

休闲豆制品贮藏期的品质变化及腐败机理研究

Research on quality changes and spoilage mechanism of leisure soybean food during storage

蒋琼华¹

赵良忠^{1,2}

李化强^{1,2}

卜宇芳¹

JIANG Qiong-hua¹ ZHAO Liang-zhong^{1,2} LI Hua-qiang^{1,2} BU Yu-fang¹

(1. 邵阳学院生物与化学工程系, 湖南 邵阳 422000;

2. 豆制品加工技术湖南省应用基础研究基地, 湖南 邵阳 422000)

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Shaoyang University, Shaoyang, Hunan 422000, China;

2. Soybean Processing Techniques of the Application and Basic Research Base in Hunan Province,
Shaoyang, Hunan 422000, China)

摘要:利用低场核磁共振技术研究休闲豆制品贮藏期各组分含量变化,解决休闲豆制品弛豫谱的标识问题,并从微观角度对其腐败机理进行探讨。结果表明:休闲豆制品有 3 种流动性不同的组分(可分为 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23}),分别对应样品中的结合水、自由水、脂肪。从组分含量分析得出,贮藏期前 3 个月为休闲豆制品品质最优时期;随着贮藏时间的延长,样品内油脂氧化酸败产生过氧化物,导致蛋白质中氨基酸残基氧化,使网状结构中的结合水转化为自由水,贮藏期至第 9 个月时,休闲豆制品体系内部发生显著变化,品质劣变严重。

关键词:休闲豆制品;核磁共振;贮藏;水分迁移;脂肪迁移;腐败机理

Abstract: Investigated the changing of components in leisure soybean food during storage by using Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and identified the contribution from these components respectively, and discussed the corruption mechanism from the microscopic view. The results indicated that leisure soybean food had three kinds of components mobility— T_{21} , T_{22} , T_{23} , corresponded bound water, free water and fat, respectively. By analyzing the component contents, the first three months was the best in quality for leisure soybeans. The oxidative rancidity of oil produced peroxide led to the oxidant of amino-acid residue, and transformed the bound water in reticulate structure into free water. When it came to the 9 month, there was obvious change within the leisure soybeans components, and its quality was been seriously decreased.

Keywords: leisure soybean food; nuclear magnetic resonance; storage; moisture migration; fat migration; spoilage mechanism

休闲豆制品是豆腐的再加工制品,是以大豆为原料,经过卤制、调味后的豆腐干,风味独特,适合休闲、旅游需要的小包装即食食品,味美可口、营养丰富、食用方便^[1]。近年来,随着大众消费者健康理念的提升以及现代都市人消费习惯的改变,使得含有优质大豆蛋白的休闲豆制品市场取得了飞速发展。

休闲豆制品是一个富含蛋白质、脂肪的高水分含量的体系,在储藏期间发生很多复杂的物理化学变化,易出现脂肪酸败后诱导蛋白质结构变化的现象^[2],这些变化都与食品中的水分、脂肪迁移行为密切相关。目前,应用最为广泛的方法是用传统方法,测定食品中水分、脂肪含量,但是在检测过程中会造成食品体系结构的变化,且试验误差较大,而且所测结果并不能真实反应食品中内部变化过程^[3]。利用核磁共振技术可以更加直观地反映休闲豆制品中水和油脂等组分的运动情况^[4,5],实现无损、快速、灵敏的检测。

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)是指具有固定磁矩的原子核,如¹H、¹³C、³¹P、¹⁹F、¹⁵N、¹²⁹Xe等,在恒定磁场与交变磁场的作用下,以电磁波的形式吸收或释放能量,发生原子核的跃迁,同时产生核磁共振信号,即原子核与射频区电磁波发生能量交换的现象。目前应用较多的是以氢核(¹H)为研究对象的核磁共振技术^[6]。国内外已将 NMR 技术应用于食品加工与储藏领域^[7-10]。Geertrui 等^[11]利用¹HNMR 技术研究发现烘焙半成品的储藏温度影响成品面包的货架期。Roberta 等^[12]用¹HNMR 技术与理化分析方法检测巴西蜂蜜的种类与来源,结果表明两者具有较强的相关性。林晶晶等^[13]利用 NMR 技术研究鱼糜制品在储藏过程中的水分变化,为研究鱼糜制品的内部结构提供了很好的参考。但利用 NMR 技术研究休闲豆制品贮藏期

基金项目:湖南省科技计划项目(编号:2013TP4068)

