

臭氧降解农残后对花蛤营养价值的影响

田亚亚, 刘敏轩, 亢春雨, 王向红*

(河北农业大学 食品科技学院, 河北 保定 071000)

摘要: 采用臭氧处理可有效降解食品中的农药残留, 这已被许多学者证实。而臭氧有强氧化性, 且在发挥降解作用的过程中又会产生多种自由基, 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2\cdot^-$ 等。那么臭氧降解农残过后的食品的营养价值是否会受到这些自由基的影响, 却少有人关注。为探究臭氧降解农残后的食品的营养成分是否会受到影响, 以花蛤为例测定水分、灰分、粗脂肪、粗蛋白、总糖等在臭氧降解前后的变化。结果表明: 臭氧降解前后这5项营养成分并未产生明显差异。氨基酸组成中, 必需氨基酸的含量有所上升, 鲜味氨基酸有所减少。脂肪酸组成中, 不饱和脂肪酸有氧化现象的出现, 但结果也在可接受的范围内(相对误差均小于10%)。测定10种矿物质和4种维生素的含量, 也未见极显著变化。因此, 臭氧降解农残后对食品的营养价值不会产生较大的影响, 不会造成营养成分的流失。

关键词: 臭氧; 花蛤; 氨基酸; 脂肪酸; 营养价值

Effect of Ozone Degradation of Pesticide Residues on Nutritional Value of Color Clams

TIAN Ya-ya, LIU Min-xuan, KANG Chun-yu, WANG Xiang-hong*

(College of Food Science and Technology, Agricultural University of Hebei, Baoding 071000, Hebei, China)

Abstract: The use of ozone can effectively degrade pesticide residues in foods, which has been confirmed by many scholars. Ozone has strong oxidizing properties, and in the process of degrading, various free radicals were generated, such as $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2\cdot^-$, etc. Whether the self-nutritional value of ozone-degraded food after pesticide residues was affected by these free radicals, few people pay attention. This test was to explore whether the nutrients of foods after ozone degrading pesticide residues was affected, the changes of water, ash, crude fat, crude protein and total sugar before and after ozone degradation were measured by color clams. The test results showed that the five nutrients did not differ significantly before and after ozone degradation. In the amino acid composition, the content of essential amino acids increased, and the umami amino acids decreased. Among the fatty acid compositions, unsaturated fatty acids had an oxidation phenomena, but the results were also within an acceptable range (relative errors were less than 10%). Ten minerals and four vitamins were measured, no significant changes were observed. Therefore, ozone degrading pesticide residues will not have a great impact on the nutritional value of food, and will not cause the loss of nutrients.

Key words: ozone; color clams; amino acid; fatty acids; nutritional value

引文格式:

田亚亚, 刘敏轩, 亢春雨, 等. 臭氧降解农残后对花蛤营养价值的影响[J]. 食品研究与开发, 2020, 41(14): 124-131

TIAN Yaya, LIU Minxuan, KANG Chunyu, et al. Effect of Ozone Degradation of Pesticide Residues on Nutritional Value of Color Clams[J]. Food Research and Development, 2020, 41(14): 124-131

基金项目: 河北省科技计划项目(17273202D)

作者简介: 田亚亚(1993—), 女(汉), 硕士研究生, 研究方向: 食品化学。

* 通信作者: 王向红(1973—), 女(汉), 教授, 博士, 研究方向: 食品营养与安全。

已有很多学者证明采用臭氧去降解食品中的农药残留是可行的,如 De Souza 等^[1]证明了用气态臭氧或臭氧水,都可有效去除胡萝卜中的苯醚甲环唑和利谷隆。在其他农产品中也已经证明了臭氧在农药去除中的应用,如莴苣、葡萄、苹果、柠檬、橙子、葡萄柚、玉米、小麦和荔枝^[2-6]。而近些年来贝类的净化及去除兽药残留也涉及到采用臭氧去处理,效果良好,得到各界的认可^[7]。同时臭氧处理还可以降低贝类中的大肠杆菌群和细菌总数的数量^[8]。臭氧技术正被广泛应用于食品行业,而且 2001 年食品药品监督管理局(Food and Drug Administration, FDA)将臭氧列入可直接和食品接触的添加剂,为臭氧的应用带来了广阔的前景^[9]。

臭氧是一种强的氧化剂^[10],可以有效去除农残,同时 O_3 是一种不稳定的分子,可快速衰变为双原子氧,因此不会在食物中留下任何残留物,故近年来被广泛应用于去除食品中农药残留。 O_3 对有机化合物的氧化可以通过 O_3 分子与有机化合物的反应或 O_3 分解形成的自由基与有机化合物的反应来发生。那么在臭氧发挥作用降解农药残留的同时,它的强氧化性是否也会对被降解的食品自身的营养价值产生影响,是否会使食品的营养成分被破坏,甚至造成营养流失,或者使食品的口感不好,变差,失去其原有的独有性,本试验选择水产品中的花蛤来探究这一系列问题。

