

微波加热下10种不同氨基酸溶液的介电特性

向萍,邱伟强,金英善,冯宇辉,金银哲

Dielectric properties of 10 different amino acid solutions during microwave heating

XIANG Ping, QIU Weiqiang, JIN Yingshan, FENG Yuhui, JIN Yinzhe

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12024/jsou.20210203292

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

美拉德反应产物对南极磷虾虾肉糜微波加热特性和挥发性成分的影响

Effects of Maillard reaction products on microwave heating characteristics and volatile components of minced Antarctic krill 上海海洋大学学报. 2021, 30(2): 348 https://doi.org/10.12024/jsou.20200402985

青田田鱼和金华田鱼肌肉营养成分的比较

Analysis of muscle nutrient composition of *Cyprinus carpio* var. *color* in Qingtian and Jinhua 上海海洋大学学报. 2020, 29(4): 552 https://doi.org/10.12024/jsou.20190302547

中华绒螯蟹成熟雄体生殖系统的生化组成分析

Biochemical composition in the reproductive system of the mature male Chinese mitten crab, Eriocheir sinensis 上海海洋大学学报. 2017, 26(6): 872 https://doi.org/10.12024/jsou.20170402017

人工繁殖条件下日本鳗鲡鱼卵营养成分分析及评价

Nutritional analysis and evaluation of eggs from the artificially induced maturation Anguilla japonica 上海海洋大学学报. 2019, 28(2): 190 https://doi.org/10.12024/jsou.20180502313

速冻皱纹盘鲍的肌肉营养、蛋白组成及显微结构分析

Analysis of muscle nutrient, protein composition and microstructure of quick-frozen disk abalone *Haliotis discus hannai* 上海海洋大学学报. 2020, 35(5): 741 https://doi.org/10.16535/j.cnki.dlhyxb.2019-253 文章编号:1674-5566(2022)02-0574-12

DOI:10.12024/jsou.20210203292

微波加热下 10 种不同氨基酸溶液的介电特性

向 萍^{1,2}, 邱伟强¹, 金英善³, 冯宇辉⁴, 金银哲^{1,2}

(1. 上海海洋大学 食品学院,上海 201306; 2. 食品热加工工程中心,上海 201306; 3. 扬州大学 生物科学与技术学 院,江苏 扬州 277600; 4. 吉林烟草工业有限责任公司,吉林 延吉 133000)

摘 要:为了探究不同氨基酸溶液在微波加热下的介电特性,采用网络分析仪和同轴探针法测定 10 种氨基酸[甘氨酸(Gly)、脯氨酸(Pro)、半胱氨酸(Cys)、谷氨酰胺(Gln)、赖氨酸(Lys)、蛋氨酸(Met)、组氨酸(His)、精氨酸(Arg)、酪氨酸(Tyr)和色氨酸(Trp)]溶液在微波(250 W)加热(0、1、3、5 min)下的介电特性。结果表明:在0.3~3 GHz的频率范围内,除了Tyr无明显变化外,其他氨基酸溶液的介电常数随着频率的增加逐渐降低。在微波加热过程中,Arg、Lys溶液的介电损耗随着频率的增加出现降低的趋势,而其他氨基酸溶液(除Gln外)呈增加的趋势。微波加热过程中 Gln溶液的介电损耗在 0.9 GHz 左右出现明显的转折点(尤其是在微波加热3 min和5 min时),呈先下降后上升的趋势。915 MHz 时的穿透深度大于2 450 MHz。在加热3 min时,915 MHz 下 Tyr溶液的穿透深度最大为(180±0.12)mm,2 450 MHz 下 Trp溶液的穿透深度最大为(20±1.5)mm。Arg、Lys溶液在微波加热过程中因电离而导致其 pH 降低。氨基酸的分子量和等电点影响杂环族氨基酸和脂肪族氨基酸溶液的穿透深度,且氨基酸溶液的穿透深度与氨基酸分子量之间的相关性(*R²* > 0.90)大于其等电点(*R²* > 0.82)。随着加热时间的增加,杂环族氨基酸(Tyr、His、Trp、Pro)溶液的临界频率降低,而脂肪族氨基酸(Met、Lys、Arg、Gly、Gln、Cys)溶液的临界频率增加(*P* < 0.05)。 关键词:氨基酸溶液;微波加热;介电特性;穿透深度;临界频率

中图分类号: TS 201.2 文献标志码: A

近年来,以微波为导向,绿色、高效和快速的 食品加工受到越来越多的关注^[1]。微波是食品 加工过程中一种典型的热处理方法,是指频率在 300 MHz~300 GHz 且介于红外线和无线电波频 率之间的电磁波^[2]。与传统加热相比,微波加热 是通过将电磁能转换为热能而使物料温度升高, 不需要任何热传导过程。此外,微波作为"绿色 食品加工"技术,可以减少能源浪费,促进环境的 保护^[3]。食品在微波加热过程中温度分布的均 匀性和加热速率取决于食品的介电特性,食品的 介电特性被看作是微波加热过程中的主要影响 因素^[4]。介电特性一般被描述为复介电常数^[5] (ε^*);

