

基于 LF-NMR 研究双孢菇远红外辅助热泵干燥过程中水分迁移规律及品质变化

高晓倩^{1,2}, 刘瑞玲², 吴来春^{3,4}, 孟祥红¹, 吴伟杰², 陈杭君², 郜海燕^{2*}

(¹ 中国海洋大学食品科学与工程学院 山东青岛 266003

² 浙江省农业科学院食品科学研究所 农产品质量安全危害因子与风险防控国家重点实验室 农业农村部果品采后处理重点实验室 农业农村部蔬菜采后保鲜与加工重点实验室(部省共建) 浙江省果蔬保鲜与加工技术研究重点实验室

中国轻工业果蔬保鲜与加工重点实验室 杭州 310021

³ 温州妈咪餐饮管理有限公司 浙江温州 325401

⁴ 浙江农艺师学院 杭州 310021)

摘要 为研究双孢菇远红外辅助热泵干燥过程中水分分布规律及品质变化,采用低场核磁共振及成像技术分别对干燥过程的双孢菇进行弛豫特性及质子密度成像分析,并研究干燥前、后双孢菇微观结构和品质的变化。结果表明:在热泵温度分别为 45,55,65 ℃时,双孢菇到达干燥终点的时间分别为 510,420,390 min。双孢菇的 T_2 反演谱有 3 个不同的弛豫峰: T_{21} (3~23 ms)、 T_{22} (25~155 ms) 和 T_{23} (155~1 084 ms),分别代表双孢菇中的结合水、不易流动水和自由水。干燥初期, T_{23} 左迁幅度很大,干燥后期,左迁幅度变小,随着干燥时间的延长,自由水的流动性降低。干燥结束时, T_{23} 对应的弛豫峰下降约 99.8%,只剩下部分 T_{21} 和 T_{22} 对应的峰,说明自由水几乎被完全去除,双孢菇内仅剩结合水和少量不易流动水。低场核磁共振图像显示,65 ℃条件下,干燥 360 min,水分基本被脱除,而 55 ℃和 45 ℃处理组分别在干燥 390 min 和 450 min 才基本脱除。双孢菇外侧的水分先被脱除,内部的水分向外迁移,并且温度越高,内部水分迁移速率越快。另外,65 ℃条件下的双孢菇的 BI 值分别比 45 ℃和 55 ℃条件下的 BI 低 30.55% 和 22.69%,说明 65 ℃更能维持双孢菇原有的色泽。65 ℃条件下干燥的双孢菇的抗坏血酸、总酚、总黄酮含量分别比干燥前下降 84.62%,55.80% 和 36.78%,与 45 ℃和 55 ℃相比,65 ℃下双孢菇营养成分的损失最小。本研究表明低场核磁共振及成像技术为双孢菇干燥过程中水分的变化提供了直观的参考依据,也可为双孢菇的远红外辅助热泵干燥工艺优化干燥参数、提高产品质量提供理论参考。

关键词 双孢菇; 远红外辅助热泵干燥; 低场核磁共振; 水分分布; 品质

文章编号 1009-7848(2024)08-0403-11 DOI: 10.16429/j.1009-7848.2024.08.036

白色双孢蘑菇(*Agaricus bisporus*),简称双孢菇,它味道鲜美,并富含蛋白质和人体必需的各种氨基酸、维生素、矿物质及其它营养成分^[1]。然而,新鲜的双孢菇在采摘后 2~3 d 内就发生褐变、开伞、萎蔫等不良现象,影响其商品价值^[2]。目前,双孢菇干制品受到消费者们的喜爱,热泵干燥(Heat pump drying, HPD)是双孢菇干燥生产使用最多的一种方法^[3],虽具有安全、节能、环保等优点,但存在加热不均匀、干燥速率低等弊端^[4]。远红外干燥(Far infrared drying, FIR)利用远红外辐射元

件所发出的远红外线,由物料吸收后直接转化成热能,从而使物料达到干燥状态,干燥效率高且加热均匀^[5]。利用远红外辅助热泵干燥,解决了单一热泵干燥样品加热不均匀的问题,提高了产品品质和干燥速率。近年来,远红外辅助热泵干燥被广泛用于各种干制品加工。

干燥时物料内部水分迁移极大地影响干燥速率和产品品质。低场核磁共振(Low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)技术是一种快速、无损的检测手段,它利用质子在低场核磁环境中的弛豫时间来分析不同状态的水分迁移规律,并且通过磁共振成像(Magnetic resonance imaging, MRI)可以直观了解物料内部水分的分布状况^[6]。目前,LF-NMR 技术在食品干燥、复水、贮藏过程中水分分布规律的研究中得到广泛应用^[7]。渠琛玲

收稿日期: 2023-08-16

基金项目: 浙江省“三农九方”科技协作计划项目
(2022SNJF029,2022SNJF032)

第一作者: 高晓倩,女,硕士生

通信作者: 郜海燕 E-mail: spsghy@163.com

等^[9]采用 LF-NMR 技术,在花生仁热风干燥过程中检测到 4 个主要的峰,分别为自由水、弱结合水、结合水和油脂,并建立了预测方程来快速检测花生仁的含水率。袁鸣等^[9]通过 LF-NMR 获得刺槐种子吸水、发芽时的横向弛豫时间(T_2)反演谱,发现种子共有 3 种相态的水分,分别为自由水、不易流动水和结合水,各相态水含量均处在动态变化过程中。宋珊珊等^[10]通过运用 LF-NMR 技术发现板栗在贮藏期间,不易流动水会转化为自由水和结合水,从而使内部结构更加稳固。以上研究都表明 LF-NMR 可以直观地揭示食品中的水分分布状况,实现对食品中水分的快速检测。

目前有关 LF-NMR 检测双孢菇干燥中水分迁移规律及品质变化的研究报道较少。本试验采用远红外辅助热泵干燥方式对双孢菇进行干燥,利用 LF-NMR 技术研究双孢菇干燥过程的水分和微观结构的变化,为 LF-NMR 技术在双孢菇干制品无损检测中的应用提供一定理论支持。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

双孢菇,品种为 W192,采自浙江省嘉善县宁远农业开发有限公司。

戊二醛(2.5%),上海麦克林生化科技有限公司;十二水合磷酸氢二钠(分析纯级)、碳酸钠(分析纯级)、硝酸铝(分析纯级)、二水合磷酸二氢钠(分析纯级)、钼酸(分析纯级)、三氯乙酸(分析纯级),上海凌峰化学试剂有限公司;无水乙醇(分析纯级)、福林酚(分析纯级),上海麦克林生化科技有限公司;1,10-菲洛林(分析纯级),上海源叶生物科技有限公司;氯化铁(分析纯级),上海阿拉丁试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

