

# 臭氧水、电解水和高盐溶液对冷藏大黄鱼品质的影响

王桂洋, 黄旭镇, 朱军莉\*, 傅玉颖

(浙江工商大学食品与生物工程在学院, 浙江杭州 310035)

**摘要:**以感官评价、细菌总数、TVB-N、K值、pH作为品质指标, 比较了臭氧水(2.3mg/L)、电解水(ORP 500mV)和高盐溶液(10% NaCl)减菌处理对大黄鱼品质的影响。结果表明, 臭氧水和电解水处理组具有显著抑制细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌的增长, 减缓TBA、TVB-N、K值上升的作用, 臭氧水效果更佳, 而高盐溶液处理组无显著作用。臭氧水处理可延长大黄鱼贮藏时间3~6d, 可以作为大黄鱼保鲜较好的减菌处理技术。

**关键词:**养殖大黄鱼, 臭氧水, 电解水, 高盐溶液, 品质

## Effect of ozone water, electrolyzed water and high salt solution on the quality of large yellow croaker during the refrigerated storage

WANG Gui-yang, HUANG Xu-zhen, ZHU Jun-li\*, FU Yu-ying

(College of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

**Abstract:** Based on the sensory evaluation, total bacterial count (TVC), total volatile basic nitrogen (TVB-N), K value, pH, the influence of ozone water (2.3mg/L), electrolyzed water (ORP 500mV) and high salt solution (10% NaCl) on the quality of large yellow croaker was studied comparatively. The results showed that treatment of ozone water and electrolytic water significantly inhibited the growth of the TVC and H<sub>2</sub>S producing bacteria, delayed the increase of 2-thiobarbituric acid (TBA), TVB-N, K value, especially for the former one. Whereas, no significant changes of high salt solution was observed compared with control. The treatment of ozone water could extend the shelf life of large yellow croaker 3~6 days, which could be used as a good technique of reduction bacteria in the preservation of large yellow croaker.

**Key words:** large yellow croaker; ozone water; electrolysis of water; high concentration of NaCl solution; quality

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)14-0343-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2014.14.067

大黄鱼是中国浙江、福建近海主要经济鱼类, 为传统“四大海产”之一。大黄鱼味道鲜美、肉质细嫩、营养丰富, 深受消费者喜爱。然而其水份含量高, 组织脆弱, 鱼鳞易脱落, 细菌容易从受伤部位侵入, 造成了鱼类死后细菌快速繁殖。同时, 大黄鱼鱼肉含糖量较少, 产生较少乳酸, 使僵化时间缩短, 很快进入自溶阶段, 微生物繁殖, 使鱼肉腐败变质。其中, 大黄鱼中特定腐败菌(specific spoilage organism, SSO)产H<sub>2</sub>S菌的生长及代谢形成的胺、硫化物、醛、酮和有机酸等, 产生不良气体和风味, 是引起腐败的主要原因<sup>[1]</sup>。

臭氧对细菌、霉菌、病毒都有杀灭作用, 早在1936年Salmon等就已发现新鲜的鱼置于臭氧处理过的冰及用臭氧水冲洗鱼体能显著延长贮藏时间<sup>[2]</sup>。目

前, 一些企业将臭氧用于鲜活水产品的保鲜及冷冻包装前的消毒杀菌<sup>[3]</sup>, 徐泽智等<sup>[4]</sup>用5mg/kg臭氧冰对对虾和罗非鱼保鲜, 延长产品保鲜期3~5d, 周向阳等<sup>[5]</sup>报道臭氧水能使冻虾仁的细菌总数大大减少, 也能抑制致病菌的发生率。酸性电解水(AEW)具有低pH、高氧化还原电位和一定的有效氯含量, 具有杀菌高效、操作简便、安全环保等优点。Mahmoud等<sup>[6]</sup>报道用碱性电解水和酸性电解水处理后, 结合1%的精油化合物处理能显著抑制脂类氧化, 延长鲤鱼片的货架期。Kim等<sup>[7]</sup>利用微酸性电解水冰处理秋刀鱼, 能在4℃冷藏下延长货架期4~5d。Phuvasate等<sup>[8]</sup>报道采用酸性电解水冰处理金枪鱼可以减少产气肠杆菌和摩化摩根菌。盐藏是沿海渔民对海水鱼保鲜的传统方法。关熔等<sup>[9]</sup>报道脆肉鲩鱼肌肉涂盐和盐水浸泡处理能减缓鱼片TVB-N的积累。尽管臭氧水、酸性电解水对水产品货架期的影响都有相关报道, 但是还未见系统比较上述新型减菌技术与传统高盐处理的效果。

