基于低场核磁共振技术检测秋刀鱼腌干制过程 水分状态变化

卞瑞姣^{1,2},曹 荣^{2*},赵 玲²,刘 淇²,任丹丹¹
 (1. 大连海洋大学食品科学与工程学院,大连 116023; 2. 中国水产科学研究院黄海水产研究所,青岛 266071)

摘 要:目的 探讨腌干处理对秋刀鱼水分状态的影响,为秋刀鱼的高值化加工提供参考。方法 秋刀鱼进 行"三去"(去头、去尾、去内脏)处理,采用 10% 食盐溶液(料液比 1:2)进行腌制,选取腌制 2 h 的样品进行 40 ℃ 热风干燥,检测样品的水分含量、盐含量以及水分活度,利用低场核磁共振技术(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)测定腌干过程样品的水分存在状态。结果 秋刀鱼样品腌干过程中均存在结合水、不易 流动水和自由水 3 种状态水分。腌制 10 h 过程中样品的水分活度未低于 0.90 的细菌生长临界值。结合水比例 呈现先增大后减小的变化趋势,自由水比例相对降低,不易流动水比例增大,表明腌制处理使得部分结合水 与自由水转化为不易流动水。随干制时间的延长,样品的水分含量和水分活度均显著降低(P<0.05),结合水变 化较小,不易流动水比例呈降低趋势,表明干制处理一方面使得秋刀鱼组织内不易流动水流失,另一方面使 其部分转移成其他相态的水。同时,核磁共振成像灰度图和伪彩图深色区域面积逐渐增大,表明干制过程伴随 油脂的溢出。结论 腌制和干制处理降低了秋刀鱼鱼肉的水分活度,同时改变了水分存在状态。核磁共振成 像灰度图和伪彩图表明干制处理改变了秋刀鱼样品的油水平衡。 关键词:秋刀鱼;低场核磁共振;水分活度;腌制;干制

Changes in moisture status of *Cololabis saira* during salting and drying by low-field nuclear magnetic resonance

BIAN Rui-Jiao^{1,2}, CAO Rong^{2*}, ZHAO Ling², LIU Qi², REN Dan-Dan¹

(1. Department of Food Science and Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023, China; 2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Objective To analyze the effects of salting and drying treatment on the moisture distribution and status of *Coloabis saira*, and provide references for the high-value processing and utilization of *Coloabis saira*. **Methods** Gutted and eviscerated *Coloabis saira* with no head and tail was selected, 10%NaCl solution (solid-liquid ratio was 1:2) was used for salting, and 40 °C hot air was used for drying after salting for 2 h. Water activity (Aw), moisture and salt content were determined. The distribution and migration of water during salting and drying process were detected by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). **Results** There were three kinds of moisture status in *Coloabis saira*, which were bound water, free water and immobilized water. During salting process, the water activity of samples was less than the critical value of bacterial growth (0.90), and the content of bound moisture

Fund: Supported by the National Science and Technology Support Program (2015BAD17B01)

*通讯作者:曹荣, 副研究员, 主要研究方向为水产品加工与保鲜。E-mail: caorong@ysfri.ac.cn

*Corresponding author: CAO Rong, Associate Researcher, Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Qingdao 266071, China. E-mail: caorong@ysfri.ac.cn

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAD17B01)

increased in the early stage and then decreased. The ratio of free water decreased slightly, while the ratio of immobilized water increased. Salting treatment caused the partial transformation of hydration water or free water into immobilized water. The moisture content and water activity of the samples were significantly decreased (P<0.05) during drying process, and the changes in bound water was slightly, while the proportion of immobilized water decreased obviously. Drying treatment caused the loss of immobilized water and the water phase change. Magnetic resonance imaging (MRI) results showed that the area of grayscale and pcolor increased, indicating the spill of lipid. **Conclusion** Salting and drying treatment reduce the water activity (Aw) and change the moisture status of *Coloabis saira*, and drying treatment destroy the oil/water balance of *Coloabis saira*.