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{1}$$

式中: $j = \sqrt{-1}$;实部(ε')和虚部(ε'')分别是介电

常数和介电损耗; ε'表示材料在电磁场中储存电能的能力; ε"表示将电磁能转化成热能的能力^[6]。

介电特性是食品的固有属性,但是也受到很 多因素影响,包括:温度^[7]、频率^[7]、蛋白质^[6]、水 分含量^[8]、盐含量^[9]、脂质^[10]和其他食品组成成 分等。介电特性的测量方法包括共振腔法、波导 测量法、同轴探头法、阻抗测量法以及自由空间 域法^[11-15],其中,同轴探针法具有快速、简单、准 确等优点,已得到广泛应用。关于食品介电特性 的研究已有大量报道:王竹怡等^[16]、GUO等^[17-18] 和 BOHIGAS 等^[19]分别研究了豆类、核桃粉等粉 末的介电特性以及蜂蜜蔗糖混合液、乙酸等溶液 的介电特性;张毛赛等^[20]和 ZHANG 等^[21]利用同 轴探针法研究了蔗糖、葡萄糖和 10 种氨基酸粉 末或晶体的介电特性,以及将这些物质分别添加 到虾肉糜时介电特性的变化规律。氨基酸粉末

收稿日期: 2021-02-05 修回日期: 2021-03-21

基金项目:国家重点研发计划(2020YFD0900905)

作者简介:向 萍(1994—),女,硕士研究生,研究方向为食品热加工。E-mail: 2542261259@qq.com **通信作者:** 金银哲,E-mail:yzjin@shou.edu.cn

這百戶有: 並成日, E-man; yzjine shou. cuu.

及晶体的水分含量会影响氨基酸的介电特性。 然而,关于氨基酸水溶液的介电特性尚未见报 道。

氨基酸是一组含有氨基和羧基的有机化合 物,是生物功能大分子蛋白质的基本组成成分。 氨基酸可以调节内分泌、为人体提供能量、促进 机体的新陈代谢^[22]。此外,氨基酸作为食品组成 的重要成分,在食品加工过程中容易与还原糖发 生美拉德反应。美拉德反应也称为非酶促褐变, 是食品在加工和储存过程中发生的氨基化合物 (胺、氨基酸、肽和蛋白质)与羰基化合物(还原 糖)之间的反应^[23-24]。美拉德反应是一系列复杂 的化学反应,反应物的种类和浓度、反应条件等 会影响反应产物^[25]。随着美拉德反应所引起的 食品成分的变化,微波加热过程中食品的介电特 性也会发生相应的变化。研究^[26]发现,微波加热 下食品介电损耗的增加有助于促进不同阶段的 美拉德反应。微波加热过程中所发生的美拉德 反应进程与食品介电特性的变化有一定的相关 性。为了掌握这种相关性规律,有必要了解和掌 握美拉德反应底物之一的氨基酸的介电特性。 食品中常见的氨基酸有20种,本研究选择了其 中具有代表性的10种氨基酸进行探究。这10种 氨基酸包含了必需氨基酸及非必需氨基酸;还包 含了极性和非极性氨基酸,并且实验室前期对这 10 种氨基酸粉末或晶体的介电特性已有研 究^[21],所以选择了这10种氨基酸作为研究对象。

将10种氨基酸分别制备成氨基酸水溶液, 并测定了其在微波加热下的介电特性。同时,考 察了不同氨基酸溶液的介电特性与其溶液的 pH、氨基酸分子量、等电点、穿透深度与临界频率 之间的相关性,为了解、掌握和分析微波加热下 氨基酸溶液的介电特性提供理论依据,也为后续 开发可微波氨基酸相关产品以及揭示微波加热 下美拉德反应机理的研究提供一定的基础数据 和参考价值。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器设备

10 种氨基酸(分析纯)如表1 所示,大连美仑 生物科技有限公司;Milli-Q 超纯水装置 PNA-L 网 络分析仪,美国 Agilent 公司;BS224S 分析天平, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;DHG-9245 鼓风干燥箱,上海惠泰仪器制造有限公司;松下 NN-GD568M 微波炉,深圳新世联科技有限公司; MP522 pH 计,上海三信仪表厂;光纤温度计,加 拿大 FISO 科技公司。

表1 氨基酸参数

Tab. 1 Important parameters of all used amino acids

~ 15	ktc 1-1	ハフロ	
全称	间与	分于重	寺电点
Full name	Shorthand	MW	pI
精氨酸 Arginie	Arg	174.20	10.76
赖氨酸 Lysine	Lys	146.19	9.74
甘氨酸 Glycine	Gly	75.07	5.97
蛋氨酸 Methionine	Met	149.21	5.84
谷氨酰胺 Glutamine	Gln	146.15	5.65
半胱氨酸 Cysteine	Cys	121.15	5.05
组氨酸 Histidine	His	155.00	7.80
色氨酸 Tryptophan	Trp	204.23	6.20
酪氨酸 Tyrosine	Tyr	181.20	5.66
脯氨酸 Proline	Pro	115.13	6.30

1.2 实验方法

1.2.1 氨基酸溶液的制备

用电子分析天平分别称取 0.01 mol 的 10 种 不同氨基酸,分别加入盛有 30 mL 去离子水的平 底烧瓶中,搅拌至粉末或晶体全部溶解。

1.2.2 微波加热

将装有氨基酸溶液的平底烧瓶放置在微波 炉腔体中心,分别采用微波(250 W)加热1 min、3 min 和5 min,加热后立即放在冰水浴中冷却至室 温备用。

1.2.3 介电特性的测量

采用同轴探针连接网络分析仪来测量氨基 酸溶液的介电特性。校准和测量前,打开测量系 统并在稳定的环境下预热1h,以消除装置、环境 等引起的误差。同轴探针采用空气-短接块-去离子水等校准步骤对仪器进行校准,校准后测 量去离子水的介电特性以检测校准的有效性。 测定的频率范围是0.3~3 GHz。将制备好的氨 基酸溶液倒入50 mL的烧杯中,探针从液体表面 的几何中心垂直插入约1.5 cm,测量其介电常数 和介电损耗,每组平行测3次。见图1。