作者简介:蒋琼华(1989—),女,邵阳学院在读硕士研究生。

E-mail:13975971103@163.com

通讯作者:赵良忠

收稿日期:2014-11-07

的品质变化在国内外均属空白。

本研究拟利用 NMR 中的 CPMG(carr-purcell-meiboom-gill)脉冲序列,采集休闲豆制品干燥过程的 T_2 数据,建立核磁共振弛豫谱与样品组分的对应关系,解决弛豫谱的标识问题。通过研究分析休闲豆制品贮藏期间水分、脂肪迁移行为,得出休闲豆制品在贮藏过程中品质变化与储藏期的关系,并对非微生物引起的休闲豆制品的腐败机理进行探讨。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

休闲豆制品:湖南恭兵食品有限公司;
石油醚:分析纯,天津市高宇精细化工有限公司。

1.2 仪器与设备

核磁共振仪:MQC-23 型,英国牛津仪器公司;
电热鼓风干燥箱:GZX-9140 MBE 型,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;
恒温水浴锅:HH 型,江苏金坛市中大仪器厂;
电子天平:EL204 型,梅特勒—托利多国际贸易(上海)有限公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

(1) 干燥试验:精确称量 4 g 样品,放在 60 ℃ 鼓风干燥箱中,控制干燥时间,每隔 1 h 取出测量样品质量及该时刻的横向弛豫特性。
(2) 贮藏期试验:取贮藏期分别为 0,1,3,4,5,6,7,8,9,10,11 个月的样品,每块取大约 5 g (准确记录称量数值至 0.000 1 g),高度不超过 30 mm,放入 26 mm 玻璃试管,然后将称量好的样品置于 25 ℃ 环境中稳定 10 min,等温度平衡后进行测定。每个样品做 3 个平行试验,取平均值。

1.3.2 水分含量测定 按照 GB 5009.3—2010《食品中水分的测定》中的直接干燥法进行。
1.3.3 脂肪含量测定 按照 GB/T 5009.6—2003《食品中脂肪的测定》中的索氏抽提法进行。
1.3.4 核磁共振测定 使用 CPMG 序列测试横向弛豫时

间 T_2 ,序列采用的参数:扫描频率为 23.4 MHz,探头死时间为 10 μ s,90°和 180°脉宽分别是 3.3 μ s 和 6.6 μ s,90°和 180°脉宽的间隔时间 τ 为 150 μ s,采样点数:168 140,回波数为 4 096,累加扫描次数 DS 为 8,两次扫描之间的重复时间 RD 为 2 s,增益倍数为 18。对所得图谱用 WinDXP 软件进行反演,得到弛豫时间 T_2 。

1.3.5 数据分析 用 SPSS 19.0 统计软件进行 Duncan 多重比较分析和双变量相关分析。

2 结果与分析

2.1 水分含量与核磁共振参数的相关性分析

不同水分含量的休闲豆制品(单位质量)核磁共振图谱见图 1。由图 1 可知,拟合后的 T_2 图谱总体可分为 3 个组分的峰,它们代表了休闲豆制品中 3 种不同氢质子组分^[14]。图 1 中横向弛豫时间(T_2)可以反映样品组分的自由度,即组分流动性强弱, $T_{21}<T_{22}<T_{23}$ 。

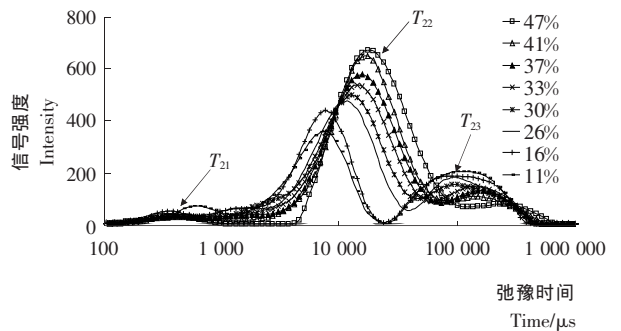


图 1 干燥过程休闲豆制品的 T_2 反演图
Figure 1 T_2 relaxation time of leisure soybean food in the drying process

弛豫峰面积(A)可以表示对应组分的相对含量,见表 1。休闲豆制品在干燥过程中水分不断蒸发,第 2 个峰对应的弛豫时间(T_{22})不断向慢弛豫方向移动,弛豫面积(A_2)呈逐渐下降的趋势,表明 T_{22} 代表样品体系中束缚力较小的自由水,干燥处理可以使体系中自由水的结合度增强,自由度下

