

不同加工处理方式对南极磷虾体内氟含量的影响

施文正, 邸向乾, 王锡昌, 汪之和*

(上海海洋大学食品学院, 上海 201306)

摘要: 采用氟离子选择性电极法对船上不同方式加工处理后南极磷虾不同部位的氟含量进行了分析。结果表明, 新鲜南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中的氟含量具有明显差异, 其中虾壳中含量最高, 为 538.67 mg/kg, 虾头中含量为 395.20 mg/kg, 虾肉中含量最少, 为 50.33 mg/kg, 约为虾壳中的十分之一; 不同体长的南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中的氟含量差异不显著; 总体上环境温度为 4 ℃ 时, 南极磷虾全虾、虾头、虾壳中氟含量随放置时间的延长逐渐下降, 但 4 h 内南极磷虾虾肉中氟含量上升, 达到最大值 59.67 mg/kg, 之后开始下降。经 70 ℃ 和沸水热处理后的南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中的氟含量差异不显著, 热处理后放置 1 和 4 h 南极磷虾全虾、虾头、虾壳中氟含量差异不显著, 但热处理后虾肉中氟含量高于新鲜虾肉中氟含量。冷冻熟南极磷虾虾肉与冷冻南极磷虾虾肉中氟含量都高于新鲜虾肉中氟含量, 但冷冻熟南极磷虾虾肉氟含量比冷冻南极磷虾虾肉低 23%。实验结果表明, 在船上对南极磷虾进行适当加工处理可以明显减少虾肉中的氟含量。

关键词: 南极磷虾; 氟含量; 加热; 冻结

中图分类号: TS 254.4

文献标志码: A

南极磷虾 (*Euphausia superba*) 蛋白质含量高, 含有人体必需的全部氨基酸, 并且氨基酸配比合理, 不饱和以及多不饱和脂肪酸含量高, 富含多种矿物质^[1-4], 因此其营养价值高, 且生物量巨大, 是很好的潜在渔业资源, 越来越受到人们的关注^[5-7]。国外对南极磷虾的捕捞始于 20 世纪 60 年代, 对南极磷虾的研究较为深入, 而我国 2009 年第 1 次开始捕捞南极磷虾, 起步较晚^[8], 因此我国应加大对南极磷虾研究投入, 追赶国际先进水平。南极磷虾的捕捞虽然有几十年的历史, 但其加工成为人类可食用的产品仍然不多, 主要原因如下, 南极磷虾自溶酶在低温下有很好的活性, 南极磷虾死后在低温下发生自溶, 品质下降很快^[9-11]; 除自溶速度快, 南极磷虾氟含量超标是制约南极磷虾加工利用的另一因素。南极磷虾干样中, 整虾的氟含量平均值为 1 232 mg/kg, 虾肉中氟含量平均值为 226 mg/kg, 虾头中氟含量平

均值为 2 724 mg/kg, 虾壳中氟含量平均值为 4 028 mg/kg^[12], 南极磷虾各部位的氟含量远高于我国对肉类和鱼类氟限量的要求 2.0 mg/kg^[13]。如果氟摄入过量, 会导致骨质变化, 如氟斑牙、氟骨病^[14]。南极磷虾虾壳中氟含量比虾头、虾肉中都高, 脱壳是南极磷虾减少氟含量的重要手段, 但目前南极磷虾脱壳技术研究并不深入, 郑晓伟等^[15]对南极磷虾离心脱壳工艺参数进行研究, 得到最佳工艺参数; 李红艳等^[16]研究在南极磷虾酶解液中添加 1.38% 的氯化钙能够大幅度降低酶解液中氟含量。目前, 南极磷虾都是在船上经过冷冻后运到陆地上进行加工利用, 对于新鲜南极磷虾在冷冻加工前氟含量变化及船上合适的控制氟转移的方法等研究很少。朱兰兰等^[17]认为南极磷虾死后虾肉中的氟含量会升高, 但缺乏进一步研究。本实验通过在船上对新鲜南极磷虾进行适当预处理, 对南极磷虾冷藏过程中