花蛤是我国近海四大养殖贝类之一,在我国南北沿海均有分布。其肉质鲜美,营养丰富,具有很高的食用价值和保健作用^[11]。近几年来,在我国辽宁、山东、福建等沿海省市的滩涂海域捕捞和养殖产量增长迅速,目前山东省养殖面积达到 5 万多 hm^2 ,产量达 100 多万吨,辽宁丹东东港市每年出口日本 100 t~200 t^[12]。花蛤由于其肉质鲜美等特点,深受广大消费者欢迎,在夏季的大排档餐桌上随处可见花蛤的身影,而花蛤可被加工成多种产品。

很多学者已有研究证实臭氧确实可以有效去除食品中的农药残留,同时不会在食品中留下任何残留物,但是臭氧的强氧化性是否对被降解的食品自身的营养价值产生不利影响,却少有人研究。故本试验的目的是要探究采用臭氧处理是否会对食品的营养价值产生影响——以花蛤为例,从水分、灰分、粗蛋白、粗脂肪、总糖、氨基酸组成、脂肪酸组成、矿物质、维生素九方面对比花蛤的营养价值在臭氧处理前后是否发生变化。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

新鲜花蛤 河北农大科技市场;石油醚、葡萄糖、葱

酮、硫酸、硫酸铜、硫酸钾、硼酸、氢氧化钠、甲基红、溴甲酚绿、盐酸、硫酸铵、硝酸、无水乙醇、抗坏血酸、氢氧化钾、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、正己烷、丙酮、庚烷、磺酸钠、甲酸(以上均为分析纯);国药集团化学试剂有限公司;甲醇(色谱级) 迈瑞达公司;24 种元素标准溶液;国家有色金属及电子材料分析测试中心;维生素 A、维生素 E、维生素 B_2 、维生素 PP 标准品;万科有限公司;16 种氨基酸标准品;上海安谱实验科技股份有限公司;35 种脂肪酸混合标准品 美国 Sigma 公司。

1.2 仪器与设备

瑾宏®臭氧发生器 青岛欣美净化设备有限公司;舜宇恒平 FA-1004 电子天平;上海舜宇恒平科学仪器有限公司;RE-52A 型旋转蒸发仪;西安安泰仪器有限公司;KQ-500DE 数控超声波清洗器;昆山市超声仪器有限公司;SH520 石墨消解仪、K1100 全自动凯氏定氮仪;济南海能仪器有限公司;ETHOS 1 微波消解仪;MILESTONE 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪;美国 Perkin Elmer 公司;CAPQ 电感耦合等离子体质谱仪;美国 Thermo 公司;Waters 1525 高效液相色谱仪;美国 Waters 公司;LA8080 氨基酸自动分析仪;日本株式会社日立高新技术科学;7890A 气相色谱仪;美国 Agilent 公司。

1.3 方法

1.3.1 花蛤样品的前处理

水分、灰分、粗脂肪、粗蛋白、总糖测定的样品前处理方法为:向 300 mL 的蒸馏水中通入不同时间(0、3、5、10、20、30、60 min)的臭氧,制备成不同浓度(0、0.6、1.2、1.8、3.0、4.2、5.4 mg/L)的臭氧水。取适量花蛤放入不同浓度梯度的臭氧水中浸泡 10 min 后,去壳取肉备用。

氨基酸、脂肪酸、矿物质、维生素测定的样品前处理方法为:向 300 mL 的蒸馏水中通入不同时间(0、30 min)的臭氧,制备成不同浓度(0、4.2 mg/L)的臭氧水。取适量花蛤放入不同浓度梯度的臭氧水中浸泡 10 min 后,去壳取肉备用。

1.3.2 水分、灰分、粗脂肪、粗蛋白、总糖的测定方法

水分的测定^[13]:常压直接干燥法;灰分的测定^[14]:550 °C 灼烧质量法;粗脂肪的测定^[15]:索氏抽提法;粗蛋白的测定^[16-17]:微量凯氏定氮法;总糖的测定^[18]:蒽酮比色法。

1.3.3 氨基酸组成的测定方法

氨基酸组成的测定,参照黄瑞等^[19]的氨基酸自动分析法。

称取混合均匀的适量样品,在水解管中加入 10 mL~15 mL 6 mol/L 盐酸溶液,将水解管放入冷冻剂中,冷冻 3 min~5 min,充氮保护,拧紧瓶盖,将水解管放在

(110±1)℃的电热鼓风恒温箱中水解 22 h 后 取出 冷却至室温(20±5)℃。打开水解管 将水解液过滤至 50 mL 容量瓶中 用少量水多次冲洗水解管 水洗液移入同一 50 mL 容量瓶内 最后用水定容至刻度 摇匀。准确吸取 1.0 mL 滤液移入至 15 mL 试管内 40℃减压至干 用 1.0 mL pH 2.2 的柠檬酸钠缓冲溶液附溶 振荡混匀后 过 0.22 μm 滤膜后 上机测定。

