

过氧乙酸和二氧化氯清洗剂对熟制小龙虾 贮藏品质的影响

罗小莹^{1,2}, 李述刚^{1,3}, 褚上¹, 吴文锦², 熊光权², 乔宇²,
汪兰^{2*}, 杨玉平^{4*}, 康骏⁵, 章登华⁶

(1. 湖北工业大学生物工程与食品学院, 武汉 430064; 2. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 武汉 430064; 3. 合肥工业大学食品与生物工程学院, 合肥 230000; 4. 武汉药品医疗器械检验所, 武汉 430075; 5. 湖北潜网生态小龙虾产业园集团有限公司, 潜江 433100; 6. 湖北楚虾王食品科技有限公司, 潜江 433100)

摘要: **目的** 研究过氧乙酸和二氧化氯清洗剂对熟制小龙虾贮藏品质的影响。**方法** 将小龙虾分别置于自来水(对照)、0.3%的过氧乙酸(peroxyacetic acid, PA)、100 mg/L 的二氧化氯(chlorine dioxide, ClO₂)中鼓泡清洗, 清洗后的小龙虾熟制后在4°C贮藏, 以菌落总数、挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)、硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid reactive substance, TBARs)、质构、色度、羰基含量、巯基含量为指标, 分析清洗剂对熟制小龙虾贮藏品质和蛋白质氧化的影响。**结果** 贮藏24 d, 对照组、PA组和ClO₂组TVB-N值分别是35.03、29.39和30.74 mg/100 g, TBARs值分别是0.15、0.16、0.17 mg/kg; 在贮藏过程中, 结合水占比下降, 不易流动水和自由水上升, 羰基含量上升, 总巯基含量下降, 肌肉内部硬度上升; 菌落总数结果表明PA和ClO₂清洗能使小龙虾货架期延长6 d; 与ClO₂组相比, PA组的小龙虾尾肉硬度值偏大, 蛋白羰基含量上升速率快。**结论** 综合菌落总数和理化指标结果考虑, 推荐使用100 mg/L的ClO₂进行小龙虾加工前清洗为宜。

关键词: 小龙虾; 过氧乙酸; 二氧化氯; 清洗; 贮藏

Effects of peroxyacetic acid and chlorine dioxide detergents on storage quality of cooked *Procambarus clarkii*

LUO Xiao-Ying^{1,2}, LI Shu-Gang^{1,3}, CHU Shang¹, WU Wen-Jin², XIONG Guang-Quan²,
QIAO Yu², WANG Lan^{2*}, YANG Yu-Ping^{4*}, KANG Jun⁵, ZHANG Deng-Hua⁶

(1. School of Food and Biological Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430064, China; 2. Institute of Agro-products Processing and Nuclear Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Science, Wuhan 430064, China; 3. School of Food and Biological Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230000, China; 4. Wuhan Institute for Drug and Medical Device Control, Wuhan 430075, China; 5. Hubei Qianwang Ecological Crayfish Industrial Park Group Corporation, Qianjiang 433100, China; 6. Hubei Chu Crayfish King Food Technology Co., Ltd., Qianjiang 433100, China)

基金项目: 湖北省揭榜制科技项目(2022BEC030)、湖北省重点研发计划项目(KJCXQS2022000503)、湖北省农机装备补短板核心技术应用攻关项目(HBSNYT202221)、淡水鱼虾肌肉蛋白质胶体特性与品质调控关键技术项目(W2020JSKF0584)

Fund: Supported by the Hubei Province Jiebang Science and Technology Project (2022BEC030), the Key Research and Development Program of China (KJCXQS2022000503), the Hubei Province Agricultural Machinery Equipment Short Board Core Technology Application Research Project (HBSNYT202221), and the Colloidal Properties and Quality Control Key Technology of Freshwater Fish and Shrimp Muscle Protein (W2020JSKF0584)

*通信作者: 汪兰, 博士, 研究员, 主要研究方向为畜禽水产品保鲜加工与综合利用。E-mail: lilywang_2016@163.com

杨玉平, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。E-mail: 280731104@qq.com

*Corresponding author: WANG Lan, Ph.D, Professor, Institute of Agro-products Processing and Nuclear Agricultural Technology, Shizishan Street, Hongshan District, Wuhan 430064, China. E-mail: lilywang_2016@163.com

YANG Yu-Ping, Master, Engineer, Wuhan Institute for Drug and Medical Device Control, Gaoxin Avenue, Wuhan 430075, China. E-mail: 280731104@qq.com

ABSTRACT: Objective To study the effects of peroxyacetic acid and chlorine dioxide cleaning agents on the storage quality of cooked *Procambarus clarkii*. **Methods** The *Procambarus clarkii* were bubbled and cleaned in tap water (control), 0.3% peroxyacetic acid (PA) and 100 mg/L chlorine dioxide (ClO₂), respectively. The cleaned *Procambarus clarkii* were cooked and stored at 4°C. The effects of cleaning agents on the storage quality and protein oxidation of cooked *Procambarus clarkii* were analyzed by the indexes of total bacterial count, volatile basic nitrogen (TVB-N), thiobarbituric acid reactive substance (TBARs), texture, chromaticity, carbonyl content and sulfhydryl content. **Results** After 24 days of storage, the TVB-N values were 35.03, 29.39 and 30.74 mg/100 g and TBARs values were 0.15, 0.16 and 0.17 mg/kg in the control, PA and ClO₂ groups, respectively. During storage, the percentage of bound water decreased, less mobile water and free water increased, carbonyl content increased, total sulfhydryl content decreased, and internal muscle hardness increased. The results of the total number of colonies showed that the purification of PA and ClO₂ could extend the shelf life of *Procambarus clarkii* by 6 d. Compared with the ClO₂ group, the hardness value of *Procambarus clarkii* tail meat in the PA group was higher, and the protein carbonyl content increased rapidly. **Conclusion** Considering the results of total number of bacteria and physicochemical indexes, it is recommended to use ClO₂ of 100 mg/L to purify *Procambarus clarkii* before processing.

