

冷藏山羊肉品质变化的核磁共振研究

李伟妮, 韩剑众

(浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江省食品安全重点实验室, 浙江杭州 310035)

摘要:利用低场核磁共振技术,研究了冷藏山羊肉中结合水、不易流动水和自由水的分布和变化情况。结果表明,羊肉中的结合水弛豫时间(T_{21})和不易流动水弛豫时间(T_{22})以及二者与总水分相对含量随冷藏时间的变化呈现明显的下降趋势,并且 T_{21} 、 T_{22} 与羊肉的滴水损失、pH、肉色有显著的相关性;低场核磁共振技术(LF-NMR)能够很好地表征山羊肉冷藏期间有关水分及品质变化情况,可用于山羊肉冷藏的货架期快速检测。

关键词:低场核磁共振技术,山羊肉,横向弛豫时间(T_2),货架期,品质

Study on quality changes of goat meat under cold storage conditions with NMR

LI Wei-ni, HAN Jian-zhong

(College of Food and Biological Engineering, Zhejiang Gongshang University,
Food Safety Key Lab of Zhejiang Province, Hangzhou 310035, China)

Abstract: The distribution and changes of constitutional water, free inunobilized water and free water were studied with low-field NMR. The result showed that T_{21} , T_{22} and the relative water content of the two and the total took on significant descendent current with the time, meanwhile, there was significant relativity between T_{21} , T_{22} and the drip loss, pH and the color of the goat meat. Low-field NMR could represent the water and quality changes of goat meat during cold storage well. It could be used to detect the shelf of goat meat.

Key words: low-field NMR; goat meat; transverse relaxation time(T_2); shelf life; quality

中图分类号: TS251.4⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2010)01-0125-03

水是肉品中最主要的成分,占到肉品质量的75%左右,宰后肉品水分的改变,不仅影响肉品的感官和食用品质,而且严重地影响其经济价值^[1]。一般认为肉中水有三种形式,即结合水、不易流动水、自由水^[2]。鲜羊肉在储藏期间发生很多复杂的物理化学变化,这些变化都与鲜羊肉内部的水分迁移及存在状态有关。羊肉因其低胆固醇,消费量迅速上升,但对其在冷藏过程中水分存在状态和迁移变化与品质变化之间的关系尚缺乏相应研究。本研究以浙江临平山羊肉为研究对象,利用低场核磁共振(LF-NMR)

技术测定鲜羊肉在冷藏过程(4℃)中水分变化的NMR弛豫参数,分析肉品中水分的分布、流动和品质变化的关系,为肉品品质变化的机理研究及快速评价羊肉在冷藏过程中品质变化提供相关实验依据。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

临平山羊肉 市售,取背最长肌(300g)装入两层聚乙烯薄膜袋中,编号,4℃冰箱贮存。

核磁共振分析仪 上海纽迈电子科技有限公司,型号NM120;Win-MRXP程序软件 华东师范大学提供,磁场强度0.56T,共振频率21~23MHz;电子天平 AR2140,美国OHAUS;数显恒温水浴锅 HH-6,国华电器有限公司;酸度计 Testo205,德国德图公司;全自动测色色差计 DC-P3,北京市兴光测色仪器公司。

收稿日期:2009-04-02

作者简介:李伟妮(1982-),女,硕士研究生,研究方向:食品质量与安全。

基金项目:浙江工商大学研究生创新基金项目;浙江省高校“重中之重学科”建设项目(ZZ05-07)。

[J].食品科学,2009,30(9):89-94.

[8] GRZESIK M, PTASZEK A, PTASZEK P, et al. Rheological model of water solutions of potato starch and xanthane gum[J]. Inzynieria Chemicznai Procesowa, 2004, 25(3):933-938.

[9] 王清章, 邱承光, 彭光华, 等. 莲藕粉糊的流变特性实验研究[J]. 农业工程学报, 2002, 18(4):116-119.

[10] 游曼洁, 赵力超, 张茜, 等. 荸荠淀粉糊黏度特性研究[J]. 食品科学, 2009, 30(9):99-102.

[11] YOO D, YOO BT. Rheology of rice starch-sucrose composites[J]. Starch-starke, 2005, 57(6):254-261.

[12] 李坚斌, 李琳, 陈玲, 等. 淀粉糊流变特性研究新进展[J]. 食品科学, 2008, 29(11):689-691.

