

# 核磁共振技术研究冷冻处理对魔芋粉丝中水分的影响

文声扬, 王素娟, 李 斌\*

(华中农业大学食品科学技术学院, 湖北 武汉 430070)

**摘 要:** 利用核磁共振技术测定魔芋粉丝在不同处理温度过程中质子的自旋-自旋弛豫时间( $T_2$ )以及质子信号密度( $A$ )。魔芋粉丝体系中水分流动性不同,  $T_2$  和  $A$  不同。结果表明, 在魔芋粉丝冷冻处理过程中, 其“束缚水”和“自由水”迁移行为不同。当处理温度为  $-12^{\circ}\text{C}$ , 处理时间为 3 h 时, 复水后的魔芋粉丝持水性最佳。

**关键词:** 核磁共振; 自旋-自旋弛豫时间; 吸水率; 冷冻温度; 魔芋粉丝

## Effect of Freezing Temperature on Moisture Absorbability and Distribution in Konjac Vermicelli Evaluated Using NMR

WEN Sheng-yang, WANG Su-juan, LI Bin\*

(College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** In this study, the effect of freezing temperature during processing on water absorbability and distribution in konjac vermicelli was investigated using NMR. The results showed that the mobility behavior of bound and free water in konjac vermicelli was different during freezing. Konjac vermicelli frozen at  $-12^{\circ}\text{C}$  for 3 h during processing showed the highest water absorbability and water holding capacity during and after rehydration.

**Key words:** NMR; spin-spin relaxation time; absorbability; freezing temperature; konjac vermicelli

中图分类号: O657.2; TS201.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2012)13-0096-04

魔芋(*Amorphophallus konjac* C. Koch)属天南星科多年生草本植物, 雌雄同株, 具有喜湿、喜阴、耐瘠薄等特点<sup>[1]</sup>。魔芋中富含葡甘聚糖(konjac glucomannan, KGM), 是迄今为止人类唯一从自然界中可以大量获得的葡甘聚糖, 并且是人类已知的自然界中黏度最高的植物胶。KGM 由于其良好的特性而在食品、化工以及医药等方面都有广泛的应用, 特别是在食品添加剂工业中扮演着十分重要的角色。魔芋食品因为具有减肥、降低高血压和心血管病的发病几率、治疗便秘等功能而被国内外专家一致看好。利用魔芋作为原料, 开发一类健康方便的魔芋粉丝方便食品前景广阔。

魔芋粉丝质量优劣的关键是控制粉丝体系中的含水量, 这直接影响魔芋粉丝的复水性能、食用口感及货架期。由于水分是食品中的重要组成成分。水分与食品体系中其他物质结合弛豫时间与形态上的关系, 可以通

过核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)技术中的脉冲序列测定食品中水质子的弛豫时间进行反映。食品体系中, 在细胞生长、冷冻-解冻、脱水-复水方面, 横向弛豫时间能够很好的反映这样的过程<sup>[2]</sup>。

并且, 与传统的实验方法相比, NMR 显示了其独有的优点, 能够从时间和空间上说明水分的迁移、水分的自身扩散、有效的水分扩散、材料的结构、材料的特性等, 能有助于物理化学加工的研究<sup>[3-5]</sup>。本实验针对魔芋粉丝体系中水分流动性的不同对魔芋粉丝体系采用 NMR 技术分别进行其质子的自旋-自旋弛豫时间( $T_2$ )和质子信号密度( $A$ )测定, 为魔芋粉丝在冷冻处理过程中水分变化提供参考。

## 1 材料与amp;方法

### 1.1 材料与试剂

收稿日期: 2011-06-26

基金项目: 国家自然科学基金项目(31071607)

作者简介: 文声扬(1987—), 男, 硕士研究生, 研究方向为糖化学与糖工程。E-mail: wensy1987@126.com

\* 通信作者: 李斌(1972—), 男, 教授, 博士, 研究方向为生物大分子。E-mail: libinfood@mail.hzau.edu.cn

魔芋粉丝 武汉群益魔芋制品有限公司；蒟蒻冬粉 台湾亚世家企业(股)公司；乐百氏饮用纯净水 乐百氏(广东)食品饮料有限公司。

## 1.2 仪器与设备

0.52T <sup>1</sup>H NMI20核磁共振成像系统(配备内径为15mm的射频线圈) 上海纽迈电子科技有限公司；BSA124S-CW型电子天平 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司；DHG90A系列(101AS系列)鼓风干燥箱 上海索谱仪器有限公司；DZF-6050型真空干燥箱 上海精密实验设备有限公司；SHB-III型循环水式多用真空泵 郑州长城科工贸有限公司。

