

超高压处理对养殖大黄鱼保鲜效果的影响

杨 华^{1,2,3}, 陆森超¹, 刘丽君¹, 张慧恩¹, 戚向阳¹

(1. 浙江万里学院生物与环境学院, 浙江 宁波 315100; 2. 宁波大学海洋学院, 浙江 宁波 315211;

3. 浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室, 浙江 杭州 310018)

摘 要: 研究超高压处理对养殖大黄鱼保鲜效果的影响, 经不同超高压 (100、200、300、400、500 MPa, 保压时间10、15 min) 处理后, 研究其pH值、 a_w 、挥发性盐基氮 (total volatile basic nitrogen, TVB-N) 值、硫代巴比妥酸 (thiobarbituric acid, TBA) 值、三甲胺 (trimethylamine, TMA) 值、菌落总数的变化。其次, 研究大黄鱼在4 °C冷藏期间pH值、 a_w 、TVB-N值、TBA值、TMA值、菌落总数的变化情况。结果表明, 超高压处理后大黄鱼的pH值随着压力的升高而增加; a_w 随压力的升高而减小; TVB-N值随着压力的增加呈减小的趋势; TBA值随着压力的上升而增大; TMA值略有上升但幅度不大; 菌落总数随压力增加明显降低。实验组的大黄鱼pH值和 a_w 在4 °C贮藏期先升后降; 500 MPa、15 min 处理后45 d, 大黄鱼的TVB-N值和TMA值增加, 含量分别不超过35 mg/100 g和5 mg/100 g, TVB-N值和TMA值得到了有效控制; 第45天500 MPa、15 min处理组大黄鱼的菌落总数为 5.7×10^4 CFU/mL。因此, 压强500 MPa保压时间15 min为养殖大黄鱼最适合的保鲜条件。

关键词: 养殖大黄鱼; 超高压; 保鲜; 效果

Effect of High Hydrostatic Pressure (HHP) Treatment on Quality Preservation of Cultured Large Yellow Croakers (*Pseudosciaena crocea*) during Storage at 4 °C

YANG Hua^{1,2,3}, LU Sen-chao¹, LIU Li-jun¹, ZHANG Hui-en¹, QI Xiang-yang¹

(1. Faculty of Biological and Environmental Science, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China;

2. School of Marine Sciences, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

3. State Key Laboratory of Aquatic Products Processing of Zhejiang Province, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The effect of high hydrostatic pressure (HHP) treatment in preserving the quality of cultured large yellow croakers was studied in this paper. Changes in pH, a_w , TVB-N, TBA, TMA and TVC were analyzed after HHP treatments under various conditions (100, 200, 300, 400 or 500 MPa for 10 or 15 min) and after subsequent storage at 4 °C. The results showed that increased pressure could result in an increase in pH and TBA, a reduction in a_w and TVB-N, a slight rise in TMA and a significant decrease TVC in cultured yellow croakers. During 45 days of cold storage, pH and a_w in HHP treated cultured yellow croakers increased firstly and then decreased. HHP treatment at 500 MPa for 15 min could effectively control TVB-N and TMA, which were increased to a level not exceeding 35 and 5 mg/100 g at the end of storage (45 days), respectively. Meanwhile, this treatment resulted in a TVC value of 5.7×10^4 CFU/mL in large yellow croakers. Based on these results, HHP treatment at 500 MPa for 15 min is optimal for preserving the quality of large yellow croakers.

Key words: cultured *Pseudosciaena crocea*; high hydrostatic pressure; preservation; effect

中图分类号: TS254.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2014) 24-0331-06

doi:10.7506/spkx1002-6630-201424064

水产品中的部分经济鱼类产品, 对经济发展具有重要的意义。大黄鱼 (*Pseudosciaena crocea*, Large Yellow croaker) 因其肉质细嫩鲜美、蛋白质高、胆固醇低, 具有治疗贫血、滋补、身体的功能而成为海水鱼类中的极品, 深受海内外消费者的青睐。大黄鱼广泛分布于中国

黄海南部, 东海、台湾海峡等海域, 为福建和浙江等沿海地区的主要经济鱼类之一^[1]。随着大黄鱼人工育苗的突破, 养成技术的日趋完善, 养殖规模迅速扩大大黄鱼养殖业成为最具中国特色的水产养殖产业, 养殖大黄鱼产量虽不断增加, 但是其养殖效益却未见大幅提高, 甚至

收稿日期: 2014-06-15

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY12C20001); 浙江省水产品加工技术研究联合重点实验室开放基金项目 (2011E10002-06);

浙江省青年学科带头人攀登项目 (PD2013329)

作者简介: 杨华 (1978—), 男, 副教授, 硕士, 主要从事水产品加工及贮藏研究。E-mail: yanghua@zww.edu.cn

出现大黄鱼销售价格大幅下滑,产品严重积压,养殖户亏损的现象^[2]。同时国际对水产品进出口安全力度加强,养殖大黄鱼的鲜度、安全问题也日趋严重,鉴于水产品品种、价格和供销体系等方面发生的巨大变化,研发及使用安全的保鲜技术是对保证水产食品安全、实现远距离运输以及加工与贮藏期间的品质稳定等具有重要的现实意义^[3]。

