

# 基于 LF-NMR 的压力和温度对鲜虾水分状态的影响\*

于勇 葛凌燕 苏光明 甘晓玲 朱松明

(浙江大学生物系统工程与食品科学学院, 杭州 310058)

**摘要:**以新鲜南美白对虾为样品,利用低场核磁共振技术(LF-NMR)研究超高压处理对样品中水分存在状态的影响,并与热处理样品进行比较。超高压处理的压力范围为100~600 MPa,保压时间10 min,传压介质温度25℃;热处理温度分别为40、60和90℃,处理时间为10 min。试验结果表明:超高压处理和热处理都不同程度地改变了样品中不同水分状态的相对含量和横向弛豫时间。当处理压力在100 MPa以上或温度在60℃以上时,样品中水分都诱导产生一种束缚力更强的强结合水(弛豫时间位于0.1~1 ms);与样品持水力紧密相关的不易流动水,其含量受压力影响较小,但随着热处理温度的提高而显著下降,表明超高压处理比热处理能更好地保持样品的持水性。

**关键词:**南美白对虾 水分 超高压 热处理 低场核磁共振

**中图分类号:**TS254.1; O482.53<sup>+2</sup> **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2014)12-0255-07

## 引言

超高压是一种新兴的食品非热加工技术<sup>[1]</sup>,在食品工业中的应用日益广泛<sup>[2-7]</sup>。

低场核磁共振(LF-NMR)是检测肉类水分分布的一种无损检测技术,是研究肉类水分分布的有效手段之一<sup>[8]</sup>。核磁共振是指具有固定磁距的原子核在恒定磁场与交变磁场的作用下,与交变磁场发生能量交换的现象<sup>[9]</sup>。以氢核为研究对象的核磁共振技术是目前应用最为广泛的<sup>[9-11]</sup>。核磁共振技术检测迅速、样品需要量少、无需前处理且具有样品无损等优点,使其在水分检测方面应用日益广泛<sup>[12-14]</sup>。

南美白对虾是世界上养殖产量最高的三种虾之一,在我国南方也大量养殖<sup>[15]</sup>。虾作为一种生鲜产品,含水率较高,易受细菌侵袭,易发生腐败。采用低场核磁共振对超高压处理样品水分研究的报道较少见,酱牛肉保水性及水分分布影响已有报道<sup>[16]</sup>,对虾仁的水分状态影响则未见报道。本文采用低场核磁共振来测定水分,研究压力和温度对南美白对虾虾仁水分状态的影响,比较高压与温度对南美白对虾水分状态的影响异同,以期今后低场核磁共振技术用于虾类水分状态的研究和高品质虾仁加工技术研究提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

新鲜的海水养殖南美白对虾(*Penaeus vannamei*),购于杭州农贸市场,每个虾质量约10 g,长约10 cm。

为了避免样品间的差异对试验结果的影响,新鲜白对虾在高压处理前养殖于塑料容器中,用恒温水浴锅保温(15℃),并添加定量的海盐调节水的渗透压,氧气泵供氧,模仿白对虾的生长环境。白对虾在实验室的养殖时间不超过36 h。

### 1.2 仪器设备

试验所用的仪器设备有:5 L超高压处理设备(包头科发高压科技有限责任公司)(图1);真空包装机(上海余特包装机械有限公司);PQ 001型核磁共振分析仪(上海纽迈电子科技有限公司);恒温循环器(宁波海曙赛福实验仪器厂);K型热电偶(美国Omega Stamford公司);34970A型数据采集仪(美国安捷伦公司)。

### 1.3 含水率测定

称取一定质量虾肉置于101℃的干燥箱干燥至恒质量。虾肉干燥前质量与干燥后质量的差值与干燥后质量的百分比即虾肉的湿基含水率。

### 1.4 超高压处理

将3只新鲜南美白对虾用聚乙烯袋真空包装并

收稿日期:2014-01-09 修回日期:2014-02-20

\* 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2011AA100801)

作者简介:于勇,副教授,主要从事农产品加工技术与装备研究,E-mail:yyuzju@zju.edu.cn

通讯作者:朱松明,教授,博士生导师,主要从事农产品非热加工技术与装备研究,E-mail:zhusm@zju.edu.cn

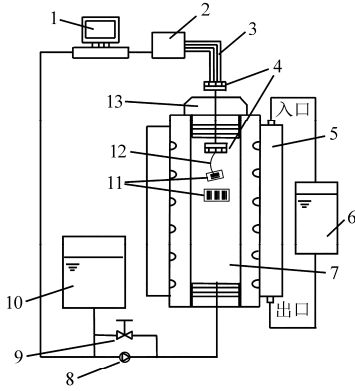


图1 超高压试验装置示意图

Fig. 1 Schematic of apparatus for high pressure processing

1. 计算机 2. 数据采集仪 3. 热电偶 4. 转接口和接口面板
5. 保温层 6. 恒温循环器 7. 高压腔 8. 倍加器 9. 卸压阀
10. 传压介质 11. 样品 12. K型热电偶 13. 堵头和密封