表 1 干燥过程休闲豆制品弛豫时间和面积的变化

Table 1 The peak area of transverse relaxation change with relaxation time in the drying process

水分含量/%	T_{21}/μ s	A_1	T_{22}/μ s	A_2	A_1+A_2	T_{23}/μ s	A_3	A
47.46	414.00	380.56	17 635.63	11 366.76	11 747.32	243 339.40	978.10	12 661.60
40.95	523.60	491.64	16 461.40	10 294.73	10 786.37	183 227.20	1 415.46	12 137.10
36.88	737.24	492.08	15 347.52	9 488.17	9 980.25	160 429.00	1 628.60	11 531.92
33.49	479.86	479.78	13 840.91	9 099.08	9 578.87	144 680.20	1 945.81	11 444.28
29.84	238.37	232.30	12 482.19	5 481.87	8 571.26	62 491.01	1 738.40	11 040.80
25.76	201.72	268.22	11 296.95	5 008.33	7 958.68	99 983.12	2 784.67	10 692.39
16.27			7 445.98		6 323.24	102 384.80	3 387.63	9 705.43
11.44			6 958.68		5 597.60	115 391.90	3 536.81	9 130.86

降。随着干燥时间的延长, T_{22} 组分逐渐与 T_{21} 组分相连, 发生了不同自由度水的相互转化, 这表明 T_{21} 代表体系中束缚力较强的结合水。当水分含量降低至 16% 后, T_{21} 与 T_{22} 组分的弛豫谱峰完全交迭在一起。因此, 可用 $A_1 + A_2$ 表示体系中的总水分的弛豫面积。

图 2 反映的是干燥过程休闲豆制品核磁共振横向弛豫谱总水分的弛豫面积与水分含量的变化趋势, 发现随着干燥进程样品中水分含量逐渐减少, 所对应的 $A_1 + A_2$ 单调减小, 其变化趋势符合线性方程 $y=17\,497x+3\,523$, 相关系数 $R^2=0.997$, 因此可通过总水分弛豫面积的大小反映休闲豆制品的含水量高低。

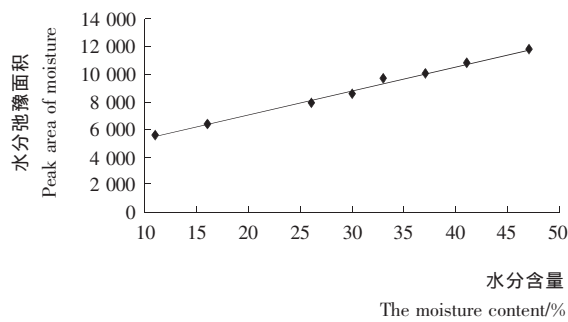


图 2 休闲豆制品的水分含量与水分弛豫面积的相关性
Figure 2 The relationship between moisture content and the peak area of transverse relaxation of leisure soybean food

2.2 脂肪含量与核磁共振参数的相关性分析

由图 3 可知, 休闲豆制品在干燥过程中, T_{23} 弛豫谱峰逐渐清晰, 并呈逐渐增大的趋势。由于随着水分含量的减小, 体系中脂肪比例不断增大, 由此可推断 T_{23} 代表样品中弛豫时间较长的脂肪。图 1、3 结果表明, 休闲豆制品自由水与脂肪的横向弛豫时间很接近(或甚至重叠), 致使它们的弛豫谱峰部分地交迭在一起^[15], 直至水分含量为 16% 时, 才得到纯脂肪弛豫谱峰。

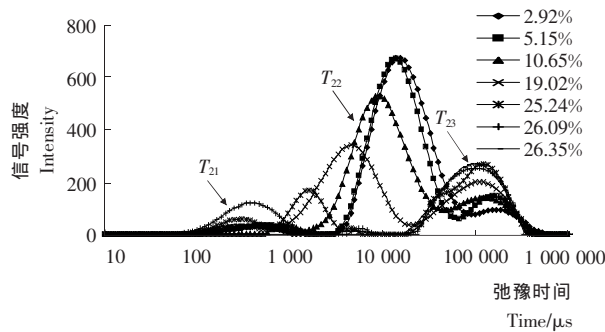


图 3 干燥过程休闲豆制品的 T_2 反演图
Figure 3 T_2 relaxation time of leisure soybean food in the drying process

图 4 显示了干燥过程休闲豆制品核磁共振横向弛豫谱脂肪弛豫面积与脂肪含量的关系, 随着干燥进程, 样品脂肪含量逐渐增大, 所对应的弛豫面积也呈线性增大, 且变化趋势符合线性方程 $y=14\,352x+779.1$, 相关系数 $R^2=0.990\,7$,

