

牛肉加热过程中低场核磁弛豫信号与品质特征的动态分析

Dynamic analysis of LF-NMR relaxation signals and quality characteristics during heating beef

谢安国¹王满生²石晓微¹王飞翔¹康怀彬¹XIE An-guo¹ WANG Man-sheng² SHI Xiao-wei¹ WANG Fei-xiang¹ KANG Huai-bin¹

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 河南 洛阳 4710003;

2. 中国农业科学院麻类研究所, 湖南 长沙 410205)

(1. College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471003, China; 2. Institute of Bast Fiber Crops, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Changsha, Hunan 410205, China)

摘要:通过对加热过程中的牛肉进行密集采样, 研究分析了肉品品质及弛豫信号峰的全部参数变化。结果表明, 自由水含量会随半结合水下降而增加。在峰形状特征上, T_{21} 峰宽度波动增大, T_{22} 峰宽度增加、高度下降, 且3个峰的峰位置均出现显著左移。说明牛肉蛋白质在受热变性后其有序的空间结构遭到破坏, 形成了大量无序卷曲, 同时水分子与肽链形成氢键的间距缩短且类型增加。此外, 峰高、峰宽和峰位置等核磁峰参数与肉品多个品质指标之间均存在极显著相关。基于核磁信号参数建立了数学模型用于模拟肉品理化指标变化, 且在含水量、蒸煮损失、 b^* 值上的相关系数 R^2 分别达到了0.943, 0.936, 0.876。研究结果证明, 在食品分析中核磁峰形状特征参数所含的信息价值不低于峰面积。

关键词:牛肉; 加热; 低场核磁共振; 弛豫时间; 嫩度; 色差; 逐步回归

Abstract: Through intensive sampling of beef during the heating process, the changes of meat quality and all parameters of relaxation signal peaks were studied. The results showed that with the increase of heating time, the semi combined water decreased

while the free water increased. In terms of peak shape characteristics, T_{21} peak width data fluctuated more, T_{22} peak width increased and height decreased, and the positions of the three peaks shifted left significantly, which reflected that the ordered spatial structure of protein was destroyed and a large number of disordered curls were formed after heat denaturation. The average distance of hydrogen bond between water molecules and peptide chain was shortened and the types were increased. There were extremely significant correlations between peak height, peak width and peak position and meat quality indicators. The mathematical model was established through the nuclear magnetic signal parameters to simulate the changes of physical and chemical indicators of meat products, and the correlation coefficients of water content, cooking loss and b^* value reached 0.943, 0.936 and 0.876, respectively. The results confirmed that the information value of shape parameters of LF-NMR was not less than the peak area for food analysis.

Keywords: beef; heating; low field NMR; relaxation time; tenderness; color difference; stepwise regression

基金项目:河南省科技攻关计划项目(编号:172102110018); 河南省重点攻关项目(编号:161100110700-2); 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项(编号:1610242020004)

作者简介:谢安国, 男, 河南科技大学讲师, 博士。

共同第一作者:王满生, 男, 中国农业科学院麻类研究所助理研究员, 博士。

通信作者:康怀彬(1963—), 男, 河南科技大学教授, 硕士。

E-mail: khbin001@163.com

收稿日期:2020-05-09

通常食物中的水分有结合水、半结合水和游离水等不同状态。水分含量及其分布状态对食品品质有重要影响^[1], 具体在肉制品中, 水分状态可能会影响滴水损失、色泽、嫩度等食用品质, 进而影响消费者的购买和食用欲望^[2]。因此在肉制品加工过程中, 深入研究其水分含量与状态变迁具有重要意义^[3]。

目前, 针对肉及肉制品水分含量大多采用国标烘干法进行测定, 但这种方法并不能准确表达不同状态水的分布状况及定量分析。低场核磁共振(Low-field nuclear

magnetic resonance, LF-NMR)是指 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{129}Xe 等原子核在恒定磁场和交变磁场的作用下发生共振吸收与发射过程,其中恒定磁场强度低于 0.5 T。LF-NMR 技术测试速度快、精确度高、对样品无损耗,近年来逐渐被用于食品、纺织、建筑等多领域研究^[3-4]。在食品加工方面,刘丽美等^[5]基于 LF-NMR 技术探讨了不同油炸温度对牛肉干水分分布与品质的影响,苗颖等^[6]考察了不同热烫温度对丝干酪水分状态的影响,姜秀丽等^[7]研究了不同烘干温度对牛肉干品质及水分分布的影响,这些研究结果均表明,温度对水分分布有显著影响,且低场核磁能够清晰、准确地展示 3 种状态水的分布情况。

