

文章编号: 0253-4339(2011)06-0064-05

DOI编码: 10.3969/j.issn.0253-4339.2011.06.064

羧甲基壳聚糖涂膜保鲜冷藏河豚鱼品质的机理

周然 刘源 谢晶 王锡昌

(上海海洋大学食品学院 上海 201306)

摘要 研究了羧甲基壳聚糖复合涂膜保鲜剂对冷藏过程中河豚鱼的保鲜效果的影响。在冷藏条件下(4℃),对河豚鱼的细菌总数、失重、硬度、弹性、回复性、咀嚼性、挥发性盐基氮(TVB-N值)、三甲胺、感官指标等进行了检验。结果表明:与直接冷藏的对照组处理相比,羧甲基壳聚糖复合保鲜剂可以抑制河豚鱼样品中细菌生长,减少失重,以及减缓硬度、弹性、回复性、咀嚼性、挥发性盐基氮(TVB-N值)、三甲胺和感官指标的变化,将冷藏条件下(4℃)河豚鱼货架期从4天延长到6天。

关键词 食品包装与储藏;羧甲基壳聚糖;河豚鱼;品质;质地

中图分类号: S983; TS205.7

文献标识码: A

Preservation Mechanism of Carboxymethyl Chitosan Coating on Puffer Fish Quality during Cold Storage

Zhou Ran Liu Yuan Xie Jing Wang Xichang

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai, 201306, China)

Abstract The effects of carboxymethyl chitosan (CMC) coating on the quality of obscure puffer fish (*Takifugu obscurus*) during storage at 4°C were studied. Changes in the total viable count of aerobic bacteria, weight loss, total volatile basic nitrogen, trimethylamine, sensory score and the texture indices such as firmness, springiness, resilience and chewiness of the refrigerated puffer fish were investigated. The results showed that compared with the untreated control samples, CMC treatment can suppress bacterial growth, reduce weight loss, and decrease changes in texture indices such as hardness, flexibility, resilience and chewiness, total volatile basic nitrogen, trimethylamine and sensory scores of puffer fish flesh, and extend the shelf life of puffer fish flesh from 4 days to 6 days during cold storage (4°C).

Keywords Package and preservation of food; Carboxymethyl chitosan; Puffer fish; Quality; Texture

河豚鱼肉质滑腻似脂,洁白如霜,味道极为鲜美,苏东坡的诗句“食河豚而百无味”更是对河豚美味的绝妙赞颂。此外,河豚鱼的营养价值很高,它的蛋白质含量比一般鱼类蛋白质含量高出2%~3%^[1]。养殖暗纹河豚鱼的必须氨基酸含量很高,占总氨基酸的比例为43%以上^[2]。目前,我国生产的暗纹河豚鱼主要面向日本、韩国市场出口,是重要的创汇渔业对象。在河豚鱼肉生产和流通过程中常用的冷藏条件下(4℃),根据经验,河豚鱼肉仅能有4天左右的货架期。因此,提高河豚鱼的保鲜效果成为生产上亟待解决的问题。然而,有关冷藏过程中河豚鱼肉的品质变化,以及河豚鱼保鲜方法的研究很少,非常有必要开展这方面的工作。

羧甲基壳聚糖由于可以在任意pH值溶液溶解,无毒,无味,及生物兼容性好,可降解的特性^[3]。特别是其可以在水产品表面形成一层降低氧气透过的

薄膜,从而抑制细菌生长以及脂肪氧化,在水产品保鲜上得到了越来越多的应用^[4]。然而,到目前为止,还没有利用羧甲基壳聚糖保鲜河豚鱼肉的报道。这里利用了以羧甲基壳聚糖为主要成分的复合保鲜剂对河豚鱼肉进行保鲜,以期对河豚鱼肉的保鲜研究提供一定的理论依据。另外,河豚鱼肉以硬为美。在贮藏过程中,河豚鱼肉的质地变化对口感的影响很大,因此,研究还对冷藏过程中河豚鱼肉质特征变化进行了较为详细的检验。

1 材料与方法

1.1 材料,壳聚糖复合保鲜剂及浸涂处理

养殖暗纹东方鲀(*Takifugu obscurus*),每条重约450~550g,购自上海青浦一家水产养殖场。购买活的河豚鱼装进注水的尼龙塑料袋,在1h内运送到实验室后,立即对鱼进行屠宰,剥皮,去内脏。

