

A 对 C_{NO_2} 给制标准曲线, 结果表明 NaNO_2 浓度在 $0 \sim 4 \mu\text{g}/10\text{mL}$ 范围内服从比耳定律, 回归方程为 $C = 28.571\Delta A - 2.829$ (C 为 $\mu\text{g}/\text{mL}$) 相关系数为 0.996 3 表观摩尔吸光系数为 $3.23 \times 10^3 \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ 。

3 样品分析

取样 5.0 g 于小烧杯中, 加水 5.0 mL (70°C) 加硼砂饱和液 12.5 mL, 移入 250 mL 容量瓶中煮沸 15 min, 冷却后加 5.0 mL 亚铁氰化钾溶液摇匀再加入 5.0 mL 乙酸锌溶液加水至 250 ml 摇匀, 放置 30 min, 除去上层脂肪清液, 用滤纸过滤, 弃去初液 30 mL, 收集滤液备用, 按实验方法测定在样品

中加入 $0.100 \text{mg}/\text{kg}$ 的 NO_2 其回收率在 96% ~ 100% 范围内经 3 次测定, 其相对标准偏差为 1.7% ~ 3.1%, 分析测定结果列于下表

样品	NaNO_2 测定值 (mg/kg)	标准加入量 (mg/kg)	测得值 (mg/kg)	回收率 (%)	相对标准偏差
1	0.229	0.100	0.328	99	1.7
2	0.265	0.100	0.361	96	3.1
3	0.261	0.100	0.366	102	2.6

参考文献:

- [1] 中华人民共和国国家标准. 食品卫生检验方法. GB500937-85
- [2] 董彦、吕春玲. 光谱学与光谱分析. 2001, 21(5): 710-712
- [3] 伍正. 分析测试学报. 1998, 17(6): 78
- [4] 马卫兴. 分析试验室. 1995, 14(3): 44

收稿日期: 2003-11-12

臭氧水在水产品保鲜中的应用研究

方敏 沈月新 王鸿 方竞 上海水产大学食品学院 200090

摘要: 本文就臭氧水杀灭鱼体表细菌的条件及其对四种淡水鱼的杀菌效果进行了探讨, 并对它在草鱼片保鲜中的应用进行了初步研究。结果表明, 臭氧水杀灭鱼体表细菌的最佳条件为: 处理方式, 冲洗; 处理时间, 10 min; 臭氧水浓度, 5ppm; 水量, 5 倍。还表明, 臭氧水对鲫鱼、鳊鱼、鲢、鳙四种淡水鱼体表均具有良好的杀菌效果。臭氧水处理可改善草鱼片的感官及微生物质量, 并将其保鲜期延长约 1.5 d。

关键词: 臭氧水; 水产品; 草鱼片; 保鲜

我国是世界渔业大国, 水产品资源丰富。与陆地动物比较而言, 水产品由于栖息环境、渔获方式以及自身的特点更易腐败变质。随着生活水平的提高, 消费者对水产品质量的要求越来越高, “鲜度”就是价值观念, 已被越来越多的水产工作者所接受, 因此开发新型、安全的水产品保鲜方法已成为人们十分关注的课题。

臭氧水在水产品保鲜中的应用研究, 国外早在 1936 年就开始了, 即 Salmon^[1] 等用臭氧化水洗涤鱼类及对贝类进行消毒净化。随后, Haraguchi^[2], Blogoslawski^[3], Sassen^[4], Ravasi^[5], Brooks^[6], Chen^[7], Sakamoto^[8], Kötters^[9] 等学者对此也进行过研究, 但他们大多以海水鱼、贝或虾类为原料, 很少涉及淡水鱼。就国内而言, 臭氧作为消毒剂, 较多应用于水处理、医药卫生等领域, 有关鱼品保鲜方面的研究还未见报道。为了提高国内水产品的鲜度

质量, 本文进行了臭氧水在水产品保鲜方面的应用研究。

1 材料与方法

1.1 试验材料及仪器设备

1.1.1 试验材料

试验材料为市售的鲫鱼、鳊鱼、鲢、鳙、草鱼。其中鲫鱼、鳊鱼直接用臭氧水处理; 鲢、鳙、草鱼则除去内脏, 切段或片再进行处理。

1.1.2 主要仪器设备

本实验使用的 OW-1002A2 型高浓度臭氧水生成机, 购自上海唐峰电器有限公司。它以水为原料, 通过电化学臭氧发生器将水电解成氢气、氧气和臭氧, 臭氧气体通过气水混合装置溶入流动的自来水中, 制成臭氧水。