密封,置入超高压设备的压力腔。取1只南美白对虾,在虾背部中心位置插入一根K型热电偶,用细线缠绕固定,并装入聚乙烯袋真空包装,用K型热电偶穿透包装袋连接至超高压设备堵头下的转接口(图1),用于测定超高压处理过程中的样品温度变化。超高压处理压力范围为100~600 MPa,保压时间为10 min。每个处理重复3次。超高压处理的传压介质初始温度控制为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 。高压腔用恒温循环水夹套保温,循环水温设定为 $25^\circ\text{C}$ 。

### 1.5 热处理

将3只新鲜南美白对虾用聚乙烯袋真空包装并密封。按照相同方法将1只南美白对虾装入聚乙烯袋,在样品中心插入一根K型热电偶,真空密封包装,用于测定热处理过程中样品温度变化。将2组样品同时置入水浴锅,温度的范围为 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ ,处理时间为10 min,处理时间为样品中心温度达到设定温度时开始计时。样品经过热处理后取出水浴( $25^\circ\text{C}$ )冷却至常温,2 h内进行测定。

### 1.6 NMR弛豫时间分析

在LF-NMR测量中得到的2个主要参数是:自旋-晶格弛豫时间(纵向弛豫时间,用 $T_1$ 表示)和自旋-自旋弛豫时间(横向弛豫时间,用 $T_2$ 来表示)。在肉制品中弛豫时间测量中多用 $T_2$ 来表示,因为 $T_2$ 变化范围较大,并且 $T_2$ 比 $T_1$ 对水的相态存在和变化更为敏感,而且 $T_2$ 可以区分不与固体颗粒相互作用或其溶剂作用的自由水和结晶水及物理化学键的结合水或不可移动水。 $T_2$ 指数衰减曲线可以拟合,并得到不同处理肉样的NMR弛豫特性。

低场核磁共振分析仪的测试条件为:质子共振频率为23 MHz,测量温度为 $32^\circ\text{C}$ 。将约1.5 g样品切成 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ ,分别置入2个样品管,为防

止水分蒸发用封口膜封口,置入直径为10 mm的圆柱形核磁共振管并一起放入分析。自旋-自旋弛豫时间 $T_2$ 用cPMG序列进行测量。所使用的参数为: $\tau$ 值( $90^\circ$ 脉冲和 $180^\circ$ 脉冲之间的时间)为 $150\ \mu\text{s}$ 。重复扫描8次,重复间隔时间为4000 ms得到6000个回波,得到的图为指数衰减图形,每个样品重复3次。

### 1.7 数据分析

数据统计采用OriginPro软件进行ANOVA单因素方差分析和Duncan检验( $p < 0.05$ ),以平均值 $\pm$ 标准差表示。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高压处理过程中温度变化

图2所示为400 MPa(保压1 min)超高压处理过程中样品压力和温度变化。

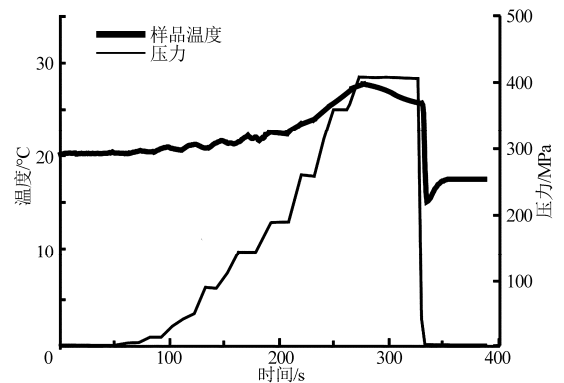


图2 超高压处理过程中压力和样品温度变化示意图

Fig. 2 Pressure and sample temperature changes during high pressure processing

样品的压力增至400 MPa需要3.5 min,由于高压绝热现象和高压腔的保温作用,样品的温度增高至 $33^\circ\text{C}$ 。根据本文的研究, $40^\circ\text{C}$ 与 $25^\circ\text{C}$ 对样品中水分的影响没有显著差异,因此样品在加压过程中的温度增加对水分没有显著影响。在本试验中,样品经过600 MPa的超高压处理后温度增加到 $38^\circ\text{C}$ ,最终温度同样低于 $40^\circ\text{C}$ ,对样品中水分没有显著影响。

### 2.2 压力对横向弛豫时间 $T_2$ 的影响

图3为不同处理后样品中水分的低场核磁共振横向弛豫时间 $T_2$ 示意图。如图中未处理样品所示,弛豫时间图上有3个峰,是典型的虾制品横向弛豫时间分布图,从左至右分别为 $T_{2B}$ 、 $T_{21}$ 和 $T_{22}$ ,弛豫时间直接表明水分的自由度,因此,3个峰分别代表着虾中水分的3种不同存在状态,即 $T_{2B}$ (0~2 ms)结合水, $T_{21}$ (9~60 ms)不易流动水, $T_{22}$ (100~400 ms)自由水。结合水是指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;不易流动水表示存在

