

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

陈毅, 顾莹, 宋平, 杨磊, 杜明波, 姜凤利*

(沈阳农业大学信息与电气工程学院, 沈阳 110866)

摘要: 为了探究蓝莓在不同贮藏温度下, 其内部水分含量及迁移状况随贮藏时间的变化规律, 利用低场核磁共振 (Low Field Nuclear Magnetic Resonance, LF-NMR) 及其成像技术 (Magnetic Resonance Imaging, MRI) 采集 0、8、23 °C 贮藏 0、3、6、9、12 d 的蓝莓波谱信息以及质子密度图像信息, 并分析其规律变化。试验结果表明: 采后蓝莓内部水分极易受到贮藏温度与贮藏时间的影响; 同时, 弛豫谱峰面积和弛豫时间可以有效判定蓝莓贮藏过程中水分含量及迁移变化。随着贮藏时间的延长, 其液泡水含量 A_{23} 与总水分含量 A_2 呈现出整体显著下降 ($P < 0.05$) 的趋势; 在蓝莓贮藏至 12 d 过程中, 弛豫时间随贮藏时间的延长而不断右移, 细胞壁水含量 A_{21} 变化不明显, 细胞质水含量 A_{22} 呈现小幅增加趋势; 但 23 °C 贮藏至 9 d 后, 蓝莓发生腐烂, 细胞壁水和细胞质水迅速增加, 贮藏至 12 d 时液泡水急剧减少, 转化为细胞质水和细胞壁水, 试验发现 23 °C 贮藏的蓝莓货架期为 1 周左右; 与前者相比, 蓝莓低温贮藏至 12 d 时, 液泡水含量仍占总水分含量的 89% 以上, 说明蓝莓在低温贮藏下, 其内部水分迁移缓慢、流失量较少, 其贮藏时间更长、保鲜效果更佳。研究结果为蓝莓在不同温度下贮藏保鲜提供了理论支撑和数据参考。

关键词: 温度; 贮藏; 水分; 蓝莓; 低场核磁共振

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.17.035

中图分类号: S24

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2022)-17-0321-08

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. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.17.035 http://www.tcsae.org

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) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2022.17.035 http://www.tcsae.org

0 引言

蓝莓 (Blueberry) 为杜鹃花科 (Ericaceae) 越橘属 (*Vaccinium*) 植物莓种^[1]。蓝莓原产北美、苏格兰以及俄罗斯, 在中国栽培历史尚短, 但发展迅速, 截止 2020 年底, 蓝莓种植面积已达 $6.64 \times 10^4 \text{ hm}^2$ 、产量已达 $3.47 \times 10^5 \text{ t}$ ^[2]。其果皮呈深蓝色, 具有汁多皮薄、营养丰富、抗氧化能力强、药用价值高等特点, 有“浆果之王”之称, 同时也被国际粮农组织列为人类五大健康食品之一^[3]。

蓝莓采收于高温多雨季节, 采后生理代谢旺盛, 常温下迅速软化, 并伴有严重的脱水、皱缩现象^[4-6]。低温贮藏是保障果实新鲜度、甜度、延缓其水分流失以及各类化学性质稳定的有效方法之一。蓝莓果实含有 80% 以上的水分, 是保持品质及感官良好的决定性物质^[7]; 水分流失会导致蓝莓硬度下降、内部结构遭到破坏, 使其贮藏周期变短、各类感观指标下降^[8]。不同贮藏温度下水分分布及迁移规律有所不同, 因此, 在蓝莓贮藏过

程中, 可以通过蓝莓水分变化来判定其品质。传统的物理或者化学方法检测蓝莓水分具有破坏性和局限性^[9-10], 因此, 寻求一种快速、无损、高效的检测方法具有重要意义。

低场核磁共振技术是一种能够直观检测对象内部水分含量的无损技术, 具有快速、无污染、信息采集精准以及非破坏性等特点, 可实现样本水分相态及其分布的可视化, 已成功应用于水果品质无损检测^[11-12]。黄国中等^[13]发现在 4 °C 贮藏至 60 d 内的冬枣内部自由水逐步向果核方向渗透, 并不断转化为不易流动水和结合水; 孙炳新等^[14]发现常温 (25 °C) 贮藏下, 鲜枣果实中不易流动水含量增加, 自由水含量减少, 结合水含量没有明显变化, 各相态水的流动性均加快, 且果实货架期为 12~14 d; 但上述文献只考虑了单一温度条件下水果品质变化。朱丹实等^[15]发现秋红李子采后分别在 0、4、10、20 °C 下贮藏至 10 d 过程中, 温度较低时, 水分含量、液泡水含量降低较慢, 且细胞壁水和细胞质水会分别出现特殊的峰值和最低点; Zhu 等^[16]发现甜樱桃在 0 和 4 °C 采后贮藏至 20 d 的过程中, 其内部结构遭到破坏, 导致水分从液泡迁移到细胞质, 最后迁移到环境中; 上述文献对不同贮藏温度下水果品质变化进行了研究, 但未实现贮藏过程中水果水分流动与迁移的可视化。Yang 等^[17]发现 4 °C 贮藏至 14 d 过程中的鲜切苹果水分从液泡迁移到细胞质并伴随其总水分含量降低、果实发生褐变和软化现

收稿日期: 2022-06-10 修订日期: 2022-07-28

基金项目: 辽宁省科技厅揭榜挂帅科技攻关专项 (2021JH1/10400035); 辽宁省教育厅项目 (LSNJC201906)

作者简介: 陈毅, 研究方向为农产品无损检测与智能农业装备。

Email: 2095224149@qq.com

*通信作者: 姜凤利, 博士, 副教授, 研究方向为农产品无损检测与智能农业装备。Email: fengli0308@163.com

象。同时,低场核磁共振技术可以根据其纵向弛豫时间和横向弛豫时间来反映被测样品的分子动态信息^[18-19];用弛豫时间、峰面积、灰度图像生成的灰度共生矩阵等参数可以探究蓝莓室温贮藏过程中的腐烂程度^[20-21]。尽管低场核磁共振技术在水果品质检测方面已有诸多应用,但利用低场核磁共振技术,解析蓝莓不同贮藏温度和时间下其外形特征、内部生理状态以及水分变化对其品质影响的研究鲜有报道。

