

基于低场核磁共振技术分析冷冻和冷却猪肉乳化香肠的品质差异

李 斌,康壮丽,龚 宸,张梦迪

(河南科技学院食品学院,河南新乡 453003)

摘要:本文主要研究以冷却猪肉和冷冻猪肉加工乳化香肠后色差、蒸煮损失、质构等品质的差异,并采用低场核磁共振技术,分析冷却猪肉和冷冻猪肉香肠中水分分布和水分迁移的特征,得到冷却猪肉和冷冻猪肉两种原料来源对香肠保水性的影响。与冷冻猪肉香肠相比,冷却猪肉香肠有较高的 L^* 值、硬度、弹性、内聚性和咀嚼性等,有较低的 a^* 值、 b^* 值和蒸煮损失。低场核磁共振结果表明:冷却猪肉香肠中 T_{22} 弛豫时间较短, T_{21} 的峰比例增加,而 T_{22} 的峰比例降低,说明可移动水的比例增加。综上,使用冷却猪肉加工乳化香肠能够提高保水性和产品品质。

关键词:冷却猪肉,冷冻猪肉,质构,低场核磁共振,品质

The difference qualities of frozen and chilled pork sausage by using low field nuclear magnetic resonance(LF-NMR)

LI Bin, KANG Zhuang-li, GONG Chen, ZHANG Meng-di

(College of Food Science, Henan Institute of Science and Technology, Xinxiang 453003, China)

Abstract: In this paper, the effect of color, cooking loss and texture of sausages produced by chilled or frozen pork meat were studied. The used of the LF-NMR to analysis water distribution and migration characteristics of the sausages, to analysis the effect on water holding capacity of sausages by either chilled pork meat or frozen pork meat. Compared with sausage by frozen pork meat, the sausage by chilled pork meat had higher L^* -value, hardness, springiness, cohesiveness and chewiness, and lower a^* -value, b^* -value and cooking loss. The results of LF-NMR showed that the relax time of T_{22} was shorter in the sausage by chilled pork meat, the peak ration of T_{21} was increasing and T_{22} was decreasing, indicated that the proportion of the entrapped water increased. The result showed that the use of chilled pork meat to produced sausage could improve the water holding capacity and quality.

Key words: chilled pork meat; frozen pork meat; texture; low field nuclear magnetic resonance; quality

中图分类号: TS201.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2015)24-0142-04

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2015.24.022

冷却猪肉(Chilled pork)是指对屠宰后的猪胴体迅速进行冷却处理,使体温(以后腿为测量点)在24 h内降为0~4℃,并在后续的加工、流通和零售过程中始终保持在0~4℃范围内的鲜肉^[1],现在主要为鲜肉销售,用于加工乳化肉制品的报道较少。冷冻猪肉(Frozen pork)是指经宰前检疫,宰后检验合格的鲜猪肉经过预冷、速冻而成冷冻猪肉,主要用于深加工肉制品。冷却猪肉和冷冻猪肉的品质有明显的区别,在冷冻过程中,较大冰晶的形成降低猪肉品质,在冻藏过程中会发生一些化学变化,如蛋白质变性,表面色泽变暗等,从而引起加工性能、外观、气味和营养价值的变化,同时解冻过程中也有一些可溶性蛋白等物质损失^[2]。

原料肉来源不同对乳化香肠的品质起决定性作

用,猪肉的pH和蛋白质溶解度都影响乳化香肠的品质。在乳化过程中,添加食盐和磷酸盐可促使肌原纤维蛋白发生溶解和溶胀^[3],同时提取肌肉中的盐溶性蛋白,增加肉糜的保水保油性能,影响产品的出品率、质构和货架期^[4]。合适的pH和蛋白质溶解度能够提高乳化香肠的品质。冷却猪肉和冷冻猪肉的品质有很大的区别,如冷却猪肉有较高的pH、蛋白质溶解度等^[5],而冷却肉和冷冻肉对低温乳化香肠品质,特别是对保水性变化的机制,如水分分布状态变化的影响研究较少。低场核磁共振是一种非侵入式、无损、快速的测量肉制品中水分分布状态和移动性变化的技术,能够应用于研究肉品加工过程中,如冻结和解冻方式、蒸煮等对保水性的影响^[6-7]。

