

# 微酸性电解水对虾仁的杀菌效果及其动力学

叶章颖<sup>1</sup>, 祁凡雨<sup>1</sup>, 裴洛伟<sup>1</sup>, 杨楠<sup>1</sup>, 和劲松<sup>2\*</sup>, 魏晓明<sup>3</sup>, 朱松明<sup>1</sup>

(1. 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 农业部设施农业装备与信息化重点实验室, 杭州 310058; 2. 云南农业大学食品科学技术学院, 昆明 650201; 3. 农业部规划设计研究院设施农业研究所, 北京 100125)

**摘要:**为探明微酸性电解水 (slightly acidic electrolyzed water, SAEW) 对南美白对虾 (*Litopenaeus vannamei*) 虾仁表面杀菌效果及其动力学规律, 选取料液比 1:4、1:10、1:20, 将虾仁分别浸洗杀菌 2、5、10 min, 对杀菌过程中虾仁表面及 SAEW 残存液中总菌落数, 与有效氯质量浓度 (available chlorine concentration, ACC) 的变化进行测定, 建立 ACC 衰减与微生物杀灭的动力学模型, 并通过颜色、硬度、pH 值, 及水分横向弛豫行为分析, 探讨 SAEW 杀菌处理对虾仁品质的影响。结果表明 SAEW 对虾仁表面大肠杆菌有较强杀菌效果, 并随处理时间的延长、作用量的增大, SAEW 的杀菌效力不断增强, 处理 5 min 时, 随着料液比的增加, 虾仁表面菌落数从最初的 6.6 lg(CFU/mL), 依次降到 5.0、4.7、4.4 lg(CFU/mL), 料液比为 1:20 时, 静置浸洗 10 min 后, 虾仁表面菌落数由最初的 6.6 lg(CFU/mL) 降至 3.9 lg(CFU/mL); 同时 SAEW 浸洗液中残存菌落数也随处理时间的延长、作用量的增大, 而不断减少, 在处理 2、5 和 10 min 时, SAEW 中的残存菌落数分别为 4.18、3.47、2.78 lg(CFU/mL), 处理时间为 5 min 时, 随料液比的增加, SAEW 中的残存菌落数分别为 3.47、2.78、2.65 lg(CFU/mL); 同时 SAEW 中 ACC 的消耗随处理时间的延长、而不断变大, 杀菌处理 5、10 min 时, ACC 质量浓度从初始的 20.53 mg/L 分别降至 7.79、10.97 mg/L。动力学分析表明: SAEW 在杀灭虾仁表面大肠杆菌的过程中, ACC 的衰减可以用一级动力学模型描述, 拟合后决定系数  $R^2$  均大于 0.9, 而微生物的杀灭遵循更为复杂的动力学模型; 此外经过 SAEW 杀菌处理的虾仁, 其颜色、pH 值、硬度、以及水分的横向弛豫行为, 与未处理样品相比, 基本没有显著性变化。相关结果能为 SAEW 在水产品加工过程中的应用提供技术指导, 同时也有助于 SAEW 杀菌技术理论的完善。

**关键词:** 品质分析; 细菌; 动力学; 微酸性电解水; 南美白对虾; 有效氯质量浓度

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2014.03.029

中图分类号: TS254.4

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2014)-03-0223-08

叶章颖, 祁凡雨, 裴洛伟, 等. 微酸性电解水对虾仁的杀菌效果及其动力学[J]. 农业工程学报, 2014, 30(3): 223—230.

Ye Zhangying, Qi Fanyu, Pei Luowei, et al. Disinfection effect and kinetics of slightly acidic electrolyzed water for white shrimp[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(3): 223—230. (in Chinese with English abstract)

## 0 引言

南美白对虾 (*Litopenaeus vannamei*) 是世界上养殖产量最高的优良虾种之一, 2011 年中国对虾总产量达到 156 万 t, 其中南美白对虾占大部分<sup>[1]</sup>, 虽然中国已是产虾大国, 但在产后加工技术方面, 仍落后于先进国家。研究表明微生物污染是导致水产品腐败变质, 引起食源性疾病的主要原因之一<sup>[2]</sup>。

针对这一问题, 水产品流通过程中通常使用双氧水、臭氧、含氯制剂等化学杀菌剂来控制微生物数量, 但这些杀菌剂不仅有残留与污染环境的问题, 而且使用不当还会危害人体健康。此外中国水产品相关食品安全法规也在逐步完善, 例如即将出台的国标《鲜、冻动物性水产品卫生标准》、新出台的浙江省食品安全地方标准《调制即食水产品》等都对水产品中的微生物指标做出明确限定。近年来世界各国及国际组织对水产品中微生物的检测也提出了日益严格的要求, 检疫标准不断提高<sup>[3]</sup>, 因此开发高效、安全、无残留的环保型杀菌方法已成为共识。

酸性电解水是稀食盐水或稀盐酸在电场作用下, 消耗微量电能电解而成的具有杀菌功效的功能水。研究表明酸性电解水对大肠杆菌 *E.coli* O157:H7、单核增生李斯特菌、蜡样芽孢杆菌等多种细菌具有很强的杀灭作用<sup>[4]</sup>。根据 pH 值、有效

收稿日期: 2013-09-10 修订日期: 2013-12-30

基金项目: 浙江省重点科技创新团队计划 (2011R50029); 国家自然科学基金 (31371875); 十二五科技支撑计划项目 (2014BAD08B09)

作者简介: 叶章颖 (1982—), 男, 安徽广德, 副教授, 博导, 农业工程学会会员; 叶章颖 (E041200613S)。从事电解水工程化应用技术及装备研究。杭州 浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 310058。