1.2.4 温度测量

微波工作站用于加热和监测样品的温度,如 图 2 所示。将微波功率设置为 250 W,总加热时 间为 5 min。将氨基溶液放在 100 mL 平底烧瓶 中,在样品的几何中心处插入光纤温度计测量其 温度变化。记录氨基酸溶液在 0、1、3、5 min 时的 温度。当微波炉恢复初始状态,测量下一个样品。



图1 介电特性测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dielectric

1.2.5 pH 的测量

采用 pH 计测量氨基酸溶液的 pH。测量前, 用 pH 为4.01、7.00 和9.21 的缓冲液进行校准。 1.2.6 穿透深度

穿透深度为电磁能在穿透物质过程中其能 量减小到原来的 1/e(e = 2.718) 之处与表面的 距离^[27]。在评估一定频率下的电磁场是否能对 具体样品进行均匀加热时,穿透深度是一个很重 要的概念。电磁能在样品中的穿透深度计算公 式:

$$d_{\rm p} = \frac{\rm c}{2\pi f \sqrt{2\varepsilon'} \left[\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}\right)^2\right]} - 1\right]} \qquad (2)$$

式中: d_p 为穿透深度,m;c=3×10⁸ m/s,为光在 真空中传播的速度;f为频率,Hz; ε '和 ε "分别为 样品介电常数和介电损耗。





1.2.7 统计分析

所有的试验数据采用平均值 ± 标准差($n \ge$ 3), 实验结果采用 采用 Excel 2010 (Microsoft, Washington, USA) 整理、Origin 9.0 (Origin Lab, Massachusetts, USA) 作图和 SPSS 17.0 (SPSS Co. Chicago, USA) 分析数据间的显著性差异。

2 结果与分析

2.1 氨基酸溶液的介电特性

2.1.1 介电常数

在 0.3~3 GHz 频率范围内,不同氨基酸溶 液在微波加热下的介电常数如图 3 所示。除了 Tyr 无明显变化外,其他氨基酸溶液的介电常数 随着频率的增加逐渐降低,且 Lys 和 Arg 溶液的 介电常数随着频率的增加变化趋势最显著。介 电常数的变化主要由溶液中偶极子、电子和原子 的极化以及 Maxwell-Wager 效应造成的,电荷的 积累导致物质在低频下的总电容量和介电常数 增大,当频率增加时,偶极子的转动速度滞后于 电场的变化,当频率增大到一定程度时,偶极子 取向极化停止导致介电常数随着频率增加而降 低^[28]。低频(<0.8 GHz)下,随着微波加热时间 的增加,Lys 和 Arg 溶液的介电常数逐渐增大且 最大值达到 108 ± 0.57(0.3 GHz 时),精氨酸 (Arg)溶液的介电常数仅次于赖氨酸(Lys)。甘 氨酸(Gly)溶液的介电常数仅在低频时(<1 GHz)小于 Lys 和 Arg 溶液的介电常数;在高频 (>1 GHz)下,其介电常数在加热过程中始终是

properties measurement system

最大的。Gly 的结构最为简单,且分子量最低(如 表1),Gly 同时具有酸性和碱性官能团,在水中可 电离水解,溶解性高,具有很强的亲水性,可溶于 极性溶剂,并且难溶于非极性溶剂,所以在高频 下,Gly 呈现出最大的介电常数。在微波加热过 程中,另外5种氨基酸(His、Met、Cys、Gln、Pro)溶 液的介电常数在整个频率范围内变化趋势一致。 色氨酸(Trp)和酪氨酸(Tyr)溶液的介电常数与 其他氨基酸溶液的介电常数相比较低;在未加热 时和加热1 min 时,Trp 溶液的介电常数大于或者 等于 Tyr 的溶液的介电常数,在高频(>1.5 GHz)下,他们的介电常数无明显差异(P> 0.05);当加热3 min 和5 min 时发生反转,Tyr 的 溶液介电常数大于 Trp。Tyr 是含有酚羟基的芳 香族极性α-氨基酸,其性质稳定并且与强氧化剂 和还原剂不相容。Trp 是一种β-吲哚丙氨酸,微 溶于水,其外旋消化物在25℃时仅有0.4%可溶 于水,溶解度较低;另外,Tyr、Trp 的分子量相对 较大(表1)(Tyr = 204.23;Trp = 181.20),分子旋 转受到更大的阻力,导致他们的介电常数较 低^[21]。介电常数受氨基酸分子量和其在水中溶 解性的影响^[29]。在微波加热下不同的氨基酸分 子量越小,溶解性越大,其介电常数越大。





2.1.2 介电损耗

不同氨基酸溶液在微波加热下的介电损耗如图4所示。未加热时,Lys与Arg溶液的介电损耗在低频(<0.8 GHz)下有显著的差异,Lys溶液的介电损耗随着频率的增加而降低,Arg溶液

