

核桃干燥过程的低场核磁共振横向弛豫分析

曲文娟^{1*}, 凡威², 熊婷², 郭甜甜², 师俊玲³, 马海乐¹, 潘忠礼⁴

(1. 江苏大学食品物理加工研究院, 江苏镇江 212013)

(2. 江苏大学食品与生物工程学院, 江苏镇江 212013) (3. 西北工业大学生命学院, 陕西西安 710072)

(4. 美国加州大学戴维斯分校生物与农业工程系, 美国加州 95616)

摘要: 为了快速监测干燥过程中水分和油脂的变化, 采用低场核磁共振 (LF-NMR) 技术对恒温 and 变温滚筒催化红外-热风干燥过程中核桃自由水、弱和强结合水及油脂进行测定, 并与单一热风干燥相比较, 同时建立水分横向弛豫峰面积占比与含水率之间的数学模型。结果表明, 三种干燥方式下的干燥曲线变化趋势一致, 与单一热风干燥相比[时长 20 h, 最大干燥速率 0.11 g/(g·min)], 变温和恒温红外-热风干燥效率[时长 14.38 h 和 16.16 h, 最大干燥速率 0.28 g/(g·min) 和 0.48 g/(g·min)]显著提高, 干燥时间分别缩短了 28.10% 和 19.20%, 最大干燥速率分别提升了 2.55 和 4.36 倍, 表明红外干燥处理显著提升了干燥效率。LF-NMR 横向弛豫图谱显示干燥过程中自由水峰面积显著下降直至消失, 弱结合水峰面积显著降低, 强结合水和油脂峰面积基本不变, 表明干燥处理去除了几乎全部的自由水和大部分的弱结合水, 对强结合水和油脂含量无明显影响。建立了水分弛豫峰面积占比与实际含水率之间的数学模型, R^2 均大于 0.90, 预测效果良好。总之, 与国标法相比, LF-NMR 能够很好地对干燥过程中水分和油脂变化进行检测, 是一种高效快速检测含水率的新型方法。

关键词: 低场核磁共振; 干燥; 核桃; 含水率; 油脂

文章编号: 1673-9078(2021)09-145-154

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.9.0377

Lateral Relaxation Analysis of Walnut Drying Process by Low Field Nuclear Magnetic Resonance

QU Wen-juan^{1*}, FAN Wei², XIONG Ting², GUO Tian-tian², SHI Jun-ling³, MA Hai-le¹, PAN Zhong-li⁴

(1. Institute of Food Physical Processing, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(2. School of Food and Biological Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

(3. School of Life Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(4. Department of Biological and Agricultural Engineering, University of California, Davis, California 95616, USA)

Abstract: In order to quickly monitor the changes of moisture and oil in the drying process, low field-nuclear magnetic resonance (LF-NMR) technology was used to determine the free water, weakly and strongly bound water and oil of walnuts under the constant temperature and variable temperature drum catalytic infrared-hot air drying, and compared with the single hot air drying. Moreover, a mathematical model between the proportion of the moisture lateral relaxation peak area and the actual moisture content was established. The results showed that the changing trend of the drying curve under the three drying methods was the same. Compared with the single hot air drying [duration 20 h, maximum drying rate 0.11 g/(g·min)], the variable temperature and constant temperature drum catalytic infrared-hot air drying efficiencies [drying times of 14.38 h and 16.16 h, maximum drying rates of 0.28 g/(g·min) and 0.48 g/(g·min)] were significantly increased, the drying times were shortened by 28.10% and 19.20% respectively, and the maximum drying rates were increased by 2.55 and 4.36 times respectively, indicating that the catalytic infrared drying treatment significantly improved drying effectiveness. The LF-NMR transverse relaxation map

引文格式:

曲文娟, 凡威, 熊婷, 等. 核桃干燥过程的低场核磁共振横向弛豫分析[J]. 现代食品科技, 2021, 37(9): 145-154, +324

QU Wen-juan, FAN Wei, XIONG Ting, et al. Lateral relaxation analysis of walnut drying process by low field nuclear magnetic resonance [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(9): 145-154, +324

收稿日期: 2021-04-06

基金项目: 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项 (2017YFE0105300)

作者简介: 曲文娟 (1980-), 女, 博士, 教授, 研究方向: 食品物理加工技术与装备, E-mail: wqu@ujs.edu.cn

showed that the free water peak area decreased significantly during the drying process until it disappeared, the weakly bound water peak area was significantly reduced, and the strongly bound water and oil peak areas remained basically unchanged, indicating that the drying process removed almost all the free water and most of the weakly bound water and had no obvious effects on the strongly bound water and oil contents. A mathematical model between the proportion of the moisture relaxation peak area and the actual moisture content was established. R^2 was greater than 0.90, and the prediction effect was good. In general, compared with the national standard method, LF-NMR can detect the change of moisture and oil during the drying process very well, and it was a new method for efficient and rapid detection of moisture content.

Key words: low field-nuclear magnetic resonance (LF-NMR); drying; walnut; moisture content; oil

核桃是四大坚果之一，其果实营养价值较高^[1]。近年来，核桃年产量大大增加，采摘后的新鲜核桃若不及时处理，常常会产生霉变，给农户带来较大经济损失。干燥处理是核桃最常见的加工方式之一^[2]。目前核桃干燥方式主要为热风干燥，干燥耗时长、能耗高^[2]。射频、微波、真空冷冻、远红外等干燥技术也有所报道，但存在一定缺点^[2]，未能实现产业化应用。近年来国际上出现了一种新型干燥方法-催化式红外辐射干燥，以天然气作为能源，利用红外加热器发射出的红外线对被加热物料进行辐射处理，无需加热介质，物料中的水分直接吸收红外辐射能量，使得物料内部温度快速升高，从而实现物料的快速脱水干燥。其明显优势表现为热能转化率更高、更节能^[3-5]。一些研究也表明，红外干燥不仅能够缩短干燥时间，并且能够获得更高的产品质量^[6,7]。Nowak等^[8]对苹果片干燥研究得出，红外干燥比热风干燥缩短了50%的干燥时间。Gabel等^[9]对干燥洋葱片进行比较研究得出，红外干燥比热风干燥得到的洋葱片具有更好的颜色和风味物质保留。

在干燥的过程中，物料内部水分一直在变化，需要对其迁移过程及随时间变化规律进行分析，以求获得最佳干燥工艺和参数^[10]。同时干燥过程中随着水分含量不断变化，物料还会发生缩小、卷曲等形态变化^[11]，影响物料品质，因此需要一种先进的水分在线检测方法。目前水分在线检测方法主要参照GB 5009.3-2016直接测定法，但该方法耗时长^[12]。¹H-低场核磁共振(LF-NMR)是近年来兴起的一种快速测定物料含油含水率的新兴技术^[12,13]。LF-NMR主要通过测量质子纵向弛豫时间(T_1)和横向弛豫时间(T_2)来反映¹H的运动^[14,15]。由于物料内部分子相互作用机制不同^[16,17]，¹H所产生的共振吸收频率化学位移及对应的弛豫时间也不相同^[18]。核桃中LF-NMR主要吸收频率是其内部所含的液态油脂和水的¹H产生的，两者的弛豫时间不同^[14]，因此，可以通过LF-NMR揭示干燥过程中核桃水分和油脂含量变化，但目前未见有采用LF-NMR技术快速分析不同干燥方式下核桃内部自由水、弱和强结合水及油脂变化规律的研究报道，亟