Email: yzyzju@zju.edu.cn

\*通信作者: 和劲松 (1970—), 男, 云南丽江, 博士, 从事农产品非热加工技术研究。昆明 云南农业大学食品科学技术学院, 650201。

Email: hejinsong@mail.tsinghua.edu.cn

氯质量浓度(available chlorine concentration, ACC)、氧化还原电位(oxidation-reduction potential, ORP)的不同,酸性电解水可以分为强酸性电解水(pH 值 $<2.7$ , ACC 质量浓度为 $20\sim 200\text{ mg/L}$ , ORP 为 $900\sim 1\,200\text{ mV}$ ),弱酸性电解水(pH 值为 $2.7\sim 5.0$ , ACC 为 $20\sim 60\text{ mg/L}$ ),和微酸性电解水(pH 值为 $5.0\sim 6.5$ , ACC 为 $10\sim 30\text{ mg/L}$ , ORP 为 $700\sim 900\text{ mV}$ )<sup>[5]</sup>。强酸性电解水因氯味重, pH 值低,腐蚀性大,不耐久存,以及设备制造成本高等缺点,一定程度上限制了其推广应用。微酸性电解水(slightly acidic electrolyzed water, SAEW)的 pH 值接近中性,对皮肤无刺激性,与有机物反应后还原为普通水,且在该 pH 值条件下,电解水的杀菌成分主要为 HClO,而 HClO 的杀菌能力是次氯酸根( $\text{ClO}^-$ )的 $80\sim 150$ 倍,因此 SAEW 具有瞬时、广谱、高效、安全、无残留的杀菌特点<sup>[6]</sup>。

近年来 SAEW 被逐步应用于农业<sup>[7-9]</sup>、食品<sup>[10-11]</sup>、医疗及环保领域<sup>[12]</sup>,并于 2002 年 6 月被日本厚生劳动省认定为食品添加剂<sup>[13-14]</sup>。目前国内外关于 SAEW 的研究主要集中在杀菌效果、杀菌机理、以及贮藏条件的探讨,对杀菌过程的动力学分析未见报道。此外部分学者系统研究了 SAEW 对各类微生物的杀灭作用,但 SAEW 对食材品质的影响未作深入探讨<sup>[15]</sup>。

本文研究了 SAEW 对南美白对虾虾仁表面杀菌效果的影响因素及其规律,在此基础上对 SAEW 杀菌过程的动力学规律进行分析,最后探讨了 SAEW 对虾仁品质的影响,相关结果为 SAEW 在水产品初级加工中的应用提供指导。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料及设备

南美白对虾:购于浙江大学紫金港校区附近的农贸市场,选取大小均一( $8\sim 10\text{ cm}$ ,  $8\sim 10\text{ g}$ )的个体进行试验。

NaCl,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 醋酸, 淀粉,  $36\%\sim 38\%\text{ HCl}$  均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司; *Escherichia coli* (ATCC-25922) 购于中国普通微生物菌种保藏管理中心。

“水神”微酸性次氯酸水生成机(HD-240L, 旺旺集团, 上海); Seven-Multi 型 pH/ORP/电导率综合测试仪(梅特勒-托利多仪器有限公司, 上海); BSA822 电子天平(赛多利斯股份公司); WH-861 振荡器(太仓市华利达试验设备有限公司, 太仓); YXQ-LS-50S II 高压灭菌锅(上海博迅实业有限公司医疗设备厂, 上海); SW-CJ 超洁净工作台(苏州安泰空气技术有限公司, 苏州);

SPX-450 恒温生化培养箱(宁波海曙赛福试验仪器厂, 宁波); DKS 恒温水浴锅(嘉兴中新医疗仪器有限公司, 嘉兴); BCD-256KF B 冰箱(青岛海尔股份有限公司); CM-600d 美能达分光测色计(Minolta 公司, 日本); 5543 万能质构仪(Instron 公司, 美国); PQ001 核磁共振分析仪(上海纽迈电子科技有限公司, 上海)。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 SAEW 的制备及其理化特性参数的测定

SAEW 采用微酸性次氯酸水机生成; pH 值及 ORP 采用 pH/ORP/电导率综合测试仪测定; ACC 采用碘量法测定<sup>[16]</sup>。

#### 1.2.2 菌悬液的制备和虾仁接种

将 *E. coli* (ATCC 25922) 冻干粉活化,置于  $37^\circ\text{C}$  恒温振荡器中培养  $24\text{ h}$  后,放于  $4^\circ\text{C}$  冰箱中保存。菌种每 2 周转接到新的培养基,以保持其活性。每次使用菌种时用接种环取一环菌液接种于新的肉汤培养中,置于恒温振荡器,在  $37^\circ\text{C}$  条件下培养  $24\text{ h}$ ,连续重复 3 次,使菌液中活菌数量达到  $10^8\text{ CFU/mL}$ <sup>[17]</sup>。

选取同一批虾样品,混合均匀,去壳去头后称其质量,高温灭菌后迅速转入超净工作台,将上述菌悬液用  $1\text{ mL}$  移液枪滴加到虾仁表面  $0.5\text{ mL}$ ,  $5\text{ min}$  后再滴加到虾仁另一侧  $0.5\text{ mL}$ 。在超净工作台放置  $20\text{ min}$  使细菌吸附在虾仁表面<sup>[18-19]</sup>。

#### 1.2.3 电解水对虾仁的杀菌处理

将微生物接种处理的虾仁与 ACC 质量浓度为  $19.82\text{ mg/L}$  的 SAEW 按比例( $1:4$ ,  $1:10$ ,  $1:20$ )混合,杀菌处理一定时间( $2$ 、 $5$ 、 $10\text{ min}$ )后,用  $1\text{ mL}$  灭菌吸管吸取  $1:10$  稀释液  $1\text{ mL}$ ,沿管壁注入含  $9\text{ mL}$  生理盐水的试管中,振摇试管,混合均匀,做成  $1:100$  稀释液;另取  $1\text{ mL}$  灭菌吸管,按上述操作方法,依次 10 倍递增稀释<sup>[20]</sup>。