的介电损耗随着频率的增加而增加(P < 0.05)。 在高频(>0.8 GHz)下 Lys 与 Arg 溶液的介电损 耗变化规律相同,但介电损耗值有差异。当微波 加热1、3、5 min 时,Lys 和 Arg 溶液的介电损耗随 频率的增加而降低。Gln 溶液的介电损耗在频率

(0.9 GHz) 左右出现明显的转折点(尤其是在微 波加热 3 min 和 5 min 时),呈先下降后上升的趋 势。在低频下,介电损耗主要受离子传导的影 响,当频率大于0.9 GHz时,介电机理从离子传 导转移到偶极子极化^[30-31]。除了 Gln、Lys 和 Arg 溶液外,其他7种氨基酸溶液的介电损耗在微波 加热过程中随频率的增加而增加,这与前人的研 究^[17,19,30]结果相一致。在微波加热过程中,Lys 溶液的介电损耗是最大的,除了 0.3 GHz 时 Gln 溶液在加热 5 min 时的介电损耗 30.38 ± 0.32。 这是因为 Gln 在中性溶液中不稳定,并且容易在 乙醇,碱或热水中水解为谷氨醇或丙酯化为吡咯 羧醇。Arg 溶液的介电损耗仅次于 Lys, 他们的介 电损耗都随微波加热时间的增加而增加。Arg 和 Lys 属于碱性氨基酸且亲水性强,等电点(Arg = 10.76; Lys = 9.74) 相似且都比较大。在微波加 热过程中, His 溶液的介电损耗仅次于 Lys、Arg。 His 也属于碱性氨基酸但其等电点(His = 7.8)小 于Lys、Arg。His 在水溶液中的电离程度较低,带 电物质的比例较低^[32]。在一定加热时间内,Gly、 Pro、Met、Cys 溶液的介电损耗随着频率的增加而 增加且变化规律一致。上述4种氨基酸属于中 性氨基酸日等电点差异较小(表1)。在微波加热 过程中,Trp、Tyr 溶液的介电损耗较低且在高频 (>1.5 GHz)下无显著差异(P>0.05)。Trp、Tyr 也属于中性氨基酸且与 Gly、Pro、Met、Cys 这 4 种 中性氨基酸的等电点相似,但他们分子量大、溶 解性低,导致其介电损耗较小。介电损耗受氨基 酸等电点和其在水中溶解性的共同影响,氨基酸 的等电点越大且溶解性越强氨基酸溶液的介电 损耗越大,并且碱性氨基酸溶液的介电损耗大于 中性氨基酸。



图 4 在 0.3 ~3 GHz 频率范围内,氨基酸溶液在微波加热过程中的介电损耗 Fig. 4 Dielectric loss of amino acid solutions during microwave heating in the frequency range from 0.3 to 3 GHz

2.2 特定频率下氨基酸溶液的介电特性

在 915 MHz 和 2 450 MHz 下的介电常数和 介电损耗如表 2 所示。915 MHz 和 2 450 MHz 分 别用于商业和家用微波炉。在 915 MHz 下, Lys、 Arg、His、Cys、Gln溶液的介电常数随着微波加热时间的增加而增加。在2450 MHz下,随着加热时间的延长其介电常数无明显变化。在915 MHz和2450 MHz下,Met、Pro、Tyr、Trp、Gly溶液的介

电常数都随微波加热时间的增加而降低。极化 分子及其固有偶极矩会影响样品的介电常数。 随加热时间的延长温度升高(图5)。升高温度使 极性偶极子重新定向,增加了偶极子的定向极 化,这有利于极性分子的取向,介电常数增加^[32]。 升高温度也会加速分子布朗运动,偶极极化减 弱,不利于极性分子的取向,介电常数降低^[31]。 另外,温度对介电常数的影响与不同类型氨基酸

中游离水和结合水的含量和比例也有关,游离水 的存在使温度与介电常数呈负相关,而结合水则 呈正相关^[27]。在915 MHz 和2 450 MHz 下, Tyr、 Trp 溶液的介电损耗随加热时间的增加而降低, 而Lys、Arg、His、Cys、Gln、Met、Pro、Gly溶液的介 电损耗都随微波加热时间的增加而增加。介电 损耗来源于离子损失和偶极损失,偶极损失是由 于极性分子旋转引起的,在微波频率下随温度升

