

臭氧水杀菌对冰温贮藏牡蛎新鲜度和品质的影响

李秀霞¹, 郑凯沅¹, 张德福¹, 励建荣^{1*}, 陈笑俏¹, 曲杨¹, 郭晓华²

(¹渤海大学食品科学与工程学院 生鲜农产品贮藏加工及安全控制技术国家地方联合工程研究中心 辽宁锦州 121013

²山东美佳集团有限公司 山东日照 276815)

摘要 为明确臭氧水杀菌处理对生食水产品新鲜度和品质的影响,以新鲜牡蛎为研究对象,分析不同质量浓度(2,4,6,8 mg/L 和 10 mg/L)臭氧水作用不同时间(1,2,3,4 min 和 5 min)后,冰温贮藏牡蛎 pH 值、色差、感官指标、挥发性盐基氮(TVB-N)值和挥发性化合物等的变化情况。结果表明,质量浓度为 4 mg/L 的臭氧水作用 2 min 后,牡蛎肉的菌落总数(TVC)降至最低(3.58 CFU/g)。随着贮藏时间的增加,未处理组在第 6 天后 TVB-N 值>10 mg/(100 g),且增长速度显著大于处理组($P<0.05$)。感官评定中,未被臭氧处理组在第 7 天感官评分低于 8 分,为不合格,而 4 mg/L 以上的臭氧水处理组,在第 8 天感官评分仍为合格,且未处理组牡蛎感官评分下降速度显著大于处理组($P<0.05$)。各组牡蛎肉 pH 值在冷藏期间呈先下降后上升趋势,其中未处理组 pH 值由 6.60 下降至 6.34 后上升至 6.86,上升趋势明显。冰藏期间,牡蛎肉的 L^* 值逐渐下降, a^* 和 b^* 上升,与对照组相比,臭氧水杀菌处理保持了牡蛎肉的亮度。臭氧处理后牡蛎肉挥发性主成分贡献率为 90.057%,能够反映牡蛎贮藏期间的主要特征信息及总体风味轮廓。结论:臭氧质量浓度 4 mg/L 为牡蛎适合的臭氧水杀菌浓度(作用时间 2 min),且对风味无影响。臭氧处理是适用生食水产品加工的一种良好的非热杀菌处理方式。

关键词 臭氧水杀菌; 牡蛎; 品质; 新鲜度

文章编号 1009-7848(2024)06-0308-11 **DOI:** 10.16429/j.1009-7848.2024.06.027

2020 年全国水产品总产量达到 6 549.02 万 t,其中捕捞贝类为 53.33 万 t,养殖贝类为 1 197.41 万 t^[1]。贝类作为水产品占了较大的比重,其中牡蛎是世界上第一大养殖贝类^[2]。目前牡蛎产量占全球的 86%和产值的 78%。牡蛎养殖主要以中国为主^[3],牡蛎属于中国四大养殖经济贝类之一。牡蛎为软体动物门,俗称海蛎子、蚝(蠔)、生蚝等^[4],富含不饱和脂肪酸与优质蛋白源等,牡蛎肉中必需氨基酸占总氨基酸含量的 40.6%,非必需氨基酸占 59.4%^[5]。牡蛎不仅价格低廉而且可满足人体的日常生活需要,牡蛎肉中 8 种必需氨基酸(除色氨酸外)含量占氨基酸总量的 34%。牡蛎蛋白不仅种类较多而且含量丰富,是一种优质精良的蛋白。牡蛎蛋白中天门冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸 4 种呈味氨基酸占氨基酸总量的 44%^[6],因此其肉味鲜美。

传统的牡蛎加工多采用热加工方式来保证食用安全,延长其货架期,然而热加工处理会使牡蛎

的蛋白质变性,造成营养成分损失^[7]。生食牡蛎风味独特,能保留更多的营养物质,赢得不少消费者的青睐。然而生食水产品易受生物及化学性污染^[8],其中生食贝类感染副溶血性弧菌风险最高的是牡蛎^[9]。除牡蛎外,还有很多生食水产品,如三文鱼、海胆等。使用传统的处理方法(食盐、酒精、低温等)极易改变生食产品的品质及营养特性^[10],而且贮藏期短。臭氧杀菌作为一种非热杀菌方式,具有高效、无残留以及经济适用性的特点。臭氧本身具有刺激性气味及强氧化性。臭氧能破坏微生物细胞内源酶,导致其裂解死亡^[11];能分解胺类与土腥素,改善鱼糜色泽,臭氧分解后产生氧气,且无毒性无残留,被广泛应用于食品行业。Cao 等^[12]发现臭氧水处理使鲜牡蛎在贮藏前的总微生物量减少约 10 倍。1.5 mg/L 臭氧处理三文鱼可显著减少需氧菌群和李斯特菌数量,并对其脂质氧化无显著影响^[13]。轻度臭氧处理(流速 10 g/h,时间 45 s 以上)提高了乳清蛋白分离物表面疏水性,有利于其蛋白凝胶的形成。臭氧水杀菌处理可有效延长牡蛎的货架期^[14]。然而,臭氧本身的氧化性及刺激性气味导致其在生鲜水产品领域的应用受限。研究臭氧对牡蛎挥发性气味的影响以及品质变化尤为

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFD0901702)

第一作者: 李秀霞,女,博士,教授

通信作者: 励建荣 E-mail: lij6491@163.com

重要。

本研究以新鲜牡蛎为研究对象,以菌落总数为质量指标,优化臭氧最佳杀菌条件。通过分析贮藏期间牡蛎感官、色泽及挥发性风味等变化,研究臭氧处理后对新鲜牡蛎品质及挥发性风味的影响,旨在为臭氧杀菌在生食水产品上的应用提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用长牡蛎:购自辽宁锦州林西路海鲜批发市场,低温运至实验室,规格:长 80~120 mm,宽:30~50 mm。

1.2 处理方法

新鲜牡蛎去壳,用自来水冲洗,将牡蛎肉表面杂质去除。将清洗干净的牡蛎肉分为 6 份,1 份为对照组,其它 5 份分别放入质量浓度为 2,4,6,8 和 10 mg/L 的臭氧水中分别浸泡 2,4,6,8 和 10 min,然后,将各组牡蛎肉放置于 0 ℃冰温贮藏,在贮藏的第 0,2,4,6,8,10,12,14 天分别取样,进行

指标检测。每个指标平行测定 3 次,取平均值。以未处理组为对照组。

1.3 仪器与设备

臭氧发生器,青岛中科三氧净化公司 OZ-004 风冷型;TA.XT.Plus 型质构仪,英国 Stable Micro System 公司;扫描电镜 S-4800 型场发射电镜,日本日立公司;CR-400 色彩色差计,日本 Minolta 公司;SORVALL Stratos 冷冻高速离心机,美国 Thermo 公司;UV-2550 紫外可见光分光光度计,岛津仪器(苏州)有限公司。