本文以“瑞卡”蓝莓为试验样本,利用低场核磁共振及其成像技术采集蓝莓在 3 种不同贮藏温度下贮藏至 12 d 的质子密度图以及横向弛豫时间 T_2 弛豫信息。通过对采集的蓝莓质子密度图像进行伪彩处理后,动态检测不同温度贮藏下其水分的分布以及变化规律;通过对 T_2 弛豫信息进行反演后分析其内部水分含量信号幅值,并对其水分相态进行分析,以期对蓝莓在不同温度贮藏下的水分变化引起的质量评价提供有效的理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设备

低场核磁共振成像分析仪(NMI20-015V-I,苏州纽迈电子科技有限公司)。电子天平(BSA124S-CW,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司),称量范围:0.000 1~120 g。低温恒温培养箱(MIR-254-PC,日本 Panasonic 公司)。

1.2 试验处理

新鲜蓝莓(“瑞卡”)采摘于沈阳农业大学蓝莓种植园,挑选大小均一、成熟度相似且无明显机械损伤的蓝莓作为试验样本。将蓝莓置于 4℃ 的冷藏库中预冷 4 h 后,分成 3 组,每组称取 125 g 左右的蓝莓置于聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polythylene Terephthalate, PET)多孔保鲜盒中(10.5 cm×10.5 cm×4 cm);分别置于 0、8、23℃ 恒温培养箱(相对湿度:75%~85%RH)中贮藏 12 d。

首先通过标准油样进行硬脉冲(Free Induction Decay, FID)试验来寻找核磁共振的脉冲宽度、中心频率^[22-23],以确定蓝莓信号采集的最佳参数,采用硬脉冲回波序列(Carr-Purcell-Meiboom-Gill, CPMG)测定蓝莓样本横向弛豫时间 T_2 ,其参数设置为:采样频率 SW=100 kHz,射频信号频率主值 SF=21 MHz,90°脉冲脉宽 P1=17 μs,180°脉冲脉宽 P2=37.04 μs,采样点数 TD=200 028,重复采样等待时间 TW=2 000 μs,重复采样次数 NS=16,回波个数 NECH=3 000。

在贮藏 0(采摘当天)、3、6、9、12 d 时,分别从每组样本中取出 25 颗蓝莓(约为 17 g),用吸水纸吸收其表面水分,测量每个蓝莓样本的质量,然后将蓝莓果柄朝下放入试管,再将试管放入低场核磁共振仪内进行波谱信息的测量,每个样本 3 次重复测定取平均值,最后随机选取其中 5 个蓝莓采集其质子密度图像。

1.3 数据处理

对核磁共振反演得到的 T_2 弛豫谱数据和相应的质量

数据进行质量归一化处理,采用单位质量总峰面积计算蓝莓失水率。失水率计算式如下:

$$\omega = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ω 表示失水率,%; A_0 表示蓝莓贮藏前的单位质量总水分含量, A_i 表示蓝莓贮藏第 i 天后的单位质量总水分含量。

利用 SPSS 26 软件对数据作方差分析,处理后的数据均用“平均值±标准差”表示,且均在显著性 $P<0.05$ 下进行;利用纽迈核磁共振图像处理软件对图像进行处理,采用 Origin 2018 软件绘图。

2 结果与分析

2.1 蓝莓贮藏过程中质子密度图像分析

2.1.1 平均灰度值统计

将蓝莓核磁共振质子密度图像进行统一映射后获得灰度图,包括横向和纵向两部分,如图 1 所示。新鲜蓝莓灰度图整体呈现又白又亮,表明其灰度值大、整体含水率高、活性极强;而在贮藏后(23℃ 贮藏 6 d)蓝莓灰度图会变暗,外部会皱缩,内部出现暗色区域,表明其灰度值减小、整体含水率降低、活性减弱^[24]。暗色区域的形成主要是因为蓝莓采后贮藏期间受细胞活动的影响而导致内部组织遭到破坏,大量有机物与水分融为一体形成的水分迁移流失状况,而后部分物质随水分蒸发引起蓝莓内部腐烂形成镂空现象。

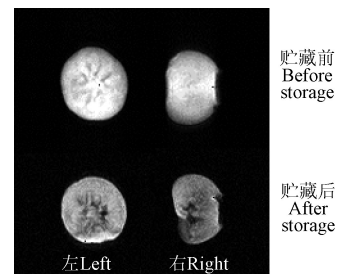


图 1 蓝莓横向(左)和纵向(右)灰度图

Fig.1 Horizontal (left) and longitudinal (right) grayscale images of blueberries

蓝莓贮藏至 12 d 过程中,贮藏温度越高,蓝莓灰度值越低,其横向和纵向灰度图的平均灰度值变化如图 2 所示。两者在其贮藏期间均随时间的延长而不断下降,且贮藏时间越长,下降越快;贮藏温度越高,下降越快;贮藏至 12 d 时,0℃ 的平均灰度值下降了 15.32%(横向)、12.36%(纵向),8℃ 的平均灰度值下降了 17.00%(横向)、15.08%(纵向);但 23℃ 贮藏 6 d 之后,其平均灰度值会出现断崖式下降,12 d 时分别下降了 38.20%(横向)和 39.09%(纵向)。由此发现:蓝莓的灰度值在 0 和 8℃ 下缓慢下降,直至 12 d,下降损失值均在初始时的 17.00% 以内,而在 23℃ 下的第 6 天开始呈断崖式下降。

