Vol. 12, No. 4 Dec. 2003

文章编号:1004-7271(2003)04-0331-07

不同 CO2 气调包装对冷藏青鱼块质量的影响

陈 椒,周培根,吴建中,徐文达

(上海水产大学食品学院,上海 200090)

摘 要 :研究了用高阻透性薄膜的空气和气调包装的新鲜青鱼块在冷藏($4\pm2\%$)下的质量。通过感官性状、需氧菌数、大肠菌群、pH 值、总挥发性盐基氮量、K 值、液汁流失量等各项指标的测定来评价不同 CO_2 比例气调包装的青鱼块的贮藏效果。实验结果表明,气调包装通过延长细菌生长阶段中的滞后期和传代时间,从而抑制产品中细菌的增加,延缓 TVB-N 值的增加,防止青鱼块的腐败变质,有效延长产品的货架期。在贮藏初期气调包装的青鱼块中的 K 值上升较慢,具有一定的保鲜效果。但是也发现在贮藏后期气调包装引起产品的 pH 值再次下降,导致液汁流失量的增加。

关键词 汽调包装 青鱼 质量 货架期

中图分类号 \$984.2+1 文献标识码:A

The effect of modified atmosphere packaging on the quality of black carp steaks under refrigeration

CHEN Jiao , ZHOU Pei-gen , WU Jian-zhong , XU Wen-da (College of Food Science , Shanghai Fisheries University , Shanghai 200090 , China)

Abstract : The quality of fresh black carp steaks packaged in high-barrier film under 100% air and various modified atmospheres during storage under refrigeration ($4 \pm 2\%$) was investigated. By measuring sensory characteristics (odour, appearance and texture), aerobic plate counts, coliform bacteria, pH, total volatile base – nitrogen content, K value, drip-loss value, the effects of different gas mixtures were evaluated. The results indicated that MAP extended the lag phase and generation time of the bacteria and the bacterial growth of sample was inhibited. MAP decreased the production of TVB-N. Modified atmosphere packaging prevented the spoilage and was effective in extending shelf life of fresh black carp steaks. MAP delayed the increase of K value within 3 days of storage, keeping the freshness of black carp steaks. But there were small differences in drip-loss between the MAP and air samples. MAP caused the second fall of pH during storage, making the drip-loss of black carp steaks increased. Key words imodified atmosphere packaging; black carp; quality; shelf-life

鱼类死后易于腐败变质,导致严重的经济损失。气调包装(Modified atmosphere packaging,简称 MAP)是采用不同于空气组成的一种或几种混合气体来替换包装容器内的空气的一种包装方法。过去 60 年中,许多科学家对鱼及鱼制品的用 CO₂ 的气调包装进行了研究,证明可减少产品变质损失,延长新鲜水产品的货架期并保持良好品质,并且有较多的研究文献报道¹¹。青鱼是我国传统的优质养殖淡水鱼类,

收稿日期 2003-03-20

基金项目: 上海市科技兴农重点攻关项目[农科攻字(98)第06-2号]

它肉质鲜嫩、营养价值高、养殖面积广。市场上青鱼销售通常以活体为主,由于其个体大,活鱼流通难以进入超市,食用不便。现今超市中销售的青鱼产品大多经加工后采用空气包装冷柜贮藏,其货架期较短,且腐败变质问题时有发生。本研究旨在通过对青鱼块的各项感官、微生物和理化等指标的检测来比较气调包装和空气包装青鱼块在冷藏期间($4\pm2\%$)品质的变化,评价不同 CO_2 气调包装在对延长青鱼块货架期方面的效果。

1 材料与方法

1.1 材料

原料鱼为市售鲜活青鱼 购自上海市杨浦区图们路菜市场 ,平均鱼重约 2.5 Kg/条。包装材料为 K-PET/PE (涂布聚偏二氯乙烯—聚酯聚乙烯)复合薄膜 膜厚 $78 \mu \text{m}$)

