

基于 LF-2D-NMR 的文冠果含水含油率检测方法

张 宇，张明楠，孟繁祎，齐浩明，宋 平*

(沈阳农业大学信息与电气工程学院，沈阳 110866)

摘 要：文冠果的含水、含油率的高低影响其育种及加工储藏结果。为探求一种无损、快速、准确的文冠果含水含油率检测方法，该研究分别采用干取样法结合低场核磁共振技术（low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR）、低场二维核磁共振技术（low field two-dimensional nuclear magnetic resonance, LF-2D-NMR）两种试验方式进行数据采集。通过系列试验确定两种技术在检测文冠果含水含油率的可行性。结果表明：与国标法测试结果相比，LF-NMR 结合干取样法采集获取的数据异常，并且由于 LF-NMR 无法区分重叠峰信号，无法解释产生异常变化的原因，故该方法不适用于文冠果含水含油率的检测；LF-2D-NMR 能够定性分析一维波谱中信号重叠无法区分组分的问题，成功解释了干取样法结合 LF-NMR 数据异常的原因。同时，LF-2D-NMR 测得的文冠果 T_1 - T_2 谱峰面积与烘箱干燥法及索氏提取法获取的水油含量之间存在显著的线性相关性，经与真值验证过后的相关系数 R^2 分别为 0.920 9 和 0.942 4，可以用于文冠果含水含油率的定量分析。该研究拓展了低场核磁共振技术的理论认知深度，提高检测精度及在实际生产中的指导价值。

关键词：无损检测；水分测定；油籽；低场二维核磁共振；文冠果；油分测定

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407260

中图分类号: TS222⁺.1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-21-0295-10

张宇，张明楠，孟繁祎，等. 基于 LF-2D-NMR 的文冠果含水含油率检测方法[J]. 农业工程学报, 2024, 40(21): 295-304.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407260 <http://www.tcsae.org>

ZHANG Yu, ZHANG Mingnan, MENG Fanyi, et al. Detection of the moisture and oil contents of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge using LF-2D-NMR[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(21): 295-304. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202407260 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

文冠果 (*Xanthoceras sorbifolia* Bunge) 是中国特有的一种木本油料植物，广泛分布于中国北部干旱寒冷地区，具有耐严寒、耐干旱、对土壤及气候条件适应性极强的特点^[1-2]。由于其能够适应艰苦的土地状态且具有极高的营养价值被全球学术界誉为“生命之果”^[3-4]。多年来，中国食用油进口量远超国际安全预警线，成为世界上最大的食用植物油进口国。食用植物油的数量及质量均存在重大隐患，文冠果的种植和利用为中国粮油产业的发展提供了新的机遇。含水率及含油率是文冠果育种计划筛选及加工储藏过程中的基本指标，通常烘箱干燥法及索氏提取法是检测上述两种指标的常规方法^[5-6]。但烘箱干燥法耗时长，索氏提取法破坏样本、操作繁琐、易接触有毒试剂。因此，有必要建立一种高效、低污染同时准确检测文冠果水油含量的新方法。

目前无损检测样本内部状态及含量的方法有很多，如：高光谱成像法、核磁共振法、近红外光谱法等^[7-9]。其中低场核磁共振（low field nuclear magnetic resonance,

LF-NMR）技术是指利用不同亚细胞器中的氢质子在射频场中的横向弛豫时间（transverse relaxation time, T_2 ），迅速且准确的测试出样本内部水油的组成、分布及其变化情况^[10-11]。因此，LF-NMR 是一种能够直观检测样品内部水分、油脂含量的无损技术，具有快速、无污染、信息采集精准以及非破坏性等特点，在水分及油脂检测领域具有很大的应用潜力。目前该技术已被广泛的应用于食品加工过程中样本内部水油状态的分布及变化研究。陈文玉^[12]等利用 LF-NMR 深入探究了澳洲坚果在干燥过程中水分的变化规律、状态及分布情况，为优化坚果干燥工艺、提升产品质量提供了科学依据；汤舒越^[13]等利用 LF-NMR 对猪肉中的脂肪含量进行准确定量分析，为畜禽肉类产品脂肪含量检测提供了一种可靠且高效的方法。但是上述报道仅是针对研究对象的单一变化，未考虑利用 LF-NMR 对样品内部的水油进行同时检测与分析。

相关研究表明， T_2 不能区分相同位置的水分及油分^[14]。求解相同位置的水分及油分的关键方式是解决其重叠问题。验证并解决食品的水油信号重叠问题主要有两种方式。一种是利用 LF-NMR 结合干取样法，通过干燥以蒸发水分消除水分信号来达到消除重叠面积测量油分的目的。另一种是利用低场二维核磁共振技术（low field two-dimensional nuclear magnetic resonance, LF-2D-NMR）将油分信号和水分信号进行分离^[15]。但目前没有相关研究表明以上两种方式可应用于文冠果含水及含油率的检测研究。同时利用 LF-2D-NMR 结合 T_1 - T_2 谱峰面积构建文冠果含水含油率的定量标准曲线检测尚未见报道。因此，

收稿日期: 2024-07-31 修订日期: 2024-09-23

基金项目: 国家自然科学基金项目 (Grant31701318 号), 辽宁省教育厅基础研究项目 (LJKMZ20221034); 辽宁省科技厅基础研究项目 (2024-MS-096)

作者简介: 张宇, 研究方向为低场核磁共振检测。

Email: zy1234560604@163.com

※通信作者: 宋平, 教授, 研究方向为低场核磁共振检测。

Email: songping@syaue.edu.cn

本文以理化试验作为基准,旨在验证上述两种方式的可行性。一方面,通过对比理化试验与干取样法过程中利用 LF-NMR 测定下的文冠果的水分及油分信息以评估该方法的准确性和一致性;另一方面,将基准值与基于 LF-2D-NMR 建立的 T_1 - T_2 谱峰面积与含水含油率之间的定量标准曲线进行相关性分析以验证该方法的科学性和可靠性,从而为筛选适合育种的文冠果提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验仪器与材料

试验仪器:核磁共振成像分析仪(型号:NMI20-015 V-I,磁体类型:永磁体,磁场强度:(0.5 ± 0.08) T,射频脉冲频率:21 MHz,磁体温度:32 °C,探头线圈直径:15 mm,上海纽迈电子科技有限公司);电子分析天平(型号:Sartorius BSA124S-CW,最大称量:120 g,北京赛多利斯仪器系统有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(型号:DHG-9053A,上海一恒科学仪器有限公司);电加热恒温水浴锅(型号:DK-S26,功耗:800 W,上海一恒科学仪器有限公司)。

试验材料:试验所用文冠果取自于内蒙古通辽市科左中旗,采集时间为2023年8月。选择新鲜幼嫩,果体完整,大小一致,无霉烂,无破裂,无机械伤果实。

1.2 试验方法

1.2.1 烘箱干燥

在正式试验前随机挑选10粒文冠果,将其分别放入称量纸中用电子分析天平称量并得到初始质量,而后放入干燥箱内进行干燥处理。根据GB 5009.3-2016《食品中水分的测定》中烘干称重法测定标准,设定电热鼓风干燥箱温度为105 °C。每隔2 h从干燥箱中取出并称量干燥后文冠果的质量,通过预试验发现,干燥10 h后文冠果重量基本稳定。