远红外-空气能热泵烘干机,浙江金光新能源设备科技有限公司与浙江省农业科学院共同开发;NMI20-060-I 变温低场核磁共振成像分析仪,苏州纽迈分析仪器股份有限公司;TM3000 扫描电镜,日立分析仪器(上海)有限公司;CR400 手持式色差仪,日本柯尼卡美能达公司。

1.3 方法

1.3.1 样品处理 挑选大小均一、成熟度一致的

新鲜双孢菇,切去菇柄,将其平铺在干燥平板上并置于远红外辅助热泵干燥室中,每隔固定一段时间称量一次质量,直至相邻 2 次样品质量不变,停止干燥。通过预试验确定干燥工艺参数如下:远红外功率为 8 kW,辅助方式为全程辅助热泵干燥,热泵温度分别为 45,55,65 °C。

1.3.2 干基含水率的测定 双孢菇干燥过程中的干基含水率用 W 表示^[11],按照式(1)计算干基含水率。

$$W(\%) = (m_t - m_0) \times 100 / m_0 \quad (1)$$

式中: W 为 t 时刻样品的干基含水率,%; m_0 为干物质质量,g; m_t 为 t 时刻样品的质量,g。

1.3.3 干燥速率的测定 双孢菇干燥过程中的干燥速率用 D 表示^[12],按照式(2)计算干燥速率。

$$D(\%) = (W_1 - W_2) / (t_2 - t_1) \quad (2)$$

式中: D 为干燥速率,%/min; W_1 为 t_1 时刻样品的干基含水率,%; W_2 为 t_2 时刻样品的干基含水率,%。

1.3.4 横向弛豫时间(T_2)的采集与反演 首先使用自由感应衰减(Free induction decay, FID)脉冲序列进行系统校正^[13]。将干燥过程中的双孢菇样品放在样品管中,将样品管置于低场核磁共振样品室内,使用硬脉冲回波序列(Car-purcell-meiboom-gill, CPMG)测定干燥过程中的横向弛豫时间(T_2)。序列参数设置为:主频为 21 MHz;频率偏置为 157 707.04 Hz;90°脉宽为 31 μ s;180°脉宽为 63.04 μ s;采样频率为 100 kHz;射频延时为 0.25 ms;数字增益为 3;模拟增益为 20 dB;数据半径为 1;前放档位为 1;等待时间为 5 000 ms;累加次数为 16;回波时间为 0.5 ms;回波个数为 18 000;波峰偏移为 0.01 ms。反演后可以得到信号幅值及峰面积。

1.3.5 磁共振成像(MRI) 使用核磁共振成像软件中的 IR 序列进行成像^[14],将干燥过程中的双孢菇放入样品管内,将其置于永磁场中心位置的射频线圈的中心。成像参数设置为:重复采样时间为 500 ms,回波时间为 20 ms,累加次数为 2,采样点数为 256,相位编码步数为 192,频率编码视野大小为 90 mm×90 mm,选层层厚度为 9.5 mm。

1.3.6 扫描电镜(SEM)观察 将新鲜的双孢菇样品与分别在 45,55,65 °C 热泵温度干燥后的双孢

菇样品切成 1 mm×1 mm×1 mm 的小块,用 2.5%戊二醛溶液固定过夜;用 0.1 mol/L、pH 7.0 磷酸盐缓冲液将样品冲洗 3 次,每次冲洗 20 min;然后在钨酸溶液中固定 2 h,在乙醇溶液中梯度脱水;将样品涂覆于金属箔片表面并进行真空干燥,用离子溅射镀膜机进行喷金。使用扫描电镜在×200、×500、×1 000 的放大倍数下观察双孢菇的超微结构^[15]。

1.3.7 色泽和褐变指数的测定 用色差仪测定双孢菇菌盖的色泽^[16]。记录 L^* 、 a^* 和 b^* 值,褐变指数 (Browning index, BI)按式(3)计算。

$$BI = [100(x-0.31)]/0.172 \quad (3)$$

$$\text{式中: } x = (a^*+1.75L^*)/(5.645L^*+a^*-3.012b^*)$$

1.3.8 抗坏血酸含量的测定 参考 Ali 等^[17]的方法测定抗坏血酸含量。取 0.1 g 双孢菇样品置于 1.5 mL 60%预冷乙醇中,4 °C 离心。将 1 mL 上清液加入 1 mL 50 g/L 三氯乙酸中。混合后,依次加入磷酸-乙醇、Bp-乙醇和 FeCl₃-乙醇溶液,测定波长 534 nm 处的吸光度值。

1.3.9 总酚含量的测定 总酚含量采用 Louis 等^[18]的方法进行测定。取 0.1 g 双孢菇样品置于 2 mL 60%乙醇中,4 °C 条件下离心。取上清液与福林酚和 12% Na₂CO₃ 进行混合,置于暗室 60 min。测定波长 760 nm 处的吸光度值。

1.3.10 总黄酮含量的测定 黄酮含量参照 Ge 等^[19]的方法测定。取 0.1 g 双孢菇样品置于 0.5 mL 60%乙醇中,4 °C 条件下离心。将 200 μL 上清液依次加入 0.05 mL 5% Na₂CO₃ 和 160 μL 10% Al(NO₃)₃,25 °C 反应 15 min。在波长 510 nm 处测定吸光度值。

1.3.11 可溶性蛋白含量的测定 采用考马斯亮蓝 G-250 法测定可溶性蛋白含量。

1.4 数据处理

每组试验均重复 3 次,使用 SPSS 25.0 软件进行数据统计分析,使用 t 检验比较不同处理组间的显著性差异 ($P<0.05$),使用 Origin 2021 进行绘图。

