

## 光催化技术对牡蛎肉杀菌效果及品质的影响

朱文慧<sup>1</sup>, 谭桂芝<sup>1,3</sup>, 吕月月<sup>1</sup>, 步营<sup>1</sup>, 李学鹏<sup>1\*</sup>, 励建荣<sup>1</sup>, 郭晓华<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>渤海大学食品科学与工程学院 辽宁省高校重大科技平台“食品贮藏加工及质量安全控制  
工程技术研究中心” 辽宁锦州 121013

<sup>2</sup>山东美佳集团有限公司 山东日照 276800

<sup>3</sup>海洋食品精深加工关键技术省部共建协同创新中心 大连工业大学 辽宁大连 116034)

**摘要** 以净化和减菌后的牡蛎肉为研究对象,通过测定菌落总数、感官评分、色泽、脂肪氧化、蛋白氧化、气味物质以及味觉物质等指标研究光催化杀菌技术对牡蛎肉的杀菌效果及品质影响,并采用变异系数权重法得出光催化杀菌技术的最佳工艺。结果表明:当样品中纳米氧化锌质量浓度为 0.05 mg/mL,紫外光照射时间为 60 min 及紫外光照射距离为 10 cm 时( $T_{60-10}$ 处理组),光催化具有较好的杀菌效果,可使牡蛎肉的菌落总数降低 0.30 lg(CFU/g)。从电子鼻和电子舌结果可知, $T_{60-10}$ 处理组的鲜味和气味值与对照组最接近。最优条件下,光催化杀菌技术虽然促进了脂肪和蛋白氧化,但是并未对食用品质产生影响。本研究为光催化杀菌技术在水产品中的应用提供一定的理论依据。

**关键词** 牡蛎肉; 光催化; 杀菌; 品质

文章编号 1009-7848(2023)05-0202-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2023.05.021

牡蛎是世界上第一大养殖贝类,2021 年我国海水养殖牡蛎产量达 581.92 万 t,占贝类养殖产量的 38.13%<sup>[1]</sup>。牡蛎味道鲜美,营养丰富,素有“海洋牛奶”的美誉<sup>[2]</sup>。世界粮农组织评定发现,与牛乳相比,牡蛎的氨基酸含量更高<sup>[3]</sup>。牡蛎越来越受消费者的欢迎,生食牡蛎已成为一种消费时尚。然而,牡蛎开壳后,极易受到微生物等的污染,且易发生氧化,从而导致牡蛎发生腐败变质。杀菌技术一直是水产品加工行业以及整个食品行业共同关注的问题。与传统热杀菌技术相比,冷(非热)杀菌技术可以在杀灭食品中微生物的同时,最大程度地保留食品的营养品质<sup>[4]</sup>。目前,食品常见的冷杀菌方式主要有超声、超高压、臭氧、紫外和光催化等杀菌技术。

光催化杀菌技术是近年来最有潜力的“绿色”杀菌技术,当光照射到光催化剂的表面时,会激发光催化剂的杀菌特性,从而起到杀菌的作用。自 Matsunage 等<sup>[5]</sup>首次发现光催化剂 TiO<sub>2</sub> 受紫外光激发具有杀菌效果后,纳米 TiO<sub>2</sub> 光催化抗菌剂因

具有广谱杀菌性、无毒无害、不产生二次污染及微生物耐药性等优势备受国内外学者青睐<sup>[6]</sup>。纳米氧化锌为一种纳米级的抗菌物质,具有光催化杀菌特性,可以作为一种光催化剂进行应用<sup>[7]</sup>。通常,光催化剂本身对细菌细胞没有毒性,只有在光照的激发下,产生光生电子-空穴,才会灭活细菌。光催化杀菌一般包括直接和间接杀菌 2 种作用方式,直接杀菌主要是指光催化杀菌材料产生的光生 e<sup>-</sup>和光生 h<sup>+</sup>直接攻击微生物细胞,使其细胞壁、细胞膜以及细胞内的物质受到破坏而失去活性;间接杀菌机理则是光生 e<sup>-</sup>或光生 h<sup>+</sup>与 H<sub>2</sub>O 或溶解氧等反应,生成·O<sub>2</sub><sup>-</sup>、·OH 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 等活性氧,这些活性氧作用于细菌细胞而使细胞死亡<sup>[8]</sup>。张愨教授团队<sup>[9]</sup>研究了紫外光与纳米氧化锌协同杀菌对典型菜肴的影响,发现在菜肴中加入纳米氧化锌后进行紫外光照射会激发纳米氧化锌的抗菌性能,可以有效延长典型菜肴的货架期,且由于光催化剂浓度很小,不会产生毒性,因此保障了菜肴的安全性。

目前,尚未见光催化杀菌用于牡蛎的研究。鉴于此,本研究采用光催化杀菌技术对牡蛎肉进行杀菌,即以无机纳米抗菌物质纳米氧化锌作为光催化剂,辅以紫外光照射,达到杀菌的作用,以期水产品冷杀菌提供理论支撑。

收稿日期: 2022-05-26

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目  
(2019YFD0901702)

第一作者: 朱文慧,女,博士,副教授

通信作者: 李学鹏 E-mail: xuepengli8234@163.com

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和试剂

鲜活牡蛎,锦州市水产市场;纳米氧化锌(粒径 30~50 nm),上海允复纳米科技有限公司;平板计数琼脂、碘化钾、硫代硫酸钠、可溶性淀粉、无水乙醇、磷酸氢二钠、磷酸二氢钠、乙酸乙酯、2,4-二硝基苯胍、乙二胺四乙酸、尿素、2-二硝基苯甲酸、硫酸、三氯乙酸,硫代巴比妥酸,所用试剂均为国产分析纯级,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 仪器和设备

TK-DJ-S08 臭氧发生器,南京泰康环保科技有限公司;便携式微酸性电解水生成器,潍坊骏驰电子科技有限公司;CR-400 色彩色差计,日本 Konica-Minolta 公司;Sorvall Stratos 冷冻高速离心机,美国 Thermo 公司;HH-4 数显恒温水浴锅,常州国华电器有限公司;UV-2550 紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;PEN3 电子鼻,德国 AIRSENSE 公司;SA-402B 电子舌,日本 Insent 公司;RCD-1A 高速均质乳化机,常州越新仪器制造有限公司;21~30 W 紫外线杀菌灯,海宏光电灯饰厂;PHS-3C pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 纳米氧化锌分散液的制备 参照徐继成<sup>[7]</sup>

的方法稍作修改。取 100 mL 灭菌的去离子水,加入 0.1 g 纳米氧化锌粉末和 5 mg 的聚乙二醇及 5 mg 的六偏磷酸钠,将制成的 0.1% 纳米氧化锌分散液先用磁力搅拌器搅拌 12 h,随后超声 1 h,最后用高压均质机均质 6 次。将制得的纳米氧化锌分散液放于 4 °C 冰箱,备用。