1.2 实验方法

1.2.1 低场核磁共振实验

1.2.1.1 样品制备 取 0.8g 体积约为 $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的山羊肉肉丁 6 份, 32°C (仪器工作温度) 水浴 10min, 然后分别放入检测管中进行核磁共振检测, 最后取 6 次检测结果的平均值作为鲜羊肉的每个时间点的弛豫特征值, 每隔 12h 测定一次, 连续测定 6d。

1.2.1.2 核磁共振实验 将样品管放入样品池中, 打开核磁共振分析软件 (华东师范大学提供的 Win-MRXP) 进入硬脉冲序列。

1.2.1.3 硬脉冲 FID 参数 $P1 = 27$, $D3 = 100$, $D0 = 1000$, $TD = 1024$, $SW = 100.0$, $DFW = 30.0$, $SF1 = 22$, $O1 = 860.286$, $RG = 2$, $NS = 4$, $DS = 3$ 。 $SF1$ (MHZ) 和 $O1$ (KHZ) 共同表示中心频率, 其中 $O1$ (KHZ) 每次检测均需重新调节。 $P1$ (us) 90 度脉冲宽度对于同一类样品基本不变, 然后进入硬脉冲 CPMG 序列测定。

1.2.1.4 硬脉冲 CPMG 序列各项参数 $P1 = 27$, $P2 = 54$, $D1 = 1000$, $D2 = 2000$, $TD = 32768$, $SW = 100.0$, $DFW = 30.0$, $SF1 = 22$, $O1 = 870.892$, $RG = 2$, $NS = 32$, $C1 = 1000$, $DS = 3$ 。 $SF1$ (MHZ) 和 $O1$ (KHZ) 即为硬脉冲 FID 序列中所调的中心频率, 开始采样。采样结束, 进行 T_2 拟合保存实验结果, 然后进入 T_2 反演软件反演出实验结果。

1.2.2 pH、肉色、滴水损失的测定 pH 的测定: 将羊肉修整为 $L \times b \times h = 5 \times 3 \times 2.5\text{cm}$ 的肉片, 分别测定 pH; 肉样 L^* (亮度)、 a^* (红度)、 b^* (黄度) 和滴水损失的测定: 每个样品每个时间点做 3 个平行, 每隔 12h 测定一次, 连续测定 6d。

$$\text{滴水损失} = [(W_1 - W_2) / W_1] \times 100\%$$

式中: W_1 为前一个时间点的重量; W_2 为后一个时间点的重量。

1.2.3 数据处理及 NMR 横向弛豫时间与滴水损失、pH 和肉色之间的相关性分析 应用 SPSS13.0 统计处理软件进行 Pearson 相关系数分析, 结果以平均值 $\pm$ 标准偏差 (Mean values $\pm$ SD) 表示, 采用方差分析 (ANOVA) 进行比较。

2 结果与分析

2.1 冷藏山羊肉品质变化的核磁共振研究

图 1 为典型的羊肉中结合水 (constitutional water)、不易流动水 (free inunobilized water) 和自由水 (free water) 在 LF-NMR 上横向弛豫时间 (T_2) 的分布图, 它们分别对应 T_{21} (0~10ms)、 T_{22} (10~100ms)、 T_{23} (100~1000ms)。其中 T_{21} 表示蛋白质分子表面的极性基团与水分子紧密结合的水分子层, T_{22} 表示存在于肌纤维、肌原纤维及膜之间的不易流动水, 占总积分面积的 80% 左右, T_{23} 表示存在于细胞外的间隙中能自由流动的水^[3], 横向弛豫时间可以表明水分的自由度^[4], 利用宰后羊肉中 H 质子的弛豫时间分布变化可以表征肌肉组织中存在的多个水分群以及它们的分布和流动。

图 2 为羊肉 T_{21} 、 T_{22} 随贮存时间的变化曲线, 结果表明, 随贮存时间的延长, T_{21} 、 T_{22} 均呈较明显的下降

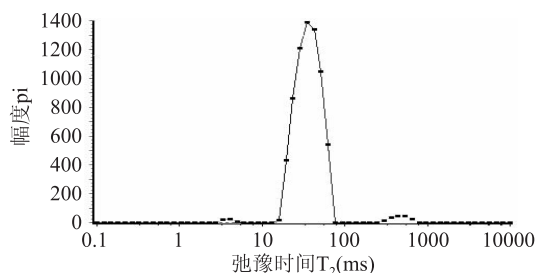


图1 横向弛豫时间分布

趋势, 也就是说, 羊肉贮存时间越长, 不易流动水和结合水弛豫时间均缩短。根据 T_2 区间的积分面积, 可以估算氢质子的相对含量, 因此, 水分含量的变化情况可用 T_{21} 、 T_{22} 和峰积分面积来表示, 如图 3 所示, 羊肉结合水、不易流动水以及总水分含量在冷藏过程中均逐渐减少, 明显可以看出羊肉中水分的分布和流动。