## 1.3 方法

### 1.3.1 魔芋粉丝制备工艺

样品的弛豫性质与其分子的运动性、环境温度和含水量等因素都有密切的关系，因此，所有实验操作和测试均在环境温度30℃的条件下完成，实验重复3~5次，做好记录，计算平均值做数据分析<sup>[6]</sup>。

将样品分别作如下编号：1#：群益魔芋粉丝；2#：蒟蒻冬粉；3#：未冷冻后真空干燥(80℃、3h)的群益魔芋粉丝，处理温度30℃；4#、5#、6#、7#：冷冻后真空干燥(80℃、3h)的群益魔芋粉丝，处理时间均为3h，处理温度分别为：-10、-12、-14、-16℃。

### 1.3.2 不同处理方式魔芋粉丝浸泡前后含水量变化的测定

将2#、3#、4#、5#、6#、7#样品剪成长约2cm后装入15mm试管底部，记录样品质量，放入探头测量；将烘箱温度设置为100℃，加热200mL纯净水，将加热后的纯净水滴入试管内浸泡样品3min后倒出，擦干管壁，记录样品质量，放入探头测量。

### 1.3.3 CPMG实验

利用CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列测定样品的自旋-自旋弛豫时间( $T_2$ )。将1.3.1节中的样品置于永久磁场中心位置的射频线圈的中心，进行CPMG脉冲序列实验。CPMG序列采用的参数：

含水量标样：采样点数=20140，弛豫衰减时间=75，重复扫描次数=128，重复时间=100，重复次数=1000。

浸水前粉丝：采样点数=20140，弛豫衰减时间=75，重复扫描次数=128，重复时间=100，重复次数=500。

浸水后粉丝：采样点数=2400180，弛豫衰减时间=75，重复扫描次数=4，重复时间=300，重复次数=20000。利用T2\*\_FitFrm软件调用CPMG序列拟合计算出 $T_2$ ，值重复实验3~5次，数据取其平均值。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同处理方式魔芋粉丝浸泡前后含水量的变化

水分子普遍存在于食品体系中，NMR以氢质子作为探针探索食品体系中水分的规律，如含水量、水分分布和水分流动性等。水是由氧元素和氢元素组成，在某个食品体系中，水分的高低常常可以由氢元素来衡量，因此，可以通过仪器采集到的信号与含水量标样信号作对比来确定食品体系的含水量。以标样中水分质量为横坐标( $x$ , g)，仪器检测到的相应信号为纵坐标( $y$ )，得到含水量标准曲线方程为 $y = 62698x - 8836.4$ ( $R^2 = 0.9926$ )。将浸泡前后样品的信号量带入含水量定标线就可以得到各样品浸泡前后的含水量，从而得出含水率，如表1所示。

表1 浸泡前后样品的含水量与含水率

Table 1 Moisture contents of pre- and post-water immersion samples

样品 序号	信号值		样品质量/g		含水量/g		含水率/%	
	浸泡前	浸泡后	浸泡前	浸泡后	浸泡前	浸泡后	浸泡前	浸泡后
1#		2006.07		1.33		1.16		87.51
2#	5150.13	3632.87	0.51	2.21	0.22	1.99	43.38	89.90
3#	3201.35	4679.49	0.46	2.76	0.19	2.52	41.96	91.17
4#	4376.67	5171.07	0.58	2.96	0.21	2.77	36.17	93.49
5#	3533.05	3961.95	0.44	2.29	0.20	2.16	44.87	93.95
6#	3789.92	4118.69	0.51	2.59	0.20	2.24	39.63	86.41
7#	3736.05	4368.91	0.47	2.49	0.20	2.36	43.09	94.93

从表1可得，2#、3#、4#、5#、6#、7#样品浸泡后含水量与含水率均高于1#样品，这说明经过冷冻后再加热烘干过程的处理方式可以使魔芋粉丝的吸水性质优于未经处理的魔芋粉丝。究其原因，冷冻处理能够破坏分子间氢键相互作用，降低分子结构的规整性，增加了分子的无序度，使粉丝表面结构出现破损的网络泡状结构，粉丝内部出现大量的孔穴结构，细小的气泡充满纵深，有利于魔芋粉丝的复水。5#样品含水率高，这是因为魔芋葡聚糖凝胶的冻结点为-13.4℃，低于此冷冻处理温度(-12℃)，由于粉丝中冰晶的生长还不够充分，并不能彻底破坏局部结构区域，形成孔穴结构的密度未达到最大，导致魔芋粉丝复水后含水量较低。而低于此温度冷冻处理会使魔芋粉丝中分子链间氢键凝聚缠结形成，可使凝聚体系的溶解减慢，外部水分进入内部结构速度减缓，导致魔芋粉丝复水后含水率虽然很高，但较之5#样品含水率反而会略有降低。