1.4 试验方法

1.4.1 菌落总数的测定 参照 GB4789.2-2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验菌落总数测定》方法测定牡蛎肉中菌落总数。

1.4.2 感官评定 感官评定员为 10 位具有食品相关知识的人员,评分实验在专门的感官评价室进行。0 ℃贮藏条件下的牡蛎,在感官评价后要迅速放回冰箱内,牡蛎肉感官评价参照 Fadini 等^[15]报道并有所改动,具体评价指标见表 1 所示。

表 1 牡蛎肉感官评价表

Table 1 Evaluation form of oyster meat sensation officer

项目	分数			
	1	2	3	4
气味	腐臭味	轻微酸味	海藻味	干草味
颜色	黄色	深棕色	浅棕色/米色	乳白色
质地	黏糊	微黏	柔软且弹性小	结实有弹性
黏液	黏液发暗/黑黄	黏液混浊/淡黄	黏液澄清	黏液发亮

评分测定:此评价表总分为 16 分,截至到分数最低为 8 分或 14 d 后为止。

1.4.3 色差分析 牡蛎肉的亮度(L^*)、红度(a^*)、黄度(b^*)值用色差仪测定^[16]。用于测定的牡蛎样品置于烧杯中,密封贮藏,测色差时,选取牡蛎平面平整的部位,将自封袋表面擦干直接进行色差测定,每次测 3 只牡蛎,每只牡蛎测 3 次。

1.4.4 TVB-N 分析 TVB-N 的测定参照 GB5009.228-2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》中半自动凯氏定氮方法。

1.4.5 pH 值测定 取 5 g 牡蛎肉于烧杯中,加入 45 mL 蒸馏水进行匀浆,离心后取上清液,以 pH

计测定^[17]。

1.4.6 质构分析 参照 Wei 等^[18]方法,略微改动。采用 P 0.5 探头对牡蛎进行分析。测试前速度 2 mm/s,测试速度 3 mm/s,测试后速度 5 mm/s,变形 50%,时间 5 s。每个指标平行测定 6 次。

1.4.7 电子鼻检测 检测方法根据 Zhang 等^[19]的方法略有改动,准确称取经绞碎的牡蛎肉 5.0 g 于 50 mL 的离心管中,迅速用保鲜膜封口后置于 0 ℃冰箱中静置 30 min。电子鼻内部流量设定为 300 mL/min,进样流量设定为 300 mL/min,测定时间为 100 s,顶空温度 25 ℃。每个样品重复测定 3 次。电子鼻数据分析:取稳定后第 84~88 s 这 5 s

的数据信息进行主成分分析。

1.4.8 扫描电镜(SEM) 扫描电子显微镜采用黄冬等^[20]的方法略有改动,牡蛎标本切成 0.5 cm×0.5 cm×0.1 cm,2.5%戊二醛溶液固定 24 h,磷酸盐缓冲液(0.1 mol/l, pH 7.0)冲洗 3 次,每次 15 min。然后用不同浓度的乙醇溶液(30%,50%,70%,90%,100%)洗脱样品,脱水 15 min。喷金后,电压稳定 3.0 kV,放大 2 000 倍,工作距离 8.7 mm。

1.5 数据处理与分析

利用 Excel 2021 版软件进行数据处理,采用 Origin 2019 版软件进行绘图,利用 SPSS 20.0 软件进行单因素方差分析,采用 Duncan 检验进行显著性差异分析, $P<0.05$ 表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 臭氧处理对牡蛎菌落总数的影响

菌落总数是评价牡蛎在贮藏过程中腐败变质程度的一项重要指标。臭氧水杀菌可以降低牡蛎的菌落总数^[21],并有相关研究证明臭氧水联合超声波处理小龙虾能够降低其微生物的丰富度^[22],这是因为臭氧具有较高的氧化性,能破坏微生物细胞的结构内源酶,导致裂解死亡。图 1 显示了不

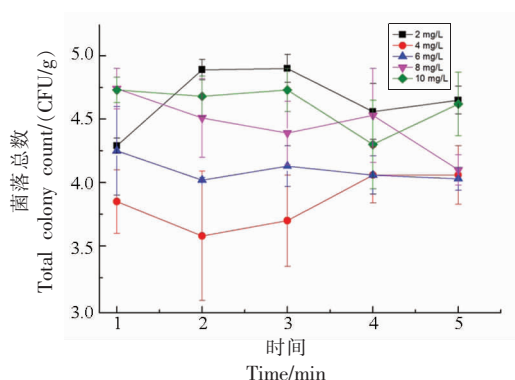


图 1 不同浓度臭氧对牡蛎菌落总数的影响

Fig.1 Effect of different concentration of ozone on TVC of oyster

2.2 臭氧处理对贮藏期间牡蛎色泽的影响

从图 3a 中看出,牡蛎贮藏期间 L^* 值整体呈下降趋势,且未处理组的下降速率最为明显。且白度值与 L^* 变化趋势基本一致。图 3b 显示牡蛎在贮藏期间 a^* 值整体呈上升趋势,且未处理组上升

同臭氧浓度对贮藏期间牡蛎菌落总数变化,未经臭氧处理的牡蛎菌落总数为 7 CFU/g,图中所有处理组菌落总数均小于未处理组,由图 1 可知,时间为 2 min,臭氧质量浓度为 4 mg/L 时,杀菌效果最好($P<0.05$)。这与肖岚等^[23]采用臭氧水对冷却肉保鲜的最佳处理浓度一致。

2.2 臭氧处理对贮藏期间牡蛎感官评定的影响

感官评价是作为评估食品品质重要的手段,能够直观反映人对食品品质的感受。图 2 是不同臭氧浓度对贮藏期间牡蛎感官评定分数的影响,根据表 1 生牡蛎感官评价表设定 8 分以下为品质不合格。从图 2 中分析得出,贮藏期间牡蛎整体感官评分呈下降趋势,且在第 10 天后所有处理组均不合格,未处理组则在第 7 天感官评分不合格。在所有处理中,4 mg/L 以上的臭氧质量浓度,在第 8 天仍然能达到合格。梁诗惠等^[24]发现臭氧水处理后提高了人们对冰鲜乳鸽感官评定,延长了贮藏期。Glatman 等^[25]研究发现经臭氧处理冷冻前的罗非鱼,使冷冻罗非鱼的贮藏延长 12 d,提高了罗非鱼的品质。上述感官评定结果与本文研究结果相一致,表明臭氧处理能有效提高牡蛎的贮藏期间感官质量。