需判断此法的可行性。

为了准确快速地检测干燥过程中核桃水分和油脂的变化，利用LF-NMR横向弛豫图谱描述单一热风干燥、恒温 and 变温滚筒催化红外-热风联合干燥三种干燥方式下自由水、弱结合水、强结合水和油脂的变化过程，分析不同干燥方式下核桃水分和油脂的变化趋势。根据干燥特性数据，建立国标直接干燥法测定的含水率与LF-NMR下水分弛豫峰面积占比之间的数学方程，并用建立的LF-NMR模型快速预测不同干燥过程中含水率的变化，以期为农产品和食品干燥过程中水分和油脂的测定提供一种高效快速的检测方法。

1 材料与方法

1.1 试验原料

新鲜带青皮核桃，清香型，于-20℃冰箱贮藏备用。

1.2 主要仪器与设备

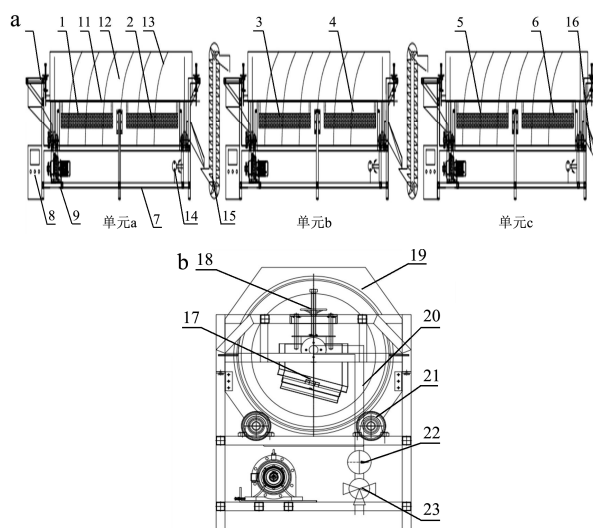


图1 滚筒催化红外干燥设备

Fig.1 Drum catalytic infrared drying equipment

注：(a) 正面图；(b) 侧面图。1、2、3、4、5、6：催化式红外发生器（1 800 mm×480 mm×40 mm）；7：机架；8：电器控制箱；9：滚筒转动电机；10：进料料斗；11：支撑轴；12：滚筒干燥室 a/b/c（ Φ 1 000 mm×4 000 mm）；13：滚筒干燥室内

壁挡板; 14: 空气泵; 15: 物料传送带; 16: 出料料斗; 17: 温度传感器; 18: 红外板距离调整装置; 19: 滚筒干燥室外壁; 20: 气体管道; 21: 传动齿轮; 22: 燃气压力表; 23: 燃气调节阀。

滚筒催化红外干燥设备(见图1),由江苏大学食品学院联合镇江美博红外科技有限公司研制(镇江,中国);热风干燥设备,由江苏大学食品学院联合泰州圣泰科红外科技有限公司研制(镇江,中国);BAS2202S天平,Sartorius公司(哥根廷,德国);NMI20-060VJS-I核磁共振成像分析仪,纽迈分析仪器股份有限公司(苏州,中国)。

1.3 试验方法

1.3.1 原料预处理

试验前将新鲜核桃从冷藏室中取出,放至室温(25℃)待用,除去外层青皮及表面附着物,选取表面无明显裂痕、无机械损伤、无虫害的新鲜核桃作为试验原料。

1.3.2 干燥试验

(1)变温滚筒催化红外-热风联合干燥试验:调节红外辐射距离至30cm,调节红外发生器1、3、5和2、4、6的辐射温度至300℃和400℃,调节干燥单元a、b、c的滚筒转速至1.5+2.0+2.0 r/min。随后将鲜核桃倒入干燥单元a的进料口,经过单元a、b、c的红外干燥22.5 min后从单元c的出料口收集核桃,随后迅速转移至热风干燥设备(温度43℃,风速3 m/s)热风干燥14 h至含水率达到8%以下即停止干燥(总干燥时间14.38 h)。

(2)恒温滚筒催化红外-热风联合干燥试验:调节红外辐射距离至30cm,调节红外发生器1和2的辐射温度至450℃,调节干燥单元a的滚筒转速至1.5 r/min。随后将鲜核桃倒入干燥单元a的进料口,经过红外干燥9.5 min后从单元a的出料口收集核桃,随后迅速转移至热风干燥设备(温度43℃,风速3 m/s)热风干燥16 h至含水率达到8%以下即停止干燥(总干燥时间16.16 h)。

(3)单一热风干燥试验:将鲜核桃置于热风干燥设备(温度43℃,风速3 m/s)干燥20 h至含水率达到8%以下即停止干燥(总干燥时间20 h)。

在上述干燥过程中,每隔一段时间取样测定干基含水率、干燥速率、水分比,并用核磁共振成像分析仪进行扫描。

1.3.3 干基含水率、干燥速率和水分比的测定

水分测定参照GB 5009.3-2016。干基含水率、干燥速率和水分比分别按式(1)~式(3)计算^[19,20]:

$$M_t = \frac{G_t - G_d}{G_d} \quad (1)$$

$$D_R = \frac{M_{t1} - M_{t2}}{t_2 - t_1} \quad (2)$$

$$MR = \frac{M_t}{M_i} \quad (3)$$

式中, M_t :干燥 t 时样品的干基含水率, g/g; G_t :干燥 t 时样品的质量, g; G_d :样品的干重, g; D_R :干燥速率, g/(g·min); t_1 、 t_2 :干燥时间, min; M_{t1} 、 M_{t2} :干燥 t_1 、 t_2 时样品的干基含水率, g/g; MR :水分比; M_i :样品的初始干基含水率, g/g。

1.3.4 低场核磁共振(LF-NMR)的测定

按照谢小雷等^[21]的方法测定,略作修改。主磁场强度0.51 T,其对应共振频率为21 MHz,样品室的温度为32.00±0.01℃,采用CPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)脉冲序列测定样品的横向弛豫时间(T_2)。CPMG序列采用的参数为:采样点数TD578004,回波个数NECH17000,回波时间TE 0.17 ms,采样率200 kHz,重复采样时间间隔3000 ms,重复采样次数8。选用反演软件进行连续谱迭代分析拟合得到各样品的波谱图和 T_2 值,运算参数为:开始时间0.01 ms,截止时间1000 ms,参与反演点数400。

1.3.5 数据统计分析

所有试验均做3个平行试验,使用Origin Pro 9.1软件画图。使用SPSS Statistics 25软件对试验数据进行显著性分析,采取Duncan检验,当 $p < 0.05$ 时,数据被视为具有显著性差异。

