

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.01.035

全蛋液双频超声真空干燥与水分迁移规律研究

白喜婷^{1,2} 侯亚玲¹ 朱文学^{1,2} 孙国峰¹

(1. 河南科技大学食品与生物工程学院, 洛阳 471023; 2. 农产品干燥技术与装备河南省工程技术研究中心, 洛阳 471023)

摘要: 为解决单频超声产生的驻波问题, 采用双频超声真空干燥全蛋液。研究了双频超声机理, 数值模拟结果表明, 在其他条件相同的情况下, 双频超声比单频超声具有更好的空化效果。与单频超声相比, 使用双频超声干燥全蛋液时, 干燥时间缩短了30%, 平均干燥速率提高了41.6%, 有效水分扩散系数增加了1倍, 这说明双频超声有利于缩短物料干燥时间、提高干燥速率, 进而可提高能量效率。应用低场核磁共振技术及磁共振成像技术分析单频和双频超声对全蛋液干燥过程中内部水分状态与迁移变化的影响。结果表明, 使用双频超声, 反演谱图上总体峰面积的下降较单频超声显著, 说明双频超声有利于提高物料内水分的流动性, 更有利于干燥的进行。干燥初期, 反演谱中自由水对应的信号幅值逐渐减小, 横向弛豫时间逐渐缩短; 在干燥中后期, 随着自由水的大量脱除, 干燥以脱除结合水、半结合水为主。磁共振成像结果显示, 在相同时间段, 双频超声干燥比单频超声干燥的 H^+ 质子密度图像亮度低, 说明双频超声更易促进全蛋液内部水分的脱除。

关键词: 全蛋液; 真空干燥; 双频超声波; 低场核磁共振

中图分类号: TS253.4 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2020)01-0322-09

OSID:



Double-frequency Ultrasonic Vacuum Drying and Moisture Migration of Whole Egg Liquid

BAI Xiting^{1,2} HOU Yaling¹ ZHU Wenxue^{1,2} SUN Guofeng¹

(1. College of Food and Bioengineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

2. Agricultural Product Drying Technology and Equipment of Henan Engineering Technology Research Center, Luoyang 471023, China)

Abstract: In order to solve the standing wave problem generated by single-frequency ultrasound, the whole egg liquid was dried by double-frequency ultrasonic vacuum. The mechanism of dual-frequency ultrasound was studied. The digital simulation results showed that under other conditions, dual-frequency ultrasound had better cavitation effect than single-frequency ultrasound. Compared with single-frequency ultrasound, when using double-frequency ultrasonic drying of whole egg liquid, the drying time was shortened by 30%, the average drying rate was increased by 41.6%, and the effective diffusion coefficient of water was increased by one times, which showed that dual-frequency ultrasound was beneficial to shorten the drying time of materials, increase the drying rate, and thus improving energy efficiency. Low field nuclear magnetic resonance and magnetic resonance imaging techniques were used to analyze the effects of single-frequency and dual-frequency ultrasound on internal water state and migration during whole egg liquid drying. The results showed that with dual-frequency ultrasound, the change of the overall peak area on the inversion spectrum was more significant than that of single-frequency ultrasound, indicating that dual-frequency ultrasound was beneficial to improve the fluidity of the water in the material and was more conducive to drying. In the initial stage of drying, the amplitude of the signal corresponding to free water in the inversion spectrum was gradually reduced, and the transverse relaxation time was gradually shortened. In the middle and late stages of drying, with the large amount of free water removed, the drying was mainly to remove the combined water and semi-bound water. The results of magnetic resonance imaging showed that the dual-frequency ultrasonic drying had lower brightness than the single-frequency ultrasonic drying H^+ proton density image during the same time

收稿日期: 2019-06-25 修回日期: 2019-07-23

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划项目(17IRTSTHN016)

作者简介: 白喜婷(1966—), 女, 副教授, 博士生, 主要从事农产品加工技术研究, E-mail: bxting@126.com

通信作者: 朱文学(1967—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事农产品加工工程技术、干燥技术与设备研究, E-mail: zwx@haust.edu.cn

period, indicating that dual-frequency ultrasound was more likely to promote the internal moisture removal of whole egg liquid.

