

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2017.12.002

利用低场核磁检测烘烤过程烟叶水分相态变化^①

宋朝鹏¹, 魏 硕¹, 黄克久², 汪代斌², 陈少鹏²,
汪真增², 郭保银², 江厚龙², 杨 超²

1. 河南农业大学 烟草学院, 郑州 450002; 2. 中国烟草总公司 重庆市公司, 重庆 400023

摘要: 研究烟叶烘烤过程中水分相态变化, 为烘烤工艺优化提供理论依据. 以烤烟上部叶为材料, 应用低场核磁共振技术对烘烤过程烟叶水分进行检测, 经过 1 万次和 10 万次迭代分析, 获取烟叶内部水分相态组成及信号幅值变化规律. 结果表明: 以 10 万次迭代反演所获取的结合水、半结合水和自由水 3 种相态表述烟叶叶片水分相态组成较优; 烘烤过程中烟叶自由水信号幅值呈逐渐减小趋势, 半结合水在 38 °C 时明显增大, 之后呈减小趋势, 结合水在 38 °C 时明显增大, 42~45 °C 期间逐渐减小, 48~54 °C 期间呈快速增大趋势; 烘烤过程烟叶失水干燥表现为自由水流动性较大, 首先从烟叶中脱除, 半结合水通过转化为自由水散失, 结合水不具有流动性, 不易被干燥去除. 低场核磁共振解析了烘烤过程烟叶水分相态变化规律, 提供了一种快速精准检测烘烤过程烟叶中水分相态的方法.

关键词: 低场核磁; 烟叶; 烘烤; 水分相态

中图分类号: S572

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)12-0012-06

烟叶烘烤是脱水干燥的物理变化过程与生物化学变化过程的统一, 烘烤过程中烟叶生理代谢与水分变化密切相关, 决定着烤后烟叶的品质^[1-6]. 低场核磁共振(NMR)是一种快速、无损、非侵入的测量技术, 常用于样品水分信号幅值及相态变化分析^[7-9]; 梁国海等^[10]、魏硕等^[11]利用低场核磁共振分别实现卷烟烟丝含水率及烘烤过程烟叶主脉含水率的检测分析; 植物组织通常含有两种以上水分相态类型, 要世瑾等^[12]研究活体小麦叶片、茎秆水分时划分为不可移动水和可移动水两种相态, 而牟红梅等^[13]研究小麦籽粒水分时划分为结合水、半结合水和自由水 3 种相态; 王雪媛等^[14]、王相友等^[15]研究苹果、胡萝卜干燥过程水分相态变化时也获得了结合水、半结合水(不易流动水)和自由水 3 种相态. 而烟叶水分相态测定通常采用阿贝折射仪法和称质量法^[16-17], 测定误差较大, 且仅可以测定自由水和束缚水两种水分相态^[18], 无法对烟叶水分相态变化进行深入剖析, 目前关于应用低场核磁共振检测烘烤过程烟叶水分相态信号幅值及变化的研究鲜有报道, 试验利用低场核磁共振技术, 采用迭代寻优的方法对烟叶烘烤过程中水分相态组成及信号幅值变化进行分析, 为研究烘烤过程烟叶水分代谢机理及烘烤工艺优化研究提供参考.

1 材料与方 法

1.1 样品制备

2016 年 9 月于国家烟草栽培生理生化研究基地洛阳试验站试验田选取鲜烟叶, 供试品种秦烟 96, 按照

① 收稿日期: 2017-02-28

基金项目: 中国烟草总公司重庆市公司资助项目(NY20150601070011).

作者简介: 宋朝鹏(1978-), 男, 河南邓州人, 副教授, 博士, 主要从事烟草调制与加工的研究.

当地优质烤烟生产技术规范种植,行距 120 cm,株距 55 cm,选取株高一致、叶片数相等、叶色均匀、叶面积大小基本一致、有典型“中棵烟”特征的烟株,以上部叶(第 15~16 位叶)为试验材料,烟叶落黄成熟时按照叶位单叶采收。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备

将鲜烟叶均匀悬挂于电加热恒温恒湿试验箱中,烘烤过程中相关温湿度按照三段式烘烤工艺^[19]进行设定,分别在烟叶烘烤的关键温度点结束时取样:30℃(起始鲜样),38℃,42℃,45℃,48℃,54℃,分别在烟叶中间位置(见图 1)用刀片切取烟叶样品进行相关指标测定,取样检测重复 3~5 次。

