

电导法快速检测淡水鱼新鲜度的方法研究

周冬香 陈 椒 徐朝霞 李 或 上海水产大学食品学院 200090

摘 要 水产品新鲜度检测的常规方法是测定挥发性盐基氮 TVBN、k 值和细菌总数等。TVBN 是判定水产品新鲜度的国家指标。但是这些方法操作繁琐、费时。基于电化学理论, 本文研究了用电导法快速检测淡水鱼新鲜度的方法。实验以白鲢为样品, 研究其电导率与 TVBN 的相关性。结果表明, 电导率与 TVBN 有很好的线性相关性。相关系数 $r=0.99$ 。说明可以用电导率作为判定其新鲜度的指标。

关键词 电导率 新鲜度 挥发性盐基氮 相关

Abstract General methods of determination of freshness in aquatic product are the determinations of TVBN, K value and plant count for bacterial colonies. TVBN is the national standard to determine freshness in aquatic product. But these methods are tedious and time-consuming. On the basis of the electrochemistry theory, the method of using electroconductivity to determine freshness in freshwater fish was studied. The relationship between electroconductivity and TVBN was studied using silver carp as sample. The result was obtained that the electroconductivity was linearly correlated to TVBN. Correlation factor $\rho=0.99$. Thus electroconductivity can be used as an index of freshness.

Key words Electroconductivity Freshness TVBN Correlation

水产品的新鲜度检测一般从感官、挥发性盐基氮 TVBN、K 值以及细菌总数等方面进行。挥发性盐基氮是评定水产品新鲜度的国家指标。但这些方法操作繁琐、费时。

国内近几年对电导在食品检测中的应用已有所研究, 但有关电导在水产品新鲜度检测中的应用, 报导几乎没有。国外对用电导法测定淡水鱼新鲜度的方法研究未见报导。我国是淡水鱼养殖的大国, 每年淡水鱼的产量急增, 因此, 本文以白鲢为样品, 研究用电导法测定淡水鱼的新鲜度的方法。

电导是指电解质溶液中离子在电场作用下, 产生迁移而形成的导电能力, 溶液的导电能力与溶液中的离子浓度成正比。鱼肉中的蛋白质在细菌和分解酶的作用下分解, 使鱼肉浸出液中离子浓度增加, 其电导率也增加。电导率的测定快速、简便、灵敏。因此, 在理论上和实践中, 探讨电导率与鱼肉新鲜度的关系具有重要的意义。

1 材料与方法

1.1 仪器

电导仪 DDS-11A 型 上海雷磁仪器厂
pH 计 pHs-25 型 上海雷磁仪器厂
多功能食品加工机 CDEB3-24 型 上海精美机械厂
低速台式离心计 TDL80-1A 型 上海安亭科学仪器厂
电热手提高压蒸汽消毒器 上海医用核子仪器厂
半微量凯氏定氮分析装置

1.2 材料

1.2.1 样品来源

样品为市场上购得的活新鲜白鲢, 每条 1500~2000g, 击毙, 洗净, 去皮, 剔取脊背肌肉, 放入多功能食品加工机中绞碎, 放入磨口具塞广口样品瓶中, 于 25℃ 温度(恒温水浴)下保存, 供测定备用。

1.2.2 样品处理

在分析天平上,准确称取鱼肉样品 10g,于洗净烘干的具塞锥形瓶中,加入 100ml 去离子水,振摇,浸渍 30min。浸出液于离心机中离心(3000r/min, 3min),取离心液分别测定 TVBN, pH 及电导率;另取一份鱼肉样品,同时做细菌总数测定。

1.3 测定方法

1.3.1 pH 的测定

按 pH S-25 型 pH 计使用方法进行。

标准缓冲溶液: pH = 6.86 ($t = 25^{\circ}\text{C}$)