2 结果与分析

2.1 不同热泵温度下双孢菇的干燥特性的测定

由图 1a 可知,随着热泵温度的升高,双孢菇的干燥时间逐渐缩短,干燥曲线逐渐陡峭。热泵温度为 45 °C 时,干燥时间最长,达到了 510 min;而当热泵温度提高到 55 °C 和 65 °C 时,仅用 420 min 和 390 min 就达到了干燥终点,比 45 °C 缩短了 17.65% 和 23.53%。这是因为热泵温度越高,双孢菇内部的水分子运动速率就会越快,从而源源不断地向外迁移,同时温度升高使双孢菇外部的水分蒸发速度加快,进而缩短了干燥时间,这一结论和康宏彬等^[20]对陈皮干燥的研究结果一致。双孢菇干燥速率的变化可以划分为加速、降速和恒速 3 个阶段。有研究报道,黑木耳在干燥过程中只存在加速阶段和降速阶段,以降速阶段为主,原因是因为黑木耳中存在亲水性较强的胶体物质,这部分水难以除去^[21]。在本研究中(图 1b),双孢菇的干燥速率在干燥初期迅速降低,然后缓慢下降,最终趋于稳定。这是因为干燥初期,双孢菇水分含量很大,表面的水分快速地蒸发,这个时期干燥速率受温度的影响较大,温度越高,干燥速率的峰值也越

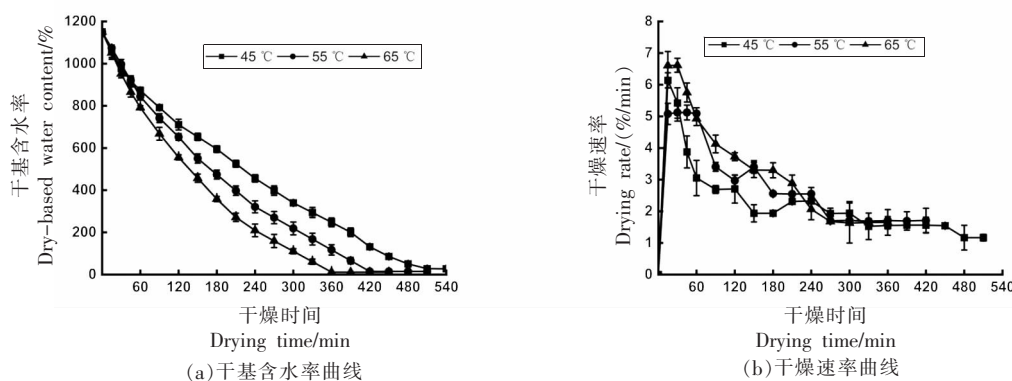


图 1 双孢菇在不同热泵温度下的干基含水率和干燥速率曲线

Fig.1 Dry-based water content and drying rate curves of *Agaricus bisporus* under different heat pump temperatures

大。随着干燥时间的延长,双孢菇菇体收缩变形,水分的向外运动受到阻碍,菇体内部的水分迁移速率小于外部水分蒸发的速率,从而导致干燥速率降低。直到干燥后期,温度的变化对干燥速率几乎不产生影响^[22]。

2.2 不同热泵温度下 T_2 反演谱随干燥时间的变化

横向弛豫时间(T_2)也被称为自旋-自旋弛豫时间,利用 LF-NMR 技术可以获得双孢菇的 T_2 反演图谱, T_2 越小,质子的自由度越小,水分和物质结合得越紧,干燥时就越难以除去; T_2 越大,质子的自由度越大,水分的流动性就越大,在干燥过程中越容易被排出^[23]。图 2 为不同热泵温度下双孢菇干燥过程中 T_2 反演谱的变化。从图 2a、2b 和 2c 均可以看到 3 个不同的弛豫峰: T_{21} (3~23 ms)、 T_{22} (25~155 ms) 和 T_{23} (155~1 084 ms),分别表示双孢菇中 3 种不同状态的水分:结合水、不易流动水和自由水。弛豫时间最短的 T_{21} ,是分布在细胞内部,与细胞内的大分子物质结合最牢固的结合水,在双孢菇中的含量最少; T_{22} 是流动性介于结合水与自由水的不易流动水,存在于细胞质和细胞间隙中,干燥时易转变为自由水或结合水; T_{23} 弛豫时间最长,是游离于细胞之外、流动性最强的自由水,在双孢菇中含量最多。在油料作物中,通常会出现第 4 个弛豫峰,余政毫等^[24]利用 LF-NMR 技术检测了油莎豆远红外干燥过程中的水分分布状

态,发现除了结合水(T_{21})、不易流动水(T_{22})和自由水(T_{23})外,还有一个油脂峰(T_{24}),并且在整个干燥过程中没有明显变化;渠琛玲等^[8]在花生的热风干燥 LF-NMR 弛豫谱图中还发现,油脂与自由水在弛豫时间上非常相近,因此 T_{23} 和 T_{24} 峰存在重叠现象。

在图 2 中还发现,随干燥进行, T_2 反演谱信号幅值呈下降趋势,反演谱总体向左偏移,干燥初期, T_{23} 左迁幅度很大,干燥后期,左迁幅度变小;对比 45,55,65 °C 温度下的 T_2 反演谱,65 °C 条件下,信号幅值下降得最多,反演谱图向左移动得也最快。当到达干燥终点时,45,55,65 °C 温度下的 T_{23} 反演谱信号幅值分别比干燥前下降了 99.74%,99.88%和 99.78%; T_{22} 反演谱信号幅值分别比干燥前下降了 61.11%,63.89%和 89.81%; T_{21} 反演谱信号幅值分别比干燥前下降了 9.57%,20.21%和 48.93%,这表明双孢菇水分含量呈逐渐降低趋势,水分的结合度逐渐变高,随着干燥时间的延长,双孢菇因不断失水发生皱缩,组织之间相互堆叠,束缚了自由水的流动性^[22]。当到达干燥终点时,自由水流动性最强所以几乎完全被排除,部分不易流动水没有来得及转化成自由水而被留在双孢菇内,结合最牢固的结合水未被去除。并且热泵温度是影响双孢菇水分迁移的重要因素,温度越高,水分的迁移速率越快。

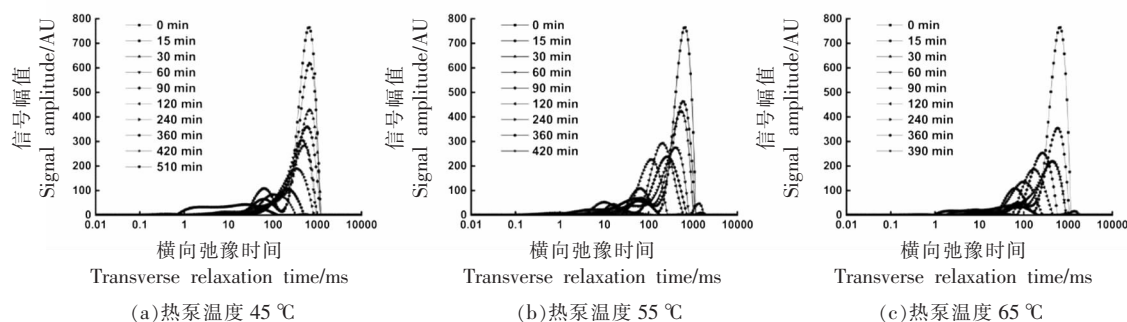


图 2 热泵温度 45,55,65 °C 条件下 T_2 反演谱随干燥时间的变化

Fig.2 Variation of T_2 inversion spectrum with drying time at 45, 55, 65 °C heat pump temperature