KEY WORDS: Cololabis saira; low-field nuclear magnetic resonance; water activity; salting; drying

1 引 言

水在水产品的加工贮藏过程中呈动态变化,其含量与状态分布直接决定了产品的食用品质与加工特性。肌肉中水的存在状态可分为结合水、不易流动水和自由水 3 种^[1]。其中结合水与蛋白质稳定结合,不易被微生物利用,对肌肉持水力基本没有影响;不易流动水含量最高,直接决定肌肉的持水力;自由水存在于肌细胞外间隙中,主要靠毛细管凝结作用而存在于肌肉中,在加工中这部分水的变化最为明显^[1,2]。

针对水分的测定方法有很多, 传统方法大都费时费 力,且对样品具有一定的破坏性,无法得到产品中水分状 态的真实信息^[3]。近年来出现了一些新的水分测定方法, 如差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)法、 动态热机械分析(dynamic thermal mechanical analysis, DMTA)法和近红外分析技术(near infrared spectroscopy, NIR)等, 能够间接地判断产品的持水力, 但操作过程较为 复杂,且不能准确反应水分的空间分布状态和结合状态 ^[4]。低场核磁共振(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)的恒定磁场强度低于 0.5 T, 利用氢原子在磁场 内受到一定频率的射频脉冲激发后,产生磁共振现象的物 理学原理, 激发处于静磁场中¹H 核发生塞曼分裂, 获得样 品内部质子密度与分布,进而分析得到样品中水分含量与 分布状态^[5,6]。LF-NMR 具有快速、无损检测的特点, 能够 实时获得多项数据,并且可以通过磁共振成像获得样品内 部断层可视化图像信息^[7],在食品领域得到了广泛应用。 目前已有肉制品^[8]、谷薯制品^[9]、豆制品^[10]、乳制品^[11]、 粮油制品^[12,13]、果蔬制品^[14]等多个领域的研究报道。在水 产品领域, Bi 等^[15]利用 LF-NMR 技术得出海参经 80 ℃加 热处理后弛豫时间 T₂ 明显缩短、持水力明显降低的结论。 Sánchez-Alonso 等^[16]研究表明, LF-NMR 的横向弛豫时间 T2可以用来反映鳕鱼冻藏品质。林婉瑜等^[17]采用 LF-NMR 技术研究了鱼糜的保水效果。

秋刀鱼作为一种重要的远洋经济鱼类,具有资源丰富、营养价值高的特点,同时具有独特风味,深受消费者 青睐^[18]。腌制、干制是较为常见的鱼类加工方式,而目前 有关秋刀鱼腌制、干制过程中水分状态的研究还较少。本研究采用 LF-NMR 技术对腌制、干制过程中秋刀鱼肌肉中的水分分布状态和迁移规律进行了检测,以期为秋刀鱼的高值化加工提供参考。

2 材料与方法

2.1 原料

试验用秋刀鱼由山东省京鲁渔业远洋捕捞船于 2016 年10月至12月期间在北太平洋海域捕捞,捕捞后-35 ℃快 速冻结保存,运抵实验室后保存在-50 ℃超低温冰箱中备 用。选取质量为(150±10)g的秋刀鱼进行试验。

2.2 仪 器

HygroLab 型四通道台式水分活度仪(瑞士罗卓尼克 ROTRONIC 公司); MesoMR23-060H-1 型核磁共振成像分 析仪(上海纽迈电子科技有限公司); 101-1AB 型电热鼓风 干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)。