1.3.2 细菌总数的测定

按国标^[9,10]方法测定

1.3.3 TVBN 测定

取 5.00ml 离心液,用半微量定氮法测定^[9]TVBN:

$$\text{TVBN}(\text{mg}/100\text{g}) = \frac{(V - V_0) \times C(\text{HCl}) \times 14.01}{m \times \frac{5.00}{100}} \times 100$$

式中: $C(\text{HCl})$ ——HCl 标准溶液的准确浓度(mol/L)。

V ——测定样液消耗的 HCl 标准溶液的体积(ml)。

V_0 ——试剂空白消耗的 HCl 标准溶液的体积(ml)。

m ——鱼肉样品的重量(g)。

1.3.5 电导率测定

电极: DJS-1 型铂黑电极。

测定温度: $t = 25^{\circ}\text{C}$ (恒温水浴)

2 结果与讨论

2.1 各项新鲜度指标的测定

测定时,把活鱼刚击毙的时刻作为保存时间的起始零点。

2.1.1 pH 测定值的分析

由图 1 可见,随着保存时间的增加, pH 先下降,后上升。与保存时间没有一定的相关性。因为鱼死后,由于肌肉中糖元酶分解作用,产生乳酸, pH 下降,随着保存时间的增加,微生物和蛋白酶的作用加剧,产生了氨和

其它碱性物质, pH 又上升。因此, pH 不适宜作为判断鱼肉新鲜度的指标。

表 1 样品在保存过程中各项指标的测定值($t = 25^{\circ}\text{C}$)

保存时间 (h)	pH	菌落总数 (个/g)	TVBN (mg/100g)	电导率 ($1/\Omega \cdot \text{m}$)
2.0	6.93	5.7×10^3	4.07	0.084
3.0	6.92		4.67	0.085
5.0	6.91		6.11	0.085
7.0	6.89		8.09	0.086
9.5	6.87		9.07	0.087
11.5	6.86		9.97	0.088
13.0	6.82	8.6×10^3	10.80	0.089
21.5	6.69		16.02	0.092
24.5	6.64		18.01	0.094
26.0	6.72	6.7×10^4	19.10	0.096
28.0	6.70		21.75	0.097
29.5	6.68		22.06	0.098
31.0	6.64		23.81	0.100
32.5	6.56	9.3×10^5	24.51	0.100
34.0	6.54		26.55	0.101
36.0	6.52	7.8×10^6	27.88	0.103
46.5	6.71		34.02	0.110
48.0	6.73	6.0×10^7	35.01	0.111
52.5	6.76		39.07	0.115

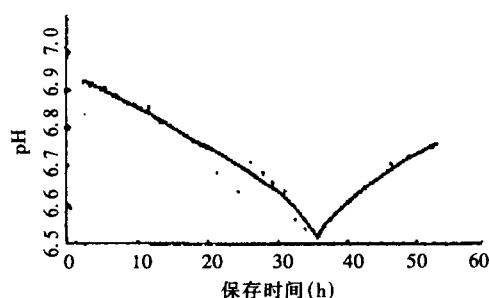


图 1 pH 在保存过程中的变化

2.1.2 菌落总数测定值的分析

鱼体的腐败与细菌有密切的关系。细菌总数可以表示鱼体的腐败程度。由表 1 可见,当保存时间为 13h 时,菌落总数为 8.6×10^3

(个/g), 符合国家一级鲜度指标。当保存时间为 32.5h 时, 菌落总数为 9.3×10^5 (个/g), 符合国家二级鲜度指标。但是, 菌落总数的测定, 费时, 对操作的无菌条件要求高, 不适宜作为快速、简便检测鱼肉新鲜度的指标。

2.1.3 TVBN 测定值的分析

TVBN 是鱼肉蛋白质在细菌和分解酶的作用下产生的挥发性碱性物质。随着保存时间的增加, TVBN 含量增加。参照国标[9], 从图 2 可见, 当保存时间 <20h 时, TVBN <15mg/100g, 属于一级鲜度, 当保存时间 <34h、>20h 时, TVBN <25mg/100g, 属于二级鲜度, 34h 以后, TVBN >25mg/100g, 开始腐败。

