继续滴定至颜色消失,使用pH计测定溶液pH值,记录硫代硫酸钠标准溶液用量。臭氧冰中臭氧浓度按下式进行计算。

$$C_1 = \frac{C_2 \times V \times 24 \times 1\,000}{m}$$

式中: C_1 为臭氧冰中臭氧浓度,mg/kg; C_2 为硫代硫酸钠标准溶液浓度,mol/L; m 为臭氧冰取样质量,g; V 为硫代硫酸钠标准溶液用量,mL;24为与1 mL硫代硫酸钠标准溶液[$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000 \text{ mol/L}$]相当的以毫克表示的臭氧质量。

1.3.2 大黄鱼品质测定

1.3.2.1 样品前处理

将新鲜大黄鱼分为3组,普通冰保鲜组用不添加臭氧的普通碎冰保鲜,臭氧冰保鲜组用浓度为5 mg/kg的臭氧冰保鲜,淋洗臭氧冰保鲜组用1 mg/L臭氧水淋洗后,再用5 mg/kg臭氧冰保鲜,3组均在室温下按照GB/T 24861—2010《水产品流通管理技术规范》^[10]、SN/T 1885.2—2007《进出口水产品储运卫生规范 第2部分:水产品运输》^[11]要求以层冰层鱼的形式贮藏。测定前将冰鲜的大黄鱼洗净,去鳞,取背脊处鱼肉,均质搅拌。在第0、3、6、9、11、13、15、17、20、23天从普通冰保鲜

组、臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组分别取3条大黄鱼进行检测,每项指标做3次平行试验。

1.3.2.2 感官评价

参照姜旭阳等^[12]以及SC/T 3101—2010《鲜大黄鱼、冻大黄鱼、鲜小黄鱼、冻小黄鱼》^[13]中的评定方法评

定。经过培训设立感官评定小组,对大黄鱼鱼体色泽、鳞片、鱼鳃、鱼目、气味、肌肉弹性进行评分,评分标准见表1。综合每项评分得出感官评价结果。感官评分 ≥ 8 表示新鲜、 $5 \sim 8$ 表示较新鲜、 $3 \sim 5$ 表示一般、 < 3 表示不能接受。

表1 感官评分标准
Table 1 Sensory scoring criteria

项目	>9~10	>7~9	>5~7	>3~5	1~3
鱼体色泽	色泽鲜艳饱满,肌肉切面光泽明亮	色泽鲜艳饱满,肌肉切面光泽明显	色泽微暗,肌肉切面稍显光泽	色泽较为暗淡,肌肉切面没有光泽	色泽暗淡,肌肉切面完全没有光泽
鳞片	鳞片完整或稍有花鳞,但紧贴鱼体不脱落	鳞片不完整,部分较易脱落	鳞片不完整,较易剥落	鳞片不完整、松弛,易剥落	鳞片易擦落
鱼鳃	鳃盖紧合,鳃丝鲜红清晰,黏液透明	鳃盖较松,鳃丝紫红或暗红色	鳃盖较松,鳃丝紫红或淡红色	鳃盖松弛,鳃丝黏连,暗红色,有明显腥臭味	鳃丝黏连,被覆有脓样黏液,有腐败臭味
鱼目	眼球饱满,角膜光亮透明	眼球平坦,角膜暗淡或微浑浊	眼球稍有凹陷,角膜浑浊	眼球凹陷,角膜混浊或发糊	眼球完全凹陷,角膜模糊或呈脓样封闭
气味	大黄鱼固有气味,浓郁、强烈	大黄鱼固有气味,较为浓郁	大黄鱼固有气味丧失,稍有异味	大黄鱼固有气味完全丧失,稍带腥臭味	有强烈腥臭味
肌肉弹性	富有弹性,按压后凹陷复原	富有弹性,按压后凹陷较快复原	富有弹性,按压后凹陷复原较为缓慢	稍有弹性,按压后凹陷复原很慢	没有弹性,按压后凹陷不复原

1.3.2.3 K值的测定

取2.0 g鱼肉样品,加入20 mL浓度为10%的高氯酸溶液涡旋振荡1 min,4℃、8 000 r/min条件下离心10 min,收集上清液。再加10 mL浓度为5%高氯酸溶液,重复上述操作两次。合并上清液,用氢氧化钠溶液将pH值调节至6.0~6.4,用4℃水定容至50 mL。定容后4℃、8 000 r/min离心10 min,用0.22 μm 微孔滤膜过滤。