收稿日期:2015-06-30

作者简介:李斌(1981-),男,硕士,讲师,研究方向:畜产品加工与质量控制,E-mail:later@126.com

基金项目:河南省高等学校重点科研项目(15A550013);国家级大学生创新创业训练计划项目(201310467009);河南科技学院博士启动基金(205010615001)。

本文的目的是研究使用冷却和冷冻猪肉对低温乳化香肠色差、蒸煮损失、凝胶强度的影响,利用低场核磁共振技术分析冷冻和冷却猪肉乳化香肠的水分分布状态,以期对冷却肉和冷冻肉在低温乳化肉制品中的应用提供新的思路和理论依据。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

冷却猪后腿肉(pH5.72)、冷冻猪后腿肉(pH5.61,猪后腿肉,72.83%水分,19.56%蛋白质,7.24%脂肪)、猪背膘(7.50%水分,1.85%蛋白质,91.02%脂肪)河南长葛市众品集团;直径为30 mm的蛋白肠衣广西梧州神冠蛋白肠衣公司;三聚磷酸钠 食品级,山东振华工业股份有限公司;食盐、白砂糖、味精、白胡椒粉 均为食品级,购于河南新乡联华超市。

HI99161N型pH计 意大利Hanna公司;T₂₅型高速匀浆器 德国IKA公司;XY1000-1B型电子天平 江苏常州市幸运电子设备有限公司;CR-40型色差计 日本美能达公司;JRJ120型绞肉机 山东嘉信食品机械有限公司;UMC-5C型斩拌机 德国Stephan公司;HH-42型水浴锅 江苏常州国华电器有限公司;L-80-XP型离心机 美国Beckman公司;TA-XT.plus型质构仪 英国Stable Micro System公司;PQOOI型台式LF-NMR分析仪 上海纽迈电子有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 香肠的制备 分别使用冷却猪肉(C1)和冷冻猪肉(C2)两组进行实验。剔除冷却猪肉和冷冻猪肉中结缔组织和可见脂肪,使用绞肉机分别绞碎(6 mm),用尼龙/PE真空包装袋进行分装,每袋1000 g,真空包装,储存于0~4 ℃环境中,2 h内完成加工。猪背膘要求使用新鲜的,温度为0~4 ℃。将解冻好的猪肉1000 g、食盐22 g、三聚磷酸钠4 g放入真空斩拌机,1500 r/min斩拌40 s,并缓慢的加入80 g的冰水;加入白砂糖16 g、味精7 g、猪背膘200 g和白胡椒粉3 g,1500 r/min斩拌30 s,缓慢的加入80 g的冰水;3000 r/min斩拌60 s,并缓慢的加入90 g的冰水(中心温度低于10 ℃)。将肉糜灌入直径为30 mm的蛋白肠衣中,80 ℃水浴加热25 min(中心温度72 ℃)。冷却后(中心温度20 ℃)放入0~4 ℃冷库中冷却12~16 h^[8]。

1.2.2 pH的测定 取10 g不同处理的香肠绞碎,加入40 mL预冷的双蒸水中,使用匀浆器15000 r/min匀浆10 s,pH使用pH计测定,每组重复三次^[9]。

1.2.3 香肠的色泽测定 使用色差计分别对冷却和冷冻猪肉香肠内部的色泽部位进行测定,使用标准比色板进行校正(标准比色板数值为L*=96.86,a*=-0.15,b*=1.86)。每个批次的样品测定4次。其中L*代表亮度值,a*代表红度值,b*代表黄度值^[9]。

1.2.4 蒸煮损失 蒸煮前的香肠称取质量m₁,80 ℃蒸煮25 min后放入0~4 ℃冷库冷藏12~16 h,取出称量香肠质量为m₂,蒸煮损失按下公式计算,每个处理测定3次^[8]。

$$\text{煮损失}(\%) = (m_1 - m_2) / m_1 \times 100$$

1.2.5 香肠的质构(TPA) 不同原料的乳化香肠在室温环境中放置2 h,使香肠内外温度保持一致。取

乳化香肠的中心部位,制成25 mm高,直径为20 mm的圆柱体,使用质构仪的P/50圆柱型探头进行测定。测试条件如下:测试前速度为3.0 mm/s,测试速度为1.0 mm/s,测试后速度为5.0 mm/s;压缩比为50%,时间5 s^[10]。得到的质构参数为:硬度(Hardness)、内聚性(Cohesiveness)、弹性(Springiness)、咀嚼性(chewiness)。每个处理组重复6次。

