

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2019.05.027

基于低场核磁共振技术的冷冻猪背最长肌品质变化研究

Research on the change of quality of pork longissimus dorsi during the frozen period based on low field nuclear magnetic resonance technology

李靖^{1,2} 袁乙平¹ 刘婷¹ 岳文婷¹

LI Jing^{1,2} YUAN Yi-ping¹ LIU Ting¹ YUE Wen-ting¹

何雨婕¹ 马嫒¹ 蒋珍菊¹

HE Yu-jie¹ MA Yuan¹ JANG Zhen-ju¹

(1. 西华大学, 四川 成都 610039; 2. 四川环太生物科技股份有限公司, 四川 成都 610207)

(1. Xihua University, Chengdu, Sichuan 610039, China;

2. Sichuan Huantai Biotechnology Co., Ltd, Chengdu, Sichuan 610207, China)

摘要:采用低场核磁共振技术、核磁成像技术和一维空间频率编码技术,研究猪背最长肌在 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冻藏 0 d 和 1, 3, 6, 9, 12, 15 个月水分含量和迁移变化规律;并测定猪肉贮藏过程中 TVB-N、TBARS、汁液流失率、蛋白质溶解度的变化,将水分变化和品质指标变化进行相关性综合分析。结果表明:猪背最长肌中 3 种组分的水分分别为:结合水(T_{20})、不易流动水(T_{21})和自由水(T_{22}),随着冻藏时间的延长,肉样中 T_{21} 组分降低, T_{22} 组分增加;MRI 表明随着时间的延长,样品水分分布从最初分布均匀到样品边缘信号强,中间部位信号低。随着冻藏时间的再延长,又逐渐恢复均匀状态,15 个月水分分布较均匀;用一维频率编码扫描发现随着冻藏时间的延长,肉中水分的信号量(幅值)逐渐降低;相关性分析结果表明: T_{21} 与冻藏时间、TVB-N、TBARS、汁液流失率、蛋白质溶解度都显著相关($P<0.05$), T_{22} 与冻藏时间、TVB-N 极显著相关($P<0.01$), T_{22} 与 TBARS、汁液流失率、蛋白质溶解度显著相关($P<0.05$), T_{21} 、 T_{22} 都与肉中品质指标呈现较好的相关性。

关键词:猪背最长肌;低场核磁;水分;核磁共振成像;一

维空间频率编码

Abstract: Using low-field NMR, nuclear magnetic imaging and one dimensional frequency coding techniques to study changes in water content and migration of pork longissimus dorsi at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ after frozen storage for 0d and 1, 3, 6, 9, 12 and 15 months. Regularity, the changes in TVB-N, TBARS, drop loss, and protein solubility during the storage of pork were determined, and a comprehensive analysis of the correlation between changes in water and quality indicators was performed. The results showed that there were 3 components of water in the longissimus dorsi muscle: T_{20} , T_{21} , and T_{22} . As the time of freezing increased, The T_{21} component decreased and the T_{22} component increased. MRI showed that with the extension of time, the water distribution of the sample was uniform from the initial distribution to the strong signal at the edge of the sample, and the signal in the middle was low. With the continued deepening of frozen time, it gradually returned to a uniform state. After 15 months, the final moisture distribution was even. And using one dimensional frequency coding, it was found that the signal quantity (magnitude) of moisture in meat gradually decreased with the prolonged storage time. The correlation analysis showed that: T_{21} was significantly associated with frozen storage time, TVB-N, TBARS, drop loss rate, and protein solubility ($P<0.05$). T_{22} was significantly associated with frozen storage time and TVB-N ($P<0.01$). T_{22} and TBARS, drop loss rate, protein solubility was significantly related ($P<0.05$), T_{21} , T_{22} and meat quality indicators showed a good correlation.

Keywords: pork longissimus dorsi; low field nuclear magnetic resonance; moisture; magnetic resonance imaging; one dimensional frequency coding

基金项目:四川省科技厅应用基础(重点)项目(编号:2016JY0114);成都市科技局科技惠民项目(编号:2015-HM01-00337-SF);西华大学研究生创新基金(编号:ycjj2018043);“西华大学粮油工程与食品安全省高校重点实验室”开放课题(编号:szjj2016-026)

作者简介:李靖,男,硕士。

通信作者:马嫒(1978—),女,西华大学副教授,硕士。

E-mail: 35426236@qq.com

收稿日期:2019-01-17

由于实际生产条件的限制,猪在宰杀后无法立即送入工厂进行加工,必须先冷库中进行冷冻储存。然而猪肉在冻结、冻藏过程中由于水的“相变”及迁移引起蛋白质的结构及理化性质发生一系列的变化,会对冷冻猪肉的品质产生不同程度的影响。近年来,关于冷冻猪肉的研究报道很多^[1-2],而关于猪肉在冻结、冻藏过程中水分的动态变化以及肌原纤维蛋白结构变化的研究较少。迄今,绝大多数相关研究集中于猪肉在冷冻、解冻过程中常规理化性质(如蛋白质的氧化、脂肪的氧化、pH 值等)、感官品质发生的变化^[3-4],然而猪肉在不同冻藏时间过程中水分的动态变化与品质变化之间的相关性研究相对薄弱。