表 2 干燥过程休闲豆制品弛豫时间和面积的变化

Table 2 The peak area of transverse relaxation change with relaxation time in the drying process

脂肪含量/%	$T_{21}/\mu\text{s}$	A_1	$T_{22}/\mu\text{s}$	A_2	$T_{23}/\mu\text{s}$	A_3	A
2.92	467.24	413.10	14 594.22	11 241.24	195 272.60	1 074.16	12 670.29
5.15	574.50	535.80	13 161.55	10 031.81	157 136.70	1 781.63	12 290.23
10.65	576.44	286.29	9 204.15	8 800.45	129 165.40	2 173.81	11 186.64
19.90	272.87	671.03	4 441.74	5 641.71	109 305.00	3 548.86	9 703.63
25.24	287.73	694.07	3 011.16	1 729.32	121 850.70	4 392.80	6 816.19
26.09	421.37	1 944.46	5 758.60	103.33	98 574.91	4 514.91	6 562.69
26.35	272.87	545.48	5 030.78	123.19	98 574.91	4 660.95	5 378.17

说明可通过 A_3 弛豫面积的大小有效地评估休闲豆制品的脂肪含量。

2.3 休闲豆制品贮藏期核磁特性变化分析

根据 11 个不同贮藏时间的休闲豆制品样品的 T_2 谱图, 进一步分析各组分含量的变化。如表 3, A_1 代表体系中结合水, 在体系中所占比例最小, 贮藏前 8 个月, 结合水含量变化范围较小, 由于分子表面氢键的作用, 它们的流动性很低, 结合样品本身存在的差异, 可知此阶段对其影响不大, 差异性不显著($P>0.05$)。 A_2 和 A_3 分别代表休闲豆制品体系中自由水和脂肪, 贮藏前 3 个月, 两者组分流动较小, 均没有显著

变化($P>0.05$), 此阶段休闲豆制品处于较易储存、且变化比较平缓的品质稳定期^[16]。

贮藏 4 个月时, 自由水含量从 9 190.54 增加到 10 567.3, 差异显著($P<0.05$), 脂肪含量从 2 437.03 下降到 1 433.96, 差异显著($P<0.05$)。这是因为休闲豆制品作为一种蛋白质凝胶物质, 含有丰富的蛋白质, 蛋白质与其水化层形成网状结构^[17], 随着贮藏时间的延长, 光照与氧气作用使样品中脂肪氧化产生过氧化物质, 包括自由基、小分子醛、酮等, 在这些较活泼的过氧化物质的诱导下, 使对氧化最为敏感的杂环氨基酸发生变化, 导致蛋白质分子内的化学键被

表 3 休闲豆制品贮藏过程中弛豫面积变化[†]

Table 3 The area of transverse relaxation spectrum change in leisure soybean food during storage

贮藏时间/月	A ₁	A ₂	A ₃
0	451.71±22.80 ^{de}	9 503.99±150.81 ^{ab}	2 346.64±104.00 ^b
1	610.01±57.08 ^{abc}	9 789.36±123.76 ^{ab}	2 459.47±79.02 ^{ab}
3	573.59±18.30 ^{abcd}	9 190.54±248.43 ^b	2 437.03±178.57 ^{ab}
4	589.32±50.91 ^{abcd}	10 567.30±311.07 ^a	1 433.96±220.16 ^e
5	517.62±15.45 ^{bcde}	9 520.99±75.01 ^{ab}	2 248.48±54.84 ^{bc}
6	587.47±16.94 ^{abcd}	10 316.77±399.48 ^a	1 770.93±209.13 ^{cde}
7	690.02±27.44 ^a	10 485.41±497.57 ^a	1 960.44±130.03 ^{bcd}
8	666.69±11.16 ^{ab}	9 621.27±64.18 ^{ab}	2 369.30±56.91 ^{ab}
9	380.19±85.10 ^e	8 007.13±245.13 ^c	1 570.27±165.40 ^{de}
10	488.88±38.75 ^{cde}	8 176.00±164.30 ^c	2 870.18±104.46 ^a
11	567.52±36.11 ^{abcd}	10 032.7±459.98 ^{ab}	2 195.82±97.33 ^{bcd}