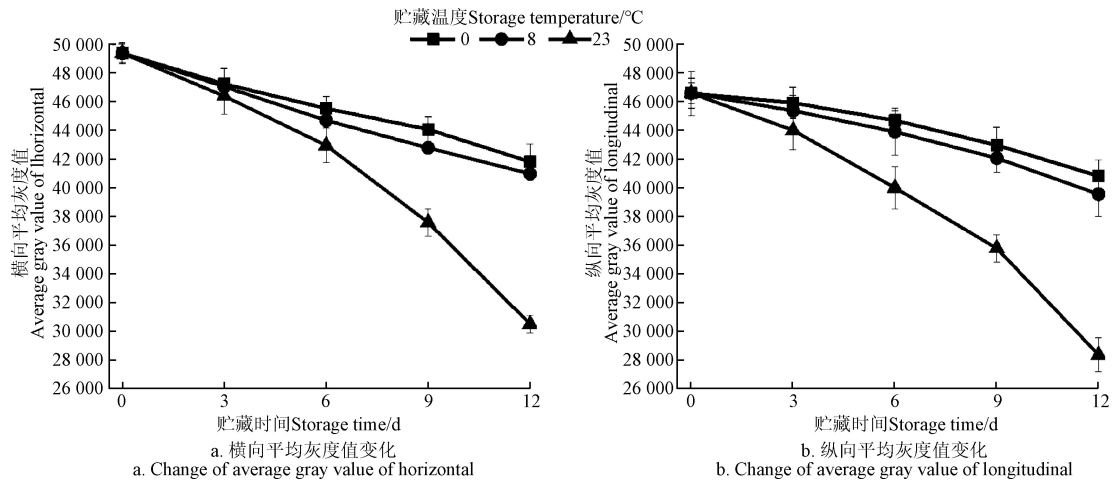
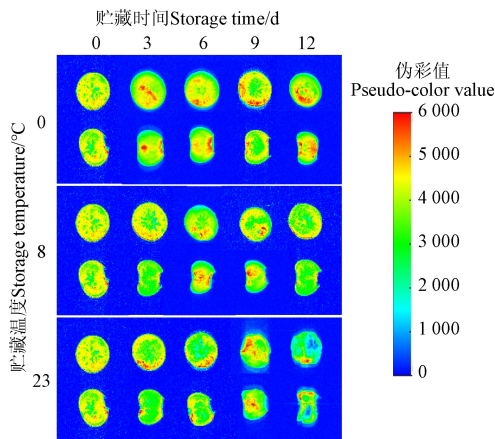


图 2 蓝莓横向和纵向平均灰度值
Fig.2 Horizontal and longitudinal average gray value of blueberries

2.1.2 伪彩图像分析

经过伪彩处理后的蓝莓质子密度图像能够清晰、直观地看到蓝莓内部水分分布及迁移变化的规律,如图 3 所示。可以发现,蓝莓随着贮藏温度和贮藏时间的改变而呈现出不同程度的外形变化以及水分迁移与流失现象。



注：伪彩图中的红色区域表示信号强（即氢质子数量多）、蓝色区域表示信号弱（即氢质子数量少）^[25]，亮暗区域的分布变化表明蓝莓内部水分的分布及迁移变化。

Note: The red area in the pseudo-color image indicates a strong signal (that is, a large number of hydrogen protons), and the blue area indicates a weak signal (that is, a small number of hydrogen protons)^[25]. The distribution changes in the bright and dark areas indicate the distribution and migration changes of moisture in the blueberries.

图 3 不同温度下蓝莓伪彩图

Fig.3 Pseudo-color image of blueberries at different temperatures

在贮藏过程中,从外形上看,0 和 8 °C 贮藏至 12 d, 23 °C 贮藏至 6 d 的蓝莓外形均保持良好的完整性; 23 °C 贮藏至 9 d 的蓝莓发生了较严重的收缩变形, 12 d 时发生严重收缩变形、内部甚至出现镂空现象。从水分分布与迁移情况来看, 0 和 8 °C 贮藏至 12 d 的蓝莓水分分布较均匀; 23 °C 贮藏至 3 d 后水分主要分布在靠近表皮区域, 内部流失了一定的水分, 9 d 后蓝莓发生了腐烂, 其水分分布无规律可循, 且水分在 0~9 d 内随时间延长而缓慢地从果实中心向四周迁移。总体上说, 蓝莓在整个贮藏过程中, 当贮藏时间相同时, 温度越高, 蓝莓内部亮暗

区域变化越明显, 水分迁移程度越严重; 同时, 随贮藏温度的升高或贮藏时间的延长, 蓝莓外形发生变形、内部水分迁移流失更严重。从蓝莓贮藏货架期看, 至 12 d 时, 0 和 8 °C 条件下的蓝莓还可继续贮藏, 23 °C 条件下的蓝莓贮藏周期为 1 周左右。

2.2 蓝莓贮藏过程中的水分相态及波谱分析

2.2.1 水分相态划分

伪彩图能够直观展示蓝莓贮藏期间水分的变化, 为了进一步定量分析蓝莓贮藏过程水分分布以及迁移规律, 利用 T_2 反演谱弛豫时间长短和信号幅值大小的差异来分析水分相态和流动过程, 如图 4 所示。 T_2 弛豫反演谱的变化范围在 0.01~10 000 ms 之间, 依次记为 T_{21} (0.01~10 ms)、 T_{22} (10~100 ms)、 T_{23} (100~1 072 ms), 弛豫时间 T_{21} 最短, 定义为细胞壁水, 主要存在于细胞壁纤维结构、多糖结构以及筛管和导管小孔中^[26]; 弛豫时间 T_{22} 次之, 定义为细胞质水, 主要以酶、水合半糖、中间代谢物以及大分子物质等形式存在于细胞质中; 弛豫时间 T_{23} 最长, 定义为液泡水, 主要以游离的形式存在于液泡中。此外, 核磁共振 T_2 弛豫谱峰面积与样品中氢质子的数量成正比^[27], 因此, 各相态水分的含量可以由 T_2 弛豫谱中各个对应峰面积来反映, 即细胞壁水分含量表示为 A_{21} 、细胞质水分含量表示为 A_{22} 、液泡水分含量表示为 A_{23} 、总水分含量表示为 A_2 , 则有 $A_2=A_{21}+A_{22}+A_{23}$ ^[28]。从图 4 可以看出, 液泡水起主导作用, 且随着贮藏时间的延长, 液泡水形成的主峰幅值不断下降且呈右移趋势, 但 23 °C 贮藏至 12 d 时最大信号幅值峰面积由液泡水转化为细胞质水, 这可能是由蓝莓腐烂而引起其内部水分的不规律变化。