并用自来水冲洗干净。

羧甲基壳聚糖涂膜液由重量体积比(w/v)1%的N, O-羧甲基壳聚糖(食品级, 90%脱乙酰度; 南通兴成生物制品厂), 体积比(v/v)6%丙二醇(国药化学试剂公司)直接溶解于电解水中制成。电解水由旺旺集团提供。电解水的HOCl含量, pH, 氧化还原电位(ORP)分别为21mg/kg, 6.1, 947.6mV。

屠宰后的河豚鱼利用电解水冲洗后, 在涂膜液中浸渍30秒, 随后悬挂沥干。对照组为未经处理的样品。随后, 河豚鱼被放置在4℃条件下进行贮藏, 每隔1天进行取样分析。

1.2 主要仪器设备

TA-XTplus质构分析仪(英国Stable Micro Systems公司); HWS28型电热恒温水浴锅(上海一恒科学仪器有限公司); IKA T10 basic Ultra-Turrax均质机(德国IKA公司); UV2100分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司)。

表1 实验过程中的主要仪器设备

Tab.1 The main equipments in the experiments

仪器	仪器厂家	测量精度	功能
TA-XTplus质构分析仪	英国Stable Micro Systems公司	测试力量精度: 0.0002%	测量食品质构特征
UV2100分光光度计	上海尤尼柯仪器有限公司	光密精度±0.2%T	利用分光光度法对物质进行定量定性分析
IKA T10 basic Ultra-Turrax均质机	德国IKA公司	速度范围8000-30000 r/min	均质溶液
HWS28型电热恒温水浴锅	上海一恒科学仪器有限公司	温度波动±0.5℃	恒温水浴加热

1.3 测试方法

采用TA-XTplus质构分析仪(英国Stable Micro Systems公司)测定河豚鱼肉的质构结果。河豚鱼鱼体横向切片, 厚度为1.5cm。采用直径为6mm的P6探头, 利用TPA模式, 测试速率为1mm/s, 压缩程度为30%, 5g自动触发力。每种处理测定重复12次。研究选与鱼肉品质关系较大的硬度、弹性、回复性和咀嚼性等的质构参数进行研究, 采用的质构参数按照潘秀娟等的方法计算^[5]。

细菌总数的检验采用Huang等的方法^[6]。挥发性盐基氮(TVBN)采用KjeltecTM 2300自动凯氏定氮仪(FOSS Tecator AB, Sweden)测定^[7]。三甲胺(TMA)值采用韩书霞等的方法测定^[8]。失重采用称

量法测定^[9]。对贮藏过程中河豚鱼品质的感官评定利用9点法评定^[10], 以5作为可接受的临界值。所有生化指标均重复3次。

2 结果与分析

2.1 保鲜剂处理对细菌总数的影响

一般来说, 在自然条件下, 鱼肉仅会受到等于或低于1CFU/g的细菌污染^[11]。当鱼在宰杀和去内脏过程中, 细菌会污染鱼肉^[12], 这就使得屠宰以后的鱼肉含有更多细菌。从研究结果来看, 在第一天, 细菌总数仅为 $2.80 \times \log_{10}$ CFU/g, 说明屠宰后的河豚鱼肉的受到较小的污染。如图1所示, 随着贮藏时间的延长, 河豚鱼样品的细菌总数逐渐增加。与对照组相比, 羧甲基壳聚糖复合保鲜剂处理抑制了河豚鱼细菌总数增加。这可能是由于羧甲基壳聚糖分子中含有的-NH₂会与细菌的细胞膜表面发生作用, 导致细胞膜泄露, 从而起到杀菌作用^[13-14]。此外, 保鲜剂中的酸性电解水中的次氯酸(HOCl)可以产生羟基(·OH)和氯基团(·Cl), 这些分子可以抑制细胞质酶, 并损坏细菌的外层细胞膜^[15]。另外, 羧甲基壳聚糖保鲜剂会在鱼的表面形成一层薄膜, 使得鱼肉和周围环境得到很好的隔离, 这样降低了氧气的透过, 对一般的腐败细菌起到的抑制生长的作用^[4]。