Key words: whole egg liquid; vacuum drying; dual-frequency ultrasound; low-field nuclear magnetic resonance

0 引言

鸡蛋营养丰富、廉价易得,在我国膳食中占有重要地位。超声真空干燥技术是一种食品干燥的新技术,可用于缩短干燥时间^[1-2]。超声波主要利用超声空化效应在液体中传播,因此可通过研究超声空化气泡动力学过程来表征超声作用效果^[3]。近些年,双频超声的研究主要集中在提取方向上^[4],有关干燥方向的应用较少,对于超声真空干燥全蛋液过程中水分状态及其变化规律的研究十分匮乏。

低场核磁共振技术(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)可以快速、准确地从微观角度解释物料内部水分状态及迁移变化情况^[5]。文献^[6]利用低场核磁共振和磁共振成像技术研究了虾干燥过程中的水分状态;文献^[7]研究了不同花期金银花红外干燥过程中的水分分布及状态变化。上述研究说明,低场核磁共振技术能直观准确地分析干燥过程中水分的状态和变化规律。然而,目前利用低场核磁共振技术研究超声真空干燥全蛋液的报道较少。

本文以全蛋液为研究对象,探讨超声空化机理,利用 LF-NMR 技术及磁共振成像技术研究物料内部水分的状态及变化规律,以期对双频超声真空干燥的理论研究及应用提供参考。

1 材料与方 法

1.1 材料

新鲜鸡蛋采购于河南省洛阳市大张超市,并在冰箱中贮藏。采用 105℃ 恒重法,测得全蛋液的初始干基含水率为 3.27 kg/kg^[8]。

1.2 仪器与设备

所用仪器包括:TD-50002 型电子天平,余姚市金诺天平仪器有限公司;DZF-6050 型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;KMD-M1 型超声波发生器,深圳市科美达超声波设备有限公司;MINI20-015V-I 型低场核磁共振成像分析仪,上海纽迈电子科技有限公司。

对文献^[9]所用试验设备进行优化,本试验所用双频超声联合真空干燥装置由两个超声电源组成,每个超声电源最大输出功率为 900 W(连续可

调)^[10]。在尺寸为 20 cm × 10 cm × 10 cm 的不锈钢反应器底部粘接了两个相同频率的喇叭形陶瓷压电超声波振子,谐振频率为(28 ± 0.5) kHz。该设备通过换能器,将声能转换成机械振动,并通过不锈钢反应器将超声波辐射到物料中。超声波的辐射可使反应器内物料中的微小气泡保持振动,从而达到提高干燥效率的目的。在该试验中采用每组槽式超声换能器的两个频率同时作用,即双频复合形式。组合超声系统如图 1 所示。

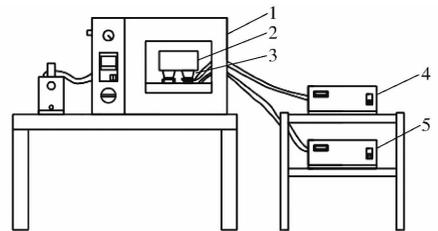


图 1 组合超声系统示意图

Fig. 1 Schematic of combined ultrasound system

1. 真空干燥箱 2. 超声波接收装置 3. 超声波换能器 4、5. 超声波发生器

1.3 试验设计

首先研究超声空化气泡运动方程即 Rayleigh-Plesset 方程,通过 Matlab 数学软件计算,进行双频超声空化气泡运动的数值模拟。随后,在超声波总功率为 100 W、温度为 50℃、真空度为 -0.1 MPa 的全程超声条件下,超声波频率分别取 28 kHz、28 kHz + 28 kHz,研究超声波频率对干燥特性的影响;利用低场核磁共振技术研究单频和双频超声波对全蛋液内部水分状态及水分迁移的影响规律,并结合磁共振成像技术研究单频和双频超声波对全蛋液内部水分状态及变化影响规律。

1.4 试验方法

1.4.1 样品制备与预处理

选择新鲜鸡蛋,经过清洗、消毒,将蛋壳与蛋液小心分开,在室温(20℃)下将全蛋液均匀混合并过滤。每次试验用量为 100 g。

1.4.2 双频超声空化气泡运动的数值模拟分析

在介质中超声的机制包括空化、热和机械效应,其中空化效应是超声作用的主要机制。空化效应及其强度与超声频率和超声强度有关^[11]。

假设超声作用在不可压缩的连续介质上,空化泡内气体为理想气体,空化泡运动满足球形对称运动,且该过程为绝热过程,根据 Rayleigh-Plesset 方

程,双频超声空化气泡的动力学模型表示为^[12-14]

$$R \left(\frac{d^2 R}{dt^2} \right) + \frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 = \frac{1}{\rho_l} \left[\left(p_h + \frac{2\sigma}{R_0} - p_v \right) \left(\frac{R_0}{R} \right)^{3K} + p_v - \frac{2\sigma}{R} - \frac{4\mu}{R} \frac{dR}{dt} - p_h + p_A \sin(2\pi f_A t) + p_B \sin(2\pi f_B t + \varphi) \right] \quad (1)$$