KEY WORDS: *Procambarus clarkii*; peroxyacetic acid; chlorine dioxide; purification; storage

0 引言

小龙虾别名克氏原螯虾(*Procambarus clarkii*), 是中国重要的淡水经济虾类, 因其营养价值高, 味道鲜美独特而深受消费者喜爱^[1]。目前小龙虾的生长环境主要为江河、湖泊、池塘和稻田等, 这容易使其表面携带大量微生物和泥沙^[2]。因此, 在食用或加工之前仔细清洗小龙虾是至关重要的。目前, 小龙虾的清洗方法主要包括家庭清洗和现代技术(酸性电解水^[3]、超声波清洗和臭氧水清洗^[4]等), 但这些方法存在清洗效果差、安装和维护成本高的缺点, 限制了其工业化应用。为了提高杀菌效果, 最大限度地减少小龙虾营养和感官特性的不利影响, 迫切需要在采后加工前开发有效、安全的清洗方法。

过氧乙酸(peroxyacetic acid, PA)是一种具有广谱抗菌活性的高效消毒剂, 主要用于农业、食品加工和医疗设施^[5]。PA的作用机制是通过羟基自由基氧化破坏微生物蛋白质和酶, 从而达到杀菌效果^[6], PA的分解产物是乙酸、过氧化氢和氧气, 不会导致溶液中产生有毒残留物^[7]。PA作为一种有效的抗菌剂已成功应用于生鲜农产品的杀菌处理。例如, DAKWA等^[8]发现, 用80 mg/L的PA清洗完整的菠菜后, 细菌多样性减少。ZHAO等^[9]观察到, 用200 mg/L的PA溶液浸泡鲭鱼鱼片10 min, 可使无害李斯特菌、大肠杆菌和荧光假单胞菌的灭活率更高。二氧化氯(chlorine dioxide, ClO₂)是一种水溶性强氧化剂, 被广泛应用于饮用水消毒, 水产品及果蔬减菌等方面^[10]。ClO₂的减菌机制是通过破坏细胞膜上的蛋白质和脂质结构, 改变细胞膜的通透性, 从而达到对微生物灭活的作用^[11]。孟思妤等^[12]研究发现, 0.2 mg/L的ClO₂溶液浸泡淡水虾20 min可有效清除虾鳃

上的附着菌。

PA和ClO₂作为高效减菌剂已广泛应用于饮用水消毒、果蔬清洗和水产品减菌保鲜等方面^[13-16], 但作为清洗剂应用于小龙虾净化研究相对较少。本研究以小龙虾为实验对象, 通过前期预实验筛选, 采用自来水、0.3%的PA、100 mg/L的ClO₂对小龙虾进行鼓泡清洗, 清洗后的小龙虾经熟制后在4°C贮藏, 分析不同清洗剂对熟制小龙虾贮藏期间理化特性和蛋白质氧化程度的影响, 以期通过清洗处理降低小龙虾产品的微生物含量, 延长产品贮藏期, 为PA和ClO₂清洗剂应用于小龙虾采后加工前清洗提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

鲜活的小龙虾(体长8~10 cm, 体重20 g±5 g): 2022年4-8月购于湖北省武汉市白沙洲水产品批发市场; 稳定性ClO₂粉剂(有效氯含量8%, 山东任能生物科技有限公司); PA溶液(16%~23%, 山东圣旺药业股份有限公司); 硼酸、三氯乙酸等其他试剂(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)。

HG-250W/220V 鼓风机(常州大海机电有限公司); DL-CJ-2NDH 超净工作台(北京东联哈尔仪器制造有限公司); UH5300 紫外可见分光光度计(日本日立公司); CR-400/410 色彩色差计[美能达(中国)投资有限公司]; TA-XT Plus 质构仪(英国SMS公司); PEN3 电子鼻(北京盈盛恒泰科技有限责任公司); NMI20-025V-I 核磁共振成像分析仪(苏州纽迈分析仪器股份有限公司); GL-21M 高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司); Spark 酶标

仪(瑞士 Tecan 仪器公司); ME204/02 电子天平(精度 0.1 mg, 瑞士梅特勒-托利多有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理

溶液浓度通过前期预实验确定。将购买的小龙虾等量分成 3 组进行净化处理, 对照组: 自来水鼓泡清洗; PA 组: 0.3% 的 PA 溶液鼓泡清洗; ClO₂ 组: 100 mg/L 的 ClO₂ 溶液鼓泡清洗。清洗过程中虾与清洗溶液的重量比为 1:10 (*m:m*), 鼓泡流速为 244.86 L/min, 鼓泡清洗时间为 30 min。将清洗后的小龙虾放在碎冰上致晕, 然后用厚度为 22 丝的铝箔真空包装袋包装, 最后将包装好的小龙虾置于蒸箱内进行熟化, 设定条件为: 汽蒸、100℃、30 min。熟制后的小龙虾贮藏在 4℃冰箱中, 分别在 0、6、12、18、24 d 取样进行各项指标检测。

1.2.2 菌落总数的测定

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》的方法进行测定。

1.2.3 挥发性盐基氮含量测定

参照 GB 5009.228—2016《食品安全国家标准 食品中挥发性盐基氮的测定》中的自动凯氏定氮仪法进行测定。

1.2.4 硫代巴比妥酸含量测定

参照 GB 5009.181—2016《食品安全国家标准 食品中丙二醛的测定》中的分光光度法进行测定并稍作修改。称取样品 3 g 置于 50 mL 离心管中, 准确加入 30 mL 10% 三氯乙酸混合液, 5000 r/min 均质 1 min, 摇匀后置于恒温振荡器上 50℃ 振荡 30 min, 取出, 冷却至室温后用双层定性滤纸过滤备用。准确移取 5 mL 滤液和 5 mL 0.02 mol/L 的硫代巴比妥酸水溶液置于具塞比色管中, 混匀后置于 90℃ 水浴锅中反应 30 min, 取出, 冷却后于 532 nm 处测定吸光度。结果以每千克虾肉中所含的丙二醛毫克数 (mg/kg 虾肉) 表示。

1.2.5 色差测定

使用色差仪对小龙虾尾部第 2 节肌肉进行测定, 记录测定尾肉的亮度值 (L^*) 和红色值 (a^*), 每组样品测 6 次, 取平均值。

1.2.6 质构测定

参考 FAN 等^[17]的方法进行质构测定。将小龙虾去壳尾肉置于质构装载平台上, 使用 P/2 圆柱探针测定虾尾第 2 节处质构特性(硬度、弹性)。测试参数如下: 测试前速率、测试速率、返回速率均为 1.0 mm/s、压缩距离 3.0 mm、保持时间 30 s、触发力 5×g。每个样品做 10 次平行, 结果取平均值。

1.2.7 电子鼻测定

参考周明珠等^[18]的方法进行测定。将去壳后的虾尾肉剁碎, 准确称取 2 g 虾肉置于电子鼻顶空瓶中, 将样品放入 35℃ 水浴锅中平衡 30 min 后进行测定, 测定条件为: 清