超高压已被应用到食品保存中,其主要优点产品能保持新鲜且质量好,延长食品的贮藏期、保持食品原有的营养成分与风味、提高食品的食用品质,是一种很有前景的海鲜保藏法^[3-6]。邓记松^[7]研究了超高压对海参在保藏期间的微生物变化以及高压对海参自溶酶的钝化,在4℃,450、500、550 MPa处理20 min后对海参自溶酶跟踪检测的20 d内其残存活性变化不大。实验结果说明超高压能有效延长新鲜海参的保藏期。Chung等^[8]采用高压制成的太平洋鳕鱼鱼糜,发现透明度、强度和张力值都要好于传统加热定性的鱼糜凝胶,将鱼糜装入乙烯袋内,以水为介质均匀加压400 MPa、10 min后,制成的鱼糕透明,咀嚼感坚实,弹性提高50%。超高压技术不仅可以用于灭菌、灭酶、改善鱼糜质构,还可以起杀菌作用^[9]。传统水产品加工方法会通过破坏非共价键使蛋白质变性,同时也破坏共价键使维生素、色素和风味物质等低分子物质发生质变,使大量营养物质和生物活性成分流失^[10-11]。超高压技术能够有效杀灭水产品中危害消费者安全的多数微生物,还能抑制一些对水产品质量不利的内源酶的活性,在不添加各类添加剂的情况下使水产品色、香、味及营养成分保存完整,并且能够有效延长水产品的贮藏期,另一方面也能够使水产品多样化^[12-13]。本实验的目的是研究大黄鱼在冷藏期间超高压处理过后保鲜效果的变化,以期为大黄鱼的实践保鲜技术提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用大黄鱼均购于宁波地区海鲜超市,宰杀后去除大黄鱼的头和尾,剔除主骨后鱼肉分成4块,将鱼肉分装在蒸煮袋中备用。

试剂均为分析纯 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

超高压设备设置购自天津华泰森生物工程技术有限公司。腔体为5 L。处理好的样品被装在一个圆筒形的装载容器,真空包装后分别于100、200、300、400、500 MPa条件下进行超高压处理,设置保压时间10 min或15 min。在室温(20℃)条件下使用水作为传输介质,以10 MPa/s速率工作。

1.3 方法

1.3.1 pH值的测定

取处理过研磨碎的肉10 g于容量瓶中,加入蒸馏水定容至100 mL,搅拌均匀,静置30 min浸出,抽滤机过滤后滤液用pH计测定,平行3次测定。

1.3.2 a_w 的测定

采用Novasina LAB-H水分活度仪对试验样品的 a_w 进行测定。称取在15~25℃恒温的适量样品(不高出内垫圈底部为度),置于样品盒内,弄平,然后将具有传感器装的表头放在样品盒上(切勿使表头沾上样品)并轻轻拧紧,恒温2 h后,不断注意观察仪器表头上的指针变化情况,待指针恒定不变时,所指示的数值即为在此温度条件下样品的 a_w 值^[15]。

1.3.3 挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)值的测定

根据GB/T 5009.44—2003《肉与肉制品卫生标准的分析方法》^[16],称取约10.0 g鱼肉置于锥形瓶中,加100 mL蒸馏水,不时振摇,浸渍30 min后过滤备用,采用凯氏定氮装置滴定蒸馏,所有的测量均为3次。

1.3.4 硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid, TBA)值的测定

TBA值测定参照文献[16]。取10 g匀浆的鱼肉于具塞比色管中,加入50 mL 7.5%的三氯乙酸(含0.1% EDTA),振摇30 min后双层滤纸过滤,取5 mL 0.02 mol/L的TBA液,沸水浴中保温40 min,取出冷却后离心5 min,上清液加5 mL氯仿摇匀,静置分层后取上清液分别在532 nm和600 nm波长处出比色,记录吸光度并用以下公式计算。

$$\text{TBA}/(\text{mg}/100\text{ g}) = \frac{A_{532\text{ nm}} - A_{600\text{ nm}}}{155 \times \frac{1}{10} \times 72.6 \times 100}$$

1.3.5 菌落总数的测定

根据GB 4789.26—2013《食品微生物学检验》^[16],按无菌操作要求称取处理过的样品10 g,连同100 mL生理盐水加入灭菌三角瓶内,振荡,使成1:10(g/mL)的均匀供试液。用1 mL灭菌吸管吸取1:10的供试液1 mL,在离稀释剂液面上约1 cm处,沿管壁注入装有9 mL灭菌的盐水管中,混匀即为1:100的稀释液。另取1 mL灭菌吸管,按上项操作顺序作10倍递增稀释。如此每递增稀释一次,应换用一支1 mL灭菌吸管并充分混匀,稀释至 10^{-3} 倍数或适当倍数备检。

1.3.6 三甲胺(trimethylamine, TMA)值的测定

移取TMA标准溶液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL分别置于125 mL分液漏斗中,用水将体积补齐至5 mL,分别加入1 mL碳酸镁甲醛溶液、10.00 mL甲苯、3 mL饱和碳酸钾溶液,用力振摇1 min后静置5 min。将