2.3 不同热泵温度下双孢菇自由水峰面积随干燥时间的变化

在反演图谱上可计算出不同状态水分所对应的峰面积,峰面积越大水分含量越大。由图 3 可

知,随着干燥时间延长,前期自由水峰面积下降迅速,后期下降缓慢,当到达干燥终点时,45,55,65 °C 温度下的自由水峰面积分别比干燥前下降了 96.28%,96.24%和 96.60%,在同一干燥时间对比

45,55,65 °C 条件下的峰面积,65 °C 自由水峰面积最小。这是因为自由水流动性最大,在干燥前期被迅速排除,而在干燥后期,随着表面皱缩,内部物料堆积,使自由水流动性降低,脱除速率变慢^[24],并且温度越高,自由水脱除速率越快。另外,因为自由水峰面积的变化趋势和干燥曲线的趋势十分类似,所以自由水的含量可以直观地表示整个干燥过程水分的变化。

2.4 不同热泵温度下双孢菇不易流动水峰面积随干燥时间的变化

由图 4 可知,在整个干燥过程中,不易流动水峰面积整体呈现下降趋势,下降过程存在上下波动,当到达干燥终点时,45,55,65 °C 条件下的不易流动水峰面积分别下降了 89.36%,76.68% 和 91.59%,对比 45,55,65 °C 条件下的峰面积,65 °C 条件下不易流动水的峰面积最小。不易流动水含量下降可能是因为一部分不易流动水与双孢菇内部大分子物质结合形成结合水,另一部分不易流动水在自由水被脱除后转化成自由水,然后被排除^[25]。不易流动水含量增加可能是由于随着干燥时间延长,一部分自由水扩散到外部的同时,表皮出现皱缩,内部挤压堆叠,另一部分自由水会向内部渗透,转化成不易流动水。另外,双孢菇内还会发生一些其它的生理生化反应,生成的结合水也有部分转化成不易流动水,从而造成不易流动水峰面积上升^[26],说明不易流动水的变化与自由水和结合水的变化息息相关。此外,温度的高低对不易流动水的脱除产生着重要影响。

2.5 不同热泵温度下双孢菇结合水峰面积随干燥时间的变化

在图 5 中发现,当到达干燥终点时,45 °C 条件下,双孢菇结合水峰面积上升了 34.69%;55 °C 条件下,结合水峰面积上升了 40.81%;而 65 °C 条件下,结合水峰面积下降了 63.26%,并且在整个干燥期间双孢菇结合水峰面积呈现无规律的上下波动,65 °C 条件下结合水峰面积的上下波动幅度最大。结合水是双孢菇内部与大分子物质呈现化合状态,性质最稳定,一般不能被干燥脱除的水分^[25]。本研究中结合水的变化趋势与自由水和不易流动水的变化有着显著差异,表明结合水在干燥过程中会发生连续的变化,刘宗博^[22]在双孢菇远红外干

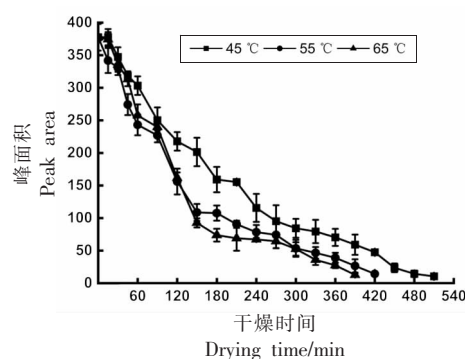


图 3 不同热泵温度下自由水峰面积随时间的变化曲线

Fig.3 The curves of free water peak area with time at different heat pump temperatures

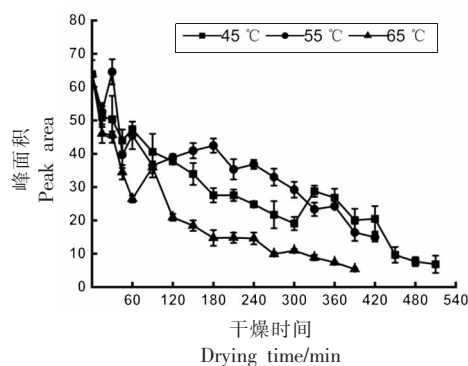


图 4 不同热泵温度下不易流动水峰面积随时间的变化曲线

Fig.4 The curves of immobile water peak area with time at different heat pump temperatures

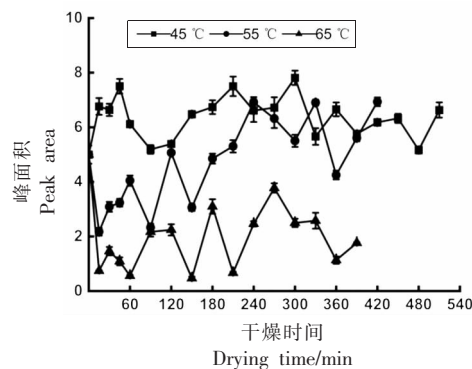


图 5 不同热泵温度下结合水峰面积随时间的变化曲线

Fig.5 The curves of bound water peak area with time at different heat pump temperatures

燥研究中也得到相似的结论,原因可能是:一方面不易流动水容易与大分子物质结合转化成结合水,另一方面温度梯度的形成使得一部分结合水

向不易流动水迁移。此外,温度的高低影响着不同形态水分之间的转化速度。

2.6 不同热泵温度下双孢菇的核磁成像

磁共振成像可以直观地反映出干燥过程中双孢菇菇体水分含量及分布范围。图像颜色越深、越清晰,表示双孢菇水分含量越高;图像颜色越浅、越模糊,表示双孢菇水分含量越低^[27]。苑丽婧等^[28]对热风干燥过程中的猕猴桃进行了磁共振成像,发现随着干燥时间延长,图中红色的区域面积不断下降,说明水分含量逐渐降低,并且内部水分会向表面扩散并蒸发。本研究发现(图6),随着干燥时间的延长,不同温度条件下的双孢菇图像都呈现由深色变为浅色,由清晰变为模糊的趋势,直至