仪器条件:色谱柱:磺酸型阳离子树脂;波长:570 nm 和 440 nm;进样量 500 μL;流速 3 mL/min;反应温度(135±5)℃。

1.3.4 脂肪酸组成的测定方法

1)脂肪酸组成的测定 参照刘哲、庄柯瑾等^[20-21]的气相色谱方法。

2)试样水解 称取均匀试样适量 加入约 100 mg 焦性没食子酸 加入几粒沸石 再加入 2 mL 95%乙醇 混匀。加入盐酸溶液 10 mL 混匀。将烧瓶放入 70℃~80℃水浴中水解 40 min。每隔 10 min 振荡一下烧瓶 使黏附在烧瓶壁上的颗粒物混入溶液中。水解完成后 取出烧瓶冷却至室温(20±5)℃。

3)脂肪的提取 水解后的试样 加入 10 mL 95%乙醇 混匀。将烧瓶中的水解液转移到分液漏斗中 用 50 mL 乙醚石油醚混合液冲洗烧瓶和塞子 冲洗液并入分液漏斗中 加盖。振摇 5 min 静置 10 min。将醚层提取液收集到 250 mL 烧瓶中。按照以上步骤重复提取水解液 3 次 最后用乙醚石油醚混合液冲洗分液漏斗 并收集到已恒重的烧瓶中 将烧瓶置水浴上蒸干 置(100±5)℃烘箱中干燥 2 h。脂肪的皂化和脂肪酸甲酯化 在脂肪提取物中 继续加入 2 mL 2%氢氧化钠甲醇溶液 85℃水浴锅中水浴 30 min 加入 3 mL 14%三氟化硼甲醇溶液 于 85℃水浴锅中水浴 30 min。水浴完成后 等温度降到室温(20±5)℃ 在离心管中加入 1 mL 正己烷 震荡萃取 2 min 之后 静置 1 h 等待分层。取上层清液 100 μL 用正己烷定容到 1 mL。用 0.45 μm 滤膜过膜后上机测试。

4)气相色谱条件 色谱柱 CD-256Q(100 m×0.25 mm, 0.20 μm);升温程序:130℃保持 5 min 以 4℃/min 的速率升温至 240℃ 保持 30 min。进样口温度 250℃;载气流速 0.5 mL/min;分流进样 分流:10:1;检测器:火焰离子化检测仪(flame ionization detector, FID);检测器温度 250℃。

1.3.5 矿物质的测定方法

矿物质的测定 参照任红等^[22]的电感耦合等离子体发射光谱法/电感耦合等离子体质谱法。

称取适量花蛤肉样品至聚四氟乙烯消解罐中 加

入 5 mL 硝酸。静置 反应结束后 盖盖密封 放入微波消解仪。消解程序(1)100℃保持 3 min (2)1 040℃保持 3 min (3)160℃保持 3 min (4)180℃保持 3 min (5)190℃保持 15 min。

待温度冷却至 50℃以下后 取出消解罐放入通风橱中 打开消解罐 用超纯水润洗 转移至 50 mL 容量瓶中 至少润洗 3 次~4 次 用超纯水稀释定容至刻度 待测。空白对照同法处理。

电感耦合等离子体发射光谱仪(测定的元素:钾、钙、钠、镁、磷、铁)参数:射频功率:150 W;辅助气流速:0.5 L/min;泵速:45 rpm;冷却器流速:12 L/min;采样深度:5 mm。

电感耦合等离子体质谱仪(测定的元素:锰、锌、铜、硒)参数:射频功率:1550 W;泵速:40 r/min;雾化室温度:2.7℃;采样深度:5 mm;冷却气流速:14 L/min;辅助气流速:0.8 L/min;雾化气流速:1.122 L/min。

1.3.6 维生素的测定方法

1)维生素 A、维生素 E 的测定 参考黄旭等^[23]的高效液相色谱法。

2)标准储备液的配制 准确称取适量标准品维生素 A、维生素 E 用无水乙醇溶解使其浓度为 1.0 mg/mL。混合标准系列工作溶液的配制:分别准确吸取维生素 A 和维生素 E 标准储备液 配制成维生素 A 和维生素 E 的混合标准系列工作溶液 使其浓度为维生素 A 0.5、2.0、3.0、4.0、5.0 mg/L;维生素 E 5.0、20.0、30.0、40.0、50.0 mg/L。

3)样品前处理 准确称取均质后的样品 10 g(精确至 0.01 g)于 250 mL 棕色碘量瓶中 依次加入 20 mL、1 g 抗坏血酸、50 mL 无水乙醇、5 g 氢氧化钾 充分摇匀 慢慢向瓶底部冲入氮气 将瓶口盖紧密封 放置于恒温水浴锅中 85℃水浴边振荡边进行皂化反应 30 min。反应完全后 将溶液放置至室温(20±5)℃ 用水将全部皂化液转移到 100 mL 容量瓶中 用水定容至刻度 摇匀。然后准确移取 20.0 mL 皂化液至固相萃取柱 洗脱液收集于 100 mL 棕色容量瓶中 重复 5 次。最后使用正己烷定容至刻度 摇匀备用。准确移取上述洗脱液 10.0 mL 放入离心管中 于 40℃下氮吹近干 使用乙醇复溶并定容至 2.0 mL 将此溶液过 0.45 μm 后 上机测定。