	rab. 2 Dielectric properti	rues of antino acid solutions at specific frequencies			n
氨基酸 Amino acids	加热时间	频率 Frequency			
	Heating time/min	915	MHz	2 450 MHz	
	Ŭ	ε'	ε″	ε'	ε″
Lys	0	92.40 ± 0.53	19.35 ± 0.34	81.60 ± 0.31	19.36 ± 0.2
	1	92.40 ± 0.02	20.95 ± 0.01	81.42 ± 0.18	20.28 ± 0.0
	3	92.71 ± 0.39	21.28 ± 0.89	81.32 ± 0.20	21.99 ± 0.5
	5	93.73 ± 0.56	24.73 ± 0.08	81.45 ± 0.49	22.35 ± 0.1
Arg	0	89.44 ± 0.32	17.74 ± 0.21	79.23 ± 0.16	17.90 ± 0.1
	1	89.51 ± 0.03	18.26 ± 0.33	80.27 ± 0.17	18.28 ± 0.2
	3	89.71 ± 0.02	19.59 ± 0.14	79.77 ± 0.03	18.88 ± 0.1
	5	90.97 ± 0.15	23.85 ± 0.20	79.02 ± 0.05	20.88 ± 0.1
His	0	84.23 ± 0.12	10.10 ± 0.03	78.78 ± 0.21	14.76 ± 0.0
	1	84.25 ± 0.11	10.37 ± 0.09	78.49 ± 0.05	14.79 ± 0.2
	3	84.34 ± 0.07	11.41 ± 0.06	78.59 ± 0.17	15.59 ± 0.2
	5	85.43 ± 0.15	13.36 ± 0.20	78.46 ± 0.21	17.04 ± 0.4
Gln	0	82.17 ± 0.33	6.77 ± 0.03	76.99 ±0.19	$12.23 \pm 0.$
	1	83.06 ± 0.31	6.78 ± 0.01	77.41 ± 0.25	$14.11 \pm 0.$
	3	83.72 ± 0.06	11.3 ± 0.38	77.11 ± 0.07	$15.79 \pm 0.$
	5	84.99 ± 0.19	16.81 ± 0.12	77.21 ± 0.02	$19.42 \pm 0.$
Cys	0	84.83 ± 0.19	6.66 ± 0.16	79.35 ± 0.08	$13.99 \pm 0.$
	1	85.02 ± 0.12	6.72 ± 0.06	80.71 ± 0.10	$14.32 \pm 0.$
	3	85.61 ± 0.12	6.73 ± 0.16	80.91 ±0.11	$14.84 \pm 0.$
	5	87.67 ± 0.43	6.77 ± 0.30	80.13 ±0.11	$14.90 \pm 0.$
Gly	0	92.81 ± 0.08	5.26 ± 0.10	87.61 ±0.30	$14.02 \pm 0.$
	1	91.62 ± 0.15	5.58 ± 0.05	87.39 ±0.14	$14.05 \pm 0.$
	3	91.52 ± 0.58	5.41 ± 0.01	87.21 ± 0.29	$14.62 \pm 0.$
	5	91.15 ± 0.57	6.33 ± 0.06	86.67 ±0.49	$14.56 \pm 0.$
Met	0	85.26 ± 0.19	8.17 ± 0.06	78.83 ±0.11	$14.29 \pm 0.$
	1	83.99 ± 0.06	8.23 ± 0.05	78.41 ± 0.02	$14.37 \pm 0.$
	3	83.98 ± 0.13	8.41 ± 0.16	78.07 ± 0.07	$14.45 \pm 0.$
	5	83.66 ± 0.09	8.44 ± 0.04	77.94 ± 0.55	$14.57 \pm 0.$
Pro	0	84.94 ± 0.37	5.23 ± 0.03	80.71 ±0.31	$13.16 \pm 0.$
	1	84.33 ± 0.11	5.37 ± 0.41	81.70 ±0.11	$13.51 \pm 0.$
	3	84.27 ± 0.27	5.45 ± 0.03	80.93 ± 0.20	$13.84 \pm 0.$
	5	83.43 ± 0.16	6.19 ± 0.43	80.82 ±0.11	$13.58 \pm 0.$
Tyr	0	75.11 ±0.54	3.34 ± 0.12	74.03 ±0.15	$8.65 \pm 0.$
	1	74.90 ± 0.06	2.61 ± 0.22	73.61 ±0.38	8.39 ± 0.0
	3	74.89 ±0.64	2.46 ± 0.02	72.89 ±0.41	8.07 ± 0.0
	5	73.69 ± 0.08	2.36 ± 0.31	72.45 ± 0.11	$7.35 \pm 0.$
Trp	0	76.58 ± 0.26	4.99 ± 0.05	74.66 ± 0.24	10.13 ±0.
	1	76.57 ± 0.23	4.88 ± 0.14	74.57 ± 0.73	10.09 ± 0.100
	3	68.75 ± 0.52	4.59 ± 0.35	66.97 ± 0.38	$8.87 \pm 0.$
	5	68.58 ± 0.08	$4 54 \pm 0.09$	$66 58 \pm 0.08$	8 36 +0 0

林宁场变下与甘融浓浓的众中林州

高而降低;而离子损失是由离子迁移引起的,在 此微波频率下随温度升高而增加。水分子和氨 基酸分子是永久性偶极子,它们在交变电场中旋 转,因此电子的重排可能会导致电荷分布不平 衡。水溶液中氨基酸的电离在电磁场的作用下 形成离子电流,因此介电损耗包括离子损失和偶 极极化产生的损耗^[32]。不同类型的氨基酸溶液 的介电特性在特定频率下随微波加热时间表现 出不同的变化趋势,可能取决于氨基酸侧链所带 的电荷数,尤其取决于氨基酸溶液中移动离子的 存在以及与水分子有关的永久偶极矩。





2.3 氨基酸溶液的 pH

由图 6 可知, Arg、Lys 溶液的 pH 随微波加热 时间的增加而降低, 而其他 8 种氨基酸溶液的 pH 随微波加热时间的增加而无显著变化, 主要是因 为在微波加热过程中 Arg、Lys 容易发生两性电 离。当 pH 小于等电点(pI), 氨基酸溶液主要以 正离子形式存在。氨基酸溶液电离生成的氢氧 根负离子慢慢被氢正离子取代导致其 pH 降低。 另外, 因为 Arg、Lys 主要由氨基和羧基末端以及 不同的侧基组成, 其电荷和质量在一定的偶极矩 下呈球形对称分布, 且对电磁场的施加有响应, 赋予其独特的电极化特性^[32], 从而导致它们的 pH 改变。pH 的变化也会导致分子间的疏水性 作用以及用于重排/破坏静电驱动力, 最终导致 氨基酸溶液介电特性的变化^[20]。