收稿日期: 2013-12-17 修回日期: 2014-02-25

资助项目: 国家“八六三”高新技术研究发展计划(2011AA090801); 上海高校一流学科建设项目资助

通信作者: 汪之和, E-mail: zhwang@shou.edu.cn

氟含量变化、不同体长南极磷虾及加热和冷冻处理对南极磷虾不同部位氟含量的影响进行了首次研究,为南极磷虾船上保鲜和加工提供理论依据,从而为开发南极磷虾食品、推动南极磷虾精深加工产业链的形成和发展产生积极影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料与设备

实验所用南极磷虾捕捞于南极海域 FAO 48.2 区,上网后按实验要求立即进行处理,处理完成后一直贮藏于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境下运送至实验室。

氟化钠、三水合乙酸钠、二水合柠檬酸钠、高氯酸、冰醋酸、浓盐酸均为分析纯,购买于国药集团化学试剂有限公司。

pH 计(雷磁 PHS-3C 精密型),氟离子选择性电极(上海雷磁仪器厂)。

1.2 南极磷虾预处理

冷藏时间对南极磷虾体内氟含量的影响
南极磷虾捕捞上网后,挑选活南极磷虾并立即进行壳肉分离,然后取南极磷虾全虾、虾头、虾肉、虾壳,立即放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻贮藏;将南极磷虾贮藏于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,分别在 1、2、3、4、6、8、10、12、24、30 h 时进行虾头、虾肉和虾壳的分离,分离在 0.5 h 内完成,然后取南极磷虾全虾、虾头、虾肉、虾壳,立即放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻贮藏。

体长对南极磷虾体内氟含量的影响
南极磷虾捕捞上网后,按辽渔集团在实际生产中对南极磷虾大小规格的划分(小虾,体长小于 35 mm;中虾,体长 35 ~ 45 mm;大虾,体长大于 45 mm),将大、中、小 3 种不同体长的南极磷虾虾头、虾肉、虾壳进行分离,然后分别将不同体长南极磷虾全虾、虾头、虾肉、虾壳立即放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻贮藏。

加热对南极磷虾体内氟含量的影响
将中等大小南极磷虾分别采用 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、沸水煮 10 min,再分别于 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置 1 和 4 h 后壳肉分离,然后取南极磷虾全虾、虾头、虾肉、虾壳,立即放入 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冰箱冷冻贮藏。

1.3 实验方法

氟离子含量测定采用氟离子选择性电极法^[18]。

2 结果与分析

2.1 氟离子含量标准曲线

实验采用我国国标选定的氟离子选择电极法测定氟含量^[19]。氟离子溶液标准曲线方程为 $y =$

$-59.276x + 243.5$, $R^2 = 0.9997$ (图 1);即试样液浓度在 $0 \sim 20.0\text{ }\mu\text{g/mL}$ 之间具有很好的相关性。

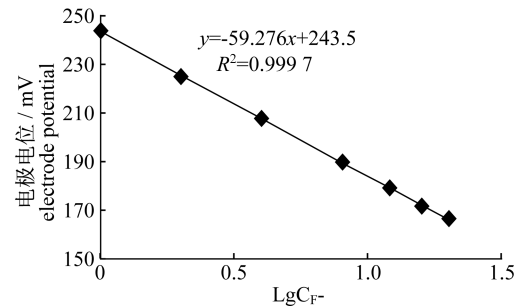


图 1 氟标准曲线

Fig. 1 Standard curve of concentration of fluoride

2.2 不同冷藏时间对南极磷虾体内氟含量的影响

新鲜南极磷虾在 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下冷藏不同时间后,虾肉中的氟含量先升高,在 4 h 时达到最大值 59.67 mg/kg ,为初始值的 118.56%,4 h 后开始下降,在 10 h 时仍高于新鲜南极磷虾虾肉中氟含量,30 h 后下降为初始值的 76.83%;南极磷虾全虾、虾头、虾壳中的氟含量随着放置时间的延长逐渐降低,在前 10 h 内,南极磷虾各部位氟含量下降较快,其中全虾中下降为初始值的 85.91%,虾头中下降为 80.89%,虾壳中下降为 91.26%,10 h 以后氟含量下降速率减小,到 30 h 时,全虾中氟含量下降为初始值的 73.44%,虾头中下降为 74.29%,虾壳中下降为 88.88%(图 2)。