但是在肉熟化过程中水分分布研究方面,大多数研究样本数目较少,时间间隔较大,水分的动态变迁不够清晰。另外,很多文献^[5,7]中只选取了低场核磁的峰面积比进行了分析,只关注峰面积比所代表 3 种状态水的分布情况,而信号峰的峰高、峰宽、峰位置等诸多参数被忽视,肉品熟化过程中,这些峰参数如何变化,它们与肉品品质存在什么潜在关系等相关研究未见报道。基于此,研究拟在牛肉水煮受热 6 min 内进行高密度采样,对牛肉低场核磁信号峰进行全参数和动态连续分析,并研究核磁信号峰与肉品品质之间的相关性,同时基于核磁信号参数模拟分析肉品受热过程中水分、嫩度和色差的变化规律,为完善低场核磁共振分析方法和挖掘潜在信息价值提供数据支撑。

1 材料与方法

1.1 试验材料

牛背最长肌肉(Longissimus dorsi, LD):市售。

1.2 仪器与设备

电子分析天平:JA5003B 型,上海精科仪器有限公司;

鼓风干燥箱:DHG9425A 型,上海恒科学仪器有限公司;

电热恒温水浴锅:HH-S4 型,北京科伟永兴仪器有限公司;

色差计:Xrite Color i5 型,美国 Xrite 公司;

数显式肌肉嫩度仪:LM3B 型,东北农业大学工程学院;

低场核磁共振成像分析仪:MINI20-015V-I 型,上海纽迈电子科技有限公司。

1.3 方法

1.3.1 整体试验过程 将牛肉里脊去除脂肪和结缔组织,分割为 4 cm×4 cm×2 cm 的牛肉块,装入编号的蒸煮袋中并置于水浴锅中蒸煮(99 ℃)。在受热过程中进行高密度采样,由于肉品受热初期物质结构变化剧烈而后期变化缓慢,因此采样采取前期密集后期较稀疏的模式。具体试验流程如图1所示,1号样品受热 0 s(鲜肉),2号

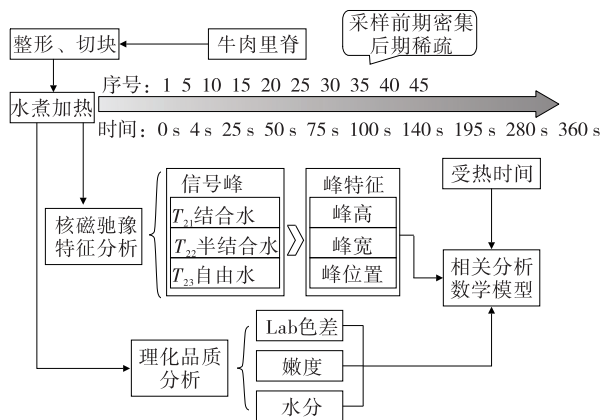


图 1 试验流程图

Figure 1 Flow chart of this experiment

样品受热 1 s,以此类推,第 45 号样品受热 360 s,每个处理重复 3 次。最后对处理过的样品分别进行 LF-NMR 弛豫特征分析和肉品品质评价。

1.3.2 牛肉低场核磁信号峰测定与分析 准确称量相同质量(0.6 g)的牛肉条放入直径为 15 mm 的玻璃管中,然后置于 LF-NMR 仪的磁体永久磁场中心位置,利用软件分析自由感应衰减(free induction decay, FID)脉冲序列校正系统参数,再利用自旋回波(carr-purcell-meiboom-gill, CPMG)脉冲序列采集样品横向弛豫时间(T_2),数据反演的迭代次数设为 10 万次得到 T_2 反演谱^[3],重复测定 3 次。

在核磁共振现象中,原子核从高能状态恢复到低能状态的现象称为弛豫过程,包括纵向弛豫 T_1 和横向弛豫 T_2 。弛豫时间是解析物质化学结构的重要参数^[8], T_1 是旋转核与周围环境之间进行能量交换, T_2 则是在自旋系统内部发生的交换能量^[9]。对于生物材料, T_2 对多相态的存在更敏感,变化范围较大。因此利用 LF-NMR 分析技术,基于横向弛豫时间(T_2)来研究牛肉中的水分特征。

