

# 低场核磁共振技术研究超高压处理对乳化肠质构和水分分布的影响

杨慧娟<sup>1</sup>, 于小波<sup>1</sup>, 胡忠良<sup>2</sup>, 王林<sup>3</sup>, 邹玉峰<sup>1</sup>, 徐幸莲<sup>1</sup>, 周光宏<sup>1,\*</sup>

(1.南京农业大学肉品加工与质量控制教育部重点实验室, 江苏南京 210095;

2.无锡华顺民生食品有限公司, 江苏无锡 214218;

3.江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013)

**摘要:**目的:通过对高压结合热处理的乳化肠质构及其复合热凝胶体系中水分子状态分布的相关性研究,从水分子弛豫特性变化的角度揭示高压处理改善乳化肠质构特性的原因。方法:以低温乳化香肠为实验材料,研究不同压力处理组乳化肠的硬度和剪切功、水分子 $T_2$ 弛豫特性以及各指标之间的相关性。结果:与未高压组相比,随着压力增大,高压乳化肠硬度先增加后减小,而剪切功持续减小;低场核磁工作(NMR) $T_2$ 弛豫测定结果表明高压处理对凝胶体系中不易流动水( $T_{23}$ )的影响最大,随着作用压力增大该状态水分子不仅含量增加,而且与肌原纤维蛋白的结合程度增强( $p < 0.05$ );相关性分析显示,香肠硬度与 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 的峰面积百分数显著相关,而剪切功与 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 的弛豫时间显著相关。结论:超高压处理可以显著影响乳化肠硬度,降低剪切功,且硬度与弛豫峰面积百分数显著相关,剪切功与弛豫时间显著相关。

**关键词:**超高压处理,乳化肠,低场核磁,横向弛豫时间

## Texture properties and water distribution analysis in emulsion type sausages by different high pressure processing supported by low-field NMR technology

YANG Hui-juan<sup>1</sup>, YU Xiao-Bo<sup>1</sup>, HU Zhong-liang<sup>2</sup>, WANG Lin<sup>3</sup>, ZOU Yu-feng<sup>1</sup>,  
XU Xing-lian<sup>1</sup>, ZHOU Guang-hong<sup>1,\*</sup>

(1.Key Laboratory of Meat Processing and Quality Control, Ministry of Education, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China;

2.Wuxi Huashun Livelihood Food Co., Ltd., Wuxi 214218, China;

3.School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** Objective: To study the texture properties of combined processes of high pressure treated sausages and discuss its relevance to the water distribution. Methods: Samples were sausages in low-temperature treated by high pressure processing. Firmness, work of shear, water distribution data and their relationship were analysed. Results: Firstly, compared with the control group, with the increasing of high pressure processing, firmness significantly increased and then decreased ( $p < 0.05$ ), while shear of work significantly decreased ( $p < 0.05$ ). Secondly, the results of the NMR  $T_2$  relaxation data showed that high pressure processing had a significant effect on immobilized water ( $T_{23}$ ) of gels. With the increasing of high pressure processing, the content of immobilized water increased and its levels of combined with myofibrillar were increasing as well. Thirdly, a significant correlation was found between the firmness and the peak area fraction of  $T_{22}$  and  $T_{23}$  respectively. Besides, the relationship between shear of work and  $T_2$  relaxation time of  $T_{21}$ ,  $T_{22}$  and  $T_{23}$  respectively was observed as well. Conclusions: It showed that high pressure processing could make contribution to the firmness and decrease the work of shear of the sausages. In addition, there was a significant correlation between the firmness and the peak area fraction, the work of shear and  $T_2$  relaxation data, respectively.

**Key words:** high pressure processing; sausages; LF-NMR;  $T_2$  relaxation data

中图分类号: TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2014)04-0096-06

收稿日期: 2013-06-20 \* 通讯联系人

作者简介: 杨慧娟(1989-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 肉品质量安全控制。

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2012BAD28B03); 江苏省农业三新工程项目(SX(2011)146)。

乳化肠是指肉经绞碎斩拌成肉糜并加入各种添加剂物进行混匀后烹调而成的一类低温肉制品, 具有方便快捷、营养美味等特点<sup>[1]</sup>。然而, 由于该类产品的保水性差, 生产中经常需要添加淀粉等非肉性组分,

这违背越来越多人希望购买到纯肉制品的消费趋势。超高压技术(High Pressure Processing, HPP)是一项新型非热杀菌技术,不但可以杀菌、灭酶、延长货架期及改善产品质构,而且也是解决低温乳化肠等肉制品汁液损失率高、保水性差及产品嫩度差等出品率和质构问题的有效工艺手段之一<sup>[2-3]</sup>,但是目前该方面在乳化肠上的研究较少。