2.3 试验方法

2.3.1 原料处理

将秋刀鱼从-50 ℃超低温冰箱中取出,真空包装后, 浸没于 25 ℃恒温水浴锅中进行解冻,以秋刀鱼中心温度 0℃作为解冻终点。

秋刀鱼"三去"(去头、去尾、去内脏)处理后洗净, 无 菌操作切成 6~7 cm 长的鱼段, 随机分组。

腌制: 10% 食盐溶液,料液比 1:2,腌制 10 h,每小时 取样测定水分活度和盐含量,选取 0、1 和 2 h 的样品进行 低场核磁水分状态检测。

干制:选取腌制2h的样品沥干表面水分后于40℃干燥10h,选取0、1、3和5h时的样品进行低场核磁水分状态检测。

2.3.2 水分含量测定

依据 GB 5009.3-2010《食品中水分的测定》^[19],采用 101-1AB 型电热恒温鼓风干燥箱测定。

2.3.3 盐含量测定

依据 SC/T 3011-2001《水产品中盐分的测定》^[20], 采

用直接滴定法测定。

2.3.4 水分活度(Aw)测定

采用 HygroLab 型四通道台式水分活度仪测定。

2.3.5 水分状态测定

制备 2 cm×2 cm×2 cm 的鱼块,样品随机分成 2 组,每 组 3 个平行。采用 MesoMR60 核磁共振成像分析仪进行测 定,共振频率 23.143 MHz,磁体强度 0.54T,线圈直径为 60 mm,磁体温度为 32 ℃。

T₂ 测试参数: P1=20 us, P2=36 us, TW=2000 ms, TE=0.4 ms, NECH=4000, NS=4, SW=200 kHz。使用核磁共 振分析测量软件及 CPMG 序列采集样品信号, 采用 SIRT 1000000 进行反演。

MRI 成像参数: TW=1500 ms, TE=9.42 ms, Average= 4, Slice width=3 mm, Slice=1。使用核磁共振成像软件及 MSE 序列对样品进行冠状面成像, 成像类型为质子密度 加权成像。

2.3.6 数据处理

采用 SPSS 17.0软件对试验数据进行统计并用 Duncan 程序进行显著性分析,结果以平均值±标准偏差(mean value ± *sd*)表示,显著性界值以 P>0.05 为不显著, P<0.05 为 显著, P<0.01 为极显著。

3 结果与讨论

3.1 秋刀鱼腌制过程中水分活度与盐含量变化

水分活度(Aw)与食品的加工贮藏特性有着密切的关 系,是反应食品质量品质的重要指标,一般情况下 Aw>0.90,细菌能够生长繁殖,Aw低于 0.80,大多数霉菌、 酵母的生长就会受到抑制^[21]。秋刀鱼腌制过程水分活度 (Aw)和 NaCl含量(%)变化如图 1 所示。腌制处理可在一定 程度上降低秋刀鱼原料的水分活度,且 Aw 随腌制时间的 增长呈现先快后慢的降低趋势。秋刀鱼初始水分活度 Aw 为 0.996,腌制 2 h时 Aw 为 0.958,与初始状态相比有极 显著差异(P<0.01),3 h以后 Aw 趋于稳定,至第 10 h时 Aw 降至 0.938。秋刀鱼样品的盐含量随腌制时间的延长而增 加,5 h 以后趋于稳定。腌制处理在一定程度上降低了样 品的水分活度,但在腌制期间未能将 Aw 控制在 0.90 的临 界值以下。

3.2 秋刀鱼腌制过程水分状态分析

低场核磁共振的纵向弛豫时间 T₁和横向弛豫时间 T₂ 是用来描述弛豫过程的时间常数^[22]。与 T₁相比, T₂ 对多相 态的存在更加敏感,能够区分不与固体颗粒或溶剂相互作 用的自由水和结晶水,以及物理化学键合的结合水或不易 移动水^[23]。因此,食品中水分测定多集中在对横向弛豫时 间 T₂的研究^[22,24]。如图 2 所示,秋刀鱼腌制处理过程共产 生了 4 个峰,分别对应 3 种水分相态,其中弛豫时间 0.01~10 ms为T₂₁峰,表征结合水状态,是与鱼肉大分子表 面紧密结合的水分子层; 弛豫时间 10~200 ms 为 T₂₂峰, 表 征不易流动水状态, 是肌原纤维细胞内的水及肌原纤维细 胞间质水; 弛豫时间>200 ms 为 T₂₃峰, 表征自由水状态, 是肌原纤维束外的水。