根据Chen等^[14]的方法并稍作修改,采用高效液相色谱(high performance liquid chromatography, HPLC)法测定鱼肉K值。色谱条件:色谱柱为Zorbax Eclipse Plus C₁₈(250 nm $\times$ 4.6 mm,5 μm);进样量为10 μL ;流速为1.0 mL/min;柱温为30℃;检测波长为254 nm;流动相A为0.05 mol/L磷酸盐溶液(pH值为6.68);流动相B为100%甲醇;流动相A与流动相B体积比为95:5。K值计算公式如下。

$$K \text{ 值}/\% = \frac{M_{\text{HbR}} + M_{\text{Hb}}}{M_{\text{ATP}} + M_{\text{ADP}} + M_{\text{AMP}} + M_{\text{IMP}} + M_{\text{HbR}} + M_{\text{Hb}}} \times 100$$

式中: M_{ATP} 为腺苷三磷酸含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{ADP} 为腺苷二磷酸含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{AMP} 为腺苷酸含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{IMP} 为肌苷酸含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{HbR} 为次黄嘌呤核苷含量, $\mu\text{mol/g}$; M_{Hb} 为次黄嘌呤含量, $\mu\text{mol/g}$ 。

1.3.2.4 挥发性盐基氮(total volatile base nitrogen, TVB-N)值的测定

参考GB 5009.5—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》^[15]中自动凯氏定氮仪法进行TVB-N值的测定,取10.0 g样品于蒸馏管中,加入50 mL水,振摇混匀。密封浸渍30 min后加入1.0 g氧

化镁,使用全自动凯氏定氮仪测定TVB-N值。TVB-N值的计算公式如下。

$$X_1 = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 14}{m} \times 100$$

式中: X_1 为挥发性盐基氮值,mg/100 g; V_1 为盐酸标准滴定溶液的体积,mL; V_2 为空白消耗盐酸标准滴定溶液的体积,mL; c 为盐酸标准滴定溶液浓度,mol/L;14为滴定1.0 mL浓度为1.000 mol/L标准滴定溶液相当的氮质量,g/mol; m 为试样质量,g;100为计算结果换算为mg/100 g换算系数。

1.3.2.5 菌落总数的测定

按照Liu等^[16]对鳙鱼菌落总数测定的方法,在无菌条件下取10.0 g样品,加入90 mL无菌生理盐水,充分混匀,制成样品匀液,依次10倍递增稀释。取1 mL稀释液于无菌平皿中,采用倾注法对鱼肉中微生物进行培养,30℃培养72 h。观察记录菌落数量和相应的稀释倍数,计算菌落总数。

1.3.2.6 蒸煮损失率的测定

将大黄鱼背脊中部去皮后,取一定质量的鱼肉,称重记为 W_1 ,放入蒸锅加热,待水沸腾后继续加热10 min,取出后冷却至室温,称重记为 W_2 。蒸煮损失率的计算公式如下。

$$X_2/\% = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

式中: X_2 为蒸煮损失率,%; W_1 为蒸煮前质量,g; W_2 为蒸煮后质量,g。

1.3.2.7 溴酸盐的测定

取5.0 g鱼肉样品于25 mL去离子水中,涡旋振

荡均匀,超声提取 30 min, 7 000 r/min 离心 10 min, 过滤。取 20 mL 滤液, 加入 3 mL 浓度为 20% 的三氟乙酸溶液, 混合均匀, 于 0℃~4℃ 环境下保存 30 min。于 8 000 r/min 离心 10 min, 过滤后用活化好的 C_{18} 柱过滤, 滤液用 0.22 μ m 尼龙滤膜过滤。

根据邵宏宏等^[17]的方法并稍作修改, 使用离子色谱仪测定溴酸盐含量。离子色谱仪条件: 阴离子保护柱为 IonPac AG11 保护柱; 阴离子分析柱为 IonPac AS11 (250 mm×4 mm) 分析柱; 离子色谱分析仪为 ICS-2000; 阴离子抑制器为 ASRS-ULTRAfl 型抑制器; 抑制器电流为 80 mA; 淋洗液氢氧根离子浓度为 10 mmol/L; 流速为 1.0 mL/min, 进样体积 500 μ L。

1.3.2.8 质构的测定

大黄鱼背脊中部去皮后, 参考赵思敏等^[18]和钼晓艳等^[19]的方法, 略有改动, 取 2 cm×2 cm×2 cm 鱼肉, 使用全触控物性分析仪进行分析。全触控物性分析仪条件: 圆盘型探头直径为 25 mm; 测试前速度为 2 mm/s; 测试后速度为 5 mm/s; 测试中速度为 60 mm/min; 测定间隔时间为 5 s; 压缩比为 30%; 测试最小力为 0.15 N; 两次压缩时间间隔为 5 s; 力量感应元量程为 100 N。

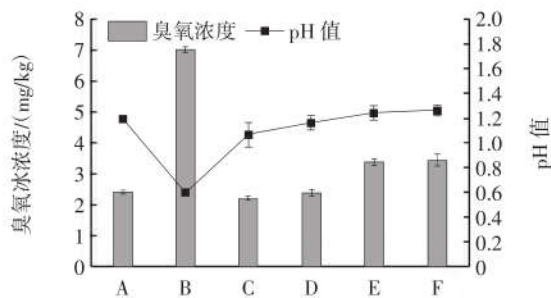
1.4 数据处理

所有试验均重复 3 次。使用 SPSS19.0 分析软件处理数据, 结果以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 臭氧冰中臭氧浓度的测定结果