Huang等指出对于人来说, $5 \times \log_{10}$ CFU/g是鱼肉的可食用上限^[6]。根据结果可以发现, 在贮藏第5天, 对照组的细菌总数即超过了 $5 \times \log_{10}$ CFU/g, 且与羧甲基壳聚糖复合保鲜剂处理组区别显著($p < 0.05$)。而羧甲基壳聚糖复合保鲜剂处理则在第7天才超过 $5 \times \log_{10}$ CFU/g。表明在冷藏条件下, 保鲜剂处理可以延长货架期达2天, 达到原货架期时间的50%。显然, 在研究中, 羧甲基壳聚糖保鲜剂处理延缓了河豚鱼的菌落总数的升高(图1), 更好的保持了冷藏过程中河豚鱼的品质。

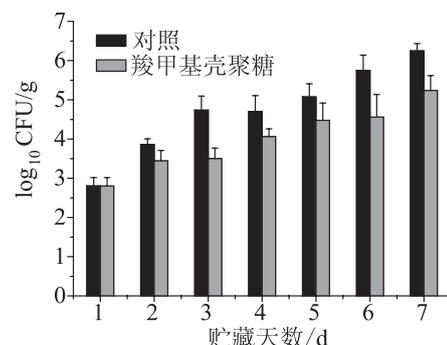


图1 贮藏过程中河豚鱼肉菌落总数的变化
Fig.1 Changes in total viable counts (TVCs) of obscure puffer fish flesh during storage

2.2 保鲜剂处理对失重的影响

如图2所示, 与对照组相比, 经过羧甲基壳聚糖保鲜剂处理的河豚鱼肉在贮藏过程中的失重显著降低 ($p < 0.05$)。在贮藏结束后, 保鲜剂处理的河豚鱼肉仅有19.82%的失重, 而对照组的失重达到30.52%。引起贮藏过程鱼肉失重主要是水分蒸发。主要途径是经过肉表面的液相物质进行水分的扩散。一般来说, 涂膜降低失重主要是由于其在食品表面形成一层水蒸气屏障, 从而降低了食品的水分散失^[9]。失重会导致河豚鱼肉商品价值降低, 使鱼肉更容易发生氧化。在研究中, 羧甲基壳聚糖保鲜剂可以降低贮藏过程中河豚鱼肉失重, 从而更好的保持鱼肉的品质。

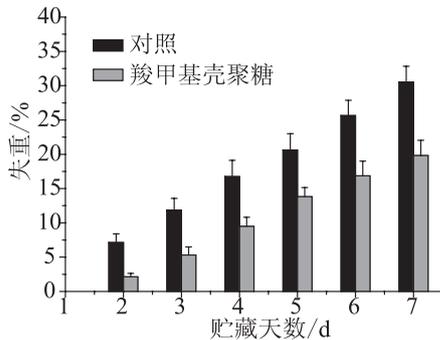


图2 贮藏过程中河豚鱼肉重量的变化

Fig.2 Changes in weight loss of obscure puffer fish flesh during storage

2.3 保鲜剂处理对质构结果的影响

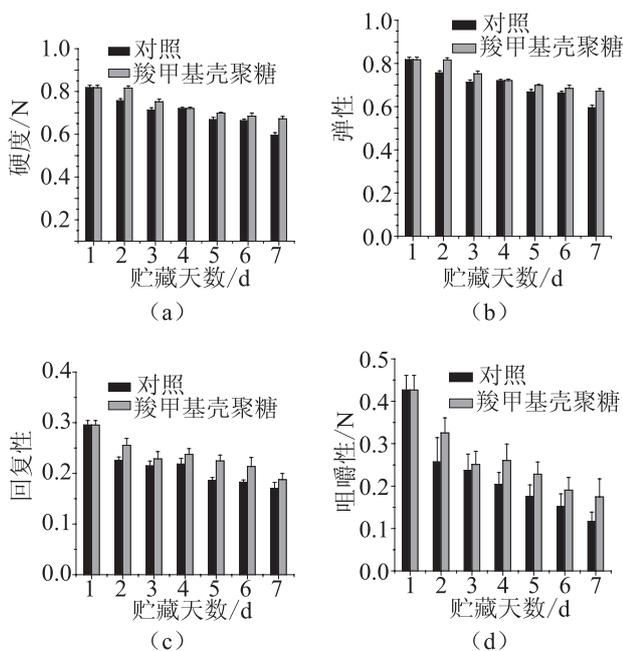


图3 贮藏过程中河豚鱼肉的硬度, 弹性, 回复性和咀嚼性的变化

Fig.3. Changes in firmness, springiness, resilience and chewiness of obscure puffer fish flesh during storage