1.2.6 NMR自旋-自旋弛豫时间(T₂)测量 应用纽迈台式脉冲NMR分析仪进行NMR自旋-自旋弛豫时间(T₂)的测量。称取大小为2 g左右的香肠放入直径为15 mm的核磁管后放入分析仪中。测试条件如下:测量温度为32 ℃,质子共振频率为22.6 MHz。参数如下^[11]:τ-值(90°脉冲和180°脉冲之间的时间)为200 μs。重复扫描32次,重复间隔时间为6.5 s,得到12000个回波,每个测试至少3次。

1.2.7 数据分析方法 使用统计软件SPSS v18.0(美国SPSS公司)对数据进行分析。采用t-检验方法进行统计分析,p<0.05表示差异显著。

2 结果与分析

2.1 乳化香肠的pH变化

由表1可知,冷却猪肉香肠和冷冻猪肉香肠的pH差异显著(p<0.05),冷却猪肉香肠有较高的pH。田锐花等^[9]对冷却和冷冻猪背最长肌是否添加磷酸盐的pH进行测定,发现无论是否添加磷酸盐,冷却猪背最长肌的pH都高于冷冻猪背最长肌,可能是冷冻猪肉在冷冻和解冻过程中可溶性蛋白的溶出和流失影响pH的变化,且添加磷酸盐提高肉糜匀浆物的pH。原料肉pH的不同造成了香肠pH的差异。余小领等^[12]对宰后猪肉放置时间和冷冻对中式香肠pH的影响研究发现:不经冷冻的猪肉pH较高,以其为原料制作的香肠pH也较高。

表1 冷却猪肉香肠(C1)和冷冻猪肉香肠(C2)的pH和色差(L*,a*,b*值)

Table 1 The pH and color(L*,a*,b* value) of the sausages with cooled(C1) and frozen(C2) pork meat

样品名称	pH	L*值	a*值	b*值
C1	6.13±0.06 ^a	63.42±1.21 ^a	9.01±0.38 ^b	10.24±0.29 ^b
C2	5.95±0.04 ^b	61.76±1.35 ^b	11.72±0.41 ^a	11.10±0.27 ^a

注:同列不同字母表示差异显著,p<0.05;表2~表4同。

2.2 乳化香肠的色泽变化

由表1可知,冷却猪肉和冷冻猪肉对香肠的色泽有影响。冷却猪肉香肠的L*值显著(p<0.05)高于冷冻猪肉香肠,而冷却猪肉香肠的a*值和b*值显著(p<0.05)低于冷冻猪肉香肠。这可能是由原料pH不同造成的。Qiao等^[13]研究发现肉的pH和肉色具有显著的相关性,pH越低,L*值越小。Swatland^[14]认为pH较低时会造成肌浆蛋白变性,引起光线散射,导致肉色较浅。肌肉中的肌红蛋白和血红蛋白的变化能造成冷冻猪肉香肠的a*值和b*值升高。与冷却猪肉相比,冷冻猪肉存放较长的时间,肌肉中的肌红蛋白和血红蛋白发生氧化反应,造成肉品色泽较深^[15]。因此,将冷

表2 冷却猪肉香肠(C1)和冷冻猪肉香肠(C2)的蒸煮损失和质构

Table 2 The cooking loss and texture profile analysis of the sausages with cooled (C1) and frozen (C2) pork meat

样品名称	蒸煮损失(%)	硬度(N)	弹性	内聚性	咀嚼性(N mm)
C1	13.35±0.69 ^b	39.32±1.41 ^a	0.853±0.007 ^a	0.628±0.005 ^a	28.56±0.85 ^a
C2	16.18±0.85 ^a	36.26±1.12 ^b	0.825±0.006 ^b	0.602±0.006 ^b	26.31±0.53 ^b