鉴于此, 本研究分析了臭氧水(OZ)、电解水(AEW)和高浓度NaCl溶液浸泡前处理, 对4℃冷藏大黄鱼微

收稿日期: 2013-11-08 \* 通讯联系人

作者简介: 王桂洋(1989-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 水产品储藏与加工。

基金项目: 国家自然科学基金(31271954); 浙江省科技厅项目(2012C22049); 国家科技计划项目(2012BAD29B06)。

生物、感官和理化指标的影响,研究将为养殖鱼类减菌前处理提供理论依据,以期推动新型减菌处理在水产品保鲜中的应用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

平板计数琼脂(PCA)、铁琼脂(IA) 青岛高科技园海博生物技术有限公司;氯化钠、氧化镁、三氯乙酸、无水硫酸钠、氯化镁、硫酸铜、氯化钠 成都市科龙化工试剂厂;甲醇、高氯酸、硫代巴比妥酸(TBA)、三氯甲烷(氯仿) 国药集团化学试剂有限公司;以上试剂均为分析纯。

3-30高速冷冻离心机 德国Sigma公司;LRH系智能生化培养箱 上海一恒科技有限公司;DELTA 320 pH计 梅特勒-托利多上海有限公司;UV-2550紫外可见光光度计 日本岛津公司;1100A高效液相色谱仪 美国安捷伦科技公司;KDN-103F自动凯式定氮仪 上海纤检仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

**1.2.1 样品前处理** 实验材料为去除内脏的冰鲜大黄鱼,购买于杭州近江水产市场,共24尾,每尾质量0.5kg。臭氧生成机制取浓度为2.3mg/L臭氧水,电解水发生器制取ORP(氧还电位)500mV的电解水,配制10% NaCl无菌溶液。大黄鱼分别放置在臭氧水、电解水和高浓度NaCl溶液中浸泡5min,以无菌水浸泡5min作为对照,鱼液比为1:4。取出、沥干后,用PA+CPP真空包装后,放入4℃的冰箱贮藏。每隔3d测定大黄鱼的感官缺点评分、细菌总数、产H<sub>2</sub>S菌数、挥发性盐基氮(TVB-N)含量、pH等品质指标。

**1.2.2 微生物总数的测定** 细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌数测定按GB 4789.2-2010采用平板倾注法计数进行细菌总数测定,分别用PCA和IA培养基。

**1.2.3 pH测定** 参考Arashisar等<sup>[10]</sup>的方法,称取10g绞碎鱼肉样品于烧瓶中,加入煮沸冷却的蒸馏水100mL,搅匀后,用pH计测其上清液pH。

**1.2.4 2-硫代巴比妥酸值(TBA)测定** 参考Siu等<sup>[11]</sup>的TBA测定方法,TBA值用丙二醛的质量分数表示,单位为mg/kg。TBA值单位为mg丙二醛/kg样品。

**1.2.5 挥发性盐基氮(TVB-N)测定** 参考王慧敏<sup>[12]</sup>测定鱼肉中的TVB-N值,在此基础上略有改进。

**1.2.6 K值测定** 按照John<sup>[13]</sup>的方法测定。色谱条件:色谱柱BDS C<sub>18</sub> (250mm×4.6mm),以0.04mol/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>和0.06mol/L K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>溶液作为流动相进行平衡和梯度洗脱。