2.2.2 贮藏温度对蓝莓各水分相态含量的影响

蓝莓在贮藏过程中受自身生理代谢和外部环境的影响, 导致其品质下降、水分流失, 表现为弛豫时间、峰面积均存在不同程度的变化。结合图 4 和表 1 分析可知, 蓝莓贮藏前, 其内部细胞壁水 A_{21} 、细胞质水 A_{22} 、液泡水 A_{23} 的含量分别为 373.783 ± 39.925 、 408.479 ± 136.492 、 $11\,825.419\pm235.614$, 随贮藏时间的延长而分别受到以下几种不同程度的影响。

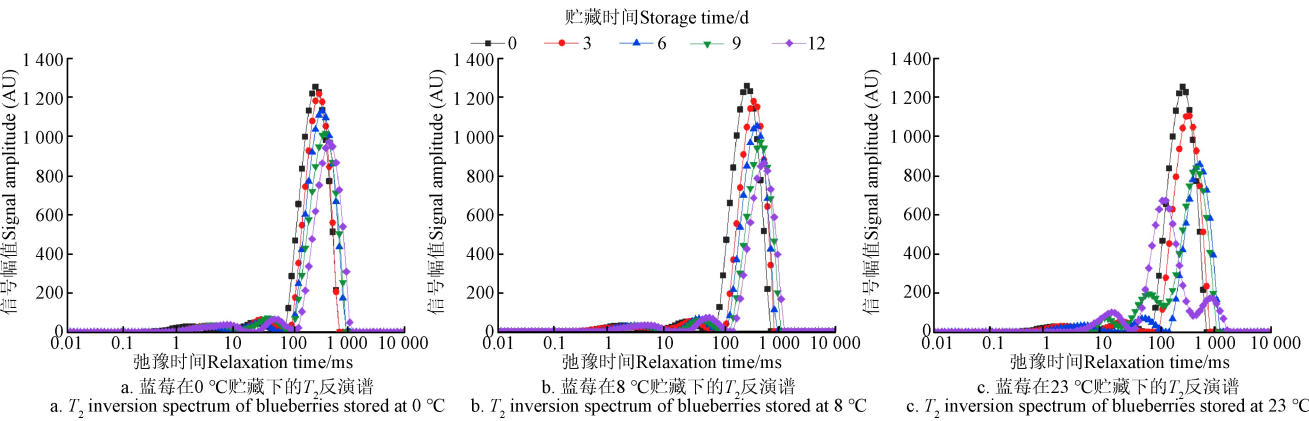


图4 蓝莓在不同温度下贮藏至12 d过程中的 T_2 反演谱(弛豫谱)

Fig.4 T_2 inversion (relaxation) spectrum of blueberries stored at different temperatures for 12 days

蓝莓在整个贮藏过程中,液泡水的变化在蓝莓品质劣变期间起主导作用,其含量 A_{23} 与总水分含量 A_2 随贮藏时间的延长呈现变化趋势一致的现象,表现为整体显著下降趋势,0 °C贮藏下降趋势相对稳定,8 °C贮藏下降趋势有所加剧,23 °C贮藏下降趋势最为迅速,但23 °C贮藏9 d与贮藏6 d的液泡水含量相差不明显,说明这个时间点为蓝莓代谢、内部大分子解聚爆发期,从而大量的氢信号被检测到,导致其总含水量增加,甚至超越了第6天的总水分含量;但贮藏到12 d时,其液泡水含量相比初始时减少了92%;分析其原因可能是由蓝莓腐烂引起的水分不规律变化。

在0 °C和8 °C贮藏下,蓝莓细胞质水含量 A_{22} 整体变化不明显,但呈现出一种小幅度缓慢增加的变化趋势,主要是蓝莓在贮藏过程中,细胞质内线粒体功能受低温胁迫失衡、 H^+ -ATP酶参与的代谢受到抑制^[29],仍有部分氢质子随蓝莓生理活动时的纤维素、多糖、有机酸等大分子物质的解聚而不断转移变迁。在23 °C贮藏下,蓝莓细胞质水含量 A_{22} 在前6 d基本保持不变,在第9天和第12天时,分别约为初始时的4倍和15

倍,主要是室温贮藏的蓝莓生理代谢会持续进行并不断消耗各种能量,导致蓝莓发生变质而呈现出大量的细胞质水。

在0和8 °C贮藏至12 d过程中,蓝莓细胞壁水含量 A_{21} 整体基本保持不变,但存在小幅度的减-增(0 °C)和增-减(8 °C)变化;但在23 °C贮藏至12 d过程中,蓝莓细胞壁水含量 A_{21} 在第9天出现上升,12 d时分别约为0和8 °C的2倍,说明存在液泡水和细胞质水向细胞壁水的转化现象。主要原因是蓝莓的细胞壁降解酶在低温胁迫下受到抑制,减缓了果胶、糖类物质的解聚,室温下,各种酶的活性可以有效使蓝莓进行快速的生理代谢^[30],从而使细胞壁水分含量增加。

综上所述,通过蓝莓在不同温度下各相态水分含量的变化分析表明:尽管贮藏温度不同,蓝莓内部液泡水随着贮藏时间的延长而向外大量流失,但还有一小部分会转化成细胞质水或细胞壁水,同时存在细胞质水和细胞壁水的相互转化,这与Zhu等^[16]对于水分在甜樱桃内部转化以及Yang等^[17]对于水分在鲜切苹果内部转化的研究结论趋于一致。