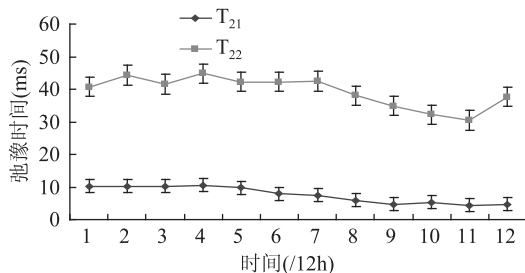


图2 山羊肉横向弛豫时间随贮存时间的变化趋势图

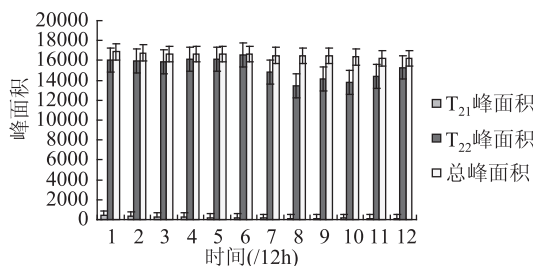


图3 山羊肉 T_{21} 、 T_{22} 及总峰面积随贮存时间的变化趋势图

2.2 在冷藏条件下山羊肉品质的变化

山羊屠宰以后, 肌肉的 pH 开始迅速下降, 1h 降低至 6.2~6.4, 24h 后为 5.6, 主要是因为宰后生理代谢终止, 肌纤维贮存糖原发生无氧酵解, 乳酸积贮导致 pH 下降^[5], 当 pH 下降到一定程度, 蛋白质分解生成的胺和氨等碱性物质又使 pH 逐渐升高, 但变化相对平稳。由图 5 可知, 在冷藏过程中, 山羊肉 L^* 值和 b^* 值随时间延长呈现上升趋势, a^* 值较低, 呈现上升趋势, 在第 3d 出现拐角, 之后明显呈下降趋势。宰后山羊肉肌内 Mb 和 MbO₂ 相对比率直接受 MetMb 左右, 随着肌内 MetMb 的积累, 肉色逐渐褐变^[6-7]。

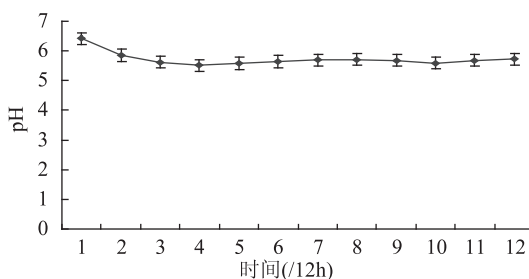


图4 山羊肉 pH 随贮存时间的变化趋势图

MetMb 在冷藏期内呈明显下降趋势,它与肉色 a^* 值呈一定程度的正相关,3~6d 达到显著性水平;它与肉色 L^* 值和 b^* 值呈一定程度的负相关。在羊肉的贮存过程中,肉的滴水损失是不可避免的,由图 6 可看出,在本实验中,羊肉滴水损失呈明显上升趋势。主要是由于肌细胞完整性的受损,影响膜充当半透膜屏障的能力,并可使水分从肉中渗出^[8-10]。随着贮存时间的越长,滴水损失的水分也就相应越多。

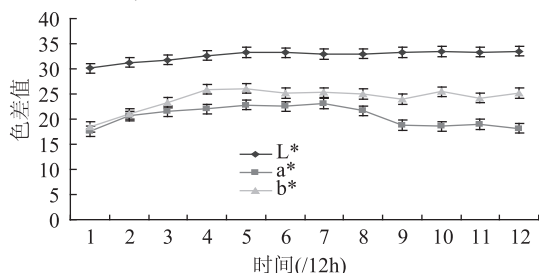


图5 山羊肉肉色随贮存时间的变化趋势图

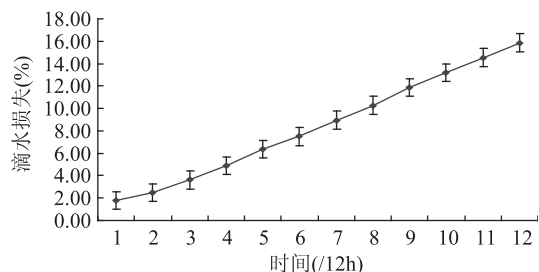


图6 山羊肉滴水损失随贮存时间的变化趋势图

2.3 山羊肉水分变化与品质的相关性分析

利用 SPSS 软件的 Pearson 相关系数分析,一般来说,如果相关系数的绝对值大于 0.8,则认为两变量之间具有较强的线性相关关系;如果 r 小于 0.3,则认为两变量之间具有较弱的线性相关关系。本实验相关性分析的结果表明,山羊肉的弛豫时间 T_{21} 和 T_{22} 分别与 pH、肉色、滴水损失有较强的相关性。其中,山羊肉 T_{21} 值与滴水损失相关系数是 -0.956,呈较强的负相关,与亮度也有一定的负相关性,而与 T_{22} 则有较强的线性相关关系,相关系数是 0.852; T_{22} 与 pH、 T_{21} 有很强正相关性,相关系数分别是 0.82 和 0.852,与滴水损失相关系数在 -0.789,有较强的负相关性。可见,山羊肉中水分弛豫时间的变化和常规品质指标密切相关。