冻猪肉加工成香肠后色泽较暗,亮度下降, a^* 值和 b^* 值显著升高。

2.3 乳化香肠的蒸煮损失变化

由表2可知,冷却猪肉香肠和冷冻猪肉香肠的蒸煮损失差异显著($p<0.05$)。冷冻猪肉香肠的蒸煮损失较高,比冷却猪肉香肠高约3个百分点。在猪肉的冷冻过程中由于冰晶的生成,破坏肌肉结构;由于水分结冰,不冻液中可溶性蛋白和其他物质浓度升高,造成蛋白质变性^[5]和可溶性蛋白质的析出^[6]。Colmenero和Borderias^[17]研究了贮存条件,如温度、持续时间、温度波动等的变化对肉品品质的影响,发现冷藏会导致肉品化学结构发生变化,肌肉加工性能降低。田锐花等^[5]研究发现热鲜肉、冷却肉的蛋白溶解度均高于冷冻肉,冷冻过程对肌肉球蛋白的溶解度都有影响,呈下降的趋势,主要是由蛋白质变性引起的。蛋白溶解度影响凝胶的结构,当蛋白质溶解度低,肉糜中的溶解蛋白不充分,形成的凝胶结构较粗糙,孔径较大,保水能力下降^[10]。另外,冷冻猪肉在冷冻和储存过程中蛋白质发生变性,加工功能降低,也不利于良好凝胶结构的形成,降低冷冻猪肉香肠的保水能力。

2.4 乳化香肠的质构变化

由表2可知,与冷冻猪肉香肠相比,冷却猪肉香肠的硬度、弹性、内聚性和咀嚼性都有显著地提高($p<0.05$)。这可能与冷却肉有较高的pH有关。提高肉糜的pH,有利于盐溶性蛋白的溶解和溶出,增加肉糜中盐溶性蛋白的溶解量。在乳化肉制品中,肌肉蛋白的有效指标主要有两个方面,即蛋白质溶解度和乳化能力^[18]。蛋白质溶解度增加,参与乳化和形成凝胶的有效蛋白质增加,有助于提高凝胶的品质。较高的蛋白质溶出量能够形成均匀和致密的凝胶结构,具有较高的硬度、弹性、内聚性和咀嚼性^[9]。蛋白质的变性程度对凝胶的结构也有很大的影响,冷冻猪肉中蛋白质变性程度较大,加工性能降低,不利于形成良好的凝胶结构。因此,冷却猪肉有较好的质构特性。

2.5 NMR自旋-自旋弛豫时间(T_2)变化

质子NMR用来测量自旋-自旋弛豫时间(T_2),能够反映凝胶体系中水的分布和移动性。本研究中共出现3个特征峰(图1),为 T_{2a} 、 T_{21} 和 T_{22} ,峰顶点时间见表3,弛豫时间 T_2 越短表明水分与底物结合越紧密, T_2 时间越长表明水分越自由^[19],其中 T_{2a} 代表猪肉香肠中与蛋白质等大分子结合的水,为结合水,弛豫时间在0~10 ms之间, T_{21} 和 T_{22} 分别20~100 ms和250~400 ms之间,分别代表可移动水和游离水^[20]。与冷冻猪肉香肠相比,冷却猪肉香肠中 T_{22} 弛豫时间较短,表明冷却猪肉香肠的凝胶结构限制了水分的移动,水分可移动性降低,造成了弛豫时间下降。不同 T_2 区间的积分面积所占总积分面积的百分比,可以表示其

代表的水分组分的相对含量^[11]。由表4可知,冷却和冷冻猪肉香肠不同状态水的峰比例有显著差异($p<0.05$),冷却猪肉香肠中结合水和游离水的峰比例较低,可移动水峰比例增加,说明使用冷却猪肉制作香肠利于良好网状凝胶结构的形成,增加凝胶中的毛细管力等,将水分束缚于凝胶中,减少水分的损失。质子NMR弛豫结果表明,冷却猪肉香肠有较高的保水性,这与蒸煮损失的结果一致。