通常食品研究中,只需提取 LF-NMR 的峰面积,计算其对应 3 种状态水的变化^[10-11]。试验将提取和分析核磁信号峰的所有参数信息,包括峰面积(A)、峰面积比(AR)、峰高(H)、峰宽(W)和峰位置(P)。峰位置即波峰最大值对应的弛豫时间。

1.3.3 牛肉理化指标的测定

(1) 含水率:按 GB 5009.3—2016 的直接干燥法(105 ℃)执行。

(2) 蒸煮失水率:根据文献^[12]。

(3) 肉品色差:用色差计测定^[8]。

(4) 肉品剪切力:按 NY/T 1180—2006 执行。

1.3.4 数据统计分析 利用 SPSS 软件完成数据统计与 Pearson 相关性分析,利用 Origin 2017 进行作图。利用 MATLAB2014a 软件编写逐步回归算法,对加热过程中

肉品建立数学模型,并模拟水分、色泽等指标动态变化。

2 结果与分析

2.1 核磁信号峰参数在加热过程中的变化规律

通过 LF-NMR 的横向弛豫时间(T_2)分析了牛肉加热过程中 3 种组分水的变化。横向弛豫时间 T_2 能反映样品内部质子所受束缚力与自由度的大小, T_2 越大,水分的自由度越高。依照弛豫时间 T_{21} (<10 ms)、 T_{22} ($10 \sim 100$ ms)、 T_{23} (>1000 ms) 可以将牛肉中水分划分为结合水、半结合水和自由水 3 种状态^[2,5]。

2.1.1 峰面积和峰面积比的变化 由图 2 可知,随着加热时间的延长,峰面积 A_{23} 显著增加; A_{21} 峰、 A_{22} 峰面积和峰总面积均没有显著变化。由图 3 可知, T_{21} 峰缓慢减少, T_{22} 显著减少,鲜肉中不存在 T_{23} 峰,但受热 10 s 后, T_{23} 峰面积占比显著增加。 T_{21} 是存在于细胞内与大分子物质和水合离子紧密结合的水,结构较稳定,因此加热中 T_{21} 变化较小。而 T_{22} 被认为是半结合水,分布在肌原纤维内部,在肉品熟化过程中一部分不易流动水转变成了

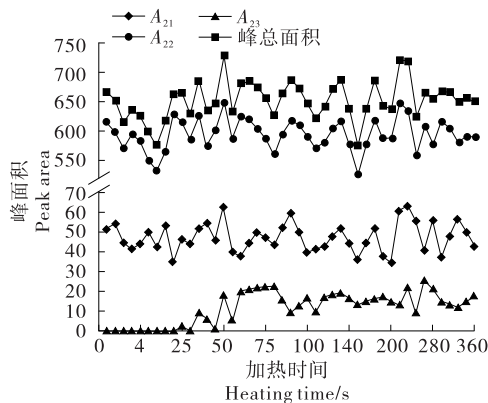


图 2 热处理过程中牛肉低场核磁峰面积的变化

Figure 2 Changes of peak area of LF-NMR of beef during heat treatment

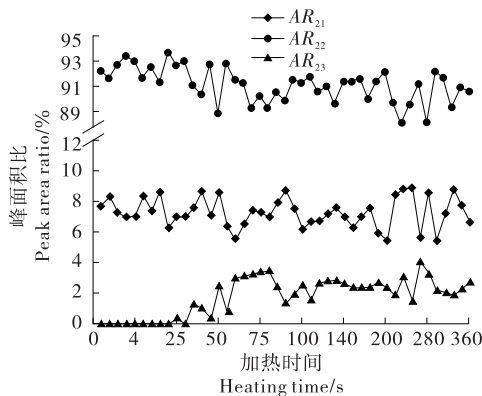


图 3 热处理过程中牛肉低场核磁峰面积比的变化

Figure 3 Changes of peak area ratio of LF-NMR of beef during heat treatment

自由水^[12],导致自由水含量增加。这部分水排出到肌原纤维网络外,因此代表自由水的 T_{23} 峰在受热一段后出现,且比例增加。通过理化分析可知,受热后肉品中总水分减小,但在熟化过程中总的峰面积变化不大。因此,低场核磁的峰面积数值并不能直接反映肉品中水分含量。此外,加热中 T_{21} 峰、 T_{22} 峰及峰总面积变化不显著,折算成 3 个峰的面积比后数值的变化规律显著($P<0.01$)。因此,面积比更能反映食品中水分结构变化。