**1.2.7 感官缺点评分** 参考Esteves等<sup>[14]</sup>的方法中海水鱼的缺点评分方法,从皮肤、眼睛、鳃和质地等方面评定鱼的感官指标,具体参考张旭光的评判方法<sup>[15]</sup>。

### 1.3 数据处理

每组样品设定3个重复,采用Origin 8.0绘图,SPSS 17.0进行统计学分析,显著性水平设置为 $p < 0.05$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌数

臭氧水、电解水、高盐溶液浸泡的大黄鱼在4℃

贮藏过程中细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌数变化如图1所示。结果显示,大黄鱼样品初始细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌数为3.1lgcfu/g和2.7lgcfu/g,表明大黄鱼品质良好。随着贮藏时间的延长,四组样品都有不同程度的上升趋势,在贮藏的第9d,对照组、臭氧水处理组、电解水处理组和高盐溶液处理组细菌总数分别为6.0、4.5、5.1、5.7lgcfu/g,产H<sub>2</sub>S菌数分别为4.8、3.9、4.2、4.7lgcfu/g。臭氧水和电解水处理组样品细菌总数增长显著低于对照组( $p < 0.05$ ),而高盐处理组与对照组无显著差别。国家卫生标准(3101-1984)规定大黄鱼细菌总数超过6.0lgcfu/g时,鱼肉不可食用,四组样品在9、10、12、15d菌落总数超过6.0lgcfu/g。可见,三种大黄鱼处理技术杀菌效果的优劣分别为:臭氧水>电解水>高盐溶液。可见,臭氧水处理能显著抑制大黄鱼贮藏过程中细菌的增殖,研究已表明臭氧杀菌机理主要是作用于细胞膜、导致细胞膜的通透性增加、细胞内物质外流,使细胞失去活力及使细胞活动必需的酶失去活性<sup>[2]</sup>。

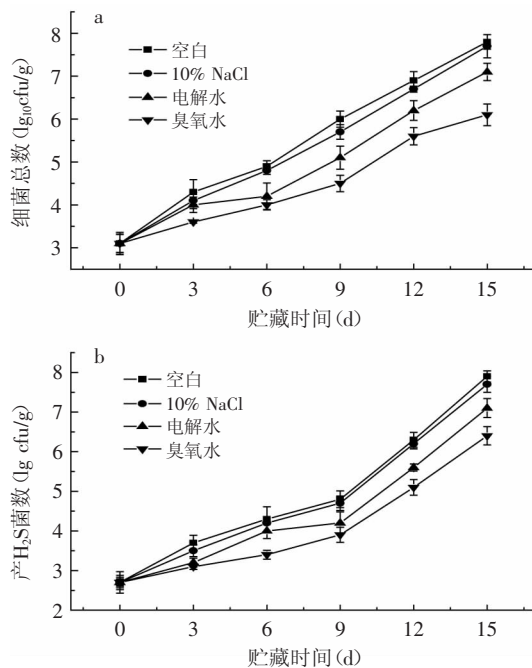


图1 养殖大黄鱼在4℃贮藏过程中细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌数的变化  
Fig.1 Changes in TVC and H<sub>2</sub>S producing bacteria of large yellow croaker stored at 4℃

### 2.2 TVB-N值

TVB-N值是评价水产品鲜度的常用指标,它反映水产品蛋白质因内源性酶或微生物的作用分解而产生的挥发性的氨和胺类等碱性化合物的情况<sup>[16]</sup>。根据GB/T 5009.45-2003的规定,当海水鱼TVB-N值低于13mg/100g时属于一级新鲜度,低于30mg/100g为二级新鲜度。三种处理后的大黄鱼在贮藏过程中鱼肉TVB-N的变化如图2所示。初始阶段鱼肉的TVB-N值为8.28mg/100g,属于一级新鲜度,结果与细菌总数结果相符。在整个贮藏时期,大黄鱼鱼肉中TVB-N含量逐步增加,而臭氧水和电解水处理组TVB-N变化