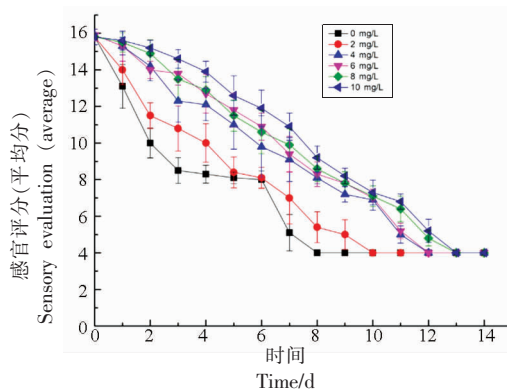


图 2 不同浓度臭氧对贮藏期间牡蛎感官的影响

Fig.2 Effect of different concentration of ozone on the senses of oysters during storage

最为明显($P<0.05$)。图 3c 显示牡蛎在贮藏期间 b^* 值变化,未处理组 b^* 值整体呈现上升趋势,而处理组表现为先下降,后上升的趋势。未处理组 b^* 值的变化趋势与臭氧处理有关,主要因为臭氧气体为淡蓝色^[26]。研究发现经臭氧水杀菌处理的鱼

片可以使 L^* 值提高,臭氧水处理对鱼片色泽影响的主要因素可能是肌红蛋白含量降低及其存在形式的改变^[27]。闫师杰等^[28]研究发现臭氧水能有效抑

制鲢鱼肉 L^* 值下降,并保持了鲢鱼肉的感官品质,这与本试验结果一致,表明臭氧能有效提高牡蛎肉贮藏期间亮度值。

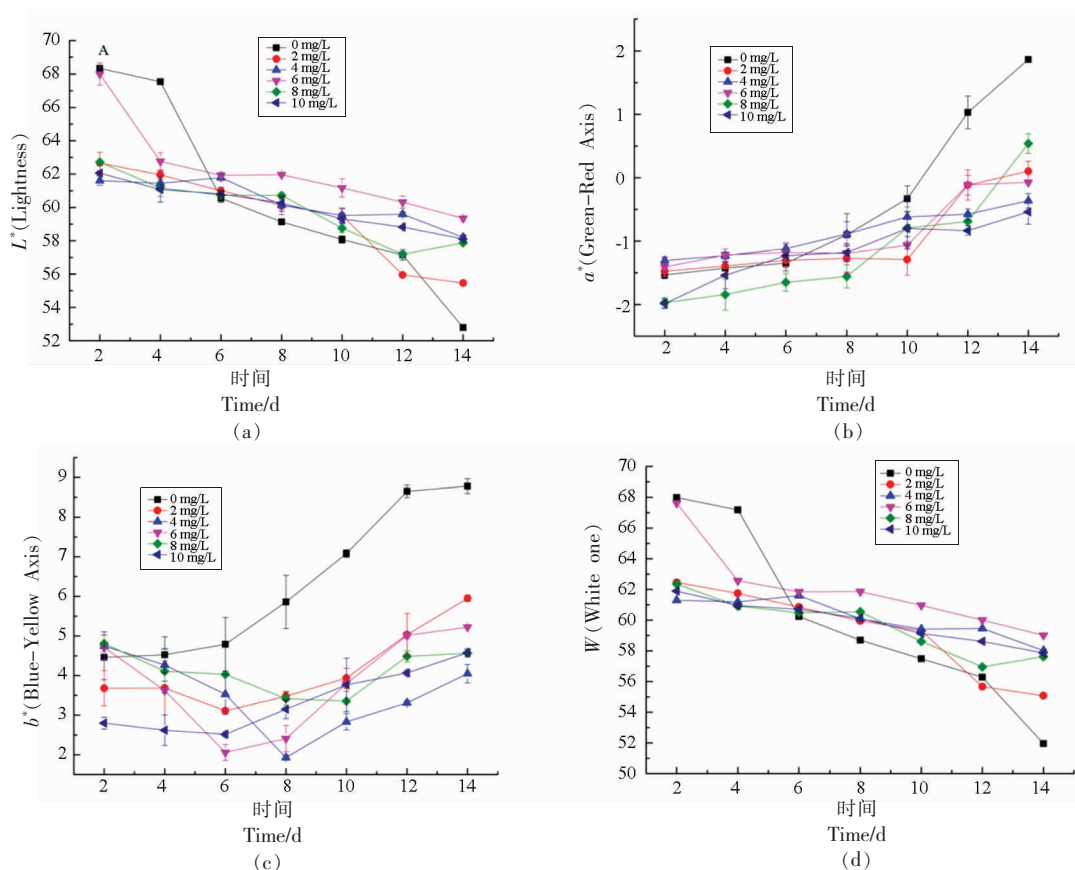


图3 不同浓度臭氧对贮藏期间牡蛎色泽的影响

Fig.3 Effect of different concentration of ozone on the brightness and color of oysters during storage

2.4 臭氧处理对贮藏期间牡蛎 TVB-N 的变化

挥发性盐基氮是评判水产品新鲜度重要指标之一,其主要原因是水产品贮藏过程中产生的大部分挥发性物质是由于内源酶作用,及细菌等产生的。并且挥发性盐基氮的产生影响感官评定结果,且具有相关性。有研究表明臭氧处理可以使黑鲷蛋白在短时间内降低分解率,臭氧处理具有通过抑制微生物的作用来延长保质期的能力^[29]。新鲜牡蛎挥发性盐基氮要求 $\leq 10 \text{ mg}/100 \text{ g}$ ^[30]。牡蛎的挥发性盐基氮变化如图4所示,新鲜样品贮藏开始时 TVB-N 值较低,说明其新鲜度较高,在贮藏期整体呈上升趋势,说明随着贮藏时间的增加,牡蛎中的蛋白质在微生物和内源酶的作用下发生降解,含氮物质增加。各臭氧处理组 TVB-N 值增

长明显低于未处理组 ($P < 0.05$)。未处理组在第6天后 TVB-N 值 $> 10 \text{ mg}/(100 \text{ g})$,处理组在第8天后 $> 10 \text{ mg}/(100 \text{ g})$,且 10 mg 处理组则在第10天后 $> 10 \text{ mg}/(100 \text{ g})$,结果与感官评定基本一致。表明臭氧处理能有效降低 TVB-N 的形成。刁石强等^[31]研究表明臭氧水浸泡能明显地延长鳗的保鲜时长。这与刘远平^[32]采用超高压处理对牡蛎冷藏期间 TVB-N 变化趋势结果相一致。