各甲苯层分别移入内有0.5 g无水硫酸钠的有盖试管中,脱水。取此液5.00 mL,加5.00 mL苦味酸甲苯溶液,混匀,在波长410 nm处比色。用1 cm比色皿,以试剂空白为参比液,测其吸光度。得TMA标准曲线方程为: $y=0.03x-0.0046$, $R^2=0.9992$ 。称取试样5 g(可根据TMA含量适当增减,精确至0.01g)置于250 mL具塞锥形瓶中,加入40 mL蒸馏水振荡15 min,过滤于100 mL容量瓶中,用水稀释至刻度混匀。取此液5.00 mL置于125 mL分液漏斗中,另取5 mL水作空白实验,以下操作同工作曲线的绘制,以试剂空白作参比液。将所测得的试样吸光度查工作曲线,求出相应的TMA含量^[17]。

1.4 数据处理

数据结果采用Excel和SPSS 19.0进行分析处理。

2 结果与分析

2.1 不同超高压条件处理对养殖大黄鱼各个指标的影响

2.1.1 不同压强对养殖大黄鱼保鲜效果的影响

表1 不同压强对养殖大黄鱼保鲜效果的影响
Table 1 Effects of various HHP treatments on quality preservation of cultured large yellow croakers

| 压强/MPa (时间/min) | pH | a_w | TVB-N值/ (mg/100 g) | TMA值/ (mg/100 g) | TBA值/ (mg/100 g) | 菌落总数/ (CFU/mL) |
|--------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|---|
| 对照 | 6.72±0.10 ^a | 0.901±0.001 ^c | 7.24±0.01 ^f | 0.508±0.002 ^g | 0.508±0.002 ^g | 2.1×10 ² ±1.4×10 ³ |
| 100 (10) | 6.70±0.02 ^a | 0.874±0.020 ^b | 7.09±0.01 ^{ef} | 1.79±0.11 ^a | 3.598±0.011 ^b | 1.4×10 ² ±2.8×10 ^{3b} |
| 200 (10) | 6.73±0.27 ^{ab} | 0.877±0.001 ^b | 6.98±0.02 ^{ab} | 1.95±0.07 ^a | 4.129±0.012 ^c | 2.8×10 ² ±3.5×10 ^{3b} |
| 300 (10) | 6.78±0.25 ^{abc} | 0.872±0.003 ^{ab} | 6.86±0.05 ^{cd} | 2.33±0.01 ^b | 6.696±0.004 ^d | 2×10 ³ ±2.8×10 ^{3b} |
| 400 (10) | 6.70±0.11 ^{abc} | 0.869±0.001 ^{ab} | 6.80±0.01 ^{bc} | 2.46±0.01 ^b | 8.760±0.007 ^e | 2×10 ³ ±2.8×10 ^{3b} |
| 500 (10) | 6.81±0.01 ^c | 0.863±0.001 ^{ab} | 6.65±0.17 ^{ab} | 2.90±0.01 ^c | 9.797±0.005 ^f | 4.1×10 ² ±14 ^d |
| 500 (15) | 6.83±0.21 ^c | 0.861±0.001 ^{ab} | 6.59±0.16 ^a | 3.07±0.05 ^c | 10.074±0.066 ^f | 3.4×10 ² ±56 ^d |
| 400 (5) | 6.71±0.02 ^a | 0.875±0.003 ^b | 6.84±0.16 ^a | 2.11±0.03 ^b | 7.520±0.002 ^d | 3.1×10 ³ ±1.1×10 ^{3b} |
| 400 (10) | 6.77±0.01 ^b | 0.870±0.003 ^b | 6.79±0.01 ^b | 2.46±0.01 ^b | 8.760±0.007 ^e | 2×10 ³ ±2.8×10 ^{3b} |
| 400 (15) | 6.81±0.02 ^c | 0.865±0.001 ^b | 6.51±0.23 ^a | 3.01±0.04 ^c | 9.699±0.119 ^f | 9.3×10 ² ±14 ^d |
| 400 (20) | 6.83±0.01 ^c | 0.774±0.021 ^c | 5.61±0.32 ^a | 3.32±0.02 ^d | 11.227±0.325 ^f | 4.1×10 ² ±12 ^d |

注: 同列肩标不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。下同。

从表1得知,新鲜大黄鱼肉的pH值是6.72,呈微酸性,压力大小对样品的pH值有显著性差异 ($P<0.05$)。超高压处理后的黄鱼肉pH值略有上升,表示水分的增加可能是超高压处理样品的稀释效应,也有可能是超高压改变蛋白质构象而使一些蛋白质变性,蛋白质展开使一些碱性氨基酸类基团外露。

a_w 虽不是食品的绝对水分,但它是衡量微生物忍受干燥程度和能力的指标。由表1可知,随着处理压力的增大,大黄鱼鱼肉的 a_w 呈下降趋势。压力大小对样品的 a_w 有显著性差异 ($P<0.05$),对照组的 a_w 为0.901。 a_w 对超高压杀菌效果的影响主要是低 a_w 会促进超高压杀菌灭活效应^[12]。食品中的 a_w 越低,表明食品保持水分的能力越强(水分不易蒸发),能提供给微生物利用的有效水分

也就越少,也就越不利于微生物的繁殖^[18]。

影响水产品新鲜度的因素分为物理、化学和生物,这些因素之间是互相制约的,其中以微生物引起的变质最为普遍和活跃^[19]。Gram等^[20]研究水产品腐败主要表现在某些微生物的生长和代谢生成胺、硫化物、醇、醛、酮、有机酸等产生不良气味和异味,使得产品在感官上不被接受。由表1可知,随着压力的增大,菌落总数呈明显降低的趋势。压力大小对样品的菌落总数有显著性差异 ($P<0.05$)。当压强小于300 MPa时,增大处理压强后能显著减少样品的菌落总数,若继续增大压强,菌落增长趋势会变缓,单纯一味地增加压力对于杀菌效果影响不大。当处理压强为500 MPa时,菌落总数为 3.4×10^2 CFU/mL。