由图3可以发现, 随着贮藏时间的延长, 河豚鱼肉的硬度, 弹性, 回复性和咀嚼性而逐渐下降。与对照组相比, 羧甲基壳聚糖处理组的鱼肉质构特征变化明显变缓, 到贮藏第7天, 羧甲基壳聚糖处理组的鱼肉硬度, 弹性, 回复性和咀嚼性均显著高于对照组的鱼肉 ($p < 0.05$)。鱼在死亡以后, 伴随着鱼肌肉内部结构的变化, 经历了尸僵, 自溶, 微生物分解等几个阶段^[17], 鱼肉蛋白的自溶和微生物分解是肌肉质地变化的重要原因^[18]。这也是贮藏过程中河豚鱼肉硬度, 弹性, 回复性和咀嚼性逐渐降低的一个重要原因(图3)。由于羧甲基壳聚糖保鲜剂的抑菌作用(图1), 延缓了微生物增长造成的河豚鱼肉的分解, 从而更好的保持了冷藏过程中河豚鱼的质构品质。

2.4 保鲜剂处理对挥发性盐基氮的影响

挥发性盐基氮因为与微生物分解蛋白质产生的含氮类物质有关, 所以常作为一项评价鱼类产品品质的指标^[18-19]。高的挥发性盐基氮含量, 会导致鱼类产品散发出难闻的气味, 使产品商品价值下降, 不可食用^[18]。由结果可以发现(图4), 随着贮藏时间的延长, 河豚鱼肉挥发性盐基氮产生量逐渐增加。然而, 贮藏过程中, 羧甲基壳聚糖保鲜剂处理的河豚鱼肉挥发性盐基氮显著低于对照组 ($p < 0.05$)。不同的鱼类产品的挥发性盐基氮可接受的上限不同^[20]。在研究中, 设定TVBN为12mg/100g作为河豚鱼的可接受上限。由结果可以发现, 在贮藏第5天, 对照组即达到TVBN为12.07mg/100g的含量, 超过了挥发性盐基氮的可接受上限。与对照组相比, 羧甲基保鲜剂处理组的挥发性盐基氮含量在贮藏第7天, 才达到TVBN为12.87mg/100g, 超过可接受上限, 说明在冷藏条件下羧甲基壳聚糖保鲜剂可以延长河豚鱼货架期达到2天, 这个结果也与微生物结果相一致(图1和图4)。

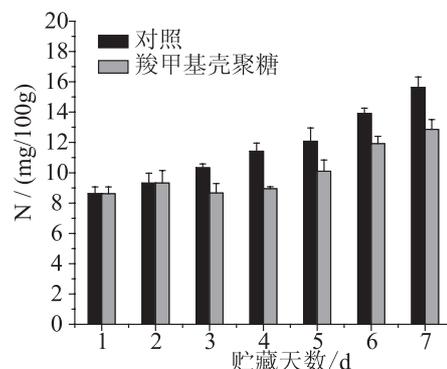


图4 贮藏过程中河豚鱼肉挥发性盐基氮(TVBN)的变化
Fig.4 Changes in TVBN of obscure puffer fish flesh during storage

2.5 保鲜剂处理对三甲胺的影响

三甲胺(TMA)是由于细菌分解海洋硬骨鱼中含有的氧化三甲胺(TMAO)等非蛋白氮成分产生的^[19]。三甲胺是鱼肉发生腐败后产生腥臭味道的主要原因^[21]。由图5可以发现,随着贮藏时间的延长,河豚鱼肉中的三甲胺含量逐渐增加。尤其是对照组河豚鱼三甲胺含量增加的较为迅速,从贮藏4天开始直到贮藏结束,显著高于羧甲基壳聚糖保鲜剂处理的河豚鱼 ($p<0.05$)。羧甲基壳聚糖保鲜剂的抑菌作用可能是该处理的河豚鱼肉能够保持相对较低的三甲胺含量的原因(图1和图5)。