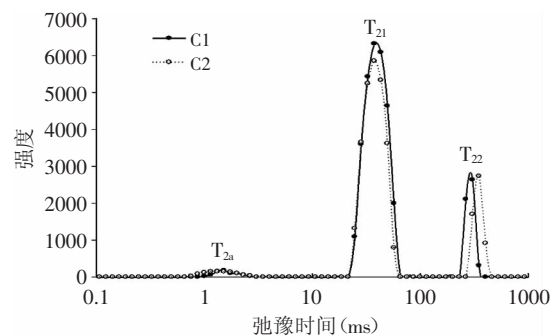


图1 冷却猪肉香肠(C1)和冷冻猪肉香肠(C2)的低场核磁共振弛豫时间 T_2 的曲线图

Fig.1 Distribution of NMR T_2 relaxation times of the sausages with chilled (C1) and frozen (C2) pork meat

表3 冷却猪肉香肠(C1)和冷冻猪肉香肠(C2)的弛豫时间(ms)
Table 3 The relaxation time(ms) of the sausages with chilled (C1) and frozen (C2) pork meat (ms)

样品名称	T_{2a}	T_{21}	T_{22}
C1	1.53	53.68	305.37
C2	1.53	53.68	351.12

表4 冷却猪肉香肠(C1)和冷冻猪肉香肠(C2)的峰比例(%)
Table 4 The peak ration (C1) of the sausages with chilled (C1) and frozen (C2) pork meat (%)

样品名称	T_{2a}	T_{21}	T_{22}
C1	1.82±0.15 ^a	83.12±1.30 ^a	15.01±0.35 ^b
C2	1.70±0.14 ^a	78.77±1.16 ^b	19.35±0.33 ^a

3 结论

与冷冻猪肉香肠相比,冷却猪肉香肠有较高的 L^* 值、硬度、弹性、内聚性和咀嚼性,有较低的 a^* 值、 b^* 值和蒸煮损失。低场核磁共振的结果表明,冷却猪肉香肠的 T_{22} 弛豫时间较短,表明冷却猪肉香肠中不易流动的水结合较紧密,而 T_{21} 的峰比例增加, T_{22} 的峰比例降低,表明冷却猪肉香肠中可移动水的含量较高,游离水含量较低,使用冷却猪肉制备香肠,能够提高产品的保水性。

(下转第150页)

- 16(9):1018-1028.
- [3] Sies H. Oxidative stress: oxidants and antioxidants[J]. *Experimental physiology*, 1997, 82(2):291-295.
- [4] Lin M Y, Yen C L. Antioxidative ability of lactic acid bacteria[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47(4):1460-1466.
- [5] Yang J, Ji Y, Park H, et al. Selection of functional lactic acid bacteria as starter cultures for the fermentation of Korean leek (*Allium tuberosum* Rottler ex Sprengel.)[J]. *International Journal of Food Microbiology*, 2014, 191(1):164-171.
- [6] 李茂昌, 曹秋娥, 刘亚. 亮绿褪色光度法检测Fenton体系产生的羟自由基[J]. *云南化工*, 2006, 33(4):39-42.
- [7] Ozgun D, Vural H C. Identification of *Lactobacillus* strains isolated from faecal specimens of babies and human milk colostrum by API 50 CHL system[J]. *Journal of Medical Genetics Genomics*, 2011, 3(3):46-49.
- [8] 夏雪娟, 陈兰芝, 陈宗道, 等. 16S rDNA序列分析法快速鉴定西藏地区传统乳制品中的乳酸菌[J]. *食品科学*, 2013, 34(14):245-249.
- [9] Gueimonde M, Salminen S. New methods for selecting and evaluating probiotics[J]. *Digestive Diseases*, 2006, 38(Suppl. 2):S242-S247.
- [10] Ramos C L, Thorsen L, Schwan R F, et al. Strain-specific probiotics properties of *Lactobacillus fermentum*, *Lactobacillus plantarum* and *Lactobacillus brevis* isolates from Brazilian food products[J]. *Food Microbiology*, 2013, 36(1):22-29.
- [11] Delgado S, O'sullivan E, Fitzgerald G, et al. Subtractive screening for probiotic properties of *Lactobacillus* species from the human gastrointestinal tract in the search for new probiotics[J]. *Journal of Food Science*, 2007, 72(8):M310-M315.
- [12] 张凤敏, 田丰伟, 陈卫, 等. 具抗氧化活性乳酸菌的筛选[J]. *中国乳品工业*, 2007, 35(2):4-7.
- [13] 王曦, 罗霞, 徐晓燕, 等. 不同乳酸菌菌株抗氧化能力的比较研究[J]. *食品科学*, 2010, 31(9):197-202.
- [14] Kuda T, Kawahara M, Nemoto M, et al. *In vitro* antioxidant and anti-inflammatory properties of lactic acid bacteria isolated from fish intestines and fermented fish from the Sanriku Satoumi region in Japan[J]. *Food Research International*, 2014, 64:248-255.