式中 R ——时间 t 处空化气泡的半径, m
 $d^2 R/dt^2$ ——空化气泡上的质点加速度, m/s^2
 dR/dt ——空化气泡上的质点速度, m/s
 ρ_l ——液体密度, kg/m^3
 p_h ——流体压力, Pa
 σ ——液体表面张力系数, N/m
 R_0 ——空化气泡的初始半径, m
 p_v ——空化气泡内蒸汽压, Pa
 K ——气体多变指数, 取 1
 μ ——液体的运动粘滞系数, $Pa \cdot s$
 f_A, f_B ——A、B 两种超声波频率, Hz
 p_A, p_B ——A、B 两种超声波声压振幅, Pa
 φ ——双频超声相位差

在声压场中,声压振幅和声强的关系为

$$p = \sqrt{2I\rho_l c} \quad (2)$$

式中 p ——声压振幅, Pa
 I ——超声波声强, W/m^2
 c ——介质中的声速, m/s

式(1)是关于空化气泡半径 R 的二阶非线性常微分方程,可采用 Matlab 2014a 提供的一种自适应步长的四阶-五阶 Runge - Kutta 算法(ode45)进行求解,初始条件为: $t=0$ 时, $R=R_0, dR/dt=0$ 。

假设温度为 $30^\circ C$,在标准大气压下,选择液体介质为水,进行空化气泡径向壁运动模拟。参照文献[14]可知: $\rho_l=995.65 kg/m^3, p_h=1.013 \times 10^5 Pa, c=1509.2 m/s, \sigma=0.0712 N/m, \mu=0.801 mPa \cdot s, p_v=4247 Pa$;空化气泡初始半径取 $1 \times 10^{-6} m$;总声强为 $1 W/cm^2$,即单频超声激励时声强取 $1 W/cm^2$,双频超声时两种频率超声声强均取 $0.5 W/cm^2$ 。假设双频超声相位差为零,即 $\varphi=0$ 时,以频率 $28 kHz$ 为例,分别计算空化泡半径随单频和双频超声激励的变化规律。

1.4.3 超声真空干燥全蛋液

本研究在超声波总功率为 $100 W$ 、温度为 $50^\circ C$ 、真空度为 $-0.1 MPa$ 、全程超声的条件下进行,超声波频率分别取 $28 kHz, 28 kHz + 28 kHz$,在干燥过程中每隔 $20 min$ 快速取出样品称其质量,直至前后两次质量读数基本不变时,干燥结束,每组试验重复 3 次。

1.4.4 指标计算

水分比表征样品在一定的干燥条件下未被干燥除去的水分含量,反映了样品干燥的快慢,计算公式为^[15]

$$M_R = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad (3)$$

式中 M_t ——干燥至 t 时刻的干基含水率, kg/kg
 M_0 ——初始干基含水率, kg/kg
 M_e ——平衡含水率, kg/kg
 由于 M_e 与 M_t, M_0 相比可忽略,因此式(3)可简化为

$$M_R = \frac{M_t}{M_0} \quad (4)$$

干燥速率计算公式为^[15]

$$D_R = -\frac{dM_d}{dM_t} = -\frac{M_{d,i+1} - M_{d,i}}{t_{i+1} - t_i} \quad (5)$$

式中 M_d ——干基含水率, kg/kg
 $M_{d,i}$ —— t_i 时刻的干基含水率, kg/kg
 $M_{d,i+1}$ —— t_{i+1} 时刻的干基含水率, kg/kg

有效水分扩散系数可根据 Fick 扩散定律来计算^[16],计算公式为

$$M_R = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(- (2n+1)^2 \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4b^2}\right) \quad (6)$$

式中 D_{eff} ——有效水分扩散系数, m^2/s
 b ——物料厚度的 $1/2$, m
 n ——迭代数

对于长时间干燥,式(6)可简化为^[17]

$$M_R = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D_{eff} t}{4b^2}\right) \quad (7)$$