水分在乳化肠质量形成中扮演了重要角色,水分子的存在形式和活性分布状态决定了蛋白质的保水能力,这不仅会直接影响产品的硬度及剪切功等质构特性,也会对乳化肠的食用品质、出品率以及产品货架期等产生显著影响。

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)是因原子核发生跃迁并与电磁波发生能量交换从而产生核磁共振信号的一种检测技术,因其有着无损、简便快速的特点而被广泛用于肉及肉制品水分分布和存在状态的研究<sup>[4]</sup>。根据分辨率的不同,核磁共振分为低场核磁共振(Low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)及高场核磁共振(High field nuclear magnetic resonance, HF-NMR)。LF-NMR已用于研究高压处理对蛋白凝胶性、腌制保水效果及食盐或脂肪添加量的影响<sup>[5-6]</sup>,但不同超高压压力处理对乳化肠水分分布影响的研究尚待深入研究。因此本文采用LF-NMR对HPP处理后乳化肠质构及水分分布进行初步探究,为今后该技术用于低温乳化肠新产品研发过程中的品质形成机理研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

宰后24h的后腿精瘦猪肉和猪肉肥膘 均购于苏食集团;食盐、白胡椒粉等添加剂 市售食用级食品添加剂;聚酰胺/聚乙烯真空包装袋,20℃透氧率为 $1\text{cm}^3/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  北京华盾塑料有限公司;胶原蛋白肠衣 梧州神冠蛋白肠衣有限公司。

S-IL-100-850-9-W高压设备 Stansted Fluid Power Ltd., Stansted, UK; AU Y120万分之一电子天平 北京赛多利斯仪器系统有限公司;SANYO SIM-F124制冰机 日本三洋公司;ASC-30电子秤 沈阳朝阳衡器厂;DHG-903385-III电热恒温鼓风干燥箱 上海新苗医疗器械公司;BZBJ-15斩拌机 嘉兴艾博不锈钢机械工程有限公司;TA-XT 2i物性测试仪 英国Stable Micro System公司;NiumagPQ001核磁共振成像分析仪 上海纽曼电子科技有限公司;TC12E绞肉机 意大利Sirman公司;VF608灌肠机 德国Handtman公司;DC-800真空包装机 美国希悦尔公司;HH-42快速恒温数显水浴箱 常州国华电器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 乳化肠制作工艺

1.2.1.1 工艺配方及流程 参照Ahmad<sup>[7]</sup>的方法,稍加改动。以瘦肉1500g、肥肉480g计,其他添加物配比为冰水408g、食盐24g、白胡椒粉15.6g等。先进行原料肉整理(瘦肉和肥肉分别用绞肉机绞碎);将加盐的瘦肉进行斩拌(1500r/min, 0.5min);加入2/3冰水,继

续斩拌(3000r/min, 1min);停2min,便于盐溶性蛋白的溶出;再加入脂肪和白胡椒粉等香辛料及剩余的1/3冰水,斩拌(1500r/min, 1min);继续斩拌(3000r/min, 1~1.5min);将斩拌得黏弹性较好的肉糜进行灌肠(整个斩拌的过程控制在10℃左右);在室温(20℃)条件下选用不同压力对乳化肠进行处理,处理的时间均为2min,处理的温度为10℃;最后进行蒸煮得到乳化肠样品。

1.2.1.2 实验设计 根据超高压处理压力的不同,本实验分为5组,分别是对照组(未经超高压处理)、100、200、300、400MPa处理组,待真空包装袋包装后进行蒸煮,冷却至室温后4℃冷藏进行指标分析。

### 1.3 硬度和剪切功测定

1.3.1 样品预处理 用平行刀将蒸煮的乳化肠切成直径2.5cm,高1cm的圆柱体,切面要平整垂直,每批样选取6段。每组重复3次。

1.3.2 质构参数确定<sup>[8]</sup> 实验选用HDP/WBV探头,设置参数为:测试前速度:2mm/s,测试速度:5mm/s,测试后速度:5mm/s,压缩比为50%。物性测试仪测定乳化肠样品的硬度和剪切功,单位分别是N/mm和N/(mm·s)。

### 1.4 NMR自旋—自旋弛豫时间( $T_2$ )测量

NMR弛豫测量在核磁共振成像分析仪上进行。测试条件为:质子共振频率为22MHz,测量温度为32℃。大约2g样品放入直径15mm核磁管中,而后放入分析仪中。所使用参数为: $\eta$ -值(90°脉冲和180°脉冲之间的时间)为250 $\mu\text{s}$ 。重复扫描32次,重复间隔时间为6.5s得到12000个回波,得到的图为指数衰减图形,每个测试有四个重复。自旋—自旋弛豫时间 $T_2$ 用CPMG序列进行测量,弛豫图每个组分峰值对应的时间作为 $T_2$ 。