低场核磁共振(Low Field Nuclear Magnetic Resonance, LF-NMR)技术是一种无损检测技术,目前已应用于食品水分分析。LF-NMR 的 T_2 弛豫参数能够精确反映肉在冻结过程中水分的“态变”和迁移^[5]。低场核磁共振成像(Magnetic Resonance Imaging, MRI)技术是通过放入磁场中的样品进行 H^+ 的磁共振信号采集,经过信号处理后获得样品的 H^+ 密度图像,从而实现对样品的成像^[6]。一维频率编码和梯度磁场作为核磁共振成像技术的关键,如图 1 所示,在选定层面的 X 方向上添加一线性变化的梯度场 $G(x, y, z)$,使得沿 X 轴方向质子所处的磁场发生线性变化,使得磁场中不同坐标处的质子将以其坐标位置相对应的频率亦产生线性变化,从而利用梯度磁场实现对不同空间位置共振信号的频率编码,将采集到的信号通过傅立叶变换后即可得到信号频率与 X 方向位置的线性一一对应的信号^[7]。利用 LF-NMR、MRI 及一维频率编码技术可以准确地反映猪肉在不同冻藏时间过程中水分的动态变化。

猪背最长肌作为骨骼肌的一种,其肌纤维在猪的生长发育过程中呈明显的发育性变化规律^[8],且加工中多用作主要原料进行生产。本试验拟以猪背最长肌为研究对象,利用 LF-NMR 技术对冻藏不同时间的猪背最长肌进行水分分析;利用 T_2 弛豫分析各组分水分含量的变化,然后采用核磁共振成像技术结合一维空间频率编码技术对不同冻藏期内肉样水分分布变化进行图像分析,

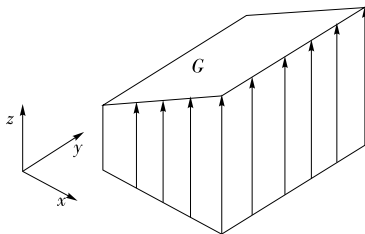


图 1 一维方向梯度磁场

Figure 1 One dimensional direction gradient magnetic field

观察冻藏时间对肉样中水分各组分含量和分布位置的影响。同时对冻藏不同时间的猪背最长肌进行品质指标的测定,将品质指标和水分变化进行相关性分析,观察各指标在冻藏时间上的相关性及其相互影响机制,分析水分变化与肉品品质指标之间的相关性,通过横向弛豫时间 T_2 和峰面积变化从而实现对猪肉冻藏过程中品质变化监测。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

猪背最长肌:大约克夏猪,月龄 10 个月,宰杀前重量约 100 kg,购于当地农贸市场;

氧化镁、三氯乙酸、氯仿、EDTA、TBA、碘化钾、磷酸盐、硫酸铜、氢氧化钠等:分析纯,成都科龙化工试剂公司。

1.2 仪器与设备

低场核磁共振仪: MesoMR23-040V-1 型,苏州纽迈分析仪器股份有限公司;

自动凯氏定氮仪: K9840 型,济南海能仪器股份有限公司;

酶标仪: Molecular Devices SpectraMax i3x 型,美谷分子仪器(上海)有限公司;

水浴锅: DK-98-II 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

离心机: TD-5M 型,四川蜀科仪器有限公司;

冰箱: BCD-649WE 型,青岛海尔股份有限公司。

1.3 试验方法

将鲜肉剔除筋腱、脂肪组织后,切分为 100 g 左右,将分割好的肉样平铺于保鲜膜上,包好,置于 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 冻藏,冻藏时间分别为 0 d 和 1, 3, 6, 9, 12, 15 个月。

1.4 分析测定方法

1.4.1 解冻汁液流失率的测定 解冻前对肉样称重 M_1 ,按 Honikel^[9]方法将冷冻肉样悬挂,于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 解冻 24 h,收集解冻汁液,而后利用滤纸将肉样表面水分擦拭干净,记录肉样解冻后重量 M_2 ,而后按式(1)计算肉样解冻汁液流失率。

$$DL = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:

DL ——解冻汁液流失率, %;

M_1 ——解冻前对肉样重量, g;

M_2 ——解冻后肉样重量, g。

1.4.2 挥发性盐基氮(TVB-N)的测定 参照 GB 5009.228—2016 的方法,运用自动凯氏定氮仪法进行测定。

1.4.3 蛋白质溶解度的测定

(1) 样品的测定:取 1 g 样品切碎,加入 20 mL pH 7.2 的碘化钾(1.1 mol/L)和磷酸盐缓冲液(0.1 mol/L)

的混合液,振荡搅拌 30 min,于 4 ℃ 保存 20 h,2 600×g 离心 30 min,取上清液 1 mL,再加入双缩脲试剂 A(0.1 g/mL 的氢氧化钠溶液)3 mL,振荡均匀后加入双缩脲试剂 B(0.01 g/mL 的硫酸铜溶液)2 滴,振荡 5 min 后于 37 ℃ 水浴 20 min,于 540 nm 处测吸光度^[10]。