2.5 臭氧处理对贮藏期间牡蛎 pH 值的变化

水产品的 pH 值是一项评价其品质的重要指标,通过牡蛎在贮藏期间的 pH 值变化,分析牡蛎微生物发酵变化,及牡蛎中游离的氢离子和氢氧根离子的变化。不同的处理浓度如图5所示。牡蛎肉各组 pH 值呈先下降后上升趋势,其中未处理

组 pH 值由 6.6 下降至 6.34 后上升至 6.86, 4 mg/L 处理组由 6.62 下降至 6.26 后上升至 6.47。pH 值降低, 是由于微生物发酵, 产生有机酸并积累从而使 pH 值下降^[33]。而后期随着时间的增加而上升, 是因为在贮藏后期牡蛎的体内蛋白降解及微生物的生长代谢作用产生的氨、三甲胺等挥发性有机碱成分, 导致 pH 值增加^[34]。在整个贮藏期间处理组 pH 值上升明显低于未处理组 ($P < 0.05$)。结果表

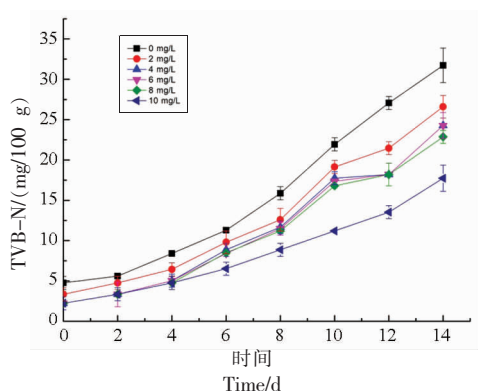


图 4 不同浓度臭氧对贮藏期间牡蛎 TVB-N 值的影响

Fig.4 Effect of different concentration of ozone on TVB-N in oysters during storage

2.6 臭氧处理对贮藏期间牡蛎质构的影响

评价食品质量的重要因素之一是质地, 它能直接反映顾客的接受度和食品的质量品质^[37], 牡蛎肉的质地受诸多因素的影响, pH 值变化、微生物作用、水分变化、自身酶解、贮藏期间温度等都会影响肌原纤维和结缔组织的变化^[38]。弹性与回复性是水产品的重要质地属性, 是反映牡蛎贮藏期间新鲜度变化的重要指标, 弹性越高, 品质越好, 回复性越高, 品质越好。表 2 显示了不同臭氧浓度对贮藏期间牡蛎的质构变化情况, 随着贮藏天数的增加各组回复性均显著下降 ($P < 0.05$), 这可能是由于牡蛎肉在贮藏期间蛋白结构破坏, 水分流失等因素造成。臭氧处理后与未处理样品弹性与回复性没有差异性, 牡蛎肉弹性在贮藏期间第 4 天恢复到接近新鲜值, 后下降, 以下结果表明, 牡蛎肉质地在贮藏期间发生了劣化, 表现为弹性和回复性下降。

2.7 臭氧处理对牡蛎贮藏期间挥发性化合物的影响

主成分分析可以对原变量进行降维分析, 消

明, 臭氧处理能减缓蛋白降解并且明显抑制微生物生长繁殖。有研究发现臭氧处理后牡蛎 pH 值在前 4 d 各组的数据变化基本相同, 然而对照组的 pH 值上升速度很快。经过臭氧处理的牡蛎 pH 值上升速度较缓^[35]。且有研究表明牡蛎的 pH 值呈先降低后升高趋势, 在第 5 天达到最低 pH 值, 这与本文试验趋势基本一致^[36]。

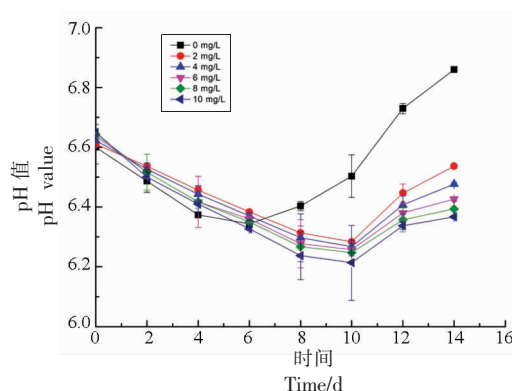


图 5 不同臭氧浓度对贮藏期间牡蛎 pH 值的变化情况

Fig.5 Effect of different ozone concentration on the pH of oysters during storage

除原变量间较强的相关性, 用少量的因素来阐述多种因素或者指标之间的关系^[39]。因此, 为了观察臭氧处理与未处理组在贮藏期间牡蛎风味特征是否具有明显区别, 采用主成分分析方法对基于电子鼻信号值的牡蛎进行分析。图 6 中每个椭圆代表处理组与未处理组 14 d 内变化情况, 0 d, 2~10 d, 12 d, 14 d 分布于各自区域, 表明牡蛎的挥发性风味物质响应值对应区域基本没有重叠部分, 区分情况较好, 因此气味差异较大并能对其进行良好区分。2~10 d 之间的分布较为集中, 表明牡蛎挥发性风味物质响应值对应的区域区分度较低, 气味差异较小。由图 6 可知, 经臭氧处理影响了牡蛎在贮藏前期挥发性风味物质, 但随着贮藏时间的增加牡蛎挥发性风味物质并无太大变化, 在贮藏 12 d 以后牡蛎挥发性风味物质有所区别。且 PC 1 和 PC 2 贡献率为分别为 84.76% 和 14.29%, 总计贡献率为 90.057%, 能够反映牡蛎贮藏期间的主要特征信息及总体风味轮廓, 代表牡蛎样品主要的信息特征。并且仅在第 0 天臭氧处理与未处理组区别较大, 臭氧的特殊气味只会影响牡蛎的前

表 2 不同浓度臭氧水杀菌对贮藏期间牡蛎质构的影响

Table 2 Effect of different concentrations of ozone water sterilization on oyster texture during storage