1.2.2 索氏提取

随机挑选文冠果30粒,每组6粒,共5组。间隔2 h将处于不同干燥时刻脱壳后的文冠果研磨成粉末状,根据GB/T 14488.1-2008《植物油料含油量测定》标准进行索氏提取试验。称量不同干燥时刻文冠果的质量及初始时刻提取瓶的质量。取滤纸及研磨后的样本装入索氏提取器中进行提取,当样本发生20次虹吸现象后结束提取。在提取结束后取出接受瓶,放入105 °C烘箱中加热至恒质量,并称量此刻提取瓶的质量。

1.2.3 低场核磁共振成像

随机挑选文冠果45粒,每组5粒,共9组。利用核磁共振成像(magnetic resonance imaging, MRI)软件的多层自旋回波(multiple spin echoes, MSE)脉冲序列采集文冠果冠状面质子密度图像。MRI图像采集参数设置如下:回波时间TE=5.885 ms,重复等待时间TR=80 ms,累加次数Averages=32。由于质子密度加权图像为灰度图,为明显看出图像的变化趋势,对灰度图进行伪彩处理^[16]。

1.2.4 低场核磁共振波谱

试验开始前确保设备射频开关和梯度开关处于打开

状态,使用标准油样进行自由感应衰减(free induction decay, FID)脉冲序列信号采集,找到磁场中心频率O1和90°脉宽,以确保试验数据采集结果的准确性。

对进行过MRI试验的文冠果进行采集。间隔2 h将处于不同干燥时刻的文冠果利用硬脉冲回波(carr-purcell-meiboom-gill, CPMG)脉冲序列采集 T_2 衰减曲线。利用文冠果初始质量对采集到的衰减曲线数据进行归一化处理,再通过反演运算得到文冠果试验样本的 T_2 反演图谱^[17]。

CPMG信号采集参数设置如下:主频SF=21 MHz,采样间隔时间TW=2 000 ms,回波时间TE=0.250 ms,累加次数NS=16,回波个数NECH=6 000,90°脉冲时间P1=18.00 μs,180°脉冲时间P2=36.00 μs。反演参数设置如下:分组形式为多分组,反演参数为 T_2 ,开始时间为0.01 ms,截止时间为10 000 ms,参与反演点数为200,迭代次数为10 000。

1.2.5 二维低场核磁共振

首先采用标准油样进行标定,用FID脉冲序列确定磁场中心频率和硬脉冲宽度。选择反转恢复采集序列(inversion recovery-carr-purcell-meiboom-gill, IR-CPMG)对新鲜文冠果样本进行测量,并且在LF-NMR波谱分析软件中反转所产生的回波信号,将其进行伪彩及归一化处理获得LF-2D-NMR图谱^[18]。根据其初始时刻的 T_1 - T_2 谱峰面积建立标线。IR-CPMG信号采集参数设置如下:采样频率SW=250 kHz,重复采样等待时间TW=2 000 ms,重复采样次数NS=16,回波个数NECH=6 000,半回波时间DL2=0.5 ms,累加采样次数NTI=20。

1.3 相关品质指标的测定

1.3.1 干基含水率

采用烘箱干燥法测定文冠果样本干基含水率。

$$X = \frac{m_t - m}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中 X 为文冠果样本干基含水率,%; m 为干燥结束后样本质量,g; m_t 是在 t 时刻所对应的样本质量,g。

1.3.2 水分比

根据烘箱干燥法得到干基含水率数据,对文冠果样本水分比进行计算。

$$W = \frac{X_t}{X} \quad (2)$$

式中 W 为文冠果样本水分比;其中 X_t 为 t 时刻样本干基含水率,%; X 为样本初始含水率,%。

1.3.3 含油率

采用索氏提取法测定文冠果含油率。

$$Q = \frac{(m_1 - m_0)}{m_2} \times 100\% \quad (3)$$

式中 Q 为文冠果样本的含油率,%; m_1 为索氏提取试验结束时接受瓶和脂肪的质量,g; m_2 为样本质量,g; m_0 为接受瓶的质量,g。

1.3.4 颜色变化

总色差 ΔE 表示干燥过程中色泽变化^[19]:

$$\Delta E = \sqrt{(L_t - L_{t-1})^2 + (a_t - a_{t-1})^2 + (b_t - b_{t-1})^2} \quad (4)$$

式中 L_t , a_t , b_t 表示文冠果样本干燥至 t 时刻 MRI 伪彩图中各参数所对应的值, L_{t-1} , a_{t-1} , b_{t-1} 代表前一时刻的对应值。

1.4 数据统计分析

本试验中, 所有测量过程均采取 3 次重复。使用 SPSS、Origin 2022 和 Excel 2018 对数据进行处理分析。

2 结果与分析

2.1 理化试验检测文冠果内部水油组分信息结果分析

2.1.1 文冠果内部水分信息

文冠果在干取样法过程中水分比的变化情况, 如图 1 所示。在干燥过程中文冠果水分比呈下降趋势, 该变化曲线符合生物的干燥特性^[20]。在干燥初期, 样品温度与干燥腔内部温度差异大, 两者之间形成温度梯度, 热量由高逐渐向低转移, 此时水分脱除以样本表面水分蒸发为主。在此过程中, 水分梯度大, 内外水分传质阻力较小, 干燥速率较高。在干燥中后期, 样本表面的水分被脱除, 文冠果果壳与果仁分离, 内外水分传质阻力增大, 随着干燥时间延长, 干燥速率逐渐降低, 并最终逐渐趋于水平^[21]。此外, 文冠果干燥速率的变化也与内部的水分状态有关, 干燥初期主要去除的是自由度最高的自由水, 随着干燥时间的增加, 水分状态发生改变, 水分的自由度降低, 干燥速率也随之降低。

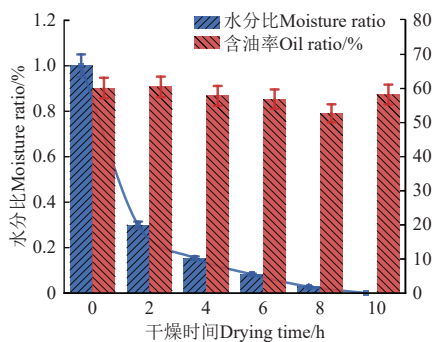


图 1 文冠果干取样法过程中水分比及含油率变化

Fig.1 Changes of moisture and oil ratio in the dry sampling for removing water of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge

2.1.2 文冠果内部油分信息

通过索氏提取法获得不同干燥时刻文冠果的含油率变化情况, 如图 1 所示。在干燥的各时刻文冠果果仁含油率基本在 50%~60%, 符合文冠果含油率区间。随着干燥时间的增加, 文冠果含油率略有降低。导致其含油率降低的原因可能有以下几个: 在不同时段测量文冠果的含油率需要选择不同试验样本, 样本之间含油率存在个体差异; 索氏萃取的精度易受其他精度疏水组分的干扰。虽然文冠果果仁含油率略微下降, 但所测量的数据基本在正常的区间范围内。同时, 文冠果单粒单次检测耗费 6 h。因此, 需要采取更加快速准确简便的方法来探测文冠果的含油率。

2.2 MRI 试验检测文冠果内部水油组分信息结果分析

MRI 作为一种非侵入的检测方法能够根据不同位置氢质子共振频率的不同, 获得样本内部的质子密度图像^[22]。图像能得到不同状态下样本内部氢质子的含量及分布从而直观的获得样本内部的可视化信息。

2.2.1 文冠果质子密度图像 Lab 特征值提取

为能明显观察到图像变化, 将灰度图进行伪彩处理。伪彩图像中不同颜色的位置可以反应氢质子的分布, 不同颜色的变化可以反应氢质子含量的多少。颜色空间是由描述颜色的若干分量所构成的多维空间。本文选择以 Lab 构成的颜色空间, 该数据能够很好地反映出样本颜色的分布状况。Lab 相较于其余色彩分类, 色彩空间更大, 颜色提取范围更广^[23]。其由一个亮度通道和两个颜色通道组成, L 表示物体的明亮度, a 表示物体的红绿色 (正红负绿), b 表示物体的黄蓝色 (正黄负蓝)。

本试验利用 Matlab 提取文冠果伪彩图的 Lab 值, 为排除样本面积大小对不同时刻 Lab 值的误差影响, 使用 OTSU 阈值分割对伪彩图进行二值化处理, 并通过计算白色区域占比代替样本面积, 从而对图像区域的 Lab 值进行归一化处理。由于伪彩图背景区主要为蓝色, 并且与氢质子的含量无关。对 256 px×256 px 的原图像提取 40 px×40 px 大小的感兴趣区域, 并对该区域进行分析。

2.2.2 文冠果质子密度图像 Lab 特征值变化分析

文冠果质子密度图的伪彩图, 如图 2 所示。可以明显的观察到红色与黄色集中在样本中心, 其主要成分为文冠果的油脂及水分, 绿色及蓝色位于边缘部分, 主要集中在文冠果种皮的位置。在伪彩图的信号量定义中, 氢质子越密集, 伪彩图像中颜色越偏红, 反之偏蓝, 黄色及绿色则居中^[24]。

Lab 色彩信息和灰度信息易于清晰获得, 且该颜色空间被设置为欧氏距离, 欧氏距离越大, 体现为人体视觉颜色差异越大^[25]。 $\Delta E > 2$ 表示有明显的视觉差异。文冠果不同干燥时刻与前一时刻的颜色差异 ΔE , 如图 3 所示。与前一时刻相比, 不同时段干燥样本均产生明显的视觉差异, 这意味着在干取样过程中文冠果内部氢信号发生了变化。

由于文冠果在干燥过程中发生了明显的视觉变化, 对 Lab 值进一步分析。选择 OTSU 算法对文冠果质子密度加权图像进行二值化处理, 通过计算白色像素点的数量来代替感兴趣区域的面积, 并对 Lab 值进行归一化, 得到 Lab 值随干燥时间的变化情况, 如图 4 所示。

据图 4 可知在 0~4 h, L 、 a 、 b 值均发生了下降。 L 值下降代表亮度发生了下降, a 、 b 值发生下降说明颜色分量分别从红向绿, 黄向蓝发生了变化。红色与黄色为内部信号量, 绿色及蓝色为外部信号量, 说明信号逐渐由内向外转移, 原因是干燥使温度升高, 导致文冠果水分束缚力降低, 内部水分逐渐向外迁移。干燥 6 h 相应的 Lab 值发生了上升, 信号逐渐向内发生了转变, 与烘箱干燥法及索氏提取法得到的结果相比, 获取到的数据异常, 因此推测文冠果内部生成新的含氢物质从而影响 LF-NMR 的检测。

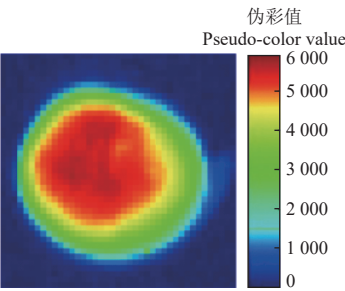
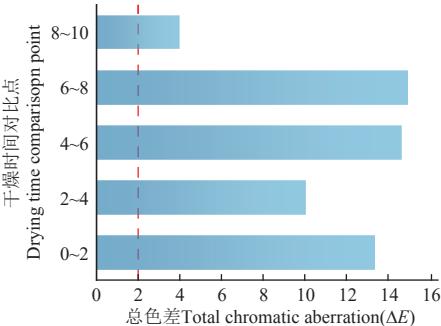
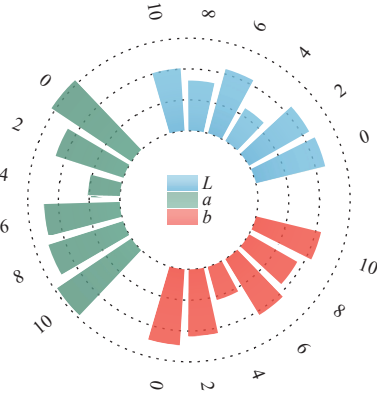


图 2 文冠果的伪彩图
Fig.2 Pseudo-color illustration of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge



注：干燥时间对比点为不同干燥时刻与其前一时刻进行颜色差异对比的时间点。
Note: The drying time comparison point is the point at which the color difference between different drying moments is compared with the previous moment.

图 3 不同干燥时刻与前一时刻的颜色差异
Fig.3 Color difference between different drying moments and the previous moment



注：L 表示物体的明亮度，a 表示物体的红绿色（正红负绿），b 表示物体的黄蓝色（正黄负蓝）。
Note: L denotes the brightness of the object, a denotes the red-green color of the object (positive red-negative green), b denotes the yellow-blue color of the object (positive yellow-negative blue).