(2) 标准曲线的制作:利用牛血清蛋白作对照,分别取浓度为 2 mg/mL 的牛血清蛋白 0.0,0.2,0.4,0.6,0.8,1.0 mL(牛血清蛋白质量为 0.0,0.4,0.8,1.2,1.6,2.0 mg)。向每只试管中加入蒸馏水至 1 mL,加入双缩脲试剂量和操作方法同上。以牛血清蛋白质浓度为横坐标,以吸光度为纵坐标绘制标准曲线,得到标准曲线方程为: $y=0.0364x-0.0002$, $R^2=0.9996$,其中 y 为吸光度, x 为蛋白质溶解度(mg/g)。

1.4.4 硫代巴比妥酸值(TBARS)的测定 参照 Marianne 等^[11]的方法,与 TBA 反应的物质的量(TBARS),测量结果以每 100 g 肉中丙二醛的毫克数来表示。

$$TBARS = (A_{532} - A_{600}) / 155 \times (1/10) \times 72.6 \times 100, \quad (2)$$

式中:

TBARS——硫代巴比妥酸值,mg/100 g;

A_{532} ——532 nm 处所测的紫外吸光度值;

A_{600} ——600 nm 处所测的紫外吸光度值。

1.4.5 水分的测定

(1) LF-NMR 测定自旋—晶格弛豫时间(T_2):将猪背最长肌于 4 ℃ 解冻 24 h 后,切分成 2 cm×2 cm×1 cm 大小,用滤纸擦拭干净样品表面水分,置于核磁样品管中,而后放入磁体腔内,进行核磁共振测定样品中水分含量^[12]。首先在 Q-FID 序列下进行仪器的校正,放入样品,寻找样品最佳的等待时间和重复次数参数值,最后选择 Q-CPMG 序列进行样品的弛豫数据采集。测试条件:氢质子共振频率 23 MHz,测定温度 32 ℃,采样频率 100 kHz,回波数 1 500,回波时间 1.00 ms,重复次数 2,等待时间 3 500 ms,NMR 测得的图自由诱导指数衰减曲线,通过仪器自带的反演软件进行数据反演,得到样品中不同组分水分的弛豫时间与峰面积。

(2) MRI 进行样品成像处理:首先进行仪器的采样前校正,后将样品置于核磁样品管内,放入磁体腔内,利用 MRI 软件进行样品的水分分布成像,最后使用仪器自带的图像处理软件进行图片的处理^[13]。成像数据先统一灰度映射处理并导出,利用伪彩进行图像的深度处理,使其能够更加直观反映样品的水分分布。

测定参数:重复时间(TR)1 000.00 ms,回波时间(TE)18.125 ms,成像方位为俯视图。

(3) 样品的一维频率编码分析:进入弛豫时间分析软件,首先放入水膜标样对仪器进行校正,得到 O1,而后将

样品放入核磁样品管中,置于磁体腔内,进行样品的一维频率编码数据采集,导出数据,将数据导入 Gr-SL-QY 软件中,进行数据的解析。

1.5 数据分析与作图

试验数据用 SPSS 22.0 处理并进行 Dunacans 差异显著性分析和 Pearson 相关性分析,用 Origin 8.6 进行绘图处理。

2 结果与分析

2.1 品质指标分析

2.1.1 解冻汁液流失率 如图 2 所示,对照组(冻藏 0 d)的样品解冻汁液流失率最低,为 4.81%,当冻藏时间达到 15 个月达到 22.5%。肉在冻结过程中,由于蛋白质的不断氧化,细胞内盐浓度的增加导致肌原纤维蛋白疏水性区域内的氨基酸侧链疏水性残基暴露出来,同时冰晶体不断长大,破坏肌原纤维结构,导致蛋白质与水分子之间的氢键作用、疏水结构发生改变^[14-15],因此降低了肌原纤维纤维间保持水分的毛细管的力从而导致肌肉持水力降低,同时其他大分子物质的氧化也会改变水分与大分子物质之间的作用力。因此在解冻过程中水分受到的束缚力降低,容易从肉中浸出使得解冻汁液的流失率增加^[16]。

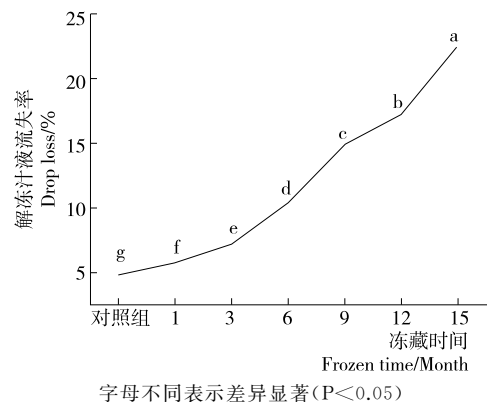
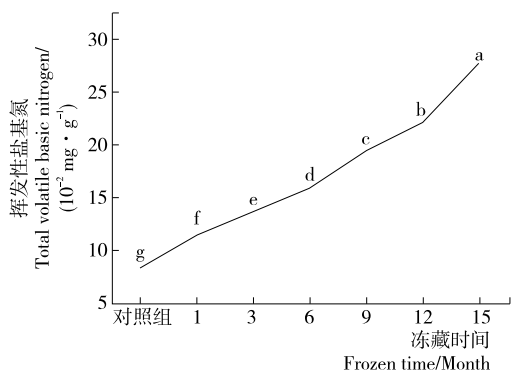