1.2 方法

1.2.1 原料处理

购进的青鱼 经去鳞、内脏、鳃、头和尾 ,用水冲洗干净 ,加工切制成鱼块 ,每块重 150~200g。

1.2.2 包装和贮藏

将鱼块装入 K-PET/PE 包装袋中 ,每袋一块。用 GM — I 型气体比例混合器进行气体混合 ,用配有真空泵的 DZQ-280 型全自动真空充气包装机经抽真空、充气和热封三道工序进行气调包装。对照组用 100%空气包装。所有包装样品均放置在冷藏箱冷藏 ,温度为 $4\pm2\%$ 。本气调包装实验分四组 ,每组的混合气体比例如下 :第一组为空气 ; 第二组为 25% CO₂/10% O₂/65% N₂ ;第三组为 50% CO₂/10% O₂/40% N₂ ;第四组为 75% CO₂/10% O₂/15% N₂。

1.2.3 采样

在冷藏后第 0.3.6.9.12.15 天每组取三包样品混匀 ,分别对每组样品的感官性状、需氧菌数、大肠菌群数、pH、TVBN 量和液汁损失量进行分析 ,第 1.2.3.5.6 天对 K 值进行测定。

1.3 检测方法

1.3.1 感官评定

由 5 人组成评定小组,对样品的感官性状进行评定。样品的气味指刚一打开包装袋时气味,评分如下 10 新鲜鱼味 2 ,无异味 3 ,略有鱼腥味 4 ,鱼腥味 5 ,强烈鱼腥味 6 ,腥臭氨味。外观是指体表粘液状况,从粘液透明至浑浊。质地分为肌肉致密有弹性至松软无弹性。当样品呈现出鱼腥味,外表粘液浑浊、污秽,肌肉组织质地疏松缺乏弹性时,评定为已经腐败,不再适合食用。

1.3.2 微生物检测

需氧菌按 GB 4789.2 — 1994 食品卫生微生物学检验菌落总数测定 ,平板 30 ℃ 培养 ;大肠菌群按 GB4789.3 — 1994 食品卫生微生物学检验大肠菌群测定。

1.3.3 pH 值测定

按酸度计法操作 "用 8-11 型 pH 计测定。

1.3.4 总挥发性盐基氮测定

按 GB5009.44 — 1996 中蒸馏法测定。

1.3.5 K值测定

称取 5.0g 均质后的鱼背部肌肉放入离心管内 "加入 10mL 冷却的 10%高氯酸 PCA),用玻璃棒搅拌均匀,在 4 $^{\circ}$ 下离心 (5000 r/min)5min,取出上清液。再用 10 mL 5 $^{\circ}$ PCA 溶液分两次洗涤沉淀物,离心,合并上清液。然后用 KOH 溶液将其中和至 pH 6.4。初时使用 10moL/L KOH 溶液,待接近中性时改用 1moL/L KOH 溶液。用 pH 6.4 的 1 $^{\circ}$ PCA 中和溶液将其定容至 50mL 过滤除去高氯酸钾结晶,再通过孔径为 0.45 μ m 的薄膜过滤,滤液于 -20 $^{\circ}$ 保存。测定时取出融解,以超纯水稀释 10 倍,用高效液相色

谱仪(SHIMADZO LC-10AD LIQUID CHROMATOGRAPH)进行测定。根据标样的保留时间定性,采用外标法进行定量^{2]}。

色谱分析参数条件:

色谱柱 STR ODS — 2(150×4.6mm, Shinwa Chemical Industries. Ltd.)

流动相 0.05mol/L KH₂PO₄ 0.05mol/L K₂HPO₄ 1:1,V/V ;pH 6.78)

流 速:1mL/min 检测波长 254nm 进样量 20µL

按公式 K(%)= $\frac{HxR + Hx}{ATP + ADP + AMP + IMP + HxR + Hx} \times 100\%$ 计算。

1.3.6 液汁流失

通过测定贮藏前的鱼块重量与取样测定的鱼块重量之差值来计算液汁流失量。

2 结果与讨论

2.1 感官分析

新鲜青鱼感官观察无异味,体表有透明质粘液,肌肉组织质地紧密,有弹性。随着样品的贮藏,第9天时第一组空气样品的气味已发生明显改变(图1),呈现出强烈的鱼腥味和氨味,同时观察到鱼体表覆盖了一厚层粘液,肉质松软、无弹性,颜色发黄,评定小组一致认为已腐败且完全不适于消费。而在气调包装各组中,腥味的出现均较缓慢,除第二组(25% CO_2),样品在第12d时已略有腥味产生,且3天后感官质量明显下降,其余各组样品($CO_2 \ge 50\%$),在第15d时虽然略有腥味,但质地仍有弹性,总体上感官评定仍然可以接受。在实验中观察到,随着 CO_2 浓度的提高(从25% CO_2 至75% CO_2),气调包装样品的腐败起始日期延迟(见表1)。依据各项感官评定 空气包装样品的货架期为6d,第二组为12d,其余气调组为15d。