将式(7)对数线性化,可得

$$\ln M_R = \ln \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 D_{eff} t}{4b^2} \quad (8)$$

由式(8)可知, $\ln M_R$ 与 t 呈线性关系,其斜率为

$$k = -\frac{\pi^2 D_{eff}}{4b^2} \quad (9)$$

对 $\ln M_R$ 与 t 进行线性拟合,求出斜率 k ,再由式(9)求出有效水分扩散系数 D_{eff} 。

干燥能耗以每干燥一个单位质量水分的耗能计算,则干燥过程中总脱水量和干燥能耗为^[18]

$$m_1 = m \frac{C_1 - C_2}{1 - C_1} \quad (10)$$

$$N = \frac{3600 P' t}{m_1} \quad (11)$$

式中 m_1 ——总脱水量, kg
 m ——绝干物料质量, kg

C_1 ——物料初始湿基含水率, %

C_2 ——物料最终湿基含水率, %

N ——干燥能耗, kJ/kg

P' ——功率, kW

1.4.5 低场核磁共振检测

当设备温度稳定在 32℃ 左右时, 打开设备, 对样品进行信号采集^[19]。称量样品至 (1.00 ± 0.02) g, 采用核磁共振分析软件中的多脉冲回波序列采集样品的横向弛豫时间 T_2 , 并利用反演软件得到 T_2 反演谱。参数设置如下: 质子共振频率主值 21 MHz, 采样点数 200 010, 前置放大倍数 1, 采样等待时间 400 ms, 回波时间 0.200 ms, 回拨个数 5 000, 采样频率 200 MHz, 模拟增益 20.0 dB, 累加次数 16。每组试验重复 3 次。

1.4.6 磁共振成像

通过多层自旋回拨序列采集样品的 H^+ 质子密度图像。参数设置如下: 层数 3, 层厚 5 mm, 层间隙 2 mm, 重复采样等待时间 500 ms, 累加次数 2, 回拨时间 20 ms, 读取大小 256, 相位大小 192。每组试验重复 3 次。

1.5 数据处理

采用 Matlab 2014a 数学软件进行模拟; 采用 Excel 2010 软件进行数据整理; 采用 Origin 8.5 软件进行试验结果图的绘制; 采用 PASW Statistics 18.0 统计分析软件对试验数据进行统计分析。

2 结果与分析

2.1 双频超声空化气泡运动的数值模拟

选择超声波频率分别为单频 28 kHz 和双频 28 kHz + 28 kHz 的条件下进行空化气泡径向壁运动的模拟, 数值模拟结果如图 2 所示。

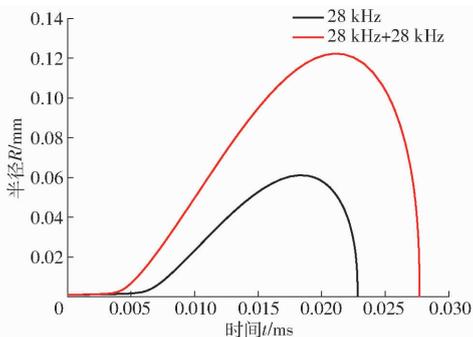


图 2 空化泡半径随单频和双频激励的变化规律

Fig. 2 Variation of cavitation bubble radius with single frequency and double frequency excitation

从图 2 可以看出, 在频率为 28 kHz 的单频超声场中, 空化气泡最大半径是初始半径的 61 倍; 在频率为 28 kHz + 28 kHz 的双频超声场中, 空化气泡最大半径是初始半径的 122 倍。在总声强相同的情况

下, 与单频超声激励相比, 双频超声激励空化气泡最大半径增大效果明显, 空化气泡的振幅明显变大, 较高的声压幅度会使空化进行得更加剧烈, 空化效果变好^[12]。这是由于双频超声中, 超声所产生的空化气泡可以产生许多新的空化核, 这些空化核不仅可以再次生长成新的空化气泡, 而且可以为另一个超声提供新的空化核。因此, 空化效应显著增加, 反应器的能量效率也得到加强^[13]。同时, 双频超声产生的二次效应增强了物料与空气的交换, 间接改变了空化气泡的初始半径, 增强了空化效应。因此, 在声强和其他条件相同的情况下, 实际应用中采用双频复合超声可提高空化效果。