2 结果与讨论

2.1 三种干燥方式的核桃干燥特性

图2a可知,鲜核桃在三种干燥过程中均表现出两个阶段-加速干燥阶段和降速干燥阶段,降速阶段又包括两段,与张波^[22]得到的核桃射频频热风联合干燥曲线趋势一致。姜苗^[1]在研究核桃热风干燥时发现降速阶段包括第一降速阶段和第二降速阶段,本研究与此结论一致。在加速干燥阶段,含水率在较短的时间内呈线性迅速下降,在此阶段加入红外辐射干燥处理可以快速提升物料温度,加速核桃外壳水分的排出,加快水分子从内部向表面迁移,提高干燥速率,且图2b的结果也证实了,变温和恒温红外-热风联合干燥的最大干燥速率[0.28 g/(g·min)和0.48 g/(g·min)]显著高于单一热风干燥[0.11 g/(g·min)],干燥速率提升了2.55和4.36倍。这是由于红外辐射干燥是通过红外射线对样品进行干燥处理,样品内部水分子振动频率与红外射线频率相匹配从而水分子大量吸收红外辐射能,分子振动效应与

热效应共同产生作用，且红外辐射板表面温度越高，红外辐射能量越高，物料内外干燥温度越高，从而提升了干燥速率^[3,5]。在降速干燥阶段，随着时间不断增加，干燥速率下降逐渐变缓。这是因为物料在失去内部自由水后，需要更多的能量以去除结合水，而结合水与细胞内大分子物质相结合，相对难以被排出，因而干燥速率逐渐变得缓慢^[22]。降速干燥阶段的水分去除是一个质量转移限制过程^[1]，应该根据含水率变化适当降低干燥温度，最大限度地保护物料品质，在这一阶段采用低温热风干燥效果更好，因此两个联合干燥组先进行高温红外干燥再进行低温（43℃）热风干燥的设计更加科学，既可以提高干燥速率，缩短干燥时间，又可以保障产品质量。张波^[22]在核桃干燥研究中也得出相似的结论，在热风、真空和射频热风联合三种干燥方式中，射频热风联合干燥的效果最好。

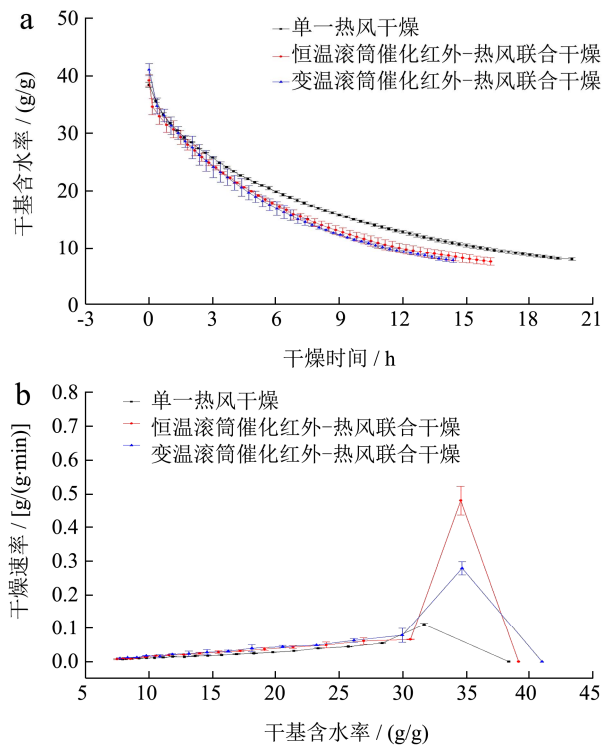


图2 三种干燥方式的核桃干燥曲线和干燥速率曲线

Fig.2 Drying curves and drying rate curves of walnut for three drying methods

综上所述得出，三种干燥方式下核桃干燥速率曲线的变化规律相似，但是变温和恒温红外-热风联合干燥效率[时间 14.38 h 和 16.16 h，最大干燥速率 0.28 g/(g·min)和 0.48 g/(g·min)，核仁表层和中心点温度 56~59 和 45~54℃]显著优于单一热风干燥(时间 20 h，最大干燥速率 0.11 g/(g·min)，核仁表层和中心点温度 41~44℃)，干燥时间分别缩短了 28.10%和 19.20%，最大干燥速率分别提升了 2.55 倍和 4.36 倍，表明红外辐射干燥处理显著提升了干燥效率。三种干燥方式均

是在低温 60℃ 以下进行的，可以有效避免核仁内脂肪发生氧化，保障产品品质。

2.2 新鲜核桃的 T₂ 弛豫图谱

由图 3 可知，新鲜核桃 T₂ 弛豫图谱中共有 4 个弛豫峰 T₂₁、T₂₂、T₂₃ 和 T₂₄ 分别对应着弛豫时间 0.1、1、10 和 100 ms。T₂ 可以描述物料中水分的存在状态，T₂ 值越小，则对应水分子的结合度越高，自由度越低，在干燥过程中越难被排除^[12]。由此得出，T₂₁ 弛豫时间最短（0.1 ms），代表核桃内部的强结合水，通过氢键与细胞内大分子物质相结合；T₂₂（1 ms）对应流动性较弱的固定在细胞质内部的弱结合水；T₂₃（10 ms）对应游离在细胞间，自由度较高的自由水；T₂₄（100 ms）对应核桃内部油脂的弛豫峰，与渠琛玲等^[12]报道的花生热风干燥过程中结合水、弱结合水、自由水和油脂的弛豫时间位置一致。马彦宁等^[14]也证实 NMR 是可以作为测量油料种子含油含水率的方法的。在相同的试验参数下，弛豫峰峰面积越高，则代表对应物质含量越高^[23]。由谱图发现核桃中油脂（43.59%）、自由水（23.19%）和弱结合水（30.68%）相对含量较高，强结合水相对含量（2.19%）较低，略低于李梵荃等^[24]报道的核桃油脂实测含量（53.03%~56.45%），略高于王文倩等^[25]报道的核桃含水率国标法实测值（34%），这可能是由核桃品种以及测定方法的不同造成的，但都证明了鲜核桃油脂和含水率很高，必须尽快进行干燥，使含水率降低到 8% 以下，才能保障核桃的内在品质和较长的货架期。

综上所述得出，新鲜核桃的横向弛豫图谱中 T₂₁、T₂₂、T₂₃ 和 T₂₄ 分别对应着强结合水、弱结合水、自由水和油脂的弛豫峰，且油脂、自由水和弱结合水相对含量较高，而强结合水相对含量较低。

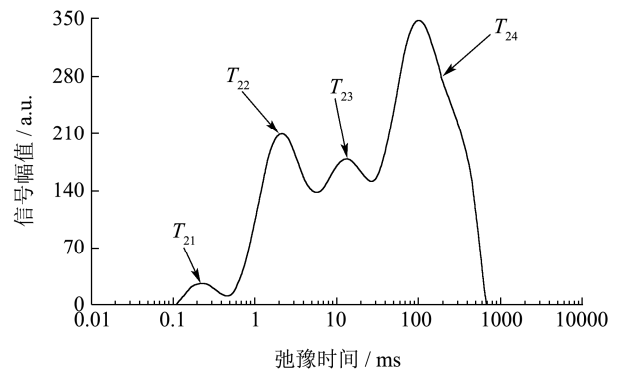


图3 新鲜核桃弛豫时间与核磁共振信号强度的关系图

Fig.3 Relationship between relaxation time and NMR signal intensity of fresh walnut