洗时间 100 s、测试时间 120 s, 最后选用 116~120 s 的特征值进行分析。

1.2.8 低场核磁共振分析

参考 CHEN 等^[19]的方法对小龙虾尾肉的水分分布进行测定。将小龙虾尾肉置于 30 mm 孔径大小的核磁管中, 使用 Carr-Purcell-MeiboomGill (CPMG) 序列测定样品的横向弛豫时间 (T_2)。实验参数设置如下: 采样频率 100 kHz, 90℃ 脉冲时间 8.52 μs, 回波时间 1.000 ms, 回波次数 1000, 扫描结束后利用仪器内置的反演软件对数据进行拟合, 以获得样品中不同水分的弛豫时间和峰面积。每组样品 3 个平行。

1.2.9 蛋白氧化特性

(1) 羰基含量测定

参考 MESQUITA 等^[20]的方法并稍作修改。取 0.4 mL 的蛋白溶液与 0.4 mL 10 mmol/L 2,4-二硝基苯肼溶液(用 0.5 mol/L H₃PO₄ 溶解)混合, 室温下反应 10 min 后加入 0.2 mL 6 mol/L NaOH 溶液, 继续室温下反应 10 min。以 0.4 mL 高盐缓冲液加入 0.4 mL 2,4-二硝基苯肼溶液作为空白, 反应液在 450 nm 处测吸光值, 结果用每毫克蛋白中羰基含量 (nmol/mg 蛋白) 表示。

(2) 巯基含量测定

参考 BENJAKUL 等^[21]的方法并稍作修改。取 0.5 mL 蛋白溶液置于 10 mL 离心管, 加入 4.5 mL 0.2 mol/L Tris-HCl(其中含 8 mol/L 尿素, 10 mmol/L EDTA, 2% 十二烷基硫酸钠, pH 7.0) 缓冲液, 混匀后室温放置 30 min, 再加入 0.5 mL 0.1% 5,5'-二硫代双(2-硝基苯甲酸) [5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid), DTNB] (Tris-HCl, pH 8.0), 混匀后于 40℃ 水浴锅中反应 25 min, 最后在 412 nm 处测定吸光度, 空白管用高盐缓冲液代替样品。其摩尔消光系数为 13600 L/(mol·cm), 结果用每克蛋白所含巯基含量 (μmol/g 蛋白) 表示。

1.3 数据处理与分析

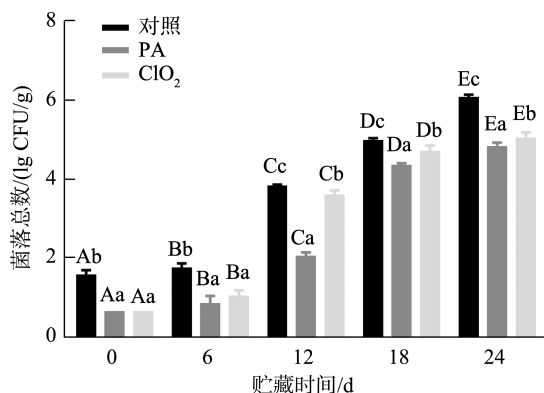
数据采用 Microsoft Excel 2016 软件和 SPSS 20.0 软件进行分析处理, 数据结果以平均值±标准偏差表示, 采用 Origin 2022 软件和 GraphPad Prism 8 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 熟制小龙虾贮藏期间菌落总数的变化

菌落总数是判断食品品质的一个重要指标。根据 GB 10136—015《食品安全国家标准 动物性水产制品》规定, 熟制动物性水产制品的菌落总数限量标准为 ≤5 lg(CFU/g), 菌落总数超过此临界值时不宜再食用。由图 1 可知, 3 组处理样品中的菌落总数均随贮藏时间的延长而增加。其中对照组在第 18 d 时, 菌落总数为 5.02 lg(CFU/g), 超过规定的限值, 而 PA 处理组和 ClO₂ 处理组的菌落总数分别为 4.40 lg(CFU/g) 和 4.76 lg(CFU/g), 显著低于对照组 ($P < 0.05$)。在贮藏的第 24 d,

ClO₂ 处理组的菌落总数为 5.09 lg(CFU/g), 超过了食用上限, 而 PA 处理组的菌落总数为 4.88 lg(CFU/g)。与对照组相比, PA 和 ClO₂ 前净化可以使熟制小龙虾的货架期延长 6 d, PA 处理组的抑菌效果更好。邹礼根等^[22]用 60 mg/L 的 ClO₂ 溶液对中国毛虾消毒 4~6 min 后可使菌落总数降低 97.45%, 加工后虾皮产品的菌落总数降低 58.68%, 提高了产品的质量, 这与本研究的结果一致。



注: 不同大写字母表示组内显著性差异, $P < 0.05$; 不同小写字母表示组间显著性差异, $P < 0.05$, 下同。

图 1 净化后熟制小龙虾在贮藏期间菌落总数的变化

Fig.1 Changes in the total number of bacterial colonies of cooked crayfish after purification during storage

2.2 熟制小龙虾贮藏期间挥发性盐基氮含量的变化

挥发性盐基氮(total volatile basic nitrogen, TVB-N)是蛋白质在微生物和内源酶的作用下分解产生的氨及其胺类碱性含氮物质, 可用于衡量水产品的新鲜程度^[23]。由图 2 可知, 在贮藏期间, 小龙虾产品的 TVB-N 含量不断上升, 在贮藏的第 24 d, 3 个处理组的 TVB-N 含量分别为 35.03、29.39、30.74 mg/100 g, 与对照组相比, PA 组和 ClO₂ 组中的 TVB-N 值上升相对缓慢。其原因可能是 PA 和 ClO₂ 对虾肉中的微生物活动产生了抑制作用, 从而降低了 TVB-N 上升的速度, 这与菌落总数的结果相对应。

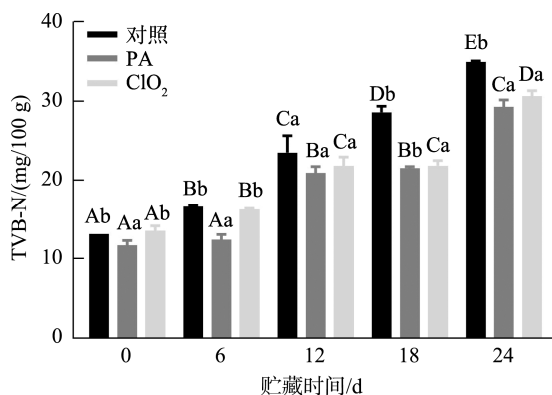


图 2 净化后熟制小龙虾在贮藏期间 TVB-N 值的变化

Fig.2 Changes in TVB-N values of cooked crayfish after purification during storage