图 4 Lab 值随干燥时间的变化
Fig.4 Lab values vary with drying time

综上所述，借助对伪彩图像中 Lab 值的深入分析，我们能够初步推断文冠果在干取样过程中，其内部物质组分可能发生了新的变化。然而，要精确了解变化的原因，尚需进一步细致的分析与研究。

2.3 LF-NMR 试验检测文冠果内部含水含油率

横向弛豫时间 T_2 和信号幅值 A_2 是 LF-NMR 两个重要的输出指标^[26-27]。横向弛豫时间的长短与样本中氢质子所处的状态有关，信号幅值与样本含氢量的多少有关，因此可将相应的峰面积含量的变化认为其相应位置含氢量的变化。通过观测 MRI 图像可知文冠果在进行干取样法过程中整体发生了变化（图 3 所示），为进一步探究原因，利用 LF-NMR 分析干取样法过程中各弛豫峰的信息，采用 LF-NMR 技术探测文冠果在干取样过程中氢质子状态的 T_2 曲线，如图 5 所示。在新鲜文冠果中发现 3 个弛豫峰， T_{21} （0.01~2 ms）、 T_{22} （2~15 ms）、 T_{23} （20~1 000 ms），对应的峰面积分别为 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 。从图 5 中可以看出干燥过程中文冠果 3 个弛豫峰的峰面积、信号幅值、起始时间、终止时间等相关信息都发生了改变，下面将对这两个指标的变化情况进行详细说明。

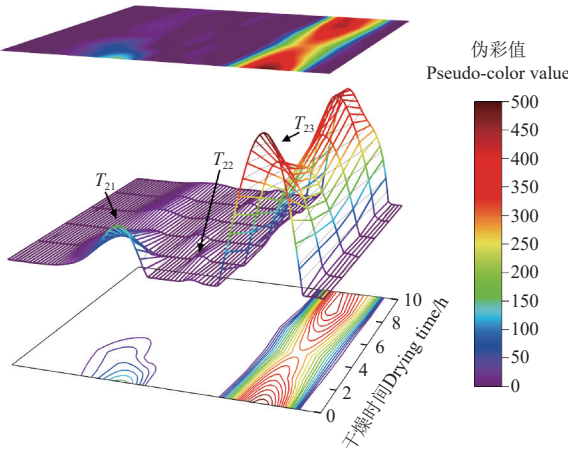


图 5 干燥过程中文冠果 T_2 弛豫谱图
Fig.5 T_2 Relaxation spectrum of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge

2.3.1 弛豫谱图 T_2 值信息分析

文冠果在热风干燥过程中， T_2 反映了样本内部氢质子所接触的化学环境， T_2 谱上峰越靠右说明氢质子自由度越大，受到的束缚力越小。通过对 T_2 值进行显著性分析，不同干燥时间下文冠果 T_2 值的变化结果如表 1 所示。

表 1 文冠果横向弛豫时间随干燥时间的变化

Table 1 Lateral relaxation time of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge as a function of drying time

横向弛豫时间 Lateral relaxation time	干燥时间 Drying time/h					
	0	2	4	6	8	10
T_{21}	2.019±0.229a	0.951±0.389b	0.486±0.081c	0.308±0.102c	0.332±0.184c	0.368±0.061c
T_{22}	13.843±2.308a	6.659±1.195c	3.930±0.283d	5.193±0.707cd	9.349±0.985b	11.029±0.946b
T_{23}	557.440±14.696d	633.71±6.989c	614.080±8.269c	743.750±26.675b	718.440±9.608b	802.010±12.999a

注：所有统计数据均用平均数±标准差表示，同行不同字母表示差异显著（ $P < 0.05$ ）。
Note: All statistical data are expressed as mean ± standard deviation, different letters stands for significance between gradient groups ($P < 0.05$).

T_{21} 位于弛豫谱图最左侧, 说明其受到的束缚力最大。因此, 定义 T_{21} 为与大分子物质紧密结合的结合水。随着干燥时间的延长, T_{21} 整体呈下降趋势, 说明 T_{21} 峰整体向左偏移, 表明结合水受到的束缚力增大。此外, 干燥 0~4 h 结合水迁移率的变化差异显著, 说明此时文冠果内部结合水自由度显著降低 ($P < 0.05$)。原因是在干燥过程中, 文冠果内部温度形成梯度, 导致弛豫时间降低。

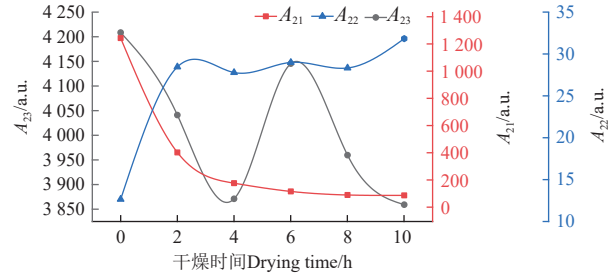
T_{22} 位于弛豫谱图中间位置, 定义 T_{22} 为被截留在组织化结构中的半结合水。 T_{22} 在干燥过程中呈先下降再上升的趋势, 表明半结合水受到的束缚力先增大再减小。由于干燥前期干燥速率较高, 水分脱除较快, 干燥前 4 h 的 T_{22} 显著性降低 ($P < 0.05$)。一部分水分子结合的更紧密, 另一部分迁移到自由水的半结合水被去除, 导致 T_{22} 先呈现下降态势。后期干燥过程中 T_{22} 上升与自由水向半结合水的转化有关。

T_{23} 位于弛豫谱图最右侧, 整体呈上升趋势, 6 h 与 0 h 相比横向弛豫时间显著性增加 ($P < 0.05$), 说明样本总自由度增加。同时, 由图 5 可知, 干燥前期波形下降, 至 10 h 完全去除水分时, 该弛豫峰仍有明显波形, 是由于文冠果含油量丰富, 水和油分会同时提供氢质子。因此判定 T_{23} 为自由水与油脂的混合峰。

2.3.2 弛豫谱图 A_2 值变化

根据核磁共振原理可知, 各个弛豫峰所对应的峰面积变化情况可以反映文冠果内部各组成成分含量的变化。由图 6 可知, 随着干燥时间延长, A_{21} 呈下降趋势, 在干燥初期下降速率快, 随着干燥的进行下降趋势逐渐变缓慢。其原因是在干燥过程中, 文冠果内部结合水中自由度较高的水分首先被脱除, 在干燥后期大分子结合的更加紧密导致下降速率变慢^[28]。 A_{22} 在干燥过程中不断升高, 说明干燥过程中文冠果内部半结合水含量持续增加。推测可能是在干燥过程中细胞膜受损, 为半结合水提供了与自由水结合的机会, 导致被检测物质半结合水含量增加。 A_{23} 前期下降, 并在 4 h 阶段性上升。干燥前期峰面积下降速度快, 是因为自由水相较于其他两种形态的水更容易吸收磁场中的能量而产生震动, 具有最高的流动性, 在干燥过程中首先被脱除^[29-30]。由于峰面积与含氢量呈正相关, 因此推测从 4 h 起相应位置的含氢量上升。根据烘箱干燥法的检测结果, 文冠果在干燥过程中, 其水分含量持续呈现下降趋势, 而油分含量则保持在文冠果的正常范围内。然而, 在利用 LF-NMR 探测的过程中, 该峰出现了异常变化。

综上, 干取样法不利于 LF-NMR 探测文冠果的水油含量。同时也发现并证明 T_2 图存在峰信号重叠, 无法区分组分的问题。鉴于无法直接观测自由水与油脂在干取样法过程中的独立变化过程, 目前难以深入分析导致文冠果在该过程中出现异常现象的根本原因。因此, 有必要采取进一步的分析方法探究其原理。



注: A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 分别为 T_{21} (0.01~2 ms)、 T_{22} (2~15 ms)、 T_{23} (20~1 000 ms) 所对应的峰面积。
Note: A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} are the peak areas corresponding to T_{21} (0.01~2 ms), T_{22} (2~15 ms), T_{23} (20~1 000 ms) and T_{23} (20~1 000 ms), respectively.