图 2 不同冻藏时间肉样解冻汁液流失率的变化

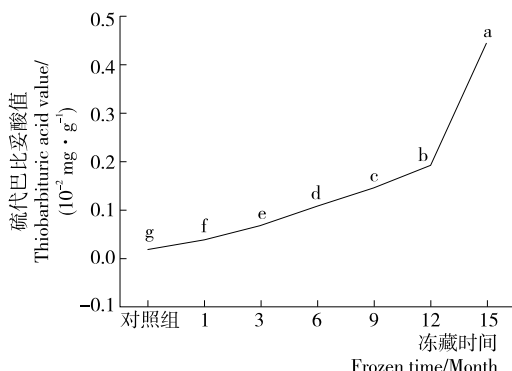
Figure 2 The thawing loss of pork Longissimus dorsi with different frozen time

2.1.2 挥发性盐基氮 TVB-N 是蛋白质在贮藏过程中微生物等作用分解产生的氨以及胺类等碱性含氮物质,其与肉的新鲜度直接相关^[4]。由图 3 可得,冻藏时间越长,肉样中的 TVB-N 含量越高。冻藏前 3 个月内,其 TVB-N 含量最高为 13.71 mg/100 g,当冻藏 6 个月时肉样的 TVB-N 含量为 15.93 mg/100 g,根据 GB 2707—2016《食品安全国家标准 鲜(冻)畜、禽产品》规定,一级鲜肉 TVB-N 含量≤15 mg/100 g。而本试验冻藏 15 个月时 TVB-N 含量严重超标(27.72 mg/100 g),此时肉已无法食用。



字母不同表示差异显著(P<0.05)

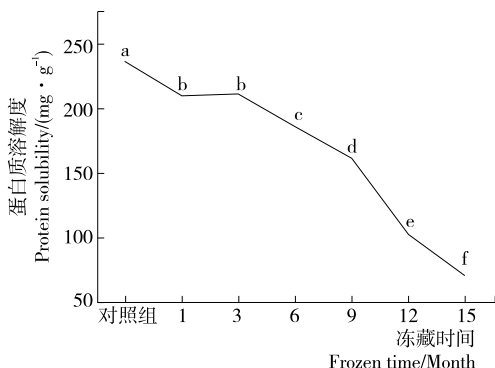
图 3 不同冻藏时间猪背最长肌 TVB-N 值的变化
Figure 3 The TVB-N of pork Longissimus dorsi with different frozen time



字母不同表示差异显著(P<0.05)

图 5 不同冻藏时间猪背最长肌 TBARS 值的变化
Figure 5 The TBARS of pork Longissimus dorsi with different frozen time

2.1.3 蛋白质溶解度 从图 4 可知,随着冻藏时间的延长,蛋白质溶解度下降,前 3 个月蛋白质溶解度下降缓慢,维持在 200 mg/g 水平;3 个月下降速度增大,冻藏 15 个月时蛋白质溶解度已下降到 65.27 mg/g,仅为初始值的 1/4 左右,差异极显著(P<0.01)。蛋白质溶解度是评价肌肉蛋白质功能性质的重要指标,冻藏时间越长,冰晶体长大、盐浓度增加、蛋白质氧化等因素会引起蛋白质变性。蛋白质溶解度的降低是肌肉品质下降的重要指标,因为肌肉蛋白质的功能特性只有在蛋白质处于高溶解状态下才能表现出来^[17]。



字母不同表示差异显著(P<0.05)

图 4 不同冻藏时间猪背最长肌蛋白质溶解度的变化
Figure 4 The protein solubility of Pork Longissimus dorsi with different frozen time

2.1.4 TBARS 值 从图 5 可知,肉样的 TBARS 值随冻藏时间的延长而增长,冻藏 15 个月时达到了最大值为 0.445 mg/100 g。在贮藏过程中受微生物、氧气、酶等因素的影响会促进饱和脂肪酸氧化酸败,产物为醛类,可与 TBA(硫代巴比妥酸)生成丙二醛;因此随着贮藏时间的延长,猪肉的氧化程度不断加深,得到的 TBARS 值也就相应增大。脂肪的氧化酸败会产生哈味,严重影响肉品的感官品质^[18]。