2.1.2 峰高和峰宽的变化 肉品熟化过程中,核磁波峰形状的变化大于峰面积的变化。对于 T_{21} 峰,峰高和峰宽平均值未发生明显变化(见图 4、5),但峰宽的数值波动(方差)随加热时间的增加显著增大。 T_{21} 峰结合水是与食品成分中蛋白质、黏多糖、磷脂及盐类坚固结合,受到束缚的水;在肉品中主要是与肽链的羧基和氨基等离子基团牢固结合。肉品受热熟化时,结合水数量比例没有发生显著变化,但是水与蛋白质结合的不稳定性增加,因此数值方差增大。

信号峰形状变化最为明显的是 T_{22} 峰,峰宽度显著增加且高度显著降低($P<0.01$),说明数据集中度下降、多

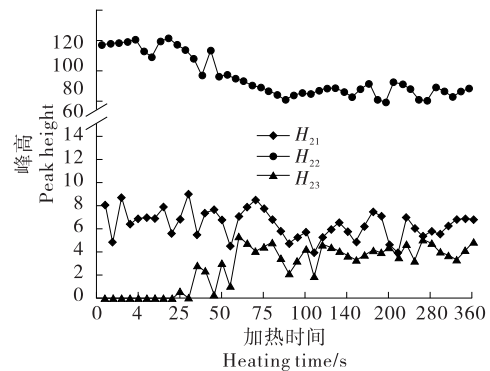


图 4 热处理过程中牛肉低场核磁峰高的变化

Figure 4 Changes of peak height of LF-NMR of beef during heat treatment

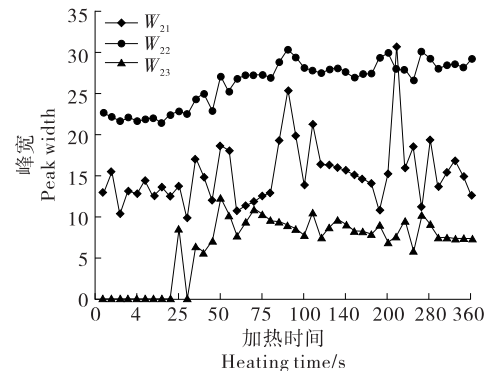


图 5 热处理过程中牛肉低场核磁峰宽的变化

Figure 5 Changes of peak width of LF-NMR of beef during heat treatment

样性增加。牛肉加热中蛋白质结构会发生较明显变化^[13],蛋白质离子键和氢键含量呈不断下降的趋势,疏水相互作用和二硫键含量显著升高。热处理过程中,肌原纤维蛋白的二级结构发生重排^[14],蛋白质分子中 N—H 和 C—N 伸缩振动以及 N—H 弯曲振动比较活跃^[15];芳香族氨基酸残基越来越多的暴露在蛋白分子的表面。前期研究结合核磁 T_{22} 峰形状特征可推断:自然状态下蛋白质分子会折叠成有序的三维结构^[16],疏水基团在内部,亲水基团在蛋白表面。水分子围绕蛋白质形成的亲水层,水—氨基酸结合的氢键类型比较集中,因此核磁峰的宽度较窄、数据集中。当蛋白受热变性后,形成大量无序卷曲,大量疏水键暴露,导致蛋白质的三级结构发生了变化。蛋白质肽链与水分子形成氢键的类型增加,氢原子间距会发生相应变化。因此核磁峰的宽度增加、多样性增加。

T_{23} 峰加热约 25 s 后出峰,宽度增加到一定数值后稳定;高度会随熟化程度缓慢增加。说明蛋白质变性后,半结合水转化为自由水后,自由水类型没有发生明显变化,而自由水数量的增加主要反映在信号峰的高度上。