### 1.5 数据处理

用SPSS 18.0统计软件进行方差分析(邓肯多重比较, Duncans' multiple-range test)和双变量相关分析,得到相关系数矩阵。 $p < 0.05$ 表示差异显著。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同压力处理对乳化肠硬度和剪切功的影响

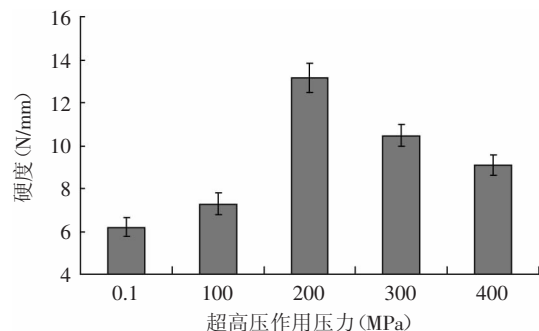


图1 不同超高压压力处理下乳化肠硬度的变化  
Fig.1 Firmness of sausages at different high pressure treatment

由图1可知,不同超高压压力处理对乳化肠硬度的影响呈现出先增高后降低的趋势,与对照组(0.1MPa空气压强)相比,超高压处理组的硬度都有所提高,不同的超高压压力处理会出现程度不一的

硬度变化,其中200MPa处理的样品硬度达到一个最大值,超过200MPa后随着超高压作用压力的增大,乳化肠硬度下降。这种先升后降的变化趋势与Angsupanich<sup>[9]</sup>研究的超高压处理对鳕鱼的影响、Sike<sup>[10]</sup>研究的超高压处理1%低盐牛肉饼结果一致。超高压对改善肉食用品质的很多研究都表明200MPa是临界值。当高于200MPa时,肉的组织结构会发生变化,这可能是由于蛋白质分子的氢键含量增多,表面疏水性增大,而二硫键发生部分断裂导致的,体系中氢键和疏水交联以及二硫键的比例变化对蛋白质的凝胶特性起到改善作用<sup>[11]</sup>。Valerie等<sup>[12]</sup>研究发现,200MPa高压下肌纤维间隙增大,肌内外周膜出现剥离现象。Ma等<sup>[13]</sup>也研究发现,100~400MPa的超高压均能显著提高凝胶硬度,并在200MPa达到最大值。

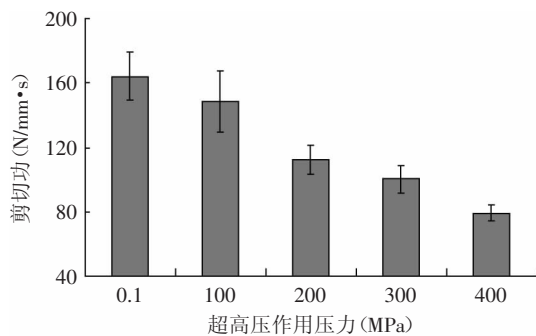


图2 不同超高压压力处理下乳化肠剪切功的变化  
Fig.2 Work of shear of sausages at different high pressure treatment

由图2可知,随超高压压力值增大,乳化肠剪切功呈现出降低的趋势。与对照组相比,超高压处理组的剪切功都有所降低,该结果意味着高压处理提高了乳化肠的嫩度,其中200MPa处理组变化的趋势最显著( $p < 0.05$ )。随着压力的升高乳化肠的剪切功呈显著下降趋势,这可能与盐溶性肌肉蛋白分子间的交联程度增强和骨架蛋白发生的降解有关<sup>[14]</sup>。相关研究表明超高压处理对改善乳化肠质构和口感有多重作用<sup>[15]</sup>,超高压处理过程中压力大小的不同会对蛋白质结构产生不同的影响,经超高压处理的蛋白质会发生不同的相互作用。当压力 $< 150$ MPa时低聚蛋白质的结构易发生分子间的解离;当压力 $> 150$ MPa时蛋白质易发生分子内多肽链的解离,同时分离后的低聚体亚单位又会重新结合;当处理压力达400MPa时肌球蛋白等肌肉蛋白分子内的部分亚基倾向于发

生凝聚。一般情况下,当超高压的压力为100~200MPa时蛋白质的分子结构和分子间或分子内的交联变化是可逆的;当压力 $> 300$ MPa时蛋白质部分化学键断裂,这时发生的变性是不可逆的,这样蛋白质的三级结构就遭到了破坏<sup>[16-17]</sup>。