图 6 干燥过程中峰面积变化

Fig.6 Change in peak area during drying process

2.4 LF-2D-NMR 试验检测文冠果含油含水率

2.4.1 文冠果含油含水率定性分析

在先前的研究基础上, 已经能明显的观察出干燥处理 6 h 时生成了新的含氢物质。为了实现对含氢物质的产生过程的精确分析, 对文冠果进行干燥 0~6 h 的 LF-2D-NMR 试验, 并对试验结果进行分析, 如图 7 所示。 T_1/T_2 比值越大, 区域积分信号越强、面积越大, 其图像反映出的颜色越深、物质含量就越高^[31-32]。各种颜色的虚线由算法所赋予, 不同图像中被相同颜色所包围的区域并不能表达相同的物质, 需结合一维的信息来理解相应的变化过程。

在图 7a 的虚线方框中被绿线包围部分的与被红线包围的沿着横向弛豫的同一水平轴定位, 结合一维波谱可知自由水与油脂峰重叠及自由水峰具有比油脂峰低的信号幅值^[33-34]。认定被红色包围的为油脂峰, 被绿色包围的为自由水峰。图 7a 上方的较小紫色区域随着干燥时间延长信号幅值下降, 为结合水峰。半结合水在峰面积的变化过程中数值较小, 推测可能是紫色区域右边极小的峰, 由于其与含氢物质的生成关系较小, 在此忽略其相关情况。

由图 7b 可知干燥 2 h 时, 自由水含量下降, 并移动到与结合水同一水平轴上, 其原因是自由水中自由度较高的部分被脱除, 余下水分转化为结合水。在图 7c 中可以明显的观察到油脂峰减少, 油脂的稳定性主要取决于 3 个方面: 加热温度, 脂肪酸的组成, 天然或合成的抗氧化物质^[35]。相对于其他植物油, 文冠果油含有高达 92.7 % 的不饱和脂肪酸。不饱和脂肪酸含量较高的油脂较饱和脂肪酸多的油脂热稳定性低, 因此文冠果在加热条件下更容易发生反应。

文冠果最常见的脂肪酸以亚油酸 C18:2 (45.3 %)、油酸 C16:1 (24.3 %) 等形式存在, 高温条件下亚油酸发生重排形成共轭双键^[36]。随着干燥时间的延长, 文冠果饱和脂肪酸及羰基值含量增加, 不饱和脂肪酸含量下降。羰基值是反映油脂加热过程中产生的二聚体、三聚体、羧基、环氧基等有害物质的指标。这些物质的生成导致含氢量也会相应增加, 可能会聚合在一起形成新的峰。由图 7c 中可知, 干燥 4 h 产生了新的峰 (黄色箭头所

指)。产生的新峰极可能是油脂在加热过程中产生的有害物质。图 7d 中生成的新峰稳定不变,同时由于干燥时间增加,水峰面积进一步减小。总体来看,LF-2D-

NMR 图谱的引入有效的补充了 LF-NMR 图谱中无法区分的组分问题,能够清晰明确的看出文冠果在干燥过程中的变化过程。

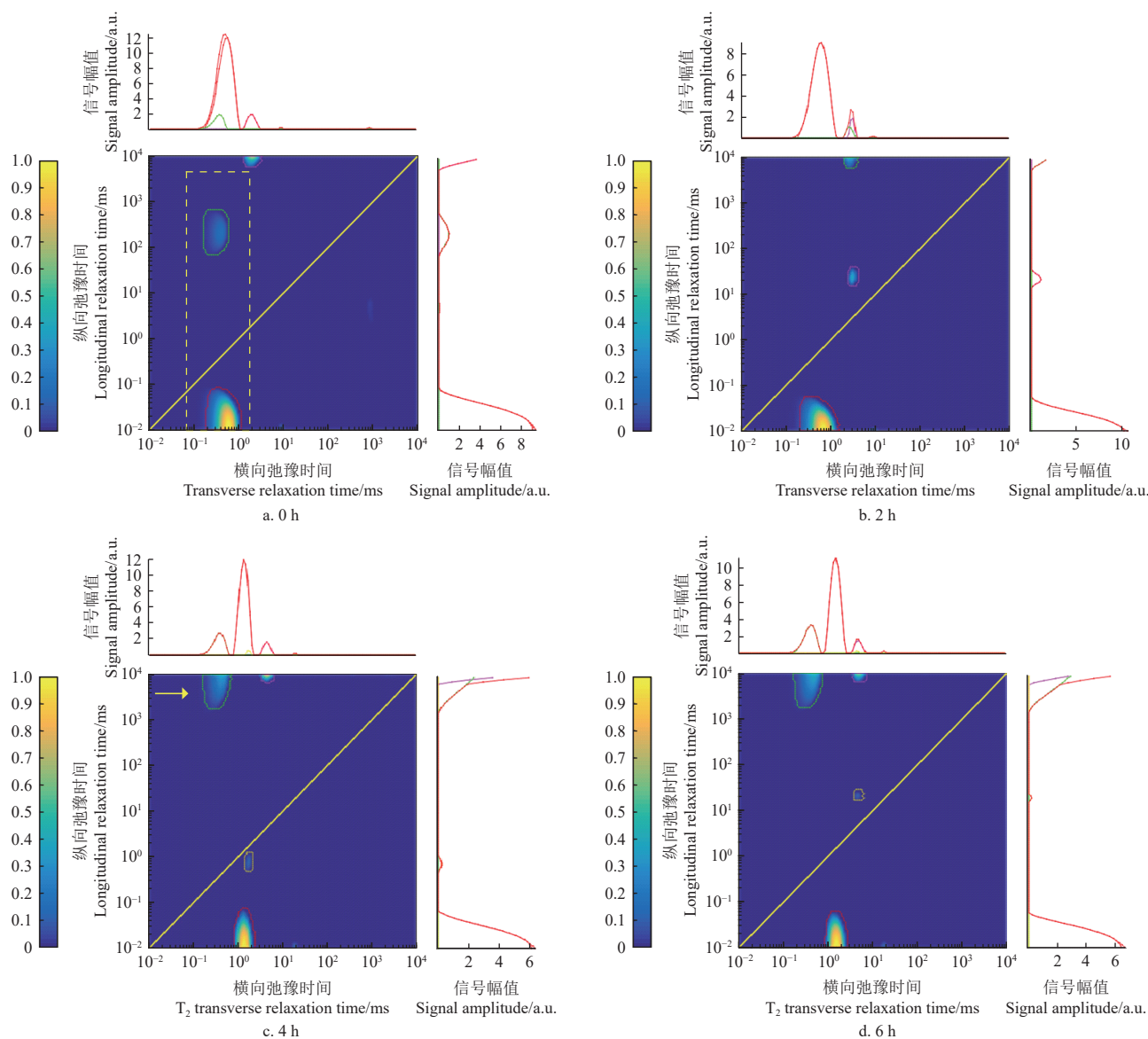


图 7 文冠果在不同干燥时间下的二维核磁图谱

Fig.7 Two-dimensional nuclear magnetic map of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge at different drying times