图 2 秋刀鱼腌制过程 T₂ 弛豫图谱



秋刀鱼腌制过程具体的弛豫信息见表 1。A 点反映了 样品中对应氢质子相态的含量, S₂₁、S₂₂、S₂₃分别表示结合 水、不易流动水和自由水的峰面积比例,反映了相应氢质 子相态所占比例。与对照组(0 h)相比, 腌制处理组样品的 A 点呈现降低趋势, 表明腌制处理使得秋刀鱼样品中的水 分部分流失。随腌制时间的延长, 结合水 S₂₁和自由水 S₂₃ 比例呈减小的趋势, 而不易流动水 S₂₂比例增大, 表明腌制 处理使得部分结合水与自由水转化为不易流动水。

3.3 秋刀鱼干制过程水分含量与水分活度变化

以腌制2h的秋刀鱼作为初始样,对其40℃热风干燥 过程中水分活度和水分含量变化情况进行分析,结果见图 3。样品的水分含量和水分活度随干制时间的延长均呈现显 著性降低趋势,前3h水分活度降低速度相对缓慢,3h以 后Aw显著降低(P<0.01),干制5h时Aw降至0.895,此时 水分活度低于细菌生长临界值^[21]。干制处理能够有效降低 秋刀鱼样品的水分含量和水分活度,从而抑制微生物的生 长繁殖。但干制时间过长,样品中水分大量流失,逐渐失 去肌肉弹性,出现皱缩等变化,严重影响食用口感。

表 1 秋刀鱼腌制不同时间的低场核磁共振参数(n=6) Table 1 LF-NMR parameters at different time during salting of *Cololabis saira* (n=6)

腌制 时间/h	A z	S_{21} / %	$S_{22}/\%$	S_{23} / %
0	$304.41{\pm}13.83^{a}$	$3.87{\pm}0.10^{a}$	$83.64{\pm}0.52^a$	$12.49{\pm}0.47^a$
1	291.14±12.76 ^b	3.17 ± 0.11^{b}	87.13 ± 0.34^{b}	9.71±0.55 ^b
2	$281.91{\pm}5.33^{b,c}$	2.92±0.23°	$88.45{\pm}0.45^{c}$	8.63±0.43°

注: 不同上标字母表示同列数据间差异显著(P<0.05)





3.4 秋刀鱼干制过程水分状态分析

秋刀鱼干制过程峰面积比例的变化见图 4, S₂₂ 为不易流 动水的峰面积比例, S₂₃ 为自由水的峰面积比例。由图 4 可知, 随着干制时间的延长, 表征不易流动水的 S₂₂ 呈降低趋势, 表 明干制处理一方面使得秋刀鱼组织内不易流动水流失, 另一方面使其部分转移成其他相态的水。S₂₃ 表征的是自由水和油脂, S₂₃ 呈增大趋势主要与秋刀鱼干制过程油脂溢出有关。

水产品中水分含量的多少直接影响着肌肉组织的平 均弛豫时间, 弛豫时间越短表明水分子与大分子结构结合 越紧密, 弛豫时间越长表明水分子越自由^[24]。图 5 中 T₂₁ 峰(0.01~10 ms)为结合水峰, T₂₂峰(10~150 ms)为不易流动 水峰, T₂₃峰(>150 ms)则代表自由水以及部分由于加热溢 出的油脂。随干制时间的延长, T₂₂峰呈现明显左移趋势, 表征 T₂₂ 弛豫时间逐渐缩短, 这与干制处理使得秋刀鱼水 分含量减少、肌肉紧缩的现象一致。

3.5 秋刀鱼腌制、干制过程 MRI 成像分析

核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)能够 实时获得样品内部断层可视化图像信息,得到样品的氢质 子密度与分布图,从而反映样品中的水分(或油脂)含量及 分布^[22]。样品中的水或油含量越高,则其质子密度越高, 灰度图亮度越高(或较亮区域面积越大),伪彩图颜色越深 (或深颜色区域面积越大)。如表2所示,腌制0h、1h及2 h 的样品图片亮度差异不显著。而对于干燥组的样品,随 着干制时间延长,灰度图较亮区域以及伪彩图深色区域的 面积均逐渐增大,这与干燥过程油脂溢出有关。