## 2.2 弛豫特性

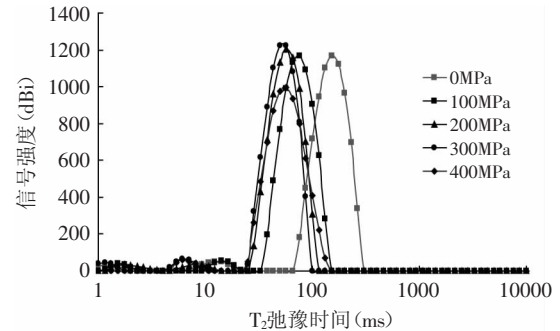


图3 不同超高压压力处理下乳化肠的低场核磁弛豫时间( $T_2$ )

Fig.3  $T_2$  relaxation time of water molecular from sausage at different high pressure treatment

不同超高压压力处理下乳化肠中水分子 $T_2$ 弛豫特性见图3。拟合后的 $T_2$ 分布按弛豫时间呈现四个峰:1.3~3.0ms和7.0~18.7ms各有一个小峰,32.7~152.0ms有一个大峰,231.0~403.7ms又有一个明显的峰出现。根据出峰时间及各自面积所占总面积的百分比,认为四个峰分别对应于水的四个组分,即结合水( $T_{21}$ )、中度结合水( $T_{22}$ )、不易流动水( $T_{23}$ )和自由水( $T_{24}$ )<sup>[18]</sup>。图中横向弛豫时间可以反应水分的自由度,弛豫时间分布的变化表征经不同超高压压力处理后乳化肠中存在的多种状态水分群的分布情况,即各状态下水分的结合状态和自由移动程度;而弛豫峰面积百分数可以估算氢质子的相对含量,从而反映各种状态水分群的含量,其变化可以表征经不同超高压压力处理后乳化肠中各种状态水分子的含量变化情况,即各种状态水分群的流动转移情况。表1为不同超高压压力处理下乳化肠中水分子 $T_2$ 弛豫时间的变化。表2为不同超高压压力处理下乳化肠中水分子 $T_2$ 弛豫峰面积百分数的变化。

由表1可以看出凝胶体系中结合水和中度结合水受超高压作用的影响较大:在低于100MPa范围内,第一个峰对应的 $T_2$ 弛豫时间( $T_{21}$ )向慢弛豫方向移动,差异显著( $p < 0.05$ );当超过200MPa时,第二个峰对应的 $T_2$ 弛豫时间( $T_{22}$ )向快弛豫方向移动,差异

表1 经不同超高压压力处理乳化肠的低场核磁弛豫时间( $T_2$ )变化

Table 1 Effect of high pressure treatment on  $T_2$  relaxation time of water from sausage

超高压作用压力 (MPa)	$T_{21}$ 弛豫时间 (ms)	$T_{22}$ 弛豫时间 (ms)	$T_{23}$ 弛豫时间 (ms)	$T_{24}$ 弛豫时间 (ms)
对照	1.91±0.68 <sup>b</sup>	7.81±1.31 <sup>bc</sup>	52.58±8.05 <sup>a</sup>	307.37±42.79 <sup>c</sup>
100	3.05±0 <sup>a</sup>	9.42±1.85 <sup>a</sup>	49.77±0 <sup>ab</sup>	305.39±0 <sup>c</sup>
200	2.20±0.64 <sup>b</sup>	6.60±0.65 <sup>b</sup>	46.53±4.58 <sup>ab</sup>	308.36±60.46 <sup>c</sup>
300	1.90±1.07 <sup>b</sup>	5.85±1.71 <sup>ab</sup>	40.47±3.99 <sup>a</sup>	351.12±0 <sup>a</sup>
400	1.01±0.20 <sup>c</sup>	4.08±0.80 <sup>a</sup>	40.47±3.99 <sup>a</sup>	328.25±32.34 <sup>b</sup>

注:同一列中不同字母表示数值差异显著( $p < 0.05$ );表2同。

显著 ( $p < 0.05$ )。第三个峰是峰面积百分数最大的主要峰,随超高压作用压力的增大,第三个峰对应的 $T_{23}$ 弛豫时间( $T_{23}$ )向快弛豫方向移动, $T_{23}$ 从对照组的52.58ms下降到400MPa组的40.47ms,表明超高压处理可以使凝胶体系中可移动水的结合度增强,自由度会下降。随着超高压作用压力的增加,第4个峰对应的 $T_2$ 弛豫时间( $T_{24}$ )向慢弛豫方向移动,即弛豫速度减少, $T_2$ 弛豫时间增大,表明自由水的移动性略微增强,但是差异性并不显著 ( $p > 0.05$ )。

表2为不同超高压压力处理下乳化肠中水分子 $T_2$ 弛豫峰面积百分数的变化,由表2可知,与对照组相比,不同超高压压力处理对第1个和第2个峰面积百分数都有影响,呈下降趋势,差异显著 ( $p < 0.05$ ),而第1个峰和第2个峰占总面积的比例不大。随着超高压作用压力的增强,第3个峰的峰面积百分数逐渐增加,峰面积百分数从对照组的87.61%上升至400MPa超高压处理过94.80%。随着超高压作用压力的增大,第4个峰的峰面积百分数呈现显著降低趋势 ( $p < 0.05$ )。