2.4.2 文冠果含油含水率定量分析

低场核磁共振采集到的 T_1 - T_2 谱峰面积与含氢量有关,含氢量与文冠果中的含水及含油量相关^[37]。通过测量文冠果水油的 T_1 - T_2 谱峰面积来得到其氢质子密度 (图 8a、8b 所示),根据校准曲线计算氢质子密度与文冠果质量即可得到文冠果的含水及含油率。

1) 低场二维水分校准曲线

在种子含水量测量中校准样本一般为硫酸铜水溶液,使用 LF-2D-NMR 多次采集 0、0.024 7、0.050 5、0.070 3、0.099 3 g 的硫酸铜水溶液的 T_1 - T_2 谱峰面积。扫描结果显示溶液质量与其呈高度线性相关关系,如图 8a 所示,回归方程为: $y = 475.09x + 1.593 3$, 相关系数 $R^2 = 0.992 4$ 。

2) 文冠果二维油分定标曲线

本研究以文冠果油为标准样本,测定文冠果的含油量。使用 LF-2D-NMR 多次采集 0、0.250 2、0.500 5、0.750 2、1.00 5 g 文冠果油的 T_1 - T_2 谱峰面积,分析 T_1 - T_2 谱峰面积与含油量之间的关系。结果显示,文冠果油与其呈线性相关关系,如图 8b 所示,回归方程为 $y = 97.19x + 2.540 6$, 相关系数 $R^2 = 0.995 7$ 。

3) 文冠果中水分油分的测定

为了验证定量分析结果的可靠性,采用烘箱干燥法及索氏提取法分别测定 10 个文冠果样本的水分及油分含量。用 LF-2D-NMR 测量这些样本的 T_1 - T_2 谱峰面积,计算出相关水分及油分含量。如图 8c、8d 所示,水分 ($R^2 = 0.920 9$) 与油分 ($R^2 = 0.942 4$) 都具有较好的相关性,由此可知利用 LF-2D-NMR 技术可以对文冠果含水

含油率进行定量分析。

综上, 利用 LF-2D-NMR 采集文冠果水油的 T_1 - T_2 谱峰

面积与常规方法比较表现出了良好的相关性。因此, LF-2D-NMR 可以快速、准确的应用于文冠果含水含油率检测。

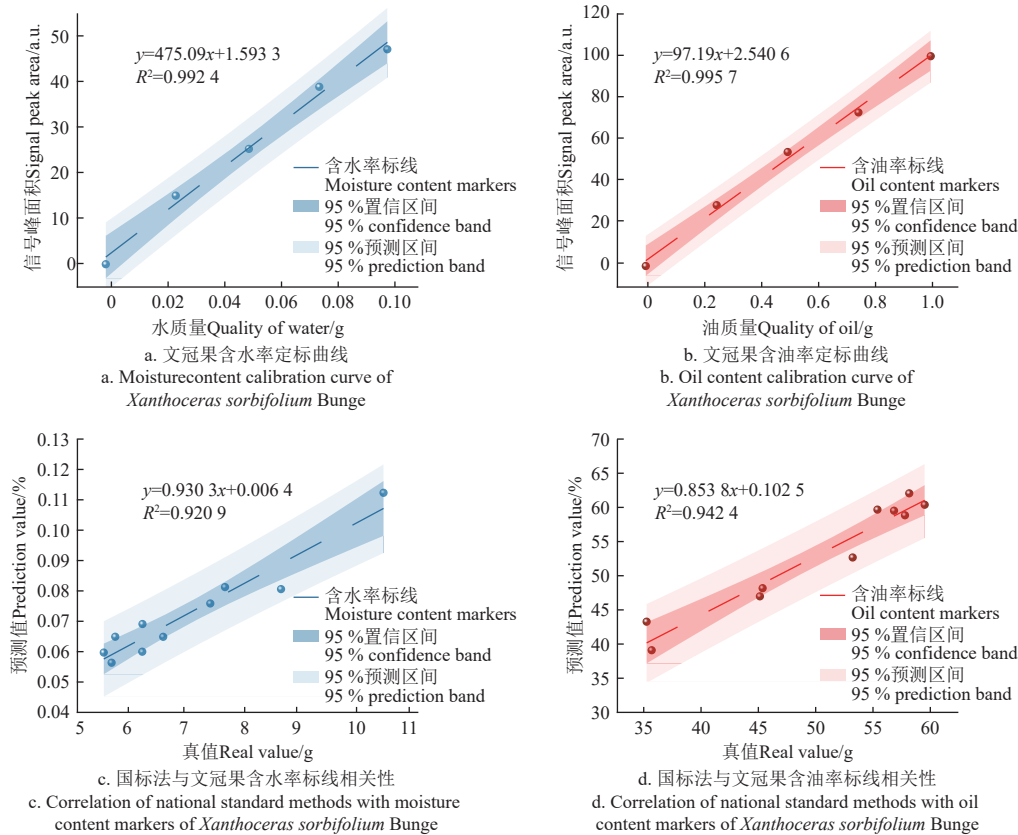


图 8 T_1 - T_2 谱峰面积与文冠果含水含油率定标曲线及国标法与定标法的相关性分析

Fig.8 Correlation analysis of T_1 - T_2 peak area of a spectrum with moisture and oil content calibration curves of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge and correlation between national standard and calibration methods.

3 结 论

本文旨在探索一种利用低场核磁共振技术 (low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR) 技术实现文冠果含水含油率快速准确检测的新方法。经验证, 文冠果水油峰具有重叠的情况, 直接影响含水含油率的检测。相关结论如下:

1) 利用 LF-NMR 结合干取样法不利于对文冠果含水含油率进行探测。利用 Matlab 提取核磁共振成像伪彩图中 Lab 各颜色特征值。分析发现, 干燥过程中信号由外向内转移, 与理化试验对比分析发现, 文冠果内部发生了异常变化。将核磁共振波谱、峰面积与理化试验对比发现, 文冠果存在重叠峰面积的问题。这一现象表明, 文冠果内部水分及油分在检测中产生了相似的响应, 导致信号重叠, 难以准确区分, 且由于干取样法解决该问题的过程中内部发生了异常变化。同时, 鉴于 LF-NMR 无法直接观测自由水与油分在干取样法过程中的独立变化过程, 导致无法分析文冠果在该过程中出现异常现象的根本原因。

2) 低场二维核磁共振技术 (low field two-dimensional nuclear magnetic resonance, LF-2D-NMR) 可以快速准确的检测及应用于文冠果含水含油率研究。由于 LF-2D-