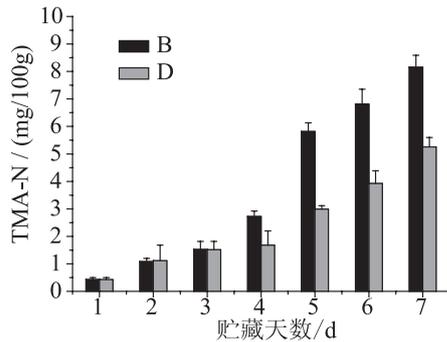


图5 贮藏过程中河豚鱼肉三甲胺(TMA)的变化

Fig.5 Changes in TMA of obscure puffer fish flesh during storage

2.6 保鲜剂处理对感官评定结果的影响

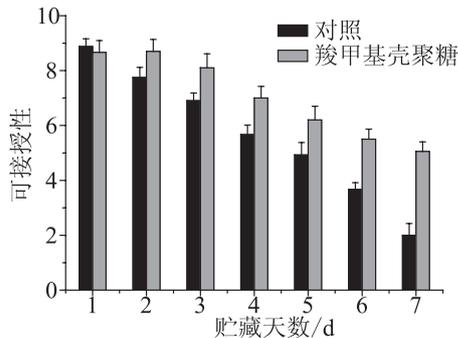


图6 贮藏过程中河豚鱼肉可接受性的变化

Fig.6 Changes in sensory score of obscure puffer fish flesh during storage

如图6所示在贮藏开始,两种处理的感官结果没有显著性区别 ($p<0.05$),说明羧甲基壳聚糖保鲜剂处理并不影响河豚鱼肉的商品价值。随着贮藏时间的延长,所有处理的河豚鱼的可接受性都逐渐降低。特别是在贮藏5天后,对照组的感官结果仅为4.93,低于设定的可接受临界值5,且与羧甲基壳聚糖处理组区别显著 ($p<0.05$)。而与此对应,羧甲基壳聚糖处理的河豚鱼肉在贮藏第7天,才低于可接受临界值5。显然,羧甲基壳聚糖保鲜剂较强的

抑菌以及抑制失重变化的作用使得河豚鱼肉品质得到了更好的保持。

3 结论

1) 利用羧甲基壳聚糖保鲜剂处理河豚鱼,可以减缓河豚鱼细菌总数、质构结果,挥发性盐基氮、三甲胺、感官等品质指标的变化,更好的保持河豚鱼肉的品质。

2) 在4℃冷藏条件下,河豚鱼肉货架期仅为4天。利用羧甲基壳聚糖保鲜剂可以延长冷藏条件下(4℃)河豚鱼货架期2天,延长时间为原货架期时间的50%。

本文受“创新行动计划”部分地方院校计划项目(08390513900),上海市教育委员会重点学科建设项目(J50704),上海市教育委员会科研创新项目(11YZ160),上海海洋大学校级重点建设课程项目(A-2600-10-0023)资助。(The project was supported by grants from the Shanghai Science and Technology Commission (No.08390513900), the Leading Academic Discipline Project of Shanghai Municipal Education Commission (No.J50704), the Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission (No.11YZ160) and the Developing Curriculum Projects of Shanghai Ocean University (No.A-2600-10-0023).)

参考文献

- [1] 李晓川,林美娇.河豚鱼及其加工利用[M].北京:中国农业出版社,1998.
- [2] 沈美芳,殷悦,吴蓓琦,等.养殖暗纹东方鲀鱼体粗蛋白与氨基酸的分析研究[J].饲料研究,2000,23(8):5-7. (Shen Meifang, Yin Yue, Wu Beiqi, et al. Studies on crude protein and amino acid of farmed obscure puffer fish [J]. Feed Research, 2000, 23 (8): 5-7.)
- [3] 王海青,高忠良.羧甲基壳聚糖的制备及应用现状[J].中国食品添加剂,2002,9(6):67-70. (Wang Haiqing, Gao Zhongliang. Preparation & Application of the Carboxymethyl Chitosan [J]. China Food Additives, 2002, 9(6): 67-70.)
- [4] Duan J, Jiang Y, Cherian G, et al. Effect of combined chitosan-krill oil coating and modified atmosphere packaging on the storability of cold-stored lingcod (*Ophiodon elongates*) filets [J]. Food Chemistry, 2010, 122(4): 1035-1042.
- [5] 潘秀娟,屠康.质构仪质地多面分析(TPA)方法对苹果采后质地变化的检测[J].农业工程学报,2005,21(3):166-170. (Pan Xiujian, Tu Kang. Comparison of texture properties of post-harvested apples using texture profile analysis [J]. Transactions of the CSAE, 2005, 21(3): 166-170.)