2.4 穿透深度

由图 7 可知,氨基酸溶液在 915 MHz 时的穿 透深度高于 2 450 MHz。例如,His 溶液在微波加 热 5 min 时的穿透深度分别为(36.03 ±0.5)mm (915 MHz)和(10.03 ±0.26)mm(2 450 MHz)。 太 学 学 报 31卷 在 915 MHz 下氨基酸溶液的穿透深度变化范围 为 20 ~ 180 mm,在 2 450 MHz 下氨基酸溶液的

为20~180 mm,在2450 MHz 下氨基酸溶液的 穿透深度变化范围为10~20 mm。在915 MHz 下,随着微波加热时间的延长,Tyr 溶液的穿透深 度先增加后减小,其穿透深度最大为(180 ± 0.12)mm(加热3 min 时)。在2450 MHz下,Trp 溶液的穿透深度随着加热时间的延长先增加后 减小,其穿透深度最大为(20±1.5)mm(加热3 min 时)。随着微波加热时间的增加,氨基酸溶液 的溶解性增强,其穿透深度增加,但是当继续加 热时,氨基酸开始降解,导致其穿透深度开始减 小。Gln 溶液的穿透深度在微波加热过程中降低 的最显著,因为其在微波加热过程中极其不稳定 且易分解。碱性氨基酸(His、Arg、Lys)溶液的穿 透深度相对较小,表明碱性氨基酸溶液的微波穿 透能力更小,表面加热增强,内部加热减弱。



图 6 不同氨基酸溶液的 pH 随微波加热时间的变化 Fig. 6 Change of pH of the different amino acid solutions with microwave heating time

2.5 穿透深度与氨基酸分子量和等电点的相关性

在2450 MHz下,微波加热5 min时,脂肪族 氨基酸(Met、Lys、Arg、Gly、Gln、Cys)和杂环族氨 基酸(Tyr、His、Trp、Pro)的分子量和等电点与氨 基酸溶液的穿透深度之间的相关性如图8所示。 随着氨基酸等电点(pl)的增加,杂环族氨基酸和 脂肪族氨基酸溶液的穿透深度呈降低的趋势。 两种氨基酸的等电点(pl)与氨基酸溶液的穿透 深度之间的拟合系数 R²分别为0.8709和 0.8227,具有一定的相关性。随着氨基酸分子量 (MW)的增加,杂环族氨基酸溶液的穿透深度呈 降低的趋势,而脂肪族氨基酸溶液的穿透深度呈 降低的趋势,而脂肪族氨基酸溶液的穿透深度呈 增加的趋势。且两种氨基酸的分子量与氨基酸 溶液的穿透深度之间的拟合系数 R²分别为 0.945 6和0.909 3,其相关性较好,表明氨基酸溶 液的穿透深度与氨基酸分子量之间的相关性 $(R^2 > 0.90)$ 要大于其等电点 $(R^2 > 0.82)$ 。通过 拟合方程可以较好地预测一定分子量下氨基酸 溶液的穿透深度。









581

2.6 临界频率

由图9所示,10种氨基酸溶液的临界频率在 不同微波加热时间下的变化范围为0.8~2.0 GHz。其中杂环族氨基酸(Tyr、His、Trp、Pro)溶液 的临界频率随加热时间的增加而减小,脂肪族氨 基酸(Met、Lys、Arg、Gly、Gln、Cys)溶液的临界频 率随加热时间的增加而增加。不同类型的氨基 酸其侧链构型不同,电磁场对氨基酸侧链的影响 很大程度上与水分子的极性以及不同类型氨基 酸的电荷有关^[32]。由图 10 可知:随着氨基酸分 子量和等电点的增加,杂环族氨基酸溶液的临界 频率增加,而脂肪族氨基酸溶液的临界频率减 小。



图 9 氨基酸溶液的临界频率在不同微波 加热时间下的变化







3 结论

本研究测定了10种不同氨基酸溶液在微波 加热下的介电特性,同时考察了这10种不同氨 基酸溶液在微波加热下的介电特性与氨基酸分 子量、等电点、穿透深度、临界频率之间的关系。 氨基酸溶液的介电常数受氨基酸分子量和在水 中溶解性的影响,而氨基酸溶液的介电损耗受氨 基酸的等电点和在水中溶解性的影响。氨基酸 溶液的溶解性越大其介电常数和介电损耗越大。 在特定频率(915 MHz 和 2 450 MHz)下,不同类 型的氨基酸溶液的介电常数和介电损耗呈现不 同的变化规律。Arg、Lys 溶液的 pH 随着微波加 热时间的增加而降低,而其他氨基酸溶液的 pH 无显著变化。碱性氨基酸溶液的穿透深度值相 对较小,其微波穿透能力较弱,表面加热增强,内 部加热减弱。氨基酸溶液的穿透深度与氨基酸 分子量之间的相关性要大于其等电点,表明可以 通过拟合方程更好的预测一定分子量下氨基酸 溶液的穿透深度。随着氨基酸分子量和等电点 的增加,杂环族氨基酸溶液的临界频率增加,而 脂肪族氨基酸溶液的临界频率减小。本研究为 氨基酸溶液及可微波食品的研发以及揭示微波 加热下美拉德反应机理的研究提供一定的基础 数据和参考价值。