1.3.2 光催化杀菌单因素实验 参照王维琴等<sup>[9]</sup>的方法稍作修改。对暂养箱中备用的牡蛎依次进行静水吐沙、臭氧净化及微酸性电解水表面减菌处理,将得到的牡蛎肉进行不同条件的光催化杀菌处理,即将牡蛎肉进行分组,每组 100 g,置于无菌袋中进行光催化杀菌处理,以菌落总数为指标,探究纳米氧化锌分散液质量浓度(0,0.01,0.02,0.03,0.04,0.05 mg/mL)、紫外光照射时间(0,20,40,60,80 min)紫外光照射距离(0,5,10,15 cm)对牡蛎肉菌落总数的影响。试验结束后,将样品放入 4 °C 恒温箱,测定 0,3,6,9,12 d 的菌落总数。

1.3.3 菌落总数测定 菌落总数参照 GB 4789.2-2016《食品安全国家标准 食品微生物学检验菌落总数测定》中的方法进行测定。

1.3.4 感官评定 感官评定由 10 位经过专门感官培训的人组成,总分为 10 分,最后计算平均分。感官评定如表 1 所示。

表 1 牡蛎感官评分表

Table 1 The standard of sensory evaluation of oyster

分值	风味特征	程度
0	牡蛎腹部出现破损且暗黄,鳃部褪色,酸臭味	极不喜欢
0	牡蛎腹部破损,鳃部褪色,酸臭味	非常不喜欢
0	牡蛎腹部色泽暗黄,鳃部褪色,酸臭味	不喜欢
0	牡蛎腹部轻微破损,失水严重,鳃部发棕色,有异味	较不喜欢
6	牡蛎腹部破损,鳃部发棕色,有异味	一般
7	牡蛎腹部轻微失水,鳃部发棕色,无异味	较喜欢
8	牡蛎腹部饱满,无异味	喜欢
9	牡蛎腹部为乳白色且饱满,无异味	非常喜欢
10	牡蛎腹部为乳白色且饱满,独特的鲜味	极喜欢

1.3.5 色泽的测定 采用 CR-400 型彩色色差计测定  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $\Delta E$  值,每组做 6 次平行。

1.3.6 硫代巴比妥酸反应物 (Thiobarbituric acid reactive substance, TBARS) 含量的测定 参照 Chaijan 等<sup>[10]</sup>的方法稍作修改。取 10 g 牡蛎肉加入

25 mL 去离子水和 25 mL 5% 的三氯乙酸均质 2 min,随后将样品过滤,取 5 mL 滤液加入 5 mL 0.02 mol/L 丙二醛,混合液放于 80 °C 水浴锅中反应 40 min,冷却至室温后于波长 532 nm 下测定其吸光值,同时做空白,TBARS 值用来表示丙二醛

的含量,单位为 mg/kg。

### 1.3.7 蛋白氧化评价

1.3.7.1 牡蛎蛋白的提取 参考 Wu 等<sup>[11]</sup>的方法稍作修改。取出适量的牡蛎肉放入冰箱中解冻,用无菌去离子水快速洗净,滤干水分后用搅拌机打碎,加入去离子水用高速均质机以 10 000 r/min 匀浆 2 min; 然后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液将 pH 值调至 10.0 搅拌 30 min, 后 4 ℃、10 000×g 离心 10 min 取上清液, 用 1 mol/L 的 HCl 溶液调 pH 值至 5.5 后静置 1 h。随后取溶液在 4 ℃下以 13 800×g 离心 10 min, 取沉淀。向沉淀中加入少许去离子水, 使用高速匀浆机以 8 000 r/min 匀浆 1 min, 用 1 mol/L 的 NaOH 调悬浊液 pH 值至 7.0, 放入 4 ℃冰箱保存备用, 整个提取过程保持在 4 ℃条件下。

1.3.7.2 总巯基含量 利用 DTNB 比色法<sup>[12]</sup>测定牡蛎蛋白的总巯基含量。将提取的牡蛎蛋白用去离子水稀释为 1 mg/mL 的蛋白溶液, 取 0.5 mL 加入到离心管中, 随后在离心管中加入 4.5 mL Tris-甘氨酸缓冲溶液(pH 8.0, 1% Tris, 92 mmol/L 甘氨酸、4 mmol/L EDTA、8 mol/L 尿素), 将二者进行混匀后加入 0.5 mL 10 mmol/L 的 DTNB, 将混合液于 25 ℃下水浴 30 min, 水浴结束后, 测定波长 412 nm 处的吸光度。牡蛎蛋白总巯基含量计算如下:

总巯基含量(nmol/mg 牡蛎蛋白)=

$$\frac{A_{412\text{nm}}}{13600 \times \rho} \times 11 \times 10^6 \quad (1)$$

式中,  $\rho$ ——蛋白质溶液质量浓度, mg/mL; 13600——巯基摩尔消光系数, L/(mol·cm), 11——稀释倍数。

1.3.7.3 羰基含量 牡蛎蛋白羰基含量测定参考 Zhou 等<sup>[13]</sup>的方法稍作修改。用去离子水将牡蛎蛋白的质量浓度稀释为 1 mg/mL, 取 1 mL 稀释后的蛋白溶液加入到离心管中, 加入 1 mL 10 mmol/L 的 DNPH 溶液后于室温条件下避光放置 1 h, 每 15 min 漩涡振荡 1 次, 避光结束后, 加入 3 mL 20% 三氯乙酸溶液, 于 10 000 r/min 下离心 10 min, 弃上清液, 用 1 mL 50% 乙酸乙酯-乙醇的混合溶剂轻轻洗涤沉淀 3 遍, 洗涤结束后加入 5 mL 6 mol/L 的盐酸胍溶液, 最后于 37 ℃下水浴 15 min 使沉淀溶解, 随后离心除去不溶物, 离心结束

后立刻于波长 370 nm 处测其吸光值。牡蛎蛋白羰基含量计算如下:

羰基含量(nmol/mg 牡蛎蛋白)

$$= \frac{A_{370\text{nm}}}{22000 \times \rho} \times 10^6 \quad (2)$$

式中,  $\rho$ ——蛋白质溶液质量浓度, mg/mL; 22 000——羰基摩尔消光系数, L/(mol·cm)。

1.3.8 电子鼻和电子舌分析 参考祝伦伟<sup>[14]</sup>的方法进行电子鼻和电子舌的测定。

1.3.9 牡蛎品质的综合评价方法 参考牛改改等<sup>[15]</sup>的方法稍作修改, 采用变异系数权重法综合评价不同光催化杀菌条件下牡蛎肉的品质差异。首先通过计算各项指标的算数平均值和标准差得出各项指标的变异系数, 随后利用变异系数得出各项指标的权重值对所有数据进行标准化处理, 将标准化后的数据通过加权平均的方法得出不同光催化杀菌条件下牡蛎肉的综合评分。