于肌纤维、肌原纤维及膜之间的水,例如蛋白质三级、四级结构滞留的水<sup>[17]</sup>;自由水表示存在于细胞外的间隙中能自由流动的水<sup>[18]</sup>。虾仁中不易流动水占总面积的 97%,结合水与自由流动水分别占 2%、1%<sup>[15]</sup>。图 3 的纵坐标代表信号强度,即质子密度,弛豫时间图上每个峰的面积反映了相应的含水率。南美白对虾样品中含水率为 71.44%。

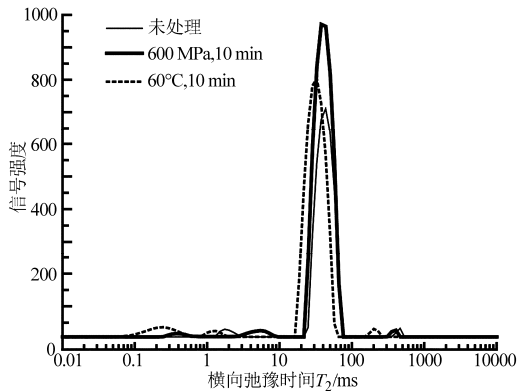


图 3 不同处理后样品中水分的弛豫时间  $T_2$  示意图。

Fig. 3 NMR  $T_2$  curves of samples after different treatments

图 3 中超高压处理样品(600 MPa、10 min)和热处理样品(60°C、10 min)均有明显的第 4 个峰( $T_{2i}$ 表示)出现,并位于 0.1 ~ 1 ms 之间,这是一种束缚程度比结合水更强的强结合水。新峰  $T_{2i}$  的出现源于样品经过压力和热处理后部分结合水转化成强结合水,并呈现出在横向弛豫时间上的差别。

表 1 样品经过不同压力处理后的横向弛豫时间  $T_2$

Tab. 1  $T_2$  relaxation time of samples treated by different pressures

压力/MPa	$T_{2i}$ /ms	$T_{2B}$ /ms	$T_{21}$ /ms	$T_{22}$ /ms
0.1		1.75 ± 0.01 <sup>a</sup>	43.29 ± 0.01 <sup>a</sup>	464.16 ± 37.18 <sup>a</sup>
100	0.57 ± 0.25 <sup>a</sup>	2.05 ± 0.93 <sup>ab</sup>	43.29 ± 3.99 <sup>a</sup>	351.12 ± 0.01 <sup>b</sup>
200	0.52 ± 0.13 <sup>a</sup>	2.75 ± 0.67 <sup>b</sup>	43.29 ± 4.54 <sup>a</sup>	351.12 ± 67.16 <sup>b</sup>
300	0.49 ± 0.06 <sup>b</sup>	3.66 ± 0.19 <sup>c</sup>	43.29 ± 4.54 <sup>a</sup>	351.12 ± 67.16 <sup>b</sup>
400	0.46 ± 0.25 <sup>c</sup>	4.01 ± 0.46 <sup>d</sup>	49.77 ± 0.01 <sup>b</sup>	355.39 ± 34.57 <sup>b</sup>
500	0.38 ± 0.06 <sup>c</sup>	4.03 ± 0.54 <sup>d</sup>	49.77 ± 3.77 <sup>b</sup>	354.16 ± 54.34 <sup>b</sup>
600	0.28 ± 0.14 <sup>c</sup>	4.66 ± 0.46 <sup>e</sup>	50.29 ± 3.99 <sup>b</sup>	351.12 ± 37.18 <sup>b</sup>

注:不同字母代表同一列不同处理之间的差异显著( $p < 0.05$ ),下同。

$T_{2B}$ 是与蛋白质等大分子结合的结合水,如表 1 所示,与对照样品相比,弛豫时间  $T_{2B}$  逐渐向右偏移,从 0.1 MPa 的 1.75 ms,向右偏移至 100 MPa 的 2.05 ms,直至 600 MPa 的 4.66 ms。 $T_{2B}$  的右移表明了该部分结合水的束缚强度逐渐减弱,由于样品经过超高压处理,样品中部分结合水与样品中蛋白质的结合方式发生改变,并产生了束缚能力更强的结合水。从表 1 可知:100 MPa 的高压处理对样品弛豫时间  $T_{2B}$  的影响与对照样品之间没有显著差异( $p > 0.05$ ),而当压力逐渐增加时,结合水束缚力的