干燥末期,因含水量过低无法检测信号而呈现不出图像。同时可以看出在干燥过程中,外侧的水分先被脱除,这部分水就是自由水,同时内部的水分向外迁移。由于自由水被脱除的速率远大于内部水分向外扩散的速率,因此在120~240 min范围,红色主要聚集在菇的内侧,随后缓慢地变成黄色、绿色。对3种温度条件下的图像变化进行对比发现,65℃条件下,图像变化的速度最快,干燥进行到360 min时,图像颜色已经基本消失,说明水分已经基本被脱除,而55℃和45℃处理组则分别到390 min和450 min后颜色才基本消失,说明热泵温度对双孢菇内部水分的迁移速度影响较大。

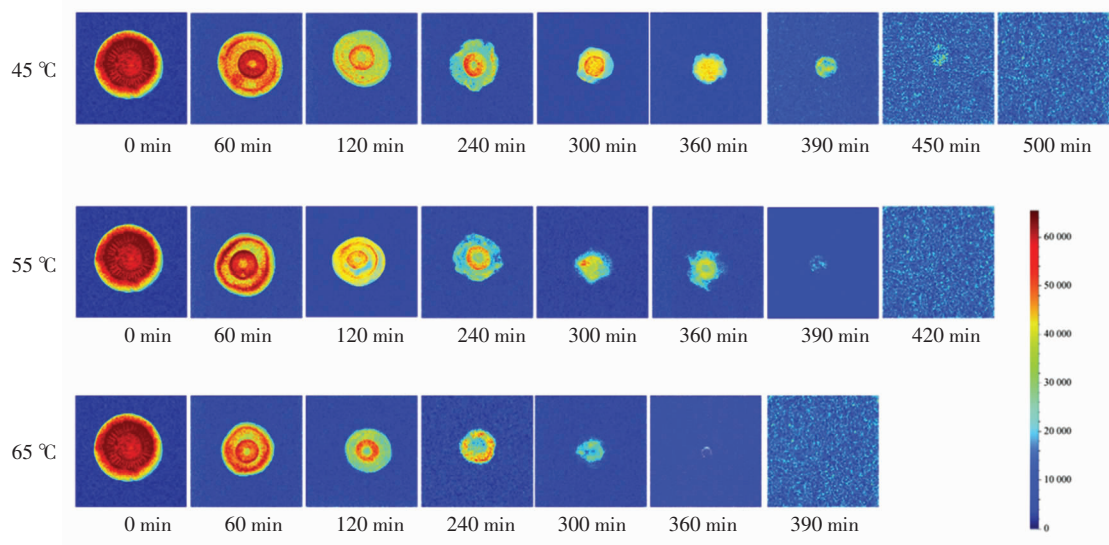


图6 不同热泵温度下双孢菇不同干燥时间的核磁成像

Fig.6 NMR imaging of different drying times of *Agaricus bisporus* under different heat pump temperatures

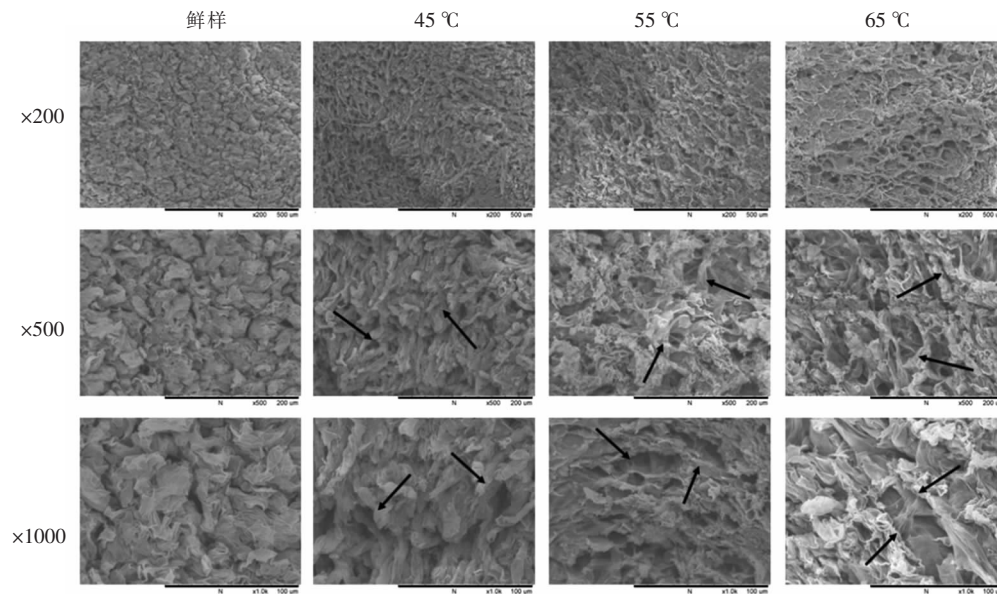
2.7 不同热泵温度干燥后双孢菇微观结构

从图7可以看出,不同热泵温度干燥对双孢菇的微观结构产生了不同程度的影响。在放大倍数为200倍下观察发现,新鲜的双孢菇细胞结构饱满,组织之间排列整齐、均匀且十分紧密;45℃干燥后,菇体细胞结构收缩,组织之间出现了孔隙;55℃和65℃干燥后,细胞结构严重皱缩,组织之间出现大面积的孔洞与断层。进一步在500倍和1000倍下放大观察,发现新鲜的双孢菇细胞呈现饱满的椭球状,细胞结构清晰完整;45℃干燥的双孢菇细胞呈现不规则的短棒状,细胞结构模糊;55℃条件下,双孢菇细胞呈杂乱的片状,细

胞之间相互堆叠连成一片;65℃干燥后,细胞结构变形严重,呈现非常杂乱的枯草状,细胞破裂,表面形状不可见。卫志娇等^[29]在花生仁热风干燥的研究中也发现随着热风干燥温度的增大,花生仁收缩变形程度加大,细胞结构破坏程度增大,使水分迁移速度加快。以上结果说明,热泵温度的升高使得双孢菇的细胞结构破坏更加严重,从而使水分更容易穿过细胞内的各种膜组织迁移到菇体表面,加快失水速率。