鱼类贮藏中不良鱼腥味的产生与细菌的代谢作用密切相关。体表产生的浑浊、污秽的粘状物,是微生物繁殖后形成的菌落,在空气包装条件下主要是由革兰氏阴性菌、乳酸菌、酵母等所产生的;气调包装条件下主要是由乳酸菌等所产生的²1。

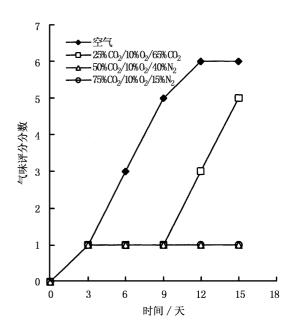


图 1 不同气调包装青鱼块在 4 ± 2℃贮藏过程中 感官评定(气味)的变化

Fig. 1 Sensory evaluation(odour) of black carp steaks packaged with various modified atmospheres during storage

表 1 不同气调包装青鱼块在 4±2°C贮藏过程中感官腐败起始时间

Tab.1 Days to sensory spoilage of black carp steaks packaged under various modified atmospheres during storage at $4 \pm 2^{\circ}$ C

—————样品组号	气体组成	感官腐败起始时间(d)	
1	空气	6~9	
2	$25\% \text{ CO}_2/10\% \text{ O}_2/65\% \text{ N}_2$	12 ~ 15	
3	50% CO ₂ /10% O ₂ /40% N ₂	> 15	
4	75% CO ₂ /10% O ₂ /15% N ₂	> 15	

2.2 微生物检测

 CO_2 、 N_2 和少量的 O_2 在延长水产品的货架期方面都有各自的作用。 CO_2 主要是抑制微生物的生长和代谢 选择性地抑制革兰氏阴性菌的生长。微生物中需氧细菌总数和大肠杆菌的检测可以评价不同 CO_2 、浓度对抑制产品中微生物生长的影响效果。

2.2.1 需氧细菌总数

四组样品在贮藏过程中需氧细菌总数的变化如 图 2 所示。从图中可以看出 ,第一组空气包装样品 的需氧细菌总数随着贮藏时间的延长快速上升,在 贮藏至第9天时高达5.5×10⁶个/克,超过可接受 限值(CFU:10⁶ 个/克),12 天时达到 9.8 × 10⁶ 个/ 克 接近于微生物学定义的腐败(CFU:107 个/克)。 而各气调包装组样品的需氧细菌总数均低干空气 组。气调包装下的样品经过3天贮藏,其细菌生长 可以忽略。然而当贮藏至第6天时,气调包装组样 品中的需氧菌数开始出现差异 ,CO₂ 浓度为 50% 的 第三组样品中的需氧细菌生长较 CO₂ 浓度 25% 的 第二组缓慢 ,15 天时仅为第二组(25% CO₂)样品的 需氧细菌总数的 16%。同时从图 2 中也可看出 随 着 CO。浓度由 50% 上升至 75% 抑菌效果无明显变 化。经15天贮藏后,第二、三和四组气调包装样品 的需氧细菌总数分别仅是第一组空气包装样品的 8.3%、1.3%和1.7%。

高浓度 $CO_{\bullet}(0) > 50\%$)气调包装贮藏鱼样中的细菌生长受到抑制 ,这是由于引起鱼类腐败的革兰氏阴性菌对 CO_{\circ} 具有高敏感性。 CO_{\circ} 通过延长腐败细

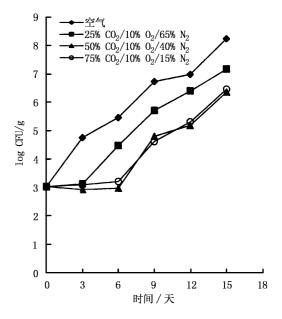


图 2 不同气调包装青鱼块在 4±2℃贮藏 过程中需氧菌数的变化

Fig. 2 The changes of total aerobic counts of black carp steaks packaged with various modified atmospheres during storage