表 1 列出了南美白对虾样品经过不同压力处理后不同状态水分的横向弛豫时间。与对照样品(0.1 MPa)相比,100、200、300、400、500 和 600 MPa 处理后的样品均出现了第 4 个特征峰( $T_{2i}$ ),弛豫时间位于 0.1 ~ 1 ms 之间。当压力不同时,弛豫时间的位移与峰型均呈现不同特征。在较低压力时如 100 MPa, $T_{2i}$  为 0.57 ms 并且与  $T_{2B}$  的左尾峰有部分重合;当压力增大至 200 MPa 时, $T_{2i}$  峰为 0.52 ms,与  $T_{2B}$  的左尾峰有小部分重合;当压力增大到 300 MPa 和 400 MPa 时, $T_{2i}$  峰的弛豫时间向 0 ms 漂移,新峰  $T_{2i}$  比 100 MPa 和 200 MPa 的峰更为扁平,与  $T_{2B}$  峰的重合度相对较低;当压力增加到 500 MPa 和 600 MPa 时, $T_{2i}$  峰与  $T_{2B}$  峰被清晰地分开。

近年来,研究学者利用 LF-NMR 检测到的水分低场核磁共振横向弛豫时间  $T_2$  图谱不尽相同,其中主要的是组分弛豫时间和所占的比例均如未处理样品类似的典型分布。Ahmad 等<sup>[19]</sup>用核磁共振研究马鲛鱼凝胶时得到 4 个组分,认为分别代表结合水、中度结合水,不易流动水和自由水。Borisova 等<sup>[20]</sup>利用 LF-NMR 法检测到了肉中 5 种组分,除 3 种不同形式的水分外,另外 2 个峰分别代表了肌动球蛋白等大分子、肌肉蛋白相关组分。本试验中新峰出现的原因可能是超高压的处理改变了水分与蛋白质等大分子的结合状态,出现了介于结合水和不易流动水之间的组分<sup>[16,21]</sup>。

变化极显著( $p < 0.01$ )。

$T_{21}$ 代表了样品中的不易流动水,存在于蛋白凝胶空隙中,如肌原纤维间隙中的水,占了虾仁中水分的绝大部分。如表 1 所示:对照样品,100、200 和 300 MPa 的  $T_{21}$  平均值相同(43.29 ms),且无显著差异,表明低压处理对样品中不易流动水的横向弛豫特性没有显著改变;当压力增加到 400 MPa 和 500 MPa, $T_{21}$  平均值右移至 49.77 ms,表明样品中不易流动水与蛋白凝胶之间的结合力降低,使其在低场核磁共振中表现出弛豫时间的延长。当压力增加

至 600 MPa 时,  $T_{21}$  平均值增加至 50.29 ms, 不易流动水与蛋白凝胶之间的结合力更低。

$T_{22}$  代表了虾中(如肌原纤维外)能自由流动的自由水。对照样品中自由水的弛豫时间  $T_{22}$  为 464.16 ms, 而经过超高压处理后的样品中自由水的弛豫时间  $T_{22}$  为 351.12 ~ 355.39 ms, 比对照样品低, 表明自由水经过超高压处理后在样品中的束缚力增加。但是不同压力处理之间的自由水弛豫时间  $T_{22}$  没有显著差异, 表明自由水与样品之间的束缚力受不同压力的影响较小。由于自由水在样品中最容易失去, 使南美白对虾中水分降低, 因此, 经过超高压处理后的自由水弛豫时间减小, 使得自由水在南美白对虾中保持较好, 更难流失, 对虾含水率保持有积极作用。

图 4 反映样品经不同压力处理后不同状态水分的相对含量, 由横向弛豫时间  $T_2$  分布图中对应的峰面积积分得到, 图中所示  $P_{2B}$ 、 $P_{21}$  和  $P_{22}$  分别代表了  $T_{2B}$ (结合水)、 $T_{21}$ (不易流动水) 和  $T_{22}$ (自由水) 在各自样品中所占的面积。与对照样品相比 ( $P_{2B} = 109.66$ ), 经过超高压处理的样品中结合水含量相对较高, 但是与 300 MPa 处理后的样品中结合水含量没有显著性差异。在经过超高压处理的样品中, 100 MPa 的样品中结合水含量最高, 为 178.62。随着压力增加至 300 MPa, 结合水的含量逐渐降低至 115.54。当压力大于 300 MPa 时, 结合水的含量逐渐显著地增加, 至 600 MPa 的  $P_{2B}$  为 167.86。由图 3 和图 4 可知: 南美白对虾样品中不易流动水含量最高。未处理的对照样品中  $P_{21}$  为 4 578.03, 而经过压力处理后的样品中不易流动水有逐渐降低的趋势(400 MPa 除外), 但与对照样品之间没有显著差异。当样品经过 400 MPa 时,  $P_{21}$  比 300 MPa 和 500 MPa 处理样品中不易流动水含量相对增加, 但是 400 MPa 处理样品的不易流动水含量的相对偏差较高 ( $4 589.75 \pm 504.39$ ), 因此, 400 MPa 处理样品中不易流动水含量偏高可能是由试验误差所致。南美白对虾中自由水含量( $P_{22}$ ) 相对于结合水( $P_{2B}$ ) 和不易流动水( $P_{21}$ ) 含量最低, 由图 4 可知: 南美白对虾对照样品的  $P_{22}$  为 48.31, 经过低压处理后, 自由水的含量逐渐增加, 但与对照组之间没有显著性差异; 当样品经过更高压力处理后, 自由水含量逐渐降低, 且比对照组含量减少, 表明南美白对虾在较高压力处理后, 自由水含量逐渐降低。