4 结 论

腌制和干制处理能够降低秋刀鱼样品的水分含量和 水分活度,同时改变了样品中水分分布状态。随腌制时间 的延长,秋刀鱼样品中部分结合水与自由水转化为不易流 动水。在干燥过程中,表征结合水的 S₂₁变化较小,表征不 易流动水的 S₂₂ 呈降低趋势,表明干制处理一方面使得秋 刀鱼组织内不易流动水流失,另一方面使其部分转移成其 他相态的水。同时,核磁共振成像灰度图和伪彩图深色区 域面积逐渐增大,表明干制过程伴随油脂的溢出,因此秋 刀鱼产品的加工工艺中要重点防止油脂的过多溢出而造成 的营养流失。





	8	8	e e .	6
腌制时间/h	0 h	1 h	2 h	备注
灰度图				250 - 200 - 150 - 100 - 50 0
伪彩图				250 200 - 160 100 50
干制时间/h	1 h	3 h	5 h	
灰度图				250 - 200 - 150 - 100 50 0
伪彩图				250 200 150 100 50

表 2 秋刀鱼腌制、干燥过程低场核磁成像图 Table 2 The MRI imaging of *Cololabis saira* during salting and drying





Fig. 5 T₂ relaxation spectrum of Cololabis saira during drying

参考文献

- 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 TL, Liu DY, Xu XL, *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 Sci, 2011, 32(21): 253-256.
- [2] 周光宏,张兰威,李洪军,等. 畜产食品加工学[M]. 北京:中国农业 大学出版社,2002.

Zhou GH, Zhang LW, Li HJ, *et al.* Animal food processing [M]. Beijing: China Agricultural University Press, 2002.

[3] Lee S, Norman JM, Gunasekaran S, et al. Use of electrical conductivity to

predict water-holding capacity in post-rigor pork [J]. Meat Sci, 2000, 55(4): 385-389.

[4] 陈琳莉,李侠,张春晖,等.低场核磁共振法测定五种肉类中不同状态 水分含量[J].分析科学学报,2015,31(1):90-92.

Chen LL, Li X, Zhang CH, *et al.* Determination of different state moisture content in five kinds of meat using Low-Field NMR [J]. J Anal Sci, 2015, 31(1): 90–92.

- [5] Nott KP, Hall LD. Validation and cross-comparison of MRI temperature mapping against fibre optic thermometry for microwave heating of foods [J]. Int J Food Sci Technol, 2005, 40(7): 723–730.
- [6] 张佳莹,郭兆斌,韩玲,等. 低场核磁共振研究肌肉保水性的研究进展
 [J]. 肉类研究, 2016, 30(1): 36–39
 Zhang JY, Guo ZB, Han L, *et al.* Progress in the application of low-field nuclear magnetic resonance to evaluate water-holding capacity of muscle [J]. Meat Res, 2016, 30(1): 36–39.
- [7] Goetz J, Koehler P. Study of the thermal denaturation of selected proteins of whey and egg by low resolution NMR [J]. LWT-Food Sci Technol, 2005, 38(5): 501–512.
- [8] Shao JH, Deng YM, Song L, 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 Sci Technol, 2016, 66: 1–6.
- [9] 郭婷,何新益,邓放明,等.利用 LF-NMR 探讨冻融处理影响甘薯膨 化产品品质的机理[J].农业工程学报,2013,29(17):279-285.
 Guo T, He XY, Deng FM, *et al.* Mechanism of freeze-thaw treatment influencing quality of puffing product for sweet potato using low-field nuclear magnetic resonance [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2013, 29(17): 279-285.
- [10] Li T, Rui X, Li W, et al. Water distribution in tofu and application of T₂ relaxation measurements in determination of Tofu's water-holding capacity [J]. J Agric Food Chem, 2014, 62(34): 8594–8601.
- [11] 刘颖,曹佳佶,章浩伟,等.低场核磁共振技术快速检测鲜乳水分方法研究[J]. 食品科学, 2014, 35(14): 93–96.
 Liu Y, Cao JY, Zhang HW, *et al.* Rapid detection of water content in fresh milk by Low-Field nuclear magnetic resonance [J]. Food Sci, 2014, 35(14): 93–96.
- [12] 李玉邯,杨柳,张一,等. 低场核磁共振技术在食用油脂掺假检测中的应用进展[J]. 粮食与油脂, 2016, 29(9): 69–71.
 Li YH, Yang L, Zhang Y, *et al.* Study on application progress of low field nuclear magnetic resonance on detection of adulterations in edible oil [J]. J Cere Oils, 2016, 29(9): 69–71.
- [13] 宋平,徐静,马贺男,等.用低场核磁共振检测水稻浸种过程中种子水 分的相态及分布特征[J]. 农业工程学报, 2016, 32(6): 204-210.
 Song P, Xu J, Ma HN, *et al.* Moisture phase state and distribution characteristic of seed during rice seed soaking process by low field nuclear magnetic resonance [J]. J Agric Eng, 2016, 32(6): 204-210.
- [14] 王森,张晶,贺妍,等.基于低场核磁共振的柑橘汁胞粒化评级[J].农 业工程学报,2016,32(7):290-295.