不同测定方法下臭氧冰的臭氧浓度和 pH 值见图 1。



A 组为 250 g 臭氧冰, 吸收液为 20 mL KI 溶液和 5 mL (1+5) 硫酸; B 组为 50 g 臭氧冰, 吸收液 20 mL KI 溶液和 5 mL (1+5) 硫酸; C 组为 50 g 臭氧冰, 吸收液 4 mL KI 溶液和 1 mL (1+5) 硫酸; D 组为 100 g, 吸收液为 8 mL KI 溶液和 2 mL (1+5) 硫酸; E 组为 50 g 臭氧冰, 吸收液为 20 mL KI 溶液和 1 mL (1+5) 硫酸; F 组为 50 g 臭氧冰, 吸收液 30 mL KI 溶液和 1 mL (1+5) 硫酸。

图 1 不同测定方法下臭氧冰的臭氧浓度和 pH 值

Fig.1 Ozone concentration and pH value of ozone ice under different determination methods

由图 1 可知, C、D、E、F 4 个组(根据取样量等比例减少 KI 溶液及硫酸溶液)与 GB/T 5750.11—2006《生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标》^[20]中碘化钾法测

定臭氧浓度样品的 pH 值相近, 但 C、D 组由于碘化钾溶液的添加量过少, 在测定臭氧浓度时无法将臭氧冰全部覆盖, 测定浓度偏低。E 组和 F 组结果显示, 适当增加碘化钾溶液体积对测定结果几乎没有影响, 因此确定采用 50 g 臭氧冰加 30 mL KI 溶液和 1 mL (1+5) 硫酸的方法测定臭氧冰中的臭氧浓度。

2.2 感官评定测定结果

食品的感官指标, 如外形、滋味、色泽、气味等是描述和判断产品品质最直观、最快速的指标^[21], 感官评定的结果接近消费者的判定标准^[22], 可以有效分级和评价水产品鲜度。大黄鱼在不同贮藏条件下的感官评价结果见图 2。

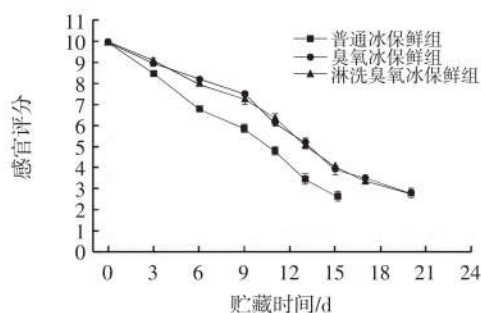


图 2 大黄鱼在不同贮藏条件下的感官评价结果

Fig.2 Sensory evaluation results of large yellow croaker under different preservation conditions

从图 2 可以看出, 感官评分均随贮藏时间的延长而下降。贮藏第 6 天时, 臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组的感官评分分别为 8.2、8.0, 大黄鱼仍新鲜; 普通冰保鲜组感官评分为 6.8, 大黄鱼较为新鲜。贮藏第 9 天后各组感官评分均快速下降, 在第 15 天时, 普通冰保鲜组已感官不可接受, 而臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组在第 20 天感官不可接受。通过感官评分可以看出, 臭氧冰处理可以有效延缓大黄鱼的肉质腐败、保持大黄鱼的感官品质, 使感官效果在较长时间内均保持在可接受范围内, 延长 3 d~5 d 货架期。

2.3 K 值测定结果

K 值是以核苷酸的分解产物反映水产品鲜度的指标, 研究表明 ATP 的降解与鲜度的变化之间存在线性关系, K 值越大, 水产品的鲜度越差^[23]。鱼死后, 细胞内 ATP 分解成 ADP 等, 检测中通常以 ATP 分解终产物次黄嘌呤和次黄嘌呤核苷含量之和与关联化合物总量的百分比作为新鲜度指标。一般认为 K 值在 20% 以下为新鲜, 20%~50% 为二级鲜度, 高于 60% 则不可再食用^[24]。K 值标准品的高效液相色谱图见图 3。不同贮藏条件对大黄鱼 K 值的影响见图 4。