2.3 不同干燥时间下核桃的 T₂ 弛豫图谱变化

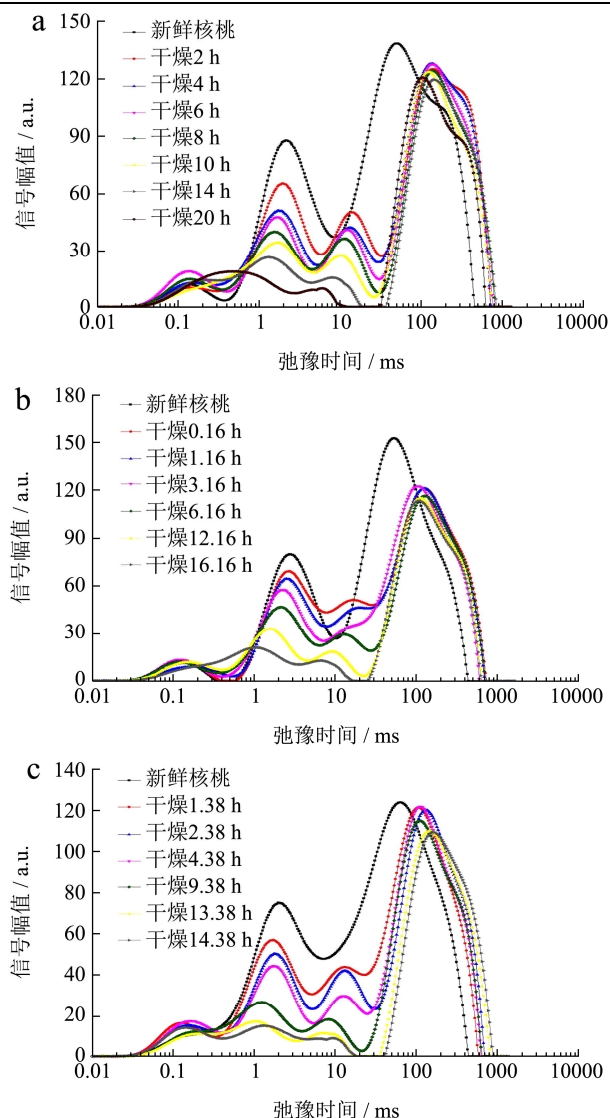


图4 三种干燥方式核桃不同干燥时间下的 T_2 弛豫图谱

Fig.4 T_2 relaxation spectra of walnut at different drying times for three drying methods

注: a: 单一热风干燥; b: 恒温滚筒催化红外-热风联合干燥; c: 变温滚筒催化红外-热风联合干燥。

由图4a、4b和4c发现, 三种干燥方式 T_2 弛豫图谱随干燥时间的延长变化趋势一致, 均观察到 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 和 T_{24} 4 个主要峰。4 个峰的峰面积分别为 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 和 A_{24} , 用以表征对应强结合水、弱结合水、自由水和油脂的含量。在干燥前 (0 h) 鲜核桃的 T_{23} 和 T_{24} 峰有部分重叠, 这是由于油脂和自由水弛豫时间较为接近, 且两者相对含量都较高造成的; 随着干燥时间的延长, T_{23} 和 T_{24} 两者交叉重叠部分逐渐分开, 待干燥结束, T_{23} 和 T_{24} 峰两者完全分开, 与渠琛玲等^[12]报道的鲜花生 T_{23} 和 T_{24} 峰的变化规律一致。此外, 随着干燥时间的延长, A_{22} 和 A_{23} 不断减少, A_{24} 基本不变, A_{21} 变化也不明显, 表明三种干燥处理都可以去除几乎全部的自由水和大部分弱结合水, 对强结合水

和油脂含量无明显影响。这是因为自由水和弱结合水自由度高, 流动性好, 容易干燥去除, 而强结合水束缚力强, 流动性差, 难以被排除, 且在三种干燥过程中物料内部温度较低 (变温和恒温红外-热风联合干燥核仁表层和中心点温度 56~59 °C 和 45~54 °C, 单一热风干燥核仁表层和中心点温度 41~44 °C), 核仁内脂肪不容易发生氧化, 所以油脂峰面积变化不明显, 与渠琛玲等^[12]报道的花生结合水、弱结合水、自由水和油脂弛豫峰面积随干燥时间的变化规律一致。

由表 1 可知, 核桃在单一热风干燥过程中, 水分比由 1.00 降至 0.03 耗时 18.00 h, 恒温红外-热风联合干燥需要时间为 15.16 h, 而变温红外-热风联合干燥仅耗时 13.38 h。由此得出减少相同水分比, 变温和恒温红外-热风联合干燥所需时间显著短于单一热风干燥, 红外干燥处理缩短了干燥时间, 与 2.1 干燥曲线结果一致。这是由于经红外辐射处理后, 水分子吸收红外辐射能产生振动, 红外辐射处理时间越长, 水分可以吸收的辐射能越多, 提高了自由水的振动强度, 降低了细胞内部物质对弱结合水的束缚力, 提高了水分扩散速率, 从而缩短了干燥时长, 与 Shi 等^[26]报道的 LF-NMR 观察下香蕉片在超声强化远红外辐射干燥中水分比的变化规律一致。

表 1 三种干燥方式下核桃不同水分比对应的干燥时间

Table 1 Drying time versus moisture ratio of walnut for three drying methods

水分比	干燥时间/h		
	单一热风干燥	恒温滚筒催化红外-热风联合干燥	变温滚筒催化红外-热风联合干燥
1.00	0.00	0.00	0.00
0.82	1.00	0.16	0.38
0.70	2.00	1.16	1.38
0.65	3.00	2.16	2.38
0.52	4.00	3.16	3.38
0.45	5.00	4.16	4.38
0.38	7.00	6.16	5.38
0.33	8.00	7.16	6.38
0.27	9.00	8.16	7.38
0.22	10.00	9.16	8.38
0.17	12.00	11.16	9.38
0.14	13.00	12.16	10.38
0.09	15.00	13.16	11.38
0.06	16.00	14.16	12.38
0.03	18.00	15.16	13.38