TBA值可以用来衡量油脂的氧化程度。由表1可知,大黄鱼的TBA值随压力的增加而略有上升,0 d时对照组TBA值为0.508 mg/100 g,500 MPa处理后TBA值上升为10.074 mg/100 g,表明超高压处理对样品的TBA值还是有较大影响。压力大小对样品的TBA值有显著性差异 ($P<0.05$)。超高压处理会促使肌红蛋白及氧合肌红蛋白发生变性,从而促进肉脂肪的氧化。

TVB-N值是判断蛋白性食品新鲜度的一个重要指标,水产品腐败过程中,由于细菌的生长繁殖和酶的作用,使蛋白质分解而产生胺类及氨等具挥发性的碱性含氮物质^[21]。从表1可以看出,0 d时,对照组TVB-N值为7.24 mg/100 g,500 MPa、15 min处理后降为6.59 mg/100 g,TVB-N值的降低是由于超高压处理后,一方面较高的压力使得TVB-N值中主要的氨氮类物质随着水分流失,另外一方面是由于超高压处理后,使得样品中的糖原成分酸化后产生了乳酸,结合了部分弱碱性的氨氮类物质^[22]。TVB-N值随着压力的增加呈减小的趋势,压力大小对样品的TVB-N值有显著性差异 ($P<0.05$)。

TMA是水产动物(尤其是海产鱼类)体内存在的氧化TMA经兼性厌氧菌的还原作用而产生的,其含量随着鱼体鲜度的下降而逐渐增加^[22]。当处理压强为100 MPa和200 MPa时,大黄鱼的TMA值与原样的区别不大,500 MPa、15 min后上升为3.07 mg/100 g。压力大小对样品的TMA值有显著性差异 ($P<0.05$)。

2.1.2 养殖大黄鱼各项指标在不同保压时间内的变化

由表1可以看出,在400 MPa的时候,各个参数出现数据的变化率较大,出现变化的拐点,因此在保压时间影响研究方面采用400 MPa处理。大黄鱼在400 MPa条件下分别处理5、10、15、20 min后,分析样品的各项指标变化。表1显示,样品的pH值随保压时间的延长而略有上升,保压时间对样品pH值有显著性差异 ($P<0.05$)。同一压强不同保压时间条件下会改变样品氧化还原反应的平衡导致自由基和羟基浓度变化,会使样品的酸碱度发生变化。样品的 a_w 随保压时间延长有下降,保压时间

对样品 a_w 无显著性差异 ($P<0.05$)。 a_w 的降低可能会帮助微生物抵抗压力的破坏作用；但低 a_w 同时也会抑制亚致死微生物细胞的修复能力。保压时间对样品TVB-N值有显著性差异 ($P<0.05$)，随着保压时间延长蛋白酶的活性不断减小，抑制了蛋白质的分解。样品的TMA值随保压时间延长而增大，保压时间对样品TMA值有显著性差异 ($P<0.05$)。TBA值表示组织中醛类物质的积累，是评价脂类氧化程度的一个指标。保压时间对样品TBA有显著性差异 ($P<0.05$)，保压时间越长会促进鱼肉脂肪氧化。保压时间对样品菌落总数有显著性差异 ($P<0.05$)。保压时间越长，杀菌效果越明显。高压抑菌是由于主要酶类的变性，但是，当细菌残留率达到一定值后，单纯的增加超高压处理时间，杀菌效果不是很明显，只有结合其他的处理方式可以进一步提高杀菌效果。

2.2 不同超高压处理的养殖大黄鱼在贮藏期间各项指标的变化

2.2.1 超高压对养殖大黄鱼pH值的影响

表 2 超高压处理和未处理的养殖大黄鱼样品在4℃保藏期内pH值变化
Table 2 pH changes in cultured large yellow croaker samples without and with HHP treatments during storage at 4℃

| 贮藏时间/d | 0.1 MPa (对照) | 超高压处理 | | | |
|--------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------|
| | | 100 MPa (10 min) | 300 MPa (10 min) | 500 MPa (10 min) | 500 MPa (15 min) |
| 3 | 6.66±0.06 ^a | 6.65±0.04 ^{ab} | 6.75±0.03 ^{cd} | 6.76±0.03 ^{cd} | 6.78±0.01 ^{cd} |
| 6 | 6.64±0.02 ^{ba} | 6.63±0.08 ^{ab} | 6.69±0.01 ^{bb} | 6.76±0.01 ^{bc} | 6.76±0.03 ^{bc} |
| 9 | 6.63±0.56 ^{ba} | 6.56±0.06 ^{ab} | 6.60±0.02 ^{abc} | 6.69±0.01 ^{abc} | 6.71±0.01 ^{ac} |
| 12 | 6.42±0.52 ^{ba} | 6.66±0.03 ^{ab} | 6.75±0.01 ^{bc} | 6.70±0.01 ^{bc} | 6.70±0.01 ^{ac} |
| 15 | 6.50±0.01 ^{ba} | 6.75±0.02 ^{ab} | 6.74±0.02 ^{ab} | 6.74±0.04 ^{ab} | 6.78±0.01 ^{bc} |
| 30 | 6.48±0.01 ^{ba} | 6.76±0.04 ^{ab} | 6.78±0.03 ^{ab} | 6.79±0.02 ^{ab} | 6.80±0.02 ^{ab} |
| 45 | 6.41±0.06 ^a | 6.80±0.02 ^b | 6.83±0.05 ^b | 6.80±0.03 ^b | 6.79±0.03 ^{ab} |