由图 4 可知, 大黄鱼初始 K 值为 22%, 随贮藏时间的延长逐渐增加, 普通冰保鲜组的 K 值大于臭氧冰

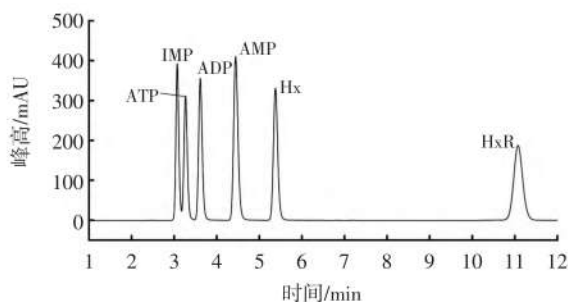


图3 K值标准品液相色谱图

Fig.3 Liquid chromatogram of K value standard

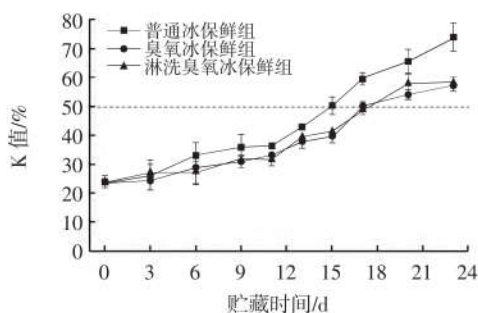


图4 不同贮藏条件对大黄鱼K值的影响

Fig.4 K value under different preservation conditions

保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组。以35%为较为新鲜的临界值时,普通冰保鲜组和臭氧冰保鲜组的K值分别在第9、13天超过35%,臭氧冰处理可以使大黄鱼保持较为新鲜状态的时间延长4d。在第15天普通冰保鲜组的K值达到50%,而其他两组仍在二级鲜度范围内,与感官评定的结果一致。黎柳等^[25]的研究表明臭氧冰可以有效延缓K值升高的速度。因此,相较于普通冰保鲜,臭氧冰保鲜能延缓鱼体内ATP的分解,具有较好的保鲜作用。

2.4 TVB-N值测定结果

TVB-N值是蛋白质分解产生氨和胺类等碱性含氮物质的总和,是评判水产品品质的常用指标^[26],GB 2733—2015《食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品》^[27]对海水鱼鲜度的限定为小于或等于30.0 mg/100 g。不同贮藏条件对大黄鱼TVB-N值的影响见图5。

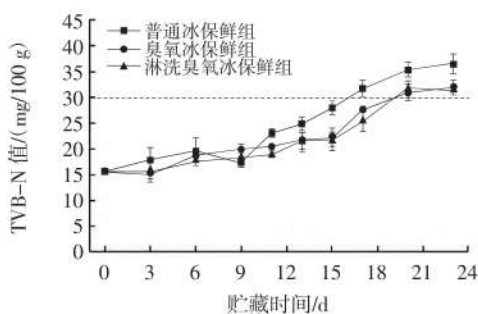


图5 不同贮藏条件对大黄鱼TVB-N值的影响

Fig.5 TVB-N value of large yellow croaker under different preservation conditions

由图5可以看出,大黄鱼的初始TVB-N值为16.0 mg/100 g,随贮藏时间的延长微生物增长,TVB-N值整体呈升高的趋势。第17天时,普通冰保鲜组的TVB-N值达到31.0 mg/100 g,超出可接受范围,臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组在第20天才超出可接受范围。结果表明,相较于普通冰,臭氧冰保鲜可以使大黄鱼货架期延长3 d~5 d。徐泽智等^[28]的研究表明臭氧冰在一定程度上能够较好地控制水产品产品在保藏过程中挥发性盐基氮的产生,且在贮藏后期效果明显。

2.5 菌落总数测定结果

不同贮藏条件对大黄鱼菌落总数的影响见图6。

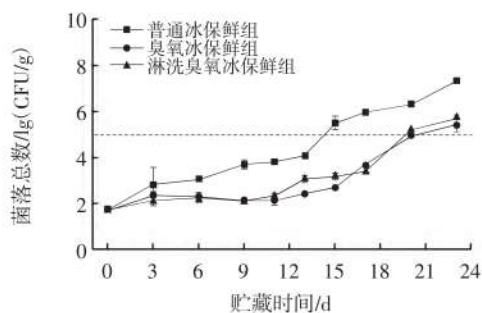


图6 不同贮藏条件对大黄鱼菌落总数的影响

Fig.6 Total viable count of large yellow croaker under different preservation conditions

水产品的腐败与微生物密切相关^[29],大黄鱼二级品的菌落总数应小于或等于5.00 lg(CFU/g)。如图6所示,大黄鱼初始菌落总数为1.74 lg(CFU/g)。随贮藏时间的延长,菌落总数不断增加,普通冰保鲜组在第15天时菌落总数超过5.00 lg(CFU/g),第23天达到7.37 lg(CFU/g),而臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组在第20天时菌落总数超过5.00 lg(CFU/g)。与普通冰保鲜组相比,臭氧冰保鲜组的大黄鱼腐败程度相对较低,臭氧冰有效地抑制了微生物的增长,延长货架期5 d。Blogoslawski等^[30]的研究表明用2 mg/kg的臭氧冰保鲜鲑鱼后,菌落总数低于普通冰处理2.00 lg(CFU/g)左右,并且臭氧冰保鲜的鲑鱼货架期比传统冰保鲜延长了12%。