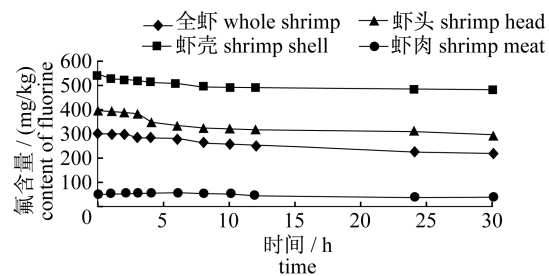


图 2 冷藏时间对南极磷虾不同部位氟含量的影响

Fig. 2 Effect of cold storage time on content of fluorine in different parts of Antarctic krill

2.3 体长对南极磷虾体内氟含量的影响

大、中、小 3 种不同体长的南极磷虾全虾、虾头、虾肉、虾壳中氟含量差别不大,差异不显著(图 3),即南极磷虾全虾、虾头、虾壳、虾肉中氟含量与体长无关。

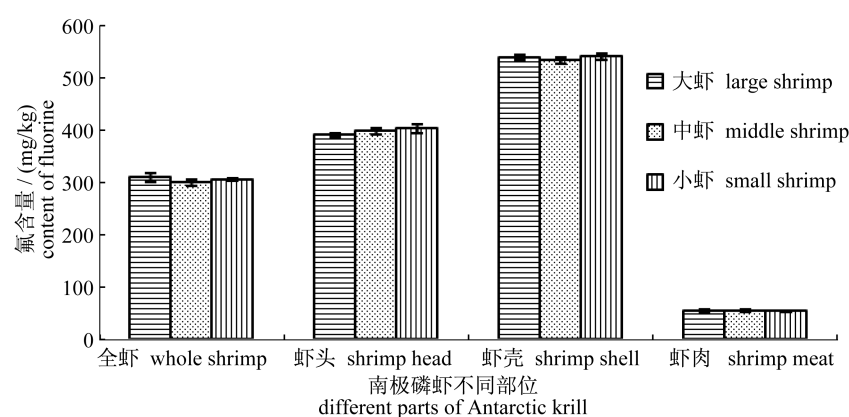


图3 体长对南极磷虾不同部位氟含量的影响

Fig. 3 Effect of body length on content of fluorine in different parts of Antarctic krill

2.4 加热对南极磷虾不同部位的氟含量影响

分别经过 70 °C 和沸水煮 10 min 的南极磷虾,在放置 1、4 h 后,全虾、虾头、虾壳、虾肉中氟

含量差异不显著(图 4)。在处理水煮后的南极磷虾时,发现经水煮后 1、4 h 南极磷虾的品质变化很小,没有出现汁液流失、黑变现象。

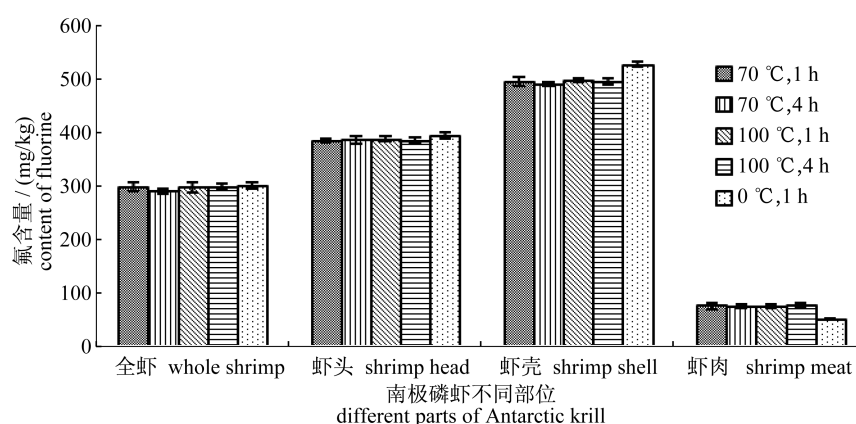


图4 热处理对南极磷虾不同部位氟含量的影响

Fig. 4 Effect of heat treatment on content of fluorine in different parts of Antarctic krill