MPN/100g

菌生长阶段中的滞后期和传代时间来抑制水产品中需氧细菌的活性,从而降低生长速度,来达到延缓腐败的效果。实验中 CO_2 浓度上升至 75%,抑菌效果与 50% CO_2 无明显变化,原因可能是由于高 CO_2 浓度有利于革兰氏阳性菌的生长,主要有乳酸菌等,它们通常与腐败菌竞争性的生长[2]。

若将 10^6 个/克作为鱼样在微生物上的可接受限值 $^{4\, \mathrm{I}}$, 那么第一组空气包装样品的货架期为 $6\mathrm{d}$,气调包装第二组为 $9\mathrm{d}$,第三、四组为 $12\mathrm{d}$,气调组样品的货架期分别比对照组还延长 $3\mathrm{d}$ 和 $6\mathrm{d}$ 。

2.2.2 大肠菌群

实验样品大肠菌群数的检测结果如表 2 所示。从表中可看出 ,在 6 天贮藏期内 ,各组样品的大肠菌群数均小于 30 MPN/100g。但从第 9 天开始 ,第一组样品中大肠菌群生长较气调组加快 ;同时也观察到 ,

表 2 不同气调包装青鱼块在 4±2℃贮藏过程中大肠菌群数的变化

Tab.2 The changes of total coliform counts of black carp steaks packaged under various modified atmospheres during storage at $4 \pm 2^{\circ}C$

样品组号	0	3	6	9	12	15	
1	< 30	< 30	< 30	900	2300	7500	
2	< 30	< 30	< 30	< 30	400	900	
3	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	400	
4	< 30	< 30	< 30	< 30	< 30	400	

增加 CO_2 浓度能抑制大肠菌群生长 ;另外还发现 CO_2 浓度为 75% 的第四组与 CO_2 浓度为 50% 的第三组样品的大肠菌群数相同 ,说明 CO_2 浓度大于 50% 时抑菌效果没有提高。以上结果与 Reddy(1992)的研究结果相似。他们发现 RCO_2 能延缓气调包装新鲜罗非鱼和鲐鱼片中大肠菌群的生长 RCO_2 能够 RCO_2 能延缓气调包装新鲜罗非鱼和鲐鱼片中大肠菌群的生长 RCO_2 能够 RCO_2 化 RCO_2 能够 RCO_2 能够 RCO_2 能够 RCO_2 化 RCO_2 化 RCO

上述实验结果表明 ,CO₂ 用于气调包装能抑制大肠菌群的生长。

2.3 肌肉 pH 值

实验样品在贮藏期间 pH 的变化如图 3 所示。新鲜青鱼肌肉的 pH 值为 6.90。在贮藏的前 3 天内,各组样品的 pH 值都下降,这可能由于鱼体死后,肌糖原开始无氧酵解形成乳酸以及其它生化途径产生酸类物质,使 pH 值逐步下降。从第 3 天开始,所有包装组样品的 pH 值逐步回升,这是由于细菌活动产生碱性物质的结果。至第 9 天时,空气包装样品的 pH 值切出现第二次下降,其中以高 CO_2 含量(75%)的第四组气调包装样品的 pH 值变化最为明显,可能是由于 CO_2 被鱼体肌肉表面吸附,接着水解成碳酸 酸化肌肉,导致 pH 值降低,并且高含量 CO_2 的使用对 pH 下降影响明显[5]。

因此可得出结论 ,单从气调包装样品的 pH 值变化难以推断出腐败变化的发生。

2.4 总挥发性盐基氮

从图 4 中可看出 ,在贮藏前期 6d 内 ,各组样品中的 TVB-N 值增长缓慢。但在贮藏后期各组之间出现明显差异。第一组空气样品中的 TVB-N 值上升速度加快 ,至 12d 时已高达 26.16 mg/100g ,完全腐败 ,不可食用。然而 ,各气调包装组样品的 TVB-N 值均低于空气组 ,且 CO_2 浓度对抑制 TVB-N 的增长有很大影响。当 CO_2 浓度 $\geq 50\%$ 的第三、四组样品贮藏至 15 天时 TVB-N 值仍在 $15\sim 16$ mg/100g 之间 , 而 25% CO_2 浓度第二组包装样品第 15d 时已达 22.15mg/100g ,已超出国标值。上述结果与需氧细菌总数的变化非常相似。