[†] 同一列中不同字母表示数值差异显著(P<0.05)。

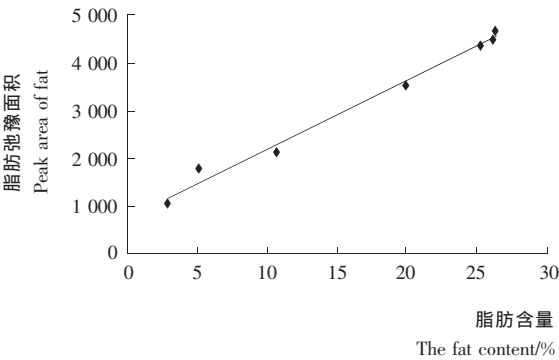


图 4 休闲豆制品的脂肪含量与脂肪弛豫面积的相关性

Figure 4 The relationship between fat content and the peak area of transverse relaxation of leisure soybean food

破坏,凝胶网状结构中的水分释放,促使水分向更自由的那部分水分转化^[18]。贮藏 4~8 个月时,自由水、油脂含量稳定,差异性不显著(P>0.05)。

贮藏 9 个月时,结合水、自由水、油脂含量均明显下降,差异显著(P<0.05)。可能是随着贮藏时间的延长,脂肪氧化严重,产生大量过氧化物,使蛋白质网状结构内束缚的结合水转化为自由水速度增大,自由水的逃逸能力加强,而不断向表面扩散蒸发,导致体系内水分含量降低。

3 结论

本研究采用 CPMG 序列检测休闲豆制品在干燥过程中组分分布和迁移的情况。通过对弛豫时间和弛豫面积变化的分析寻找相应规律,得到不同弛豫时间与样品各成分的关系,水分含量与 A₁+A₂ 组分含量高度线性相关,其相关系数达到 0.997 0,脂肪含量与 A₃ 组分含量相关系数达到 0.9907。

通过贮藏期试验表明休闲豆制品品质变化与体系内组分迁移有很大的关系,贮藏前 3 个月,休闲豆制品水分与脂肪弛豫面积的变化趋势较平缓,为品质最优时期。从第 4 个月起,体系内组分变化明显,品质不断下降。至贮藏 9 个月时,样品中脂肪氧化严重,结合水、自由水含量明显减小,此时,休闲豆制品体系内部发生显著变化,品质劣变严重。从试验的结果可以看出,利用 NMR 技术是监控休闲豆制品品质变化,对休闲豆制品的保藏、延长其货价期的具有重要的指导意义。

参考文献

1 杨倩. 调味豆腐干加工及保藏的研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.

2 章银良, 安巧云. 脂肪氧化诱导蛋白质变性的模拟体系研究[J]. 食品与发酵工业, 2010, 36(9): 11~14.

3 张锦胜. 核磁共振及其成像技术在食品科学中的应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.

4 王召君, 李淑, 陈军, 等. 南酸枣糕烘干过程中水分的迁移和分布[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 62~65.

5 任斯忱, 沈晓曦, 李汴生, 等. 甜杏仁储藏过程中品质变化的研究[J]. 食品工业科技, 2012(4): 378~381.

6 阮榕生, 林向阳, 张锦胜, 等. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 轻工业出版社, 2009: 1~12.

7 Zhang L, Michael J M. NMR study of hydration of navy bean during cooking[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 53(10): 402~408.

8 Ciara K M, Paul A, Elaine D, et al. The effect of salt and fibre direction on water dynamics, distribution and mobility in pork muscle: A low field NMR study[J]. Meat Science, 2013, 95(1): 51~58.

(下转第 211 页)

表 2 正交试验结果分析

Table 2 The results and analysis of orthogonal experiment

试验号	A	B	C	D (空列)	吸光 稳定性	离心 沉淀率
1	1	1	1	1	0.824	0.179
2	1	2	2	2	0.866	0.188
3	1	3	3	3	0.871	0.194
4	2	1	2	3	0.870	0.179
5	2	2	3	1	0.920	0.151
6	2	3	1	2	0.887	0.164
7	3	1	3	2	0.882	0.172
8	3	2	1	3	0.875	0.157
9	3	3	2	1	0.874	0.184
吸光 稳定性	k_1	0.853 7	0.858 7	0.862 0	0.872 7	
	k_2	0.892 3	0.887 0	0.870 0	0.878 3	
	k_3	0.877 0	0.877 3	0.891 0	0.872 0	
	R	0.038 6	0.028 3	0.029 0	0.006 3	
沉 淀 率	优水平	A ₂	B ₂	C ₃		
	k_1	0.187 0	0.176 7	0.166 7	0.171 3	
	k_2	0.164 7	0.165 3	0.183 7	0.174 7	
	k_3	0.171 0	0.180 7	0.172 3	0.176 7	
	R	0.022 3	0.015 4	0.017 0	0.005 4	
	优水平	A ₂	B ₂	C ₁		