4)色谱条件:色谱柱:SunFire™ C18 柱(4.6 mm×150 mm 5 μm) 流动相:纯甲醇;流速:1.0 mL/min;进样量:10 μL;柱温:38℃;检测波长为维生素 A 325 nm, 维生素 E 294 nm。

5)维生素 B₂、维生素 PP 的测定 参考黄荣荣等^[24]的高效液相色谱法。

6)标准溶液的配制:准确称取 0.100 0 g 烟酸标准品,加水溶解后,转移至棕色容量瓶中,并定容至 100 mL,配制成浓度为 1 mg/mL 的贮备液。准确称取 0.025 0 g 维生素 B₂ 标准品,置于 100 mL 棕色容量瓶中,加入 2 mL(1:1,体积比)盐酸溶液,溶解后,用水定容至刻度。混合标准系列工作溶液的配制:分别准确吸取维生素 PP 标准溶液 5、10、50、100、250 uL,维生素 B₂ 标准溶液 20、40、200、400、1 000 uL 于 10 mL 棕色容量瓶中,用无水乙醇定容至刻度,配制成维生素 PP 和维生素 B₂ 的混合标准系列工作溶液,浓度为维生素 PP/B₂:0.5、1.0、5.0、10、25 mg/L。

7)样品前处理:准确称取 1.00 g 试样,加入 15 mL 水,混匀后,超声 10 min,移入 25 mL 棕色容量瓶中,加入 2.5 mL 丙酮,用水定容,摇匀。取出 2 mL 溶液,离心,上清液过 0.45 μm 膜后,待测定。

8)色谱条件:色谱柱:SunFire™ C18 柱(4.6 mm×150 mm,5 μm);流动相:A:纯甲醇,B:0.1%庚烷磺酸钠(甲酸调节 pH 2.5),梯度洗脱参数见表 1;流速:1.0 mL/min;柱温:30 ℃;进样量:10 μL;波长:261 nm。梯度洗脱参数见表 1。

表 1 梯度洗脱参数
Table 1 Gradient elution parameter

时间/min	流动相 A/%	流动相 B/%
0.0	15	85
10.0	15	85
21	28	72
23.5	35	65
30	35	65

2 结果与分析

2.1 臭氧降解对花蛤中水分的影响

通入不同时间臭氧时对花蛤中水分的影响见表 2。

表 2 通入不同时间臭氧时花蛤样品中水分含量
Table 2 Water content in color clams when ozone is introduced at different times

臭氧通入时间/min	花蛤样品中水分含量/%
0	80.86±0.15
3	80.77±0.29
5	80.70±0.59
10	80.67±0.43
20	80.51±0.23
30	80.50±0.41
60	81.17±0.13

臭氧通入蒸馏水中的时间不同,制得不同浓度的

臭氧水。由不同浓度的臭氧水去处理花蛤样品后,通过显著性差异分析得 Sig=0.329>0.05,故臭氧通入时间对花蛤样品中的水分含量无显著影响,所以花蛤样品中的水分含量在臭氧降解前后没有显著的差异。

2.2 臭氧降解对花蛤中灰分的影响

通入不同时间臭氧时对花蛤中灰分的影响见表 3。

表 3 通入不同时间臭氧时花蛤样品中灰分含量
Table 3 Ash content in color clams when ozone is introduced at different times

臭氧通入时间/min	花蛤样品中灰分含量/%
0	1.98±0.04
3	2.00±0.02
5	1.99±0.09
10	2.04±0.02
20	2.02±0.02
30	1.94±0.04
60	1.97±0.03

同样制得不同浓度的臭氧水去处理花蛤样品,比较表 3 中的数据,臭氧通入时间为 0 min,即用蒸馏水去浸泡花蛤样品 10 min 后,再去测定样品的灰分含量,为 1.98%。而用不同浓度的臭氧水降解后测得的样品灰分含量,与 0 min 测得的数据在数值上相差不大,通过显著性差异分析得 Sig=0.267>0.05,故臭氧通入时间对花蛤样品中的灰分含量没有显著影响。所以臭氧降解农残的过程中对花蛤样品的灰分含量没有较大影响。

2.3 臭氧降解对花蛤中粗脂肪的影响

通入不同时间臭氧时对花蛤中粗脂肪的影响见表 4。

表 4 通入不同时间臭氧时花蛤样品中粗脂肪含量
Table 4 Crude fat content in color clams when ozone is introduced at different times

臭氧通入时间/min	花蛤样品中粗脂肪含量占湿重/%	花蛤样品中粗脂肪含量占干重/%
0	1.30±0.54	9.12±0.40
3	1.42±0.07	9.01±0.42
5	1.07±0.28	9.19±0.30
10	1.31±0.10	8.93±0.39
20	1.63±0.25	9.14±0.85
30	1.62±0.29	9.96±1.07
60	1.85±0.12	9.71±0.53