培养基采用结晶紫中性红胆盐琼脂,稀释倍数取  $10^2$ 、 $10^3$  及  $10^4$ ,将样本应用倾注平板法接种平皿,置于  $37^\circ\text{C}$  恒温箱培养培养  $48\text{ h}$  后观察结果。每组试验重复 3 次,设置空白对照,即未经浸洗的虾仁直接测定其菌落数。

#### 1.2.4 虾仁品质分析

选取同一批虾仁样品(未经高温灭菌处理),与 SAEW 按比例( $1:4$ 、 $1:10$ 、 $1:20$ )混合,杀菌处理一定时间( $2$ 、 $5$ 、 $10\text{ min}$ )后,按下列方法进行品质分析。

虾仁颜色的测定:采用自动色差仪测定虾仁的  $L$ 、 $a$ 、 $b$  值,样品测定前进行白板校正;

pH 值测定:虾仁 pH 值的测定方法参照《水产品卫生标准的分析方法》(GB/T 5009.45-2003)<sup>[21]</sup>;

硬度测定: 采用质构仪测定虾仁的硬度, 对虾仁肌肉第2腹节中央偏上的位置进行测定, 测试条件: 选用 T49 柱形探头, 触发点负载 24 g, 测试速度和返回速度 1 mm/s, 循环次数为 2 次。每个处理组取 3 个样品测定;

核磁共振 (nuclear magnetic resonance, NMR) 自旋—自旋弛豫时间 ( $T_2$ ) 测量: 在 PQ001 核磁共振分析仪上进行, 测试条件为: 质子共振频率为 21~23 MHz, 测量温度为 32℃。每个处理组称取 3 份体积约为 1 cm×1 cm×1 cm 的虾仁, 放入直径为 10 mm 的核磁管,  $T_2$  测定通过硬 CPMG 序列测定。利用 FID 信号调节共振中心频率, 所使用的参数为:  $\tau$ -值 (90°射频脉宽及 180°射频脉宽) 为 150  $\mu$ s。

### 1.2.5 数据统计分析

应用 Origin 软件 (Ver. 8, OriginLab 公司) 进行画图分析以及动力学拟合, 应用 SPSS (Ver.18.0, SPSS 公司) 进行显著性分析, 显著性水平选取  $p=0.05$ , 结果以平均值±标准差表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SAEW 处理对虾仁表面的杀菌效果

#### 2.1.1 处理时间与料液比的影响

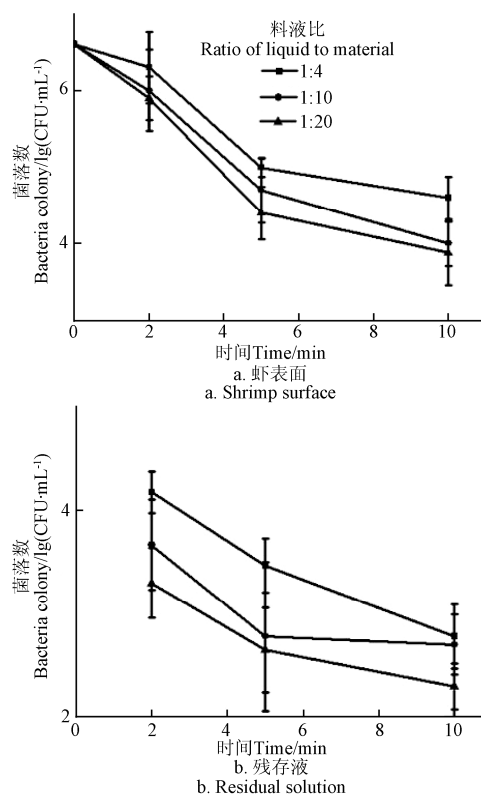
为探讨处理时间及料液比对 SAEW 杀菌效果的影响, 将虾仁与 SAEW (ACC 质量浓度=19.82 mg/L, pH 值=6.06, ORP=812 mV) 按料液比为 1:4、1:10、或 1:20 混合, 杀菌处理 2、5、10 min。

如图 1a 所示, 虾仁表面的菌落数随处理时间的增加而降低, 料液比为 1:20 时, 静置浸洗 10 min 后, 虾仁表面菌落数由最初的 6.6 lg(CFU/mL) 降至 3.9 lg(CFU/mL); SAEW 的杀菌效力随着电解水用量的增大而增强, 以处理 5 min 为例, 随着料液比的增加, 虾仁表面菌落数从最初的 6.6 lg(CFU/mL), 依次降到 5.0、4.7、4.4 lg(CFU/mL)。

如图 1b 所示, 杀菌处理后 SAEW 中的残存菌落数随处理时间的增加而减少, 在处理 2、5 和 10 min 时, SAEW 中的残存菌落数分别为 4.18、3.47、2.78 lg(CFU/mL), 同时 SAEW 中的残存菌落数也随电解水用量的增加 (料液比减少) 而减少, 处理时间为 5 min 时, 随料液比的增加, SAEW 中的残存菌落数分别为 3.47、2.78、2.65 lg(CFU/mL), 以上表明, SAEW 中的残存菌落数随使用量的增加有显著的减少 ( $p<0.05$ )。

冀盈盈等<sup>[22]</sup>用 ACC 质量浓度为 20 mg/L 的 SAEW 对灰葡萄孢菌进行杀菌试验, 发现残存菌落数随处理时间的延长而减少。朱志伟等<sup>[23]</sup>在研究中

性电解水对鸡白痢沙门氏菌的杀菌试验中也发现类似现象。莫根永等<sup>[24]</sup>研究了不同料液比条件下, 强酸性电解水对南美白对虾的减菌效果, 结果表明杀菌效果随电解水用量的增加而增强。



注: SAEW 有效氯质量浓度 ACC 为 19.82 mg/L, pH 值为 6.06, 氧化还原电位 ORP 为 812 mV。

Note: Available chlorine concentration of slightly acidic electrolyzed water was 19.82 mg/L; pH value was 6.06, oxidation-reduction potential was 812 mV.