2.6 溴酸盐的测定结果

溴酸盐是一种国际公认的2B类潜在致癌物^[31],在动物实验中确认有致癌性,在微生物试验中发现具有致突变性。含有溴离子的水在使用臭氧进行消毒时,臭氧作为强氧化剂,使Br⁻逐步氧化为OBr⁻、BrO₂⁻、BrO₃⁻,产生溴酸盐^[32]。

为排除在臭氧冰保鲜条件下贮藏大黄鱼产生溴酸盐、对鱼肉食用安全产生毒害的可能性,本次试验对样品进行了溴酸盐含量的测定。结果显示,在3组样品中均未检测出溴酸盐,说明本批大黄鱼无溴酸盐毒害风险。

2.7 蒸煮损失率的测定结果

蒸煮损失率是指从新鲜到煮熟时鱼的水分损失,蒸煮损失率较高表明鱼的质量较差。不同贮藏条件对大黄鱼蒸煮损失率的影响见图7。

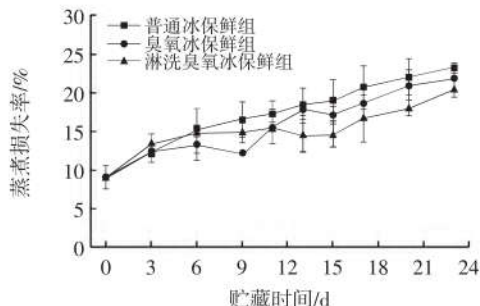


图7 不同贮藏条件对大黄鱼蒸煮损失率的影响

Fig.7 Cooking loss rate of large yellow croaker under different preservation conditions

由图7可知,普通冰保鲜组在贮藏开始时蒸煮损失率为8.51%,随贮藏时间的延长,蒸煮损失率上升至23.32%。在贮藏第0天~第6天,普通冰保鲜组、臭氧冰保鲜组、淋洗臭氧冰保鲜组的蒸煮损失率基本相同;在贮藏第11天后,普通冰保鲜组蒸煮损失率均高于臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组。在贮藏后期,臭氧冰的抑菌作用明显,减少鱼肉煮熟后的水分流失。

2.8 硬度的测定结果

硬度是衡量食品贮藏性状的重要指标之一。在低温贮藏大黄鱼的过程中,鱼肉中肌球蛋白变性,肌肉纤维断裂^[3],导致鱼肉的硬度逐渐下降。不同贮藏条件对大黄鱼硬度的影响见图8。

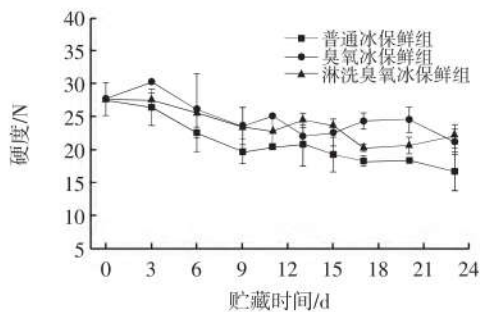


图8 不同贮藏条件对大黄鱼硬度的影响

Fig.8 Hardness of large yellow croaker under different preservation conditions

从图8可以看出,在贮藏期间,3组样品的硬度均随贮藏时间的延长整体呈下降趋势,臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组的硬度始终高于普通冰组。因此,在大黄鱼贮藏期间,臭氧冰保鲜可以抑制鱼肉硬度下降速率。

2.9 咀嚼性的测定结果

咀嚼性用于描述鱼肉口感。不同贮藏条件对大黄鱼咀嚼性的影响见图9。

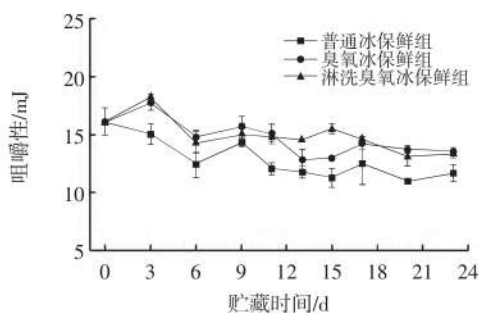


图9 不同贮藏条件对大黄鱼咀嚼性的影响

Fig.9 Chewiness of large yellow croaker under different preservation conditions

从图9可以看出,样品初始咀嚼性为16 mJ,随后因蛋白质变性、细胞失水等,样品咀嚼性均随贮藏时间的延长而有不同程度的下降。在第23天普通冰保鲜组、臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组分别下降27.4%、16.1%、17.1%。臭氧冰保鲜组和淋洗臭氧冰保鲜组的咀嚼性均优于普通冰保鲜组,这与硬度变化结果一致,说明臭氧冰处理可以减缓大黄鱼在贮藏期间肉质口感变化。