2.3 熟制小龙虾贮藏期间硫代巴比妥酸含量的变化

硫代巴比妥酸(thiobarbituric acid reactive substance, TBARs)是油脂氧化的标志性次级氧化产物, 可用于评价水产品脂质氧化酸败的程度^[24]。由图 3 可知, 在贮藏前期, 小龙虾的 TBARs 值在 0.04~0.08 mg/kg 范围内缓慢上升, 不同处理组之间差异变化不明显, 表明虾肉的氧化程度较低。在贮藏的第 24 d, TBARs 值明显上升, 含量分别为 0.15、0.16、0.17 mg/kg, 其中 PA 组和 ClO₂ 组的 TBARs 值要高于对照组。KIM 等^[25]研究发现, 经 100 和 200 mg/L ClO₂ 处理的鲑鱼和红斑鱼片的 TBARs 显著高于对照组($P < 0.05$), 且呈剂量依赖性增加, 与本研究结果类似。TBARs 增加的原因可能是 PA 和 ClO₂ 的强氧化性使得虾肉中的不饱和脂肪酸更易被氧化, 从而加速了小龙虾脂质氧化酸败的程度。

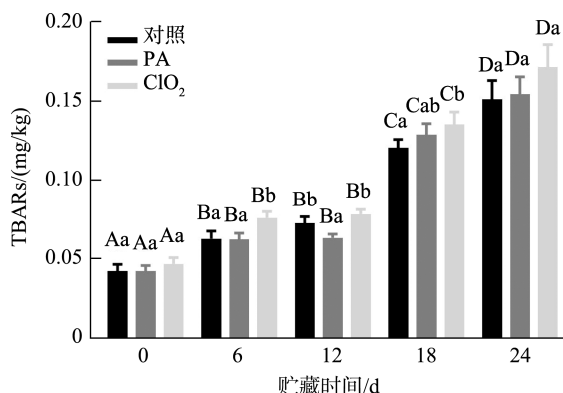


图 3 净化后熟制小龙虾在贮藏期间 TBARs 值的变化

Fig.3 Changes in TBARs values of cooked crayfish after purification during storage

2.4 熟制小龙虾贮藏期间色泽的变化

色泽是消费者对肉类质量判断的一个重要指标, 它会影响消费者的心理和购买决定。虾肉颜色的变化可以通过 L^* 和 a^* 的增加或减少来反映^[26]。由图 4 A 可知, 与第 0 d 相比, 贮藏后期 3 组样品的 L^* 增加。由图 4 B 可知, 3 个处理组的 a^* 在贮藏期间整体呈现出先增加后减少的趋势, 在第 18 d 时达到最大值。整个贮藏期间, PA 组的 a^* 要高于对照组和 ClO₂ 组。吴静^[27]用 40~50 mg/L 的 ClO₂ 浸泡处理罗非鱼鱼片发现, 随着处理时间的延长鱼片的 L^* 增加, a^* 减小, 与本研究结果相似。色泽的变化可能是由于 PA 和 ClO₂ 的强氧化性使得虾肉蛋白质氧化交联, 促进虾肉结构紧密, 影响了光的反射特征^[28-29]。

2.5 熟制小龙虾贮藏期间质构的变化

硬度和弹性是表征肉类质地的两个重要指标。由表 1 可知, 3 组小龙虾尾肉表面硬度呈现先增加后下降的趋势, 对照组和 PA 组在第 6 d 时表面硬度达到最大, ClO₂ 组在第 18 d 时达到最大, 贮藏后期表面硬度下降, 原因可能是存

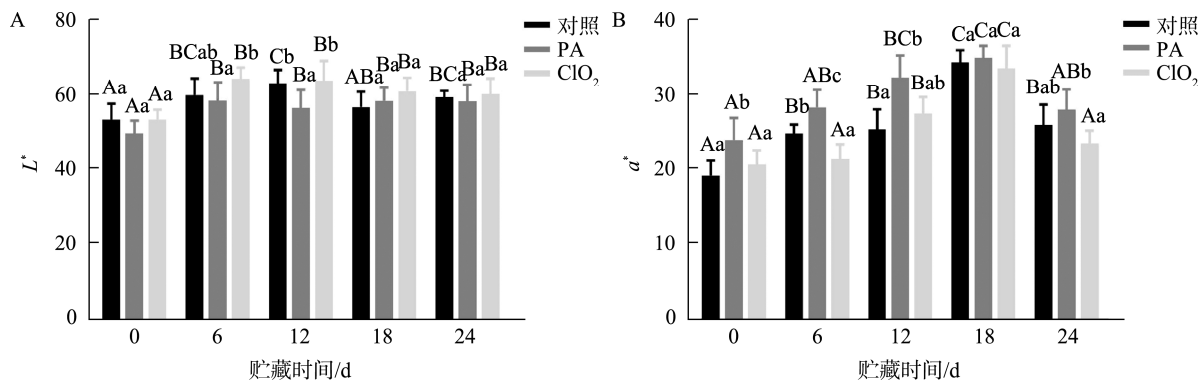
图4 净化后熟制小龙虾在贮藏期间 L^* 和 a^* 的变化Fig.4 Changes in L^* and a^* values of cooked crayfish after purification during storage

表1 净化后熟制小龙虾在贮藏期间质构参数(硬度和弹性)的变化

Table 1 Changes in textural parameters (hardness and elasticity) of cooked crayfish after purification during storage