## 1.4 数据处理与分析

所有数据至少为 3 组平行测定结果, 用 Excel 及 Origin 9.0 软件进行数据统计及作图, 用 Spass19.0 进行显著性分析,  $P < 0.01$  为差异极显著,  $P < 0.05$  为差异显著, 多重比较采用 Duncan 检验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光催化杀菌效果

光催化杀菌技术对牡蛎在贮藏期间的抑菌效果如图 1 所示, 由图可知, 光催化杀菌技术在牡蛎贮藏期间发挥出了较好的抑菌效果。图 1a 所示是不同质量浓度的纳米氧化锌对光催化抑菌效果的影响, 纳米氧化锌质量浓度越高, 光催化抑菌效果越好, 当牡蛎肉中纳米氧化锌质量浓度为 0.05 mg/mL 时, 牡蛎肉的菌落总数最低, 贮藏至 12 d 时菌落总数 5.21 lg(CFU/g), 且结合贮藏过程中的鲜度感知, 对照组在第 5 天便已经腐败, 而纳米氧化锌质量浓度为 0.05 mg/mL 的光催化组第 10 天开始腐败。有研究发现, 当样品中纳米氧化锌质量浓度在 0.01~0.05 mg/mL 范围内时没有细胞毒性<sup>[9]</sup>。因此, 选择质量浓度为 0.05 mg/mL 的纳米氧化锌进行后续试验。

不同紫外光照射时间对牡蛎肉的光催化杀菌

效果如图 1b 所示。由图可知,随着紫外光照射时间的延长,光催化杀菌效果增强,当紫外光照射时间为 60 min 和 80 min,抑菌效果接近。王维琴等<sup>[9]</sup>利用纳米氧化锌结合紫外光照射对典型菜肴进行货架期研究,研究发现,将加有纳米氧化锌的典型菜肴真空包装后,用紫外光照射 50~80 min 可以显著延长菜肴的货架期。因此,本研究在考虑抑菌效果的前提下,选择紫外光照射时间为 60 min 和 80 min 进行后续试验。

图 1c 所示是不同紫外光照射距离对牡蛎肉贮藏期间菌落总数的影响,随着紫外光照射距离的增加,抑菌效果逐渐降低,当紫外光照射距离为 5 cm 和 10 cm 时对牡蛎肉的抑菌效果接近。这与王维琴等<sup>[9]</sup>的研究结果接近,对典型菜肴进行紫外光照射时,紫外光照射距离 30~50 cm 可以延长菜肴的货架期。因此,本研究选择 5 cm 和 10 cm 的紫外光照射距离进行后续试验。

## 2.2 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉菌落总数的影响

依据 2.1 节的结果,设置  $T_{60-5}$  (紫外光照射时间 60 min、照射距离 5 cm)、 $T_{80-5}$  (紫外光照射时间 80 min、照射距离 5 cm)、 $T_{60-10}$  (紫外光照射时间 60 min、照射距离 10 cm)、 $T_{80-10}$  (紫外光照射时间 80 min、照射距离 10 cm) 4 个处理组。图 2 为不同光催化杀菌条件对牡蛎肉菌落总数的影响,由图可知,对照组的菌落总数为 3.30 lg(CFU/g), $T_{80-5}$  组和  $T_{80-10}$  组的菌落总数分别为 2.70 lg(CFU/g) 和 2.90 lg(CFU/g),均显著性低于对照组; $T_{60-5}$  组的菌落总数为 2.90 lg(CFU/g), $T_{60-10}$  组为 3.0 lg(CFU/g)。光催化杀菌强度越高,杀菌效果越好。纳米氧化锌在紫外光的照射下,其表面会发生光催化的氧化还原反应,光催化吸收光子后在其表面产生电子和空穴,与表面的氢氧根离子和氧发生反应,生成羟自由基和超氧化阴离子自由基,二者具有很强的活性,因此可以起到杀菌作用<sup>[9]</sup>。

## 2.3 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉感官评分的影响

食品的感官最直观的展示了其品质状况。图 3 所示是不同光催化杀菌条件对牡蛎感官评分的影响。牡蛎肉在光催化杀菌结束后,表面色泽差别虽不明显,但是饱和度有所差异。由图可知,对照

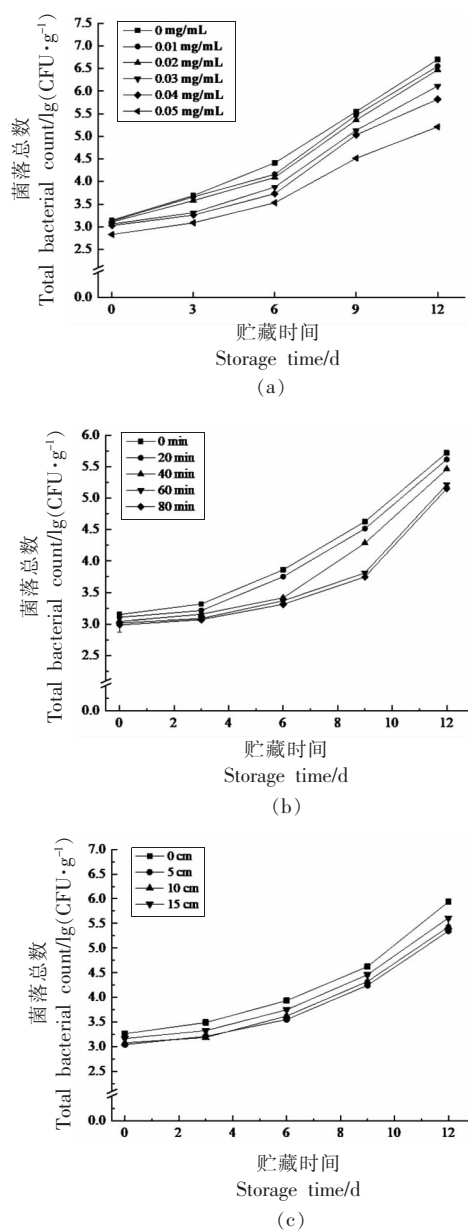
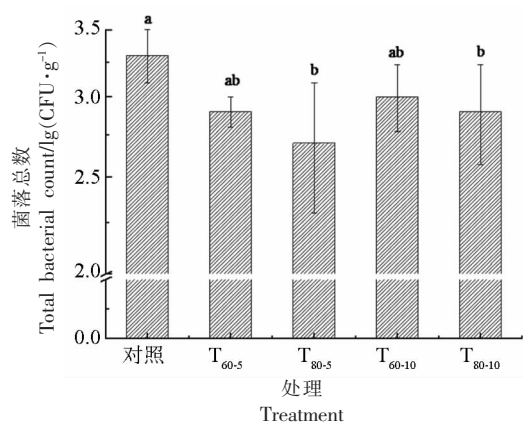