1.2 方法

1.2.1 取少量臭氧水, 于 260nm 处比色测定溶液

的吸光度,根据臭氧的摩尔消光系数(2900L/mol·cm)即可得出臭氧水的浓度。

1.2.2 臭氧水杀菌条件的确定

以鲫鱼为试验材料,首选确定臭氧水的处理方式,并在此基础上通过比较不同处理时间、不同臭氧水浓度、不同水量(单位时间内水鱼比率),对鲫鱼体表细菌杀灭效果的影响,确定最佳杀菌条件。

1.2.3 臭氧水杀灭几种淡水鱼体表细菌效果的考察

使用经优化的最佳杀菌条件,对鲫鱼、鳊鱼、鲢、鳙4种淡水鱼进行体表杀菌试验,通过比较处理前后的细菌数,则可知臭氧水的杀菌效果。

1.2.4 草鱼片保鲜试验

将鲜活草鱼击毙,去鳞、内脏、头、尾、皮,然后横切分成小片,每片厚度约3cm,重量约40g。用经优化的最佳条件进行臭氧水杀菌处理,沥水后装入聚乙烯薄膜袋中,然后置于恒温箱 $5^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 冷却贮藏,以自来水作对照实验。在贮藏过程中,定期采样作感官鉴定及pH值和鱼片细菌总数指标测定。

1.2.5 感官鉴定

生鱼片:通过气味,色泽,弹性进行评分(标准见表1)。根据评分小组对其敏感程度,确定每项权重分别为0.4、0.3、0.3,计算加权平均分^[11]。

熟鱼片:将鱼片切成1cm厚的薄片,不加任何调味料,沸水煮熟10min,对滋味、气味、外观、咀嚼进行评分(标准见表1),同上确定每项权重分别为

0.3、0.4、0.1、0.2,计算加权平均分^{[12]、[13]}。

其中满分为10分,最好为9~10分;较好为6~8分;较差为2~4分;最差为0~1分;6分以上为鲜度良好。最后,以生鱼片和熟鱼片分数的平均值为综合感官评定结果^[13]。

评分小组一般由5人组成,人员基本固定。

1.2.6 细菌总数的测定^[16]

体表细菌:无菌操作切取 10cm^2 的鱼皮或表层肌肉(草鱼片)^[17],置于100mL灭菌生理盐水取样瓶,振荡2min后作10倍梯度稀释。

肌肉细菌:将鲫鱼等去鳞、洗净,用无菌脱脂棉花擦干,并用酒精棉擦拭其体表。采取一侧背肌10g;而草鱼片则取其内层肌肉10g,放入盛有90mL 0.85%无菌生理盐水的取样瓶中,高速捣碎后用塑料筛子过滤,滤液作10倍梯度稀释。

取2~3个较合适的稀释度倾倒平板,每个稀释度倒3个平板,于 $28\sim 30^{\circ}\text{C}$ 培养 $48 \pm 2\text{h}$ 后计数。标准琼脂培养基,购于中科院昆虫研究所。

1.2.7 pH值的测定^[18]

将鱼肌肉用组织捣碎机捣碎,称取3g于锥形瓶,并加入30mL中性生理盐水制成1:10浸提液,磁力搅拌15min,然后用pHs-3型精密数显酸度计测定;每次测定之前,pH计均用邻苯二甲酸氢钾(pH=4.00)和混合磷酸盐(pH=6.86)标准缓冲液校正。

表1 草鱼片感官鉴定评分标准

等级		最好	较好	一般	最差
生鱼片	气味	鱼特有的新鲜气味	无明显气味	轻微腥味	腥臭味较重
	色泽	肉色半透明,断面有光泽	光泽有些消失	光泽消失	变成红色
	弹性	鱼肉坚实,指压立即复原	鱼肉较坚实,压痕复原缓慢	鱼肉中度柔软,压痕不易复原	鱼肉非常柔软,失去弹性
熟鱼片	滋味	鲜味浓	鲜味较淡	鲜味不明显	有异味
	气味	香味浓	香味较淡	香味不明显	气味异常
	外观	肉清白色	肉呈白色	肉色稍白	肉色暗淡
	咀嚼	富有弹性	弹性较好	弹性稍差	没有弹性