清洗方式	贮藏时间/d	表面硬度/N	内部硬度/N	弹性/N
对照	0	63.46±1.94 ^{Aba}	2.28±0.19 ^{ABb}	53.05±1.39 ^{Aa}
	6	78.96±4.33 ^{Cb}	2.36±0.23 ^{ABb}	52.91±1.56 ^{Aa}
	12	70.76±6.34 ^{Ba}	2.41±0.23 ^{Ba}	53.30±2.32 ^{Aa}
	18	66.37±5.02 ^{Ba}	2.09±0.13 ^{Aa}	54.63±1.36 ^{Ab}
	24	58.56±5.42 ^{Aa}	2.09±0.19 ^{Aa}	54.05±2.39 ^{Aa}
PA	0	76.31±4.00 ^{Cb}	2.21±0.19 ^{Ab}	52.80±1.52 ^{Aa}
	6	88.68±5.78 ^{Dc}	2.24±0.07 ^{Aab}	52.57±1.45 ^{Aa}
	12	69.78±5.40 ^{Ba}	2.31±0.14 ^{Aa}	53.47±0.91 ^{Aa}
	18	66.82±4.71 ^{Ba}	3.12±0.23 ^{Bc}	53.72±1.67 ^{Aab}
	24	59.05±3.32 ^{Aa}	3.08±0.21 ^{Bc}	53.00±0.49 ^{Aa}
ClO ₂	0	64.85±4.97 ^{Aa}	1.91±0.13 ^{Aa}	52.08±1.47 ^{Aa}
	6	67.73±5.13 ^{Aba}	2.02±0.15 ^{Aa}	51.96±1.30 ^{Aa}
	12	71.75±4.10 ^{Aba}	2.46±0.18 ^{Ba}	53.92±1.85 ^{Aa}
	18	73.15±5.44 ^{Ba}	2.47±0.08 ^{Bb}	51.96±1.69 ^{Aa}
	24	65.77±4.47 ^{ABa}	2.55±0.24 ^{Bb}	53.48±1.98 ^{Aa}

注: 不同大写字母表示组内显著性差异, $P<0.05$; 不同小写字母表示组间显著性差异, $P<0.05$, 下同。

在于肌肉中的内源酶和微生物使虾肉蛋白发生降解, 虾肉质变差^[30]。对于内部硬度而言, 对照组也呈现先增加后降低的趋势, 而 PA 组和 ClO₂ 组则随着贮藏时间的延长而持续增加, 与 ClO₂ 组相比, PA 组的小龙虾尾肉硬度值偏大。这与吴静^[27]用 ClO₂ 处理罗非鱼片后硬度随处理时间的延长而增加的实验结果一致。在贮藏期间, 内部硬度增加的原因可能是 PA 和 ClO₂ 具有强氧化性, 在贮藏期间会加速蛋白氧化, 使蛋白质发生交联和聚集, 强化肌肉结构。3 组小龙虾尾肉弹性在整个贮藏期间没有明显变化 ($P>0.05$)。

2.6 熟制小龙虾贮藏期间电子鼻雷达图分析

雷达图是利用电子鼻的不同传感器所检测到的不同类型挥发性物质的特征图, 可根据响应值强度大小判断产品的新鲜度^[31]。由图 5 可知, 10 个传感器对不同净化方式和不同贮藏时间下虾肉中的风味物质都有响应, 且响应强

度各不相同。其中响应信号较突出的传感器有 W1W、W2W 和 W5S, 3 个传感器分别对无机硫化物、有机硫化物和氮氧化物敏感, 这可能与贮藏过程中巯基含量的减少和挥发性盐基氮物质的增加有关。3 个传感器响应信号强度随贮藏时间延长而逐渐增大, 其中对照组的响应值最高, PA 组的响应值最低, 表明 PA 和 ClO₂ 前净化有利于虾肉原有风味的保存, PA 净化的风味保存效果更佳。

2.7 熟制小龙虾贮藏期间水分分布情况

低场核磁共振技术作为一种非破坏性的快速检测方法常被用来监测肉制品中的水分分布和迁移情况, 可反映肉制品在加工、贮藏后的质量变化^[32]。不同贮藏时间下小龙虾肉中的多个水分群主要通过虾肉中水分子氢质子的横向弛豫时间 T_2 来反映^[33]。由表 2 可知, 小龙虾肉中存在 3 种水分群: 结合水 T_{21} (与蛋白质大分子紧密结合的水), 不易流动水 T_{22} (存在于肌原纤维中的水); 自由水 T_{23} (存在

于细胞间隙外可自由流动的水)^[34]。在贮藏期间, 3 组样品的 T_{21} 都向长弛豫时间迁移, P_{21} 峰占比下降, 表明结合水在向不易流动水方向转变。夏天兰^[35]对不同氧化程度的鸡胸肉肌原纤维蛋白热凝胶进行研究也得到了类似的结果, 分析原因可能是蛋白质氧化使得结合水与蛋白分子间作用力减弱, T_{21} 对应的水分子活性升高。随着贮藏时间的延长, 3 组样品的峰占比 P_{22} 和 P_{23} 上升, 表明不易流动水和自由水之间存在迁移现象^[36]。可能与虾肉的腐败变质, 蛋白质分解和脂肪氧化有关。

2.8 熟制小龙虾贮藏期间蛋白氧化程度分析

2.8.1 羰基含量

蛋白质羰基衍生物的形成可以反映蛋白质的氧化程度^[37]。如图 6A 所示, 随着贮藏时间的延长, 3 组样品的羰基含量均呈上升趋势, 贮藏初期(第 0 d), PA 组和 ClO_2 组的羰基含量显著低于对照组($P < 0.05$), 贮藏后期

(第 24 d), 3 组样品的羰基含量上升, PA 组的羰基含量上升速率快, 可能是 PA 的强氧化性会使蛋白质氧化的程度和速率增加。李文协等^[38]发现用臭氧水漂洗鲑鱼鱼糜后肌原纤维蛋白羰基含量增加, 这与本研究结果相似。

2.8.2 总巯基含量

巯基是组成蛋白质氨基酸残基中的功能基团, 其含量变化可以反映蛋白质变性和聚集的情况^[39]。如图 6B 所示, 随着贮藏时间延长, 对照组的总巯基含量逐渐下降, 但不同贮藏天数之间没有显著差异。PA 组和 ClO_2 组的总巯基含量也呈下降趋势, 且随贮藏时间的延长, 总巯基含量下降越多 ($P < 0.05$), 说明 PA 溶液和 ClO_2 溶液鼓泡清洗的小龙虾比自来水鼓泡清洗的小龙虾的巯基更易被氧化。分析原因可能是 PA 和 ClO_2 溶液中存在更多的自由基和活性氧会引发二硫键的形成, 促进其氧化。吴静^[27]用 ClO_2 水溶液处理罗非鱼也观察到蛋白质巯基含量显著下降的结果。