贮藏时间/d		臭氧水质量浓度/(mg/L)					
		0	2	4	6	8	10
0	弹性	0.663 ± 0.069 ^{ab}	0.579 ± 0.125 ^{ab}	0.663 ± 0.170 ^{ab}	0.612 ± 0.092 ^{ab}	0.653 ± 0.155 ^{ab}	0.653 ± 0.196 ^{ab}
	回复性	0.340 ± 0.098 ^A	0.263 ± 0.069 ^A	0.238 ± 0.073 ^A	0.276 ± 0.010 ^A	0.270 ± 0.074 ^A	0.229 ± 0.064 ^A
2	弹性	0.607 ± 0.138 ^{bcd}	0.507 ± 0.240 ^{bcd}	0.666 ± 0.087 ^{bcd}	0.499 ± 0.191 ^{bcd}	0.587 ± 0.083 ^{bcd}	0.581 ± 0.092 ^{bcd}
	回复性	0.159 ± 0.042 ^{BC}	0.171 ± 0.037 ^{BC}	0.229 ± 0.071 ^{BC}	0.091 ± 0.269 ^{BC}	0.165 ± 0.040 ^{BC}	0.217 ± 0.122 ^{BC}
4	弹性	0.727 ± 0.111 ^a	0.646 ± 0.101 ^a	0.543 ± 0.074 ^a	0.715 ± 0.209 ^a	0.679 ± 0.144 ^a	0.640 ± 0.179 ^a
	回复性	0.142 ± 0.061 ^{BC}	0.175 ± 0.093 ^{BC}	0.237 ± 0.036 ^{BC}	0.114 ± 0.038 ^{BC}	0.232 ± 0.173 ^{BC}	0.166 ± 0.054 ^{BC}
6	弹性	0.524 ± 0.083 ^{cd}	0.588 ± 0.119 ^{cd}	0.531 ± 0.042 ^{cd}	0.584 ± 0.116 ^{cd}	0.589 ± 0.113 ^{cd}	0.528 ± 0.096 ^{cd}
	回复性	0.198 ± 0.066 ^B	0.215 ± 0.076 ^B	0.203 ± 0.060 ^B	0.183 ± 0.078 ^B	0.193 ± 0.053 ^B	0.169 ± 0.039 ^B
8	弹性	0.550 ± 0.083 ^d	0.499 ± 0.127 ^d	0.490 ± 0.184 ^d	0.617 ± 0.110 ^d	0.498 ± 0.162 ^d	0.492 ± 0.103 ^d
	回复性	0.161 ± 0.033 ^C	0.162 ± 0.076 ^C	0.116 ± 0.074 ^C	0.182 ± 0.058 ^C	0.145 ± 0.045 ^C	0.144 ± 0.054 ^C
10	弹性	0.600 ± 0.057 ^{abc}	0.606 ± 0.109 ^{abc}	0.541 ± 0.105 ^{abc}	0.663 ± 0.125 ^{abc}	0.563 ± 0.109 ^{abc}	0.637 ± 0.163 ^{abc}
	回复性	0.163 ± 0.073 ^{BC}	0.153 ± 0.056 ^{BC}	0.159 ± 0.061 ^{BC}	0.195 ± 0.051 ^{BC}	0.170 ± 0.067 ^{BC}	0.138 ± 0.014 ^{BC}
12	弹性	0.607 ± 0.074 ^d	0.459 ± 0.090 ^d	0.536 ± 0.114 ^d	0.509 ± 0.065 ^d	0.583 ± 0.083 ^d	0.477 ± 0.066 ^d
	回复性	0.173 ± 0.062 ^{BC}	0.160 ± 0.031 ^{BC}	0.132 ± 0.072 ^{BC}	0.162 ± 0.023 ^{BC}	0.169 ± 0.065 ^{BC}	0.147 ± 0.061 ^{BC}
14	弹性	0.599 ± 0.218 ^{cd}	0.461 ± 0.121 ^{cd}	0.588 ± 0.15 ^{cd}	0.548 ± 0.165 ^{cd}	0.603 ± 0.100 ^{cd}	0.539 ± 0.128 ^{cd}
	回复性	0.147 ± 0.093 ^C	0.147 ± 0.050 ^C	0.149 ± 0.104 ^C	0.144 ± 0.058 ^C	0.118 ± 0.055 ^C	0.181 ± 0.062 ^C

注:小写字母代表弹性随贮藏时间增加数值之间差异($P < 0.05$);大写字母代表回复性随贮藏时间增加数值之间差异($P < 0.05$)。

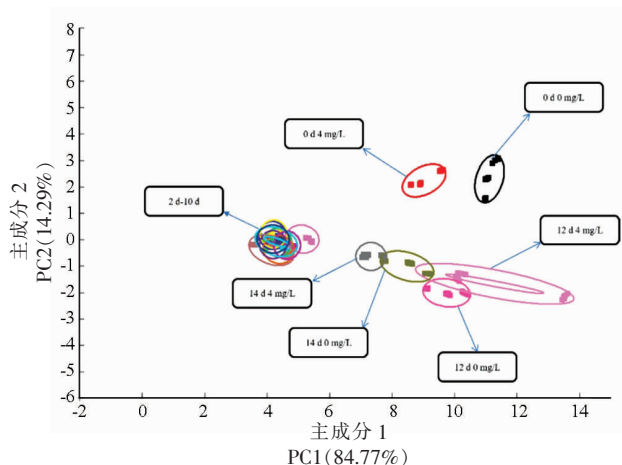


图 6 臭氧处理与未处理组在贮藏 14 d 内牡蛎挥发性化合物主成分分析图

Fig.6 Plot of principal component analysis of volatile compounds in oysters from ozone treated and untreated groups during 14 days of storage

处理,在贮藏时期无区别。有研究发现通过电子鼻分析经不同干燥方法处理的金鲳鱼鱼片中的挥发性风味成分,不同干法鱼片的口感差异显著,电子鼻系统可以区分鱼片^[40]。Zhang 等^[41]使用 PCA 分析干腌鱼样品中识别的挥发性化合物的变化。不同

时期干腌鱼的风味不同且贮藏温度对干腌鱼的挥发性成分影响较大。有研究发现虾米在不同加工阶段的风味特征时发现生虾的风味特征与其它 3 个样品的风味不同,这种差异可能是由于热反应导致醛、酮、酯和其它挥发性化合物的形成。样品分布存在重叠,表明它们的气味特征相似^[42]。因此,使用 PCA 分析能较好的区分臭氧处理后牡蛎主要挥发性化合物,为进一步分析挥发性化合物的组成提供依据。

2.8 臭氧处理对牡蛎表面结构的影响

不同浓度臭氧水处理 2 min 后牡蛎外套膜肌肉组织的 SEM 图像如图 7 所示,未经臭氧水处理的牡蛎肌肉组织分布不均匀,表面不平滑,无序列排序,肌纤维弯曲,聚集和折叠,2 mg/L 臭氧水浓度组牡蛎纤维粗壮,表面不平滑,当质量浓度 ≥ 4 mg/L 时,表面纤维变粗且分布不均,与未处理组相比表面较为光滑。随着臭氧水浓度的升高,牡蛎的表面结构趋于致密且分布均匀。有研究发现鱼肉肌纤维结构完整,但肌纤维变粗、肌纤维密度变小,肌纤维间连接组织减少,可能是由鱼肉肌原纤维中的肌球蛋白和肌动蛋白溶解,鱼肉持水性增