注：同行肩标不同大写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。下同。

从表2可以看出，未经处理大黄鱼的pH值在贮藏过程中下降，0 d时对照组为6.72，45 d后降为6.41。超高压处理过的大黄鱼pH值贮藏到12 d左右时是下降的，贮藏后期又有不同程度的上升。贮藏期内，不同高压处理样品的pH值有显著性差异 ($P<0.05$)。保藏初期糖原酵解产生乳酸，ATP和磷酸肌酸等物质分解，产生磷酸等酸性物质；保藏后期由于氨基酸等含氮物质分解，产生挥发性碱性含氮物会使pH值上升；当出现死亡时机体pH值会迅速下降主动停止进一步酸中毒。因此，pH值降低是观察死亡的一个明确的指标^[23]。

2.2.2 超高压对养殖大黄鱼 a_w 的影响

从表3可看到，对照组和实验组的 a_w 在贮藏期间都先上升再下降，但是随着压力的上升， a_w 呈现下降趋势，主要是由于高压使得部分自由水溢出肌肉样品。在中期 a_w 有所上升，是由于贮藏期的分解作用产生的，后期由于时间的延长，分解减弱，使得活度又呈现降低

趋势。贮藏期内不同高压处理的样品对 a_w 有显著性差异 ($P<0.05$)，实验组的 a_w 低于对照组。 a_w 的降低可能会帮助微生物抵抗压力的破坏作用，但低 a_w 同时也会抑制致死微生物细胞的修复能力。实验表明，超高压处理会降低大黄鱼的 a_w ，有利于样品的保鲜，同时 a_w 都还在可接受范围内。

表 3 超高压处理和未处理的养殖大黄鱼样品在4℃保藏期内 a_w 变化
Table 3 a_w changes in cultured large yellow croaker samples without and with HHP treatments during storage at 4℃

| 贮藏时间/d | 0.1 MPa (对照) | 超高压处理 | | | |
|--------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | | 100 MPa (10 min) | 300 MPa (10 min) | 500 MPa (10 min) | 500 MPa (15 min) |
| 3 | 0.902±0.001 ^{de} | 0.878±0.001 ^{cd} | 0.881±0.003 ^{cd} | 0.867±0.002 ^{ab} | 0.864±0.001 ^{ab} |
| 6 | 0.905±0.001 ^{de} | 0.883±0.001 ^{cd} | 0.885±0.001 ^{cd} | 0.871±0.001 ^{ab} | 0.869±0.001 ^{ba} |
| 9 | 0.906±0.001 ^{de} | 0.891±0.001 ^{cd} | 0.888±0.003 ^{cd} | 0.875±0.001 ^{ab} | 0.872±0.002 ^a |
| 12 | 0.907±0.001 ^{cd} | 0.901±0.001 ^{cd} | 0.891±0.002 ^{ab} | 0.879±0.005 ^a | 0.879±0.002 ^a |
| 15 | 0.898±0.001 ^{cd} | 0.898±0.002 ^{cd} | 0.886±0.001 ^{ab} | 0.876±0.001 ^a | 0.875±0.001 ^{da} |
| 30 | 0.878±0.001 ^{cd} | 0.889±0.002 ^{cd} | 0.874±0.004 ^{ab} | 0.871±0.001 ^{ab} | 0.870±0.001 ^{ba} |
| 45 | 0.873±0.003 ^a | 0.879±0.003 ^a | 0.868±0.002 ^a | 0.877±0.002 ^a | 0.865±0.002 ^a |

2.2.3 超高压对养殖大黄鱼TVB-N值的影响

表 4 超高压处理和未处理的养殖大黄鱼样品在4℃保藏期内TVB-N值变化
Table 4 TVB-N changes in cultured large yellow croaker samples without and with HHP treatments during storage at 4℃

| 贮藏时间/d | 0.1 MPa (对照) | 超高压处理 | | | | mg/100 g |
|--------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------|
| | | 100 MPa (10 min) | 300 MPa (10 min) | 500 MPa (10 min) | 500 MPa (15 min) | |
| 3 | 10.130±0.017 ^{cd} | 9.877±0.011 ^{ab} | 8.127±0.012 ^a | 12.110±0.104 ^e | 10.953±0.021 ^{ad} | |
| 6 | 17.993±0.566 ^{cd} | 18.553±0.574 ^{cd} | 17.677±0.015 ^{cd} | 15.407±0.618 ^{ab} | 12.797±0.127 ^{ba} | |
| 9 | 27.163±0.006 ^{cd} | 20.873±0.012 ^{cd} | 16.233±0.011 ^a | 20.537±0.586 ^{bc} | 20.130±0.641 ^{ab} | |
| 12 | 35.937±0.006 ^{de} | 32.730±0.010 ^{cd} | 24.847±0.012 ^{ab} | 25.683±0.006 ^c | 23.883±0.011 ^{ab} | |
| 15 | 45.837±0.508 ^{cd} | 41.713±1.154 ^{cd} | 31.503±1.155 ^b | 30.237±0.453 ^{ab} | 27.557±0.384 ^a | |
| 30 | 87.817±0.110 ^{cd} | 69.967±0.473 ^{cd} | 56.840±0.035 ^b | 30.387±0.514 ^a | 30.577±0.185 ^a | |
| 45 | 225.313±0.046 ^{de} | 150.543±0.769 ^{cd} | 91.017±0.263 ^{cd} | 35.503±1.132 ^{ab} | 33.137±0.962 ^{ba} | |