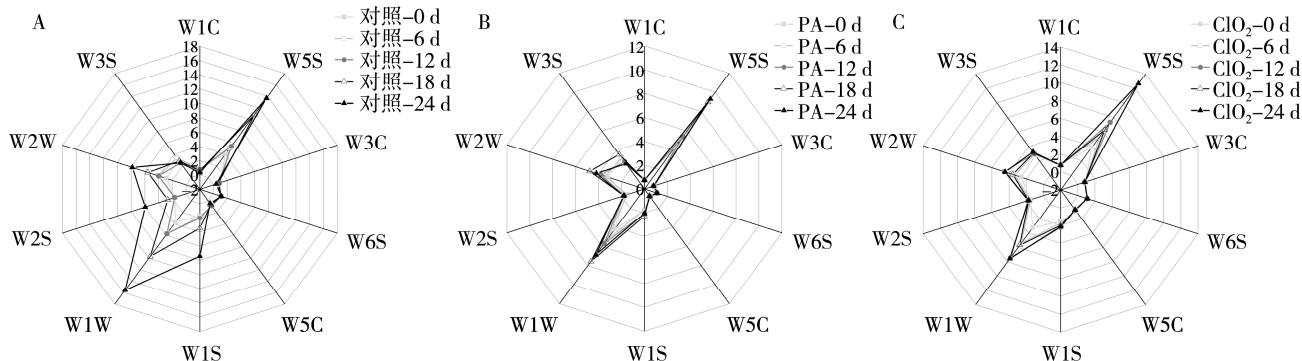


图 5 净化后熟制小龙虾在贮藏期间的电子鼻雷达图谱

Fig.5 E-nose radar profiles of cooked crayfish after purification during storage

表 2 净化后熟制小龙虾在贮藏期间水分分布情况

Table 2 Moisture distribution of cooked crayfish after purification during storage

清洗方式	贮藏时间/d	T_{21}/ms	T_{22}/ms	T_{23}/ms	$P_{21}/\%$	$P_{22}/\%$	$P_{23}/\%$
对照	0	1.08±0.09 ^{Aa}	36.91±0.60 ^{Cb}	629.17±16.01 ^{BCb}	4.10±0.39 ^{Da}	95.60±0.61 ^{Aa}	0.21±0.01 ^{Aa}
	6	1.12±0.11 ^{ABa}	33.80±1.32 ^{Ba}	659.91±47.57 ^{Cb}	3.38±0.28 ^{Cb}	97.02±0.79 ^{Ba}	0.26±0.01 ^{Ba}
	12	1.23±0.06 ^{BCab}	33.74±0.58 ^{Bb}	729.57±43.03 ^{Db}	3.25±0.31 ^{Cb}	96.32±0.66 ^{ABa}	0.24±0.01 ^{ABa}
	18	1.30±0.08 ^{Cb}	32.01±1.30 ^{Aa}	590.29±48.29 ^{Ba}	2.83±0.05 ^{Bb}	96.09±1.21 ^{Aa}	0.30±0.03 ^{Ca}
	24	2.71±0.23 ^{Dc}	31.74±1.51 ^{Ab}	521.49±45.74 ^{Ab}	0.88±0.05 ^{Aa}	95.73±0.58 ^{Aa}	0.49±0.03 ^{Da}
PA	0	1.09±0.10 ^{Aa}	38.52±1.77 ^{Cc}	559.22±42.62 ^{Ba}	3.80±0.39 ^{Ca}	96.29±0.46 ^{Ab}	0.23±0.01 ^{Aa}
	6	1.11±0.07 ^{Aa}	34.04±2.62 ^{Ba}	580.26±43.02 ^{Ba}	2.37±0.17 ^{Ba}	98.05±0.46 ^{Db}	0.26±0.01 ^{Aa}
	12	1.15±0.10 ^{Aa}	32.55±1.16 ^{ABa}	644.26±16.46 ^{Ca}	2.69±0.14 ^{Ba}	96.88±0.49 ^{Bab}	0.41±0.01 ^{Bb}
	18	1.18±0.07 ^{Aa}	32.34±1.24 ^{Aa}	541.41±30.92 ^{Ba}	2.34±0.19 ^{Ba}	97.50±0.33 ^{Cb}	0.47±0.04 ^{Cb}
	24	1.35±0.11 ^{Ba}	31.86±1.35 ^{Ab}	468.80±18.34 ^{Aa}	1.82±0.11 ^{Ab}	97.32±0.53 ^{BCb}	0.48±0.02 ^{Ca}
ClO_2	0	1.07±0.10 ^{Aa}	34.65±1.62 ^{Da}	577.04±12.48 ^{Ab}	3.75±0.25 ^{Ca}	95.57±0.78 ^{Aa}	0.33±0.03 ^{Ab}
	6	1.25±0.09 ^{Ba}	33.65±1.41 ^{CDa}	755.34±57.45 ^{Bc}	2.02±0.01 ^{Aa}	97.98±0.47 ^{Cb}	0.36±0.02 ^{Ab}
	12	1.27±0.05 ^{Bb}	32.46±1.06 ^{BCa}	832.03±65.34 ^{Cc}	2.91±0.04 ^{Bab}	97.15±0.82 ^{Bb}	0.44±0.04 ^{Bb}
	18	1.82±0.09 ^{Cc}	32.03±1.87 ^{ABa}	575.63±54.68 ^{Aa}	2.30±0.18 ^{Aa}	97.03±0.54 ^{Bb}	0.61±0.05 ^{Cc}
	24	2.38±0.16 ^{Db}	30.69±0.84 ^{Aa}	567.99±49.13 ^{Ab}	2.15±0.11 ^{Ac}	97.00±1.03 ^{Bb}	1.07±0.03 ^{Db}

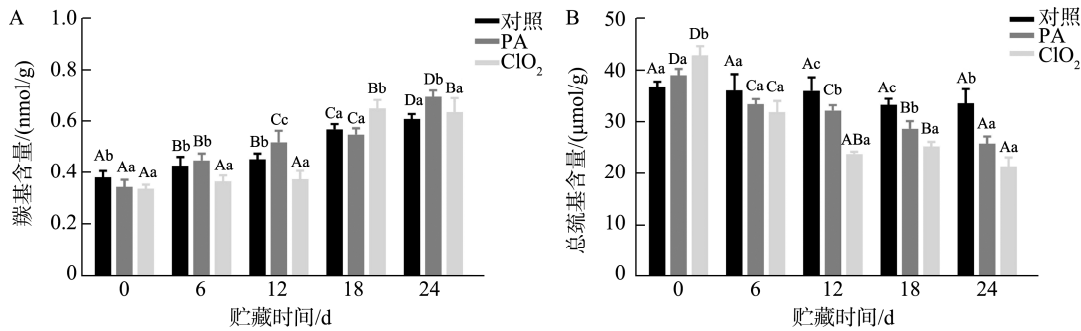


图 6 净化后熟制小龙虾在贮藏期间羰基含量和总巯基含量的变化

Fig.6 Changes in carbonyl content and total sulfhydryl content of cooked crayfish after purification during storage