1.2.2 低场核磁共振—自旋弛豫特性

利用 MicroMR23-025V 低场核磁仪(共振频率 23.347 MHz,探头线圈直径 25 mm,磁体温度控制在 31.99~32.01℃,上海纽迈电子科技有限公司)检测干燥过程中烟叶水分相态及信号幅值变化,试验时低场核磁仪 CPMG 序列参数:SF=23 MHz, O1=348 655.79 Hz, TW=5 000 ms, PRG=3, SW=200 KHz, TD=720 154, NECH=18 000, TE=0.2 ms, P1=7 μs, P2=15 μs, NS=16, RFD=0.02 ms, RG1=20 db, DRG1=3. 将采集到的 T_2 衰减曲线分别进行迭代 1 万次和 10 万次拟合反演,对获取的样品 T_2 弛豫信息进行分析。

$$M(t) = \sum_{i=1}^n A_{2i} e^{-\frac{t}{T_{2i}}}$$

式中: $M(t)$ 为随时间 t 衰退的回波峰值; n 为指数拟合的个数; A_{2i} 为各弛豫组分的信号强度; T_{2i} 为对应于 A_{2i} 的弛豫时间常数。

1.3 数据分析

试验结果利用 Microsoft Excel 2010 软件进行数据统计,利用 Origin 9.32 软件作图,利用 SPSS 23.0 进行数据分析。

2 结果与分析

2.1 迭代 1 万次烘烤中烟叶水分相态分析

试验在迭代 1 万次条件下,烘烤过程中烟叶 T_2 弛豫图谱显示存在两种水分相态(图 2),其中 T_{21} 弛豫时间较小,对应水分为所受束缚力较大的不可移动水, T_{22} 弛豫时间较大,对应水分为流动性较大的可移动水^[12];根据弛豫时间变化可知(表 1),烘烤过程烟叶不可移动水 T_{21} 流动性逐渐增大,可移动水 T_{22} 流动性呈先减小后增大趋势. 38~48℃ 期间不可移动水与可移动水两者弛豫时间发生重叠,弛豫图谱显示仅存在一种水分相态,可能是与烘烤过程中烟叶物质代谢及迭代次数有关^[7-8];根据峰对应弛豫时间确定该水分为流动性较大的可移动水,表明不可移动水 T_{21} 全部转化为可移动水 T_{22} , 54℃ 再次呈现两个峰,表明可移动水 T_{22} 一部分转化为不可移动水 T_{21} ;这与任一鹏等^[20]、訾莹莹等^[18]采用传统测定方法结果并不相同,可能是两者测定原理不同引起的. 根据峰面积变化显示,烟叶烘烤过程流动性较大的可移动水首先从烟叶中脱离,流动性差的不可移动水通过转化为可移动水散失。

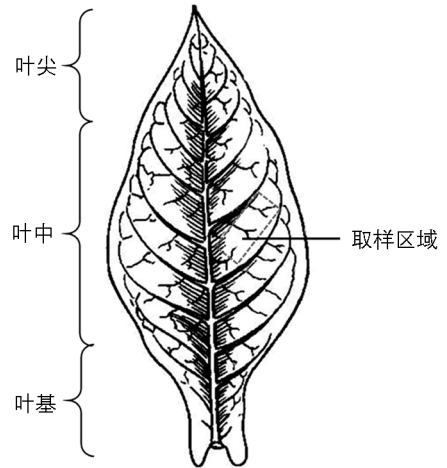


图 1 烟叶取样位置示意图

烟叶 T_2 弛豫信息分析可知,烘烤过程烟叶水分相态组成不固定,在弛豫时间为 0.01 ms~7.317 ms

范围内始终存在一定量的弛豫信号, 38~48 °C 信号幅值还存在不同程度的增大, 因此推测烟叶水分相态可能不止两种, 还存在其他水分相态^[7].