本标准参考葛云山^[14]等而制定。

2 结果

2.1 臭氧水杀灭鱼体表细菌条件的优化

2.1.1 处理方式

用冲洗、静水浸渍、流水浸渍3种方式处理,臭氧水对鲫鱼体表的杀菌效果如图1。从该图可以看出:臭氧水冲洗方式杀菌效果最好,其次是流水浸

渍,静水浸渍最差。因此,本试验确定处理方式为冲洗,并进一步优化臭氧水处理的时间、浓度和用水量。

2.1.2 处理时间

作用不同时间,臭氧水杀灭鱼体表细菌的效果如图2。在开始时随作用时间的延长,体表细菌数不断减少;约10min后基本达到平衡。因此,确定处理时间为10min。

*该面积用中科院昆虫研究所制的规格板确定。

2.1.3 臭氧水浓度

不同浓度下,臭氧水杀灭鱼体表细菌的效果如图3。用自来水冲洗(即图中臭氧水浓度为0),体表细菌数稍有减少,而用臭氧水处理则可使细菌数大大减少。浓度从3.24 ppm增加到6.48 ppm,开始时细菌数有所减少,即杀菌效果增强,当浓度为5 ppm时,细菌数减少约2个对数值;随后,细菌数趋于平衡。因此,确定杀菌浓度为5 ppm。

2.1.4 水量

不同水量下,臭氧水杀灭鱼体表细菌的效果如图4所示。由图可知,单位时间内随洗鱼水量增加,臭氧水的杀菌能力并无明显的提高,因此确定水量鱼量比为5倍。

综上所述,臭氧水的杀菌能力随处理时间的延长,浓度的增加而增强,但水量的增加对其影响较小,并且冲洗杀菌效果优于浸渍等,这与 Sakamoto 等的观点基本相似^[8]。因此,可以得出最佳杀菌条件为:处理方式,冲洗;处理时间,10 min;臭氧水浓度,5 ppm;水量,5倍。

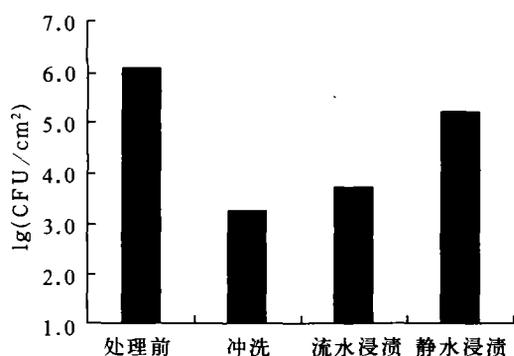


图1 处理方式对臭氧水杀灭鱼体表细菌的影响
(时间:10min,臭氧水浓度:5ppm,水鱼重量比:60倍)

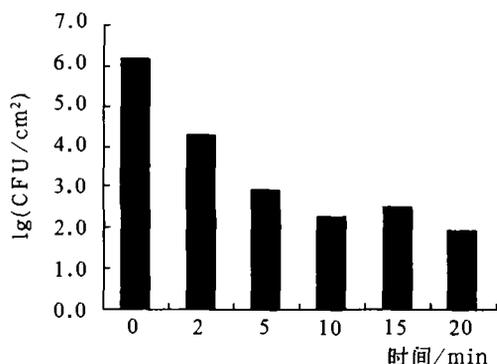


图2 处理时间对臭氧水杀灭鱼体表细菌的影响
(臭氧水浓度:5ppm,水量:5倍)

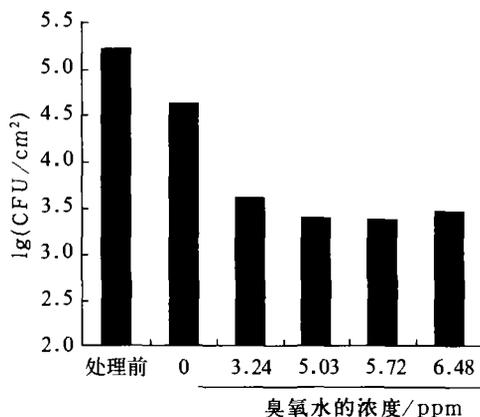


图3 浓度对臭氧水杀灭鱼体表细菌的影响
(处理时间:10min,水量:5倍)

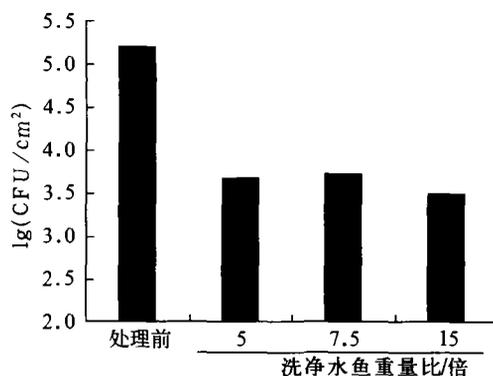


图4 水量对臭氧水杀灭鱼体表细菌的影响
(处理时间:10min,臭氧水浓度:5ppm)