空白组(不添加任何变性淀粉)进行对照,所得结果见表 3。
由表 3 可知,最优组合为 A₂B₂C₃D,此时玉米饮料稳定性最好,与空白组试验数据进行对照得出:添加羟丙基复合变性淀粉 0.8%、乙酰化变性淀粉 0.8%、羟丙基辛烯基琥珀酸酯化淀粉 0.6%,能较好地保持玉米饮料的稳定性。

3 结论

通过本试验可知,添加羟丙基复合变性淀粉 0.8%、乙酰

表 3 验证实验结果分析

Table 3 The results and analysis of orthogonal experiment verification test

因素水平组合	吸光稳定性	离心沉淀率
A ₂ B ₂ C ₁ D	0.890	0.163
A ₂ B ₂ C ₃ D	0.920	0.151
空白组	0.416	0.371

化变性淀粉 0.8%、羟丙基辛烯基琥珀酸酯化淀粉 0.6%对提高玉米饮料的稳定性有显著效果。在本试验中并未对 3 种变性淀粉的作用机理做更深入研究,故今后深入研究不同变性淀粉对玉米饮料混合体系的影响,会对变性淀粉在谷物饮料中的应用提供更深一层次的理论依据。

参考文献

1 高愿军. 普通玉米饮料加工酶解工艺的研究[J]. 食品科技, 2012, 37(1): 105~109.
2 岳春. 玉米饮料稳定性的探讨[J]. 食品科学, 2007, 28(4): 368~370.
3 刘东亚. 变性淀粉在我国应用、研究现状及发展趋势分析[J]. 粮食与油脂, 2005(10): 7~10.
4 樊振江. 复合稳定剂对豇豆饮料稳定性的影响[J]. 食品与机械, 2014, 30(1): 232~234
5 周雪. 羟丙基及辛烯基琥珀酸复合改性淀粉的制备及性质研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
6 吴红霞. 甜玉米饮品开发的关键技术研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007.
7 涂强. 甘薯发酵饮料的研制[D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.
8 王遂. 复合羧甲基一磷酸单酯变性淀粉的制备及特性研究[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 33~36.
9 林敏刚. 变性淀粉对速冻水饺品质的影响[J]. 粮食与饲料工业, 2010(5): 18~21.
10 张陈云. 变性淀粉在食品工业中的作用及影响其生产发展的因素[J]. 陕西农业科学, 2007(1): 112~114.

(上接第 119 页)

9 Wei F F, Kazuo F, Takuya M, et al. A pilot study of NMR-based sensory prediction of roasted coffee bean extracts[J]. Food Chemistry, 2014, 152(1): 363~369.
10 Li M Y, Wang H B, Zhao M W, et al. Determining the drying degree and quality of chicken jerky by LF-NMR[J]. Journal of Food Engineering, 2014, 139(10): 43~49.
11 Geertrui M B, Bert L, Nand O, et al. Storage of parbaked bread affects shelf life of fully baked end product: A 1H NMR study[J]. Food Chemistry, 2014, 165(10): 149~155.
12 Roberta D O R R, Eliane T M, Carla D S C, et al. Classification of Brazilian honeys by physical and chemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF 1H NMR)[J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 55

(10): 90~94.

13 林晶晶, 林向阳, 吴佳, 等. 利用核磁共振技术研究鱼糜制品在储藏过程中的水分变化[J]. 食品科学, 2011, 32(19): 46~49.
14 苏悟, 郑小芬, 范琳, 等. 应用核磁共振法研究豆豉发酵过程中水分的变化规律[J]. 粮油食品科技, 2014, 22(1): 95~99.
15 李潮锐, 刘青, 杨培强. 鲜花生的低场核磁共振横向弛豫分析[J]. 中山大学学报, 2014, 52(2): 1~5.
16 王娜, 林向阳, 阮榕生, 等. 核磁共振技术(NMR)研究脐橙的储藏过程[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 83~87.
17 宋莲军, 李争艳, 张莹. 不同大豆品种加工南豆腐的适应性研究[J]. 大豆科学, 2010, 29(5): 858~862.
18 杨琴. 几种油炸食品贮藏过程中的品质劣变[D]. 无锡: 江南大学, 2013.