表1 蓝莓单位质量峰面积 A_2 统计表

Table 1 Statistical table of peak area A_2 per unit mass of blueberries

温度 Temperature /°C	贮藏时间 Storage time/ d	细胞壁水含量 Content of cell wall water A_{21}	细胞质水含量 Content of cytoplasmic water A_{22}	液泡水含量 Content of vacuole water A_{23}	总水分含量 Content of total moisture A_2
0	0	373.783±39.925a	408.479±136.492a	11 825.419±235.614a	12 607.681±269.595a
	3	356.277±22.596a	458.899±65.147a	10 410.188±251.882b	11 225.365±274.151b
	6	341.087±26.175a	466.381±19.425a	10 113.355±191.904b	10 920.823±180.255b
	9	366.915±24.636a	478.780±35.085a	9 408.530±216.116bc	10 252.226±98.499bc
	12	374.726±85.941a	477.532±165.226a	8 770.400±152.906c	9 622.658±132.374c
8	0	373.783±39.925a	408.479±136.492a	11 825.419±235.614a	12 607.681±269.595a
	3	412.838±119.332a	422.899±204.926a	10 186.548±238.654b	11 022.286±312.602b
	6	346.010±188.865a	424.059±221.036a	8 854.453±256.812c	9 616.422±305.614c
	9	328.954±97.795a	429.954±15.575a	8 143.652±89.257c	8 910.660±283.158cd
	12	353.487±54.316a	432.312±50.442a	7 486.269±169.705d	8 272.067±182.683d
23	0	373.783±39.925c	408.479±136.492c	11 825.419±235.614a	12 607.681±269.595a
	3	362.086±157.749c	405.604±83.851c	9 957.281±252.614b	10 634.971±261.548b
	6	323.487±292.683c	402.312±84.312c	7 426.269±243.224c	8 162.067±190.672c
	9	452.378±123.827b	1 548.623±237.416b	7 503.366±409.376c	9 504.367±452.788b
	12	739.171±77.104a	6 267.191±270.645a	969.409±93.162d	7 975.771±456.091c

注:同一指标相同温度标注不同小写字母表示在0.05水平下的差异性显著,下同。
Note: The same index at the same temperature marked with different lowercase letters indicates that the significant at 0.05 level, the same below.

2.2.3 贮藏温度对蓝莓弛豫时间 T_2 的影响

结合图 4 和表 2 分析可知,蓝莓在不同温度贮藏过程中,总水分含量的弛豫时间 T_2 整体呈现出不断增加的趋势,温度越高其变化幅值越显著。细胞壁水的弛豫时间 T_{21} 在 0℃基本保持不变,8 和 23℃贮藏下 T_{21} 分别在第 6 天和第 3 天达到最大值,然后不断减小,且波动幅度随着温度升高而更为剧烈。细胞质水的弛豫时间 T_{22} 在 0 和 23℃贮藏下呈现不同程度的增加,23℃贮

藏至 12 d 时, T_{22} 增加至初始时的 10 倍以上。而在 8℃贮藏下, T_{22} 呈现小幅度震荡式波动;液泡水的弛豫时间 T_{23} 在 0、8℃贮藏至 12 d 以及 23℃贮藏至 9 d 前均在不断增加,增加幅值也随温度升高而不断增大,23℃贮藏到 12 d 时 T_{23} 急剧减小,为 254.446 ms。结合图 3、图 4 以及各相态水分含量 A_2 的变化,可以发现其变化时间与水分的流失转化密切相关,它们之间的变化趋于一致。

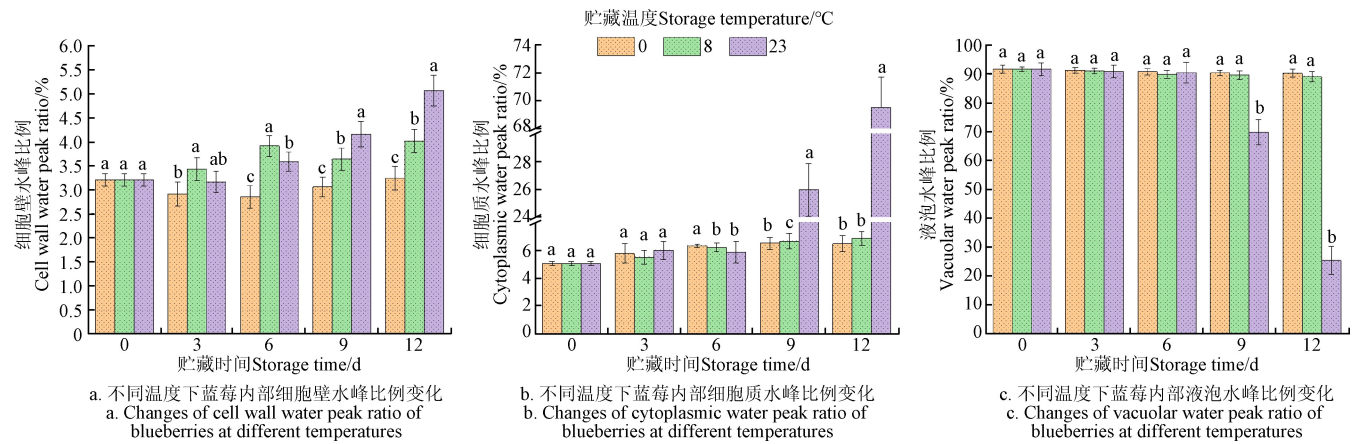
表 2 蓝莓弛豫时间 T_2 统计表
Table 2 Statistical table of relaxation time T_2 for blueberries

温度 Temperature /℃	贮藏时间 Storage time/d	细胞壁水 Cell wall water T_{21} /ms	细胞质水 Cytoplasmic water T_{22} /ms	液泡水 Vacuole water T_{23} /ms	总水分 Total moisture T_2 /ms
0	0	9.505±1.559a	68.266±16.659b	799.071±127.608c	876.843±141.640b
	3	9.152±6.152a	70.738±17.452b	804.785±90.918b	884.674±84.300ab
	6	9.341±5.229a	74.134±16.691ab	806.981±109.452ab	890.457±116.012a
	9	8.911±2.999a	78.115±10.488a	811.559±110.687ab	898.584±111.647a
	12	9.364±2.437a	83.002±23.456a	827.528±133.530a	919.893±147.577a
8	0	9.505±1.559a	68.266±16.659ab	799.071±127.608c	876.843±141.640b
	3	9.796±3.427a	53.771±17.114b	813.305±69.888bc	876.871±86.915b
	6	11.037±6.145a	73.512±19.763ab	816.006±145.659bc	900.555±156.573a
	9	9.534±3.499a	67.975±20.729ab	826.787±117.937ab	904.296±135.010a
	12	9.550±2.395a	75.220±24.030a	838.057±93.333a	912.828±114.054a
23	0	9.505±1.559b	68.266±16.659d	799.071±127.608b	876.843±141.640c
	3	12.980±2.617a	78.460±9.353c	812.895±52.407ab	902.335±55.683b
	6	11.048±4.540a	85.868±17.815c	832.830±92.820a	928.746±108.857ab
	9	10.253±1.929ab	98.723±27.406b	835.877±190.972a	942.853±198.218a
	12	8.389±2.854b	686.505±12.194a	254.446±96.918c	949.340±102.441a