图1 处理时间与料液比对杀菌效果的影响

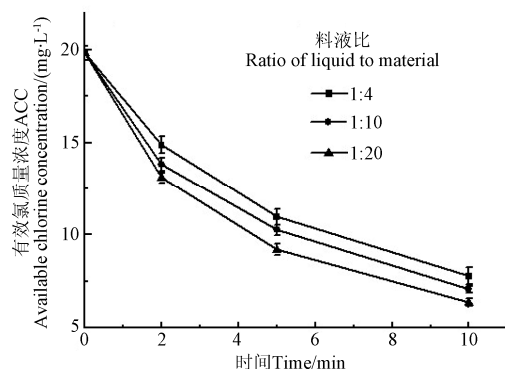
Fig.1 Effect of treating time and ratio of liquid to material on sterilization of shrimp

#### 2.1.2 SAEW 有效氯质量浓度在杀菌过程中的变化

为阐明 SAEW 杀菌过程的动力学规律, 本研究对杀菌过程中 ACC 质量浓度的变化进行了探讨。

如图 2 所示, 随杀菌处理时间的延长, SAEW 的 ACC 质量浓度不断降低, 杀菌处理 5 min 时, ACC 质量浓度从初始的 20.53 mg/L 降至 10.97 mg/L, 此外随电解水用量的增加 (料液比减少), ACC 质量浓度也略有变化, 以杀菌处理 5 min 为例, ACC 质量浓度从料液比为 1:4 条件下的 10.97 mg/L、分别降至 1:10 条件下的 10.27 mg/L、及 1:20 条件下的 9.20 mg/L。

由上可知, 杀菌过程中需要消耗有效氯成分, 且消耗量随处理时间的延长而变大。李华贞等<sup>[25]</sup>探讨了 SAEW 对菠菜的杀菌效果, 其结果显示随处理时间的延长, SAEW 的 ACC 质量浓度呈明显的下降趋势。



注: SAEW 有效氯质量浓度 ACC 为 19.82 mg/L, pH 值为 6.06, 氧化还原电位 ORP 为 812 mV。

Note: Available chlorine concentration of slightly acidic electrolyzed water was 19.82 mg/L; pH value was 6.06, oxidation-reduction potential was 812 mV.

图 2 接触时间与料液比对杀菌过程中

微酸性电解水有效氯浓度影响

Fig.2 Effect of treating time and ratio of liquid to material on ACC in SAEW

## 2.2 SAEW 对虾仁表面杀菌过程的动力学分析

### 2.2.1 杀菌动力学方程的建立

为建立 SAEW 的杀菌动力学模型, 首先需要对 ACC 质量浓度的衰减进行假设。和劲松等<sup>[26]</sup>研究了 SAEW 对 *E. coli* 菌液杀菌过程中 ACC 质量浓度的变化规律, 其结果表明 ACC 质量浓度的衰减遵循一级动力学模型。本研究中, 假设 SAEW 在对虾仁表面的杀菌过程中, ACC 质量浓度的衰减同样遵循一级动力学模型, 即:

$$\frac{dC}{dt} = -k'C \quad (1)$$

式中:  $C$  是有效氯浓度, mg/L;  $k'$  是 ACC 质量浓度的衰减动力学参数。

考虑杀菌过程中微生物数目的变化, 与微生物密度  $N$ , 以及 ACC 质量浓度  $C$  成比例, 即, 微生物的密度变化  $dN$  满足下式:

$$dN \propto N, \quad dN \propto -C \text{ 可得:}$$

$$\frac{dN}{dt} = -KNC \quad (2)$$

式中:  $K$  是微生物的生存动力学参数。

联立方程(1)和方程(2), 可以求解得出 SAEW 杀菌过程的动力学方程:

$$\ln\left(\frac{N}{N_0}\right) = \frac{K}{k'} C_0 (1 - e^{-k't}) \quad (3)$$

式中:  $N_0$  是初始微生物密度, CFU/mL;  $C_0$  是初始 ACC 质量浓度, mg/L。

### 2.2.2 有效氯衰减的动力学分析

根据式(1)对图 1a 所示杀菌过程中 ACC 质量浓度的衰减进行拟合分析, 如图 3a 所示, 各组试验数据与一级动力学模型的拟合曲线基本吻合, 决定系数  $R^2$  均大于 0.9 (表 1), 该结果表明在 SAEW 对虾仁表面微生物的杀灭过程中, ACC 质量浓度的衰减遵循一级动力学模型, 即式(3)推导过程中, ACC 质量浓度衰减遵循一级动力学的假设成立。目前已有关于 SAEW 杀菌过程中 ACC 质量浓度衰减的报道<sup>[19]</sup>, 但鲜有研究对其衰减过程进行动力学分析。