表 1 迭代 1 万次烟叶水分相态弛豫信息

分类	取样温度/°C	峰起始时间/ms	峰顶点时间/ms	峰结束时间/ms	峰面积
T_{21}	30	0.150±0.091	1.703±0.137	5.543±0.618	5 250.268±198.597
	38~48	—	—	—	—
	54	0.026±0.015	0.561±0.056	7.317±1.019	2 854.547±69.146
T_{22}	30	5.941±0.662	38.720±2.895	191.164±22.155	22 671.101±74.035
	38	0.053±0.037	27.364±3.524	135.099±23.940	26 118.170±149.685
	42	0.033±0.021	19.339±2.995	178.343±28.402	21 675.227±122.581
	45	0.037±0.025	20.729±3.139	235.429±34.292	14 510.819±111.897
	48	0.026±0.014	23.817±3.457	135.099±24.754	8 585.508±133.240
	54	7.843±0.874	33.701±4.477	89.074±19.191	646.916±51.125

注: “—”表示与其他水分相态发生融合。

2.2 迭代 10 万次烘烤中烟叶水分相态分析

试验在迭代 10 万次条件下, T_2 弛豫图谱显示烟叶存在 3 种水分相态(图 3), 其中 T_{21} 弛豫时间最小, 一般不具有流动性, 对应水分为结合水, T_{23} 弛豫时间最大, 对应水分为自由水, T_{22} 弛豫时间介于结合水和自由水之间, 为半结合水^[8]; 根据弛豫时间变化可知(表 2), 烘烤过程烟叶结合水 T_{21} 和半结合水 T_{22} 流动性呈先增大后减小的趋势, 自由水 T_{23} 流动性呈先减小后增大的趋势. 42~48 °C 期间由于半结合水与自由水两者弛豫时间发生重叠, 根据峰对应弛豫时间确定该水分分别为流动性较小的半结合水 T_{22} 和流动性较大的自由水 T_{23} ; 弛豫图谱显示仅存在两种水分相态, 表明该温度阶段半结合水 T_{21} 大部分转化为自由水 T_{22} , 少量转化为结合水 T_{21} , 这王雪媛等^[14]、王相友等^[15] 研究果蔬干燥时的现象一致. 根据峰面积变化显示, 烟叶烘烤过程流动性较大的自由水首先从烟叶中脱除, 流动性差的半结合水通过转化为自由水散失, 而结合水不具有流动性, 不易被干燥去除.

试验不同迭代次数烟叶弛豫性分析表明, 10 万次迭代划分效果优于 1 万次迭代, 确定了结合水和自由水两种固定水分相态, 而烘烤过程半结合水与自由水出现转化融合和分离, 使烟叶水分相态组成无法固定, 说明烘烤过程烟叶水分相态组成类型变化并非迭代次数差异引起的, 很可能是烟叶物化特性、形态结构等变化引起的^[7-8, 14].