图 1 纳米氧化锌分散液质量浓度(a)、紫外光照射时间(b)和光照射距离(c)对牡蛎杀菌效果的影响

Fig.1 Effects of mass concentration of nano zinc oxide dispersion (a), UV irradiation time (b) and light irradiation distance (c) on sterilization of oyster

组感官评分为 9.5 分, $T_{60-10}$  组和  $T_{80-10}$  组的感官评分分别为 8.8 分和 9.0 分,而  $T_{60-5}$  组和  $T_{80-5}$  组为 8.2 分和 7.6 分,显著低于其它组。由此可知,光催化杀菌技术对牡蛎的感官影响和杀菌强度有关,光催化杀菌强度越大,对感官评分的影响越大。



注:不同小写字母表示差异显著( $P < 0.05$ ),下同。

图2 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉菌落总数的影响

Fig.2 Effect of different photocatalytic sterilization conditions on the total bacterial count

#### 2.4 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉色泽的影响

产品的色泽会影响消费者的购买欲望,也是直观反应肉品质的指标<sup>[6]</sup>。表2所示是不同光催化杀菌条件对牡蛎肉色泽的影响。由图可知,对照组的色差值为 $35.26 \pm 3.36$ ,4组光催化组中, $T_{60-10}$

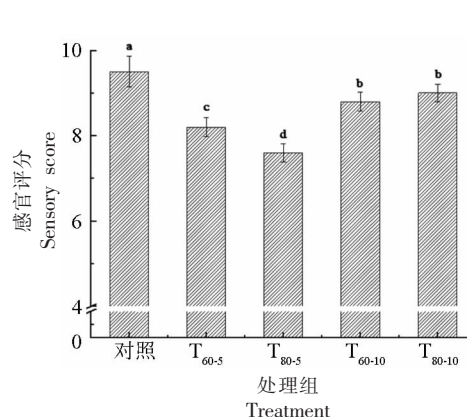


图3 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉感官评分的影响

Fig.3 Effect of different photocatalytic sterilization conditions on sensory score

组的色差值与对照组差别最小,总体来看,4组光催化组的色泽变化和对照组相比没有显著性差异,结合感官评分来说,光催化杀菌对牡蛎肉的基本品质影响不大。

表2 不同光催化杀菌条件对牡蛎色泽的影响

Table 2 Effects of different photocatalytic sterilization conditions on the color

组别	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
对照组	$60.32 \pm 3.46^a$	$-1.66 \pm 0.38^a$	$15.90 \pm 1.28^a$	$35.26 \pm 3.36^a$
T <sub>60-5</sub>	$60.91 \pm 3.44^a$	$-1.48 \pm 1.32^a$	$15.18 \pm 0.58^a$	$35.54 \pm 3.35^a$
T <sub>80-5</sub>	$60.44 \pm 2.72^a$	$-1.33 \pm 0.72^a$	$15.54 \pm 1.58^a$	$36.17 \pm 2.65^a$
T <sub>60-10</sub>	$60.31 \pm 1.68^a$	$-1.63 \pm 0.50^a$	$15.99 \pm 0.95^a$	$35.23 \pm 1.49^a$
T <sub>80-10</sub>	$60.68 \pm 2.04^a$	$-1.60 \pm 0.14^a$	$15.27 \pm 1.01^a$	$35.21 \pm 1.62^a$

#### 2.5 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉脂肪氧化的影响

TBARS含量被广泛应用于评价肉类产品的脂质氧化程度,TBARS含量增加,表明氧化应激增强,因此TBARS是用于表征脂质氧化反应的重要指标之一<sup>[17]</sup>。图4为不同光催化杀菌条件对牡蛎TBARS含量的影响,对照组的TBARS值为 $0.19 \text{ mg/kg}$ ,4个试验组分别为 $0.3, 0.35, 0.27 \text{ mg/kg}$ 和 $0.31 \text{ mg/kg}$ 。与对照组相比,试验组的TBARS含量虽均显著增大( $P < 0.05$ ),其中 $T_{80-5}$ 组和 $T_{80-10}$ 组TBARS含量最高, $T_{60-10}$ 组的TBARS含量最低,且与其它3个试验组呈现显著性差异( $P < 0.05$ ),但均小于人们感官能感知到的最低酸

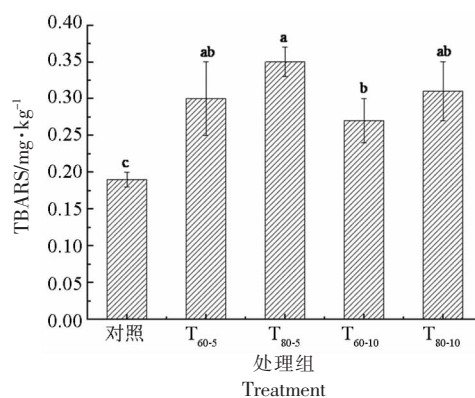


图4 不同光催化杀菌条件对牡蛎TBARS含量的影响

Fig.4 Effect of different photocatalytic sterilization conditions on the TBARS content of oyster

数值  $1.0 \text{ mg/kg}^{[18]}$ , 结合感官评价结果可知脂肪氧化并未对牡蛎品质造成影响。

## 2.6 不同光催化杀菌条件对牡蛎蛋白氧化的影响

牡蛎肉蛋白质含量丰富, 因此可以通过牡蛎蛋白的氧化程度判断出最佳的光催化杀菌工艺。巯基是蛋白质功能表达的重要活性基团, 容易氧化形成二硫键导致总巯基含量减少, 因此总巯基含量可以评价牡蛎蛋白的氧化程度<sup>[19]</sup>。图 5a 所示是不同光催化杀菌条件对牡蛎蛋白总巯基含量的影响。由图可知, 光催化杀菌技术对牡蛎蛋白的氧化有一定的促进作用, 与对照组相比, 4 个试验组

的总巯基含量均显著性减低 ( $P < 0.05$ ),  $T_{80-5}$  组总巯基含量最低为  $8.25 \text{ nmol/mg}$ , 氧化最严重,  $T_{60-10}$  组总巯基含量为  $14.11 \text{ nmol/mg}$ , 与对照组最接近。