2.4 对山羊肉品质变化及冷藏期的预测

从图 3 中可以看出,山羊肉在冷藏过程中,水分的变化有一个相对稳定的过程,在这个过程中虽然有很多的生理生化变化,但是从 T_{21} 数据上可以说明这是一个生理动态平衡,也就是随着冷藏时间的延长,在出现一个数据相对高峰稳定期之后,弛豫时间值急剧下降,山羊肉亦出现一个腐败高峰期,从而达到其贮存寿命。由图 4~图 6 结合弛豫时间参数 T_{21} 、 T_{22} 可以看出,山羊肉在其出现弛豫明显降低的时间,其 pH、肉色和水分含量在冷藏后期也会有不同程度的降低,而滴水损失不断升高,从而导致羊肉品质急剧降低而不能食用。只有在保持一定的 pH、肉色、滴水损失和水分含量,并维持在一定的弛豫时间内,

羊肉才能维持其食用价值。综合本实验各组数据可知,冷藏山羊肉在第 4d 的时候,滴水损失增至 8%~10%,肉色明显变差,pH 有所升高,而在核磁共振参数的直接的表现就是 T_{21} 和 T_{22} 弛豫时间也在经过一段时间后大大降低,在品质改变的过程中结合水和不易流动水都发生明显趋势的变化,因此羊肉出现品质明显下降甚至腐败而失去其食用价值。在核磁共振参数分析上可以看出,在后期的变化趋势是相关的。

3 结论

低场核磁共振技术(LF-NMR)能够很好地表征冷藏山羊肉的不同形式的水分含量及分布迁移情况,并能明确表现出山羊肉随着冷藏时间的延长,结合水、不易流动水的弛豫时间变化趋势以及水分含量的变化情况。本实验结果与本实验室猪肉品质相关研究结果一致,所以,从核磁共振参数 T_{21} 和 T_{22} 上来看,水分的弛豫时间及含量是羊肉品质降低的主要影响因素之一,LF-NMR 可以用来快速评价山羊肉的品质,并对山羊肉冷藏期进行预测。

参考文献

- [1] Hanne C B, Henrik J A, Anders H K. Comparative study of low-field NMR relaxation measurements and two traditional methods in the determination of water holding capacity of pork [J]. Meat science, 2001, 57: 125-132.
- [2] 葛长荣, 马美湖, 韩剑众. 肉与肉制品工艺学 [M]. 中国轻工业出版社, 2002: 17-19.
- [3] Hanne C B, Andersen H J, Karlsson A H. Comparative study of low-field NMR relaxation measurements and two traditional methods in the determination of water holding capacity of pork [J]. Meat Science, 2001, 57: 125-132.
- [4] CHALAND B, MARIETTE F, MARCHAL P, et al. ¹H nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese [J]. Journal of Dairy Research, 2000, 67(4): 609-618.
- [5] 张苏江, 单安山. 猪肉品质的评价指标及其影响因素 [J]. 中国饲料, 2007, 13: 30-32.
- [6] BEKHIT A E D, GEESINK G H, MORTON J D, et al. Metmyoglobin reducing activity and colour stability of ovine longissimus muscle [J]. Meat Science, 2001, 57: 427-435.
- [7] LEDWARD D A. Color of raw and cooked meat. in: the chemistry of muscle-based foods [M]. Thomas Graham House, Science Park, Cambridge CB4 4WF, 1992: 128-144.
- [8] Huff L E, Huff L S. Mechanisms of water-holding capacity of meat: The role of postmortem biochemical and structural changes [J]. Meat Science, 2005, 71: 194-204.
- [8] 南庆贤. 中国肉类工业的发展趋势 [J]. 保鲜与加工, 2004 (1): 1-3.
- [9] 张娟, 张岗, 吕欣. 羊肉保鲜技术研究进展及其发展趋势 [J]. 食品工业科技, 2006 (2): 49-51.
- [10] 陈韬, 周光宏, 徐幸莲. 不同持水性冷却肉的品质比较和蛋白质的 DSC 测定 [J]. 食品科学, 2006, 27 (6): 31-35.