2.5 冻藏对南极磷虾体内氟含量的影响

新鲜南极磷虾和冷冻南极磷虾(-20 °C)相比,整虾中氟含量几乎无差别;但新鲜南极磷虾虾壳、虾头中氟含量高于冷冻南极磷虾虾壳、虾头中的氟含量;冷冻南极磷虾虾肉中氟含量显著高于新鲜南极磷虾虾肉中的氟含量(图 5)。

3 讨论

由于空间、人力、技术及设备等原因,海产鱼虾等很少在船上进行深加工,捕获后先在船上保鲜,然后运输到陆地上进行加工。例如金枪鱼,由

于其价格比较昂贵,目前船上一般都会配有-60 °C 的超低温冷库贮藏捕捞的金枪鱼来保证其品质;对于一些低值鱼如鲈(*Scomber japonicus*),由于其体内组胺易超标,目前一般会将其直接泵吸至加工区域,使其在鲜活状态下快速冻结到-18 °C,从而保证其品质。目前我国的南极磷虾捕捞船都是采用拖网方式,拖网时间 0.5~4.0 h,因此会造成一部分磷虾死亡;另外由于人力及冻结能力有限,捕获的南极磷虾很难保证快速冻结,要在船舱中放置一定时间后才能冻结;这些因素都会影响南极磷虾的品质。

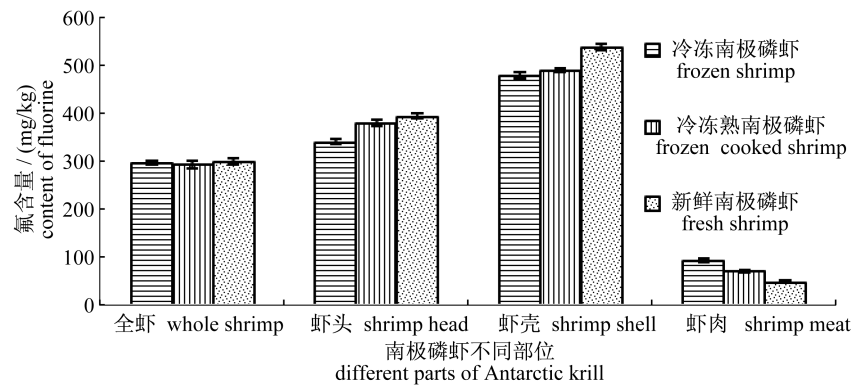


图5 冻藏对南极磷虾不同部位氟含量的影响

Fig. 5 Effect of frozen storage on content of fluorine in different parts of Antarctic krill

南极磷虾的品质随放置时间的延长不断下降,在对南极磷虾进行剥壳、去头时,发现放置一定时间后,虾壳与虾肉开始分离,甲壳变软,虾体变松软,手触弹性差,汁液流失严重,甚至出现黑变。这是因为南极磷虾体内有多种酶,并且在低温下活性仍很好;南极磷虾死后,其体内的酶开始溶出,导致南极磷虾自溶,品质降低^[20];南极磷虾中酶可能对南极磷虾虾壳、虾头有分解作用,使南极磷虾全虾、虾壳、虾头中的氟随汁液流失;而流失的氟可能通过汁液扩散到虾肉中,导致冷藏前期虾肉中氟含量不断升高,经过一定时间后,随着南极磷虾虾肉的自溶作用,氟又随汁液流失,因此氟含量开始下降。鉴于南极磷虾随放置时间的延长,品质不断下降,汁液流失导致营养损失,捕捞南极磷虾后应尽快进行壳肉分离或冷冻,或采用泵吸方式捕捞磷虾,提高磷虾的存活率,可以使南极磷虾虾肉中氟含量维持在较低水平,且品质较好。