在鱼体死后的前期,TVB-N 的增加主要是由于AMP的脱氨反应产生的氨引起的结果。由于各实验组新鲜青鱼块中 AMP 的浓度几乎相似,因此TVB-N 值互相之间变化不大,但气调组的 TVB-N 值略低于空气组 原因是在高 CO₂ 气调环境下 脱氨基进程缓慢。在贮藏后期,TVB-N 主要是通过细菌作用产生三甲胺 TMA)和二甲胺(DMA),还加上通过氨基酸等含氮化合物的分解产生的氨或各种胺类化合物。Banks 等人(1980)也发现,在 4℃下贮藏 8 天,CO₂ 气调包装鲑的 TVB-N 值约 15 mg/100g,他们认

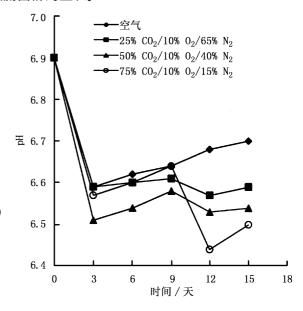


图 3 不同气调包装青鱼块在 4 ± 2℃ 贮藏过程中 pH 的变化

Fig. 3 The changes of pH of black carp steaks packaged with various modified atmospheres during storage

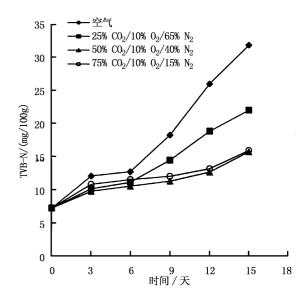


图 4 不同气调包装青鱼块在 4 ± 2 ℃ 贮藏过程中 TVB-N 的变化

Fig. 4 The changes of TVB-N of black carp steaks packaged with various modified atmospheres during storage

为气调包装样品在贮藏期间较低的 TVB-N 值是由于细菌生长受到抑制 ,或是由于细菌的非蛋白氮物质氧化脱氨能力下降的结果 61 。本实验的结果与上述研究结果相似 , CO_2 气调包装能有效抑制 TVB-N 的水平。对本实验中的需氧细菌总数结果分析也说明 , CO_2 气调包装可抑制需氧细菌生长 ,导致空气包装组中 TVB-N 值的增加较气调包装组迅速。

本实验结果表明 ,气调包装能抑制青鱼块中 TVB-N 的增长。若参照国标 ,将 TVB-N 值 20~mg/100g 作为可接受的限值 ,空气包装青鱼的货架期达 9d ,在 $CO_2 \geqslant 50\%$ 配比的情况下 ,气调包装青鱼的货架期至少可达 15d。

2.5 K值

K值是反映鱼类新鲜度的一项质量指标,是基于腺苷三磷酸(ATP)分解成 腺苷二磷酸(ADP)5'-腺苷酸(AMP)5'-肌苷酸(IMP)肌苷(HxR)和次黄嘌呤(Hx)的原理。内山等人认为 K值比 TVB-N值更能有效地反映鱼的鲜活程度。一般而言,活杀鱼的 K值低于 10%,鲜度极好的在 20%左右,一般鲜度在 40%左右[7]。

图 5 显示了空气和气调包装四组样品在 $0 \sim 6$ 天的贮藏期间 K 值的变化情况。活杀新鲜青鱼的 K 值为 5.87% ,随着贮藏天数的延长 ,各组样品的 K 值上升。但第一组空气包装样品的 K 值上升速度最快 ,1 天后就上升至 41.67% ,属于一般鲜度 ,3 天时已达 58.31%。而气调包装各组中的 K 值都较空气组上升缓慢 ,第 1 天时第二、三、四组的 K 值分别为 22.93%、15.35%、24.50% ,鲜度较好。贮藏至第 3 天时 ,第二、三组($CO_2 \leq 50\%$)的 K 值分别为 46.03%、40.58% ,仍能达到一般鲜度 ,但第四组 $(75\%CO_2)$ 的 K 值较高 ,达 56.33%。第 6 天时 四组 包装青鱼样品的 K 值都在 $70 \sim 85\%$ 范围内 ,第四组 $(75\%CO_2)$ 样品的 K 值更是高达 85.90%。