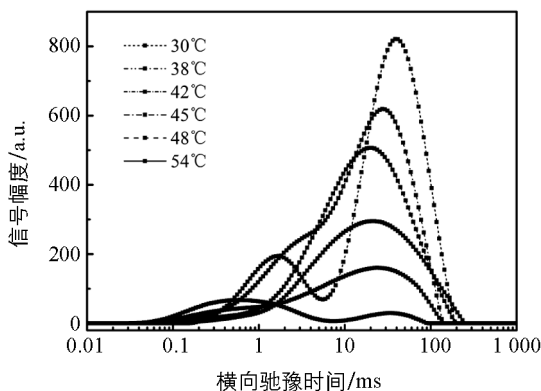


图 2 迭代次数 1 万次烟叶 T_2 弛豫图谱

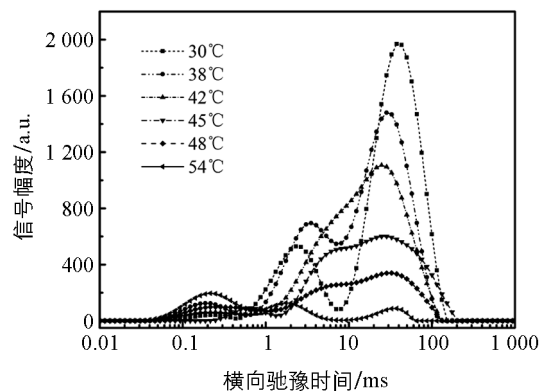


图 3 迭代次数 10 万次烟叶 T_2 弛豫图谱

表 2 迭代 10 万次烟叶水分相态弛豫信息

分类	取样温度/°C	峰起始时间/ms	峰顶点时间/ms	峰结束时间/ms	峰面积
T_{21}	30	0.046 ± 0.011	0.215 ± 0.032	0.433 ± 0.041	364.405 ± 17.850
	38	0.027 ± 0.008	0.187 ± 0.043	0.498 ± 0.062	$1\ 352.739 \pm 31.354$
	42	0.027 ± 0.010	0.215 ± 0.037	0.658 ± 0.084	883.170 ± 19.216
	45	0.187 ± 0.053	0.658 ± 0.086	1.322 ± 0.097	722.215 ± 24.782
	48	0.031 ± 0.010	0.285 ± 0.051	1.000 ± 0.085	$1\ 616.624 \pm 26.155$
	54	0.031 ± 0.013	0.215 ± 0.040	0.756 ± 0.096	$2\ 435.256 \pm 44.973$
T_{22}	30	0.498 ± 0.041	2.310 ± 0.053	7.055 ± 0.075	$5\ 655.148 \pm 41.103$
	38	0.572 ± 0.102	3.511 ± 0.493	7.055 ± 0.895	$7\ 752.132 \pm 76.612$
	42~48	—	—	—	—
	54	0.870 ± 0.126	1.748 ± 0.294	8.111 ± 1.003	$1\ 190.535 \pm 44.706$
T_{23}	30	8.111 ± 1.003	37.649 ± 4.271	132.194 ± 18.508	$21\ 896.738 \pm 103.213$
	38	8.111 ± 1.136	28.480 ± 2.987	132.194 ± 21.318	$17\ 884.597 \pm 138.076$
	42	0.756 ± 0.214	24.771 ± 2.468	114.976 ± 16.097	$20\ 900.115 \pm 152.817$
	45	1.520 ± 0.430	24.771 ± 4.492	174.753 ± 24.466	$14\ 114.313 \pm 84.560$
	48	1.150 ± 0.325	32.745 ± 3.585	132.194 ± 26.508	$7\ 495.928 \pm 89.232$
	54	9.326 ± 1.306	37.649 ± 5.264	57.224 ± 12.012	625.446 ± 25.436

2.3 烘烤过程中烟叶不同水分相态信号幅值变化

为了对烟叶不同水分相态信号幅值变化进行分析,试验以鲜烟叶 T_2 弛豫图谱特征为基准^[13]划分烘烤过程烟叶水分相态,新鲜烟叶迭代 10 万次的 T_2 图谱显示各水分相态弛豫时间具有明显的界限(图 4),分别为 0.43 ms 和 7.05 ms,烟叶水分相态分别为 T_{21} ($T_2 \leq 0.43$ ms) 为结合水, T_{22} (0.43 ms $< T_2 \leq 7.05$ ms) 为半结合水, T_{23} ($T_2 > 7.05$ ms) 为自由水。

烘烤过程中烟叶自由水信号幅值呈逐渐减小

趋势(图 5a),半结合水或不可移动水呈先增加后减小趋势,结合水信号幅值及比例呈现先增大后减小再增大的趋势;其中 38 °C 半结合水或不可移动水信号幅值增加,可能是烟叶淀粉、蛋白质等大分子物质分解为小分子物质,引起原生质胶体粘度增加使束缚力增强^[14, 21]; 42~45 °C 可能由于组织细胞物质逐渐被分解、转化或消耗^[1-2],使结合水失去束缚而转化成流动性较大的相态^[8];而进入干叶阶段(48~54 °C)烟叶快速干燥组织结构收缩,半结合水所受束缚力增强^[3-4],转化为结合水,使其信号幅值增加。鲜烟叶内部以自由水为主(图 5b),约占总质量 78%~81%,其次是半结合水或不可移动水,结合水最少(1.3%左右),由于烘烤过程烟叶内部自由水、半结合水、结合水存在相互转化,使其比例发生不同程度的波动。结合烟叶各水分相态的弛豫时间变化来看,烘烤过程烟叶水分干燥表现为,自由水流动性较大,首先从烟叶中脱除,半结合水大部分最终通过转化为自由水散失,结合水不具有流动性、不易被干燥去除。

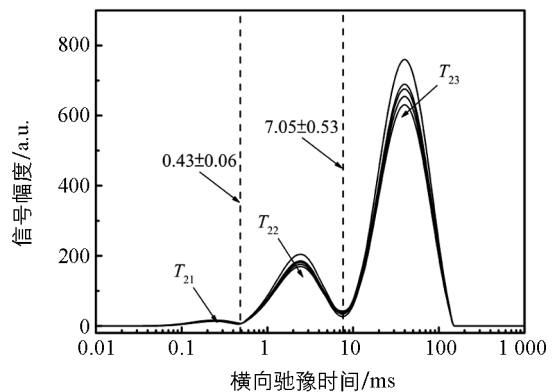


图 4 新鲜烟叶 T_2 图谱(重复 5 次)