3 结论

本研究探究了自来水、0.3%的PA和100 mg/L的ClO₂ 3种溶液清洗对熟制小龙虾在4℃贮藏过程中的品质变化规律。结果表明,PA和ClO₂处理能抑制蛋白质分解,但会促进脂质和蛋白质氧化,使虾肉内部硬度和L*增加,a*减少,其中PA处理的尾肉硬度偏大;PA和ClO₂处理的小龙虾含硫化物和氮氧化物含量相对较少,更利于虾肉原有风味的保存;贮藏过程中的蛋白氧化会影响水分的迁移,使结合水占比下降,不易流动水和自由水占比增加;贮藏24 d后,PA和ClO₂组的菌落总数显著低于对照组,能使小龙虾货架期延长6 d。综合菌落总数和理化指标结果来看,使用100 mg/L的ClO₂进行小龙虾加工前清洗对产品后期贮藏品质的影响较小,更适合推广于工厂实际应用。本研究可为PA和ClO₂实际应用于小龙虾清洗和后续加工生产提供理论依据。

参考文献

- [1] LUO L, HUANG JH, LIU DL, *et al.* Transcriptome reveals the important role of metabolic imbalances, immune disorders and apoptosis in the treatment of *Procambarus clarkii* at super high temperature [J]. *Comp Biochem Phys D*, 2021, 37: 100781.
- [2] SI G, YUAN J, XU X, *et al.* Effects of an integrated rice-crayfish farming system on soil organic carbon, enzyme activity, and microbial diversity in waterlogged paddy soil [J]. *Acta Ecol Sin*, 2018, 38(1): 29–35.
- [3] 孔金花, 诸永志, 葛庆丰, 等. 超声波协同微酸性电解水对小龙虾净化及品质的影响[J]. *食品工业科技*, 2021, 42(21): 182–189. KONG JH, ZHU YZ, GE QF, *et al.* Effect of ultrasonic and slightly acidic electrolyzed water on the purification and quality of crayfish [J]. *Food Ind Sci Technol*, 2021, 42(21): 182–189.
- [4] WANG L, SHI L, JIAO C, *et al.* Effect of ultrasound combined with ozone water pretreatment on the bacterial communities and the physicochemical properties of red swamp crayfish meat (*Procambarus clarkii*) [J]. *Food Bioprocess Technol*, 2020, 13(10): 1778–1790.
- [5] VANDEKINDEREN I, DEVLIEGHERE F, MEULENAER B, *et al.* Optimization and evaluation of a decontamination step with peroxyacetic acid for fresh-cut produce [J]. *Food Microbiol*, 2009, 26(8): 882–888.
- [6] KITIS M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: A review [J].

Environ Int, 2004, 30(1): 47–55.

- [7] CARRASCO G, URRESTARAZU M. Green chemistry in protected horticulture: The use of peroxyacetic acid as a sustainable strategy [J]. *Int J Mol Sci*, 2010, 11(5): 1999–2009.
- [8] DAKWA V, POWELL S, EYLES A, *et al.* Effect of peroxyacetic acid treatment and bruising on the bacterial community and shelf-life of baby spinach [J]. *Int J Food Microbiol*, 2021, 343: 109086.
- [9] ZHAO YM, OLIVEIRAM, BURGESS CM, *et al.* Combined effects of ultrasound, plasma-activated water, and peracetic acid on decontamination of mackerel fillets [Z]. 2021.
- [10] CHEN Z. A focus on chlorine dioxide: the promising food preservative [Z]. 2017.
- [11] CHEN Z. Application of chlorine dioxide-based hurdle technology to improve microbial food safety—A review [J]. *Int J Food Microbiol*, 2022, 379: 109848.
- [12] 孟思好, 孟长明, 陈昌福. 二氧化氯制剂对几种淡水虾类鳃片上附着菌的清除作用[J]. *科学养鱼*, 2011, (5): 77. MENG SY, MENG CM, CHEN CF. Scavenging effect of chlorine dioxide preparation on gill attached bacteria of several freshwater shrimp [J]. *Sci Fish Farm*, 2011, (5): 77.
- [13] 张锦雯. 冷冻熟制小龙虾加工过程微生物消长规律及品质影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2022. ZHANG JW. The growth and decline of microorganisms and the influence on quality of frozen cooked crayfish during processing [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2020.
- [14] 陈超然, 陈昌福. 稳定性粉状二氧化氯对几种淡水虾类鳃片上附着菌的清除作用[J]. *渔业致富指南*, 2002, (9): 45–46. CHEN CR, CHEN CF. Scavenging effect of stable powdered chlorine dioxide on Gill attached bacteria of several freshwater shrimp [J]. *Fish Guide Rich*, 2002, (9): 45–46.
- [15] BANACH JL, BOKHORST-VEEN H, OVERBEEK LS, *et al.* Effectiveness of a peracetic acid solution on *Escherichia coli* reduction during fresh-cut lettuce processing at the laboratory and industrial scales [J]. *Int J Food Microbiol*, 2020, 321: 108537.
- [16] XUE R, SHI H, MA Y, *et al.* Evaluation of thirteen haloacetic acids and ten trihalomethanes formation by peracetic acid and chlorine drinking water disinfection [J]. *Chemosphere*, 2017, 189: 349–356.
- [17] FAN H, FAN D, HUANG J, *et al.* Cooking evaluation of crayfish (*Procambarus clarkia*) subjected to microwave and conduction heating: A visualized strategy to understand the heat-induced quality changes of food [J]. *Innov Food Sci Emerg*, 2020. DOI: 10.1016/j.ifset.2020.102368
- [18] 周明珠, 熊光权, 乔宇, 等. 克氏原螯虾不同可食部位风味成分分析[J].