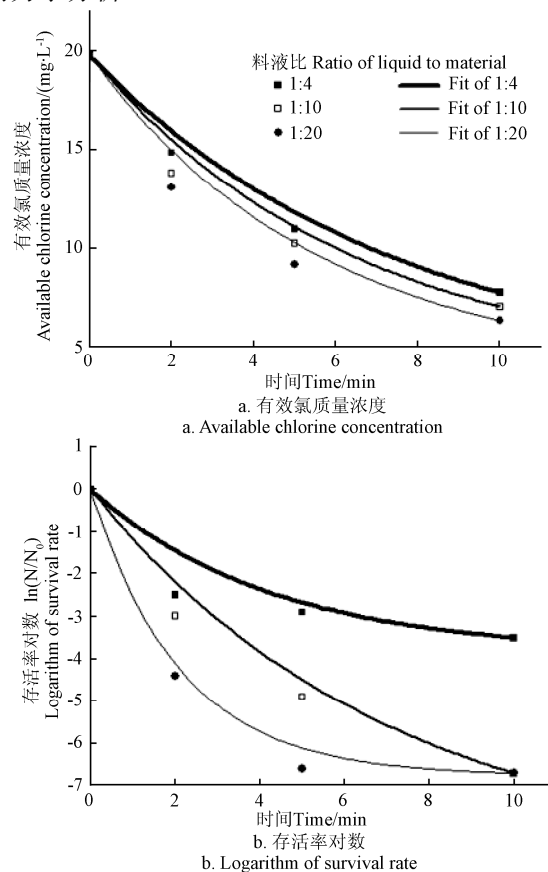


图 3 ACC 衰减与杀菌过程的动力学拟合

Fig.3 Dynamics fitting of ACC dissipation and sterilization.

表 1 微酸性电解水杀菌过程中的 ACC 衰减动力学及杀菌动力学拟合参数

Table 1 Fitting parameters of ACC dissipation dynamics and sterilization dynamics in sterilization process

料液比 Liquid/solid ratio	ACC 衰减动力学参数 Decay kinetics parameter		杀菌动力学参数 Sterilization kinetic parameter		
	衰减动力学参数 $k'$ Decay kinetics parameter/s <sup>-1</sup>	决定系数 $R^2$ Determination coefficient	生存动力学参数 $K$ Growth kinetic parameter/(mg <sup>-1</sup> ·L·s <sup>-1</sup> )	衰减动力学参数 $k'$ Decay kinetics parameter/s <sup>-1</sup>	决定系数 $R^2$ Determination coefficient
1:4	0.108±0.009	0.973	-0.111±0.013	0.605±0.062	0.995
1:10	0.113±0.012	0.945	-0.089±0.008	0.245±0.026	0.997
1:20	0.134±0.016	0.918	-0.190±0.009	0.557±0.089	0.985

### 2.2.3 杀菌过程的动力学分析

根据式(3)对图1b所示杀菌过程中虾仁表面微生物的减少进行动力学拟合分析。如图3b所示,各组试验数据与根据式(3)的拟合曲线吻合,决定系数 $R^2$ 均大于0.9(表1)。以上结果表明,SAEW的杀菌过程遵循较为复杂的动力学模型。王云等<sup>[27]</sup>在考虑含氯消毒剂衰减的条件下,对比6种不同的消毒动力学模型,得出了游离氯和一氯胺对大肠杆菌的消毒动力学模型,其结果表明含氯消毒剂的消毒过程并不遵循零级或一级动力学等简单模型。

## 2.3 SAEW处理对虾仁品质的影响

### 2.3.1 颜色、pH值、硬度分析

为探讨杀菌处理过程中,SAEW对虾仁品质的影响,将虾仁与SAEW(ACC质量浓度=19.82 mg/L, pH值=6.06, ORP=812 mV)按料液比为1:20混合后,杀菌处理2、5、或10 min。

由表2可知,与未处理虾仁相比,SAEW处理虾仁的颜色( $L$ 值、 $a$ 值、 $b$ 值)、pH值、以及硬度,随处理时间的增加无显著变化( $p>0.05$ )。谭鑫<sup>[19]</sup>用SAEW处理鸡肉,结果表明处理组与对照组相比pH值略有偏低,但没有显著性降低,且在保存过程中延缓了pH值的变化,可以延长鸡肉的货架期。周然等<sup>[10]</sup>利用电解水对河豚鱼浸泡5 min后,将其放置在4℃条件下冷藏,发现刚处理河豚鱼肉的硬度几乎没有变化,而且在储藏过程中,电解水处理河豚鱼肉的硬度高于对照组,即电解水处理能够有效减少冷藏过程中河豚鱼肉硬度的变化。

传统热杀菌过程中,随处理温度的升高,南美白对虾虾仁体表的 $L$ 、 $a$ 、 $b$ 值均发生显著变化,pH值与硬度呈倒“S”型变化<sup>[28]</sup>。综上所述,利用SAEW进行杀菌处理,能够很好的保持食材的原有品质。

### 2.3.2 低场NMR分析

为探讨SAEW处理对虾仁内部水分运动状态的影响,利用低场NMR技术,对样品中水分的横向弛豫时间进行分析。

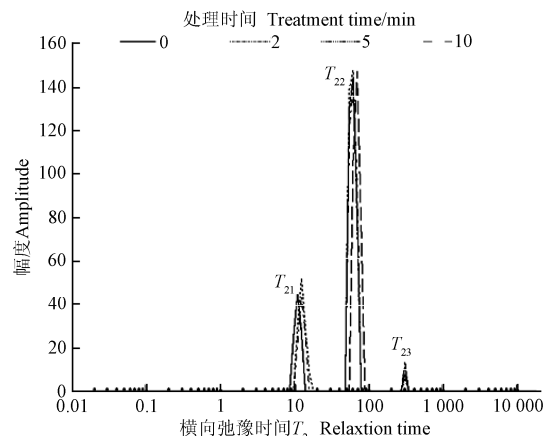


图4 微酸性电解水处理的虾仁横向弛豫时间分布

Fig.4 Distribution of  $T_2$  relaxation time in SAEW-treated shrimp meat

虾仁样品的横向弛豫行为如图4所示, $T_2$ 弛豫特点是在9.6~15.7 ms的位置有1个小峰,在53.8~77.9 ms有大峰,在302.3 ms左右的位置也有明显的成分出现,相应的弛豫时间用 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ 表示。肌肉中的水分按其弛豫时间的不同,大致分为3种相态,即1~10、40~60、以及100~1000 ms,3个区段<sup>[29]</sup>。拟合后的肌原纤维蛋白凝胶中NMR弛豫图有3个峰,分别对应于3种水的状态,即不可移动水(化合水)、中度可移动水、可移动水和自由水。以上结果与典型的肉制品横向弛豫时间分布相吻合。