大黄鱼肉中所含TVB-N的量随着腐败的进程而逐渐增加，与肉品腐败程度成正比。从表4得知，对照组和实验组的TVB-N值随着贮藏时间延长而增加，但是不同压力处理有着不同的影响，但是总体是高压和长的保压时间有利于控制TVB-N的产生。实验组与对照组比较，显著降低了大黄鱼肌肉中TVB-N的含量，且施加的压强越大，TVB-N值增加得越缓慢。贮藏到第9天时，对照组的TVB-N值已超过生食标准，而经过超高压加工的都还低于25 mg/100 g。压力越高越有利于抑制腐败，但是对产品的色泽有显著影响。贮藏期内不同高压处理的样品对TVB-N值有显著性差异 ($P<0.05$)。实验表明，超高压可以显著降低TVB-N的生成。TVB-N值固定的合适范围如下：TVB-N<25 mg/100 g，很好；25 mg/100 g<TVB-N<30 mg/100 g，好；30 mg/100 g<TVB-N<35 mg/100 g，可销售；TVB-N>35 mg/100 g，变质。

2.2.4 超高压对养殖大黄鱼TMA值的影响

表5 超高压处理和未处理的养殖大黄鱼样品在4℃保藏期内TMA值变化
Table 5 TMA changes in cultured large yellow croaker samples without and with HHP treatments during storage at 4℃

| 贮藏时间/d | 0.1 MPa (对照) | 超高压处理 | | | |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | 100 MPa (10 min) | 300 MPa (10 min) | 500 MPa (10 min) | 500 MPa (15 min) |
| 3 | 1.723±0.067 ^{1A} | 1.906±0.121 ^{1B} | 2.560±0.017 ^{1C} | 1.850±0.069 ^{1AB} | 2.873±0.065 ^{1D} |
| 6 | 1.467±0.011 ^{1A} | 2.080±0.121 ^{1B} | 2.009±0.137 ^{1C} | 2.167±0.063 ^{1AB} | 3.011±0.010 ^{1D} |
| 9 | 1.617±0.012 ^{1A} | 2.313±0.144 ^{1B} | 2.730±0.156 ^{1C} | 2.333±0.006 ^{1B} | 2.833±0.127 ^{1C} |
| 12 | 3.740±0.451 ^{1C} | 3.057±0.029 ^{1B} | 3.113±0.040 ^{1B} | 2.427±0.092 ^{1A} | 3.102±0.199 ^{1B} |
| 15 | 12.880±0.156 ^{1D} | 11.977±0.820 ^{1C} | 6.160±0.061 ^{1B} | 2.923±0.051 ^{1A} | 3.063±0.064 ^{1A} |
| 30 | 20.190±0.086 ^{1D} | 19.163±0.681 ^{1C} | 16.067±0.150 ^{1B} | 3.407±0.275 ^{1A} | 3.283±0.109 ^{1A} |
| 45 | 33.857±0.150 ^{1E} | 27.923±0.629 ^{1D} | 20.893±0.755 ^{1C} | 6.222±0.468 ^{1B} | 4.957±0.064 ^{1A} |

新鲜的鱼类本来就有TMA氧化物,是一种无味的非蛋白质化合物,它有调节渗透压的功能,并且含量随着水产品的种类、环境、季节、大小和年龄的不同而改变。表5显示,贮藏期内不同高压处理的样品对TMA值有显著性差异($P<0.05$)。随着贮藏时间的延长,对照组和实验组的TMA值均逐渐上升,也就意味着鱼体鲜度在下降。对照组的样品从第0天的1.723 mg/100 g上升到第45天的33.857 mg/100 g,而经过500 MPa的处理,样品第45天的TMA值为6.222 mg/100 g和4.957 mg/100 g。未处理过的样品在4℃条件下保藏,在第21天时10 mg/100 g为鱼类TMA含量的上限。结果显示,样品经500 MPa处理后,在第45天TMA值也不会超过上限的,说明超高压有利于抑制氧化TMA的还原作用,减少TMA的生成。

2.2.5 超高压对养殖大黄鱼TBA值的影响

表6 超高压处理和未处理的养殖大黄鱼样品在4℃保藏期内TBA值变化
Table 6 TBA changes in cultured large yellow croaker samples without and with HHP treatments during storage at 4℃