羰基化合物的形成是蛋白质氧化过程中的重要变化之一, 因此, 羰基含量常用来评价蛋白质氧化程度<sup>[20]</sup>。图 5b 所示是不同光催化杀菌条件对牡蛎蛋白羰基含量的影响。由图可知, 与对照组相比, 各处理组的蛋白质羰基含量均显著性增加 ( $P < 0.05$ ),  $T_{80-5}$  组由  $2.7 \text{ nmol/mg}$  增加到  $7.9 \text{ nmol/mg}$ , 而光催化杀菌强度最小的  $T_{60-10}$  组增加到  $4.9 \text{ nmol/mg}$ , 结合感官评价结果, 在此条件下仍处于轻度氧化水平, 未对牡蛎品质造成影响。

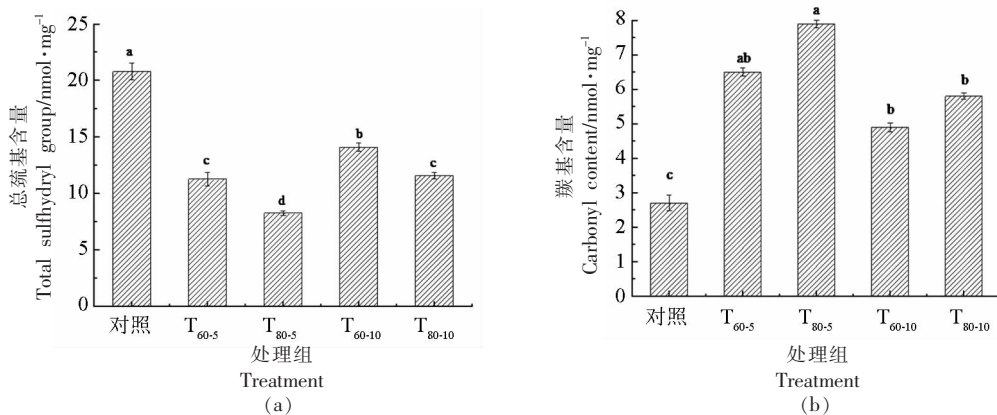


图 5 不同光催化杀菌条件对牡蛎蛋白总巯基(a)和羰基(b)含量的影响

Fig.5 Effect of different photocatalytic sterilization conditions on total sulfhydryl group (a) and carbonyl (b) content of oyster protein

## 2.7 不同杀菌条件对牡蛎肉电子鼻结果的影响

近年来, 电子鼻技术在食品风味检测领域得到了广泛的应用, 其内置 10 个传感器, 通过模拟人的嗅觉系统检测样品的气味响应值<sup>[20-22]</sup>。表 3 所示是不同光催化杀菌条件下的牡蛎样品的气味响应值。由表可知, 经光催化杀菌处理后的样品各个传感器的响应值均呈现增大的趋势, R(2) 传感器变化较为明显, 其次是传感器 R(6), 说明牡蛎样品气味物质变化最大的为氮氧化物, 其次便是烷烃类。样品经光催化杀菌后, 气味发生变化, 为了进一步分析其风味差异, 对其进行主成分分析 (Principal component analysis, PCA) 和线性判别分析 (Linear discriminant analysis, LDA)。

图 6 是不同光催化杀菌条件的电子鼻 PCA 和 LDA 分析图, PC1 和 PC2 的总贡献率高达

96.58%, 足以确定牡蛎肉样品中的主要特征气息。图中  $T_{60-5}$ 、 $T_{80-5}$ 、 $T_{80-10}$  3 组气味响应值没有重叠, 因此可以很好地区分不同的光催化强度试验组; 对照组和  $T_{60-10}$  试验组气味响应值略有重叠, 二者气味更接近。LDA 分析更注重样品在空间中的分布状态及彼此之间的距离分析, 使组与组之间的投影尽可能分开<sup>[19]</sup>。LD1 和 LD2 的贡献率分别为 92.72% 和 3.57%, 总贡献率为 96.29%, 说明 LDA 分析可以很好地区分不同组的气味变化。从图中可以看出样品间的区分度很好, 没有重叠现象, 对照组与试验组  $T_{60-10}$  和  $T_{80-10}$  离得相对较近, 表示气味接近。总体来看, 电子鼻在一定程度上能区分样品的气味差别, 其中 LDA 分析区分效果优于 PCA 分析。

表3 牡蛎肉电子鼻响应值

Table 3 Response values of E-nose for oyster samples

传感器	对照组	T <sub>60-5</sub>	T <sub>80-5</sub>	T <sub>60-10</sub>	T <sub>80-10</sub>
R(1)	1.29 ± 0.04 <sup>b</sup>	1.35 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.47 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.32 ± 0.06 <sup>b</sup>	1.39 ± 0.01 <sup>ab</sup>
R(2)	3.18 ± 0.82 <sup>a</sup>	3.98 ± 0.76 <sup>a</sup>	4.34 ± 0.38 <sup>a</sup>	3.87 ± 1.18 <sup>a</sup>	3.99 ± 0.22 <sup>a</sup>
R(3)	1.18 ± 0.03 <sup>b</sup>	1.24 ± 0.03 <sup>ab</sup>	1.29 ± 0.03 <sup>a</sup>	1.21 ± 0.05 <sup>b</sup>	1.25 ± 0.01 <sup>ab</sup>
R(4)	1.19 ± 0.01 <sup>c</sup>	1.26 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.29 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.16 ± 0.00 <sup>c</sup>	1.27 ± 0.00 <sup>ab</sup>
R(5)	1.14 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.18 ± 0.02 <sup>ab</sup>	1.23 ± 0.02 <sup>a</sup>	1.16 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.19 ± 0.01 <sup>ab</sup>
R(6)	2.01 ± 0.16 <sup>b</sup>	2.37 ± 0.15 <sup>ab</sup>	3.11 ± 0.60 <sup>a</sup>	2.12 ± 0.33 <sup>b</sup>	2.76 ± 0.47 <sup>ab</sup>
R(7)	0.13 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.20 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.15 ± 0.04 <sup>a</sup>	0.16 ± 0.01 <sup>a</sup>
R(8)	1.11 ± 0.02 <sup>b</sup>	1.36 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.38 ± 0.09 <sup>a</sup>	1.31 ± 0.04 <sup>a</sup>	1.37 ± 0.07 <sup>a</sup>
R(9)	1.01 ± 0.01 <sup>ab</sup>	1.02 ± 0.00 <sup>a</sup>	1.00 ± 0.01 <sup>b</sup>	1.02 ± 0.01 <sup>ab</sup>	1.01 ± 0.00 <sup>ab</sup>
R(10)	1.48 ± 0.06 <sup>c</sup>	1.75 ± 0.04 <sup>b</sup>	1.84 ± 0.01 <sup>a</sup>	1.46 ± 0.03 <sup>c</sup>	1.78 ± 0.03 <sup>ab</sup>