参考文献:

- [1] EKEZIE F G C, SUN D W, HAN Z, et al. Microwaveassisted food processing technologies for enhancing product quality and process efficiency: A review of recent developments[J]. Trends in Food Science & Technology, 2017, 67: 58-69.
- [2] GAO M, TANG J, VILLA-ROJAS R, et al. Pasteurization process development for controlling *Salmonella* in in-shell almonds using radio frequency energy [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 104(2): 299-306.
- [3] CHEMAT F, ROMBAUT N, MEULLEMIESTRE A, et al. Review of green food processing techniques. Preservation, transformation, and extraction[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 41: 357-377.
- [4] AHMED J, RAMASWAMY H S, RAGHAVAN G S V. Dielectric properties of soybean protein isolate dispersions as a function of concentration, temperature and pH[J]. LWT-Food Science and Technology, 2008, 41(1): 71-81.
- [5] SOSA-MORALES M E, VALERIO-JUNCO L, LÓPEZ-MALO A, et al. Dielectric properties of foods: Reported data in the 21st Century and their potential applications[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(8): 1169-1179.
- [6] FENG D D, XUE Y, LI Z J, et al. Dielectric properties of myofibrillar protein dispersions from Alaska Pollock (*Theragra chalcogramma*) as a function of concentration, temperature, and NaCl concentration [J]. Journal of Food Engineering, 2015, 166: 342-348.
- TANG J M. 2-Dielectric properties of foods. The microwave processing of foods [M]. Cambridge, UK: CRC Press, Woodhead Publishing Limited, 2005: 22-40.
- [8] OKIROR G P, JONES C L. Effect of temperature on the dielectric properties of low acyl gellan gel [J]. Journal of

Food Engineering, 2012, 113(1): 151-155.

- [9] ZHANG L, LYNG J G, BRUNTON N P. The effect of fat, water and salt on the thermal and dielectric properties of meat batter and its temperature following microwave or radio frequency heating[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 80(1): 142-151.
- [10] LYNG J G, SCULLY M, MCKENNA B M, et al. The influence of compositional changes in beefburgers on their temperatures and their thermal and dielectric properties during microwave heating[J]. Journal of Muscle Foods, 2002, 13(2): 123-142.
- [11] AFSAR M N, DING H Y, TOURSHAN K. A new 60 GHz open-resonator technique for precision permittivity and losstangent measurement [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 1999, 48(2): 626-630.
- [12] HAGL D M, POPOVIC D, HAGNESS S C, et al. Sensing volume of open-ended coaxial probes for dielectric characterization of breast tissue at microwave frequencies[J].
 IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2003, 51(4): 1194-1206.
- [13] HALTER R J, HARTOV A, HEANEY J A, et al. Electrical impedance spectroscopy of the human prostate [J]. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, 2007, 54 (7): 1321-1327.
- [14] NORDBOTTEN B J, TRONSTAD C, MARTINSEN Ø G, et al. Evaluation of algorithms for calculating bioimpedance phase angle values from measured whole-body impedance modulus [J]. Physiological Measurement, 2011, 32 (7): 755-765.
- [15] SAGNARD F, BENTABET F, VIGNAT C. In situ measurements of the complex permittivity of materials using reflection ellipsometry in the microwave band: theory (Part I) [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2005, 54(3): 1266-1273.
- [16] 王竹怡,钟宇,邓云,等.黑豆与红芸豆介电特性比较研究[J]. 食品研究与开发, 2014, 35(24):1-4.
 WANG Z Y, ZHONG Y, DENG Y, et al. Study on dielectric properties of black bean and red kidney bean [J]. Food Research and Development, 2014, 35(24):1-4.
- [17] GUO W C, LIU Y, ZHU X H, et al. Dielectric properties of honey adulterated with sucrose syrup [J]. Journal of Food Engineering, 2011, 107(1): 1-7.
- [18] GUO W C, WANG S J, TIWARI G, et al. Temperature and moisture dependent dielectric properties of legume flour associated with dielectric heating[J]. LWT-Food Science and Technology, 2010, 43(2): 193-201.
- BOHIGAS X, TEJADA J. Dielectric properties of acetic acid and vinegar in the microwave frequencies range 1-20 GHz
 J. Journal of Food Engineering, 2009, 94(1): 46-51.
- [20] 张毛赛,许静怡,祝易,等. 蔗糖和葡萄糖对南极磷虾虾 肉糜介电特性的影响[J]. 食品工业科技,2017,38 (24):58-64.

ZHANG M S, XU J Y, ZHU Y, et al. Effects of sucrose and glucose on the dielectric properties of minced Antarctic krill [J]. Science and Technology of Food Industry, 2017, 38 (24): 58-64.