没有用臭氧降解的花蛤样品的粗脂肪含量占湿重的 1.30%,占干重的 9.12%。而用不同浓度的臭氧降解后的花蛤样品的粗脂肪含量略有增加。但通过显

著性差异分析 ,发现 $Sig=0.066>0.05$,臭氧通入时间对花蛤样品中的粗脂肪含量(湿重)没有显著影响 $Sig=0.233>0.05$,臭氧通入时间对花蛤样品中的粗脂肪含量(干重)没有显著影响。故臭氧降解农残的过程中对花蛤样品的粗脂肪含量没有较大影响。

2.4 臭氧降解对花蛤中粗蛋白的影响

通入不同时间臭氧时对花蛤中粗蛋白的影响见表 5。

表 5 通入不同时间臭氧时花蛤样品中粗蛋白含量

Table 5 Crude protein content in color clams when ozone is introduced at different times

臭氧通入时间/min	花蛤样品中粗蛋白含量/%
0	12.58±0.89
3	13.22±0.39
5	12.85±0.38
10	12.31±0.30
20	13.39±0.21
30	13.39±0.68
60	13.02±0.22

从表 5 可以得出 ,未用臭氧降解的花蛤样品中粗蛋白含量为 12.58 % ,用不同浓度的臭氧降解后的花蛤样品的粗蛋白含量与降解前相比 ,有增加有减少 ,但变化不是很明显 ,通过显著性差异分析 ,得 $Sig=0.125>0.05$,故臭氧通入时间对花蛤样品中的粗蛋白

含量没有显著影响。所以用臭氧降解农残的过程中对花蛤中的粗蛋白含量没有明显影响。

2.5 臭氧降解对花蛤中总糖的影响

通入不同时间臭氧时对花蛤中总糖的影响见表 6。

表 6 通入不同时间臭氧时花蛤样品中总糖含量

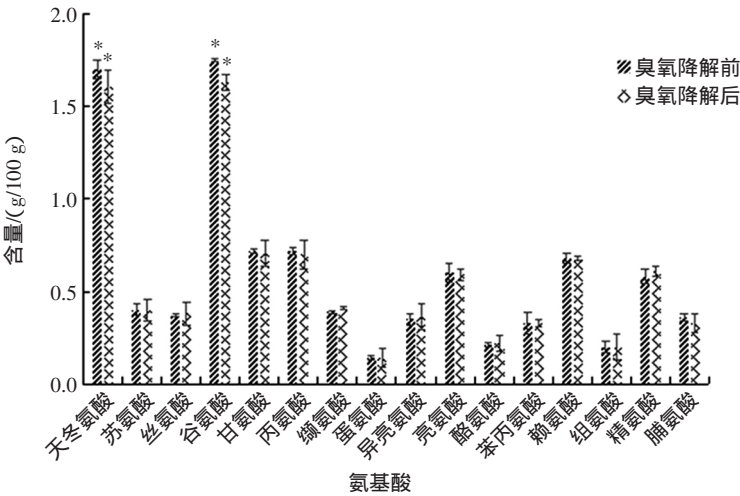
Table 6 Total sugar content in color clams when ozone is introduced at different times

臭氧通入时间/min	花蛤样品中总糖含量/%
0	2.49±0.21
3	2.31±0.14
5	2.04±0.37
10	2.07±0.25
20	1.73±0.72
30	2.73±0.31
60	1.96±1.46

由表 6 可得 ,未用臭氧降解前花蛤样品中总糖含量为 2.49 % ,用不同浓度的臭氧降解后的花蛤样品的总糖含量都略有减少 ,但通过显著性差异分析得 $Sig=0.100>0.05$,臭氧通入时间对花蛤样品中的总糖含量没有显著影响。故用臭氧降解农残过程中对花蛤中的总糖含量无较大影响。

2.6 臭氧降解对花蛤中氨基酸组成的影响

花蛤中各氨基酸含量在臭氧降解前后的对比见图 1。



* 表示臭氧降解前后差异显著 $P<0.05$ 。

图 1 花蛤中各氨基酸含量在臭氧降解前后的对比图

Fig.1 Comparison of amino acid content in color clams before and after ozone degradation

本试验共测定了花蛤样品中的 16 种氨基酸的含量。其中 苏氨酸、缬氨酸、异亮氨酸、亮氨酸、苯丙氨酸、赖氨酸为测定中的 6 种必需氨基酸 ,其总量在臭氧降解前为 2.75 g/100 g ,降解后为 2.77 g/100 g ,略有上

升。对于花蛤而言 ,鲜味为其特有的 ,而决定鲜美程度的包括呈味氨基酸的组成和含量。其中通过图 1 也可以看出 ,天冬氨酸、谷氨酸、甘氨酸、丙氨酸、精氨酸的含量相对于其他氨基酸为较多。这 5 种氨基酸属于鲜