总之, 三种干燥处理都可去除几乎全部自由水和大部分弱结合水, 对强结合水和油脂含量无明显影响。

当干燥使得核桃水分比降低至 0.03 时, 变温和恒温红外-热风联合干燥所需时间显著短于单一热风干燥, 证实了红外干燥处理确实可以缩短干燥时间。

2.4 不同水分比下不同状态水的弛豫时间变化

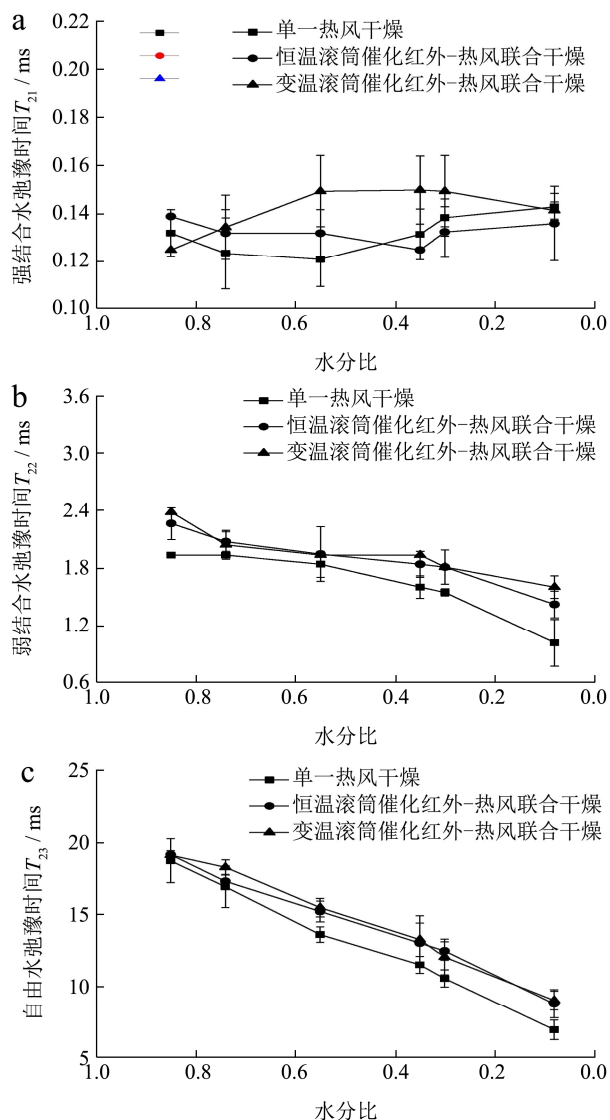


图5 三种干燥方式下核桃三种状态水不同水分比对应的弛豫时间 (T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23})

Fig.5 Relaxation times (T_{21} , T_{22} , T_{23}) of three different states of water versus moisture ratio of walnut for three drying methods

T_2 横向弛豫时间是指 H 质子自旋核在外加磁场收到射频脉冲的激发后, 系统内部达到横向热平衡所需要的时间, 其值越大反映水分子的流动性越强^[27]。由图 5a、5b 和 5c 可知, 在三种干燥过程中, 随着水分比的降低, 强结合水的 T_{21} 值变化不大, 并且在同一水分比下, 三种干燥方式的 T_{21} 值没有显著差异 ($p>0.05$), 表明在三种干燥过程中, 强结合水的流动性较差^[23], 干燥处理基本上没有去除强结合水。而弱结合水的 T_{22} 值和自由水的 T_{23} 值均随着水分比降低呈

显著下降趋势, 且自由水下降速率最快, 表明在三种干燥过程中, 自由水和弱结合水流动性强, 干燥处理去除了几乎全部的自由水和大部分弱结合水, 自由水去除速率最快, 与谢小雷等^[21]报道的牛肉干中红外-热风组合干燥过程中 3 种状态水的横向弛豫时间随水分比的变化趋势一致。此外还发现, 在相同水分比下, 变温和恒温红外-热风联合干燥的 T_{22} 和 T_{23} 值均比单一热风干燥的高, 这表明红外干燥处理能够提高核桃弱结合水和自由水的流动性, 加快水分子迁移, 提高干燥速率, 与 2.1 干燥速率曲线的结果一致。同样地, 谢小雷^[28]报道中也发现, 牛肉经过红外干燥处理后, 较高的热流密度以及内部水分子的振动, 可以降低物料内部分子物质对水分子的束缚力, 从而增强自由水和弱结合水的流动性。总之, 变温和恒温红外-热风联合干燥相较于单一热风干燥, 可以增强核桃内部弱结合水和自由水的流动性, 加速水分子迁移, 确实可以提升干燥速率。干燥处理可去除几乎全部的自由水和大部分弱结合水, 而对强结合水去除影响不大。

2.5 不同干燥时间下核桃水分和油脂变化

由表 2、3 发现, 两种联合干燥过程中核桃的各峰面积占比、油脂峰面积和含水率实测值随干燥时间延长的变化趋势一致。随着干燥时间的延长, T_2 横向弛豫谱图获得的总水分峰面积占比下降明显 (恒温红外-热风联合干燥从 51.48% 下降至 21.32%, 变温红外-热风联合干燥从 55.40% 下降至 28.27%), 这与含水率实测值 (恒温红外-热风联合干燥从 38.15% 下降至 7.38%, 变温红外-热风联合干燥从 40.76% 下降至 7.79%) 的变化趋势一致。其中 T_{22} 与 T_{23} 峰面积占比下降明显; T_{24} 油脂峰面积变化不显著 ($p>0.05$)。在恒温红外-热风联合干燥过程中, T_{22} 占比由最初的 26.50% 下降至 12.03%, T_{23} 由最初的 22.67% 下降至 3.36%; 在变温红外-热风联合干燥过程中, T_{22} 占比由最初的 30.68% 下降至 20.98%, T_{23} 由最初的 22.54% 下降至 2.29%, 表明这两种干燥方式处理均造成了自由水和弱结合水含量的大幅下降, 而对强结合水影响不大, 与牛肉干在不同中红外-热风干燥时间下水分弛豫峰面积变化的趋势一致^[21]。此外在两种联合干燥过程中, T_{24} 油脂峰面积没有显著性变化 ($p>0.05$), 表明干燥处理对油脂含量影响不大, 与花生在干燥过程中油脂随时间变化的规律一致^[29]。

综上所述得出, 恒温和变温红外-热风联合干燥处理可去除几乎所有自由水和大部分弱结合水, 而对强结合水去除影响不大, 且对油脂含量无显著影响。LF-NMR 谱图获得的总水分峰面积占比的变化趋势与含水率实测值的变化趋势一致。

表2 恒温滚筒催化红外-热风干燥不同干燥时间下的峰面积占比、油脂峰面积和含水率

Table 2 Peak area ratio, oil peak area and moisture content versus drying time for the constant temperature drum catalytic infrared-hot air drying