2.2.4 蓝莓内部 3 种相态水比例

由图 5 可以看出,蓝莓贮藏未发生变质前,各相态水分占比为 $A_{23}>A_{22}>A_{21}$,且 A_{23} 占比高于 80%。经过 12 d 的贮藏,0℃处理组 3 种相态水分最终占比为 $A_{23}>A_{22}>A_{21}$,细胞壁水占总体比例从 3.21%缓慢降低到 2.85% (6 d),随后缓慢增加到 3.24% (12 d),细胞质水占比从 5.04%增加到 6.45%,液泡水占比从 91.75%降低到 90.30%;8℃处理组 3 种相态水分最终占比为

$A_{23}>A_{22}>A_{21}$,细胞壁水占总体比例从 3.21%增加到 4.02%,细胞质水占比从 5.04%增加到 6.85%,液泡水占比从 91.75%下降到 89.12%;23℃处理组 3 种相态水分最终占比为 $A_{22}>A_{23}>A_{21}$,细胞壁水占总体比例从 3.21%增加到 5.07%,细胞质水占比先从 5.04%缓慢增加到 5.87% (6 d),随后快速增加到 25.96% (9 d)、69.52% (12 d),液泡水占比先从 91.75%缓慢降低到 90.54% (6 d),随后快速降低到 69.78% (9 d)、25.41% (12 d)。



注：不同字母表示在相同时间下的差异显著 ($P<0.05$)。
Note: The different letters indicate significant difference at the same time ($P<0.05$).

图 5 不同温度贮藏下蓝莓各相态水分峰比例随贮藏时间的变化
Fig.5 Variation of water peak ratio in each phase of blueberries with storage time at different temperatures

3 组试验结果显示, 0 和 8 °C 贮藏至 12 d 的蓝莓液泡水含量占总水分含量的 89% 以上, 蓝莓尚未发生变质, 可继续贮藏, 23 °C 贮藏的蓝莓有效贮藏期为 1 周左右, 随后会发生变质。

2.3 蓝莓贮藏过程中失水率分析

随着贮藏时间的延长、贮藏温度的升高, 蓝莓总水分的损失存在不同程度的增加, 如图 6 所示, 0、8、23 °C 贮藏 12 d 时, 蓝莓的水分分别流失了 23.68%、34.39%、36.74%, 但 23 °C 贮藏 12 d 过程中, 水分流失呈“N”字型变化趋势, 第 6 天为拐点, 第 9 天达到一个极小值点 (24.61%)。观察试验发现在 23 °C 贮藏下, 有 1/3 的蓝莓果实在第 9 天时发生腐烂, 导致外形严重皱缩、总水分含量增加, 进而导致极小值点的出现。这说明, 蓝莓在贮藏过程中, 低温条件下, 蓝莓的失水率呈现缓慢持续上升的趋势, 且至少能贮藏 12 d, 这与张伟龙等^[31]得到的蓝莓在 0 °C 可贮藏至 70 d、在 10 °C 可贮藏至 14 d 结论一致; 在室温条件下, 蓝莓水分流失非常快、极易发生变质, 导致其有效贮藏周期为 1 周左右, 与孟洁等^[32]得到的以好果率下降到 70% 为标准的蓝莓在常温下可贮藏 3~8 d 的结论一致。

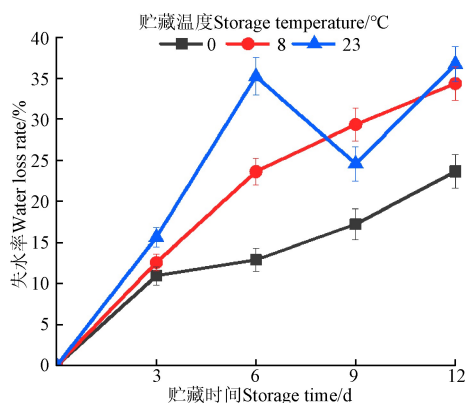


图 6 蓝莓贮藏过程中失水率变化

Fig.6 Changes of water loss rate of blueberries during storage

3 结 论

1) 通过对不同温度贮藏下采集的蓝莓质子密度图进行灰度统计分析发现: 贮藏温度越高, 蓝莓灰度值越低, 且随贮藏时间的延长而不断下降, 同时温度越高, 下降越快。伪彩处理后发现, 在整个贮藏过程中, 0 和 8 °C 贮藏至 12 d 的蓝莓外形保持相对完整、内部水分分布较均匀, 且随时间延长而不断从中心向外迁移。试验时发现, 23 °C 贮藏至 9 d 后蓝莓果实发生腐烂, 从而存在蓝莓内部镂空的现象。伪彩后的质子密度图像能直观、动态地监测蓝莓在不同温度下贮藏时内部水分分布与迁移、外形特征变化。

2) 蓝莓贮藏过程的水分相态以及含水量 A_2 、弛豫时间 T_2 在不同贮藏温度下呈现出不同程度的变化趋势, 但其弛豫谱均随贮藏时间的延长而不断右移。在 0 和 8 °C 下贮藏至 12 d 过程中, 蓝莓细胞壁和细胞质内的水分基本保持不变, 液泡内的水分以及总水分含量不断下降;

23 °C 贮藏至第 6 天时, 蓝莓各水分相态含量均不断减小; 贮藏至 9 d 之后, 蓝莓发生腐烂、内部结构遭到破坏、内部分子解聚更频繁, 导致水分含量、分布与迁移呈现无规律变化。蓝莓贮藏过程弛豫时间增减幅度变化不明显, 温度越高, 相对变化幅值越大。同时, 随着贮藏时间的延长, 蓝莓内部液泡水除了大量向外流失以外, 还有一小部分会转化成细胞质水或细胞壁水, 同时存在细胞壁水和细胞质水的相互转化。

3) 分析蓝莓贮藏过程中各水分相态比例与失水率发现, 0 和 8 °C 贮藏至 12 d 的蓝莓内部水分流失呈缓慢上升的趋势, 液泡水含量仍占总水分含量的 89% 以上, 蓝莓尚未发生变质, 可继续贮藏。