味氨基酸^[25-26],含量由 5.47 g/100 g 下降到 5.26 g/100 g (相对误差为 3.84 %) 略有下降。其中天冬氨酸和谷氨酸是呈鲜味的特征氨基酸,样品中二者的含量也是最高的,臭氧降解前分别为 1.70 g/100 g 和 1.75 g/100 g,臭氧降解后为 1.61 g/100 g (相对误差为 5.29 %) 和 1.63 g/100 g (相对误差为 6.86 %),两种氨基酸的含量都略有减少。通过显著性差异分析,同样得出,天冬氨酸的 $\text{Sig}=0.042<0.05$,故臭氧通入时间对花蛤样品中的天冬氨酸的含量有显著影响,而谷氨酸的 $\text{Sig}=0.020<0.05$,所以臭氧通入时间对花蛤样品中的谷氨酸的含量也有显著影响。这可能是由于天冬氨酸和谷氨酸都是酸性氨基酸,其结构式中都含有两个羧基,而臭氧有强的氧化性,可能将羧基氧化了,导致这两种氨基酸的含量减少。而甘氨酸和丙氨酸是呈甘味的特征氨基

酸,样品中二者的含量臭氧降解前分别为 0.72 g/100 g 和 0.72 g/100 g,臭氧降解后分别为 0.71 g/100 g (相对误差为 1.39 %) 和 0.70 g/100 g (相对误差为 2.78 %),这两种氨基酸降解前后的变化不大,显著性差异分析同样也未得出有显著性影响。而精氨酸的含量,臭氧降解前后分别为 0.58 g/100 g 和 0.61 g/100 g (相对误差为 4.92 %) 略有增加。整体而言,臭氧降解农残的过程中会对花蛤中的氨基酸有一定的影响,如必需氨基酸会上升,而鲜味氨基酸略有下降,但是都在可接受的范围内(相对误差小于 6.86 %),不会对食用产生较大的影响。

2.7 臭氧降解对花蛤中脂肪酸组成的影响

花蛤中脂肪酸含量在臭氧降解前后的对比见图 2。通过气相色谱法测定花蛤中的脂肪酸,共发现了

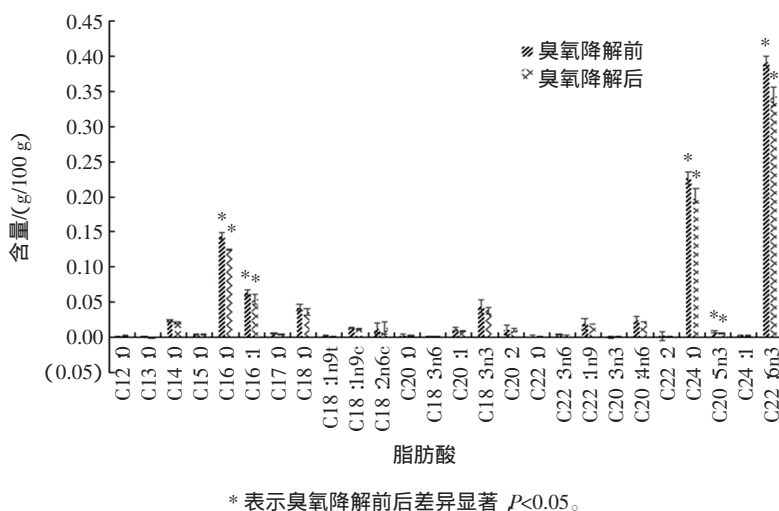


图 2 花蛤中各脂肪酸含量在臭氧降解前后的对比图

Fig.2 Comparison of fatty acid content in color clams before and after ozone degradation

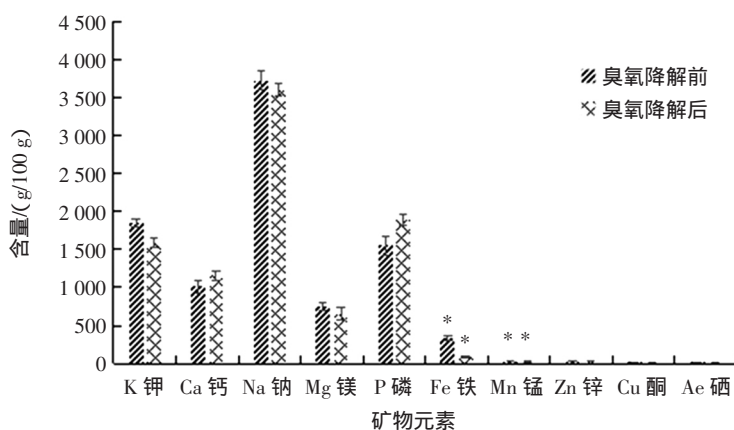
26 种脂肪酸。其中饱和脂肪酸有 10 种,不饱和脂肪酸有 16 种,不饱和脂肪酸的含量占脂肪酸总量的 57.5 %。从图 2 数据中可得,脂肪酸的含量在臭氧降解农残的过程中都会受到略微的影响,其中不饱和脂肪酸受到的影响可能要大于饱和脂肪酸。且不饱和脂肪酸中双键的个数越多,受到的影响越大。但也有些不饱和脂肪酸的含量是增加的,如 C24:1 和 C18:2n6c 的含量,由降解前的 0.000 9 g/100 g 和 0.013 0 g/100 g,上升为 0.001 0 g/100 g 和 0.013 5 g/100 g。故不可说臭氧降解农残的过程中对花蛤中的脂肪酸都是起降解的作用,反而有些脂肪酸的含量是增加的。出现这样的现象可能是某些不饱和脂肪酸降解后恰好又形成了另一种脂肪酸,从而导致了有些脂肪酸的含量反而增加。整体而言,臭氧降解农残对花蛤的脂肪酸这一方面可能会起到一些降解的作用,但测定的 26 种脂肪酸中只有