2.1.3 峰位置的变化 由图 6 可知, T_{21} 峰左移,方差增大, T_{22} 峰缓慢左移, T_{23} 峰出峰后显著左移。结合水被认为是围绕肌肉固形物强极性基团形成一个单分子层的水,半结合水是亲水基团周围的多层水及邻近水。蛋白质变性后,特定空间结构被破坏^[12,17],部分区域变成无序的线状结构。围绕在肽链周围的单层水和多层水形状也会发生变化。因而蛋白质与水分子的间距平均值缩短,可能是 3 个核磁峰左移、弛豫时间都缩短的原因。

2.2 核磁峰与肉品品质的相关性分析

由表 1 可知,熟化过程中随着熟化时间的增加蛋

白质产生变性并伴随着脂肪氧化,使肉品颜色发生改变,总体表现为亮度(L^*)增加、红度(a^*)降低和黄度(b^*)增加,这是由于随着加热时间的增加,肉品中的肌红蛋白产生变性导致肌红蛋白数量减少,所以肉品的表面颜色从鲜红变为白色,同时伴随着脂肪氧化程度的增加,使肉品颜色的黄度(b^*)增加。剪切力是模拟人咀嚼时咬断肌纤维所需的力量,牛肉受热熟化的过程中剪切力值发生显著变化($P<0.01$),呈先升高后降低的趋势。加热初期,蛋白质受热变性形成凝胶,肌纤维收缩脱水,肌原纤维蛋白和结缔组织蛋白的张力增加,剪切力逐渐增大肉品组织变硬。而后剪切力快速下降,可能是由于持续加热使得蛋白质持续降解,肌纤维变得松散甚至断裂^[18]。蛋白质降解加剧,肌纤维受热冲击严重,导致剪切力值下降。

NMR 技术通过对样品中含氢流体的监测,实现在无

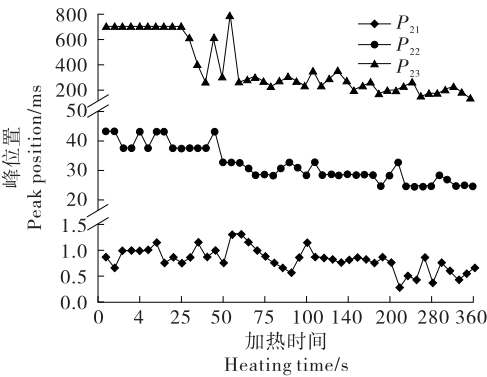


图 6 热处理过程中牛肉低场核磁峰位置的变化

Figure 6 Changes of peak position of LF-NMR of beef during heat treatment

表 1 LF-NMR 峰参数与牛肉品质指标的相关性分析[†]

Table 1 Correlation analysis between LF-NMR peak parameters and beef quality index

指标	熟化时间	L^*	a^*	b^*	剪切力	水分	损失率
熟化时间	1.000	0.423 **	-0.137	0.272	-0.466 **	-0.950 **	0.967 **
AR_{21}	-0.044	-0.238	-0.054	-0.169	-0.006	0.013	-0.070
AR_{22}	-0.442 **	-0.337 *	-0.293	-0.438 **	0.227	0.469 **	-0.459 **
AR_{23}	0.581 **	0.568 **	0.399 **	0.641 **	-0.310 *	-0.636 **	0.645 **
H_{21}	-0.252	-0.183	-0.105	-0.188	0.156	0.241	-0.260
H_{22}	-0.696 **	-0.579 **	-0.324 *	-0.588 **	0.403 **	0.727 **	-0.746 **
H_{23}	0.665 **	0.568 **	0.361 *	0.646 **	-0.311 *	-0.712 **	0.719 **
W_{21}	0.147	0.041	0.130	0.161	-0.118	-0.142	0.131
W_{22}	0.695 **	0.576 **	0.317 *	0.607 **	-0.406 **	-0.722 **	0.736 **
W_{23}	0.456 **	0.618 **	0.508 **	0.777 **	-0.139	-0.511 **	0.535 **
P_{21}	-0.616 **	-0.116	0.126	-0.057	0.356 *	0.581 **	-0.559 **
P_{22}	-0.804 **	-0.523 **	-0.268	-0.535 **	0.356 *	0.835 **	-0.849 **
P_{23}	-0.741 **	-0.558 **	-0.302 *	-0.615 **	0.412 **	0.766 **	-0.780 **