2.2 水分分析

图 6 为猪背最长肌在不同冻藏水分随时间变化的弛豫图谱,从图 6 可以看出,T₂₀随着时间的延长弛豫时间变化不明显,T₂₁峰面积不断减小,T₂₂峰面积不断变大,且弛豫时间变短。由表 1 可知,在整个冻藏期内,T₂₀弛豫时间和峰面积变化不显著。T₂₁弛豫时间和峰面积随着冻藏时间的延长呈逐渐降低的趋势,冻藏 15 个月后肉样不易流动水的含量显著降低。在冻藏初期,由于肌纤维的收缩作用,大分子物质的内部结构与水分子之间的结合更加紧密,造成弛豫时间降低,但是随着冻藏时间的延长,大分子物质结构被破坏程度增大,其基团发生改变,使得水分与大分子之间的作用力减弱,解冻后体系中留存水分的弛豫时间逐渐缩短^[19-20]。冻结猪肉在解冻过程中内部形成的冰晶对肌原纤维结构造成挤压,导致部分不易流动水流出,存留在其中的不易流动水更加稳定,表现为出峰时间前移。猪肉在冻藏 12 个月后,肌纤维完整性被破坏,肉在解冻后变得颜色灰白、组织柔软、无弹性,且氨基酸、蛋白等营养成分流失严重,肌原纤维蛋白疏水性氨基酸残基不断向外暴露,导致疏水性指数和巯基含量不断增加,解冻后部分不易流动水流出,造成不易流动水

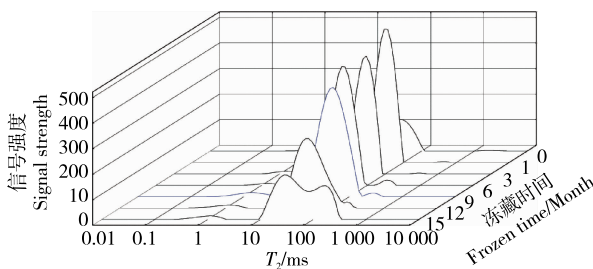


图 6 不同冻藏时间猪背最长肌的三维 T₂ 弛豫时间图谱
Figure 6 Three-dimensional T₂ relaxation time plot of longissimus dorsi muscle with different frozen storage time

表 1 不同冻藏时间猪背最长肌中 3 种状态水分的弛豫时间及峰面积变化

Table 1 Relaxation time and changes of peak areas for three kinds of water of longissimus dorsi muscle with different frozen storage time

冻藏时间/月	T ₂₀ /ms	T ₂₁ /ms	T ₂₂ /ms	P ₂₀	P ₂₁	P ₂₂
0	2.009±0.004 ^a	49.770±0.45 ^a	613.591±9.65 ^a	1.718±0.003 ^e	98.007±0.081 ^a	0.206±0.007 ^e
1	1.322±0.006 ^d	43.288±0.04 ^b	464.159±3.53 ^b	2.173±0.007 ^d	97.496±0.144 ^b	0.331±0.016 ^e
3	2.009±0.002 ^a	49.770±0.42 ^a	351.119±2.74 ^c	3.359±0.031 ^a	95.730±0.242 ^{bc}	0.910±0.013 ^e
6	1.322±0.003 ^d	32.745±0.04 ^d	231.013±1.15 ^d	1.186±0.013 ^f	96.723±0.110 ^{ab}	2.091±0.046 ^d
9	2.009±0.004 ^a	37.649±0.03 ^c	265.609±0.34 ^e	2.372±0.043 ^c	94.816±0.253 ^c	2.948±0.028 ^c
12	1.520±0.006 ^c	37.649±0.80 ^c	231.013±2.41 ^e	1.077±0.023 ^e	94.641±0.036 ^c	4.281±0.100 ^b
15	1.748±0.003 ^b	28.480±0.01 ^e	151.991±3.63 ^f	2.674±0.030 ^b	61.640±1.924 ^d	35.687±1.094 ^a

† 同一列中字母不同代表显著不同(P<0.05), P₂₀、P₂₁、P₂₂分别代表 T₂₀、T₂₁、T₂₂的峰面积。

的峰面积和峰比例显著下降。

T₂₂值随着冻藏时间的延长,呈逐渐降低的趋势,而水分含量则呈逐渐增加的趋势,冻藏 15 个月以后,自由水的峰面积比为 35%,可能是随着冻藏时间的延长,肉中蛋白质的结构被破坏以及溶解度的降低,影响了整体的结构以及蛋白质和水分之间的结合状态,导致自由水的弛豫时间降低,同时其峰形与不易流动水之间发生重叠^[21-22]。在整个冻藏考察期内,T₂₁与 T₂₂的变化最为显著,猪肉中不易流动水比例下降,自由水比例上升。庞之列等^[16]发现冷冻猪肉解冻后的低场核磁共振弛豫时间 T₂中的第 2 个峰(P₂₁)的峰面积减小。

2.3 MRI 分析

通过对不同冻藏时间的猪背最长肌进行 H⁺ 质子密度成像,结果见图 7。由图 7 可知,在冻藏初期,水分的分布较均匀,冻藏 3 个月后肉样边缘部位的亮度增加,越靠近样品中间,亮度越低,说明水分逐渐由中间部位向边缘部位迁移;冻藏 9 个月后,水分又逐渐恢复均匀分布的状态;15 个月后肉样中的水分分布恢复较均匀状态。可能是冻藏过程中,冰晶体长大、盐浓度增加、蛋白质及脂肪