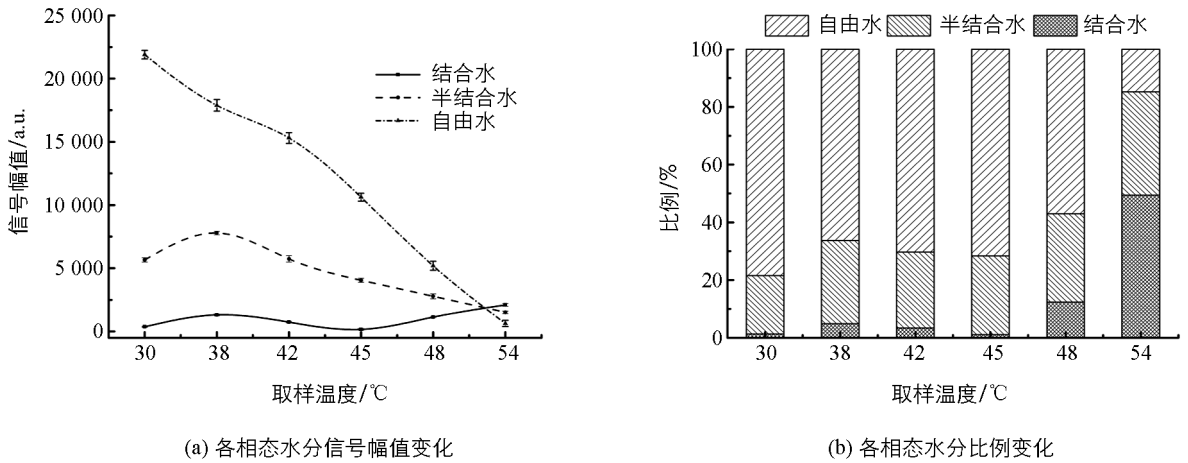


图 5 烘烤过程烟叶各相态水分信号幅值及比例变化

3 结 论

低场核磁可以实现烘烤过程烟叶水分相态的快速、精准检测, 通过 1 万次和 10 万次迭代反演结果显示, 以结合水、半结合水和自由水 3 种相态表述烟叶叶片水分组成较优; 烘烤过程烟叶自由水信号幅值呈逐渐减小趋势, 半结合水在 38 °C 时明显增大, 之后呈减小趋势, 结合水信号幅值及比例在 38 °C 时明显增大, 42~45 °C 期间逐渐减小, 48~54 °C 期间呈快速增大趋势; 烘烤过程烟叶失水干燥是不同水分相态按照流动性大小逐个脱除的过程, 其中自由水流动性较大, 首先从烟叶中脱除, 半结合水通过转化为自由水散失, 而结合水不具有流动性、不易被干燥去除。

参考文献:

- [1] 宫长荣, 王晓剑, 马京民, 等. 烘烤过程中烟叶的水分动态与生理变化关系的研究 [J]. 河南农业大学学报, 2000, 34(3): 229-231.
- [2] 赵华武, 贺帆, 石盼盼, 等. 密集烘烤过程中不同前处理烟叶生理生化变化研究 [J]. 中国农业大学学报, 2012, 17(3): 101-106.
- [3] 樊军辉, 陈江华, 宋朝鹏, 等. 不同烤房烘烤过程中烟叶形态和物理特性的变化 [J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2010, 38(6): 109-114.
- [4] 武圣江, 宋朝鹏, 贺帆, 等. 密集烘烤过程中烟叶生理指标和物理特性及细胞超微结构变化 [J]. 中国农业科学, 2011, 44(1): 125-132.
- [5] 赵铭钦, 宫长荣, 汪耀富, 等. 不同烘烤条件下烟叶失水规律的研究 [J]. 河南农业大学学报, 1995, 29(4): 382-387.
- [6] 王行, 周亮, 柯油松, 等. 不同烤烟品种上部烟叶烘烤特性研究 [J]. 云南农业大学学报(自然科学), 2014, 29(4): 619-622.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 李然, 陈珊珊, 俞捷, 等. 应用低场核磁共振技术测定茶叶含水量 [J]. 茶叶科学, 2010, 30(6): 440-444.
- [10] 梁国海, 刘百战, 朱仲良, 等. 应用低场核磁共振技术分析烟丝样品含水率的方法 [J]. 中国烟草学报, 2014, 20(5): 6-11.
- [11] 魏硕, 王德勋, 苏家恩, 等. 低场核磁共振法测定烘烤过程中烤烟主脉的水分 [J]. 烟草科技, 2016, 49(10): 31-35.
- [12] 要世瑾, 杜光源, 牟红梅, 等. 基于核磁共振技术检测小麦植株水分分布和变化规律 [J]. 农业工程学报, 2014, 30(24): 177-186.
- [13] 牟红梅, 何建强, 邢建军, 等. 小麦灌浆过程籽粒水分变化的核磁共振检测 [J]. 农业工程学报, 2016, 32(8): 98-104.
- [14] 王雪媛, 高琨, 陈芹芹, 等. 苹果片中短波红外干燥过程中水分扩散特性 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(12):