本研究利用低场核磁共振及其成像技术解析了不同温度贮藏过程中蓝莓水分含量及迁移变化的规律, 为进一步探究蓝莓水分含量与其货架期的关系模型, 进而确定蓝莓最佳贮藏时间并采取相应保鲜技术延长蓝莓货架期、丰富蓝莓保鲜机理提供了理论基础。

[参 考 文 献]

- [1] 周倩, 冯肖, 纪淑娟, 等. 蓝莓果实常温贮藏过程中表面病原真菌的分离与鉴定[J]. 中国食品学报, 2020, 20(2): 271-279.
Zhou Qian, Feng Xiao, Ji Shujuan, et al. Isolation and identification of surface pathogenic fungi of blueberry fruit during normal temperature storage [J] Chinese Journal of Food, 2020, 20(2): 271-279. (in Chinese with English abstract)
- [2] 李亚东, 裴嘉博, 陈丽, 等. 2020 中国蓝莓产业年度报告[J]. 吉林农业大学学报, 2021, 43(1): 1-8.
Li Yadong, Pei Jiabo, Chen Li, et al. 2020 China blueberry industry annual report[J]. Journal of Jilin Agricultural University, 2021, 43(1): 1-8. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李殿鑫, 戴远威, 陈伟, 等. 蓝莓的营养价值及保健功能研究进展[J]. 农产品加工, 2018(4): 69-70.
Li Dianxin, Dai Yuanwei, Chen Wei, et al. Research progress on nutritional value and health care function of blueberry[J]. Agricultural Products Processing, 2018(4): 69-70. (in Chinese with English abstract)
- [4] 姬亚茹, 胡文忠, 廖嘉, 等. 蓝莓采后生理病理与保鲜技术的研究进展[J]. 食品与发酵工业, 2019, 45(18): 263-269.
Ji Yaru, Hu Wenzhong, Liao Jia, et al. Research progress on postharvest physiology and pathology and preservation technology of blueberries[J]. Food and Fermentation Industry, 2019, 45(18): 263-269. (in Chinese with English abstract)
- [5] 郭丹, 姜永峰, 郝义. 北陆、莱格西蓝莓采后生理及贮藏性比较[J]. 食品研究与开发, 2021, 42(23): 67-73.
Guo Dan, Jiang Yongfeng, Hao Yi. Comparison of postharvest physiology and storage of Beilu and Legaci blueberries[J]. Food Research and Development, 2021, 42(23): 67-73. (in Chinese with English abstract)
- [6] 纪淑娟, 马超, 周倩, 等. 蓝莓果实贮藏期间软化及相关指标的变化[J]. 食品科学, 2013, 34(12): 341-345.
Ji Shujuan, Ma Chao, Zhou Qian, et al. Changes of softening and related indexes of blueberry fruit during storage[J]. Food Science, 2013, 34(12): 341-345. (in Chinese with English abstract)

- [7] 赵东宇. 糖浸渍冷冻对蓝莓品质影响[D]. 锦州: 渤海大学, 2019.
Zhao Dongyu. Effects of Sugar Immersion Freezing on the Quality of Blueberry[D]. Jinzhou: Bohai University, 2019. (in Chinese with English abstract)
- [8] Rivera S, Kerckhoffs H, Svetla S B, et al. Influence of water loss on mechanical properties of stored blueberries[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2021, 176: 111498.
- [9] Paniagua A C, East A R, Hindmarsh J P, et al. Moisture loss is the major cause of firmness change during postharvest storage of blueberry[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2013, 79: 13-19.
- [10] 屈海泳, 刘连妹, 张旻倩, 等. 冷藏温度对蓝莓果实品质的影响[J]. 安徽农业大学学报, 2014, 41(5): 871-874.
Qu Haiyong, Liu Lianmei, Zhang Minqian, et al. Effects of cold storage temperature on blueberry fruit quality[J]. *Journal of Anhui Agricultural University*, 2014, 41(5): 871-874. (in Chinese with English abstract)
- [11] 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)
- [12] 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)
- [13] 黄国中, 王琴, 刘东杰. 基于 LF-NMR 及其成像技术探究冬枣贮藏过程中的水分变化[J]. 食品工业科技, 2021, 42(21): 319-324.
Huang Guozhong, Wang Qin, Liu Dongjie. Based on LF-NMR and its imaging technology to explore moisture changes during storage of winter jujube[J]. *Food Industry Science and Technology*, 2021, 42(21): 319-324. (in Chinese with English abstract)
- [14] 孙炳新, 赵宏侠, 冯叙桥, 等. 基于低场核磁和成像技术的鲜枣贮藏过程水分状态的变化研究[J]. 中国食品学报, 2016, 16(5): 252-257.
Sun Bingxin, Zhao Hongxia, Feng Xuqiao, et al. Study on the changes of water state of fresh jujube during storage based on LF-NMR and imaging technology[J]. *Chinese Journal of Food Science*, 2016, 16(5): 252-257. (in Chinese with English abstract)
- [15] 朱丹实, 梁洁玉, 吕佳煜, 等. 秋红李子贮藏过程中水分迁移对其质构的影响[J]. 现代食品科技, 2014, 30(12): 100-105, 142.
Zhu Danshi, Liang Jieyu, Lv Jiayu, et al. The influence of moisture migration on the texture of Qiuhong plums during storage[J]. *Modern Food Science and Technology*, 2014, 30(12): 100-105, 142. (in Chinese with English abstract)
- [16] Zhu D S, Liang J Y, Liu H, et al. Sweet cherry softening accompanied with moisture migration and loss during low temperature storage[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2018, 98(10): 3651-3658.
- [17] Yang H H, Cheng S S, Lin R, et al. Investigation on moisture migration, microstructure and quality changes of fresh-cut apple during storage[J]. *International Journal of Food Science and Technology*, 2021, 56(1): 293-301.
- [18] 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.
Chen Ming, Li Jinlong, Li Wei, 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 (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(23): 285-292. (in Chinese with English abstract)
- [19] 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)
- [20] 田有文, 乔世成, 宋士媛. 一种基于低场核磁共振技术判别腐烂蓝莓的方法, CN110009608A[P]. 2019-07-12.
- [21] Qiao S C, Tian Y W, Wang Q H, et al. Nondestructive detection of decayed blueberry based on information fusion of hyperspectral imaging (HSI) and low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2021, 184: 106100.
- [22] 宋平, 徐静, 马贺男, 等. 利用低场核磁共振及其成像技术分析水稻浸种过程水分传递[J]. 农业工程学报, 2016, 32(17): 274-280.
Song Ping, Xu Jing, Ma Henan, et al. Analysis of water transfer in rice seed soaking process by low field nuclear magnetic resonance and its imaging technology[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(17): 274-280. (in Chinese with English abstract)
- [23] 宋平, 彭宇飞, 王桂红, 等. 玉米种子萌发过程内部水分流动规律的低场核磁共振检测[J]. 农业工程学报, 2018, 34(10): 274-281.
Song Ping, Peng Yufei, Wang Guihong, et al. LF-NMR detection of internal water flow during maize seed germination[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2018, 34(10): 274-281. (in Chinese with English abstract)
- [24] 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): 1698-1703.
Bian Ruijiao, Cao Rong, Zhao Ling, et al. Changes in moisture status of Cololabis saira during salting and drying by low-field nuclear magnetic resonance[J]. *Journal of Food Safety & Quality*, 2017, 8(5): 1698-1703. (in Chinese with English abstract)
- [25] Qiao S C, Tian Y W, Song P, et al. Analysis and detection of decayed blueberry by low field nuclear magnetic resonance and imaging[J]. *Postharvest Biology and Technology*, 2019, 156: 110951.
- [26] Marc L, Xavier F, Brigitte L, et al. Cellulose, Pectin and