干燥 时长/h	峰面积占比/%					油脂峰面积	含水率实测值/%
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	总水分 ($T_{21}+T_{22}+T_{23}$) /%	T_{24}		
0.00	2.30±0.92	26.50±1.41	22.67±1.88	51.48±0.45	48.52±0.45	6680.70±109.74 ^a	38.15±0.71
0.16	3.45±0.65	24.93±0.92	21.42±1.20	49.81±1.47	50.19±1.47	6606.02±97.80 ^a	34.55±0.28
1.16	3.36±0.35	24.12±0.71	20.31±2.36	47.78±2.72	52.22±2.72	6650.76±111.82 ^a	30.99±0.55
2.16	3.99±0.42	23.31±0.49	19.00±2.82	46.30±1.90	53.70±1.90	6663.87±23.70 ^a	27.57±0.52
3.16	4.31±0.35	22.07±0.42	17.84±2.12	44.21±1.34	55.79±1.34	6647.47±53.68 ^a	24.84±0.51
4.16	4.10±0.38	21.29±0.49	16.40±2.33	41.79±1.45	58.21±1.45	6641.59±77.28 ^a	22.88±0.52
5.16	4.37±0.21	21.63±0.43	14.45±3.46	40.44±3.68	59.56±3.68	6635.53±151.77 ^a	20.83±0.58
6.16	5.10±0.42	20.63±0.78	12.72±2.90	38.45±2.54	61.55±2.54	6673.94±75.60 ^a	19.22±0.29
7.16	5.48±0.57	18.80±0.56	10.91±1.97	35.19±1.97	64.81±1.97	6698.30±39.96 ^a	16.74±0.33
9.16	4.72±0.49	18.58±0.42	9.68±1.91	32.98±1.84	67.02±1.84	6619.14±91.68 ^a	14.44±0.07
10.16	3.77±0.35	18.33±0.45	7.82±2.12	29.91±2.03	70.09±2.03	6658.54±167.37 ^a	13.06±0.25
11.16	4.79±0.25	17.79±0.35	7.15±1.48	29.73±1.39	70.27±1.39	6673.03±66.27 ^a	12.15±0.08
12.16	5.39±0.49	15.95±0.64	6.41±0.71	27.76±0.85	72.24±0.85	6729.41±39.68 ^a	11.12±0.33
13.16	5.77±0.49	15.43±0.62	5.39±0.57	26.59±0.69	73.41±0.69	6745.69±31.98 ^a	10.25±0.30
14.16	5.68±0.28	14.20±0.71	4.25±0.76	24.12±1.18	75.88±1.18	6797.60±130.08 ^a	9.50±0.24
15.16	5.08±0.35	12.70±0.92	3.97±1.58	21.75±2.85	78.25±2.85	6733.60±56.57 ^a	8.62±0.04
16.16	5.93±0.41	12.03±0.30	3.36±1.02	21.32±0.91	78.68±0.91	6760.14±56.56 ^a	7.38±0.14

注：字母不同表示在 $p<0.05$ 水平存在显著性差异。表3同。

表3 变温滚筒催化红外-热风干燥不同干燥时间下的峰面积占比、油脂峰面积和含水率

Table 3 Peak area ratio, oil peak area and moisture content versus drying time for the variable temperature drum catalytic infrared-hot air drying

干燥 时长/h	峰面积占比/%					油脂峰面积	含水率实测值/%
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	总水分 ($T_{21}+T_{22}+T_{23}$) /%	T_{24}		
0.00	2.19±0.56	30.68±1.06	22.54±0.92	55.40±1.42	44.60±1.42	5685.91±108.85 ^a	40.76±0.31
0.38	3.68±0.28	28.44±0.29	17.74±0.35	49.86±0.35	50.14±0.35	5672.31±20.12 ^a	33.98±0.85
1.38	4.27±0.22	26.28±0.51	17.54±0.49	48.09±1.22	51.91±1.22	5659.84±68.28 ^a	29.58±0.64
3.38	3.07±0.28	27.51±0.71	15.47±0.57	46.05±0.14	53.95±0.14	5714.10±93.86 ^a	22.92±0.11
4.38	5.40±0.76	26.17±0.77	13.59±0.74	45.16±0.75	54.84±0.75	5632.49±38.90 ^a	20.80±0.88
5.38	5.44±0.29	25.18±0.42	12.19±0.64	42.81±1.35	57.19±1.35	5704.53±32.78 ^a	18.76±0.07
6.38	5.09±0.43	24.63±0.43	9.58±0.43	39.29±1.30	60.71±1.30	5746.99±79.20 ^a	16.82±0.89
7.38	4.60±0.47	24.43±0.60	9.29±0.11	38.32±1.18	61.68±1.18	5732.82±55.54 ^a	15.33±0.50
8.38	5.00±0.35	23.62±0.35	8.84±0.57	37.46±1.27	62.54±1.27	5665.89±23.99 ^a	14.18±0.99
9.38	4.80±0.56	23.82±0.99	4.69±0.42	33.32±1.13	66.68±1.13	5718.65±92.56 ^a	12.91±0.62
10.38	4.33±0.45	24.60±0.42	4.24±0.35	33.18±0.52	66.82±0.52	5687.53±60.09 ^a	11.93±0.66
12.38	5.17±0.28	20.81±0.71	5.36±0.49	31.34±1.48	68.66±1.48	5747.49±78.97 ^a	9.35±0.28
14.38	5.00±0.71	20.98±0.48	2.29±0.43	28.27±0.66	71.73±0.66	5671.51±26.64 ^a	7.79±0.05

2.6 核磁共振预测含水率模型的建立与验证

2.6.1 总水分峰面积占比与含水率方程的建立

根据表2和表3恒温和变温红外-热风联合干燥数

据，分别以 LF-NMR 谱图得到的总水分峰面积占比 ($T_{21}+T_{22}+T_{23}$) 为 x (x_1 和 x_2)，以 GB 5009.3-2016 直接干燥法测得的干基含水率实测值为 y (y_1 和 y_2)，建立了基于 LF-NMR 技术的恒温和变温红外-热风联合

干燥含水率预测模型, 数学方程分别见式(4)和式(5):

$$y_1 = 0.9311x_1 - 14.428 \quad (R^2=0.95) \quad (4)$$

$$y_2 = 1.1803x_2 - 28.363 \quad (R^2=0.93) \quad (5)$$

结果发现 R^2 均大于 0.90, 预测效果良好。

表 4 恒温滚筒催化红外-热风干燥不同干燥时间下的峰面积占比、含水率预测值、实测值和相对误差

Table 4 Peak area ratio, predicted and measured values of moisture content, and relative error versus drying time for the constant temperature drum catalytic infrared-hot air drying