注:结果用平均值±标准差表示,同一列中不同的小写字母表示样品间差异显著( $P < 0.05$ )。

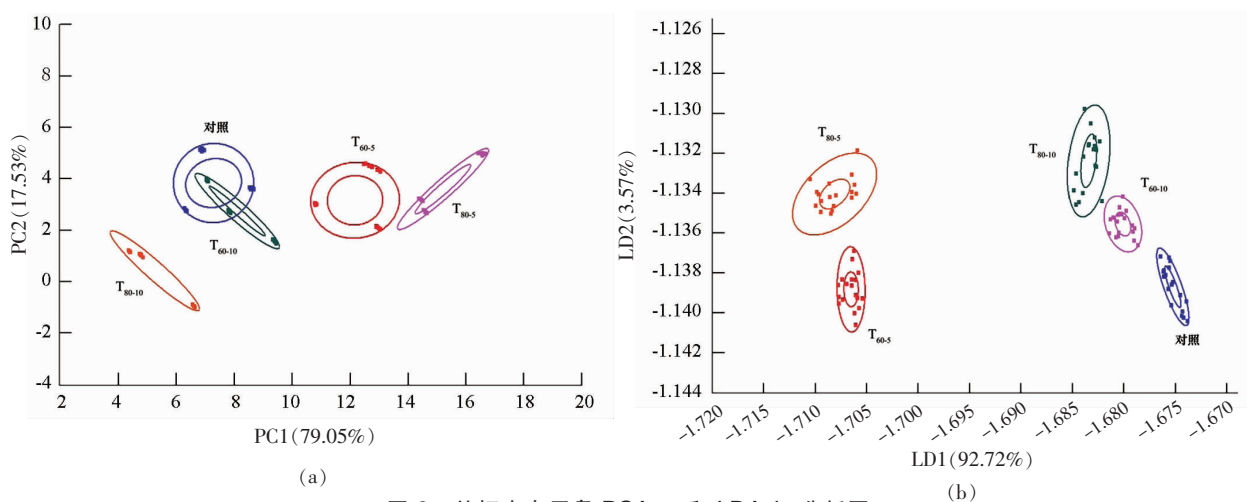


图6 牡蛎肉电子鼻 PCA(a)和 LDA(b)分析图  
Fig.6 PCA (a) and LDA (b) diagram of oyster meat

## 2.8 不同杀菌条件对牡蛎肉电子舌结果的影响

电子舌通过检测样品中的酸味、苦味、涩味、鲜味等味道物质和人味觉之间匹配的定量关系来检测味道<sup>[23-25]</sup>。表4所示是不同光催化杀菌条件下牡蛎肉样品的电子舌传感器味觉指标的统计分析。误差率  $m_2$  指的是不同处理条件对牡蛎肉测定结果的影响,一般来说,当误差率  $m_2$  小于 50%时,便可区分样品中的味觉指标<sup>[26]</sup>。由表可知,电子舌测定出的每种味道其误差率  $m_2$  均小于 50%,表明电子舌可以有效区分样品中的每种味觉指标。

表5所示是不同光催化杀菌条件对牡蛎肉电子舌的影响。由表可知,所有样品中的酸味、涩味、苦味回味、咸味均为负值,说明牡蛎肉的这4种味

道几乎不被感知。与对照组相比,光催化杀菌强度越大,味道变化越明显,其中,苦味在经光催化杀菌后增加了 0.3~0.5,  $T_{80-5}$  组鲜味降低了 0.78,而光催化杀菌强度最小的  $T_{60-10}$  组鲜味降低了 0.16。图7所示是不同光催化杀菌条件下的牡蛎样品的PCA图,由图可知,PC1和PC2的贡献率分别为 85.76%和 10.41%,累积贡献率为 96.17%。图中所有样品的采集点呈分散状态,说明不同的处理条件对样品的味道产生了不同的影响,对照组和  $T_{60-5}$ 、 $T_{60-10}$ 、 $T_{80-10}$  组离得相对较近,和  $T_{80-5}$  组离得较远。该结果表明,光催化杀菌技术会影响牡蛎的滋味物质,光催化杀菌强度越大,对样品的滋味影响越大。

表 4 不同光催化杀菌条件下牡蛎样品味觉变化值的误差率

Table 4 Error rate of taste change value of oyster samples under different photocatalytic sterilization conditions

	酸味	苦味	涩味	涩味回味	苦味回味	鲜味	浓厚味	咸味
误差平均值	0.66	0.05	0.33	0.02	0.01	0.08	0.02	0.24
样品平均值	20.90	9.25	2.32	0.35	0.08	1.44	1.78	8.36
样品标准差	2.57	0.23	1.28	0.07	0.05	0.31	0.10	0.96
$m_1$	3.15	0.54	14.22	5.71	12.50	5.56	1.12	2.87
$m_2$	25.68	21.73	25.78	28.57	20.00	25.80	20.00	25.00

注:其中, $m_1$ =误差平均值/样品平均值\*100%, $m_2$ =误差平均值/样品标准差\*100%。

表 5 不同光催化杀菌条件对牡蛎肉滋味的影响

Table 5 Effect of different photocatalytic sterilization conditions on taste of oyster meat

滋味	对照组	T <sub>60-5</sub>	T <sub>80-5</sub>	T <sub>60-10</sub>	T <sub>80-10</sub>
酸味	-21.32 ± 0.05 <sup>b</sup>	-21.03 ± 0.12 <sup>b</sup>	-16.58 ± 1.22 <sup>a</sup>	-22.19 ± 0.11 <sup>c</sup>	-21.38 ± 0.38 <sup>b</sup>
苦味	8.92 ± 0.14 <sup>b</sup>	9.22 ± 0.19 <sup>ab</sup>	9.42 ± 0.18 <sup>a</sup>	9.36 ± 0.19 <sup>a</sup>	9.32 ± 0.09 <sup>a</sup>
涩味	-0.64 ± 0.33 <sup>a</sup>	-1.69 ± 0.33 <sup>b</sup>	-4.07 ± 0.20 <sup>d</sup>	-1.96 ± 0.33 <sup>b</sup>	-3.26 ± 0.35 <sup>c</sup>
涩味回味	0.16 ± 0.02 <sup>a</sup>	0.09 ± 0.02 <sup>b</sup>	0.02 ± 0.01 <sup>c</sup>	0.12 ± 0.005 <sup>c</sup>	0.09 ± 0.01 <sup>b</sup>
苦味回味	-0.25 ± 0.01 <sup>a</sup>	-0.32 ± 0.02 <sup>ab</sup>	-0.38 ± 0.02 <sup>bc</sup>	-0.27 ± 0.09 <sup>bc</sup>	-0.45 ± 0.01 <sup>c</sup>
鲜味	1.82 ± 0.14 <sup>a</sup>	1.59 ± 0.12 <sup>b</sup>	1.04 ± 0.04 <sup>c</sup>	1.66 ± 0.10 <sup>c</sup>	1.57 ± 0.15 <sup>b</sup>
浓厚味	1.88 ± 0.06 <sup>a</sup>	1.81 ± 0.07 <sup>ab</sup>	1.67 ± 0.10 <sup>b</sup>	1.78 ± 0.04 <sup>ab</sup>	1.76 ± 0.10 <sup>ab</sup>
咸味	-7.73 ± 0.32 <sup>ab</sup>	-7.12 ± 0.46 <sup>a</sup>	-9.61 ± 0.28 <sup>d</sup>	-8.98 ± 0.45 <sup>cd</sup>	-8.38 ± 0.37 <sup>bc</sup>