(上接第144页)

参考文献

- [1] 周光宏. 肉品加工学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [2] Farouk M M, Wieliczko K J, Merts I. Ultra-fast freezing and low storage temperatures are not necessary to maintain the functional properties of manufacturing beef[J]. *Meat Science*, 2003, 66:171-179.
- [3] Xiong Y L. Structure/function relationship of muscle proteins[M]. New York: Marcel Dekker, 1997:21-90.
- [4] 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 and Emerging Technologies*, 2009, 10:405-412.
- [5] 田锐花, 靳红果, 朱易, 等. 冷却和冷冻对猪背最长肌动态黏弹性和凝胶特性的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(3):128-132.
- [6] Bertram H C, Andersen H J, Webb G A. Applications of NMR in meat science[J]. *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 2004, 53:157-202.
- [7] Bertram H C, 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(2):125-132.
- [8] Zhuang-Li Kang, Peng Wang, Xing-Lian Xu, et al. Effect of beating processing, as a means of reducing salt content in frankfurters[J]. *A physico-chemical and Raman spectroscopic study*, 2014, 98:171-177.
- [9] Zhuang-Li Kang, Yu-Feng Zou, Xing-Lian Xu, et al. Effect of various amounts of pork and chicken meat on the sensory and physicochemical properties of Chinese-style meatball (kung-wan)[J]. *Food Science and Technology Research*, 2013, 19(6):963-970.
- [10] Zhuang-Li Kang, Yu-Feng Zou, Xing-Lian Xu, et al. Effect of a beating process, as a means of reducing salt content in Chinese-style meatballs (kung-wan): A physico-chemical and textural study[J]. *Meat Science*, 2014, 96:147-152.
- [11] 韩敏义, 费英, 徐幸莲, 等. 低场NMR研究pH对肌原纤维蛋白热诱导凝胶的影响[J]. *中国农业科学*, 2009, 42(6):2098-2104.
- [12] 余小颖, 李学斌, 赵辉, 等. 宰后放置时间和冷冻对中式香肠品质的影响[J]. *食品科学*, 2010, 31(7):109-113.
- [13] Qiao M, Fletcher D L, Smith D P, et al. The Effect of Broiler Breast Meat Color on pH, Moisture, Water-Holding Capacity, and Emulsification Capacity[J]. *Poultry Science*, 2001, 80:676-680.
- [14] Swatland H J. Paleness, softness, and exudation in pork - review[M]. UK: Genetic and Meatbolinc Factors, 1993:273-286.
- [15] 牛力, 陈景宜, 黄明, 等. 不同冻藏温度和时间对鸡胸肉食用品质的影响[J]. *南京农业大学学报*, 2012, 35(4):115-120.
- [16] Padda G S, Keshri R C, Sharma N, et al. Physico-Chemical and organoleptic properties of patties from hot, chilled and frozen goat meat[J]. *Meat Science*, 1988, 22(4):245-253.
- [17] Colmenero F J, Borderias A J. A study of the effects of frozen storage on certain functional properties of meat and fish protein[J]. *International Journal of Food Science & Technology*, 1983, 18(6):731-737.
- [18] Bejosano F P, Corke H. Amaranthus and buckwheat protein concentrate effects on an emulsion-type meat product[J]. *Meat Science*, 1998, 50:343-353.
- [19] 姜晓文, 韩剑众. 生鲜猪肉持水性的核磁共振研究[J]. *食品工业科技*, 2009(7):128-130.
- [20] Pearce K L, Rosenvold K, Andersen H J, et al. Water distribution and mobility in meat during the conversion of muscle to meat and ageing and the impacts on fresh meat quality attributes - A review[J]. *Meat Science*, 2011, 89:111-124.