Wang M, Zhang J, He Y, *et al.* Evaluation of juicy sac granulation in citrus with low field nuclear magnetic resonance [J]. Trans Chin Soc Agric Eng,

2016, 32(7): 290-295.

- [15] Bi J, Li Y, Cheng S, et al. Changes in body wall of sea cucumber (*Stichopus japonicus*) during a two-step heating process assessed by rheology, LF-NMR, and texture profile analysis [J]. Food Biophys, 2016, 11(3): 257–265.
- [16] Sánchez-Alonso I, Moreno P, Careche M. Low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxometry in hake (*Merluccius merluccius* L) muscle after different freezing and storage conditions [J]. Food Chem, 2014, 153(15): 250–257.
- [17] 林婉瑜,林晶晶,林向阳,等.利用核磁共振技术研究食盐对鱼糜加工的影响[J]. 食品科学, 2013, 34(5): 105–109.
 Lin WY, Lin JJ, Lin XY, *et al.* Effect of salt on surimi processing explored by nuclear magnetic resonance [J]. Food Sci, 2013, 34(5): 105–109.
- [18] 叶彬清,陶宁萍,王锡昌.秋刀鱼肌肉营养成分分析及评价[J].营养 学报,2014,36(4):406-408
 Ye SQ, Tao NP, Wang XC. Analysis and evaluation of nutrition composition of *Cololabis saira* muscle [J]. J Nutr, 2014, 36(4): 406-408
- [19] GB/T 5009.3-2010 食品中水分的测定[S].
 GB/T 5009.3-2010 Determination of moisture in foods [S].
- [20] SC/T 3011-2001 水产品中盐分的测定[S].
 SC/T 3011-2001 Determination of salt in aquatic products [S].
- [21] 连风,赵伟,杨瑞金.低水分活度食品的微生物安全研究进展[J]. 食品科学, 2014, (19): 333-337.
 Lian F, Zhao W, Yang RJ. Microbiological safety of low-water activity foods [J]. Food Sci, 2014, (19): 333-337.
 [22] 赵喜平,核磁共振成像[M].北京:科学出版社, 2004.
 - Zhao XP. Nuclear magnetic resonance imaging [M]. Beijing: Science Press, 2004.
- [23] Hinrichs R, Götz J, Noll M, et al. Characterisation of the water-holding capacity of fresh cheese samples by means of low resolution nuclear magnetic resonance [J]. Food Res Int, 2004, 37(7): 667–676.
- [24] Da Silva Carneiro C, Mársico ET, Ribeiro ROR, et al. Low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR¹H) to assess the mobility of water during storage of salted fish (*Sardinella brasiliensis*) [J]. J Food Eng, 2016, 169: 321–325.

(责任编辑:姚 菲)



作者简介

卞瑞姣,硕士研究生,主要研究方向 为水产品加工与品质评定。 E-mail: bianruijiao5322@sina.cn



曹 荣,副研究员,主要研究方向 为水产品加工与保鲜。 E-mail: caorong@ysfri.ac.cn