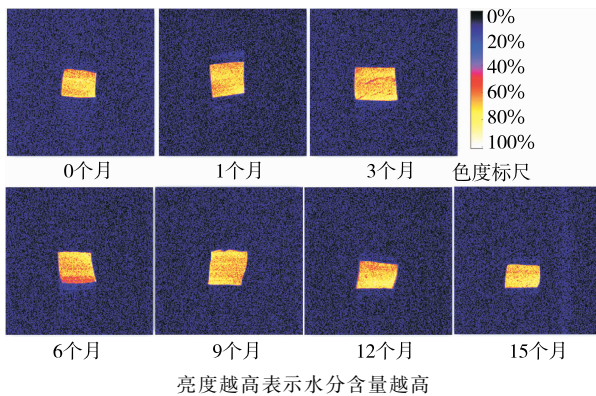


图 7 不同冻藏时间猪背最长肌的 MRI 图谱

Figure 7 MRI plot of longissimus dorsi muscle with different frozen storage time

氧化等因素的作用,体系对水分的束缚力降低;在解冻的过程中水分从肌肉内部逐渐向外迁移,导致边缘部分信号量增加。但当冻藏时间持续增加时,肌肉的组织结构被严重破坏,肌纤维出现弯曲、断裂,细胞破裂,肉样在解冻后由于体系的束缚作用减弱,水分逐渐呈均匀分布状态^[23]。

2.4 一维空间频率编码分析

对样品进行一维频率编码扫描,如图 8 所示,随着冻藏时间的延长,肉中水分的信号量(幅值)逐渐降低,鲜肉的水分幅值在 5×10⁴左右,当冻藏 15 个月后,水分的信号量降低了 50%以上,仅为 2×10⁴左右。通过单一的 MRI 技术,能够直观对样品中不同部位的水分分布信息进行成像,同时结合一维频率编码手段,能够更加直观地反映不同处理情况下肉样中的水分情况。通过对肉样进行 MRI 成像,同时结合一维频率编码技术可对不同处理情况下肉样中水分的分布情况、流失情况进行更加深入、直观地分析。

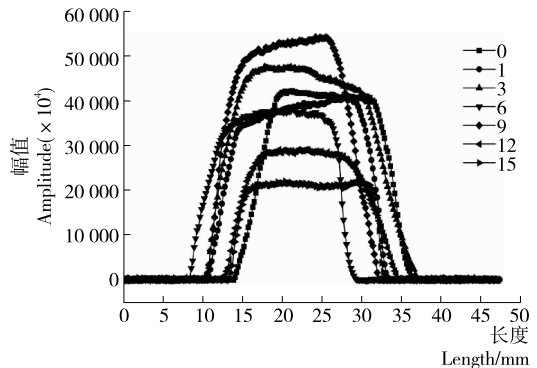


图 8 不同冻藏时间猪背最长肌的 LF-NMR 一维频率编码图

Figure 8 LF-NMR one-dimensional frequency coding plot of longissimus dorsi with different frozen storage time

2.5 各指标的相关性分析

由表 2 可知,对水分来说, T_{21} 与冻藏时间、TVB-N、TBARS、解冻损失、蛋白质溶解度之间显著相关 ($P < 0.05$)。 T_{22} 与冻藏时间、TVB-N 之间显著相关 ($P < 0.01$), 与 TBARS、解冻损失、蛋白质溶解度之间呈显著性相关 ($P < 0.05$)。 P_{21} 、 P_{22} 则与 TVB-N、TBARS、解冻损失之间呈显著性相关, T_{21} 、 T_{22} 与肉中品质指标呈现较好的相关性。冷冻猪肉水分的变化会引起品质指标之间的变化, 因此可利用 T_{21} 、 T_{22} 两指标进行不同冻藏时间下肉品质的评定。 T_{21} 、 T_{22} 、 P_{21} 、 P_{22} 与解冻损失之间呈显著正相关 ($P < 0.05$), 解冻损失率与肉的大部分典

型指标都呈现出较高的相关性, 随着解冻损失的增加, 肉中的水分流失加剧, 而不易流动水和自由水由于与体系结合程度依次降低, 体系的束缚作用减弱, 因此与水分指标之间呈现出较高的相关性, 同时肌肉中的蛋白质、脂类、多肽、氨基酸等随着水分的流失而流失, 各种酶类在肌纤维间重新分布, 因此呈现出较高的相关性。 T_2 弛豫的参数与冷冻肉中冰晶体造成的肌纤维损伤之间有着紧密的联系^[24], 冻结过程中冰晶的形成对猪肉机械组织结构、细胞膜的破坏, 同时水分冻结造成盐浓度升高, 使得体系中蛋白质发生变性, 最终影响肉的感官品质和加工特性。

表 2 各指标间的相关性分析[†]