由表3可知,与未处理样品比较,除处理时间为2 min样品的 $T_{22}$ 和处理时间为5 min样品的 $T_{23}$ 有差异( $p<0.05$ ),其他条件下,SAEW处理样品的各弛豫时间均无显著变化( $p>0.05$ )。

热处理虾仁样品,由于水分子与蛋白分子的结合作用增强,水的自由度减小,水分流动性减弱,相应的弛豫时间缩短<sup>[30]</sup>。Li等<sup>[31]</sup>研究表明,猪肉在高温(80℃)处理下结合水含量明显上升。不易流动水与肉制品持水力有关<sup>[32]</sup>,高温下的虾仁不易流动水量减少,持水力下降。本研究表明,与热杀菌处理相比,SAEW处理对虾仁内部水分状态无显著影响。

表2 微酸性电解水处理的虾仁表面颜色、pH值、硬度

Table 2 Colour, pH value, hardness of slightly acidic electrolyzed water-treated shrimp meat

处理方式 Treatment methods	处理时间 Treating time/min	$L$ 值 $L$ value	$a$ 值 $a$ value	$b$ 值 $b$ value	pH 值 pH value	硬度 Hardness/N
对照 Control	-	45.26±1.95	3.85±0.07	2.04±0.13	6.76±0.10	1165±89
SAEW 处理 SAEW treatment	2	45.85±0.34	3.81±0.56	2.01±0.22	6.84±0.04	1163±145
	5	46.27±2.73	3.79±0.11	1.96±0.08	6.84±0.02	1092±67
	10	44.12±1.87	3.80±0.06	1.98±0.10	6.80±0.01	1113±124

注: 料液比=1:20。

Note: Liquid/solid ratio=1:20.

表 3 微酸性电解水处理的虾仁弛豫时间峰面及水分分布  $T_2$   
Table 3  $T_2$  relaxation time and water content of SAEW-treated shrimp meat

方式/料液比 Liquid/ solid ratio	处理时间 Treating time/min	弛豫时间 Relaxation time/nm			峰面积 Peak area		
		$T_{21}$	$T_{22}$	$T_{23}$	结合水 Bound water	不易流动水 Immobilized water	自由水 Free water
对照 Control	-	9.58±0.67	53.81±0	318.16±16.18	96.48	357.00	8.18
SAEW 处理	2	9.56±0.38	68.85±3.77*	312.68±37.12	97.65	329.79	12.41
SAEW treatment	5	10.83±0.24	47.57±0	296.38±21.06*	91.62	355.21	13.51
	10	10.69±0.51	46.27±0	302.33±0	119.82	365.09	6.36

注: 料液比=1:20; SAEW有效氯质量浓度ACC为19.82 mg/L, pH值为6.06, 氧化还原电位ORP为812 mV。\*表示与未处理组相比具有显著性差异( $p<0.05$ )。  
Note: Liquid/solid ratio=1:20; ACC of slightly acidic electrolyzed water was 19.82 mg/L; pH value was 6.06, oxidation-reduction potential was 812 mV.

### 3 结 论

1) 微酸性电解水对虾仁表面的大肠杆菌有较强的杀菌效果, 随处理时间的延长、作用量的增大, 微酸性电解水的杀菌效力增强; 同时微酸性电解水浸洗液中的残存菌落数也随着处理时间的延长、作用量的增大而不断减少。

2) 微酸性电解水在杀灭虾仁表面大肠杆菌过程中, 其有效氯的衰减可以用一级动力学模型描述, 在料液比 1:4、1:10、或 1:20 条件下, 决定系数  $R^2$  均大于 0.9; 同时对虾仁表面微生物的减少进行动力学拟合分析表明, SAEW 的杀菌过程遵循较为复杂的动力学模型。

3) 与未处理样品比较, 微酸性电解水处理虾仁样品的品质(颜色、pH 值、以及硬度), 以及水分横向弛豫时间均无显著变化( $p>0.05$ )。与传统热杀菌相比, 微酸性电解水杀菌处理具有一定优势和应用潜力。