由图 4 不同水分状态的分布图可知: 南美白对虾经过高压处理后, 样品中结合水含量增加, 自由水含量降低, 但不易流动水没有显著性改变。而且由表 1 可知, 高压处理后的样品产生了结合能力更强

的结合水( $T_{21}$ ), 表明南美白对虾经过超高压处理后, 水分能够更容易保留于样品中。不易流动水与肉制品持水力关系密切, 因此, 高压处理对南美白对虾蛋白的持水性没有显著影响, 不会使样品在加工后出现明显的水分流失。

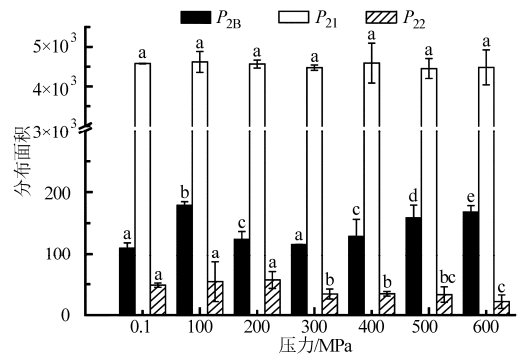


图 4 样品经不同压力处理后不同状态水分的横向弛豫时间  $T_2$  的分布

Fig. 4 Distribution area of water NMR  $T_2$  in sample after different pressure treatments

### 2.3 热处理对横向弛豫时间 $T_2$ 的影响

表 2 列出了南美白对虾经过不同热处理后的弛豫时间  $T_2$  不同特征峰的位移。

表 2 样品经过不同温度处理后的弛豫时间  $T_2$

Tab. 2  $T_2$  relaxation time of samples treated at different temperature

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$T_{21}/\text{ms}$	$T_{2B}/\text{ms}$	$T_{21}/\text{ms}$	$T_{22}/\text{ms}$
25	0 <sup>a</sup>	$1.75 \pm 0.01$ <sup>a</sup>	$43.29 \pm 0.01$ <sup>a</sup>	$464.16 \pm 37.18$ <sup>a</sup>
40	0 <sup>a</sup>	$1.75 \pm 0.16$ <sup>a</sup>	$43.29 \pm 7.45$ <sup>a</sup>	$464.16 \pm 42.75$ <sup>a</sup>
60	$0.76 \pm 0.06$ <sup>b</sup>	$1.75 \pm 0.29$ <sup>a</sup>	$43.29 \pm 8.90$ <sup>a</sup>	$265.61 \pm 68.77$ <sup>b</sup>
90	$0.25 \pm 0.19$ <sup>c</sup>	$1.33 \pm 0.15$ <sup>b</sup>	$43.75 \pm 3.21$ <sup>a</sup>	$200.92 \pm 32.19$ <sup>c</sup>

与对照样品(25 $^{\circ}\text{C}$ )相比, 只有 60 $^{\circ}\text{C}$  和 90 $^{\circ}\text{C}$  处理后的样品均出现了第 4 个特征峰( $T_{21}$ ), 弛豫时间位于 0.1 ~ 1 ms 之间, 40 $^{\circ}\text{C}$  热处理的样品横向弛豫时间  $T_2$  中没有出现  $T_{21}$  峰。对于 40 $^{\circ}\text{C}$  处理的白对虾样品, 其  $T_{2B}$ 、 $T_{21}$ 、 $T_{22}$  与对照样品均没有显著变化, 表明低温处理对南美白对虾中不同状态的水分与蛋白等大分子之间的束缚力没有显著影响。对于 60 $^{\circ}\text{C}$  热处理样品, 结合水和不易流动水的横向弛豫时间没有发生显著改变, 但是自由水的横向弛豫时间减小, 表明 60 $^{\circ}\text{C}$  的热处理能够使样品中的自由水向不易流动水转变。而经过 90 $^{\circ}\text{C}$  热处理的南美白对虾样品,  $T_{21}$  的弛豫时间更小, 且与 60 $^{\circ}\text{C}$  处理样品有显著差异, 同样, 结合水的横向弛豫时间比对照样品和 60 $^{\circ}\text{C}$  处理样品显著减小, 表明 90 $^{\circ}\text{C}$  热处理能够产生束缚力更强的结合水。90 $^{\circ}\text{C}$  热处理样品中不易流动水的横向弛豫时间( $T_{21}$ ) 与较低温度处理的样品和

对照样品间均没有显著差别,而自由水的横向弛豫时间( $T_{22}$ )较其他温度处理和对照样品显著降低,表明 90℃ 热处理能促使自由水向不易流动水或结合水转变。