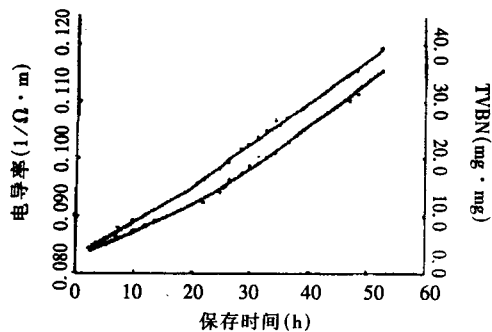


图 2 保存过程中电导率与 TVBN 的变化

2.1.4 电导率测定值的分析

在保存过程中, 由于微生物蛋白酶的作用, 蛋白质、脂肪等分解成大量代谢小分子物质, 产生大量离子, 从而使鱼肉浸出液产生大量具有导电能力的物质。保存时间越长鱼肉的分解产物越多, 导电能力越强, 鱼肉的新鲜度越差。由图 2 可见, 随着保存时间的增加, 电导率增大。

从图 2 可见, 电导率与 TVBN 在保存过程中的变化有基本相同的趋势, 存在良好的相关性。而电导率的测定, 简便、快速。因此, 我们研究了电导率与 TVBN 的相关性。

2.2 电导率与 TVBN 的相关性

取 5 条白鲢(分别记为 A、B、C、D、E)的浸出液, 分别连续测定保存过程中的电导率和 TVBN, 分析它们的相关性。测定结果列于

表 2:

表 2 5 条白鲢的电导率与 TVBN 的测定值 ($t = 25^\circ\text{C}$).

样品	A	B	C	D	E
测定值	TVBN(mg/100g)				
测定序号	电导率($1/\Omega \cdot \text{m}$)				
1	4.69	5.51	7.48	5.50	4.07
	0.085	0.086	0.086	0.083	0.083
2	9.07	12.20	11.60	8.58	6.11
	0.087	0.090	0.090	0.090	0.086
3	10.80	15.98	12.50	12.46	8.09
	0.090	0.093	0.090	0.090	0.086
4	18.01	19.20	13.48	15.53	9.97
	0.093	0.096	0.091	0.095	0.088
5	21.75	22.07	17.88	16.55	16.02
	0.097	0.097	0.094	0.095	0.090
6	23.81	22.98	22.50	22.67	19.10
	0.100	0.099	0.100	0.100	0.096
7	24.51	24.78	28.40	28.60	22.06
	0.102	0.100	0.105	0.105	0.098
8	26.55	29.42	30.88	29.82	27.88
	0.103	0.106	0.108	0.102	0.103
9	34.02	35.01	34.00	31.25	35.01
	0.107	0.111	0.110	0.105	0.110
10	39.07	37.20	37.96	38.22	39.50
	0.115	0.113	0.114	0.114	0.114

将表 2 中的数据线性回归, 得出回归方程: $Y = 79.5 \times 10^{-3} + 0.87 \times 10^{-3}x$, 相关系数 $\gamma = 0.99$. 远大于相关系数 γ 临界值 $\gamma_{0.01}^{[12]}$. 回归线见图 3:

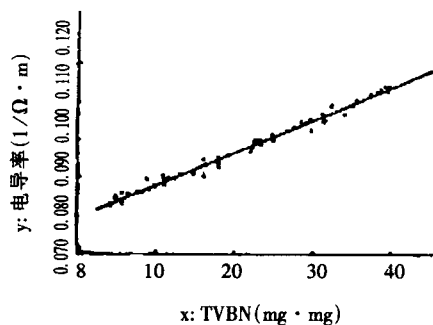


图 3 电导与 TVBN 的回归线 ($t = 25^\circ\text{C}$)