Table 2 Correlation analysis between various indicators

指标	冻藏时间	TVB-N	TBARS	解冻损失	蛋白质溶解度	T_{20}	T_{21}	T_{22}	P_{20}	P_{21}	P_{22}
冻藏时间	1.000	0.991**	0.909**	0.994**	-0.977**	-0.059	-0.824*	-0.882**	0.052	-0.716	0.736
TVB-N		1.000	0.938**	0.990**	-0.979**	-0.065	-0.826*	-0.897**	0.166	-0.773*	0.787*
TBARS			1.000	0.937**	-0.937**	-0.010	-0.794*	-0.760*	0.221	-0.941**	0.951**
解冻损失				1.000	-0.979**	-0.022	-0.824*	-0.848*	0.081	-0.768*	0.787*
蛋白质溶解度					1.000	0.156	0.815*	0.826*	-0.042	0.776*	-0.797*
T_{20}						1.000	0.430	0.230	0.431	-0.075	0.042
T_{21}							1.000	0.838*	0.124	0.647	-0.678
T_{22}								1.000	-0.178	0.555	-0.568
P_{20}									1.000	-0.354	0.300
P_{21}										1.000	-0.998**
P_{22}											1.000

† **表示在 $P < 0.01$ 水平(双侧)上显著相关, *表示 $P < 0.05$ 水平(双侧)上显著相关。

3 结论

本试验主要研究了不同冻藏时间猪背最长肌中水分的分布及含量变化情况, 以及冻藏过程中肉样中蛋白质溶解度、TVB-N、TBARS、汁液流失率的变化。研究表明: 随着冻藏时间的延长, 肉样中 T_{20} 变化很小, T_{21} 组分降低, T_{22} 组分增加。MRI 表明在冻藏初期, 水分的分布较均匀, 随着冻藏时间的延长, 水分向边缘扩散, 随着冻藏时间的继续延长, 水分又逐渐恢复较均匀分布的状态。一维频率编码扫描发现随着冻藏时间的延长, 肉中水分的信号量(幅值)逐渐降低。各指标间的相关性分析表明: T_{21} 、 T_{22} 与各品质指标间都有显著相关性。因此, 可以用 LF-NMR、MRI 和一维频率编码技术检测不同冻藏时间下肉中水分的分布情况, 分析水分变化与肉品质指标之间的相关性, 通过横向弛豫时间 T_2 和峰面积变化可实现对猪肉冻藏过程中品质变化监测。

本次试验过程中没有测定自旋-晶格弛豫时间 T_1 的变化、不同冻藏时间猪背最长肌中水分变化对蛋白质

结构的影响, 后续可深入研究水分变化对冷冻猪肉脂肪氧化、蛋白质氧化以及蛋白质结构的影响。

参考文献

[1] 胡胜杰, 刘萌, 程佳佳, 等. 宰后成熟时间与冷冻对猪肉品质的影响[J]. 肉类工业, 2018(5): 20-24.

[2] 王辉, 田寒友, 李文采, 等. 基于顶空气相色谱-离子迁移谱技术的冷冻猪肉储藏时间快速判别方法[J]. 食品科学, 2019, 40(2): 269-274.

[3] 潘君慧. 冻藏方式、猪肉蛋白氧化及猪肉品质关系的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2011: 1-3.

[4] 黄鸿兵, 徐幸莲, 周光宏. 冷冻贮藏对冻猪肉冰晶形态、TVB-N 及 TBARS 的影响[J]. 食品工业科技, 2008(2): 117-119.

[5] BERTRAM H C, ANDERSEN R H, ANDERSEN H J. Development in myofibrillar water distribution of two pork qualities during 10-month freezer storage[J]. Meat Science, 2007, 75(1): 128-133.