由上述四个峰的峰面积百分数变化可知:超高压压力作用能显著影响各状态下水分子的分布情况,且随着超高压作用压力的增加,代表结合水和自由水的峰面积百分数在降低,但是占的比例非常小。而代表不易流动水的峰面积百分数在升高,且占有很大比例,说明超高压作用能使乳化肠中的其它水分存在状态向不易流动水转化。高压处理过程是将水分子压入肌纤维内部,降低肌肉蛋白非极性基团的紧密交联程度,引起蛋白分子局部的变性解折叠,通过新形成的氢键和范德华力,吸附更多水分子<sup>[19]</sup>。

### 2.3 相关性分析

乳化肠的三维凝胶网络状结构与其品质有着密切的联系, $T_{23}$ 是乳化肠中占有比例最大的水组分,相关研究认为不易流动水是在凝胶三维网状结构中的物理截留水,因此研究 $T_{23}$ 弛豫特性与乳化肠之间的相关性具有重要意义。

本文研究了不同超高压压力作用下乳化肠硬度、剪切功及水分分布的变化,结果发现,超高压处理可以改善乳化肠的硬度和剪切功,这可能与蛋白网

络的均匀程度,孔径大小及其水分子的 $T_2$ 弛豫特性有关<sup>[20]</sup>。在此基础上,有必要阐述超高压处理后乳化肠硬度、剪切功及 $T_2$ 弛豫特性的相关性。表2中显示了超高压处理后乳化肠硬度、剪切功及 $T_2$ 弛豫特性的关系。从表2中的相关系数可以看出,乳化肠的剪切功与弛豫时间 $T_{22}$ (相关系数为0.719)、剪切功与弛豫时间 $T_{23}$ (相关系数为0.782)呈极显著正相关,剪切功与弛豫时间 $T_{21}$ (相关系数为0.593)呈显著正相关;而硬度和峰比例 $T_{22}$ (相关系数为-0.568)呈现显著负相关,硬度和峰比例 $T_{23}$ (相关系数为0.745)呈现显著正相关。在乳化凝胶类肉制品中,剪切力值通常能较好地反应产品的质构特性,嫩度较好的产品具备较好的口感,易受消费者的青睐<sup>[21]</sup>。乳化凝胶类产品中的水分子和脂肪颗粒影响着产品的质构特性,而水分子和脂肪颗粒的固定主要依靠肌原纤维蛋白来实现,通过共价或非共价键交联和聚集作用形成稳定的乳化体系(水-蛋白,脂肪-蛋白和蛋白-蛋白体系的总和)<sup>[22]</sup>。

### 3 讨论

肌肉中的水分大约占总水分的75%,主要存在于肌原纤维内的粗细丝、肌原纤维、肌原纤维与细胞膜及肌细胞与肌束之间,根据其存在的状态不同可分为结合水、不易流动水和自由水。水的存在状态可能是影响乳化肠质构品质的主要因素之一。不同超高压作用压力下乳化体系中结合水分的能力不同:用超高压处理乳化肠,其乳化体系会随着超高压作用压力的不同而有所改变<sup>[23]</sup>。因此,通过控制超高压作用压力可以改变乳化肠体系中的水分分布和迁移,以达到改善质构的目的。

$T_{21}$ 和 $T_{22}$ 表示乳化肠中的结合水和中度结合水,即代表了乳化体系中结合较紧密的水,而这部分的比例极小,未能很好地反映乳化体系中结合水的变化程度,且超高压处理前后,乳化凝胶体系发生了变化,不能很好地体系这小部分结合水在体系中的真实状态。 $T_{23}$ 和 $T_{24}$ 则表示不易流动水和自由水,在乳化体系中流动性较强,所占的比例很大,这说明了乳化肠的质构特性如硬度、剪切功与乳化体系中的不易流动水和自由水密切相关。

表2 经不同超高压压力处理乳化凝胶的低场核磁弛豫峰面积百分数( $T_2$ )变化

Table 2 Effect of high pressure treatment on  $T_2$  peak area fraction of water from sausage