3 结论与展望

水产品捕捞运输过程中使用碎冰延长保鲜期是目前的通用做法,但由于碎冰只能达到低温抑菌的目的,对于需要长途运输的渔获物而言,其应用具有很大的局限性。本研究建立了臭氧冰保鲜的技术,与普通冰保鲜相比,臭氧冰保鲜能够有效减缓室温下大黄鱼的品质变化,延长货架期3 d~5 d;臭氧冰保鲜的大黄鱼感官评分更高、口感更佳,K值、TVB-N值和菌落总数更低,同时臭氧冰保鲜的大黄鱼无溴酸盐毒害风险,以上均证明臭氧冰具有良好的保鲜效果。制备臭氧冰的成本与制备普通保鲜冰的成本相差不大,且保鲜冰在水产品保鲜产业中应用场景多、用量大,因此前景广泛。但在制备臭氧冰的过程中,臭氧易从水中逸散分解,损失率较大;此外臭氧冰保鲜对鱼肉脂质及蛋白质氧化的影响尚需进一步明确。因此未来可着眼于臭氧冰中臭氧保存率的提高及其对水产品品质的深入评价,以期更加科学、经济、合理地利用臭氧冰,为水产捕捞、运输、加工创造更大的价值。

参考文献:

- [1] 陈金玉,杨盈悦,黄家海,等. 4种来源大黄鱼营养成分的比较分析[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 7020-7027.
CHEN Jinyu, YANG Yingyue, HUANG Jiahai, et al. Comparative analysis on nutritional components of *Larimichthys crocea* from 4 kinds of sources[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(21): 7020-7027.
- [2] 洪万树,刘家富,郑炜强,等. 浅论我国大黄鱼产业转型升级之