南极磷虾各部位的氟含量在幼体中就存在差异,而在生长过程中并无进一步积累的现象;这与潘建明等^[21]的研究相吻合,南极磷虾不同部位氟含量差别很大,但成体和幼体、雌性和雄性南极磷虾氟含量差别不大^[12]。因此南极磷虾在个体很小时就已完成了富氟,随虾体的成长,其体内氟含量基本不变,因此从资源保护及利润上来说,尽量捕捞中、大级别的磷虾。

南极磷虾经水煮后,全虾、虾头、虾壳中的氟含量比新鲜南极磷虾中的各部位氟含量稍低,其中虾壳中氟含量显著降低;虾肉中氟含量比新鲜虾肉中氟含量高,原因是在水煮过程中南极磷虾

虾头、虾壳中的氟扩散到蒸煮的水中,使南极磷虾肉中氟含量升高。由于水煮后南极磷虾体内的酶活性降低或失活,降低了酶对南极磷虾品质的影响,因此,放置一定时间后,南极磷虾各部位的氟含量均没有显著变化,说明加热处理可以抑制氟从虾壳向虾肉中转移。

冷冻后虾肉中氟含量增加,虾壳中氟含量减少,说明冷冻贮藏期间南极磷虾体内发生了氟扩散,冷冻熟南极磷虾虾肉中氟含量显著低于直接冷冻的南极磷虾中的虾肉,原因可能是加热使酶失活,从而抑制了贮藏过程中氟离子由虾壳中向虾肉中扩散。因此对南极磷虾加热处理,可以使虾肉中氟含量降低。

通过上述研究表明,南极磷虾各部位中,氟含量由高到低依次为虾壳、虾头、虾肉;南极磷虾在捕捞上网后,随放置时间的延长,全虾、虾壳、虾头中的氟含量会逐渐下降,而虾肉中的氟含量先升高后降低,快速壳肉分离可以阻止氟从虾壳向虾肉中转移;南极磷虾各部位中氟含量与南极磷虾的体长无关,说明南极磷虾在较小成体时就已完成了富氟;蒸煮后南极磷虾各部位氟含量随放置时间基本不变,冷冻贮藏后南极磷虾虾肉中氟含量显著高于冷冻熟南极磷虾虾肉中氟含量,说明南极磷虾加热后可以阻止氟从虾壳中向虾肉中转移。因此,在船上对南极磷虾进行快速壳肉分离或加热等处理可以明显减少虾肉中的氟含量,从而提高南极磷虾的可食用价值。

致谢大连海洋渔业集团公司“连兴海”号渔船领导及船上工作人员等。

参考文献:

- [1] Liu L, Liu C C, Zhao Y, *et al.* Recent Advances in the healthcare function and food safety of Antarctic krill [J]. *Food Science*, 2010, 31 (17): 443 - 447. [刘丽, 刘承初, 赵勇, 等. 南极磷虾的营养保健功效以及食用安全性评价. *食品科学*, 2010, 31 (17): 443 - 447.]
- [2] Sun L, Zhou D Q, Sheng X F. Nutrition and safety evaluation of Antarctic krill [J]. *Marine Fisheries Research*, 2008, 29 (2): 57 - 64. [孙雷, 周德庆, 盛晓风. 南极磷虾营养评价与安全性研究. *海洋水产研究*, 2008, 29 (2): 57 - 64.]
- [3] Yoshitomi B. Utilization of Antarctic krill for food and feed [J]. *Developments in Food Science*, 2004, 42: 45 - 54.
- [4] Zhu Y Y, Yin X B, Zhou S B. A preliminary study of selenium and mineral elements in Antarctic krill [J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2010, 22 (2): 135 - 140. [朱元元, 尹雪斌, 周守标. 南极磷虾硒及矿质营养的初步研究. *极地研究*, 2010, 22 (2): 135 - 140.]
- [5] Berman M S, McVey A L, Ettershank G. Age determination of Antarctic krill using fluorescence and image analysis of size [J]. *Polar Biology*, 1989, 9 (4): 267 - 271.
- [6] Chen X Z, Xu Z L, Huang H L. Development strategy on Antarctic krill resource utilization in China [J]. *Journal of Fishery Sciences of China*, 2009, 16 (3): 451 - 458. [陈雪忠, 徐兆礼, 黄洪亮. 南极磷虾资源利用现状与中国的开发策略分析. *中国水产科学*, 2009, 16 (3): 451 - 458.]
- [7] Xie Y L. Status and trend of exploitation of Antarctic krill (*Euphausia superba*) [J]. *Modern Fisheries Information*, 2004, 19 (4): 18 - 20. [谢营梁. 南极磷虾 (*Euphausia superba*) 开发利用的现状和趋势. *现代渔业信息*, 2004, 19 (4): 18 - 20.]
- [8] Xu P X, Li Y C, Zhu G P, *et al.* Observation on behaviours of Antarctic krill (*Euphausia superba*) in lighting condition [J]. *Journal of Fisheries of China*, 2012, 36 (2): 300 - 305. [徐鹏翔, 李莹春, 朱国平, 等. 光照条件下南极磷虾的行为观察. *水产学报*, 2012, 36 (2): 300 - 305.]
- [9] Li X Y, Chi H, Yang X S, *et al.* Quality change of Antarctic krill during chilling storage [J]. *Food Science*, 2010, 31 (20): 464 - 468. [李学英, 迟海, 杨宪时, 等. 南极磷虾冷藏过程中的品质变化. *食品科学*, 2010, 31 (20): 464 - 468.]
- [10] Koichi K, Akiyoshi F, Kazuo M. Partial purification and characterization of proteinases from abdomen part muscle of Antarctic krill [J]. *Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries*, 1986, 52 (4): 745 - 749.
- [11] Yukio K, Kimio N, Teruyoshi M, *et al.* Effects of protease inhibitors on the Autolysis and protease activities of Antarctic krill [J]. *Agricultural and Biological Chemistry*, 1984, 48 (4): 923 - 930.
- [12] Zhang H S, Xia W P, Cheng X H, *et al.* A study of fluoride anomaly in Antarctic krill [J]. *Antarctic Research*, 1991, 3 (4): 24 - 30. [张海生, 夏卫平, 程先豪, 等. 南大洋氟的生物地球化学研究: I. 南极磷虾富氟异常的研究. *南极研究*, 1991, 3 (4): 24 - 30.]
- [13] GB 2762 - 2005 Maximum levels of contaminants in foods [S]. Beijing: Standards Press of China, 2005. [GB 2762 - 2005 食品中污染物限量. 北京: 中国标准出版社, 2005.]
- [14] Li C C, Yu G Q. The research progress on drinking brick tea type fluorosis and the antagonism of antioxidant substances in brick tea [J]. *Chinese Journal of Control of Endemic Disenaces*, 2012, 27 (3): 188 - 191. [李程程, 于光前. 饮茶型氟中毒和砖茶中抗氧化物质拮抗氟作用研究进展. *中国地方病防治杂志*, 2012, 27 (3): 188 - 191.]
- [15] Zheng X W, Ouyang J, Shen J. Study on the process parameters of centrifugal shelling of Antarctic krill [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2012, 33 (3): 183 - 185. [郑晓伟, 欧阳杰, 沈建. 南极磷虾离心脱壳工艺参数的研究. *食品工业科技*, 2012, 33 (3): 183 - 185.]
- [16] Li H Y, Xue C H, Wang L Z, *et al.* Study on defluoridation technology of Antarctic krill hydrolyzate by adding calcium chloride [J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2011, 32 (3): 330 - 333. [李红艳, 薛长湖, 王灵昭, 等. 南极磷虾酶解液氯化钙法脱氟工艺的研究. *食品工业科技*, 2011, 32 (3): 330 - 333.]
- [17] Zhu L L, Zhao X J, Zhou D Q, *et al.* Research advances of fluoride in Antarctic krill [J]. *Academic Periodical of Farm Products Processing*, 2012 (3): 24 - 25. [朱兰兰, 赵晓君, 周德庆, 等. 南极磷虾中氟的研究进展. *农产品加工: 学刊 (下)*, 2012 (3): 24 - 25.]
- [18] GB/T 5009. 18 - 2003 Determination of fluoride in food [S]. Beijing: Standards Press of China, 2003. [GB/T 5009. 18 - 2003 食品中氟的测定. 北京: 中国标准出版社, 2003.]