[6] 阮榕生. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 中

- 国轻工业出版社, 2009: 14-20.
- [7] 张洁天, 让庆澜. 核磁共振成像一维空间频率编码教学实验研究: 全国高等学校物理实验教学研讨会[J]. 物理实验, 2006(10): 3-8, 13.
- [8] 杨晓静, 赵茹茜, 陈杰, 等. 猪背最长肌肌纤维类型的发育性变化及其品种和性别特点[J]. 中国兽医学报, 2005, 25(1): 90-95.
- [9] HONIKEL K O. Reference methods for the assessment of physical characteristics of meat[J]. Meat Science, 1998, 49(4): 447-457.
- [10] 牛力. 冻结和冻藏对鸡胸肉食用品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2012: 25-26.
- [11] MARIANNE N L, MARCHEN S H. The combined effect of antioxidants and modified atmosphere packaging on protein and lipid oxidation in beef patties during chill storage[J]. Meat Science, 2007, 76(2): 226-233.
- [12] 谢小雷, 李侠, 张春晖, 等. 牛肉干中红外—热风组合干燥工艺中水分迁移规律[J]. 农业工程学报, 2014, 30(14): 322-330.
- [13] 张楠, 庄昕波, 黄子信, 等. 低场核磁共振技术研究猪肉冷却过程中水分迁移规律[J]. 食品科学, 2017, 38(11): 103-109.
- [14] 吕彤, 林俊杰, 周昌瑜, 等. 热处理强度对猪肉肌球蛋白结构及风味成分吸附特性的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 285-291.
- [15] 黄鸿兵. 冷冻及冻藏对猪肉冰晶形态及理化品质的影响[D]. 南京: 南京农业大学, 2005: 1-8.
- [16] 庞之列, 殷燕, 李春保. 解冻猪肉品质和基于 LF-NMR 技术的检测方法[J]. 食品科学, 2014, 35(24): 219-223.
- [17] DENG Y, ROSENVOLD K, KARLSSON A H, et al. Relationship Between Thermal Denaturation of Porcine Muscle Proteins and Water-holding Capacity[J]. Journal of Food Science, 2010, 67(5): 1 642-1 647.
- [18] 霍晓娜, 李兴民, 刘毅, 等. 猪腿肉脂肪酸组成及脂肪氧化的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(1): 79-82.
- [19] BERTRAM H C, KARLSSON A H, RASMUSSEN M, et al. Origin of Multiexponential T2 Relaxation in Muscle Myowater[J]. J Agric Food Chem, 2001, 49(6): 3 092-3 100.
- [20] 夏列, 蒋爱民, 卢艳, 等. 不同冷冻方式下猪肉贮藏期持水力的变化[J]. 食品与机械, 2013, 29(2): 154-158.
- [21] RYU Y C, CHOI Y M, KIM B C. Variations in metabolite contents and protein denaturation of the longissimus dorsi muscle in various porcine quality classifications and metabolic rates[J]. Meat Science, 2005, 71(3): 522-529.
- [22] 周爱梅, 曾庆孝, 刘欣, 等. 冷冻鱼糜蛋白在冻藏中的物理化学变化及其影响因素[J]. 食品科学, 2003, 24(3): 135-139.
- [23] KAALE L D, EIKEVIK T M. The influence of superchilling storage methods on the location/distribution of ice crystals during storage of Atlantic salmon (*Salmo salar*) [J]. Food Control, 2015, 52(3): 19-26.
- [24] SANCHEZ-ALONSO I, MORENO P, CARECHE M. Low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxometry in hake (*Merluccius merluccius*, L.) muscle after different freezing and storage conditions[J]. Food Chemistry, 2014, 153(12): 250-257.
-
- (上接第 71 页)
- [5] 刘庆, 杨红军, 史衍玺, 等. 环境中邻苯二甲酸酯类(PAEs)污染物研究进展[J]. 中国生态农业学报, 2012, 20(8): 968-975.
- [6] 陈荣圻. 邻苯二甲酸酯增塑剂对人类健康的危害性[J]. 印染助剂, 2016, 33(2): 1-7.
- [7] 刘慧杰, 舒为群. 邻苯二甲酸酯类化合物的毒理学效应及对人群健康的危害[J]. 第三军医大学学报, 2004, 26(19): 1 778-1 781.
- [8] 陆嘉莉, 赵家雄, 谢威, 等. 塑料食品接触材料中邻苯二甲酸酯的迁移研究[J]. 轻工科技, 2018, 34(11): 10-11.
- [9] 纪红蕊, 杜霞, 宋永彬, 等. 邻苯二甲酸二丁酯的毒性作用及机制[J]. 沈阳工业大学学报, 2017, 39(2): 230-235.
- [10] 杨莹莹. 气相色谱法测定食醋中邻苯二甲酸二丁酯及其不确定度评定[J]. 中国酿造, 2017, 36(1): 171-175.
- [11] 王建娥, 苏凤仙, 杨玲, 等. 气相色谱法测定工业废水中邻苯二甲酸二丁酯含量[J]. 合成技术及应用, 2016, 31(3): 48-52.
- [12] 杨瑛, 樊文娟. GC-FID 法测定塑料包材中 16 种邻苯二甲酸酯类化合物[J]. 食品科学, 2013, 34(20): 250-254.
- [13] 闫茗. 气相色谱—质谱法检测食品中增塑剂[J]. 现代食品, 2018(11): 121-122, 126.
- [14] 罗静, 王英, 谢红. GCMS 法测定白酒中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的不确定度评定[J]. 食品与发酵科技, 2016, 52(2): 82-83, 100.
- [15] 王少杰, 孟雨吟, 李秋顺, 等. 高效液相色谱法测定蔬菜中邻苯二甲酸二丁酯残留[J]. 山东农业科学, 2012, 44(1): 112-114.
- [16] 韩敏, 樊晓涛, 郭艳利, 等. 高效液相色谱法测定简易塑料手套中邻苯二甲酸二丁酯的研究[J]. 应用化工, 2015, 44(11): 2 018-2 021.
- [17] 孙春峰, 秦芳. 化妆品塑料包装中邻苯二甲酸酯含量的测定[J]. 塑料工业, 2018, 46(1): 95-98.
- [18] 金雯. 食品中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)IC-ELISA 检测方法的建立及初步应用[D]. 长春: 吉林大学, 2016: 33.
- [19] 张明翠, 庄惠生, 郎庆. 邻苯二甲酸二丁酯免疫检测 I: 人工抗原的制备及表征[J]. 应用化学, 2006, 23(8): 850-853.
- [20] 刘媛媛, 陈奇娜, 徐光辉, 等. 邻苯二甲酸酯类半抗原的设计合成与抗原制备[J]. 精细化工, 2018, 35(3): 534-540.