### 2.2 不同处理方式魔芋粉丝浸泡前水分分布与流动性变化

水分子结合和水分子的流动性情况在食品中具有极大的重要性，因为它对许多食品的流变性、稳定性等有直接的影响<sup>[7-8]</sup>。低场核磁共振技术目前已经被广泛应用于生物体系中结合水的研究，它可以测定能反映分子流动性的氢核的横向弛豫时间 $T_2$ 。当水和底物紧密结合

时,它就高度地固定, $T_2$ 会降低;而游离水流动性好,有较大的 $T_2$ <sup>[9]</sup>。并且水分子的流动性与 $T_2$ 成正比关系<sup>[10]</sup>。即可以得知水分结合的力和程度。与差示扫描量热法(DSC)和差热分析法(DTA)相比,核磁共振技术能够直接提供结合水物理状态信息,不会受到物理、化学变化的干扰。

利用CPMG脉冲序列测定魔芋粉丝在不同处理温度(-16、-14、-12、-10、30℃)下所对应的 $T_2$ ,结果发现有3组数值,分别以 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 表示,它们分别为 $T_{21} \approx 0.55\text{ms}$ 、 $T_{22} = 3.48 \sim 10.27\text{ms}$ 和 $T_{23} = 9.13 \sim 75.90\text{ms}$ 。这说明魔芋粉丝中存在着不同流动性的水分。 $T_{21}$ 组分是相对和大分子KGM分子链相互作用更紧密(如以氢键形式)的水组分,也称“束缚水”,而 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 组分则相对更自由一些,也称“自由水”<sup>[9-10]</sup>。图1~3分别是魔芋粉丝的不同处理温度与 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ 之间的关系曲线。

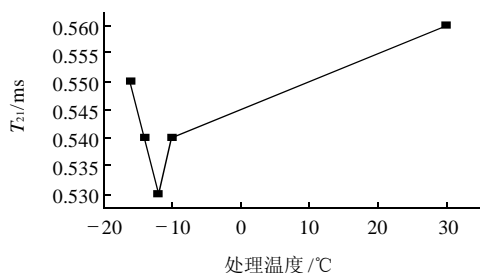


图1 魔芋粉丝的不同处理温度与 $T_{21}$ 之间的关系曲线

Fig.1 Effect of freezing temperature during processing on the  $T_{21}$  of konjac vermicelli

由图1可知, -12℃冷冻处理的魔芋粉丝最短的 $T_2$ ,  $T_{21}$ 只有0.53ms,说明这部分水分流动性很差,属于结合水部分。这是因为-12℃冷冻处理温度刚好略低于其冻结温度,粉丝体系冻结出现了浓缩效应,水分与KGM分子链形成了低共熔混合物,粉丝体系中的氧和二氧化碳逸出,水的结构和水与KGM分子链的相互作用也剧烈地改变,同时KGM分子链更紧密地聚集在一起,造成部分水分被强烈束缚<sup>[11]</sup>。

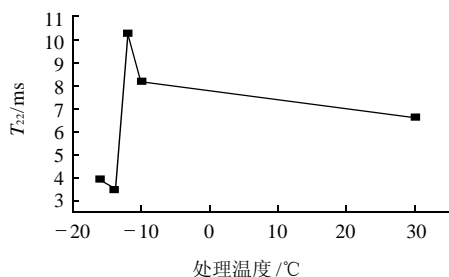


图2 魔芋粉丝的不同处理温度与 $T_{22}$ 之间的关系曲线

Fig.2 Effect of freezing temperature during processing on the  $T_{22}$  of konjac vermicelli

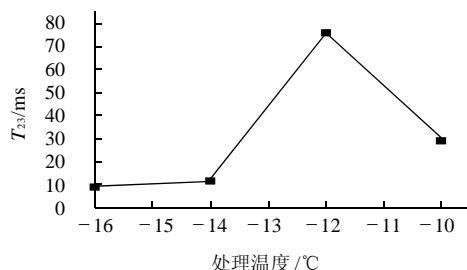


图3 魔芋粉丝的不同处理温度与 $T_{23}$ 之间的关系曲线

Fig.3 Effect of freezing temperature during processing on the  $T_{23}$  of konjac vermicelli