NMR 可以直观的反应重叠峰的情况, 借助 LF-2D-NMR 分析变质原因, 发现干燥过程中文冠果内部分子断裂, 饱和脂肪酸及羰基值上涨, 加热过程中生成的有害物质形成了新峰, 影响文冠果含水含油率检测。验证 LF-2D-NMR 检测文冠果水油含量的可行性发现文冠果含水含油率和 T_1 - T_2 谱峰面积均呈良好的线性相关关系, 水分 ($R^2=0.9209$) 与油分 ($R^2=0.9424$)。LF-2D-NMR 与常规方法相比也具有良好的相关性。因此该技术可以用于文冠果含水含油率的定量分析。

[参 考 文 献]

- [1] ZHENG Y L, GAO P, WANG S, et al. Comparison of different extraction processes on the physicochemical properties, nutritional components and antioxidant ability of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge kernel oil[J]. *Molecules*, 2022, 27(13): 4185.
- [2] 廉景然, 敖妍, 芦特, 等. 盐胁迫对 14 个种源文冠果的影响及其耐盐性综合评价[J]. 东北林业大学学报, 2024, 52(6): 20-26.
- LIAN Jingran, AO Yan, LU Te, et al. Effects of salt stress on four seed sources of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge and comprehensive evaluation of their salt tolerance[J]. *Journal of Northeast Forestry University*, 2024, 52(6): 20-26. (in Chinese)

- with English abstract)
- [3] ZANG E H, QIU B, CHEN N, et al. *Xanthoceras sorbifolium* Bunge: A review on botany, phytochemistry, pharmacology, and applications[J]. *Frontiers in Pharmacology*, 2021, 12: 708549.
- [4] ZHANG Z S, ZHANG Y, AO Y, et al. Diversity of seed and seed oil physicochemical traits of *Xanthoceras sorbifolium* Bunge[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 96: 103705.
- [5] TANG S Y, ZHANG Y H, LI W S, et al. Rapid and simultaneous measurement of fat and moisture contents in pork by low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Foods*, 2023, 12(1): 147.
- [6] 孔凡利, 付宇新, 王召滢, 等. 基于低场核磁共振技术快速测定油茶籽含油率[J]. *南方林业科学*, 2022, 50(4): 70-74. KONG Fanli, FU Xinyu, WANG Zhaoying, et al. Rapid detection of oil content in camellia oleifera seeds based on low field nuclear magnetic resonance[J]. *South China Forestry Science*, 2022, 50(4): 70-74. (in Chinese with English abstract)
- [7] 高升, 徐建华. 高光谱成像的红提总酸与硬度的预测及其分布可视化[J]. *食品科学*, 2023, 44(2): 327-336. GAO Sheng, XU Jianhua. Hyperspectral Imaging for prediction and distribution visualization of total acidity and hardness of red globe grapes[J]. *Food Science*, 2023, 44(2): 327-336. (in Chinese with English abstract)
- [8] CONSONNI R, CAGLIANI L R. Quality assessment of traditional food by NMR analysis[J]. *Food Control*, 2022, 142: 109226.
- [9] COZZOLINO D. The ability of near infrared (NIR) spectroscopy to predict functional properties in foods: Challenges and opportunities[J]. *Molecules*, 2021, 26(22): 6981.
- [10] 顾莹, 陈毅, 岳霞, 等. 6-苄基腺嘌呤对大豆内部水分分布及其生长状态的影响[J]. *农业工程学报*, 2022, 38(5): 303-308. GU Ying, CHEN Yi, YUE Xia, et al. Effects of 6-Benzylaminopurine on internal water distribution and growth state of soybean[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(5): 303-308. (in Chinese with English abstract)
- [11] CHEN L, TIAN Y Q, SUN B H, et al. Rapid, accurate, and simultaneous measurement of water and oil contents in the fried starchy system using low-field NMR[J]. *Food Chemistry*, 2017, 233: 525-529.
- [12] 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 Wenyu, MU Honglei, WU Weijie, 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 (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(11): 303-309. (in Chinese with English abstract)
- [13] 汤舒越, 汤晓艳, 张宇慧, 等. 低场核磁共振法测定猪肉中脂肪含量[J]. *食品科学*, 2022, 43(20): 269-274. TANG Shuyue, TANG Xiaoyan, ZHANG Yuhui, et al. Determination of fat content in pork by low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Food Science*, 2022, 43(20): 269-274. (in Chinese with English abstract)
- [14] 卢映洁, 任广跃, 段续, 等. 热风干燥过程中带壳鲜花生水分迁移特性及品质变化[J]. *食品科学*, 2020, 41(7): 86-92. LU Yingjie, REN Guangyue, DUAN Xu, et al. Moisture migration properties and quality changes of fresh in-shell peanuts during hot air drying[J]. *Food Science*, 2020, 41(7): 86-92. (in Chinese with English abstract)
- [15] WANG S Q, LIN R, CHENG S S, et al. Water dynamics changes and protein denaturation in surf clam evaluated by two-dimensional LF-NMR T_1 - T_2 relaxation technique during heating process[J]. *Food Chemistry*, 2020, 320: 126622.
- [16] CHENG S S, LI R R, YANG H M, et al. Water status and distribution in shiitake mushroom and the effects of drying on water dynamics assessed by LF-NMR and MRI[J]. *Drying Technology*, 38(8), 1001-1010.
- [17] JIN H Q, WANG Y X, LV B, et al. Rapid detection of avocado oil adulteration using low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Foods*, 2022, 11(8): 1134.
- [18] 王志战. 混油钻井液中地层油的 T_1 - T_2 二维核磁共振识别与评价方法[J]. *科学技术与工程*, 2024, 24(6): 2323-2329. WANG Zhizhan. Nuclear magnetic resonance T_1 - T_2 maps identification and evaluation method of formation oil in oil-emulsion drilling fluid[J]. *Science Technology and Engineering*, 2024, 24(6): 2323-2329. (in Chinese with English abstract)
- [19] CUI L, CHEN Y N, LI M, et al. Detection of water variation in rosebuds during hot-air drying by LF-NMR and MRI[J]. *Drying Technology*, 38(3), 304-312.
- [20] GUAN Y Q, HUA Z Q, CHENG Y D, et al. Monitoring of water content of apple slices using low-field nuclear magnetic resonance during drying process[J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2023, 46(12): e14445.
- [21] 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 Chenling, WANG Ziwei, WANG Xueke, 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 (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(12): 290-296. (in Chinese with English abstract)
- [22] 岳霞, 白雨禾, 王昭懿, 等. 盐胁迫下玉米种子萌发过程低场核磁共振研究[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(24): 292-300. YUE Xia, BAI Yuhe, WANG Zhaoyi, et al. Low-field nuclear