2.2 超声波频率对干燥特性的影响

在超声波总功率为 100 W、温度为 50℃、真空度为 -0.1 MPa、全程超声的条件下进行干燥, 超声波频率分别取 28 kHz、28 kHz + 28 kHz, 不同超声波频率下的全蛋液干燥曲线及干燥速率曲线如图 3 所示 (图中大写字母表示当 $p < 0.05$ 时同一时间点不同频率的差异显著性, 小写字母表示当 $p < 0.05$ 时同一频率不同时间点的差异显著性)。

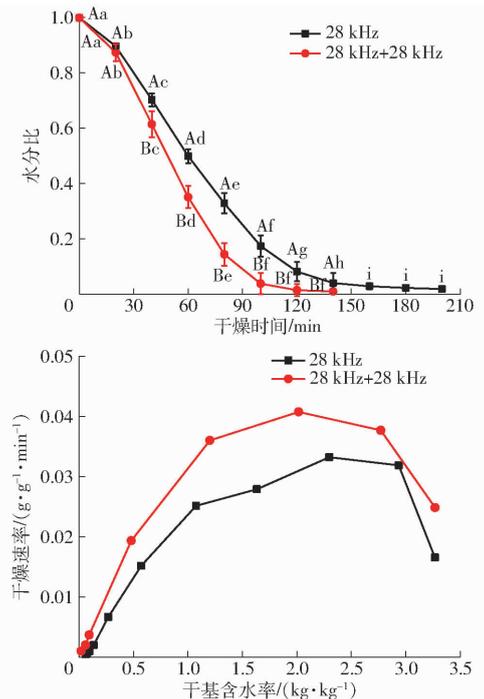


图 3 超声波频率对干燥特性的影响

Fig. 3 Effects of ultrasonic frequency on drying characteristics

由图 3 可知, 在总声强相同的条件下, 与单频 28 kHz 干燥时间 200 min 相比, 双频 28 kHz + 28 kHz 的干燥时间约降至 140 min, 干燥时间缩短了 30%。与单频 28 kHz 平均干燥速率 0.014 6 g/(g·min) 相比, 双频 28 kHz + 28 kHz 的平均干燥速率为 0.020 67 g/(g·min), 提高了 41.6%。这是由于使用双频超声, 超声波的波形会出现叠加相长的情况, 振幅大幅度增加, 超

声波所产生的空化效应、机械效应和热效应都得到了增强,进而提高了水分从样品内部向表面的移动速度,促进了热渗透及传热速率,导致更快的水分蒸发速率^[20]。且数值模拟结果进一步证明了双频超声的空化效果要优于单频超声,双频超声对全蛋液的作用强度必然显著增加。差异显著性分析表明,使用单频 28 kHz,干燥时间为 160、180、200 min 时,水分比之间差异不显著;使用双频 28 kHz + 28 kHz,干燥时间为 100、120、140 min 时,水分比之

间差异不显著,说明此时干燥已基本结束。且在 $p < 0.05$ 时,单频与双频干燥之间差异显著,可说明双频对于缩短干燥时间和提高干燥速率是有效的,进而可提高能量效率。

2.3 有效水分扩散系数及干燥能耗计算

将本试验干燥过程中的试验数据转换为 $-\ln M_R$ 与 t ,并采用 Origin 8.5 软件进行线性拟合,拟合方程的斜率为 k ,根据式(9)计算得到 D_{eff} ,计算结果如表 1 所示。

表 1 超声真空干燥全蛋液的水分有效扩散系数及其干燥能耗

Tab.1 Effective diffusion coefficient of moisture in vacuum drying whole egg liquid and its drying energy consumption

超声频率/kHz	线性模拟方程	有效水分扩散系数 $D_{\text{eff}}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	干燥能耗/ $(\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1})$
28	$\ln M_R = -0.02044t + 0.212$	5.178×10^{-8}	$(1.6873 \pm 0.57) \times 10^{5a}$
28 + 28	$\ln M_R = -0.04194t + 0.772$	1.062×10^{-7}	$(1.1322 \pm 0.23) \times 10^{5b}$

注:同列小写字母不同表示差异显著($p < 0.05$),下同。

有效水分扩散系数是物理和热学特性中的重要概念,它被用于描述在食物干燥过程中速率下降期间水分的输送^[1]。由表 1 可知,双频超声作用于全蛋液时,有效水分扩散系数从使用单频超声作用时的 $5.178 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 增加到 $1.062 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$,增加了 1 倍。因此,与单频超声相比,使用双频超声对水分扩散影响更大。这是由于使用双频超声时,全蛋液内水分子动能增大,使得水分扩散能力增大。这与干燥速率增加规律一致。不同频率对超声真空干燥全蛋液的干燥能耗影响差异显著。使用单频超声真空干燥,其能耗约为双频超声真空干燥能耗的 1.5 倍,说明在其它条件相同时,使用双频超声比单频超声更节能。