5 种(C22:6n3、C20:6n3、C16:1、C24:0、C16:0)脂肪酸的含量在臭氧降解前后有显著性差异,其他没有显著性差异。且其相对误差均小于 9.17 %,在可接受的范围内。

2.8 臭氧降解对花蛤中矿物质的影响

花蛤中矿物质含量在臭氧降解前后的对比见图 3。

花蛤中主要的矿物质有 K、Ca、Na、Mg、P、Fe、Mn、Zn、Cu、Se 这 10 种,从图 3 中可以看到,用通入 30 min 臭氧制得的臭氧水去处理的花蛤与未用臭氧水处理的花蛤相比,各矿物元素的含量没有较大差异。但有些元素的含量是有下降的,也有些是上升的。如钾的含量由 1.85×10^3 mg/kg 下降为 1.59×10^3 mg/kg,钠的含量由 3.72×10^3 mg/kg 下降为 3.60×10^3 mg/kg,而钙的含量却是由 1.01×10^3 mg/kg 上升为 1.16×10^3 mg/kg。虽然各矿物元素有细微的差异,但有显著性差异的是 Fe 元



* 表示臭氧降解前后差异显著 $P < 0.05$ 。

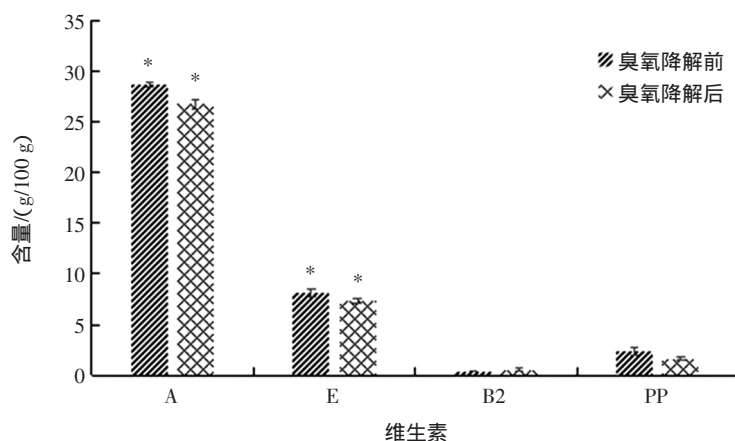
图3 花蛤中各矿物元素含量在臭氧降解前后的对比图

Fig.3 Comparison of the content of various mineral elements in color clams before and after ozone degradation

素和 Mn 元素,这可能是由于臭氧在降解农残的过程中,这两种元素被氧化所造成的。

2.9 臭氧降解对花蛤中维生素的影响

花蛤中维生素含量在臭氧降解前后的对比见图4。



* 表示臭氧降解前后差异显著 $P < 0.05$ 。

图4 花蛤中各维生素含量在臭氧降解前后的对比图

Fig.4 Comparison of vitamins content in color clams before and after ozone degradation

花蛤中维生素含量丰富,其中维生素A、维生素E、维生素B₂、维生素PP的含量较高,故选择测定了这4种维生素在臭氧降解前后含量的对比。由测定的结果可得,维生素A、维生素E的含量,臭氧降解后的含量要比臭氧降解前的含量略低,通过显著性差异分析,同样可以得出,维生素A的Sig=0.020 < 0.05,即臭氧通入时间对花蛤样品中的维生素A含量有显著影响,而维生素E的Sig=0.026 < 0.05,即臭氧通入时间对花蛤样品中的维生素E含量也有显著影响,但其相对误差均<10%。而维生素B₂和维生素PP的含量在臭氧降解前后没有显著性差异。故可认为采用臭氧去降解农残的这个过程中对花蛤自身的维生素含量有一定影响,但也在可接受的范围内。

3 结论

采用臭氧降解农残的过程中,对花蛤样品中的水分含量无显著影响,无臭氧处理组的花蛤样品的水分含量为80.85%,用通入时长为60 min的臭氧水处理组的花蛤样品的水分含量为81.5%。同样对花蛤样品的灰分含量、粗脂肪含量、粗蛋白含量、总糖含量都无较为显著的影响。对比经过臭氧处理的花蛤样品和未经过臭氧处理的花蛤样品,发现:必需氨基酸的含量由2.75 g/100 g上升为2.77 g/100 g,鲜味氨基酸的含量由5.47 g/100 g下降为5.26 g/100 g(相对误差为3.84%)。对脂肪酸的影响显著,尤其是不饱和脂肪酸。10种矿物质和4种维生素的含量在臭氧降解前后,有些有显著性差异,但也在可接受的范围内。整体而言,在用臭