- magnetic resonance of maize seed germination process under salt stress[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(24): 292-300. (in Chinese with English abstract)
- [23] 张秀丽, 周湘铭, 赵任重, 等. 基于 3 种不同颜色空间的作物行提取方法比较研究[J]. 江苏农业科学, 2023, 51(10): 211-219.
- [24] SUN M L, XU Y, DING Y Y, et al. Effect of ultrasound pretreatment on the moisture migration and quality of cantharellus cibarius following hot air drying[J]. *Foods*, 2023, 12(14): 2705.
- [25] SUN S, WANG S Q, LIN R, et al. Effect of different cooking methods on proton dynamics and physicochemical attributes in spanish mackerel assessed by low-field NMR[J]. *Foods*, 2020, 9(3): 364.
- [26] 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 Ping, XU Jing, MA Henan, et al. Moisture phase state and distribution characteristics of seed during rice seed soaking process by low field nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2016, 32(6): 204-210. (in Chinese with English abstract)
- [27] 陈毅, 顾莹, 宋平, 等. 利用低场核磁共振分析蓝莓贮藏过程中水分含量及迁移变化[J]. 农业工程学报, 2022, 38(17): 321-328.
- CHEN Yi, GU Ying, SONG Ping, et al. Analysis of the moisture content and migration changes of blueberries during storage by low-field nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2022, 38(17): 321-328. (in Chinese with English abstract)
- [28] 李琳琳, 陈俊亮, 段续, 等. 基于 LF-NMR 及不同干燥方法的哈密瓜片含水率预测模型[J]. 农业工程学报, 2021, 37(2): 304-312.
- LI Linlin, CHEN Junliang, DUAN Xu, et al. Prediction model for moisture content in cantaloupe slices using LF-NMR and different drying methods[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2021, 37(2): 304-312. (in Chinese with English abstract)
- [29] LI L 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): 2006-2015.
- [30] 李梁, 程秀峰, 杨尚雄, 等. 基于低场核磁共振的热风干燥猕猴桃切片含水率预测模型[J]. 农业工程学报, 2020, 36(10): 252-260.
- LI Liang, CHENG Xiufeng, YANG Shangxiong, et al. Model for predicting the moisture content of kiwifruit slices during hot air drying based on low-field nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(10): 252-260. (in Chinese with English abstract)
- [31] 张宇, 赵亚楠, 赵健翔, 等. 基于不同维度低场核磁共振技术的大豆含油率检测与判别[J]. 农业工程学报, 2024, 40(4): 337-344.
- ZHANG Yu, ZHAO Yanan, ZHAO Jianxiang, et al. Soybean oil content detection and discrimination based on different dimensional low-field nuclear magnetic resonance techniques[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(4): 337-344. (in Chinese with English abstract)
- [32] ZHENG S J, LI T, LI Y, et al. Novel ^1H NMR relaxometry methods to study the proton distribution and water migration properties of tobacco[J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(11): 1741-1747.
- [33] ZHANG Y, ZHAO J X, GU Y, et al. A methodology study on the optimal detection of oil and moisture content in soybeans using LF-NMR and its 2D T_1 - T_2 nuclear magnetic technology[J]. *Agronomy*, 2023, 13(4): 1102.
- [34] 王欣, 傅利斌. 基于低场二维核磁共振的油茶籽油鉴别与掺兑检测[J]. 农业机械学报, 2021, 52(3): 331-340, 372.
- WANG Xin, FU Libin. Authenticity and adulteration detection of camellia oil based on LF-2D-NMR[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(3): 331-340, 372. (in Chinese with English abstract)
- [35] 董志文, 张妮, 阮瑜林, 等. 文冠果油在烹饪温度下性质与营养物质的变化[J]. 中国油脂, 2018, 43(4): 33-36.
- DONG Zhiwen, ZHANG Ni, RUAN Yulin, et al. Properties and nutritional substances changes of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge oil at cooking temperature[J]. *China Oils And Fats*, 2018, 43(4): 33-36. (in Chinese with English abstract)
- [36] 曹阳. 文冠果果仁含油量的测定及其果仁油脂脂肪酸组成分析[J]. 中国油脂, 2017, 42(6): 134-137.
- CAO Yang. Determination of oil content in seed kernel of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. and fatty acid composition in oil[J]. *China Oils And Fats*, 2017, 42(6): 134-137. (in Chinese with English abstract)
- [37] 刘宏亮, 丁倩雯, TEAME T, 等. 基于低场核磁共振 T_1 - T_2 谱技术定性和定量分析罗非鱼各组织的方法探究[J]. 生物技术进展, 2020, 10(5): 557-563.
- LIU Hongliang, DING Qianwen, TEAME T, et al. Qualitative and quantitative analysis of tilapia tissues based on low-field nuclear magnetic resonance T_1 - T_2 spectroscopy, *Current Biotechnology*, 2020, 10(5): 557-563. (in Chinese with English abstract)

Detection of the moisture and oil contents of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge using LF-2D-NMR

ZHANG Yu , ZHANG Mingnan , MENG Fanyi , QI Haoming , SONG Ping*

(College of Information and Electrical Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: Moisture and oil content of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge can dominate its breeding, processing, and storage in fruit production. This study aims to explore a non-destructive, rapid, and accurate detection of the moisture and oil content of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge, providing excellent seeds during oil extraction and breeding. The peak overlapping was found during detection using low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR). Two ways were then selected to validate the overlapping moisture and oil signals in food products. One was the removal of the water signal using LF-NMR with dry sampling. The water was evaporated to eliminate the overlapping area and then measure the oil content. Another was to separate the oil and moisture signals using low-field two-dimensional nuclear magnetic resonance (LF-2D-NMR). A series of experiments were conducted to verify the feasibility of two techniques. The national standard oven drying was used to detect the moisture, while Soxhlet extraction was used to detect the oil. The benchmark values were then obtained to verify the accuracy of nondestructive testing. The test results show that anomalous data was using LF-NMR with dry sampling, compared with the national standard. Matlab platform was used to extract the eigenvalues from each color of the Lab in the MRI pseudo-color map. The collected signals were shifted from outside to inside during drying. The physicochemical test revealed that there were abnormal changes inside the *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. Since LF-NMR failed to differentiate and quantify the overlapping NMR signals in the samples, dry sampling was used to consider the anomalous variations behind these signals. As such, LF-2D-NMR was better performed to detect the oil and moisture content of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge, particularly for the overlapping signals in the one-dimensional spectra. It was found that the drying induced the molecular rupture in the internal molecules of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge, leading to the increasing values of saturated fatty acid and carbonyl. The hazardous substances were formed to explain the abnormal peaks in the LF-NMR data. Meanwhile, there was a significant linear correlation between the peak areas of the T_1 - T_2 spectra of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge that was measured by LF-2D-NMR. The moisture and oil contents were obtained after oven drying and Soxhlet extraction. The correlation coefficients of R^2 after verification were 0.920 9 and 0.942 4, respectively. Therefore, the LF-2D-NMR technique can be expected to quantitatively analyze the moisture and oil contents of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge. This finding can provide the theoretical reference of the LF-NMR technique for the high detection accuracy in practical production.

Keywords: nondestructive examination; moisture determination; oilseeds; low-field two-dimensional nuclear magnetic resonance; *Xanthoceras sorbifolia* Bunge; oil determination