2.2 臭氧水杀灭几种淡水鱼体表细菌的效果

臭氧水对鲫鱼、鳊鱼、鲢、鳙四种常见淡水鱼体表的杀菌效果如图5所示。从该图可以看出,处理后鲫鱼、鳊鱼、鲢、鳙体表细菌数,比处理前减少约3个对数值,表明臭氧水对鲫鱼等四种淡水鱼均具有良好的杀菌效果。

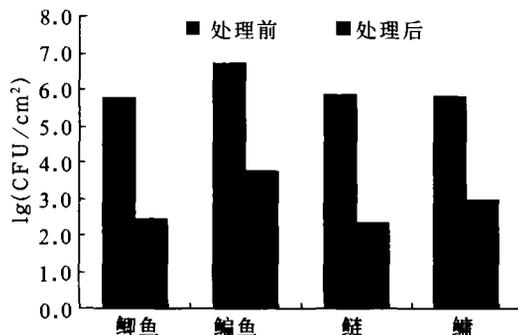


图5 臭氧水杀灭几种淡水鱼体表细菌的效果

2.3 草鱼片保鲜中的应用

2.3.1 感官评分

草鱼片的感官评分如图6所示。从图6可以看出,臭氧水处理组与对照组的感官评分均随贮藏时

间的延长而下降; 2 d后, 处理组的感官评分(8.6分)已明显高于对照组(7.8分)($P < 0.01$), 之后也均高于对照组; 如果以6分为鲜度良好的界限, 臭氧水处理组在约5.8d达到此界限, 而对照组则在4.3d后就开始低于6分。因此, 就感官评分而言, 臭氧水处理明显地改善了草鱼片的感官质量, 将草鱼片的保鲜期延长了约1.5d。

2.3.2 细菌数

2.3.2.1 表层细菌数

草鱼片冷藏过程中表层细菌数的变化如图7所示。由图7可知, 臭氧水处理组与对照组的表层细菌数均随贮藏时间的延长而逐渐增加; 在整个贮藏过程中处理组的细菌数都明显低于对照组, 开始时二者相差约2个对数值(臭氧水处理组为 5.1×10^3 CFU/cm², 对照组为 4.3×10^5 CFU/cm²), 但随着时间的延长, 它们之间的差异呈现不断缩小的趋势, 贮藏8d后, 两者比较接近(臭氧水处理组为 8.5×10^5 CFU/cm², 对照组为 2.3×10^6 CFU/cm²)。

2.3.2.2 内部细菌数

草鱼片冷藏过程中内部细菌数的变化如图8所示。由图8可知, 臭氧水处理组与对照组的内部细菌数均随贮藏时间的延长而逐渐增加; 2d后处理组的细菌数开始低于对照组, 随后这种差异有不断扩大的趋势; 鱼片因往往供生食而鲜度要求较高, 这里以细菌数 10^4 为鲜度标准, 低于 10^4 为鲜度良好。臭氧水处理组的细菌数在约5.7d达到此界限, 而对照组在3.8d后就开始高于 10^4 。由此可见, 臭氧水不仅改善了草鱼片的微生物质量, 而且将其保鲜期延长了近2d。

2.3.3 pH值

草鱼片在冷藏中pH值的变化如图9所示。由图9可知, 臭氧水处理组与对照组的pH值先是略有下降, 然后开始回升。pH值开始回升, 表示草鱼片进入自溶阶段, 鲜度已开始下降; 臭氧水处理组在贮藏6d后, pH值开始回升, 而对照组的pH值在贮藏4.5d后就开始回升。因此处理组比对照组推迟1.5d进入自溶阶段, 即处理组维持鲜度的时间比对照组延长了1.5d。

从感官鉴定和pH值来看, 臭氧水处理将草鱼片的保鲜期延长1.5d, 而从微生物角度来讲, 臭氧水处理延长其保鲜期2d, 综合考虑3项指标, 本文认为臭氧水处理将草鱼片的保鲜期延长约1.5d。