注:结果用平均值±标准差表示,同一列中不同的小写字母表示样品间差异显著(P<0.05)。

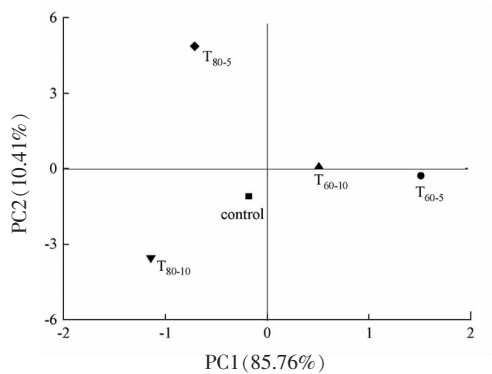


图 7 牡蛎肉电子舌主成分分析图

Fig.7 PCA diagram of oyster

### 2.9 不同光催化杀菌条件的综合评分

经过不同光催化杀菌条件处理后的牡蛎肉的品质变化不同,导致指标间存在差异。因此本研究采用变异系数权重法对各指标进行标准化处理,然后通过加权评分得出不同光催化杀菌条件的综合评分,以此进行评价。表 6 是用于牡蛎综合评价的各项指标的平均值、标准差、变异系数及权重值,表 7 是用于牡蛎品质评价的各项指标的所有数据的标准化,表 8 是不同光催化杀菌条件的综合评分。由表可知,T<sub>60-10</sub>组排名第 2,和

表 6 牡蛎肉综合评价各项指标的权重

Table 6 Weights of various indicators for comprehensive evaluation of oyster

指标	平均值	标准差	变异系数	权重值
菌落总数	2.98	0.21	0.07	0.05
感官评分	8.640	0.702	0.08	0.06
TBARS	0.28	0.06	0.21	0.15
羰基含量	5.32	2.13	0.40	0.28
总巯基含量	13.00	4.95	0.38	0.26
R(2)	3.87	0.43	0.11	0.08
鲜味值	1.54	0.29	0.19	0.13



表7 牡蛎肉品质评价指标标准化数据

Table 7 Standardized data and scores of quality evaluation indices oysters

名称	对照组	T <sub>60-5</sub>	T <sub>80-5</sub>	T <sub>60-10</sub>	T <sub>80-10</sub>
菌落总数	-1.67	0.38	0.85	-0.10	0.48
感官评分	1.23	-0.63	-1.34	0.23	0.51
TBARS	1.50	-0.33	-1.17	0.33	-0.17
羰基含量	1.28	-0.60	-1.21	0.71	-0.18
总巯基含量	1.62	-0.40	-1.01	0.20	-0.40
R(2)	1.61	-0.26	-1.09	0	-0.28
鲜味值	0.97	0.17	-1.72	0.41	0.10

表8 牡蛎肉品质的综合评分

Table 8 Comprehensive quality evaluation of oyster

名称	对照组	T <sub>60-5</sub>	T <sub>80-5</sub>	T <sub>60-10</sub>	T <sub>80-10</sub>
菌落总数	-0.080	0.020	0.040	-0.005	0.020
感官评分	0.07	-0.04	-0.08	0.01	0.03
TBARS	0.23	-0.05	-0.18	0.05	-0.03
羰基含量	0.36	-0.17	-0.34	0.20	-0.05
总巯基含量	0.42	-0.10	-0.26	0.05	-0.10
R(2)	0.13	-0.02	-0.09	0	-0.02
鲜味值	0.13	0.02	-0.22	0.05	0.01
综合评分	1.26	-0.34	-1.13	0.355	-0.05
排序	1	4	5	2	3

对照组最为接近,因此最佳的光催化杀菌条件为纳米氧化锌浓度 0.05 mg/mL,紫外光照射时间 60 min,紫外光照射距离 10 cm。

### 3 结论

采用变异系数权重法得出最佳的光催化杀菌条件为:纳米氧化锌质量浓度 0.05 mg/mL,紫外光照射时间 60 min,紫外光照射距离 10 cm。在此条件下,光杀菌效果较好,且对牡蛎食用品质未造成影响。光催化杀菌后牡蛎的气味发生了变化,增加了氮氧化合物和烷烃类化合物的含量。电子鼻 LDA 和电子舌 PCA 分析可以较好的将各处理组区分开。

### 参 考 文 献

[1] 农业农村部渔业渔政管理局,全国水产技术推广总站,中国水产学会. 2022 中国渔业统计年鉴[M]. 北京:中国农业出版社, 2022: 23.

Fisheries and Fisheries Administration of Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, National Aquatic Technology Extension Center, China Society of Fisheries. 2022 China fishery statistics yearbook[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2022: 23.

- [2] WRIGHT A C, FAN Y, BAKER G L IV. Nutritional value and food safety of bivalve molluscan shellfish[J]. Journal of Shellfish Research, 2018, 37 (4): 695-708.
- [3] MENDEZ L A, CASTRO C A S, CASSO R B, et al. Effect of substrate and harvest on the amino acid profile of oyster mushroom (*Pleurotus ostreatus*)[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2005, 18(5): 447-450.
- [4] 李学鹏, 励建荣, 李婷婷, 等. 冷杀菌技术在水产品贮藏与加工中的应用[J]. 食品研究与开发, 2011, 32(6): 173-179.
- LI X P, LI J R, LI T T, et al. Cold sterilization and its application in the storage and processing of aquatic products[J]. Food Research and Develop-