图 5 为样品经不同热处理后不同状态水分分布相对含量示意图。对照样品中 3 种不同状态的水分分布面积分别为: 109.66 ( $P_{2B}$ )、4 578.03 ( $P_{21}$ ) 和 48.31 ( $P_{22}$ )。在样品经过较低温度(40℃)处理后, 3 种状态水分含量比对照均会降低,但是均没有显著差异,表明低温处理对样品中水分含量没有显著影响。在本文 2.1 节中,样品经过高压处理后( $\leq 600$  MPa)由绝热增温引起的温度增加均不高于 40℃,因此由超高压引起的绝热增温对样品的水分分布没有显著影响。

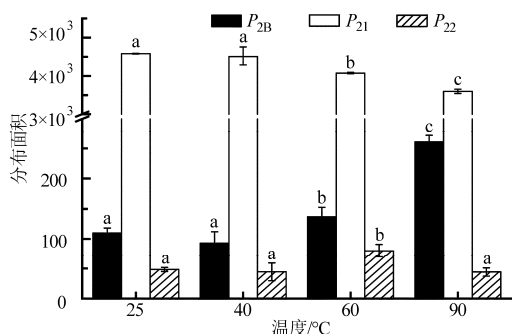


图 5 样品经不同温度处理后水分的  $T_2$  弛豫分布示意图

Fig. 5 Distribution area of water NMR  $T_2$  in sample after different heat treatments

经过 60℃ 热处理的南美白对虾中 3 种不同状态的水分分布面积分别为: 136.66 ( $P_{2B}$ )、4 074.96 ( $P_{21}$ ) 和 80.09 ( $P_{22}$ )。其结合水含量比对照和 40℃ 热处理样品中结合水含量有显著增加。样品中不易流动水含量比对照和 40℃ 热处理样品中不易流动水含量有显著降低,由于不易流动水与肉制品持水力关系密切,因此 60℃ 热处理使南美白对虾肉中持水性降低,不利于产品品质的保持。而样品中自由水的含量有显著增加,由表 2 可知,自由水的横向弛豫时间与对照和 40℃ 热处理样品没有显著改变,表明样品中自由水本身受热处理影响较小,而样品中自由水含量的增加可能由不易流动水转化而来。

经过 90℃ 热处理的南美白对虾中 3 种不同状态的水分分布面积分别为: 260.55 ( $P_{2B}$ )、3 597.85 ( $P_{21}$ ) 和 44.11 ( $P_{22}$ )。样品中结合水含量比对照和

中低温处理样品有显著增高,不易流动水显著降低,而自由水与对照和低温处理样品没有显著差异。对比 4 组样品,经过 90℃ 热处理样品的不易流动水含量最低,表明南美白对虾经过高温处理后持水性最低,而转化后的不易流动水一部分转化成结合水,一部分转化成自由水而流失。

## 2.4 压力和热处理对横向弛豫特性的影响对比

热处理与压力处理在不同程度上都改变了南美白对虾虾仁的横向弛豫时间和不同状态的水分分布。2 种不同处理的影响相同点包括: ① 诱导生成一种束缚程度较高的强结合水,该强结合水在低场核磁共振横向弛豫时间  $T_2$  图谱中呈现出弛豫时间缩短的现象。② 不易流动水的相对含量随着热和压力处理强度的增加而增加。但压力对不易流动水的相对含量影响不显著,而热对其影响较显著。③ 自由水含量随着压力的提高而先增加 ( $p > 0.05$ , 不显著) 后降低 ( $p < 0.05$ , 显著),而样品中自由水相对含量随着温度的变化亦呈现先增后降的趋势。2 种处理的影响差异主要表现为水分存在形式及水分含量的变化,包括: 压力处理的样品中自由水向结合水转化,而热处理的样品中结合水的增加由不易流动水转化而来; 样品中不易流动水的相对含量,随着处理温度的上升而减小,但不同压力对其含量没有显著影响,表明高压处理能较好地保持虾仁的持水能力; 当热和压力的处理强度增加时,结合水的相对含量均显著提高,但高温(如 90℃)引起的增幅更大。

## 3 结束语

低场核磁共振技术是一种较为理想的分析压力和热处理对南美白对虾中水分分布影响的方法。压力处理和热处理对南美白对虾的水分均有明显的影响。当压力在 100 MPa 以上或温度在 60℃ 以上时,低场核磁共振横向弛豫时间  $T_2$  图谱上均出现了明显的新峰,位于 0.1 ~ 1 ms 之间,代表了一种与蛋白质等大分子结合能力较强的强结合水的产生。压力对样品中不易流动水的含量影响不显著,而热处理对其影响较大,表明压力处理比热处理更易保持南美白对虾虾仁的持水力,更能保持产品的品质。综上所述: 从产品持水性的角度考虑,超高压处理比热处理更适合加工南美白对虾。