- [6] Huang Y, Shiao C, Hung Y, et al. Change of hygienic quality and freshness in tuna treated with electrolyzed water and carbon monoxide gas during refrigerated and frozen Storage [J]. *Journal of Food Science*, 2006, 71 (4): 127-133.
- [7] 骆和东, 冷建荣, 王文伟. 自动凯氏定氮仪快速测定鲢鱼干的挥发性盐基氮[J]. *海峡预防医学杂志*, 2003, 9(3): 48-49. (Luo Hedong, Leng Jianrong, Wang Wenwei. Rapid determination of total volatile basic nitrogen in dried sleeve-fish by automatic Kjeldahl apparatus [J]. *Strait Journal of Preventive Medicine*, 2003, 19, 48-49.)
- [8] 韩书霞, 林晶, 王德红. 粉剂氯化胆碱中三甲胺含量的测定[J]. *化工标准·计量·质量*, 2005, 25(5): 39-42. (Han Shuxia, Lin Jing, Wang Dehong. Determination of trimethylamine in choline chloride powder [J]. *Chemical Industry Standard·Measurement·Quality*, 2005, 25(5): 39-42.)
- [9] Zhou Ran, Mo Yun, Li Yunfei, et al. Quality and internal characteristics of Huanghua pears (*Pyrus pyrifolia* Nakai, cv. Huanghua) treated with different kinds of coatings during storage [J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2008, 49(1): 171-179.
- [10] Fan W, Sun J, Chen Y, et al. Effects of chitosan coating on quality and shelf life of silver carp during frozen storage [J]. *Food Chemistry*, 2009, 115(1): 66-70.
- [11] Gudbjornsdottir B, Jonsson A, Hafsteinsson H, et al. Effect of high-pressure processing on *Listeria* spp. and on the textural and microstructural properties of cold smoked salmon [J]. *LWT - Food Science and Technology*, 2010, 43(2): 366-374.
- [12] Křížek M, Vácha F, Vorlová L, et al. Biogenic amines in vacuum-packed and non-vacuum-packed flesh of carp (*Cyprinus carpio*) stored at different temperatures [J]. *Food Chemistry*, 2004, 88(2): 185-191.
- [13] Dutta P K, Tripathi S, Mehrotra G K, et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications [J]. *Food Chemistry*, 2009, 114(4): 1173-1182.
- [14] Liu X, Guan Y, Yang D, et al. Antibacterial action of chitosan and carboxymethylated chitosan [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79(7): 1324-1335.
- [15] Mbarki R, Sadok S, Barkallah I. Quality changes of the Mediterranean horse mackerel (*Trachurus mediterraneus*) during chilled storage: The effect of low-dose gamma irradiation [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2009, 78(4): 288-292.
- [17] Ayala M D, Albors O L, Blanco A, et al. Structural and ultrastructural changes on muscle tissue of sea bass, *Dicentrarchus labrax* L., after cooking and freezing [J]. *Aquaculture*, 2005, 250(1-2): 215-231.
- [18] Kilinceker O, Dogan İ S, Kucukoner E. Effect of edible coatings on the quality of frozen fish fillets [J]. *LWT-Food Science and Technology*, 2009, 42(4): 868-873.
- [19] Kostaki M, Giatrakou V, Savvaidis I N, et al. Combined effect of MAP and thyme essential oil on the microbiological, chemical and sensory attributes of organically aquacultured sea bass (*Dicentrarchus labrax*) fillets [J]. *Food Microbiology*, 2009, 26(5): 475-482.
- [20] Ocaño-Higuera V M, Marquez-Ríos E, Canizales-Dávila M, et al. Postmortem changes in cazon fish muscle stored on ice [J]. *Food Chemistry*, 2009, 116(4): 933-938.
- [21] Chouliari I, Savvaidis I N, Panagiotakis N, et al. Preservation of salted, vacuum-packaged, refrigerated sea bream (*Sparus aurata*) fillets by irradiation: microbiological, chemical and sensory attributes [J]. *Food Microbiology*, 2004, 21(3): 351-359.

作者简介

周然, 男(1977-), 博士, 讲师, 上海海洋大学食品学院, 201306, (021)61900394, E-mail:rzhou@shou.edu.cn. 研究方向: 食品冷藏和食品冷链物流。

About the author

Zhou Ran(1977-), male, Ph. D./lecturer, College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, 201306, (021)61900394, E-mail:rzhou@shou.edu.cn. Research fields: food storage and food chain logistics.