速度缓慢,且显著低于对照组( $p<0.05$ ),臭氧水组显著低于电解水处理组( $p<0.05$ )。在冷藏12d时,臭氧水和电解水组样品TVB-N含量分别是20.37mg/100g和29.21mg/100g,均未超出二级新鲜度。而高盐溶液和对照组TVB-N含量分别是33.91mg/100g和37.27mg/100g,超出二级新鲜度不能食用。Sukriye等<sup>[17]</sup>所测定的虹鳟鱼肌肉中TVB-N值也呈现这种变化趋势。臭氧水和电解水处理组能显著抑制大黄鱼TVB-N的积累,可能是由于臭氧水和电解水抑制鱼肉中细菌的生长繁殖,降低自溶酶的活性,使蛋白质和非蛋白氮化合物等物质降解变得缓慢。

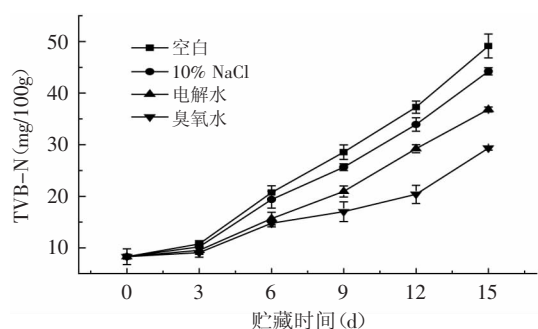


图2 养殖大黄鱼在4℃贮藏过程中TVB-N值的变化

Fig.2 Changes in TVB-N of large yellow croaker stored at 4°C

### 2.3 TBA值

大黄鱼在贮藏过程中TBA值的变化如图3所示。结果显示,随着贮藏时间的延长,四组鱼肉样品TBA都呈现上升趋势,表明贮藏过程中大黄鱼肌肉发生脂肪氧化。臭氧水和电解水处理组在前6d内无明显变化,6d后TBA迅速增加,整个冷藏过程中TBA明显低于高盐溶液和对照组( $p<0.05$ ),高盐处理组和对照组之间无明显差别,臭氧水组增长最慢。在贮藏15d对照组、高浓度盐溶液处理组、电解水处理组和臭氧水处理组鱼肉样品中TBA分别是0.153、0.147、0.132、0.109mg/kg。结果表明,臭氧水和电解水处理能延缓大黄鱼脂肪氧化。

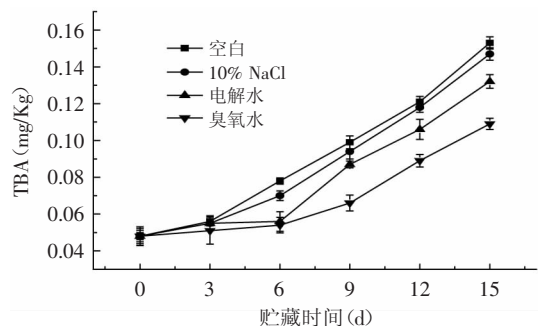


图3 养殖大黄鱼在4℃贮藏过程中TBA值的变化

Fig.3 Changes in TBA value of large yellow croaker stored at 4°C

### 2.4 K值

K值表示核苷酸的自溶降解程度,是指肌苷和次黄嘌呤浓度的总和与ATP的代谢产物的浓度总和的

比值,目前已普遍采用K值来表示水产品的鲜度。Saito等<sup>[18]</sup>认为K值小于20%时,鱼肉为一级新鲜度,小于40%时为二级新鲜度。从图4可以看出,四组样品K值随着贮藏时间的延长明显增长,其中四组样品K值在贮藏前6d内变化缓慢,数值低于20%,属于一级新鲜度。6d后K值迅速增长,其中臭氧水和电解水处理组K值增长显著低于对照组和高浓度盐溶液组( $p<0.05$ ),且臭氧水处理组明显低于电解水处理组( $p<0.05$ )。在贮藏15d后,臭氧水、电解水、高浓度盐溶液和对照组大黄鱼样品K值分别是31%、47%、62%和69%。