## 参 考 文 献

- 李建珍, 刘景圣, 张大力, 等. 超高压技术对玉米粉糊化度的影响[J]. 食品科学, 2011, 32(6): 148-150.  
Li Jianzhen, Liu Jingsheng, Zhang Dali, et al. Study on effect of ultra high pressure on gelatinization degree of corn flour[J]. Food Science, 2011, 32(6): 148-150. (in Chinese)
- 马永昆, 刘威, 胡小松. 超高压处理对哈密瓜汁品质酶和微生物的影响[J]. 食品科学, 2005, 26(12): 144-147.  
Ma Yongkun, Liu Wei, Hu Xiaosong. Effect of ultra high pressure treatment on quality-related enzymes and bacterium of hami

- melon (*Cucumis Melo* L.) juice[J]. Food Science, 2005, 26(12): 144 - 147. (in Chinese)
- 3 赵立川, 唐玉德, 祁振强. 超高压食品加工及其装置[J]. 河北工业科技, 2002, 19(2): 21 - 28.  
Zhao Lichuan, Tang Yude, Qi Zhenqiang. Super-high-pressure food-processing technology and its equipment[J]. Hebei Journal of Industry Science & Technology, 2002, 19(2): 21 - 28. (in Chinese)
- 4 Crehan C M, Troy D J, Buckley D J. Effects of salt level and high hydrostatic pressure processing on frank furthers formulated with 1.5 and 2.5% salt[J]. Meat Science, 2000, 55(1): 123 - 130.
- 5 陈从贵, 姜绍通, 张慧旻, 等. 高静压与  $\kappa$ -卡拉胶对低脂猪肉凝胶保水和质构的影响[J]. 农业工程学报, 2007, 23(10): 35 - 40.  
Chen Conggui, Jiang Shaotong, Zhang Huimin, et al. Effects of high hydrostatic pressure and kappa-carrageenan on water-binding capacities and textural properties of low-fat pork blend gels[J]. Transactions of the CSAE, 2007, 23(10): 35 - 40. (in Chinese)
- 6 段旭昌, 李绍峰, 张建新, 等. 超高压处理对牛肉加工特性的影响[J]. 西北农林科技大学学报: 自然科学版, 2005, 33(10): 62 - 66.  
Duan Xuchang, Li Shaofeng, Zhang Jianxin, et al. Effect of ultra-high pressure treatment on processing peculiarity of beef[J]. Journal of Northwest A&F University: Natural Science Edition, 2005, 33(10): 62 - 66. (in Chinese)
- 7 白艳红, 德力格尔桑, 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.  
Bai Yanhong, Deligeersong, Zhao Dianbo, et al. Mechanism of the effect of hydrostatic high pressure on tenderness of mutton skeletal muscle[J]. Transactions of the CSAE, 2004, 20(6): 6 - 10. (in Chinese)
- 8 Micklander E, Peshlov B, Purslow P P, et al. NMR-cooking: monitoring the changes in meat during cooking by low-field  $^1\text{H}$ -NMR[J]. Trends in Food Science & Technology, 2002, 13(9): 341 - 346.
- 9 夏天兰, 刘登勇, 徐幸莲, 等. 低场核磁共振技术在肉与肉制品水分测定及其相关品质特性中的应用[J]. 食品科学, 2011, 32(21): 253 - 256.  
Xia Tianlan, Liu Dengyong, Xu Xinglian, et al. Application of low-field nuclear magnetic resonance in determining water contents and other related quality characteristics of meat and meat products: a review[J]. Food Science, 2011, 32(21): 253 - 256. (in Chinese)
- 10 吴烨, 许柯, 徐幸莲, 等. 低场核磁共振研究 pH 值对兔肌球蛋白热凝胶特性的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(9): 6 - 11.  
Wu Ye, Xu Ke, Xu Xinglian, et al. Effect of pH on gelation properties of rabbit myosin[J]. Food Science, 2010, 31(9): 6 - 11. (in Chinese)
- 11 Hinrichs R, Götz J, Noll M, et al. Characterisation of different treated whey protein concentrates by means of low-resolution nuclear magnetic resonance[J]. International Dairy Journal, 2004, 14(9): 817 - 827.
- 12 阮榕生. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009.
- 13 Renou J, Foucat L, Bonny J. Magnetic resonance imaging studies of water interactions in meat[J]. Food Chemistry, 2003, 82(1): 35 - 39.
- 14 Bertram H, Oksbjerg N, Young J. NMR-based metabonomics reveals relationship between pre-slaughter exercise stress, the plasma metabolite profile at time of slaughter, and water-holding capacity in pigs[J]. Meat Science, 2010, 84(1): 108 - 113.
- 15 甘晓玲. 超高压处理对南美白对虾虾仁的品质影响[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.  
Gan Xiaoling. Effect of high pressure treatment on the quality of white shrimp meat[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)
- 16 朱晓红, 李春, 胡海涛, 等. 结合 LF-NMR 研究不同处理对酱牛肉保水性的影响[J]. 食品工业科技, 2012, 33(4): 92 - 96.  
Zhu Xiaohong, Li Chun, Hu Haitao, et al. Effect of different treatments on water-holding capacity and water distribution of spiced beef using low-field nuclear magnetic resonance[J]. Science and Technology of Food Industry, 2012, 33(4): 92 - 96. (in Chinese)
- 17 Li Chunbao, Liu Dengyong, Zhou Guanghong. Meat quality and cooking attributes of thawed pork with different low field NMR  $T_{21}$ [J]. Meat Science, 2012, 92(2): 79 - 83.
- 18 李伟妮, 韩剑众. 冷藏山羊肉品质变化的核磁共振研究[J]. 食品工业科技, 2010, 31(1): 125 - 127.  
Li Weini, Han Jianzhong. Study on quality changes of goat meat under cold storage conditions with NMR[J]. Science and Technology of Food Industry, 2010, 31(1): 125 - 127. (in Chinese)
- 19 Ahmad M U, Tashiro Y, Matsukawa S, et al. Comparison of horse mackerel and tilapia surimi gel based on rheological and  $^1\text{H}$ -NMR relaxation properties[J]. Fisheries Science, 2005, 71(3): 655 - 661.
- 20 Borisova M A, Oreshkin E F. On the water conditions in pork meat[J]. Meat Science, 1992, 31(3): 257 - 265.
- 21 李春, 张录达, 任发政, 等. 利用低场核磁共振研究冷却条件对猪肉保水性的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(23): 243 - 249.  
Li Chun, Zhang Luda, Ren Fazheng, et al. Study on different chilling factors influencing water-holding capacity of pork based on low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR)[J]. Transactions of the CSAE, 2012, 28(23): 243 - 249. (in Chinese)