超高压作用压力(MPa)	$T_{21}$ 峰面积百分数(%)	$T_{22}$ 峰面积百分数(%)	$T_{23}$ 峰面积百分数(%)	$T_{24}$ 峰面积百分数(%)
对照	1.19±0.39 <sup>a</sup>	1.97±0.39 <sup>a</sup>	87.61±2.73 <sup>c</sup>	9.21±3.42 <sup>a</sup>
100	0.96±0.20 <sup>ab</sup>	0.48±0.36 <sup>b</sup>	90.37±1.54 <sup>bc</sup>	8.97±0.82 <sup>ab</sup>
200	0.89±0.04 <sup>ab</sup>	0.56±0.10 <sup>b</sup>	92.12±0.24 <sup>ab</sup>	6.43±0.38 <sup>abc</sup>
300	0.43±0.30 <sup>b</sup>	0.94±0.33 <sup>b</sup>	92.42±2.11 <sup>a</sup>	6.22±2.06 <sup>bc</sup>
400	0.98±0.46 <sup>ab</sup>	0.42±0.41 <sup>b</sup>	94.80±0.23 <sup>a</sup>	3.93±0.35 <sup>c</sup>

表3 经不同超高压压力处理乳化凝胶的低场核磁弛豫峰面积百分数( $T_2$ )变化

Table 3 Effect of high pressure treatment on  $T_2$  peak area fraction of water from sausage

指标	弛豫时间 $T_{21}$	弛豫时间 $T_{22}$	弛豫时间 $T_{23}$	弛豫时间 $T_{24}$	峰比例 $T_{21}$	峰比例 $T_{22}$	峰比例 $T_{23}$	峰比例 $T_{24}$
硬度	-0.152	-0.377	-0.370	0.223	-0.202	-0.568*	0.745**	-0.002
剪切功	0.593*	0.719**	0.782**	-0.151	0.470	0.478	-0.275	0.137

注:\*表示显著相关, $p < 0.05$ ; \*\*表示极显著相关, $p < 0.01$ 。

本研究发现,经超高压处理的乳化香肠剪切功在下降,嫩度得到改善;且硬度有所提高,改善了产品质构。质构受超高压的影响主要来自两方面:首先,从蛋白角度阐述,超高压处理易引起肌原纤维肌丝细丝和粗丝发生解离,从而肌球蛋白和肌动蛋白发生改变,而肌球蛋白是决定肉持水性的主要蛋白质。此外,高压处理促进钙离子的释放而利于肌纤维中的蛋白质发生水解。这可能解释了为什么经超高压处理后乳化肠的弛豫时间 $T_2$ 向快弛豫方向移动,自由度增大,从而使嫩度得以提高<sup>[24]</sup>。其次,从结构角度阐述,高压处理易引起肌节收缩,肌纤维发生断裂,肌原纤维小片化以及结构蛋白的凝胶化。此外,超高压处理后,蛋白质构象发生变化,二硫键断裂,内部疏水基外露,蛋白质表面性质和形成凝胶的能力增强,直接表现在峰比例的变化和硬度的提高<sup>[25-26]</sup>。

#### 4 结论

高压结合热处理后乳化肠凝胶体系中水分子的状态分布发生显著变化。随着作用压力增加,乳化肠复合热凝胶体系中不易流动水等水分子与肌肉蛋白的结合程度增强,提高了乳化肠的嫩度,剪切功持续下降;不易流动水的比例增加而结合水的比例先增加后减少,导致凝胶硬度先升高后降低,200MPa处理组硬度值最高。