结果表明 采用 CO_2 气调包装的青鱼块在贮藏前三天内与空气包装相比较均有一定的保鲜结果,但在贮藏后期,气调包装中过高的 CO_2 浓度(75%)引起 K 值的增加。

第6天时气调包装青鱼块各项感官、微生物及 TVB-N 的检测指标良好,无腐败迹象出现。这说明, K 值的大小能很好指示鱼类鲜活程度,并不能指示气调包装青鱼的货架期。 Reddy 等人(1992)也发现气调包装(75% $CO_2/25\%$ N_2)罗非鱼鱼片的 K 值与感官腐败无关,仅与贮藏天数有很高的相关性 2 。

2.6 液汁流失

图 6 反映了空气和气调包装样品在贮藏期间的液汁流失状况。气调包装样品的液汁流失率要较空气包装样品高。贮藏 15 天时,第四组气调包装

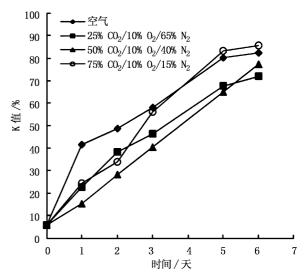


图 5 不同气调包装青鱼块在 4 ± 2℃ 贮藏过程中 K 值的变化

Fig. 5 The changes of K value of black carp steaks packaged with various modified atmospheres during storage

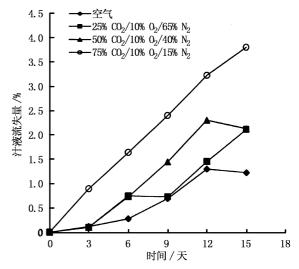


图 6 不同气调包装青鱼块在 4±2℃ 贮藏过程中液汁流失量的变化

Fig. 6 The changes of weight loss of black carp steaks packaged with various modified atmospheres during storage $(75\% CO_2)$ 样品的液汁流失率更是高达 3.82% 是空气组的 3.1 倍。这表明 CO_2 浓度与液汁流失率有关。这一结果与先前 Parkin 等人(1981)的研究相一致。

Parkin(1981)认为 ,对于富含水分的水产品而言 ,高含量 CO_2 的使用会带来不理想的效果。这是由于 CO_2 溶于鲜鱼肌肉表面导致其 pH 值下降 ,从而降低了蛋白质的持水能力 ,因而在贮藏过程中 ,会有渗出液的大量出现 51 。

3 结论

气调包装能明显抑制样品中微生物的生长繁殖 延缓 TVB-N 量的增加 ,在贮藏初期(3d 内) ,具有一定的保鲜效果。采用 CO_2 浓度 $\geq 50\%$ 的气调包装可使新鲜青鱼块在冷藏温度下($4\pm2\%$)贮藏的货架期从原来空气包装的 6d 延长至 12d ,并保持产品的良好质量。但 75% 气调包装略微增加了青鱼块的液汁流失量。

参考文献:

- [1] Church N. Feature MAP fish and crustacean [J]. Food Science and Technology Today, 1998, 12(2) 73 83.
- [2] Reddy N.R. Shelf-life extension and safety concerns about fresh fishery products packaged under modified atmospheres: A review [J]. J Food Safety, 1992, 12 87 118.
- [3] Farber J. M. Microbiological aspects of MAP technology-A review [J]. J Food Prot, 1991 54 58 70.
- [4] Pastoriza L. Effect of carbon dioxide atmosphere on microbial growth and quality of salmon slice J.J. J. Sci Food Agric , 1996, 72 348 352.
- [5] Parkin K. Modified atmosphere storage of rockfish fillets [J]. J Food Sci , 1981 , 47:181 184.
- [6] Banks H. Shelf-life studies on CO₂ packaged finfish from the gulf of Mexicd J J. J Food Sci , 1980 , 45 :157 162.
- [7] 须山 三千三, 鸿巢 章二, 水产食品学 M1, 上海; 上海科学技术出版社, 1992, 69-70,