#### [参 考 文 献]

- [1] 崔和. 中国水产流通与加工协会: 2011-2012 中国对虾产业发展现状及展望. 食品商务网. [2013-08-26]. <http://www.21food.cn/html/news/12/693465.1998-08-16/>
- [2] Lindkvist K B, Trondsen T, Xie J H. Restructuring the Chinese seafood industry, global challenges and policy implications[J]. Marine Policy, 2008, 32(3): 432—441.
- [3] 贾爱荣, 孟秀梅, 夏雪奎, 等. 出口水产品中微生物污染调查分析及限量探讨[J]. 农产品加工, 2012(1): 24—29. Jia Airong, Meng Xiumei, Xia Xuikui, et al. Evaluation of microbial contamination and standard of safety limitation in export aquatic products[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2012(1): 24—29. (in Chinese with English abstract)
- [4] Chyer Kim, Yen-Con Hung, Robert E. Brackett. Efficacy of electrolyzed oxidizing (EO) and chemically modified water on different types of foodborne pathogens[J]. International Journal of Food Microbiology, 2000, 61(2): 199—207.
- [5] 堀田国元, 郭永明(译). 酸性电解水的基础、应用及发展动向[J]. 中国护理管理, 2008, 8(4): 7—11.
- [6] Hiromasa Kiura, Kouichi Sano, Shinichi Morimatsu, et al. Bactericidal activity of electrolyzed acidic water from solution containing sodium chloride at low concentration, in comparison with that at high concentration[J]. Journal of Microbiological Methods, 2002, 49(3): 285—293.
- [7] 郑炜超, 李保明, 尚宇超, 等. 蛋种鸡场中性电解水带鸡喷雾消毒试验研究[J]. 农业工程学报, 2010, 26(9): 270—273. Zheng Weichao, Li Baoming, Shang Yuchao, et al. Experimental study on spraying disinfection with neutral electrolyzed water in a layer breeding farm[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010 26(9): 270—273. (in Chinese with English abstract)
- [8] 曹薇, 张春玲, 李保明. 喷洒微酸性电解水对芥豆芽菜生长的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(9): 159—164. Cao Wei, Zhang Chunling, Li Baoming. Effect of spraying subacidic electrolyzed water on buckwheat sprouts growth[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(9): 159—164. (in Chinese with English abstract)
- [9] 朱志伟, 李保明, 李永玉, 等. 中性电解水对鸡蛋表面的清洗灭菌效果[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 358—362. Zhu Zhiwei, Li Baoming, Li Yongyu, et al. Disinfection effect of neutral electrolyzed water for shell egg washing[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(3): 358—362. (in Chinese with English abstract)
- [10] 周然, 刘源, 谢晶, 等. 电解水对冷藏河豚鱼肉质构及品质变化的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(10): 365—369. Zhou Ran, Liu Yuan, Xie Jing, et al. Effects of electrolyzed water on texture and quality of obscure puffer fish (Takifugu obscurus) during cold storage[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2011, 27(10): 365—369. (in Chinese with English abstract)
- [11] 周然, 谢晶, 高启耀, 等. 微酸性电解水结合壳聚糖对水蜜桃护色保鲜的效果[J]. 农业工程学报, 2012, 28(18): 281—285. Zhou Ran, Xie Jing, Gao Qiyao, et al. Effects of slightly

- acidic electrolyzed water and carboxymethyl chitosan preservative on flesh discoloration of peaches[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(18): 281—285. (in Chinese with English abstract)
- [12] Yu Q, Yasumitsu A, Satoshi K, et al. Cleaning efficacy and dentin micro-hardness after root canal irrigation with a strong acid electrolytic water[J]. Journal of Endodontics, 2006, 32(11): 1102—1106.
- [13] 日本厚生労働省. 厚生労働省令第75号および厚生労働省告示第212号[R]. 官報第3378号. 2002-06-10.
- [14] 厚生労働省医薬局食品保健部基準課. 新しい殺菌課・酸性電解水[J]. 食と健康(日本食品衛生協会), 2002, 544: 12—17.
- [15] Cui X, Shang Y, Shi Z, et al. Physicochemical properties and bactericidal efficiency of neutral and acidic electrolyzed water under different storage conditions[J]. Journal of Food Engineering, 2009, 91(4): 582—586.
- [16] 张铁垣. 化验员手册: 第2版[M]. 北京: 中国电力出版社, 1996: 133—350.
- [17] 朱瑞. 脉冲式超高压处理对食品的杀菌和贮藏期品质的影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.  
Zhu Rui. Effects of Pulse Mode High Pressure Processing on Sterilization and Qualities of Food During Storage[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [18] Xie J, Sun X H, Pan Y J, et al. Combining basic electrolyzed water pretreatment and mild heat greatly enhanced the efficacy of acidic electrolyzed water against *Vibrio parahaemolyticus* on shrimp[J]. Food Control, 2010, 23(2): 320—324.
- [19] 谭鑫. 有机物对微酸性电解水物理化学特性及杀菌效果的影响[D]. 北京: 中国农业大学, 2011.  
Tan Xin. Effect of Organic Matter on the Physicochemical Properties and Bactericidal Activity of Slightly Acidic Electrolyzed Water[D]. Beijing: China Agricultural University, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [20] GB/T 4789.2-2003. 食品卫生微生物学检验-菌落总数测定[S].
- [21] GB/T 5009.45-2003. 水产品卫生标准的分析方法[S].
- [22] 冀盈盈, 李保明, 赵淑梅. 微酸性电生功能水对灰葡萄孢菌的杀灭效果研究[C]// 北京、农业工程学会. 纪念中国农业工程学会成立30周年暨中国农业工程学会2009年学术年会(CSAE 2009)论文集, 2009.  
Ji Yingying, Li Baoming, Zhao Shumei. Inhibition of botrytis cinerea pers. Fr. by slightly acidic electrolyzed functional water[C]// The 30 Anniversary of the CSAE Founding and the CSAE 2009 Academic Annual Conference, Collected papers. Beijing: Chinese Society of Agricultural Engineering. (in Chinese with English abstract)
- [23] 朱志伟, 李保明, 李永玉, 等. 中性电解水对鸡蛋表面的清洗灭菌效果[J]. 农业工程学报, 2010, 26(3): 358—361.
- Zhu Zhiwei, Li Baoming, Li Yongyu, et al. Disinfection effect of neutral electrolyzed water for shell egg washing[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2010, 26(3): 358—361. (in Chinese with English abstract)
- [24] 莫根永, 曹荣, 徐丽敏. 强酸性电解水用于对虾减菌化前处理的试验研究[J]. 渔业现代化, 2010, 37(3): 37—41.  
Mo Genyong, Cao Rong, Xu Limin. Study on application of strongly acidic electrolyzed water in sterilization of prawns[J]. Fishing Modernization, 2010, 37(3): 37—41. (in Chinese with English abstract)
- [25] 李华贞, 刘海杰, 宋曙辉, 等. 微酸性电解水杀灭菠菜表面微生物的影响因素[J]. 食品科学, 2011, 32(17): 95—99.  
Li Huazhen, Liu Haijie, Song Shuhui, et al. Factors affecting the bactericidal effect of slightly electrolyzed oxidizing water on spinach surface[J]. Food Science, 2011, 32(17): 95—99. (in Chinese with English abstract)
- [26] 和劲松, 祁凡雨, 叶章颖, 等. 微酸性电解水储藏和杀菌过程中有效氯衰减的动力学模型[J]. 农业工程学报, 2013, 29(15): 263—270.  
He Jinsong, Qi Fanyu, Ye Zhangying, et al. Decay kinetics model of available chlorine in slightly acidic electrolyzed water in storage and disinfection process[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(15): 263—270. (in Chinese with English abstract)
- [27] 王云, 鲁巍, 张晓健. 氯及氯胺灭大肠杆菌的消毒动力学模型[J]. 环境科学, 2005, 26(5): 100—104.  
Wang Yun, Lu Wei, Zhang Xiaojian, et al. Model of inactivation kinetics of *E. coli* with free chlorine and monochloramine[J]. Environmental Science, 2005, 26(5): 100—104. (in Chinese with English abstract)
- [28] 甘晓玲. 超高压处理对南美白对虾虾仁的品质影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.  
Gan Xiaoling. Effects of Heat Treatment on White Shrimp (*Litopenaeus vannamei*) Meat Quality[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese with English abstract)
- [29] Aursand I G, Veliyulin E, Erikson U. Low field NMR studies of Atlantic salmon (*Salmo salar*) [M]. Modern Magnetic Resonance, Berlin: Springer, 2006: 905—913.
- [30] Cruz-romero M, Kelly A L, Kerry J P. Effects of high-pressure and heat treatments on physical and biochemical characteristics of oysters (*Crassostrea gigas*) [J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2007, 8(1): 30—38.
- [31] Li C, Liu D, Zhou G, et al. Meat quality and cooking attributes of thawed pork with different low field NMR T<sub>21</sub> [J]. Meat Science, 2012, 92(2): 79—83.
- [32] 李伟妮, 韩剑众. 冷藏山羊肉品质变化的核磁共振研究[J]. 食品工业科技, 2010(1): 125—127.