[†] * 为显著相关, $P<0.05$; ** 为极显著相关, $P<0.01$ 。

损条件下观察样品中含氢流体的分布和变化规律。虽然 NMR 信号主要反映食品水分的变化,但水分作为肌肉中的最主要成分,通过微观结构上的变化,可能对肉品色泽、嫩度、风味、多汁性等多项口感品质存在潜在影响。表 1 中分析了核磁信号峰各参数与肉品品质指标之间的相关关系,结果表明两者的确存在许多显著相关。肉品含水量、蒸煮损失率与 12 个峰参数中的 9 个呈极显著相关,尤其是峰高、峰宽和峰位置与品质指标的相关性均大于峰面积比。剪切力与 T_{22} 峰的峰高、峰宽,以及 T_{23} 峰位置极显著相关,可能是细胞胶态原生质受热后结构被破坏,组织细胞的硬度和弹性发生改变^[19]。Lab 色泽系统中, b^* 值与核磁参数的相关性最大, L^* 值其次, a^* 值最小。肌红蛋白的化学状态决定了肌肉的颜色变化,说明这些信息可以反映在核磁峰信号上。

2.3 基于核磁信号峰参数建立对肉品理化指标的回归模型

核磁信号与肉品品质之间存在大量潜在相关,因此试验基于核磁信号参数对肉品理化指标建立回归模型。选择逐步回归法对多个变量进行分析。逐步回归的基本思想逐个剔除影响不显著的变量,保留影响显著的变量,最终使得回归方程拟合趋于稳定合理。回归计算在 MATLAB 中进行,核心代码:stepwise(X,Y)。如表 2 所示,基于核磁参数对肉品品质的数学模拟,含水量和蒸煮损失模拟效果最好,其次为色差 L^* 和 b^* 值,对 a^* 值和剪切力模拟能力稍弱。通过剔除影响不显著的峰参数,可知含水量和蒸煮损失受峰面积比和峰位置影响较大;色差 L^* 和 b^* 值主要受到峰高、峰宽和峰位置影响;剪切力受峰面积比和峰形状参数的多重影响。

表 2 基于 LF-NMR 峰参数对牛肉品质指标的数学模拟

Table 2 Mathematical simulation of beef quality index based on LF-NMR peak parameters

指标	单位	回归公式	相关系数 R^2
水分含量	%	$Y_1 = -1.487AR_{21} - 1.714AR_{22} - 1.027H_{23} + 3.149W_{22} + 1.263P_{22} + 164.83$	0.943
蒸煮损失率	%	$Y_2 = 1.814AR_{22} - 12.453P_{21} - 0.863P_{22} - 0.01P_{23} - 11.962$	0.936
L^*		$Y_3 = -0.844H_{21} - 0.24W_{21} + 0.967W_{23} - 0.015P_{23} + 141.665$	0.791
a^*		$Y_4 = -2.746AR_{21} - 2.878AR_{22} - 1.923AR_{23} + 0.087P_{22} + 2.78$	0.717
b^*		$Y_5 = 0.067W_{21} - 0.428W_{22} + 0.515W_{23} + 1.663P_{21} - 0.005P_{23} + 11.604$	0.876
剪切力	N	$Y_6 = -2.53AR_{23} + 0.539H_{22} + 1.917W_{23} + 11.689P_{21} - 5.05$	0.694

3 结论

对牛肉加热过程中的 45 个时间点进行了高密度采样,分析了信号峰的全部参数及肉品品质变化,且所得实验数据平滑合理,变化规律清晰。结果表明随着加热时间的增加,代表半结合的峰面积比下降,自由水的峰面积比增加。在峰形状特征上, T_{22} 峰宽度增加、高度下降; T_{21} 峰宽度的数据波动增大;3 个峰峰位置都显著左移。研究还发现,当牛肉蛋白受热变性后三级结构发生变化,大量无序卷曲形成和大量疏水键暴露,导致肽链与水分子形成氢键的类型增加,氢键间距变化,使得相对应的核磁峰宽度增加、多样性增加。

此外,核磁峰参数与肉品多个品质指标之间存在极显著相关,并且峰高、峰宽和峰位置与品质指标的相关性大于峰面积比。通过核磁信号峰参数建立的数学模型在含水量、蒸煮损失、色差 L^* 值、 a^* 值、 b^* 值和剪切力等指标上模拟效果理想,模拟值与实测值相关系数 R^2 分别达到了 0.943,0.936,0.791,0.717,0.876,0.694。因此,研究结果充分证实了,在食品核磁信号分析中,峰高、峰宽和峰位置等形状特征参数所含的信息价值不低于峰面积,且为完善 LF-NMR 分析方法和挖掘潜在信息价值提供了一定的参考。

参考文献

[1] MICKLANDER E, PESHLOV B, PURSLOW P P, et al. NMR-cooking: Monitoring the changes in meat during cooking by low-field ^1H -NMR[J]. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13(9): 341-346.