2.8 热泵温度对干燥双孢菇品质的影响

本研究表明(表1),干燥后双孢菇的色泽及营养成分都发生了不同程度的变化。与干燥前相



注:箭头指向为发生明显形变处。

图 7 不同热泵温度下双孢菇的扫描电镜

Fig.7 Scanning electron microscopy of *Agaricus bisporus* under different heat pump temperatures

比,45,55,65 °C条件下干燥的双孢菇的 L^* 和 BI 呈现显著性变化 ($P<0.05$), 而 a^* 和 b^* 差异不显著;65 °C条件下的双孢菇 L^* 最大,分别比 45 °C和 55 °C条件下的 L^* 高 2.51%和 4.31%;65 °C条件下的双孢菇的 BI 值最小,分别比 45 °C和 55 °C条件下的 BI 低 30.55%和 22.69%。另外,45,55,65 °C条件下干燥的双孢菇的抗坏血酸、总酚、总黄酮含量也呈现显著性差异 ($P<0.05$), 与干燥前相比,45,55,65 °C条件下干燥的双孢菇的抗坏血酸含量分别下降 90.77%,89.23%和 84.62%;总酚含量分别下降 72.46%,60.87%和 55.80%;总黄酮含量分

别下降 51.18%,48.73%和 36.78%;对于可溶性蛋白而言,3个温度下的损失程度无显著性差异。以上研究结果说明,65 °C条件下最能保持双孢菇原有的色泽,并且对抗坏血酸、总酚、总黄酮 3 种营养成分的损失最小。Yang 等^[30]利用 LF-NMR 技术研究香菇的热风干燥情况,发现热风干燥可以促进总酚、纤维素和木质素含量增加,促进了香菇的木质化。黄健航等^[31]在鹿茸菇的热风干燥试验中也得到类似的结论,75 °C干燥条件下鹿茸菇的总酚含量大于 65 °C,并且在 60~75 °C范围内,黄酮含量呈现上升趋势。推测原因可能是高温会破坏

表 1 不同热泵温度干燥后双孢菇的品质

Table 1 Quality of *Agaricus bisporus* after drying at different heat pump temperatures

指标	鲜样	45 °C	55 °C	65 °C
L^*	93.44 ± 0.21 ^a	79.61 ± 0.62 ^c	78.24 ± 0.69 ^d	81.61 ± 0.53 ^b
a^*	-1.19 ± 0.12 ^a	-0.96 ± 0.28 ^a	-0.76 ± 0.42 ^a	-1.39 ± 0.51 ^a
b^*	11.71 ± 0.22 ^c	21.96 ± 1.37 ^a	19.63 ± 1.22 ^{ab}	16.77 ± 1.64 ^b
BI	11.98 ± 0.30 ^c	30.18 ± 2.11 ^a	27.11 ± 1.84 ^a	20.96 ± 3.03 ^b
抗坏血酸含量/(mg/g)	0.65 ± 0.01 ^a	0.06 ± 0.01 ^c	0.07 ± 0.01 ^c	0.10 ± 0.01 ^b
总酚含量/(mg/g)	1.38 ± 0.05 ^a	0.38 ± 0.07 ^c	0.54 ± 0.05 ^b	0.61 ± 0.04 ^b
总黄酮含量/(mg/g)	11.04 ± 0.41 ^a	5.39 ± 0.40 ^c	5.66 ± 0.34 ^c	6.98 ± 0.06 ^b
可溶性蛋白含量/(mg/g)	14.90 ± 0.66 ^a	7.80 ± 0.27 ^b	7.91 ± 0.17 ^b	8.17 ± 0.57 ^b

注: L^* (亮度):代表黑白,0为黑 100为白; a^* (红绿):正值为红,负值为绿,0为中性; b^* (黄蓝):正值为黄,负值为蓝,0为中性;小写字母不同表示差异显著 ($P<0.05$)。

多酚氧化酶活性,而且温度升高导致糖苷键、酯键被破坏,使得与糖类或细胞壁相结合的酚类物质被释放,总酚含量升高^[32];另一方面可能是因为温度越高,干燥速率越快,不容易发生美拉德反应和其它的降解反应^[22],并且干燥时间的缩短一定程度上减弱了高温对营养物质的破坏作用^[33]。综合评价,在本研究中,热泵温度为65℃时双孢菇的营养成分和色泽保留较好,可以选择65℃作为参考温度生产双孢菇干制品。

3 结论

本研究采用低场核磁共振及成像技术研究了双孢菇远红外辅助热泵干燥过程中水分分布规律,并分析了45,55,65℃热泵温度干燥后双孢菇的微观结构及品质变化。结果表明:双孢菇中的水分有结合水、不易流动水和自由水3种存在形式,分别对应横向弛豫时间 T_{21} 、 T_{22} 和 T_{23} ;在干燥过程中,自由水逐渐被完全去除,仅剩结合水和少量不易流动水仍留在双孢菇内;自由水的含量可以直观地表示双孢菇整体水分的变化;不易流动水可转化为结合水,自由水部分可转化为不易流动水;结合水最不容易被去除,它的峰面积在干燥过程中是不断变化的。由MRI图像可知,在干燥过程中,外侧的自由水先被脱除,同时内部的水分向外迁移,在65℃条件下,水分迁移速率最快。另外,热泵温度为65℃时,双孢菇细胞结构破坏虽然最严重,但营养成分和色泽保留较好。因此,在实际生产过程中,可以根据结合水、不易流动水和自由水的迁移规律来调整干燥参数,从而提高生产效率、保持产品品质。以上结果也表明,LF-NMR技术可有效地用于双孢菇干燥过程中水分与品质变化的快速、无损检测。