| 贮藏时间/d | 0.1 MPa (对照) | 超高压处理 | | | |
|--------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| | | 100 MPa (10 min) | 300 MPa (10 min) | 500 MPa (10 min) | 500 MPa (15 min) |
| 3 | 1.434±0.023 ^{1A} | 1.993±0.007 ^{1B} | 2.004±0.012 ^{1C} | 2.968±0.061 ^{1D} | 3.077±0.187 ^{1E} |
| 6 | 1.249±0.082 ^{1A} | 3.874±0.003 ^{1B} | 6.541±0.094 ^{1C} | 4.915±0.087 ^{1D} | 5.811±0.266 ^{1E} |
| 9 | 1.303±0.012 ^{1A} | 3.497±0.021 ^{1B} | 5.942±0.854 ^{1C} | 3.301±0.009 ^{1D} | 4.594±0.174 ^{1D} |
| 12 | 9.707±0.008 ^{1A} | 6.198±0.006 ^{1B} | 5.845±0.005 ^{1C} | 5.404±0.271 ^{1D} | 4.411±0.051 ^{1D} |
| 15 | 13.299±0.430 ^{1A} | 9.008±0.007 ^{1A} | 4.984±0.079 ^{1B} | 5.067±0.067 ^{1B} | 4.105±0.108 ^{1B} |
| 30 | 21.427±0.075 ^{1E} | 19.511±0.003 ^{1D} | 10.137±0.035 ^{1A} | 6.475±0.032 ^{1C} | 3.395±0.033 ^{1B} |
| 45 | 33.756±0.225 ^{1D} | 27.811±0.002 ^{1C} | 16.586±0.011 ^{1B} | 6.413±0.021 ^{1AB} | 4.330±0.061 ^{1A} |

从表6来看,除了对照组和100 MPa处理样品的TBA值是随着保藏期的延长而增加外,其余经过超高压处理样品的TBA值都是呈下降趋势,且施加的压力越大下降越明显。贮藏期内不同高压处理的样品对TBA值有显著性差异($P<0.05$)。后期的上升是由于时间的延长使得自动氧化加速,并且前期产生的物质加速氧化,但是

高压处理的样品,其TBA的含量还是低于未处理样品在相同贮藏时间的含量。Wada^[24]则认为高压处理后脂肪氧化是受肉中变性蛋白质的协同作用影响,释放了金属离子,脂类氧化降解使产品的颜色、香味、组织结构甚至营养成分等都会发生变化^[25]。从表6可以看出,高压和保压时间的处理可以有效地控制TBA的产生,有利于防止样品的油脂氧化。

2.2.6 超高压对养殖大黄鱼菌落总数的影响

表7 超高压处理和未处理的养殖大黄鱼样品在4℃保藏期内菌落总数变化

Table 7 TVC changes in cultured large yellow croaker samples without and with HHP treatments during storage at 4℃

| 贮藏时间/d | 0.1 MPa (对照) | 超高压处理 | | | |
|--------|---|---|--|--|---|
| | | 100 MPa (10 min) | 300 MPa (10 min) | 500 MPa (10 min) | 500 MPa (15 min) |
| 3 | $1.7 \times 10^3 \pm 1.4 \times 10^{3AC}$ | $1.2 \times 10^3 \pm 2.8 \times 10^{3AB}$ | $1.6 \times 10^3 \pm 5.6 \times 10^{3A}$ | $10^3 \pm 2.8 \times 10^{3A}$ | $7.3 \times 10^2 \pm 98^{1A}$ |
| 6 | $8.6 \times 10^3 \pm 4.2 \times 10^{3B}$ | $5.7 \times 10^3 \pm 4.2 \times 10^{3B}$ | $3.8 \times 10^3 \pm 2.8 \times 10^{3A}$ | $5.3 \times 10^3 \pm 9.9 \times 10^{3A}$ | $3.1 \times 10^3 \pm 1.4 \times 10^{3AB}$ |
| 9 | ∞ | ∞ | $5.1 \times 10^3 \pm 4.2 \times 10^{3B}$ | $10^4 \pm 2.8 \times 10^{3B}$ | $6.8 \times 10^3 \pm 2.8 \times 10^{3B}$ |
| 12 | ∞ | ∞ | ∞ | $2 \times 10^4 \pm 2.8 \times 10^{3C}$ | $10^4 \pm 2.8 \times 10^{3C}$ |
| 15 | ∞ | ∞ | ∞ | $2.8 \times 10^4 \pm 2.8 \times 10^{3C}$ | $1.7 \times 10^4 \pm 1.4 \times 10^{3C}$ |
| 30 | ∞ | ∞ | ∞ | $8 \times 10^4 \pm 2.8 \times 10^{3D}$ | $3.8 \times 10^4 \pm 5.6 \times 10^{3D}$ |
| 45 | ∞ | ∞ | ∞ | $1.1 \times 10^5 \pm 1.4 \times 10^{3E}$ | $5.7 \times 10^4 \pm 7 \times 10^{3E}$ |

注: ∞不可数。

表7显示了不同压力处理样品后在第3、6、9、12、15、30、45天菌落总数的变化。对照组在第9天时菌落总数已经不可数了,而500 MPa处理后的样品,经检测后表明在45 d时菌落总数的对数还不到6。贮藏期内不同高压处理的样品对菌落总数有显著性差异($P<0.05$)。实验表明,超高压不仅瞬间杀菌效果好,还能有效延长大黄鱼的保质期。