- [19] Zhang D X. Determination of fluoride in food using an ion selective electrode [J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2012, 29 (3): 26 - 28. [张东霞. 离子选择电极法测定食物中氟的方法探讨. 微量元素与健康研究, 2012, 29 (3): 26 - 28.]
- [20] Ren Y. Preliminary study on processing the protein of Antarctic krill [D]. China Ocean University, 2009. [任艳. 南极磷虾蛋白加工利用的初步研究. 青岛: 中国海洋大学, 2009.]
- [21] Pan J M, Zhang H S, Liu X Y. The reason of fluorine rich abnormality of Antarctic krill and mechanism [J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 1994, 16 (4): 120 - 125. [潘建明, 张海生, 刘小涯. 南极磷虾富氟异常的原因及机理. 海洋学报, 1994, 16 (4): 120 - 125.]

Influence of different treatments on content of fluorine in Antarctic krill (*Euphausia superba*)

SHI Wenzheng, DI Xiangqian, WANG Xichang, WANG Zhihe*

(College of Food Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: The resource of Antarctic krill (*Euphausia superba*) is very abundant. But the content of fluorine in shrimp is very high and is a potential threat to the safety of the consumer. The excessive content of fluorine in Antarctic krill has become the bottleneck for its further utilization. To study the change of content of fluorine in different parts of Antarctic krill, the fluorine-selective electrode method was used to determine the content of fluorine. The results show the content of fluorine in different parts of Antarctic krill has obvious difference, the content of fluorine in shrimp shell is 538.67 mg/kg, shrimp head has 395.20 mg/kg, shrimp meat has 50.33 mg/kg and its content is about 10 percent of shrimp shell. The content of fluorine in the same parts of large Antarctic krill (longer than 45 mm), middle Antarctic krill (between 35 and 45 mm) and small Antarctic krill (shorter than 35 mm) have no obvious difference. The content of fluorine in shrimp, shrimp head and shrimp shell was decreasing when Antarctic krill was preserved at 4 °C, but within 4 hours the content of fluorine in shrimp meat was increased, reaching a maximum at 59.67 mg/kg, then decreased. Antarctic krill were heated at 70 °C and boiling for 10 minutes, the content of fluorine in shrimp, shrimp shell and shrimp head had no obvious difference. Antarctic krill were preserved for 1 and 4 h at room temperature after heat treatment, the content of fluorine in shrimp, shrimp head and shrimp shell had little change. The content of fluorine in shrimp meat after heat treatment was higher than fresh shrimp meat. The contents of fluorine in shrimp meat of frozen and frozen cooked Antarctic krill were both higher than that of fresh Antarctic krill, and frozen cooked shrimp fluorine content of Antarctic krill is lower about 23 percent than the fluorine content in the frozen Antarctic krill. The experimental results show that proper processing in the ship can significantly reduce the content of fluorine in shrimp meat. This research will provide theoretical support to reduce the fluorine content in Antarctic krill and promote the development and utilization of the Antarctic krill.

Key words: *Euphausia superba*; content of fluorine; heat; frozen

Corresponding author: WANG Zhihe. E-mail: zhwang@shou.edu.cn