- ment, 2011, 32(6): 173-179.
- [5] MATSUNAGA T, TOMODA R, NAKAJIMA T, et al. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders[J]. FEMS Microbiology Letters, 1985, 29(1/2): 211-214.
- [6] JING Y Y, FENG J, LI W Y, et al. Low-temperature synthesis of water-dispersible anatase titanium dioxide nanoparticles for photocatalysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 396: 90-94.
- [7] 徐继成. 纳米氧化锌-射频协同杀菌对典型菜肴品质与安全性的影响及其机理研究[D]. 无锡: 江南大学, 2018.
- XU J C. Effects and mechanism analysis of ZnO nanoparticles combined radio frequency pasteurization on the quality of Chinese typical dishes[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2018.
- [8] 彭子凌. 纳米氧化锌复合材料的制备与可见光催化杀菌性能[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
- PENG Z L. Preparation of ZnO nanocomposites for bacterial inactivation under visible light irradiation [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018.
- [9] 王维琴, 张懋, 于宁, 等. 一种紫外与纳米氧化锌联合杀菌方便菜肴的方法: 201110362635.2[P]. 2011-11-16.
- WANG W Q, ZHANG M, YU N, et al. A method of combining UV and zinc oxide nanoparticles to sterilize convenience vegetarian dishes: 201110362635.2[P]. 2011-11-16.
- [10] CHAIJAN M, PANPIPAT W, NISOA M. Chemical deterioration and discoloration of semi-dried tilapia processed by sun drying and microwave drying[J]. Drying Technology, 2016, 35(5): 642-649.
- [11] WU D, WU C, CHEN H, et al. Effect of ball mill treatment on the physicochemical properties and digestibility of protein extracts generated from scallops (*Chlamys farreri*)[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2018, 19(2): 531.
- [12] CUI X H, XIONG Y L, KONG B, et al. Hydroxyl radical-stressed whey protein isolate: Chemical and structural properties[J]. Food and Bioprocess Technology, 2012, 5(6): 2454-2461.
- [13] ZHOU F B, ZHAO M M, SU G W, et al. Gelation of salted myofibrillar protein under malondialdehyde-induced oxidative stress[J]. Food Hydrocolloids, 2014, 40: 153-162.
- [14] 祝伦伟. 基于美拉德反应的蓝蛤酶解液风味品质提升及海鲜调味料的制备[D]. 锦州: 渤海大学, 2020.
- ZHU L W. Improvement of flavor quality of *Aloidi-dae aloidi* enzymatic hydrolysate and preparation of seafood seasoning based on Maillard reaction[D]. Jinzhou: Bohai University, 2020.
- [15] 牛改改, 游刚, 王培, 等. 基于变异系数权重法评价三种干燥方法对牡蛎干品质的影响[J]. 食品工业科技, 2019, 40(14): 68-73, 77.
- NIU G G, YOU G, WANG P, et al. Evaluation of effects of three drying methods on the quality of oysters based on variation coefficient weight method [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(14): 68-73, 77.
- [16] PEDRESCHI F, LEÓN J, MERY D, et al. Development of a computer vision system to measure the color of potato chips[J]. Food Research International, 2006, 39(10): 1092-1098.
- [17] HANSEN E, JUNCKER D, HENCKEL P. Oxidative stability of chilled pork chops following long term freeze storage[J]. Meat Science, 2004, 68(3): 479-484.
- [18] 李文东, 韩玲, 余群力, 等. 冷却方式对牦牛肉贮藏过程中品质变化的影响[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(20): 199-207.
- LI W D, HAN L, YU Q L, et al. Effect of chilling methods on the quality of yak meat during storage[J]. Food and Fermentation Industries, 2020, 46(20): 199-207.
- [19] 吴伟. 蛋白质氧化对大豆蛋白结构和凝胶性质的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
- WU W. Effects of protein oxidation on structure and gel properties of soy protein[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2010.
- [20] FU Q Q, LIU R, WANG H, et al. Effects of oxidation *in vitro* on structures and functions of myofibrillar protein from beef muscles[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(20): 5866-5873.
- [21] JIA W, LIANG G, JIANG Z. Advances in electronic nose development for application to agricultural products [J]. Food Analytical Methods, 2019, 12(10): 2226-2240.
- [22] TIAN X Y, CAI Q, ZHANG Y M. Rapid classification of hairtail fish and pork freshness using an electronic nose based on the PCA method[J]. Sen-

- sors, 2011, 12(1): 260-277.
- [23] 许芳, 陈轩. 电子舌技术对不同产地红茶的滋味识别[J]. 湖北农业科学, 2016, 55(9): 2373-2376.  
XU F, CHEN X. The taste discrimination on black tea with different origins and brewing condition by electronic tongue [J]. Hubei Agricultural Sciences, 2016, 55(9): 2373-2376.
- [24] 王玉, 赵延宁, 薛勇, 等. 基于电子鼻与 SPME-GC-MS 法分析咸鲱鱼加工过程挥发性风味成分变化[J]. 食品工业科技, 2018, 39(24): 266-272.  
WANG Y, ZHAO Y N, XUE Y, et al. Analysis of volatile flavor compounds changes during salted spanish mackerel processing by electronic nose and SPME-GC-MS[J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(24): 266-272.
- [25] WOERTZ K, TISSEN C, KLEINEBUDDE P, et al. Performance qualification of an electronic tongue based on ICH guideline Q2[J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2010, 51(3): 497-506.
- [26] ECKERT C, LUTZ C, BREITKREUTZ J, et al. Quality control of oral herbal products by an electronic tongue-case study on sage lozenges[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 156(1): 204-212.

### Effect of Photocatalytic Technology on Sterilization and Quality of Oyster Meat

Zhu Wenhui<sup>1</sup>, Tan Guizhi<sup>1,3</sup>, Lü Yueyue<sup>1</sup>, Bu Ying<sup>1</sup>, Li Xuepeng<sup>1\*</sup>, Li Jianrong<sup>1</sup>, Guo Xiaohua<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Engineering and Technology Research Center of Food Preservation, Processing and Safety Control of Liaoning Province, College of Food Science and Engineering, Bohai University, Jinzhou 121013, Liaoning

<sup>2</sup>Shandong Meijia Group Co. Ltd., Rizhao 276800, Shandong

<sup>3</sup>Collaborative Innovation Center of Seafood Deep Processing, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, Liaoning)

**Abstract** In order to explore the effect of photocatalytic sterilization technology on the sterilization and quality of oyster meat, this study took oyster meat as the research object. The colony and quality indexes of oysters before and after photocatalytic sterilization were determined in the experiment, and the photocatalytic sterilization process was optimized by the coefficient of variation weight method. The results indicated that when the mass concentration of nano-ZnO in the sample was 0.05 mg/mL, the UV irradiation time was 60 min and irradiation distance was 10 cm, the photocatalytic sterilization had a better effect. The total number of colonies of oyster meat decreased by 0.30 lg (CFU/g). According to the results of electronic nose and electronic tongue, umami taste and odor values of T60-10 were closest to those in the control group. Under the optimal conditions, photocatalytic sterilization promoted the oxidation of lipid and protein, but did not affect the quality of the oyster meat. This study provides a theoretical basis for the application of photocatalytic sterilization technology in aquatic products.

**Keywords** oyster meat; photocatalysis; sterilization; quality