加导致^[44]。这与本文对照组试验现象相近。Zhang等^[45]发现太平洋牡蛎热处理后导致变性蛋白质之间疏水相互作用增加和蛋白质交联作用,使其溶解度降低且不稳定性增加。表明臭氧的氧化作用

可能改变了肌原纤维蛋白的原有结构,导致蛋白质的变性展开以及通过二硫键等作用形成的交联聚集^[43],促使牡蛎形成新的肌原纤维网络结构。

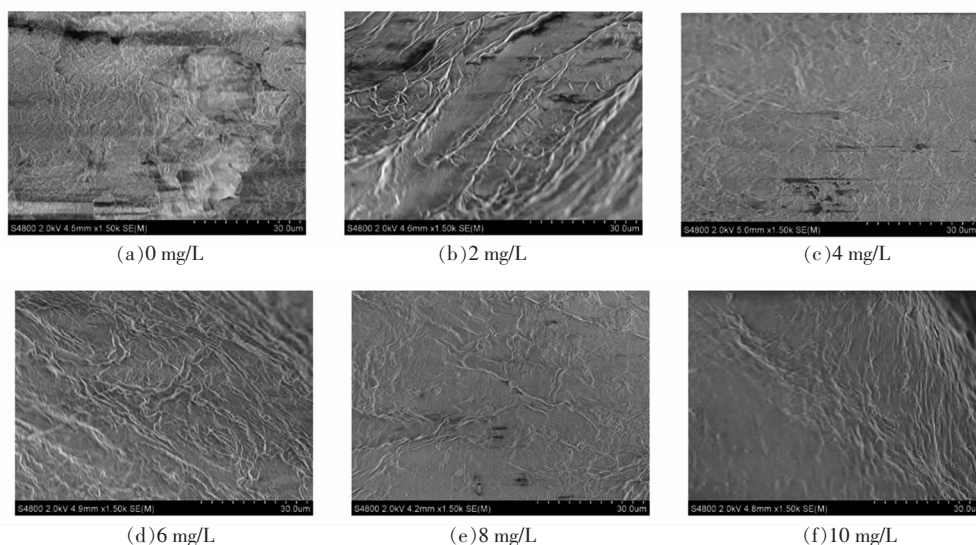


图7 不同浓度臭氧处理与未处理组表面结构的影响

Fig.7 Effect of different concentrations of ozone on the surface structure of the treated and untreated groups

3 结论

本研究以不同浓度的臭氧、不同作用时间为变量,以对牡蛎菌落总数的影响为结果。最终确定臭氧对牡蛎杀菌最佳条件为质量浓度 4 mg/L 作用 2 min。且臭氧处理后提高了牡蛎在贮藏期间的感官评分。在所有处理中臭氧质量浓度在 4 mg/L 以上,第 8 天仍然感官评定合格。分析不同浓度臭氧对牡蛎理化性质,发现色差值中 L^* 值呈下降趋势,且未处理组的下降速率最为明显。 a^* 值呈上升趋势,且未处理组的上升最为明显。 b^* 整体呈现上升趋势。通过扫描电镜观察,臭氧浓度越大牡蛎肉表面越平滑,表面结构趋于致密且分布均匀。贮藏期间牡蛎肉的 TVB-N 值呈上升的趋势,但处理组 TVB-N 值增长明显低于未处理组,表明臭氧处理能有效降低 TVB-N 的形成。pH 值呈先下降后上升的趋势且未处理组的上升最快。然而,牡蛎肉质地在贮藏期间发生了劣化,弹性和回复性均下降。牡蛎在贮藏期间内挥发性化合物主成分 PC 1 和 PC 2 贡献率分别为 84.76% 和 14.29%,总计贡献率为 90.05%,PCA 结果分析能代表牡蛎样品主要的信息特征。并且仅在第 0 天臭氧处理与未处理

组区别较大,臭氧的特殊气味只会影响牡蛎的前处理,在贮藏时期无区别。臭氧处理显著提高了贮藏期间牡蛎的品质并延长了贮藏期。为研究牡蛎品质变化及臭氧在水产加工领域的使用提供了理论基础。

参 考 文 献

- [1] 农业部渔业渔政管理局. 2021 年中国渔业统计年鉴 [R]. 北京: 中国农业出版社, 2021: 22-28. Ministry of Agriculture Fisheries and Fishery Administration. China Fisheries Statistical Yearbook 2021 [R]. Beijing: China Agriculture Press, 2021: 22-28.
- [2] 国家贝类产业技术体系. 中国牡蛎产业发展报告[J]. 中国水产, 2021, 547(6): 20-31. National technical system for shellfish industry. Development report of oyster industry in China [J]. Fisheries of China, 2021, 547(6): 20-31.
- [3] BOTTA R, ASCHE F, BORSUM J S, et al. A review of global oyster aquaculture production and consumption[J]. Marine Policy, 2020, 117(6): 103952.
- [4] 蒋如浩, 慕永通. 中国牡蛎养殖业集聚特征分析[J]. 中国渔业经济, 2021, 39(1): 55-61.