[2] SHAO Jun-hua, DENG Ya-min, SONG Li, et al. Investigation the effects of protein hydration states on the mobility water and fat in meat batters by LF-NMR technique[J]. LWT-Food Science & Technology, 2016, 66: 1-6.

[3] SCUSSAT S, VAULOT C, FRÉDÉRIC O, et al. The impact of cooking on meat microstructure studied by low field NMR and Neutron Tomography[J]. Food Structure, 2017, 14: 36-25.

[4] 曾泳淮, 林树昌. 分析化学: 仪器分析部分: 第 3 版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 150-171.

[5] 刘丽美, 刘骞, 孔保华, 等. 基于低场 NMR 研究油炸温度对牛肉干水分分布与品质的影响[J]. 中国食品学报, 2016, 16(5): 238-244.

[6] 苗颖, 赵征. 低场核磁共振研究热烫对纤维干酪水分状态的影响[J]. 食品与机械, 2012, 28(6): 4-7.

[7] 姜秀丽, 牛海力, 孔保华, 等. 烘干温度对牛肉干水分分布与品质相关性的影响[J]. 食品研究与开发, 2016, 37(21): 10-15.

(下转第 71 页)

在 1.0~200.0 $\mu\text{g/L}$ 的质量浓度范围内,具有良好的线性关系,相关系数均 > 0.999 ,方法检出限为 0.1~0.5 $\mu\text{g/kg}$ 。实际样品加标回收率为 84.7%~117.0%,相对标准偏差($n=6$)为 0.4%~4.7%。结果表明,采用高效气相色谱—串联质谱法结合固相萃取技术的试验方法净化效果较好,稳定准确,灵敏度高。后续将扩大检测样品的类型和数量,不断去验证该方法的稳定性。