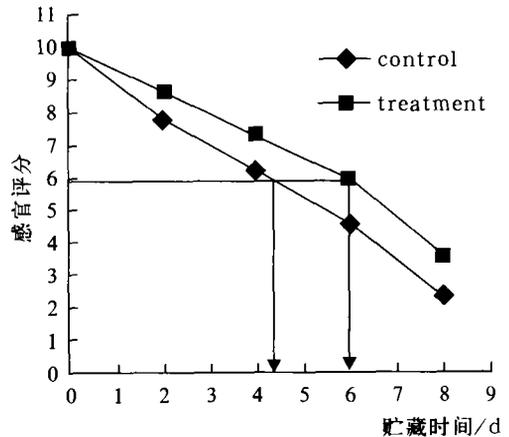


图6 草鱼片冷藏过程中感官评分的变化

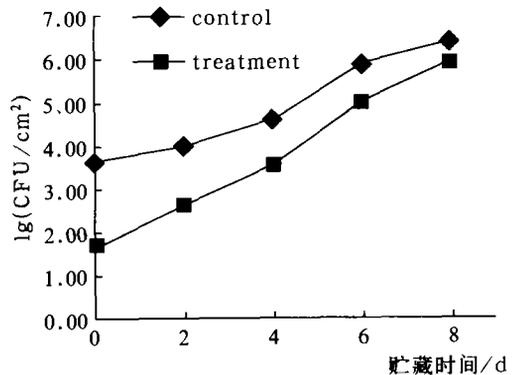


图7 草鱼片表层肌肉细菌数在冷藏过程中的变化

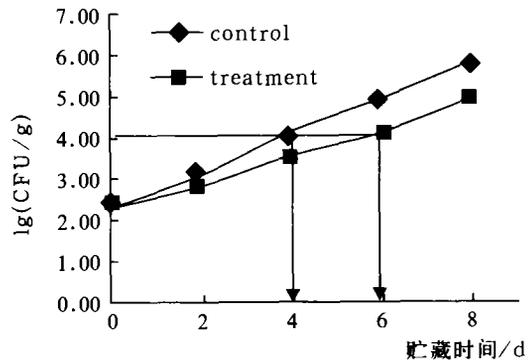


图8 草鱼片内部肌肉细菌数在冷藏过程中的变化

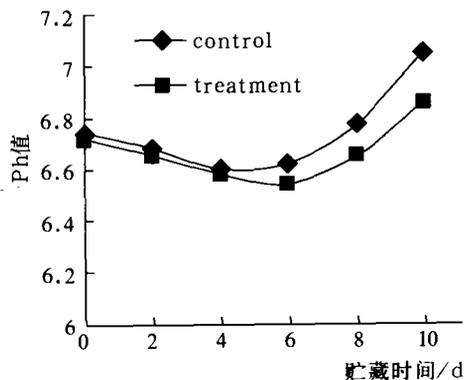


图9 草鱼片冷藏过程中pH值的变化

3 讨论

3.1 通过比较不同处理方式、不同作用时间、不同臭氧水浓度以及不同水量,对臭氧水杀灭鱼体表细菌效果的影响,确定了最佳杀菌条件:处理方式,冲洗;处理时间,10 min;臭氧水浓度,5 ppm;水量,5倍。臭氧水因具有高效、广谱的杀菌作用,对鲫鱼等淡水鱼体表的微生物均具有良好的杀灭作用。

3.2 从臭氧水处理草鱼片的保鲜实验来看,由于草鱼片的比表面积较大,故杀菌效果好;并且鱼片肌肉内部是无菌的,所以处理组初始细菌数比对照组减少的优势,可以维持一段时间,使冷藏中草鱼片的感官及微生物质量得到改善,从而使保鲜期也比对照组相应延长。

3.3 日本有生食鱼片的习惯,而我国大多烹调加工后食用。近年来,随着人民生活水平的提高和饮食方式的多样化,我国也开始流行吃生鱼片。不仅餐馆有生鱼片供应,市场上(如大型超市等)也有生鱼片出售。生鱼片的鲜度质量、卫生要求都很高,但在通常的冷藏条件下保存期限短,因此如何延长生鱼片的保鲜期、确保食用的安全性,已成为经营者十分关注的问题。从本文的研究结果来看,用臭氧水冲洗生草鱼片,可减少二次污染,改善生鱼片的感官和微生物质量,延长保鲜期约1.5 d。同时臭氧水容易制备,处理后分解为氧气,不残留任何有害物质,对人体安全,并不会破坏鱼片原有的营养成分,因此对于生鱼片等生鲜水产加工品的保鲜,臭氧水杀菌处理不失为一种较为理想的方法,具有一定的应用价值。