275—281.

- [15] 王相友, 魏忠彩, 孙传祝, 等. 胡萝卜切片红外辐射干燥水分迁移特性研究 [J]. 农业机械学报, 2015, 46(12): 240—245.
- [16] 聂荣邦, 唐建文. 烟叶烘烤特性研究 I. 烟叶自由水和束缚水含量与品种及烟叶着生部位和成熟度的关系 [J]. 湖南农业大学学报(自然科学版), 2002, 28(4): 290—292.
- [17] 王传义, 张忠锋, 徐秀红, 等. 烟草叶片中自由水含量测定方法比较分析 [J]. 中国烟草科学, 2008, 29(3): 29—31.
- [18] 瞿莹莹, 韩志忠, 孙福山, 等. 烤烟烘烤过程中品种间的生理生化反应差异研究 [J]. 中国烟草科学, 2011, 32(1): 61—65.
- [19] 宫长荣, 周义和, 杨焕文. 烤烟三段式烘烤导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [20] 任一鹏, 简彬, 方力, 等. 3个烤烟品种在烘烤过程中色素和水分含量的变化 [J]. 安徽农学通报, 2010, 16(3): 79—81, 181.
- [21] EINHORN-STOLL U, HATAKEYAMA H, HATAKEYAMA T. Influence of Pectin Modification on Water Binding Properties [J]. Food Hydrocolloid, 2012, 27(2): 494—502.

A Study of Changes in Moisture Phase State of Tobacco Leaves During Curing by Low Field Nuclear Magnetic Resonance

SONG Zhao-peng¹, WEI Shuo¹, HUANG Ke-jiu²,
WANG Dai-bin², CHEN Shao-peng², WANG Zhen-zeng²,
GUO Bao-yin², JIANG Hou-long², YANG Chao²

1. Tobacco College of Henan Agricultural University, Zhengzhou Henan 450002, China;

2. Chongqing Tobacco Company of China National Tobacco Corp, Chongqing 400023, China

Abstract: In order to provide a theoretical basis for the optimization of curing process, moisture phase state of tobacco leaves during curing was studied. The upper leaves of flue-cured tobacco were used as the test material. The relaxation characteristics of tobacco leaves were detected during the curing process by the low-field nuclear magnetic resonance iterative optimization method to investigate the change of the components and content of moisture phase state in tobacco leaves by 10 thousand times and 100 thousand times of iteration analysis. The results showed that the bound water, the immobilized water and the free water obtained by the 100 thousand times of iteration gave a better description of the moisture phase state components of the tobacco leaves. The free water content of tobacco leaves steadily decreased during curing. The immobilized water increased significantly at 38 °C, and then decreased. The bound water increased obviously at 38 °C, decreased during the period of 42~45 °C, and rapidly increased during the period of 48~54 °C. In the process of dehydration of tobacco leaves during curing, free water, with larger mobility, was firstly removed from the tobacco leaves, then the immobilized water was lost through changing into free water, and the bound water was not easy to be removed for lack of liquidity. In conclusion, changes of moisture phase in tobacco leaves during the curing process were analyzed in this study with nuclear magnetic resonance, which provided a method for rapidly detecting the moisture phase of tobacco leaves during curing.

Key words: low field nuclear magnetic resonance; tobacco leaf; flue-curing; moisture phase