参 考 文 献

- [1] BLUMFIELD M, ABBOTT K, DUVE E, et al. Examining the health effects and bioactive components in *Agaricus bisporus* mushrooms: A scoping review [J]. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 2020, 84(1): 108453–108470.
- [2] QIAN X, HOU Q, LIU J N, et al. Inhibition of browning and shelf life extension of button mushroom (*Agaricus bisporus*) by ergothioneine treatment [J]. *Scientia Horticulturae*, 2021, 288: 110385–110393.
- [3] 李亚丽, 张明玉. 基于Weibull分布函数的双孢菇热泵干燥特性研究[J]. *食品工业科技*, 2019, 40(2): 63–69.
LI Y L, ZHANG M Y. Heat pump drying characteristics of *Agaricus bisporus* based on weibull distribution function[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2019, 40(2): 63–69.
- [4] COLAK N, HEPBASLI A. A review of heat pump drying: Part 1–Systems, models and studies[J]. *Energy Conversion & Management*, 2009, 50(9): 2180–2186.
- [5] RIADH M H, AHMAD S A B, MARHABAN M H, et al. Infrared heating in food drying: An overview[J]. *Drying Technology*, 2015, 33(3): 322–335.
- [6] 陈明, 李金龙, 李伟, 等. 利用低场核磁共振进行活体玉米籽粒水分动态测试与成像[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(23): 285–292, 335.
CHEN M, LI J L, LI W, et al. Dynamic testing and imaging of living maize kernel moisture using low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(23): 285–292, 335.
- [7] HANSEN C L, THYBO A K, BERTRAM H C, et al. Determination of dry matter content in potato tubers by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(19): 10300–10304.
- [8] 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, 35(12): 290–296.
QU C L, WANG Z W, WANG X K, 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, 35(12): 290–296.
- [9] 袁鸣, 朱铭玮, 侯静, 等. 利用低场核磁共振技术检测刺槐种子吸水过程水分的变化[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2022, 46(2): 135–142.
YUAN M, ZHU M W, HOU J, et al. Changes of water content in *Robinia pseudoacacia* seeds during imbibition by a low nuclear magnetic resonance [J]. *Journal of Nanjing Forestry University (Natural Sci-*

- ences Edition), 2022, 46(2): 135-142.
- [10] 宋珊珊, 耿阳阳, 冯涛池, 等. 基于低场核磁共振分析与成像探究贮藏过程中板栗水分迁移对其质构变化的影响[J]. 食品工业科技, 2020, 41(24): 44-49.
- SONG S S, GENG Y Y, FENG T C, et al. Based on the analysis and imaging of low field nuclear magnetic resonance, explore the influence of chestnut moisture migration to the change of its texture in the storage process[J]. Science and Technology of Food Industry, 2020, 41(24): 44-49.
- [11] 罗磊, 康新艳, 朱文学, 等. 热泵远红外联合干燥金银花的工艺优化及品质控制[J]. 食品科学, 2016, 37(18): 6-12.
- LUO L, KANG X Y, ZHU W X, et al. Optimization of far-infrared assisted heat pump drying parameters for quality control of dried honeysuckle[J]. Food Science, 2016, 37(18): 6-12.
- [12] 麦馨允, 黄斌, 黄娇丽, 等. 白玉菇远红外干燥工艺优化及其对品质的影响[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(14): 150-157.
- MAI X Y, HUANG B, HUANG J L, et al. Optimized far-infrared drying of white hysizyus marmoratus and effects on quality[J]. Food and Fermentation Industries, 2019, 45(14): 150-157.
- [13] 陈文玉, 穆宏磊, 吴伟杰, 等. 利用低场核磁共振技术无损检测澳洲坚果含水率[J]. 农业工程学报, 2020, 36(11): 303-309.
- CHEN W Y, MU H L, WU W J, et al. Nondestructive measurement of moisture content of macadamia nuts by low-field nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2020, 36(11): 303-309.
- [14] 卞瑞姣, 曹荣, 赵玲, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(5): 6-11.
- BIAN R J, CAO R, ZHAO L, et al. Changes in moisture status of *Cololabis saira* during salting and drying by low-field nuclear magnetic resonance[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2017, 8(5): 6-11.
- [15] POURBAGHER R, ABBASPOUR-FARD M H, SOHBATZADEH F, et al. Inhibition of enzymes and *Pseudomonas tolaasii* growth on *Agaricus bisporus* following treatment with surface dielectric barrier discharge plasma[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2021, 74: 102833-102845.
- [16] ZHANG S L, FANG X J, WU W J, et al. Effects of negative air ions treatment on the quality of fresh shiitake mushroom (*Lentinus edodes*) during storage[J]. Food Chem, 2022, 371: 131200-131208.
- [17] ALI H M, EL-GIZAWY A M, EL-BASSIOUNY R E, et al. The role of various amino acids in enzymatic browning process in potato tubers, and identifying the browning products[J]. Food Chem, 2016, 192: 879-885.
- [18] LOUIS E, VILLALOBOS-CARVAJAL R, REYES-PARRA J, et al. Preservation of mushrooms (*Agaricus bisporus*) by an alginate-based-coating containing a cinnamaldehyde essential oil nanoemulsion[J]. Food Packaging and Shelf Life, 2021, 28: 100662-100672.
- [19] GE X Z, ZHU Y, LI Z C, et al. Preharvest multiple fungicide stroby sprays promote wound healing of harvested potato tubers by activating phenylpropanoid metabolism[J]. Postharvest Biology and Technology, 2021, 171: 111328-111335.
- [20] 康宏彬, 刘铭, 黄高鹏, 等. 陈皮热泵干燥动力学模型构建和特性分析[J]. 农机化研究, 2023, 45(8): 94-102.
- KANG H B, LIU M, HUANG G P, et al. Construction and characteristic analysis of drying kinetic model of pericarpium citri reticulatae heat pump[J]. Agricultural Mechanization Research, 2023, 45(8): 94-102.
- [21] 刘清斌, 周宇. 复水黑木耳热风干燥特性的研究[J]. 食品科技, 2008(11): 87-90.
- LIU Q B, ZHOU Y. Study on drying characteristic of re-hydrated *Auricularia auricula*[J]. Food Technology, 2008(11): 87-90.
- [22] 刘宗博. 双孢菇远红外干燥特性及品质的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- LIU Z B. Effect on far-infrared drying characteristics and quality of *Agaricus bisporus* [D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [23] 孙江丽, 李瑞, 朱洪梅. 基于低场核磁的紫薯片真空冷冻干燥过程中水分变化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(7): 9-14.
- SUN J L, LI R, ZHU H M. Water changes of purple sweet potato slices using low-field NMR during vacuum freeze drying[J]. Science and Technology of Food Industry, 2021, 42(7): 9-14.