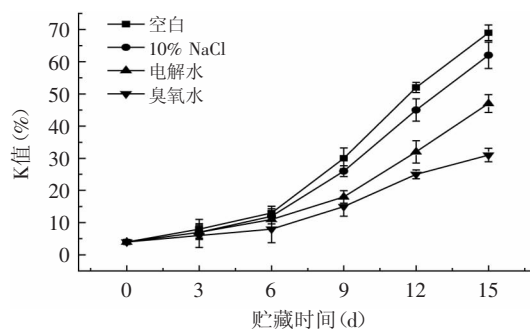


图4 养殖大黄鱼在4℃贮藏过程中贮藏过程中K值的变化

Fig.4 Changes in K value of large yellow croaker stored at 4°C

### 2.5 pH

大黄鱼肌肉在贮藏过程中pH的变化如图5所示。样品初始pH6.83,各组样品pH在贮藏前3d僵硬期内持续下降,可能是因为鱼体死后其肌肉中糖原经过糖酵解途径后产生乳酸等物质,而使其肌肉中pH下降;三组样品的pH略高于对照组,臭氧水处理组的样品pH相对较高;随着贮藏时间的延长,3d以后各组样品鱼体进入自溶腐败过程,肌肉中蛋白质被分解,产生像氨和三甲胺等物质,这些物质多数呈现碱性,这又导致贮藏后期鱼肌肉中的pH逐渐上升,电解水和臭氧水处理组明显低于对照组和高盐处理组( $p<0.05$ )。但两组之间无明显差异,高盐处理组和对照组之间也无明显差异。

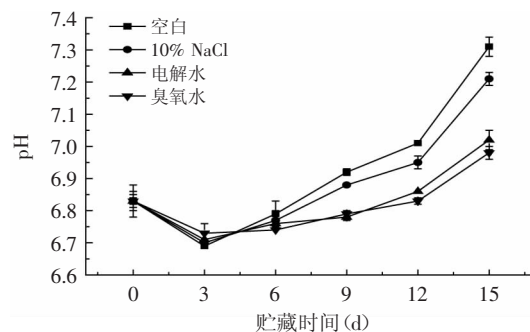


图5 养殖大黄鱼在4℃贮藏过程中pH的变化

Fig.5 Changes in pH value of large yellow croaker stored at 4°C

### 2.6 感官缺点评分

大黄鱼肌肉感官的缺点评分如图7所示。结果表

明,随着冷藏时间的延长,大黄鱼鱼肉感官缺点评分迅速上升,与对照组相比,3组缺点评分上升速度较缓慢。在贮藏9d 对照组缺点评分16,表明肉质腐败,而臭氧和电解水组评分分别为9和12。

贮藏15d,电解水组感官评分为18,色泽略暗,有臭味。臭氧水处理组感官评价为14,肉质较新鲜,肉色正常,无腐臭味。结果表明,臭氧处理更好地保持了大黄鱼鱼肉贮藏品质和风味。

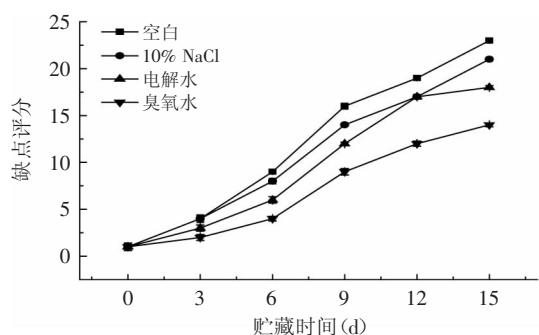


图6 养殖大黄鱼在4℃贮藏过程中大黄鱼感官的变化

Fig.6 Changes in sensory attributes of large yellow croaker stored at 4°C

### 3 结论

在4℃条件下,减菌处理对冷藏期间真空包装大黄鱼的品质具有显著性的影响,臭氧水和酸性电解水浸泡处理能有效抑制大黄鱼中细菌总数和产H<sub>2</sub>S菌的繁殖,延缓TVB-N、TBA、K值的增加,其中臭氧水的减菌效果优于酸性电解水。臭氧水、酸性电解水、高盐溶液和对照组对冷藏大黄鱼的贮藏时间分别为15、12、9、9d。可见,臭氧水处理的冷藏大黄鱼货架期最长,是一种较好的减菌处理方式。