- 对策[J]. 渔业研究, 2018, 40(4): 315–323.
- HONG Wanshu, LIU Jiafu, ZHENG Weiqiang, et al. Transformation and upgrading countermeasure for the large yellow croaker industry in China[J]. Journal of Fisheries Research, 2018, 40(4): 315–323.
- [3] 袁成豪, 刘永乐, 黄轶群, 等. 臭氧冰制备技术及其在食品保鲜中的应用研究进展[J]. 食品与机械, 2019, 35(5): 224–230.
- YUAN Chenghao, LIU Yongle, HUANG Yiqun, et al. Ozone ice preparation technology and its research advances in food preservation[J]. Food & Machinery, 2019, 35(5): 224–230.
- [4] BRODOWSKA A J, NOWAK A, ŚMIGIELSKI K. Ozone in the food industry: Principles of ozone treatment, mechanisms of action, and applications: An overview[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2018, 58(13): 2176–2201.
- [5] CROWE K M, SKONBERG D, BUSHWAY A, et al. Application of ozone sprays as a strategy to improve the microbial safety and quality of salmon fillets[J]. Food Control, 2012, 25(2): 464–468.
- [6] BONO G, BADALUCCO C. Combining ozone and modified atmosphere packaging (MAP) to maximize shelf-life and quality of striped red mullet (*Mullus surmuletus*)[J]. LWT—Food Science and Technology, 2012, 47(2): 500–504.
- [7] 刘永霞. 臭氧水的制备及杀菌效果研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2020.
- LIU Yongxia. Study on the preparation and sterilization effect of ozone water[D]. Tianjin: Tianjin University of Science & Technology, 2020.
- [8] 董凯兵, 杨茂林, 崔政伟. 高浓度臭氧冰的制备影响因素研究[J]. 包装与食品机械, 2021, 39(1): 1–6.
- DONG Kaibing, YANG Maolin, CUI Zhengwei. Study on affecting factors for preparation of the ozone ice[J]. Packaging and Food Machinery, 2021, 39(1): 1–6.
- [9] 孙瑜, 赵日晶, 黄东. 高浓度臭氧冰的制备方法对比分析[J]. 现代食品, 2021(14): 107–109, 117.
- SUN Yu, ZHAO Rijng, HUANG Dong. Comparison analysis on preparation methods of high concentration ozone ice[J]. Modern Food, 2021(14): 107–109, 117.
- [10] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 水产品流通管理技术规范: GB/T 24861—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Code of currency supervise for fishery products: GB/T 24861—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2011.
- [11] 国家认证认可监督管理委员会. 进出口水产品储运卫生规范 第2部分: 水产品运输: SN/T 1885.2—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- Certification and Accreditation Administration of the People's Republic of China. Hygienic specifications of storage and transportation for export and import aquatic products. Part 2: Transportation: SN/T 1885.2—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [12] 姜旭阳, 姚琳琳, 赵晓霞, 等. 养殖工船大黄鱼冰浆保鲜方法研究[J]. 渔业现代化, 2022, 49(5): 81–88.
- JIANG Xuyang, YAO Linlin, ZHAO Xiaoxia, et al. Study on preservation method of ice slurry for large yellow croaker in aquaculture ship[J]. Fishery Modernization, 2022, 49(5): 81–88.
- [13] 中华人民共和国农业部. 鲜大黄鱼、冻大黄鱼、鲜小黄鱼、冻小黄鱼: SC/T 3101—2010[S]. 北京: 中国农业出版社, 2011.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Fresh and frozen large yellow croaker & Fresh and frozen small yellow croaker: SC/T 3101—2010[S]. Beijing: China Agriculture Press, 2011.
- [14] CHEN J, KONG Q, SUN Z T, et al. Freshness analysis based on lipidomics for farmed Atlantic salmon (*Salmo salar* L.) stored at different times[J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131564.
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定: GB 5009.228—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National food safety standards Determination of total volatile basic nitrogen in food: GB 5009.228—2016[S]. Beijing: China Standard Press, 2017.
- [16] LIU X F, SUN X J, CHEN X Q, et al. Effect of slightly acidic electrolyzed water (SAEW) combined with ultrasound sterilization on quality of Bigeye tuna (*Thunnus obesus*) during cryogenic storage[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2023, 115: 104999.
- [17] 邵宏宏, 周向阳, 王琦, 等. 离子色谱法同时测定海产品中的硝酸盐、亚硝酸盐和多聚磷酸盐[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 248–252.
- SHAO Honghong, ZHOU Xiangyang, WANG Qi, et al. Simultaneous determination of nitrate, nitrite and polyphosphates in seafood by ion chromatography[J]. Food Science, 2014, 35(20): 248–252.
- [18] 赵思敏, 贝文戈, 鲍泽洋, 等. 流化冰对养殖大黄鱼保鲜效果的研究[J]. 食品工业科技, 2021, 42(1): 297–303.
- ZHAO Simin, BEI Wenge, BAO Zeyang, et al. Fresh-keeping effect of slurry ice on farmed *pseudosciaena crocea*[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(1): 297–303.
- [19] 钼晓艳, 李湃, 李海蓝, 等. 加州鲈禁食暂养过程中肌肉水分与质构特性相关性分析[J]. 食品工业科技, 2021, 42(13): 45–50.
- ZU Xiaoyan, LI Pai, LI Hailan, et al. Correlation analysis between moisture and texture in muscles of *Micropterus salmoides* during fasting temporary cultivation[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(13): 45–50.
- [20] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 生活饮用水标准检验方法 消毒剂指标: GB/T 5750.11—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- Ministry of Health of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Standard examination methods for drinking water Disinfectants parameter: GB/T 5750.11—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2007.
- [21] QIAO Z H, YIN M Y, QI X J, et al. Freezing and storage on aquatic food: Underlying mechanisms and implications on quality deterioration[J]. Food Science and Technology, 2022, 42: e91322.
- [22] PATI S, SARKAR T, SHEIKH H I, et al. γ -irradiated chitosan from *Carcinoscorpius rotundicauda* (latreille, 1802) improves the shelf life of refrigerated aquatic products[J]. Frontiers in Marine Science, 2021, 8: 664961.
- [23] ZHANG J Y, SUN L, CUI P B, et al. Effects of combined treatment of electrolytic water and chitosan on the quality and proteome of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) during refrigerated storage[J]. Food Chemistry, 2023, 406: 135062.
- [24] LI Q, ZHANG L T, LU H, et al. Comparison of postmortem changes in ATP-related compounds, protein degradation and endogenous enzyme activity of white muscle and dark muscle from common carp (*Cyprinus carpio*) stored at 4 °C[J]. LWT—Food Science and Technology, 2017, 78: 317–324.
- [25] 黎柳, 谢晶, 苏辉, 等. 臭氧冰与电解水冰处理延长鲳鱼的冷藏货架期[J]. 食品工业科技, 2014, 35(23): 323–328.