- [24] 余政毫, 朱文学, 白喜婷, 等. 基于低场核磁共振及成像技术的油莎豆远红外干燥过程中水分变化规律[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(16): 131-137.
YU Z H, ZHU W X, BAI X T, et al. Rule of water changes in the far-infrared drying of tiger nut based on low-field NMR and imaging technology[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(16): 131-137.
- [25] 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 W J, FAN W, XIONG T, 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.
- [26] 张绪坤, 祝树森, 黄俭花, 等. 用低场核磁分析胡萝卜切片干燥过程的内部水分变化[J]. 农业工程学报, 2012, 28(22): 282-287.
ZHANG X K, ZHU S S, HUANG J H, et al. Analysis on internal moisture changes of carrot slices during drying process using low-field NMR [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2012, 28(22): 282-287.
- [27] KAMAL T, ZHANG T, SONG Y K, et al. Water dynamics and physicochemical analysis of two different varieties of apple jam (Fuji) and (Yinduqing) by LF-NMR and MRI[J]. International Journal of Food Engineering, 2018, 14(3): 1-17.
- [28] 苑丽婧, 何秀, 林蓉, 等. 超声预处理对猕猴桃水分状态及热风干燥特性的影响[J]. 农业工程学报, 2021, 37(13): 263-272.
YUAN L J, HE X, LIN R, et al. Effects of ultrasound pretreatment on water state and hot-air drying characteristics of kiwifruit [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(13): 263-272.
- [29] 卫志娇, 朱文学, 白喜婷, 等. 基于低场核磁和电镜扫描法对热风干燥花生仁的水分状态研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 37(11): 213-220.
WEI Z J, ZHU W X, BAI X T, et al. Study on moisture state of peanut kernel dried by hot air based on low field NMR and SEM[J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2002, 37(11): 213-220.
- [30] YANG W J, DU H J, PEI F, et al. Hot air drying process promotes lignification of *Lentinus edodes* [J]. LWT-Food Science & Technology, 2017, 84: 726-732.
- [31] 黄健航, 郑峻, 杨斌, 等. 不同干燥温度对鹿茸菇品质及其抗氧化活性的比较分析[J]. 中国食品添加剂, 2022, 33(2): 194-200.
HUANG J H, ZHENG J, YANG B, et al. Comparative analysis of quality and antioxidant activity of *Lyophyllum decastes* at different drying temperatures[J]. China Food Additives, 2022, 33(2): 194-200.
- [32] 李思童. 油茶籽油不同形态酚类化合物抗氧化相互作用及油相迁移特征[D]. 扬州: 扬州大学, 2021.
LI S T. Antioxidant interaction and oil phase migration characteristics of phenolic compounds in camellia seed oil[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2021.
- [33] 忻晓庭, 刘大群, 郑美瑜, 等. 热风干燥温度对冰菜干燥动力学、多酚含量及抗氧化活性的影响[J]. 中国食品学报, 2020, 20(11): 148-156.
XIN X T, LIU D Q, ZHENG M Y, et al. Effects of hot air drying temperature on drying kinetics, polyphenol content and antioxidant activity of ice plant[J]. Chinese Journal of Food Science, 2020, 20(11): 148-156.

Studies on Water Migration Rule and Quality Change of *Agaricus bisporus* during Far-infrared Assisted Heat Pump Drying Based on LF-NMR Technology

Gao Xiaoqian^{1,2}, Liu Ruiling², Wu Laichun^{3,4}, Meng Xianghong¹, Wu Weijie², Chen Hangjun², Gao Haiyan^{2*}
(¹College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, Shandong

²Food Science Institute, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, State Key Laboratory for Managing Biotic and Chemical Threats to the Quality and Safety of Agro-products, Key Laboratory of Post-Harvest Handling of Fruits, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Key Laboratory of Postharvest Preservation and Processing of Vegetables (Co-construction by Ministry and Province), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Key Laboratory of Fruits and Vegetables Postharvest and Processing Technology Research of Zhejiang Province,

Key Laboratory of Postharvest Preservation and Processing of Fruits and Vegetables, China National Light Industry,
Hangzhou 310021

³Wenzhou Mommy Home Catering Management Co., Ltd., Wenzhou 325401, Zhejiang

⁴Zhejiang Agronomist College, Hangzhou 310021)

Abstract In order to clarify the role of low-field nuclear magnetic resonance and imaging techniques in the study of food water migration, and to study the drying characteristics, moisture distribution change pattern and quality changes during the far-infrared assisted heat pump drying of *Agaricus bisporus*, different heat pump temperatures (45, 55 °C and 65 °C) were used to dry *Agaricus bisporus*, and the transverse relaxation time during the drying process was measured using low-field NMR technique, and the signal amplitude, peak area, MRI images and changes of microstructure and quality of *Agaricus bisporus* before and after drying were analyzed. The results showed that with the increase of heat pump temperature, the time to reach the drying end point of *Agaricus bisporus* was 510, 420 min and 390 min, respectively. The drying rate of *Agaricus bisporus* increases rapidly at the early stage of drying, and then gradually decreases and tends to level off. Three different relaxation peaks could be seen from the T_2 inversion spectrum: T_{21} (3–23 ms), T_{22} (25–155 ms) and T_{23} (155–1 084 ms), representing three different states of water: Bound water, less mobile water and free water, respectively. During the drying process, the moisture content gradually decreased and the degree of bonding of moisture gradually becomes higher, and at the end of drying, the relaxation peaks corresponding to T_{23} decreased by about 99.80%, leaving only some of the relaxation peaks corresponding to T_{21} and T_{22} , indicating that the free water was almost completely removed and only bonded water and a small amount of non-flowable water remained. NMR images showed that the moisture was basically removed after 360 min drying at 65 °C, while the moisture was basically removed after 390 min drying at 55 °C and 450 min drying at 45 °C. The moisture on the outside of *Agaricus bisporus* was removed first and the moisture on the inside migrated outward, and the higher the temperature, the faster the internal moisture migration rate. In addition, BI values at 65 °C were 30.55% and 22.69% lower than those at 45 °C and 55 °C, respectively, indicating that 65 °C could better maintain the original color of *Agaricus bisporus*. Furthermore, the ascorbic acid, total phenol, and total flavonoid contents of dried *Agaricus bisporus* at 65 °C were 84.61%, 55.80%, and 36.77% lower than before drying, respectively, and the nutrient loss of *Agaricus bisporus* at 65 °C was the smallest compared to those at 45 °C and 55 °C. This study showed that low-field NMR and imaging technology provided a direct reference for the change of water content in the drying process of *Agaricus bisporus*, and this study could provide a reference for optimizing drying parameters and improving product quality by the far-infrared assisted heat pump drying process of *Agaricus bisporus*.

Keywords *Agaricus bisporus*; far infrared assisted heat pump; low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR); water distribution; quality