氧降解农残的过程中,并不会对花蛤样品的九大营养方面产生明显的影响(相对误差均小于10%),故不会出现所担心的营养成分被破坏,造成营养的流失。同时对花蛤而言,也不会出现鲜味变弱,口感变差的现象。但采用臭氧处理,却可以有效去除食品中的一些有毒有害的农、兽药的残留,也可以明显地降低一些致病菌。

参考文献:

- [1] de Souza L P, Faroni L R D, Heleno F F, et al. Ozone treatment for pesticide removal from carrots: Optimization by response surface methodology[J]. Food Chemistry, 2018, 243: 435–441
- [2] Al-Antary T M, Al-Dabbas M M, Shaderma A M. Evaluation of three treatments on carbosulfan removal in tomato juice[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2015, 24: 733–739
- [3] Heleno F F, de Queiroz M E L R, Neves A A, et al. Effects of ozone fumigation treatment on the removal of residual difenoconazole from strawberries and on their quality[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2014, 49(2): 94–101
- [4] Gabler F M, Smilanick J L, Mansour M F, et al. Influence of fumigation with high concentrations of ozone gas on postharvest gray mold and fungicide residues on table grapes[J]. Postharvest Biology and Technology, 2010, 55(2): 85–90
- [5] Heleno F F, Queiroz M E L R, Neves A A, et al. Ozone treatment for the removal of residual chlorothalonil and effects on the quality of table grapes[J]. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2015: 26, 687–694
- [6] Lozowicka B, Jankowska M, Hrynko I, et al. Removal of 16 pesticide residues from strawberries by washing with tap and ozone water, ultrasonic cleaning and boiling[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188: 51
- [7] 徐文其, 沈建. 中国贝类前处理加工技术研究进展[J]. 南方水产科学, 2013, 9(2): 76–80
- [8] 林清, 马庆涛, 李春晓, 等. 臭氧—紫外线组合对净化近江牡蛎大肠菌群及细菌总数的灭菌效果[J]. 热带生物学报, 2017, 8(4): 404–408, 423
- [9] 姜雪, 于鹏. 臭氧在食品行业中的发展和应用[J]. 食品科技, 2014, 39(4): 110–113
- [10] Santos R R, Faroni L R D, Cecon P R, et al. Ozone as fungicide in rice grains[J]. Revista Brasileira De Engenharia Agrícola e Ambiental, 2016, 20(3): 230–235
- [11] 郭彦军, 丁雪晨, 丁永冲, 等. 即食花蛤贮藏前后主要营养成分及氨基酸的比较[J]. 现代科学仪器, 2012(4): 141–142, 145
- [12] 董辉, 王颖, 刘亚琼, 等. 杂色蛤软体部营养成分分析及评价[J]. 水产学报, 2011, 35(2): 276–282
- [13] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定: GB5009.3–2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–6.
- [14] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中灰分的测定: GB5009.4–2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–7
- [15] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中脂肪的测定: GB5009.6–2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–11
- [16] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中蛋白质的测定: GB5009.5–2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016: 1–7
- [17] 巩强. 食品中蛋白质、脂肪、水分、灰分测定试验的注意事项及统筹安排[J]. 食品工程, 2018(4): 17–20
- [18] 翁霞, 辛广, 李云霞. 蒽酮比色法测定马铃薯淀粉总糖的条件研究[J]. 食品研究与开发, 2013, 34(17): 86–88
- [19] 黄瑞, 艾春香, 林旭吟, 等. 福建长乐海域近江蛸营养成分分析与品质评价[J]. 应用海洋学学报, 2014, 33(1): 96–104
- [20] 刘哲, 邵东宏, 张玉斌, 等. 甘肃金鳞肌肉脂肪酸组成及营养价值分析[J]. 营养学报, 2009, 31(6): 604–605
- [21] 庄柯瑾, 王帅, 王锡昌, 等. 饲料中脂肪对水产品品质影响的研究进展[J]. 食品科学, 2015, 36(15): 288–292
- [22] 任红, 黄海, 杨宁, 等. 华贵栉孔扇贝软体部营养成分分析及评价[J]. 食品工业, 2015, 36(6): 279–282
- [23] 黄旭, 刘家阳. 固相萃取—高效液相色谱法测定婴幼儿配方粉中维生素 A 和维生素 E 的含量[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(1): 38–42
- [24] 黄荣荣, 黄伟乾, 李秀英, 等. 高效液相色谱法同时测定牙膏中的维生素 B₂、维生素 B₃ 和维生素 B₆[J]. 当代化工, 2017, 46(6): 1270–1273
- [25] 王超, 陈爱华, 姚国兴, 等. 4 个文蛤群体鲜味物质比较分析[J]. 海洋科学, 2016, 40(9): 45–52
- [26] 曹荣, 赵玲, 孙慧慧, 等. 南极磷虾(*Euphausia superba*)与脊尾白虾(*Exopalaemon carinicauda*)营养学特征分析及鲜味评价[J]. 食品科学, 2018, 39(4): 149–153

收稿日期 2019-07-11