- JIANG R H, MU Y T. Analysis on agglomeration characteristics of oyster aquaculture in China [J]. China Fishery Economics, 2021, 39(1): 55-61.
- [5] 滕瑜, 王彩理. 牡蛎的营养和降糖作用研究[J]. 海洋水产研究, 2005, 26(6): 39-44.
- TENG Y, WANG C L. The study on nutrition and sugar-lowered action of *Crassostrea talienwhanensis* [J]. Marine Fisheries Research, 2005, 26(6): 39-44.
- [6] 王丹, 赵元晖, 曾名湧, 等. 牡蛎营养成分的测定及水提工艺的研究[J]. 食品科技, 2011, 36(3): 209-212.
- WANG D, ZHAO Y H, ZENG M Y, et al. Nutritional components and water-extraction process of *Crassostrea gigas* meat [J]. Food Science and Technology, 2011, 36(3): 209-212.
- [7] 刘远平, 史田, 王富龙, 等. 超高压处理对冷藏牡蛎保鲜效果及品质变化的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(15): 325-328.
- LIU Y P, SHI T, WANG F L, et al. Effect of high pressure processing (HPP) on the preservation and quality of oyster [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(15): 325-328.
- [8] 谢庆超, 张红敏, 刘海泉, 等. 几种常见生食水产品中生物危害与化学危害测定分析[J]. 中国渔业质量与标准, 2020, 10(1): 52-59.
- XIE Q C, ZHANG H M, LIU H Q, et al. Determination and analysis of biological and chemical hazards in several common raw aquatic products [J]. Chinese Fishery Quality and Standards, 2020, 10(1): 52-59.
- [9] 梁思源, 袁敏, 徐斐, 等. 生食贝类水产品中副溶血性弧菌的半定量风险评估[J]. 工业微生物, 2017, 47(3): 59-65.
- LIANG S Y, YUAN M, XU F, et al. Semi-quantitative risk assessment of *Vibrio parahaemolyticus* in raw-eat shellfish aquatic products [J]. Industrial Microbiology, 2017, 47(3): 59-65.
- [10] 尚海涛, 刘晓春, 朱麟, 等. 腌制生食动物性水产品产业技术现状及发展趋势[J]. 农产品加工, 2022, 18(9): 89-94.
- SHANG H T, LIU X C, ZHU L, et al. Industrial technology status and development trend of raw salted aquatic products of animals origin [J]. Farm Products Processing, 2022, 18(9): 89-94.
- [11] 李晓燕, 孟庆瑶, 赵宜范, 等. 生鲜食品冷链过程中消毒杀菌技术的研究进展[J]. 食品工业科技, 2021, 42(11): 414-418.
- LI X Y, MENG Q Y, ZHAO Y F, et al. Research progress of disinfection and sterilization in cold chain of fresh foods [J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(11): 414-418.
- [12] CAO R, LIU Q, YIN B Z, et al. Combined effect of ozonated water and chitosan on the shelf-life of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2009, 11(1): 108-112.
- [13] KRISTI M C, DENISE S, 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.
- [14] JIANG W X, HE Y F, XIONG S B, et al. Effect of mild ozone oxidation on structural changes of silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) myosin [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(2): 370-378.
- [15] FADINI A L, DUTRA A I, AUGUSTO C C, et al. Microparticles loaded with fish oil: Stability studies, food application and sensory evaluation [J]. Journal of Microencapsulation, 2021, 38(6): 11-16.
- [16] RANA S S, ADHANR C, MISHRA S, Image analysis to quantify the browning in fresh cut tender jackfruit slices [J]. Food Chemistry, 2019, 278(4): 185-189.
- [17] ZHUANG S, LI Y, HONG H, et al. Effects of ethyl lauroyl arginate hydrochloride on microbiota, quality and biochemical changes of container-cultured largemouth bass (*Micropterus salmonides*) filets during storage at 4 °C [J]. Food Chemistry, 2020, 324: 126886.
- [18] WEI H M, TIAN Y Y, TETSURO Y, et al. Effects of thawing methods on the biochemical properties and microstructure of pre-rigor frozen scallop striated adductor muscle [J]. Food Chemistry, 2020, 319: 126559.
- [19] ZHANG L, HU Y Y, WANG Y, KONG B H, et al. Evaluation of the flavour properties of cooked chicken drumsticks as affected by sugar smoking times using an electronic nose, electronic tongue, and HS-SPME/GC-MS [J]. LWT- Food Science and Technology, 2021, 140(1): 110764.
- [20] 黄冬, 彭海亮, 黄晓赞, 等. 扫描电镜法快速鉴别鲜湿米粉和调制鲜湿米粉的研究 [J]. 食品科技,

- 2021, 46(6): 263–267.
- HUANG D, PENG H L, HUANG X Z, et al. Rapid identification of fresh wet rice noodles and fresh wet rice noodles containing starch by scanning electron microscope [J]. LWT – Food Science and Technology, 2021, 46(6): 263–267.
- [21] CHEN H B, WANG M Y, CHEN S J, et al. Effects of ozonated water treatment on the microbial population, quality, and shelf life of shucked oysters (*Crasostrea plicatula*) [J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2014, 23(2): 175–185.
- [22] LING Y Z, TAN H Y, SHEN L W, et al. Microbial evaluation of ozone water combined with ultrasound cleaning on crayfish (*Procambarus clarkii*) [J]. Foods, 2022, 11(15): 2314.
- [23] 肖岚, 李诚, 辛松林. 臭氧对冷却肉的保鲜效果[J]. 肉类工业, 2007(3): 3–5.
- XIAO L, LI C, XIN S L. Refreshing effect of ozone on cooled pork [J]. Meat Industry, 2007(3): 3–5.
- [24] 梁诗惠, 冯钰敏, 陈海光, 等. 臭氧水对冰鲜乳鸽的保鲜作用研究[J]. 肉类工业, 2021(9): 24–29.
- LIANG S H, FENG Y M, CHEN H G, et al. Study on the fresh-keeping effect of ozone water on chilled pigeons [J]. Meat Industry, 2021(9): 24–29.
- [25] GELMAN A, SACHS O, KHANIN Y, et al. Effect of ozone pretreatment on fish storage life at low temperatures [J]. Journal of Food Protection, 2005, 68(4): 778.
- [26] 沈群, 王群. 臭氧的特性及其应用[J]. 食品科技, 2000(6): 70–71.
- SHEN Q, WANG Q. The properties and application of ozone [J]. Food Science and Technology, 2000(6): 70–71.
- [27] 郝淑贤, 何俊燕, 李来好, 等. 臭氧水对罗非鱼片色泽影响分析[J]. 食品科学, 2013, 34(13): 50–53.
- HAO S X, HE J Y, LI L H, et al. Effect of ozone water on color of Tilapia fillets [J]. Food Science, 2013, 34(13): 50–53.
- [28] 闫师杰, 梁丽雅, 宋振梅, 等. 臭氧水对鲢鱼肉保鲜效果的研究[J]. 食品科学, 2010, 31(24): 465–468.
- YAN S J, LIANG L Y, SONG Z M, et al. Preservative effect of ozone water treatment on catfish meat [J]. Food Science, 2010, 31(24): 465–468.
- [29] FENG L F, JIANG T J, WANG Y B, et al. Effects of tea polyphenol coating combined with ozone water washing on the storage quality of black sea bream (*Sparus macrocephalus*) [J]. Food Chemistry, 2012, 135(4): 2915–2921.
- [30] 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 鲜、冻动物性水产品: GB 2733–2015 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.
- National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China. National Food Safety Standards for Fresh and Frozen Animal aquatic Products: GB 2733–2015 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2015.
- [31] 刁石强, 李来好, 岑剑伟, 等. 冰温臭氧水对鲷保鲜效果的研究[J]. 南方水产科学, 2011, 7(3): 8–13.
- DIAO S Q, LI L H, CEN J W, et al. Preservation effect of ozone water on anchovy (*Engraulis japonicus*) during controlled freezing –point storage [J]. South China Fisheries Science, 2011, 7(3): 8–13.
- [32] 刘远平, 史田, 王富龙, 等. 超高压处理对冷藏牡蛎保鲜效果及品质变化的影响[J]. 食品工业科技, 2016, 37(15): 325–328.
- LIU Y P, SHI T, WANG F L, et al. Effect of high pressure processing (HPP) on the preservation and quality of oyster [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(15): 325–328.
- [33] AHMAD M K, SHAHIDI C P C. Fereidoon, quality indicators of cultured Newfoundland blue mussels (*Mytilus edulis*) during storage on ice: microbial growth, pH, lipid oxidation, chemical composition characteristics, and microbial fatty acid contents [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2005, 53(18): 7067–7073.
- [34] CHRISTINE D L, ROMUALD C, RICHARD T, et al. Trends in postmortem aging in fish: understanding of proteolysis and disorganization of the myofibrillar structure [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2006, 42(5): 409–421.
- [35] 袁勇军, 陆宇波, 陈伟, 等. 臭氧处理和低温保藏对牡蛎保鲜效果研究[J]. 食品科技, 2009, 34(10): 137–140.
- YUAN Y J, LU Y B, CHEN W, et al. Study on preservation of oyster by ozone and low-temperature treatment [J]. Food Science and Technology, 2009, 34(10): 137–140.
- [36] 赵峰, 袁超, 刘远平, 等. 超高压处理对牡蛎 (*Cras-*