由回归线及回归方程可知, 电导与 TVBN 有很好的线性相关性, 可以用电导率作为检测鱼肉新鲜度的指标。

4 结论

鱼肉样品在保存过程中, 电导率与新鲜度指标 TVBN 之间有良好的相关性, 相关系数 = 0.99。可用电导率作为判断淡水鱼(白鲢)新鲜度的指标。本文初步得出的判断白鲢新鲜度的电导率值见表 3(鱼肉样品与浸渍液比例为 1:10)。

表 3 白鲢新鲜度的判断指标比较

新鲜度	国家指标		电导率($1/\Omega \cdot m$)
	菌落总数(个/g)	TVBN(mg/100g)	
一级鲜度	$<10^4$	<15	<0.092
二级鲜度	$10^4 < \text{菌落} < 10^6$	$15 < \text{TVBN} < 25$	$0.092 < \text{电导率} < 0.102$
腐败	$>10^6$	>25	>0.102

本实验仅用电导率测定白鲢新鲜度的方法作了研究。要使电导率作为检测淡水鱼新鲜度的指标, 还要进行大批量的不同鱼种的实验。要使电导率真正成为水产品的规范化检测指标, 还需对取样标准、温度、试剂等测

定过程中的各种操作条件作规范化处理。

参考文献

- 1 刘熙. 应用电导仪测定鸡蛋新鲜度. 食品科学, 1991, 10, 45~47.
- 2 沈莲清. 电化学法快速检测肉的新鲜度之研究. 食品科学, 1996, 17(3): 55~58.
- 3 乔庆林. 关于水产品质量评定方法及其应用的讨论. 现代渔业信息, 1991, 2(2): 6.
- 4 王槌. 几种淡水鱼新鲜度变化的特点. 水产学报, 1994, 18(4).
- 5 黄志勇. 水产品的四个质量指标. 福建水产, 1993, 3(1).
- 6 食品感官鉴定方法及实践. 上海科学技术文献出版社.
- 7 Determination of freshness of hake (*Merhuia gayi*) by electrical conductivity measurement Alimintos. 1986, 11(1): 27~32.
- 8 Fleischwirtschaft. 1992, 72(4): 493~497.
- 9 中华人民共和国国家标准.
- 10 食品卫生微生物检验标准手册. 中国标准出版社.
- 11 杨文治. 电化学基础. 北京大学出版社.
- 12 邓勃. 数理统计方法在分析测试中的应用. 化学工业出版社, 156.

乳中磺胺甲基嘧啶残留酶联免疫测定

吴 定 张羽航 姚汝华 安徽农业技术师范学院动科系 凤阳 233100

摘 要 以 BSA 为载体合成两种不同摩尔比值(1:13 和 1:42)磺胺甲基嘧啶抗原, 并比较其免疫原性; 以 OA 为载体合成一种包被抗原; 用过氧化物酶标以鼠抗兔 IgG; 建立乳中磺胺甲基嘧啶残留酶联免疫测定。抗体亲和常数分别为 1.28×10^7 (1:42) 和 3.21×10^7 (1:13)。ELISA 测定磺胺甲基嘧啶工作浓度 $5 \sim 220 \text{ ng/ml}$ ($1.87 \times 10^{-8} \sim 8.2 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$), 检测限为 2.4 ng/ml , 回收率为 $88 \sim 118\%$, 与磺胺二甲基嘧啶和磺胺噻唑交叉反应率分别为 6.0% 和 0.84% , 与磺胺二甲氧嘧啶和磺胺咪无交叉反应。

关键词 磺胺甲基嘧啶 酶联免疫吸附测定

磺胺甲基嘧啶是奶牛常用广谱抗菌药。当奶牛使用后一般在停药后 72h 就挤乳出售^[1]。

但由于磺胺甲基嘧啶半衰期较长, 因此 72h 后鲜乳中仍有残留^[2, 3]。含磺胺甲基嘧啶牛乳,

国家自然科学基金资助项目