干燥 时长/h	峰面积占比/%				总水分 ($T_{21}+T_{22}+T_{23}$) /%	含水率预测值/%	含水率实测值/%	相对误差/%
	T_{21}	T_{22}	T_{23}					
0	3.02±0.10	30.25±0.49	22.74±0.28		56.01±0.88	37.73±0.62	38.65±0.35	2.03±0.70
1.16	3.69±0.40	27.83±0.78	20.13±0.36		51.65±1.53	33.67±1.30	34.35±1.13	1.74±0.56
2.16	3.85±0.34	27.43±0.58	19.57±0.52		50.85±1.44	32.91±1.23	30.60±0.46	7.83±2.39
3.16	4.36±0.11	26.75±0.27	18.32±0.45		49.44±0.83	31.60±0.67	27.94±0.37	13.36±0.90
4.16	3.62±0.08	26.66±0.42	14.82±0.45		45.09±0.95	27.56±0.86	25.20±0.21	9.43±2.48
5.16	6.09±0.45	23.62±0.40	13.87±0.31		43.58±1.17	26.15±1.08	22.31±0.44	17.20±2.54
6.16	6.44±0.59	22.96±0.91	12.39±0.56		41.79±2.06	24.49±1.95	20.72±1.00	17.97±3.69
7.16	4.47±0.47	24.35±0.23	11.12±0.35		39.94±1.05	22.76±1.03	20.02±0.24	13.48±3.79
8.16	5.93±0.07	22.38±0.25	9.18±0.24		37.50±0.57	20.49±0.61	17.49±0.71	16.81±1.24
9.16	5.56±0.27	22.37±0.42	6.92±0.81		34.86±1.50	18.03±1.53	15.82±0.25	13.30±7.90
10.16	5.72±0.35	22.02±0.37	7.21±0.54		34.95±1.26	18.12±1.30	15.19±0.25	18.58±6.58
11.16	4.76±0.35	22.51±0.24	6.77±0.64		34.04±1.22	17.27±1.28	14.44±0.57	18.81±4.18
12.16	4.93±0.45	21.27±0.33	6.31±0.30		32.51±1.08	15.85±1.17	13.49±0.27	16.54±6.37
13.16	5.58±0.23	19.60±0.14	5.01±0.14		30.20±0.51	13.69±0.67	12.39±0.16	9.34±3.98
14.16	3.75±0.89	20.87±0.82	2.62±0.47		27.24±2.18	10.93±2.29	10.04±0.52	12.19±9.31
16.16	5.82±0.48	17.07±0.52	2.02±0.27		24.91±1.27	8.77±1.47	7.98±1.05	6.98±4.38

表 5 变温滚筒催化红外-热风干燥不同干燥时间下的峰面积占比、含水率预测值、实测值和相对误差

Table 5 Peak area ratio, predicted and measured values of moisture content, and relative error versus drying time for the variable temperature drum catalytic infrared-hot air drying

干燥 时长/h	峰面积占比/%				总水分 ($T_{21}+T_{22}+T_{23}$) /%	含水率预测值/%	含水率实测值/%	相对误差/%
	T_{21}	T_{22}	T_{23}					
0	2.59±0.28	29.93±0.59	21.89±1.65		54.41±1.97	35.85±2.32	40.76±1.13	12.08±3.25
1.38	3.88±0.23	28.24±0.21	17.49±0.11		49.61±0.55	30.19±0.65	33.98±0.23	11.15±1.32
2.38	4.43±0.14	26.64±0.59	17.89±0.06		48.96±0.50	29.43±0.59	29.58±0.13	1.11±0.70
3.38	2.87±0.13	28.01±0.42	15.07±0.28		45.95±0.83	25.87±0.98	22.92±0.48	12.85±1.93
4.38	5.93±0.11	25.62±0.21	13.07±0.69		44.62±1.02	24.30±1.20	21.80±0.62	11.45±2.33
5.38	5.24±0.40	24.89±0.05	11.73±0.30		41.87±0.65	21.05±0.77	18.76±0.93	12.26±1.49
6.38	5.39±0.37	24.94±0.66	9.88±0.32		40.21±0.61	19.10±0.71	16.82±0.33	13.56±2.05
7.38	4.93±0.21	24.86±0.25	9.37±0.11		39.16±0.57	17.86±0.68	15.33±0.44	16.47±1.08
8.38	5.25±0.21	23.87±0.04	9.24±0.20		38.36±0.45	16.92±0.53	14.38±0.07	17.62±3.14
9.38	5.20±0.19	24.52±0.04	4.39±0.78		34.11±0.93	11.90±1.09	12.91±0.47	7.91±5.14
10.38	4.02±0.26	24.30±0.28	4.49±0.42		32.81±0.40	10.36±0.47	11.93±0.27	13.21±1.97
12.38	5.37±0.68	21.31±0.37	5.71±0.77		32.39±1.12	9.87±1.32	9.34±1.26	5.63±0.08
13.38	3.30±0.42	26.31±0.13	0.01±0.00		29.63±0.55	6.60±0.65	7.40±0.48	10.79±2.98
14.38	5.50±0.38	20.64±0.29	2.60±0.48		28.73±0.58	5.55±0.68	6.59±0.71	15.84±1.28

2.6.2 模型验证

另取部分核桃样品再进行恒温 and 变温红外-热风联合干燥试验,测定不同干燥时间下 LF-NMR 谱图得到的各峰面积占比、总水分峰面积占比和含水率实测值(见表4和表5)。将表中两种联合干燥方式下的总水分峰面积占比($T_{21}+T_{22}+T_{23}$)分别代入式(4)和式(5),计算获得含水率预测值。与含水率实测值比较,计算预测值和实测值之间的相对误差,结果见表4和表5。由表可知,预测值与实测值之间的相对误差在1.11%~18.81%之间,这主要是由于核桃个体差异较大造成的,但总的来说能较好地预测核桃含水率。因此,与国标法相比,LF-NMR能够很好地对干燥过程中水分变化进行检测。

3 结论

为了探明不同干燥方式对核桃水分和油脂的影响规律,本研究采用 LF-NMR 技术对恒温和变温滚筒催化红外-热风干燥过程中核桃自由水、弱和强结合水和油脂变化进行监测,并与单一热风干燥相比较。研究发现,变温和恒温滚筒催化红外-热风联合干燥效率显著优于单一热风干燥,干燥时间分别缩短了28.10%和19.20%,最大干燥速率分别提升了2.55倍和4.36倍。此外由 LF-NMR 横向弛豫图谱发现,联合干燥处理显著增强了核桃内部水分子的流动性,加速了水分子迁移,进而显著提升干燥效率,可去除几乎全部自由水和大部分弱结合水,而对强结合水和油脂含量无明显影响。进一步建立了基于 LF-NMR 技术的含水率预测模型, R^2 均大于0.90,预测效果良好。总之,与国标法相比,LF-NMR能够很好地对干燥过程中水分和油脂变化进行检测,是一种高效快速检测含水率的新型方法。

参考文献

[1] 姜苗.云南核桃热风干燥特性及其传质模拟[D].昆明:昆明理工大学,2013
JIANG Miao. Drying characteristics and mass transfer simulation of sigillate walnut (*Juglans sigillata* Dode) during convection drying [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2013

[2] 王冰,杨莉玲,毛吾兰,等.新疆核桃干燥现状与技术优化[J].新疆农机化,2017,4:29-32
WANG Bing, YANG Li-ling, MAO Wu-lan, et al. Current situation and optimization of walnut drying technology in Xinjiang [J]. Xinjiang Agricultural Mechanization, 2017, 4: 29-32

[3] Feng Y B, Wu B G, Yu X J, et al. Effect of catalytic infrared dry-blanching on the processing and quality characteristics of garlic slices [J]. Food Chemistry, 2018, 266: 309-316

[4] Feng Y B, Zhou C S, Yagoub A E A, et al. Improvement of the catalytic infrared drying process and quality characteristics of the dried garlic slices by ultrasound-assisted alcohol pretreatment [J]. LWT - Food Science and Technology, 2019, 116: 1-8