#### 参考文献

- [1] 方敏,沈月新. 臭氧及其在水产品保鲜中的应用[J]. 水产科学,2003,22(4):35-37.
- [2] SALMON J, GALL J. Application of ozone for the maintenance of freshness and for the prolongation of conservation time of fish [J]. Ann Hyg Publ Ind Sociable, 1936, 24(2):84-93.
- [3] 周员全,潘栋梁,王安国. PEM臭氧生成技术及其在食品工业中的应用[J]. 食品与机械,2001,31(4):39-41.
- [4] 徐泽智,刁石强,郝淑贤,等. 用臭氧冰延长水产品保鲜期的实验[J]. 制冷学报,2008,29(5):58-62.
- [5] 王国立,沈志刚. 氯化物和臭氧(水)在出口水产品加工过

程中的应用[J]. 山东食品发酵,1998,27(2):19-23.

- [6] MAHMOUD BSM, YAMAZAKIK, MIYASH ITAK, *et al.* A new technology for fish preservation by combined treatment with electrolyzed NaCl solutions and essential oil compounds[J]. Food Chemistry, 2006, 99(4):656-662.
- [7] KIMWT, LIMYS, SHINIS, *et al.* Use of electrolyzed water for preserving freshness of pacific saury (*Cololabis saira*) [J]. Journal of Food Protection, 2006, 69(9):2199-2204.
- [8] PHUVASATE S, SUYC. Effect of electrolyzed oxidizing water and ice treatments on reducing histamine-producing bacteria on fish skin and food contact surface[J]. Food Control, 2010, 21(3):286-291.
- [9] 关熔,林婉玲,曾庆孝. 盐处理对脆肉鲩冷鲜鱼片贮藏品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2010, 43(7):342-347.
- [10] ARASHISAR S, HISAR O, KAYB M, *et al.* Effect of modified atmosphere and vacuum packaging on microbiological and chemical properties of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets [J]. Food Microbiology, 2004, 97(4):209-214.
- [11] SIU G M, DRAPER H. A survey of the malonaldehyde content of retail meats and fish [J]. Journal of Food Science, 1978, 43(4):1147-1149.
- [12] 王慧敏,王庆丽,朱军莉. 鲈鱼在微冻贮藏下品质及优势腐败菌的变迁[J]. 食品工业科技, 2013, 36(3):8-12.
- [13] JOHN M R. Determination of Adenosine Triphosphate and Its Breakdown Products in Fish Muscle by High-Performance Liquid Chromatography[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1985, 33:678-680.
- [14] E ESTEVES, J ANIBAL. A sensory analysis-based method of determining fish quality [J]. Food Convention, 2006, 11(3):1-7.
- [15] 张旭光,李婷婷,朱军莉,等. 茶多酚处理对冷藏养殖大黄鱼品质的影响[J]. 茶叶科学, 2011, 31(2):105-111.
- [16] RUIZ-CAPILLAS C, MORAL A. Changes in free amino acids during chilled storage of hake (*Merluccius merluccius* L.) in controlled atmospheres and their use as a quality control index [J]. Eur Food Res Technol, 2001, 29(5):302-307.
- [17] XQKRIYE A, OLCAY H, MQKERREM K, *et al.* Effect of modified atmosphere and vacuum packaging on microbiological and chemical properties of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) fillets [J]. International Journal of Food Microbiology, 2004, 97(6):209-214.
- [18] SAITO T, ARAIK, MATSUYOSHI M. A new method for estimating the freshness of fish [J]. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 1959, 24(3):749-750.

权威·核心·领先·实用·全面