由图2、3可知, -12℃冷冻处理的魔芋粉丝的 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 均为最大, $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 状态的水分相对更自由的“自由水”。 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 状态的水分逐渐减弱和粉丝体系的相互作用,使此温度处理的粉丝体系的吸水性有一定程度的增强,对水分迁移有一定的促进作用。而更低温度的处理过程虽然理论上能够使KGM分子链提高水分的吸水量,但是受到低于冻结点温度的影响,致使魔芋粉丝中分子链间氢键凝聚缠结形成,因此粉丝体系中水分子的流动性反而更低。

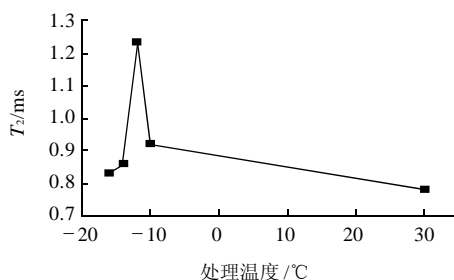


图4 魔芋粉丝的不同处理温度与 $T_2$ 之间的关系曲线

Fig.4 Effect of freezing temperature during processing on the  $T_2$  of konjac vermicelli

由图4可知, -12℃冷冻处理过程对粉丝体系中水分流动性上升的贡献最突出,使体系中自由水那部分的水分子束缚程度最小。因此,用此条件加工的魔芋粉丝复水性能最优。

### 2.3 魔芋粉丝的质子信号密度

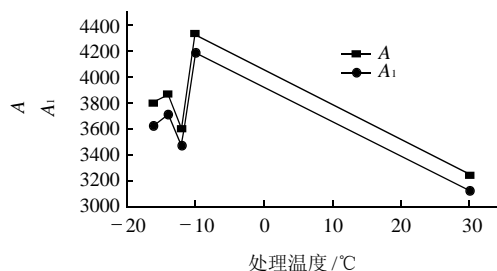


图5 魔芋粉丝中与 $T_2$ 和 $T_{21}$ 对应的状态水分的质子信号密度(A、 $A_1$ )随处理温度的变化曲线

Fig.5 Effect of freezing temperature during processing on the proton signal density corresponding to  $T_2$  and  $T_{21}$  of konjac vermicelli

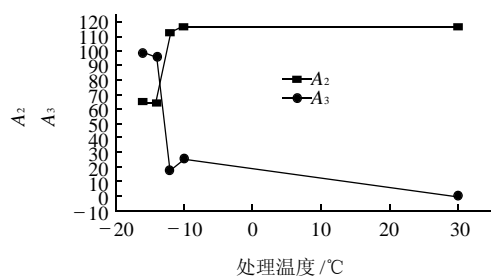


图6 魔芋粉丝中与 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 对应的状态水分的质子信号密度( $A_2$ 、 $A_3$ )随处理温度的变化曲线

Fig.6 Effect of freezing temperature during processing on the proton signal density corresponding to  $T_{22}$  and  $T_{23}$  of konjac vermicelli

质子信号密度是核磁共振测定魔芋粉丝的另一个重要指标<sup>[12-13]</sup>。魔芋粉丝中自旋质子的弛豫信号密度与自旋质子的数量成正比<sup>[14]</sup>。质子信号密度与面团中的水分含量呈正比。质子信号幅度越强,相同质量的面团中水分含量愈多<sup>[15]</sup>。

图5、6是自旋-自旋弛豫时间分别为 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 和 $T_{23}$ 的三部分水分的质子信号密度 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 以及 $T_2$ 部分水分时质子信号密度 $A$ 随处理温度变化的曲线。

以 $T_{21}$ 状态存在的这部分水的 $A_1$ 在处理温度为 $-12^{\circ}\text{C}$ 时最低,这说明一些流动性较强的水分(如以 $T_{22}$ 或者 $T_{23}$ 状态存在的那部分水),在冷冻过程中逐渐与KGM分子链脱离,游离出KGM分子链三维网络结构,流动性随之上升,且一部分落在了以 $T_{21}$ 状态存在的这部分水的区域。由于一部分水分与KGM分子链结合较为紧密,随处理温度的影响不大,导致不同样品表现出来的质子信号密度相对一致。

以 $T_{22}$ 状态存在的这部分水分的质子信号密度 $A_2$ 随冷冻温度的升高而呈现增大的趋势,这很可能是由于 $A_2$ 介于 $A_1$ 和 $A_3$ 范围之间,在冷冻处理过程中表现出 $A_1$ 迁入而 $A_3$ 迁出的状态,因此变化状况依据 $A_1$ 与 $A_3$ 的密度差。