- water in cell walls determine apple flesh viscoelastic mechanical properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 232: 115768.
- [27] 牟红梅. 基于核磁共振的冬小麦灌浆及玉米种子萌发过程水分分布规律研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2016. Mou Hongmei. Detection of Water Distribution in the Processes of Wheat Grain Filling and Maize Germination with the Nuclear Magnetic Resonance[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [28] 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)
- [29] Zhou Q, Zhang C L, Cheng S C, et al. Changes in energy metabolism accompanying pitting in blueberries stored at low temperature[J]. *Food Chemistry*, 2014, 164: 493-501.
- [30] Chen H J, Cao S F, Fang X J, et al. Changes in fruit firmness, cell wall composition and cell wall degrading enzymes in postharvest blueberries during storage[J]. *Scientia Horticulturae*, 2015, 188: 44-48.
- [31] 张伟龙, 黄晗达, 杨静慧, 等. 不同贮藏温度对蓝莓果实贮藏特性的影响[J]. *保鲜与加工*, 2020, 20(4): 69-76. Zhang Weilong, Huang Handa, Yang Jinghui, et al. Effects of different storage temperatures on storage characteristics of blueberry fruit[J]. *Preservation and Processing*, 2020, 20(4): 69-76. (in Chinese with English abstract)
- [32] 孟洁, 黄晗达, 杨静慧, 等. 常温贮藏下不同蓝莓品种的果实品质差异及变化[J]. *天津农学院学报*, 2020, 27(2): 11-17. Meng Jie, Huang Handa, Yang Jinghui, et al. Differences and changes of fruit quality of different blueberry varieties stored at room temperature[J]. *Journal of Tianjin Agricultural University*, 2020, 27(2): 11-17. (in Chinese with English abstract)

Analysis of the moisture content and migration changes of blueberries during storage by low-field nuclear magnetic resonance

Chen Yi, Gu Ying, Song Ping, Yang Lei, Du Mingbo, Jiang Fengli*

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

Abstract: Water content can directly dominate the edible quality of blueberries during the storage process. This study aims to explore the changes in water content and migration in the internal blueberry with the storage time at different temperatures. The Low-Field Nuclear Magnetic Resonance (LF-NMR) and imaging technology were used to collect the relaxation spectrum and proton density image of blueberries stored at 0°C, 8°C, and 23°C for 0, 3, 6, 9, and 12 days. Then, the changes and migration of water content in the blueberries were analyzed under different storage conditions. The experimental results showed that the relaxation time and the peak area of the relaxation spectrum were used to effectively estimate the moisture content and migration changes of blueberries during storage. Among them, the temperature was sensitive to the moisture content. Both the vacuolar water content (A_{23}) and the total water content (A_2) showed an overall downward trend, as the storage time increased. The relaxation time was shifted to the right with the increase of storage time during the storage of blueberries at 0°C and 8°C for 12 days. Specifically, there was no significant change in the water content of the cell wall (A_{21}), whereas, a slightly increasing trend was observed in the cytoplasmic water content (A_{22}). Once the blueberries were stored at 23 °C for 9 days, the cell wall and cytoplasmic water increased rapidly. Especially, the vacuolar water decreased sharply after being stored for 12 days, and then transformed into cytoplasmic and cell wall water. There was a slower migration of internal water in the low-temperature storage, where the loss was less, compared with the storage at 23 °C. In addition to the moisture, an analysis was made on the variations in the gray value, pseudo-color value, shape, and water loss rate of blueberries during storage. It was found that the blueberries at low temperature were stored for at least 12 days, and the shelf life of blueberries was about one week at room temperature. The gray value of blueberries decreased slowly at 0 °C and 8 °C until 12 d. The decline loss values were all within 17.00% of the gray value at 0 d, and then dropped the cliff-like curve on the 6th day at 23 °C. There was the relatively intact shape of blueberries stored at 0 °C and 8 °C for 12 days, indicating the relatively uniform water distribution. However, the blueberries rotted after 9 days of storage at 23 °C, resulting in the deformation of shape and irregular distribution of water. The water loss rates of blueberries stored at different temperatures for 12 days were 23.68% (0°C), 34.39% (8°C), and 36.74% (23°C), respectively. Among them, the water loss rates at 0 °C and 8 °C were continued to rise during this period, whereas, there was a decrease at 23 °C on the 9th day, due to the rotted already. Consequently, the 'Ruika' blueberries can be stored for more than 12 days at low temperatures, but only about one week at room temperature. The findings can provide theoretical support and data reference for the storage and preservation of blueberries at different temperatures.

Keywords: temperature; storage; moisture; blueberry; low-field nuclear magnetic resonance