参考文献:

- [1] Salmon J, Le Gall J. Application of ozone for the maintenance of freshness and for the prolongation of conservation time of fish. *Ann. Hyg. Publ. Ind. Sociable*. 1936;84-93
- [2] Haraguchi, T. Simidu, U. Aiso, K. Preserving effect of ozone to fish. *Bull. Jap. Soc. Sci. Fish.* 1969. 9;915
- [3] Blogoslawski, W. J. Ozone as a disinfectant in mariculture. *Proc. Third Meeting I. C. E. S. Work. Group Maricult. Brest, France, May 10-13, Actes de Colloques du C. N. E. X. O.* 1982 (4):371

(上接第130页)

3 结果与讨论

硅胶柱可提高辅酶 Q₁₀ 提取液的纯度,使其达到 96.45%。

参考文献:

- [1] 诸葛健、王正祥. 工业微生物实验技术手册. 中国轻工业出版社, 1994

- [4] Sassen, K, Tieraetzliche Hochsch. Hannover(FRG), Examination of preservation of the quality of sand shrimp after treatment with ozoned water and ozoned ice, *Untersuchungen zur Qualitaetserhaltung von Nordseegarnelen Bibliogr.* 1989(119): 133. (ASFA part I vol. 21, no. 10)
- [5] Elinor M. Ravesi, Joseph J. Licciardello and Linda D. Racicot, Ozone treatments of fresh Atlantic Cod, *Gadus morhua*, *Marine Fisheries Review*, 49(4), 1987. 37-42
- [6] Brooks, G. M, Pierce, S. W, Ozone applications for commercial catfish processing, Presented at 15. Annu. Conf. Tropical and Subtropical Fisheries Technology Conf. of the Americas, in 2. Joint Meet. With Atlantic Fisheries Technology Conf. Orlando, FL(USA), 1990(10): 2-5(1989-1Q23 ASFA part I vol. 23, no. 10)
- [7] Chen, H. C, and Huang, S. H, Moody, M. W, and Jiang, S. T. Bacteriocidal and mutagenic effect of ozone on shrimp(*Penaeus monodon*)meat, *Journal of food science*. 1992, 57(4):923-927
- [8] M. Sakamoto. Y. Kawano, H. Takahashi. Effect of ozone treatment on preservation of "Shoyu-zuke Ikura" *Scientific Reports of Hokkaido Fisheries Experimental Station*. 1996, 49(9):31-33
- [9] K oetters, J., Prahst, A., Skura, B., et al. Observations and experiments on extending shelf-life of "rockfish" (*Sebastes* pp.) products with ozone, *J, Appl. Ichthyol. Z. Angew. Ichthyol.* 1997, 13(1): 1-8
- [10] J. Hoigene and H. Bader, The role of hydroxyl racecal reactions in ozonation processes in aqueous solutions, *Water Research*, vol. 10. 1976. 377-386
- [11] 姬长英. 感官模糊综合评价中权重分配的正确制定. 中国食品出版社, 1991. 9-11
- [12] 沈月新、张钟兴、欧杰. 淡水鱼在保温鱼箱中贮存期限的研究. *水产学报*, 1990(6): 160-164
- [13] 曾名涌、伍勇、于瑞端. 化学冰保鲜鲜鲫的研究. *水产学报*, 1997, (12): 443-447
- [14] [加] 葛文山主编, A. D 乌依乌达、S. J 肖编. 中国水产科学研究院东海水产研究所, 1985, (10)
- [15] 宋智、孟凤英. 鲤鱼保鲜技术的研究. *食品科学*, 1995, (6): 45-48
- [16] 中国预防医学科学院标准处. 食品卫生国家标准汇编. GB4789. 2-84
- [17] [日] 须山三千三, 鸿巢章二. 水产食品学. 上海科学技术出版社, 1992. 141-174
- [18] 吴信法. 肉品科学及肉品卫生检验. 中国商业出版社, 1985. 106-111

收稿日期: 2003-12-08

- [2] 王宗德、增卫明. 辅酶 Q₁₀ 提取分离和测定的研究现状. *江西林业科技*. 1994, (4): 21-25
- [3] 欧阳平凯, 胡永红. 辅酶 Q₁₀ 的生产及其应用. *化工进展*, 1994, (4): 9-11
- [4] Ikeda T., Matsumoto, T., et al. Formation of Ubiquinone by Tobacco Plant Cells in Suspension Culture. *Phytochemistry*. 1976(15): 568-569

收稿日期: 2003-11-03