#### 参考文献

- [1] Alvarez D, Delles R M, Xiong Y L, *et al.* Influence of canola-olive oils, rice bran and walnut on functionality and emulsion stability of frankfurters[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2011, 44(6): 1435-1442.
- [2] Marchetti L, Andres S C, Califano A N. Textural and thermal properties of low-lipid meat emulsions formulated with fish oil and different binders[J]. *Lwt-Food Science and Technology*, 2013, 51(2): 514-523.
- [3] Tokifuji A, Matsushima Y, Hachisuka K, *et al.* Texture, sensory and swallowing characteristics of high-pressure-heat-treated pork meat gel as a dysphagia diet[J]. *Meat Science*, 2013, 93(4): 843-848.
- [4] Ahmad M U, Tashiro Y, Matsukawa S, *et al.* Comparison of horse mackerel and tilapia surimi gel based on rheological and 1H-NMR relaxation properties[J]. *Fisheries Science*, 2005, 71(3): 655-661.
- [5] Moller S M, Grossi A, Christensen M, *et al.* Water properties and structure of pork sausages as affected by high-pressure processing and addition of carrot fibre[J]. *Meat Science*, 2011, 87(4): 387-393.
- [6] Picouet P A, Sala X, Garcia G N, *et al.* High pressure processing of dry-cured ham: Ultrastructural and molecular changes affecting sodium and water dynamics[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2012, 16: 335-340.
- [7] Ahmad M U, Tashiro Y, Matsukawa S, *et al.* Comparison of gelation mechanism of surimi between heat and pressure treatment by using rheological and NMR relaxation measurements [J]. *Journal of Food Science*, 2004, 69(9): E497-E501.
- [8] 李珂昕. 超高压与微生物多糖对猪肉凝胶品质的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
- [9] Angsupanich K, Ledward D A. High Pressure treatment effects on cod (*Gadus morhua*) muscle[J]. *Food Chemistry*, 1998, 63(1): 39-50.
- [10] Sikes A L, Tobin A B, Tume R K. Use of high pressure to reduce cook loss and improve texture of low-salt beef sausage batters[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2009, 10(4): 405-412.
- [11] 白艳红, 德利格尔桑, 赵电波, 等. 超高压处理对绵羊肉嫩化机理的研究[J]. *农业工程学报*, 2004, 20(6): 6-10.
- [12] Valerie L P, Claude B. High-pressure as a tool to study some protein's properties: conformational, modification, activity and oligomeric dissociation[J]. *Innovative Food Science & Emerging Technology*, 2013, 138(2-3): 1892-1901.
- [13] Ma H J, Ledward D A. High Pressure/thermal treatment effects on the texture of beef muscle[J]. *Meat Science*, 2004, 68: 347-355.
- [14] Cong-Gui C, Gerelt Borjigin, Shao-Tong Jiang, *et al.* Effects of high pressure on pH, water-binding capacity and textural properties of pork muscle gels containing various levels of sodium alginate[J]. *Asian-Australasian Journal of Animal Sciences*, 2006, 19(11): 1658-1664.
- [15] Angsupanich K, Edde M, Ledward D A. Effects of high pressure on the myofibrillar proteins of cod and turkey muscle[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(1): 92-99.
- [16] Carballo J, Cofrades S, Fernandez M F, *et al.* Pressure-assisted gelation of chemically modified poultry meat batters[J]. *Food Chemistry*, 2001, 75(2): 203-209.
- [17] Chapleau N, Mangavel C, Compoin J P, *et al.* Effect of high-pressure processing on myofibrillar protein structure[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2004, 84(1): 66-74.
- [18] Chapleau N J, Lamballerie-Anton M I. Changes in myofibrillar proteins interactions and rheological properties induced by high-pressure processing[J]. *European Food Research and Technology*, 2003, 216(6): 470-476.
- [19] Bertram H C, Whittaker A K, Shorthose W R, *et al.* Water characteristics in cooked beef as influenced by ageing and high-pressure treatment—an NMR micro imaging study[J]. *Meat Science*, 2004, 66(2): 301-306.
- [20] Realini C E, Guardia M D, Garriga M, *et al.* High pressure and freezing temperature effect on quality and microbial inactivation of cured pork carpaccio[J]. *Meat Science*, 2011, 88(3): 542-547.
- [21] Angsupanich K, Edde M, Ledward D A. Effects of high pressure on the myofibrillar proteins of cod and turkey muscle[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(1): 92-99.
- [22] Ashie I N A, Lanie T C. High pressure effects on gelation of surimi and turkey breast muscle enhanced by microbial transglutaminase[J]. *Journal of Food Science*, 1999, 64(4): 704-708.

(下转第104页)

相比,碱水对四种有机磷农药的降解率均有不同程度的提高,其中敌敌畏和乐果最为明显,最高降解率分别可达98.68%、81.87%,这与农药的相关结构及性质有很大的关系,可能是敌敌畏和乐果结构中的磷酸酯键在碱性条件下更为不稳定的原因。因此,在实际农残降解过程中,我们应充分根据农药残留的种类及结构来选择合适的降解方法,水溶性较好的农药可优先考虑水处理法,化学结构对碱不稳定的农药可优先考虑采用碱处理方法。

臭氧水对有机磷农药的降解主要是自由基的强氧化作用使农药分子分解,与清水处理法相比,初始浓度为3.24mg/L的臭氧水对四种有机磷农残降解率也有不同程度的提高,其中对敌敌畏的降解率提高最为明显,最高可达97.83%。臭氧具有杀菌作用且无二次污染,该农残降解法值得推广。

本实验中,碱水处理与臭氧水处理法相比,碱水处理对敌敌畏和乐果的降解效果更佳,而这两种处理方式对马拉硫磷和三唑磷的降解效果差别不大,这主要是因为敌敌畏和乐果更容易在碱溶液中水解的缘故。

此外,同一处理方法适当延长处理时间也有利于农残的进一步降解,如清水处理敌敌畏,5min时降解率为11.79%,10min时降解率为16.97%,15min时降解率为67.51%。但同时也应考虑到实际处理样品的特性,比如本实验中的枸杞,皮薄、易损伤、浸泡时间太长有效成分易渗出,因此不管是清水处理法、碱处理法还是臭氧处理法,处理时间都不宜过长,10~15min为最佳,时间过短农残降解效果不理想,时间太长易造成枸杞生理损伤及营养成分的损失。