[5] 刘美娟,吴本刚,潘忠礼,等.胡萝卜丁催化式红外干法杀青同步脱水试验及动力学研究[J].中国食品学报,2019,19(1): 55-64
LIU Mei-juan, WU Ben-gang, PAN Zhong-li, et al. Experiments and kinetics study of carrot dices by simultaneous catalyze infrared dry-blanching and dehydration [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2019, 19(1): 55-64

[6] Xiao H W, Pan Z L, Deng L Z, et al. Recent developments and trends in thermal blanching—a comprehensive review [J]. Information Processing in Agriculture, 2017, 4(2): 101-127

[7] 郑霞,万江静,高振江,等.红外干燥技术在果蔬加工中的研究现状与展望[J].江苏农业科学,2015,43(10):1-6
ZHENG Xia, WAN Jiang-jing, GAO Zhen-jiang, et al. Research status and prospects of infrared drying technology in fruit and vegetable processing [J]. Jiangsu Agricultural Sciences, 2015, 43(10): 1-6

[8] Nowak D, Lewicki P P. Infrared drying of apple slices [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2004, 5(3): 353-360

[9] Gabel M M, Pan Z L, Amaratunga K S P, et al. Catalytic infrared dehydration of onions [J]. Journal of Food Science, 2006, 71(9): E351-E357

[10] 李晓斌,郭玉明,崔清亮,等.用图像法分析茄子在冻干过程中的水分动态运移规律[J].农业工程学报,2016,32(1):304-311
LI Xiao-bin, GUO Yu-ming, CUI Qing-liang, et al. Moisture diffusion and transfer dynamic analysis of eggplant during vacuum freeze-drying based on image processing technique [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(1): 304-311

[11] 蔡健荣,卢越,白竣文,等.马铃薯薄片干燥过程形态变化三维成像[J].农业工程学报,2019,35(1):278-284
CAI Jian-rong, LU Yue, BAI Jun-wen, et al. Three-dimensional imaging of morphological changes of potato slices during drying [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(1): 278-284

- [12] 渠琛玲,汪紫薇,王雪珂,等.基于低场核磁共振的热风干燥过程花生仁含水率预测模型[J].农业工程学报,2019,12:290-296
QU Chen-ling, WANG Zi-wei, WANG Xue-ke, et al. Prediction model of moisture in peanut kernel during hot air drying based on LF-NMR technology [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 12: 290-296
- [13] 李然,李振川,陈珊珊,等.应用低场核磁共振研究绿豆浸泡过程[J].食品科学,2009,30(15):137-141
LI Ran, LI Zhen-chuan, CHEN Shan-shan, et al. Study of water absorption of mung beans based on low-field nuclear magnetic resonance technology [J]. Food Science, 2009, 30(15): 137-141
- [14] 马彦宁,钱建强,回朝阳,等.油料种子含油含水率的 CPMG 序列核磁共振测量[J].大学物理,2018,37(7):78-81
MA Yan-ning, QIAN Jian-qiang, HUI Chao-yang, et al. The NMR measuring of oil and moisture content of oil seeds based on the CPMG sequence [J]. College Physics, 2018, 37(7): 78-81
- [15] Pitombo R N M, Lima G A M R. Nuclear magnetic resonance and water activity in measuring the water mobility in pintado (*Pseudoplatystoma corruscans*) fish [J]. Journal of Food Engineering, 2003, 58(1): 59-66
- [16] Mcentyre E, Ruan R, Fulcher R G. Comparison of water absorption patterns in two barley cultivars, sing magnetic resonance imaging [J]. Cereal Chemistry, 1999, 75(6): 792-795
- [17] Li L, Zhang M, Bhandari B, et al. LF-NMR online detection of water dynamics in apple cubes during microwave vacuum drying [J]. Drying Technology, 2018, 36(16): 1-10
- [18] 李娜,李瑜.利用低场核磁共振技术分析冬瓜真空干燥过程中的内部水分变化[J].食品科学,2016,37(23):84-88
LI Na, LI Yu. Analysis of internal moisture changes of *benincasa hispida* during vacuum drying using low-field NMR [J]. Food Science, 2016, 37(23): 84-88
- [19] 吴小华,马渊博,宁旭丹,等.西洋参分段式热风干燥动力学模型构建[J].农业工程学报,2020,36(5):318-324
WU Xiao-hua, MA Yuan-bo, NING Xu-dan, et al. Construction of staged hot-air drying dynamic model for American ginseng [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(5): 318-324
- [20] 张茜,肖红伟,代建武,等.哈密瓜片气体射流冲击干燥特性和干燥模型[J].农业工程学报,2011,27(supp.1):382-388
ZHAN Qian, XIAO Hong-wei, DAI Jian-wu, et al. Air impingement drying characteristics and drying model of Hami melon flake [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2011, 27(supp.1): 382-388
- [21] 谢小雷,李侠,张春晖,等.牛肉干中红外-热风组合干燥工艺中水分迁移规律[J].农业工程学报,2014,30(14):322-330
XIE Xiao-lei, LI Xia, ZHANG Chun-hui, et al. Moisture mobility mechanism of beef jerky during combined mid-infrared and hot air drying [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2014, 30(14): 322-330
- [22] 张波.核桃射频热风联合干燥特性及品质变化研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2017
ZHANG Bo. Walnut drying characters and quality changes when subjected to combined radio frequency and hot air heating [D]. Xi'an: Northwest Agriculture & Forestry University, 2017
- [23] 付晓记,唐爱清,闵华,等.花生浸种过程中水分相态和水分迁移动态研究[J].中国油料作物学报,2018,40(4):552-557
FU Xiao-ji, TANG Ai-qing, MIN Hua, et al. Analysis on water phase state and transport in process of peanut seed soaking by using low-field nuclear magnetic resonance [J]. Chinese Journal of Oil Crop Sciences, 2018, 40(4): 552-557
- [24] 李芄荃,谭雪松,张清,等.核桃冷榨适宜温度的试验研究[J].科技和产业,2021,21(1):203-208
LI Peng-quan, TAN Xue-song, ZHANG Qing, et al. Experimental study on suitable press temperature of walnut [J]. Science Technology and Industry, 2021, 21(1): 203-208
- [25] 王文倩,王晗琦,陈文,等.不同干燥方法对核桃品质及不饱和脂肪酸稳定性的影响[J].食品科学技术学报,2015,33(1):59-64
WANG Wen-qian, WANG Han-qi, CHEN Wen, et al. Effects of different drying methods on quality of walnuts and stability of unsaturated fatty acids [J]. Journal of Food Science and Technology, 2015, 33(1): 59-64
- [26] Shi X W, Yang Y, Li Z Y, et al. Moisture transfer and microstructure change of banana slices during contact ultrasound strengthened far-infrared radiation drying [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2020, 66: 102537
- [27] 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,2009,90-94
RUAN Rong-sheng. Application of Nuclear Magnetic Resonance Technology in Food and Biological System [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009, 90-94