Li Weini, Han Jianzhong. Study on quality changes of goat meat under cold storage condition with NMR[J].

Science and Technology of Food Industry, 2010(1): 125—127. (in Chinese with English abstract)

## Disinfection effect and kinetics of slightly acidic electrolyzed water for white shrimp

Ye Zhangying<sup>1</sup>, Qi Fanyu<sup>1</sup>, Pei Luowei<sup>1</sup>, Yang Nan<sup>1</sup>, He Jinsong<sup>2\*</sup>, Wei Xiaoming<sup>3</sup>, Zhu Songming<sup>1</sup>

(1. College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Key Laboratory of Equipment and Informatization in Environment Controlled Agriculture, Ministry of Agriculture, Hangzhou 310058, China; 2. College of Food Science and Technology, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China; 3. Institute of Facility Agriculture, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China)

**Abstract:** Slightly acidic electrolyzed water (SAEW) with pH 5.0-6.5 is produced by electrolysis of dilute hydrochloric acid or salt solution in a chamber without a membrane. SAEW can effectively kill various pathogenic bacteria as one of the most potential green disinfectants. However, SAEW is susceptible to being exposed to time, air, and illumination etc. The influence of SAEW for inactivation of *Escherichia coli* on white shrimp (*Litopenaeus vannamei*) under different washing conditions was investigated. At room temperature, the effectiveness of SAEW (with available chlorine concentration (ACC) of 20 mg/L, pH value of 6.1 and ORP of 812 mV) to inactivate *Escherichia coli* with different dipping times (2, 5 and 10 min), weight ratio of shrimp to SAEW (1:4, 1:10 and 1:20) was evaluated, and changes of ACC were also measured. For inoculation, each shrimp was determined to be intact, and then exposed to a 90°C water bath boiling for 20 min. to inactivate bacteria on the surface of shrimps. Each sample was inoculated with *E. coli* by spreading 0.5 mL onto each surface respectively and then placed in a clean bench for 20 min. to allow for the attached *E. coli*. The level of *E. coli* on the shrimp surface was ensured to be of approximately 6.0-7.0 lgCFU/mL, and bacterial cells on surfaces of shrimp or in residual solution after treatment were counted using a dilution plate count at 37°C for 24h onto nutrient agar, and shrimp that were not washed were used as a control. Moreover, the decay kinetics models of ACC in SAEW during disinfection were established. The effect of SAEW on meat quality was also evaluated, respectively from color, pH value, hardness, and the moisture distribution. The results showed that SAEW has a strong bactericidal activity against *E. coli* on white shrimp, while distilled water has a relative weaker role. As the action time prolonged, and the amount of SAEW increased, the bactericidal effect of SAEW was intensified. Meanwhile, the residue bacteria colony in SAEW was also reduced and expenses of active chlorine was increased as the action time was prolonged, and the amount of SAEW increased during the disinfection process. The effective order of time on the bactericidal activity of SAEW was 10 min > 5 min > 2 min under the same ratio of shrimp to SAEW, dipping in SAEW (weight ratio of shrimp to SAEW was 1:4) for 10 min reduced *E. coli* population from 6.6 to 3.9 lgCFU/mL, which better than the control treatment. *E. coli* counts in a residual solution can reduce by 1-2 lgCFU/mL. Increasing the amount of SAEW enhanced the bactericidal effect obviously. The decay of ACC and bactericidal kinetic followed first-order kinetics during the disinfection process, and the model had good predicted results. In addition, there was no significant differences between the treated meat quality by SAEW and the controls, respectively from color, pH, hardness, and the moisture distribution of white shrimp meat. Therefore, SAEW has a strong bactericidal activity, and does not affect the meat quality of white shrimp, and has a great potential for application compared with the traditional thermal treatment.

**Key words:** quality analysis; bacteria; kinetics; slightly acidic electrolyzed water; *Litopenaeus vannamei*; available chlorine concentration

(责任编辑: 刘丽英)