- [21] ZHANG M S, QIU W Q, ZHANG R J, et al. Effect of amino acids on microwave dielectric properties of Minced Antarctic Krill (*Euphausia superba*) [J]. Food and Bioprocess Technology, 2017, 10(10): 1809-1823.
- [22] 邱伟强,刘冰宣,陈舜胜,等. HPLC 法快速测水产品中 游离芳香族氨基酸含量的研究[J]. 上海海洋大学学报, 2013,22(4):629-633.
 QIU W Q, LIU B X, CHEN S S, et al. Rapid analysis of free aromatic amino acids in aquatic product by high performance liquid chromatography [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2013, 22(4): 629-633.
- [23] LI H, WU C J, YU S J. Impact of microwave-assisted heating on the pH value, color, and flavor compounds in glucoseammonium model system [J]. Food and Bioprocess Technology, 2018, 11(6): 1248-1258.
- [24] WANG J, GUAN Y G, YU S J, et al. Study on the Maillard reaction enhanced by pulsed electric field in a glycin-glucose model system[J]. Food and Bioprocess Technology, 2011, 4 (3): 469-474.
- [25] 许海侠,邱伟强,金银哲,等.美拉德反应产物对南极磷 虾虾肉糜微波加热特性和挥发性成分的影响[J].上海海 洋大学学报,2021,30(2):348-358.
 XUHX,QIUWQ,JINYZ, et al. Effects of Maillard reaction products on microwave heating characteristics and volatile components of minced Antarctic krill[J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2021, 30(2): 348-358.
- [26] ZHANG N N, FAN D M, ZHAO Y L, et al. Dielectric loss

mediated promotion of microwave heating in the Maillard reaction [J]. LWT-Food Science and Technology, 2019, 101: 559-566.

- [27] 王冰冰,杨林莘,程裕东,等.虾肉糜及其复合素材的介 电特性和热物性研究[J].上海海洋大学学报,2016,25 (3):471-479.
 WANG B B, YANG L X, CHENG Y D, et al. Dielectric and thermal properties of shrimp (*Litopenaeus vannamei*) surimi and surimi-soybean compound [J]. Journal of Shanghai Ocean University, 2016, 25(3):471-479.
- [28] 郭文川, 王东阳, 孔繁荣, 等. 基于介电特性的豆浆固形 物含量检测[J]. 农业机械学报, 2016, 47(7): 239-245.
 GUO W C, WANG D Y, KONG F R, et al. Solids content detection of soybean milk based on permittivities [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(7): 239-245.
- [29] TIAN T, HU X L, GUAN P, et al. Research on solubility and bio-solubility of amino acids ionic liquids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 225: 224-230.
- [30] SONG Y S, LU J F, CHENG Y D, et al. Determination of acrylamide content in refined Wheat Starch (RWS) based on dielectric property (DP) during deep-frying process [J]. Food Analytical Methods, 2016, 9(4): 1068-1078.
- [31] LU J F, QI L N, GUO W, et al. Determination of fluoride concentration in Antarctic Krill (*Euphausia superba*) using dielectric spectroscopy[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36(6): 1557-1562.
- [32] CHEN M, FAN D M, HUANG L L, et al. A new approach to microwave food research: Analyzing the electromagnetic response of basic amino acids[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 41: 100-108.

Dielectric properties of 10 different amino acid solutions during microwave heating

XIANG Ping^{1,2}, QIU Weigiang¹, JIN Yingshan³, FENG Yuhui⁴, JIN Yinzhe^{1,2}

 College of Food Sciences and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Engineering Research Center of Food Thermal-processing Technology, Shanghai 201306, China; 3. College of Bioscience and Biotechnology, Yangzhou University, Yangzhou 277600, Jiangsu, China; 4. Jilin Tabacco Industry Co., Ltd, Yanji 133000, Jilin, China)

Abstract: In order to investigate the dielectric properties of the different amino acid solutions during microwave heating, the 10 kinds of amino acid solutions [glycine (Gly), proline (Pro), cysteine (Cys), glutamine (Gln), lysine (Lys), methionine (Met), histidine (His), arginine (Arg), tyrosine (Tyr) and tryptophan (Trp)] were determined by network analyzer and coaxial probe technology. These solutions were heated for (0, 1, 3, 5 min) using microwave irradiation (250 W). Except for Tyr, the dielectric constant of other amino acid solutions gradually decreased with the increasing of frequency at the frequency of 0.3 ~ 3 GHz. During microwave heating, the dielectric loss of Arg and Lys solutions tended to decrease with increasing frequency, while other amino acid solutions (except Gln) tended to increase. During the microwave heating process, the dielectric loss of Gln solution displayed an obvious turning point at 0.9 GHz (especially under microwave heated for 3 min and 5 min), which showed a trend of decreasing first and then increasing. The penetration at 915 MHz was higher than 2 450 MHz. When heating for 3 min, the maximum penetration depth of Tyr solution at 915 MHz was (180 ± 0.12) mm, and the maximum penetration depth of Trp solution at 2 450 MHz was (20 ± 1.5) mm. The pH of Arg, Lys solutions decreased due to ionizing during microwave heating. The molecular weight and isoelectric point of amino acids affect the penetration depth of heterocycle amino acid and aliphatic amino acid solutions, and the correlation between the penetration depth of amino acid solution and the molecular weight of amino acid ($R^2 > 0.90$) was higher than its isoelectric point $(R^2 > 0.82)$. With the increase of heating time, the critical frequencies of heterocyclic amino acids (Tyr, His, Trp, Pro) solutions decreased, whereas the critical frequencies of aliphatic amino acids (Met, Lys, Arg, Gly, Gln, Cys) solutions increased (P < 0.05).

Key words: amino acid solution; microwave heating; dielectric properties; penetration depth; critical frequency