- [19] 任广泉, 许凌云, 刘金秋, 等. 玉米耳多糖对小鼠的抗疲劳作用[J]. 食品与机械, 2021, 37(7): 148–152.
REN Guangquan, XU Zhilingyun, LIU Jinqiu, et al. Anti-fatigue effect of the polysaccharide from *Auricularia cornea*[J]. Food & Machinery, 2021, 37(7): 148–152.
- [20] XU J, ZHAO Q S, QU Y Y, et al. Antioxidant activity and anti-exercise-fatigue effect of highly denatured soybean meal hydrolysate prepared using neutrase[J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 52(4): 1982–1992.
- [21] WANG J J, SHIEH M J, KUO S L, et al. Effect of red mold rice on antifatigue and exercise-related changes in lipid peroxidation in endurance exercise[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 70(2): 247–253.
- [22] 吴云, 陈薇, 田文慧, 等. 树莓果肉多糖超声提取工艺优化及其抗疲劳作用[J]. 天然产物研究与开发, 2020, 32(12): 2081–2093.
WU Yun, CHEN Wei, TIAN Wenhui, et al. Ultrasonic extraction optimization of raspberry (*Rubus idaeus* L.) pulp polysaccharides and its anti-fatigue activity[J]. Natural Product Research and Development, 2020, 32(12): 2081–2093.
- [23] 王新明. 红树莓籽黄酮提取及其抗氧化、抗疲劳与降血糖活性研究[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
WANG Xinming. Extraction of flavonoids from red raspberry seeds and its antioxidant, anti-fatigue and hypoglycemic activities[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019.
- [24] NI W H, GAO T T, WANG H L, et al. Anti-fatigue activity of polysaccharides from the fruits of four Tibetan Plateau indigenous medicinal plants[J]. Journal of Ethnopharmacology, 2013, 150(2): 529–535.
- [25] 周海涛, 曹建民, 林强, 等. 铁皮石斛对运动训练大鼠物质代谢及抗运动疲劳能力的影响[J]. 中国药理学杂志, 2013, 48(19): 1684–1688.
ZHOU Haitao, CAO Jianmin, LIN Qiang, et al. Effect of *Dendrobium officinale* kimura et migo on substance metabolism and exercise capacity in rats after exercise training[J]. Chinese Pharmaceutical Journal, 2013, 48(19): 1684–1688.
- [26] JUNG K A, HAN D, KWON E K, et al. Antifatigue effect of *Rubus coreanus* Miquel extract in mice[J]. Journal of Medicinal Food, 2007, 10(4): 689–693.
- [27] JIA Jingming, WU Chunfu. Antifatigue activity of tissue culture extracts of *Saussurea involucrata*[J]. Pharmaceutical Biology, 2008, 46(6): 433–436.

加工编辑: 冯娜

收稿日期: 2022–03–03

(上接第 106 页)

- LI Liu, XIE Jing, SU Hui, et al. Ozone ice and electrolyzed water ice treats pomfret to extend the shelf life of pomfret[J]. Science and Technology of Food Industry, 2014, 35(23): 323–328.
- [26] 邢姣姣, 徐扬, 高昕, 等. 凡纳滨对虾高鲜度期评定方法的建立[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(21): 6808–6814.
XING Jiaojiao, XU Yang, GAO Xin, et al. Establishment of evaluation methods of high freshness of *Litopenaeus vannamei* period[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2022, 13(21): 6808–6814.
- [27] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准 鲜、冻动物性水产品卫生标准: GB 2733—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
Ministry of Health of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. National food safety standards Hygienic standard for fresh and frozen marine products of animal origin: GB 2733—2005[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005.
- [28] 徐泽智, 刁石强, 郝淑贤, 等. 用臭氧冰延长水产品保鲜期的试验[J]. 制冷学报, 2008, 29(5): 58–62.
XU Zezhi, DIAO Shiqiang, HAO Shuxian, et al. Experiment on application of ozone ice to extend preservation of aquatic products[J]. Journal of Refrigeration, 2008, 29(5): 58–62.
- [29] 钱韻芳, 林婷. 水产品中微生物相互作用机制研究进展[J]. 生物加工过程, 2020, 18(2): 150–157.
QIAN Yunfang, LIN Ting. Advances in microbial community interactions in aquatic products[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2020, 18(2): 150–157.
- [30] BLOGOSLAWSKI W J, STEWART M E. Some ozone applications in seafood[J]. Ozone: Science & Engineering, 2011, 33(5): 368–373.
- [31] XIAO Q, YU S L, LI L, et al. An overview of advanced reduction processes for bromate removal from drinking water: Reducing agents, activation methods, applications and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 230–240.
- [32] 刘利兵, 庞月红, 钱和, 等. 饮用水臭氧消毒副产物——溴酸盐产生机理及影响因素研究进展[J]. 南水北调与水利科技, 2010, 8(3): 52–54.
LIU Libing, PANG Yuehong, QIAN He, et al. Research advance of mechanism and influencing factors about ozone disinfection by-product: Bromate in drinking water[J]. South-to-North Water Transfers and Water Science & Technology, 2010, 8(3): 52–54.
- [33] 戚文元, 王海宏, 岳玲, 等. 电子束辐照杀菌对罗非鱼片冷藏期和感官品质的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2020, 48(5): 138–146.
QI Wenyan, WANG Haihong, YUE Ling, et al. Effects of electronic beams irradiation sterilization on cold storage life and sensory quality of tilapia fillets[J]. Journal of Northwest A & F University (Natural Science Edition), 2020, 48(5): 138–146.

加工编辑: 刘艳美

收稿日期: 2023–02–28