3 结论

3.1 超高压的处理压力和时间对样品的影响

样品的pH值随着压力和保压时间的延长而略有上升;随着处理压力的增大, a_w 随压力的升高而减小;TVB-N值随着压力的增加呈减小的趋势;TBA值随着压力的上升而增大;TMA值略有上升但幅度不大;菌落总数随压力增加明显降低。超高压的杀菌效果更为显著,500 MPa、15 min时菌落总数最少;超高压会使TBA值上升,促进鱼肉脂肪氧化;TVB-N值随着压力的增加呈减小的趋势,压力和时间对样品的TVB-N值有显著性差异($P<0.05$);黄鱼的TMA值随着压力的增加和时间的延长而增大,影响样品的鲜度。综合分析,400 MPa、15 min处理过的大黄鱼品质是各个指标变化的拐点,出现部分指标变化较大,因此在选择400 MPa、15 min作为处理的参数,但是从保鲜整体上来看,500 MPa、15 min为最佳的保鲜处理参数。

3.2 超高压处理与未处理样品的贮藏特性

未经处理大黄鱼的pH值在贮藏期下降,超高压处理过的大黄鱼pH值贮藏到12 d左右时是下降的,贮藏后期又有不同程度的上升。超高压处理和未处理黄鱼的 a_w 在贮藏期间都先上升再下降并且与原样相差不大。超高压处理和未处理黄鱼的TVB-N值随着贮藏时间延长而增加,压力越高越有利于抑制腐败。超高压有利于抑制氧化TMA值的还原作用,减少TMA值的生成。500 MPa处理过的大黄鱼TVB-N和TMA值明显低于对照组。超高压处理样品的TBA值在贮藏期间都是呈下降趋势,且施加的压力越大下降越明显。超高压不仅瞬间杀菌效果好,还能有效延长大黄鱼的保质期。

参考文献:

- [1] 卢春霞. 养殖大黄鱼脱脂脱腥工艺优化及其风味成分研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2011: 24-34.
- [2] 浙江宁波水产市场带鱼销量领先[EB/OL]. <http://www.foodqs.cn/>, 2013-01-10.
- [3] 杨华. 养殖大黄鱼脱脂脱腥技术及品质研究[D]. 宁波: 宁波大学, 2004: 68-71.
- [4] 吴晓梅, 孙志栋, 陈惠云. 食品超高压技术的发展及应用前景[J]. 中国农村小康, 2006(1): 50-52.
- [5] 纵伟, 梁茂雨, 申瑞玲. 超高压技术对水产品的影响[J]. 北京水产, 2006(6): 52-55.
- [6] LAKSHMANAN R. Potential applications of high pressure for improvement in salmon quality[J]. Trends in Food Science & Technology, 2003, 14: 354-363.
- [7] 邓记松. 超高压处理海珍品保鲜实验研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009: 52-63.
- [8] CHUNG Y C, GEBREHIWOT A, FARKAS D F, et al. Gelation of surimi by high hydrostatic pressure[J]. Journal of Food Science, 1994, 59(3): 523-524.
- [9] RAMIREZ-SUAREZ J C, MORRISSEY M T. Effect of high pressure processing (HPP) on shelf life of albacore tuna (*Thunnus alalunga*) minced muscle[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2006, 7(1): 19-27.
- [10] 周燕侠. 我国水产品加工存在问题及发展方向[J]. 科学养鱼, 2003(3): 57.
- [11] MARCOS B, KERRY I P, MULLEN A M. High pressure induced changes on sarcoplasmic protein and quality indicators[J]. Meat Science, 2010, 85(1): 115-120.
- [12] 邵懿, 薛长湖, 董平. 超高压技术在水产品加工中的应用[J]. 渔业现代化, 2007, 34(4): 58-60.
- [13] AMARAL S M, DOMINIQUE C, ALAIN L, et al. Physicochemical changes induced in carp (*Cyprinus carpio*) fillets by high pressure processing at low temperature[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2006, 7: 13-18.
- [14] KEUK Z A, YUN H, RUTLEY D L, et al. The effect of high pressure on microbial population, meat quality and sensory characteristics of chicken breast fillet[J]. Food Control, 2010, 22(1): 6-12.
- [15] 张蕾, 陆海霞, 励建荣. 超高压处理对凡纳滨对虾品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2010, 31(12): 1-6.
- [16] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准: 食品微生物学检验[M]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 1-16.
- [17] 许龙福, 俞飞兰, 胡振友, 等. 火腿中三甲胺氮测定方法的修订及验证[J]. 预防医学论坛, 2005(6): 641-642.
- [18] 关志苗. 水分活度及其在水产食品保藏上的意义[J]. 水产科学, 2004, 15(2): 35-37.
- [19] 章银良, 夏文水. 超高压对腌鱼保藏的影响[J]. 安徽农业科学, 2007, 35(9): 2636-2638.
- [20] GRAM L, HAN S H H. Microbiological spoilage of fish and fish produce[J]. International Journal of Food Microbiology, 1996, 33: 121-137.
- [21] 刘延奇, 吴史博. 超高压对食品品质的影响[J]. 食品研究与开发, 2008, 29(3): 137-140.
- [22] BRIONES-LABARCA V, PEREZ-WON M, ZAMARCA M, et al. Effects of high hydrostatic pressure on microstructure, texture, colour and biochemical changes of red abalone (*Haliotis rufescens*) during cold storage time[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2012, 3(2): 42-50.
- [23] 张勇, 段旭昌, 李绍峰, 等. 超高压杀菌灭酶影响因素探讨[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(7): 140-143.
- [24] WADA S. In high pressure and biotechnology[J]. Montrouge: John Libbey Eurotext, 1992, 4(7): 235.
- [25] 姜琳琳. 鱼肉中挥发性风味物质的研究进展[J]. 渔业现代化, 2007, 34(5): 54-56.