- sostrea gigas) 杀菌及贮藏品质的影响[J]. 渔业科学进展, 2016, 37(5): 157-161.
- ZHAO F, YUAN C, LIU Y P, et al. Effects of high-pressure treatment on microbial inactivation and the quality of oyster (*Crassostrea gigas*)[J]. Advances in Fishery Science, 2016, 37(5): 157-161.
- [37] YANG F, JIA S G, LIU J X, et al. The relationship between degradation of myofibrillar structural proteins and texture of superchilled grass carp (*Ctenopharyngodon idella*) fillet [J]. Food Chemistry, 2019, 301: 125278.
- [38] LISBETH H, TURID R. Textural changes during iced storage of salmon (*Salmo salar*) and cod (*Gadus morhua*)[J]. Journal of Aquatic Food Product Technology, 2002, 11(3/4): 105-124.
- [39] EYSTURSKARÐ J, HAUG I J, ULSET A S, et al. Mechanical properties of mammalian and fish gelatins as a function of the contents of α -chain, β -chain, and low and high molecular weight fractions[J]. Food Biophysics, 2010, 5(1): 9-16.
- [40] ZHANG J H, CAO J, PEI Z S, et al. Volatile flavour components and the mechanisms underlying their production in golden pompano (*Trachinotus blochii*) filets subjected to different drying methods: A comparative study using an electronic nose, an electronic tongue and SDE-GC-MS[J]. Food Research International, 2019, 123(9): 217-225.
- [41] ZHANG Q, DING Y C, GU S Q, et al. Identification of changes in volatile compounds in dry-cured fish during storage using HS-GC-IMS[J]. Food Research International, 2020, 137(11): 109339.
- [42] HU M Y, WANG S Y, LIU Q, et al. Flavor profile of dried shrimp at different processing stages[J]. LWT-Food Science and Technology, 2021, 146(6): 111403.
- [43] 宋洁, 李文协, 王金厢, 等. 不同浓度臭氧水漂洗对鲮鱼鱼糜凝胶特性的影响[J]. 食品研究与开发, 2022, 43(6): 1-9.
- SONG J, LI W X, WANG J X, et al. Effect of ozone water rinsing on gel properties of spanish mackerel surimi[J]. Food Research and Development, 2022, 43(6): 1-9.
- [44] 鉏晓艳, 邹开封, 叶丽秀, 等. 嫩化时间对大口黑鲈半成品品质的影响[J]. 肉类研究, 2016, 30(7): 1-5.
- CHU X Y, ZOU K F, YE L X, et al. Effect of tenderization time on the quality of semi-finished products from *Micropterus salmoides* [J]. Meat Research, 2016, 30(7): 1-5.
- [45] ZHANG F, JIANG S S, FENG X, et al. Effect of heat treatment on physicochemical state and *in vitro* digestion of salt-soluble protein from Pacific oyster (*Crassostrea gigas*)[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 134(6): 110126.

Effect of Ozone Water Sterilization on Freshness and Quality of Oysters during Ice Temperature Storage

Li Xiuxia¹, Zheng Kailong¹, Zhang Defu¹, Li Jianrong^{1*}, Chen Xiaoqiao¹, Qu Yang¹, Guo Xiaohua²
(¹College of Food Science and Technology, Bohai University; National & Local Joint Engineering Research Center of Storage, Jinzhou 121013, Liaoning
²Shandong Meijia Group Co., Ltd., Rizhao 276815, Shandong)

Abstract In order to determine the effects of ozonated water sterilization treatment on the freshness and quality of raw aquatic products, the fresh oyster was used as the study object, the changes of in pH value, color difference, sensory index, volatile nitrogen (TVB-N) value and volatile compounds in oysters stored at ice temperature were studied after different concentrations (2, 4, 6, 8, 10 mg/L) of ozone water treatment for different times (1, 2, 3, 4, 5 min). The results showed that the total colony count (TVC) of oyster meat decreased to a minimum of 3.58 CFU/g after treatment with 4 mg/L for 2 min. With the increase of storage time, the TVB-N value of the untreated group reached more than 10 mg/(100 g) after 6 days of storage, and the growth rate was significantly higher than that of the treated group ($P < 0.05$). In the sensory assessment, the sensory score of the untreated group was lower than 8 points on the 7th day, which was considered unqualified, while the sensory score of the ozone-treated group was still qualified on the 8th day,

and the sensory score of the untreated group decreased significantly faster than that of the treated group ($P < 0.05$). The pH value of oyster meat in each group decreased first and then increased during the storage period, and the pH value in the untreated group decreased from 6.60 to 6.34 and then increased to 6.86, showing an obvious upward trend. During ice temperature storage, the L^* value of oyster meat gradually decreased, and a^* and b^* increased. Compared with the control group, the brightness of oyster meat was maintained by ozone water sterilization treatment. The contribution rate of volatile principal components of oyster meat after ozone treatment was 90.057%, which could reflect the main characteristic information and overall flavor profile of oyster during storage. Conclusion: Ozone concentration of 4 mg/L was suitable concentration of oyster (action time was 2 min), and has no effect on flavor. Ozone treatment is a good non-thermal sterilization treatment for raw aquatic products.

Keywords ozone water sterilization; oyster; quality; freshness