## Effect of Pressure and Temperature on Water Distribution in Fresh Shrimp Using LF-NMR

Yu Yong Ge Lingyan Su Guangming Gan Xiaoling Zhu Songming

(College of Biosystems Engineering and Food Science, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

**Abstract:** Fresh shrimp (*Penaeus monodon*) was treated by either high pressure processing (HPP) or heat for comparison. The changes of water states and distribution were detected by low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). Relaxation times  $T_2$  and distribution areas were calculated and compared to investigate the treatment effects on shrimp samples. Pressure levels of HPP ranged from 100 MPa to 600 MPa, and pressure holding time was set as constant, i. e. 10 min. The initial temperature of pressure transient medium was 25°C, while 40, 60 and 90°C were selected and the treatments time was set as 10 min during heat treatments. For both HPP and heat treatments, treatment conditions of untreated control samples were at 0.1 MPa and 25°C. Experimental results showed that both HPP and heat treatment could alter, to some extent, relaxation times  $T_2$  and relative contents of different states of water in shrimp samples. A kind of bound water with high capacity of combining with macromolecules in meat was induced when samples were treated at pressures in excess of 100 MPa or at temperatures in excess of 60°C, with relaxation time located between 0.1 ms and 1 ms. The content of combined water in meat, which was highly related to product water holding capacity, was significantly influenced by heat treatment but not by pressure. The content of combined water decreased significantly with the temperature rising. The changes of combined water content after HPP and heat treatments suggested that HPP was a superior method for producing fresh shrimp to retain the water holding capacity than heat treatment.

**Key words:** Shrimp Water High pressure processing Heat treatment LF-NMR

(上接第 228 页)

## Photo-hydrogen Production of Energy Grasses Pretreated by Enzymatic Hydrolysis

Zhang Quanguo Zhang Bingxue Jiang Danping Li Yameng Jing Yanyan Lu Chaoyang

(Key Laboratory of New Materials and Facilities for Rural Renewable Energy of China's Ministry of Agriculture,  
Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** This paper mainly studied the photo-hydrogen production capability of using enzymatic hydrolysate to four different energy grasses, king grass, witchgrass, grassiness and alfalfa, as substrates. The cumulative hydrogen production and hydrogen production rate were taken as the indexes to contrast photo-hydrogen production capability of different energy grasses. Then modified Gompertz equation was used to perform regression analysis of hydrogen production process, and the technical feasibility using energy grasses as raw materials for photo-hydrogen production was verified. The results showed that among these four energy grasses, the hydrogen producing capability of alfalfa was the best followed closely by king grass, and the hydrogen producing capabilities of witchgrass and grassiness were feeble, in the circumstances of 30% inoculum size, 30°C, 2 000 lx illuminance, 120 h of fermentation time. The cumulative hydrogen production of king grass, witchgrass, grassiness and alfalfa was respectively 75.3, 27.2, 26.1, and 81.6 mL. The maximal hydrogen production rate was 7.83, 3.5, 4.33, and 14.75 mL/(h·L) respectively.

**Key words:** Energy grass Cellulose Bio-hydrogen production Enzymolysis