以 $T_{23}$ 状态存在的水分的质子信号密度 $A_3$ 随处理温度降低呈线上升趋势,这说明由于处理温度的降低,粉丝体系中KGM分子链三维网络结构逐渐受到冰晶生长作用的破坏,水分向自由化的方向发展,随着冷冻温度的不断降低,与大分子的结合能力也越来越弱。另一方面,冷冻过程中自由度最大的水分很容易损失,因此这部分水表现为始终上升的趋势。

在处理温度为 $-16\sim-10^{\circ}\text{C}$ 之间,粉丝体系的质子信号密度 $A$ 在冷冻温度为 $-12^{\circ}\text{C}$ 时有最小值。这个现象说明,由于结合水增加,粉丝体系中可检测到的自旋质子的数量有所增大。

所以,魔芋粉丝的处理温度既不能过高,也不可

过低。处理温度过高,导致粉丝体系中KGM分子链三维网络结构形成不充分;处理温度过低,容易破坏KGM分子链三维网络结构,造成粉丝体系中KGM分子链三维网络结构严重破坏。这进一步验证了2.1节的结论。

### 3 结 论

核磁共振技术作为一种研究工具的优势就是对样品无破坏性和非侵入性,因此,它在食品科学领域的应用也越来越广。它的研究基础是磁场中的质子在射频脉冲激发下的弛豫行为。利用核磁共振技术,从分子结合能力的角度研究处理温度对魔芋粉丝弛豫性质的影响,为进一步研究魔芋粉丝在各种工艺条件下的水分变化和魔芋粉丝的质构特性打下了基础。研究结果表明:当处理温度为 $-12^{\circ}\text{C}$ ,处理时间为3h时,能够促进魔芋粉丝中质子的均匀分布,并使质子流动性最优,复水后的魔芋粉丝持水性质最佳。

### 参考文献:

- [1] MAEDA M, SHIMAHARA H, SUGIYAMA N. Detailed examination of the braced structure of konjac glucomannan[J]. Agriculture Biology Chemistry, 1980, 44(2): 245-252.
- [2] HILLS B P, TAKACS S F, BELTON P S. A new interpretation of proton NMR relaxation time measurements of water in food[J]. Food Chemistry, 1990, 37(2): 95-111.
- [3] 金志强. 核磁共振及其成像技术对抗性淀粉特性的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2008.
- [4] 林向阳, 阮容生, 陈卫江, 等. NMR和MRI技术研究面团的发酵过程[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 142-146.
- [5] 林向阳, 张宏, 林玲, 等. 利用核磁共振技术研究添加剂对面团持水性的影响[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 353-356.
- [6] 陈卫江, 林向阳, 阮容生, 等. 核磁共振及其成像技术研究面粉吸水率及其形成过程[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 124-129.
- [7] 林向阳, 阮容生, 张锦胜, 等. 核磁共振(NMR)技术在粉状食品结块现象中的应用研究[J]. 食品科学, 2004, 25(11): 106-108.
- [8] 林向阳, 阮容生, 陈卫江, 等. 不同配方面包制品的核磁共振状态图的研究[J]. 食品科学, 2006, 27(10): 210-214.
- [9] RUAN R, WANG Xiaolan, CHEN P, et al. Study of water in dough using nuclear magnetic resonance[J]. Cereal Chemistry, 1999, 76(2): 231-235.
- [10] RUAN R, LONG Zhenzhong, SONG Aijun, et al. Determination of the glass transition temperature of food polymers using low field NMR[J]. LWT-Food Science and Technology, 1998, 31(6): 516-521.
- [11] 谢宝钧. 食品化学[M]. 2版. 北京: 科学出版社, 2008: 39-41.
- [12] 陈卫江, 林向阳, 阮容生, 等. 核磁共振及其成像技术研究面粉吸水率及其形成过程[J]. 食品科学, 2006, 27(11): 124-129.
- [13] 李资玲, 刘成梅, 万婕, 等. 核磁共振研究膳食纤维面包制作过程的水分迁移行为[J]. 食品科学, 2007, 28(10): 127-130.
- [14] 林向阳, 陈卫江, 何承云, 等. 核磁共振及其成像技术在面团形成过程中的研究[J]. 中国粮油学报, 2006, 21(6): 163-167.
- [15] LIN Xiangyang, RUAN R, CHEN P, et al. NMR state diagram concept of food products[J]. Journal of Food Science, 2004, 25(10): 91-94.