### 3 结论

本实验通过对比清水、碱水和臭氧水分别处理载药枸杞5、10、15min的方法,对残留的敌敌畏、乐果、马拉硫磷、三唑磷这四种有机磷农药降解效果进行了研究。从实验结果可以看出,三种处理方法对以上四种有机磷农药残留均有一定的降解效果,对于水溶性相对较好的农药,如三唑磷,清水处理可降解80%以上;碱处理与清水处理相比,对四种有机磷农药的降解率均有不同程度的提高,其中敌敌畏、乐果提高最为明显,最高达98.68%、81.87%;臭氧对四种有机磷农药的降解与清水处理相比,也有不同程度的提高,其中敌敌畏最为明显,达97.83%;碱处理与臭氧处理法相比,对马拉硫磷、三唑磷降解效果差别不大,而碱处理对敌敌畏、乐果降解效果更好。对于同一处理方法的不同处理时间,适当延长时间有利

于农药的降解。

因此,在实际农残降解过程中,我们应当充分考虑残留农药的性质,对于以上四种有机磷农药的降解,可以考虑将清水处理法、碱处理法、臭氧处理法结合起来,以达到最佳降解效果,具体最佳组合方法应根据样品实际农药残留情况作进一步研究。

本研究初步确定了碱水及臭氧对枸杞中敌敌畏、乐果、马拉硫磷、三唑磷这四种有机磷农药残留的降解效果,得到的结果具有实际应用价值,为进一步研究枸杞农残降解提供了依据。

### 参考文献

- [1] 薛琦摘译. 土壤微生物和农药[J]. 农药译丛,1994,16(4):53-54.
- [2] 陈亚丽,张先恩,刘虹. 甲基对硫磷降解菌假单胞菌WBC-3的筛选及其降解性能的研究[J]. 微生物学报,2002,42(4):490-497.
- [3] 方剑锋,曾鑫年,熊忠华,等. 过氧化氢降解有机磷农药的研究:Ⅰ. 降解性能及影响因素[J]. 华南农业大学学报,2004,25(1):44-47.
- [4] 林春绵,袁细宁,杨旭. 超临界水氧化法降解甲胺磷的研究[J]. 环境科学学报,2000,20(6):714-718.
- [5] Herrman J M, Guillard C, Arguello M, et al. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphosmethyl Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods[J]. Catalysis Today,1999,54:353-367.
- [6] 钟爱国. 超声波诱导降解甲胺磷 [J]. 化工环保,2000,20(2):17-19.
- [7] 傅敏,丁培道,蒋永生,等. 超声波降解有机磷农药乐果的实验研究[J]. 重庆环境科学,2003,25(12):27-30.
- [8] 龙万凯,温木盛. 蔗糖酯洗涤剂去除农药残留的实验[J]. 化工技术与开发,2002,31(4):17-18.
- [9] 葛洪,汪世新,陆志强,等. 植物源蔬果农药残留农药洗涤剂的研制[J]. 扬州大学学报:农业与生命科学版,2003,24(4):86-89.
- [10] 陈梅红,张艳,程淑华. 电离辐射降解农药残留研究[J]. 宁夏农业科技,1999(2):44-45.
- [11] 沈群,刘月,王群,等. 应用臭氧降解农药百菌清的实验研究[J]. 中国农业大学学报,2002(4):13-15.
- [12] 王多加,胡祥娜,禹绍周,等. 臭氧对蔬菜中农药残留降解效果的研究[J]. 现代科学仪器,2003(6):47-49.
- [13] 汤锋,邓大鹏,刘根凤,等. 蔬菜中4种农药残留去除技术研究[J]. 安徽农业大学学报,2006,33(2):183-188.
- [14] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [15] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [16] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [17] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [18] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [19] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [20] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [21] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [22] 伍小红,李建科,戴金续. 臭氧对三种有机磷农药残留降解效果的研究[J]. 食品研究与开发,2008,29(6):50-53.
- [23] Buckow R, Sikes A, Tume R. Effect of high pressure on physicochemical properties of meat[J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition,2013,53(7):770-786.
- [24] Sorapukdee S, Kongtasorn C, Benjakul S, et al. Influences of muscle composition and structure of pork from different breeds on stability and textural properties of cooked meat emulsion[J]. Food Chemistry,2013,138(2-3):1892-1901.
- [25] Ma F, Chen C G, Zheng L, et al. Effect of high pressure processing on the gel properties of salt-soluble meat protein containing CaCl<sub>2</sub> and kappa-carrageenan[J]. Meat Science,2013,95(1):22-26.
- [26] Tintchev F, Bindrich U, Toepfl S, et al. High hydrostatic pressure/temperature modeling of frankfurter batters[J]. Meat Science,2013,94(3):376-387.

(上接第100页)