参考文献

- [1] 路粉,王文桥.我国蔬菜杀菌剂及其应用状况[J].中国蔬菜,2017(10):6-13.
- [2] 国家市场监督管理总局. GB 2763—2019 食品中农药最大残留量[S].北京:中国农业出版社,2019:14.
- [3] 许秀敏,龙朝阳,黄伟雄,等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法同时快速检测果蔬中 35 种甲氧基丙烯酸酯类和三唑类杀菌剂的残留量[J].食品安全质量检测学报,2019,10(4):1 039-1 047.
- [4] 张瑶,孙谦,马桂娟,等. GC/MS/MS 法测定水果中 10 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂残留量[J].环境化学,2019,38(5):1 204-1 206.
- [5] 陈丽惠,陈秦秦,蔡伟鹏,等.液相色谱—串联质谱检测水果中杀菌剂及其污染情况调查[J].分析试验室,2017,36(8):961-965.
- [6] 邓义才,骆冲,马镭,等.杀菌剂在荔枝贮藏过程中的残留动态及安全管控研究[J].农产品质量与安全,2018(4):81-84.
- [7] 项园,熊万明,廖晓宁,等.基于单层二硫化钨—多壁碳纳米管电化学传感器的构建及其对猕猴桃中多菌灵的检测研究[J].江西农业大学学报,2017,39(6):1 147-1 153.
- [8] 曹海潮,李秀环,王晓坤,等.吡唑醚菌酯及三唑类杀菌剂对番茄颈腐根腐病的防治效果[J].中国农业科学,2018,51(21):4 065-4 075.
- [9] 刘兆良,袁忠林,罗兰.8 种杀菌剂对黄瓜细菌性角斑病的防治效果[J].山东农业科学,2017,49(6):107-111.
- [10] 李运朝,及华,王蒙,等.8 种杀菌剂在河北番茄和黄瓜中残留分析及其膳食暴露评估[J].食品安全质量检测学报,2018,9(17):4 570-4 576.
- [11] 潘兴鲁.手性杀菌剂啉菌唑和苯酰菌胺对映体生物活性、生态毒性及环境行为研究[D].北京:中国农业科学院,2018:14.
- [12] 蒋建功,杨松,林璵,等.优化的 QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法检测黄瓜中 29 种杀菌剂残留[J].农药学报,2017,19(6):735-743.
- [13] 晏姣,胡军和,欧晓明,等.杀菌剂苯噻菌胺在马铃薯中的残留检测方法研究[J].农药,2018,57(2):130-132.
- [14] 魏磊,韩枫,王威.固相萃取富集—气相色谱法测定地表水中 5 种三唑类杀菌剂[J].分析仪器,2019(3):19-23.
- [15] 王璐芳,李春梅,许佳彬,等. QuEChERS-超高效液相色谱—串联质谱法测定不同植被类型土壤中 11 种甲氧基丙烯酸酯类杀菌剂[J].色谱,2018,36(8):730-737.
- [16] 刘俊,杨飞,栗有志,等. QuEChERS-气相色谱—串联质谱法测定葡萄干中的 80 种农药残留[J].分析科学学报,2020,36(1):88-94.
- [17] 王雅楠,郭欣然,王宗义,等.盐辅助分散液微萃取—气相色谱—串联质谱法检测葡萄酒中的氨基甲酸乙酯[J].食品安全质量检测学报,2020,11(5):1 364-1 368.
- [18] 廖艳华,唐阳,周劭恒,等.基质分散固相萃取和超高效液相色谱—串联质谱法测定水果、蔬菜中的 11 种杀菌剂[J].现代预防医学,2018,45(7):1 268-1 273.
- [19] 师真,陈俊秀,李旭,等.高效液相色谱—串联质谱法测定蔬菜中 13 种氨基甲酸酯类农药和杀菌剂残留[J].食品安全质量检测学报,2018,9(20):5 438-5 444.
- [20] 程水连,何建国,卢桂英,等.食品中多组分甜味剂和防腐剂同时快速测定方法的建立[J].食品与机械,2020,36(1):88-94.
- [8] 史然,王欣,刘宝林,等.油脂低场核磁(LF-NMR)检测参数的优化试验[J].分析测试学报,2012,31(11):1 365-1 372.
- [9] 董晓光,胡文娟,刘毅,等.利用 LF-NMR 研究浸泡式真空冷却对白煮猪肉水分的影响[J].农产品加工(学刊),2011(8):9-11,33.
- [10] 许倩,朱秋劲,叶春,等.低场磁共振分析冰温牛肉中不同状态水分变化[J].肉类研究,2013,27(5):17-21.
- [11] 刘云宏,孙畅莹,曾雅.直触式超声功率对梨片超声强化热风干燥水分迁移的影响[J].农业工程学报,2018,34(19):284-292.
- [12] 徐国恒.蛋白质的变性[J].生物学通报,2010,45(4):23.
- [13] 康怀彬,邹良亮,张慧芸,等.高温处理对牛肉蛋白质化学作用力及肌原纤维蛋白结构的影响[J].食品科学,2018,39(23):80-86.
- [14] 李杰,汪之和,施文正.鱼糜凝胶形成过程中物理化学变化[J].食品科学,2010,31(17):103-106.
- [15] 张莉莉.高温(100~120 $^{\circ}\text{C}$)处理对鱼糜及其复合凝胶热稳定性的影响[D].青岛:中国海洋大学,2013:22-23.
- [16] MUYONGA J H, CGB C, DUODUK G. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*) [J]. Food Chemistry, 2004, 86(3): 325-332.
- [17] FRIESS W, LEE G. Basic thermoanalytical studies of insoluble collagen matrices [J]. Biomaterials, 1996, 17(23): 2 289-2 294.
- [18] 谢安国,康怀彬,王飞翔,等.高光谱成像检测煎制中调理牛肉品质的变化[J].食品与机械,2018,34(11):20-23,54.
- [19] RUSO J M, GONZÁLEZPÉREZ A, PRIETO G, et al. Study of the interactions between lysozyme and a fully-fluorinated surfactant in aqueous solution at different surfactant-protein ratios [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2003, 33(1): 67-73.

(上接第 27 页)