- 肉类研究, 2020, 34(9): 52–58.
- ZHOU MZ, XIONG GQ, QIAO Y, *et al.* Analysis on flavor components of different edible parts of *Procambarus clarkia* [J]. Meat Res, 2020, 34(9): 52–58.
- [19] CHEN H, ZOU Y, ZHOU A, *et al.* Insight into the effect of ice addition on the gel properties of *Nemipterus virgatus surimi* gel combined with water migration [J]. Foods, 2021, 10(8): 1815.
- [20] MESQUITA CS, OLIVEIRA R, BENTO F, *et al.* Simplified 2, 4-dinitrophenylhydrazine spectrophotometric assay for quantification of carbonyls in oxidized proteins [J]. Anal Biochem, 2014, 458: 69–71.
- [21] BENJAKUL S, VISESSANGUAN W, THONGKAEW C, *et al.* Comparative study on physicochemical changes of muscle proteins from some tropical fish during frozen storage [J]. Food Res Int, 2003, 36(8): 787–795.
- [22] 邹礼根, 李锋, 朱城冰, 等. 虾皮加工原料减菌处理工艺研究[J]. 农产品加工, 2021, (11): 38–40.
- ZHOU LG, LI F, ZHU CB, *et al.* Study on pretreatment on the microbial in *Aectes chinensis* [J]. Agric Prod Process, 2021, (11): 38–40.
- [23] 李伟, 张小英, 陈榕, 等. 桉叶多酚对冷却猪肉的保鲜效果[J]. 食品与发酵工业, 2020, 46(11): 252–257.
- LI W, ZHANG XY, CHEN R, *et al.* Preservative effects of *Eucalyptus robusta* leaves polyphenol extract on chilled pork [J]. Food Ferment Ind, 2020, 46(11): 252–257.
- [24] 吴盈茹, 廖月琴, 杜琪, 等. 即食中华管鞭虾贮藏品质变化及其货架期研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2022, 13(20): 6459–6467.
- WU YR, LIAO YQ, DU Q, *et al.* Study on quality changes and shelf life of ready-to-eat *Solenocera crassicornis* during storage [J]. J Food Saf Qual, 2022, 13(20): 6459–6467.
- [25] KIM J, LEE Y, O'KEEFE SF, *et al.* Effect of chlorine dioxide treatment on lipid oxidation and fatty acid composition in salmon and red grouper fillets [J]. J Am Oil Chem Soc, 1997, 74(5): 539–542.
- [26] ZHU C, CHEN L, ZENG X, *et al.* Effects of ultra high pressure-magnetic field treatment on protein properties and quality characteristics of stored shrimp (*Litopenaeus vannamei*) [J]. Molecules, 2022, 27(19): 6302.
- [27] 吴静. 罗非鱼冷藏调理食品关键工艺研究[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2019.
- WU J. Key technologies of refrigerated prepared food of Tilapia fillets [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2019.
- [28] 王兆明, 贺稚非, 李洪军. 脂质和蛋白质氧化对肉品品质影响及交互氧化机制研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(11): 295–301.
- WANG ZM, HE YF, LI HJ. A review of the effect of lipid and protein oxidation on meat quality and their interrelationship [J]. Food Sci, 2018, 39(11): 295–301.
- [29] LI DY, YUAN Z, LIU ZQ, *et al.* Effect of oxidation and maillard reaction on color deterioration of ready-to-eat shrimps during storage [J]. LWT, 2022, 396: 133702.
- [30] 陈晓楠. 海鳗鱼低温贮藏过程中肌肉品质特性变化及其发生规律[D]. 舟山: 浙江海洋大学, 2022.
- CHEN XN. Study on the quality characteristics and alternation mechanisms of pike eel (*Muraenesox cinereus*) muscle during cold storage [D]. Zhoushan: Zhejiang Ocean University, 2022.
- [31] 朱丹实, 励建荣, 孟宪军, 等. 气味指纹分析技术在我国食品品质评价中的应用与研究[J]. 食品工业科技, 2012, 33(20): 355–360.
- ZHU DS, LI JR, MENG XJ, *et al.* Research and application of sensor array fingerprint technology on food quality evaluation in China [J]. Food Ind Sci Technol, 2012, 33(20): 355–360.
- [32] TAO Y, GUO Y, LI J, *et al.* Effect of temperature fluctuation during superchilling storage on the microstructure and quality of raw pork [J]. Meat Sci, 2023, 198: 109096.
- [33] 王尊, 谢晶, 钱韻芳. 带鱼冷藏过程中品质变化与水分迁移的相关性[J]. 食品科学, 2017, 38(13): 257–262.
- WANG Z, XIE J, QIAN YF. Correlation between quality change and moisture migration of *Trichiurus haumela* during cold storage [J]. Food Sci, 2017, 38(13): 257–262.
- [34] BI Y, SHAN Q, LUO R, *et al.* Dynamic changes in water mobility and taste substances of cooked Tan lamb meat after chilled storage [Z]. 2023.
- [35] 夏天兰. 鸡胸肉肌原纤维蛋白氧化对其热凝胶特性及储藏稳定性影响研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- XIA TL. Effect of protein oxidation on properties and storage stability of heat-induced chicken breast myofibrillar proteins gels [D]. Nanjing: Nanjing University, 2015.
- [36] 陈美玉. 基于水分迁移及肌原纤维蛋白特性研究真空低温加热对牛肉品质的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- CHENG MY. Effect of water migration and the structural change of myofibrillar proteins on beef quality during sous-vide cooking [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.
- [37] STADTMAN ER, LEVINE RL. Free radical-mediated oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins [J]. Amino Acids, 2003, 25(3–4): 207–218.
- [38] 李文协, 李学鹏, 刘慈坤, 等. 臭氧水漂洗对鲑鱼鱼糜品质及肌原纤维蛋白氧化的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(16): 7–15.
- LI WX, LI XP, LIU CK, *et al.* Effects of ozone water rinsing on the qualities and oxidation of surimi myofibrillar proteins of spanish mackerel surimi [J]. Food Ind Sci Technol, 2020, 41(16): 7–15.
- [39] LIU Q, CHEN Q, KONG B, *et al.* The influence of superchilling and cryoprotectants on protein oxidation and structural changes in the myofibrillar proteins of common carp (*Cyprinus carpio*) surimi [J]. LWT-Food Sci Technol, 2014, 57(2): 603–611.

(责任编辑: 韩晓红 张晓寒)

作者简介



罗小莹, 硕士研究生, 主要研究方向为农产品加工及贮藏。

E-mail: 1975191592@qq.com



汪 兰, 博士, 研究员, 主要研究方向为畜禽水产品保鲜加工与综合利用。

E-mail: lilywang_2016@163.com



杨玉平, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品质量与安全。

E-mail: 280731104@qq.com