2.4 超声频率对横向弛豫时间的影响

全蛋液在干燥过程中伴随有复杂的物理化学反应。通过 LF-NMR 技术研究不同干燥时间全蛋液内部水分状态及水分迁移规律,可以更好地了解在干燥过程中单频和双频超声波对全蛋液内部水分状态的影响。横向弛豫时间和峰面积可反映水分子的性质、含量及脱除水分的难易程度,较短的横向弛豫时间表示水分子与物料中大分子结构之间存在着紧密联系,较长的横向弛豫时间则表现为水分子与蛋白质等大分子结构之间较低的结合能以及水分子较高的迁移率^[21]。氢质子的结合度与样品的内部结构高度相关,全蛋液内部水分与其他成分之间的相互作用是影响氢质子弛豫过程的关键因素。

单频和双频条件下超声真空干燥全蛋液的横向弛豫时间 T_2 反演谱如图 4 所示。从横向弛豫时间 T_2 反演谱中可看出,每个曲线上都有 3~4 个波峰,其表示样品中水分所存在的不同状态^[22]。按照波峰所在区域划分水分状态,该反演谱 T_2 的范围为 T_{21} (0.1 ~

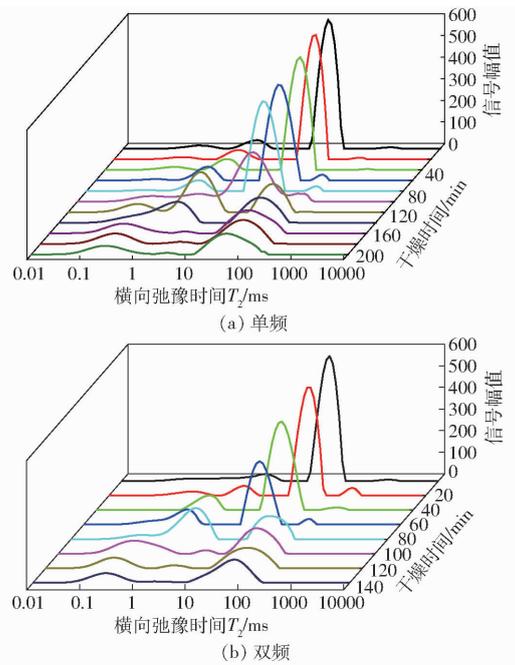


图 4 超声频率对横向弛豫时间影响的反演谱
Fig.4 Effect of ultrasonic frequency on transverse relaxation time

1 ms)、 T_{22} (1 ~ 10 ms)、 T_{23} (10 ~ 1 000 ms)、 T_{24} (1 000 ~ 10 000 ms),其对应的峰面积分别为 A_{21} 、 A_{22} 、 A_{23} 、 A_{24} 。其中弛豫时间 T_{21} 的部分水分子被定义为结合水,这部分水分子存在于溶质或其他非水组分附近,与溶质分子之间通过化学键结合,具有与同一体系中其它水相显著不同的性质。弛豫时间 T_{22} 的部分水分子被定义为半结合水,可以代表与大分子组织结合的轻度结合水^[6,23]。根据文献[24],可将弛豫时间 T_{23} 和 T_{24} 的部分水分子一起定义为自由水或游离水,这部分水分子在生物体内或细胞内可以自由流动的水,是良好的溶剂和运输工具。

由图 4 可知,在整个干燥过程中,反演图谱中

峰的位置整体向左移动,且总信号幅值减小,横向弛豫时间缩短。横向弛豫时间越短,说明物料中的水分流动性越小。在干燥过程中,前期自由水较易脱除,整体峰面积减少较快,对应的干燥速率较快;中后期,随着大量自由水的脱除,与之相比,半结合水与结合水不易脱除,整体峰面积下降速度减慢,对应的干燥速率降低,这与干燥特性研究结果一致。

每个采样时间在 28 kHz 和 28 kHz + 28 kHz 下真空干燥全蛋液的 T_2 和峰面积 A_2 的定量数据如表 2、3 所示。在干燥初期,反演谱中自由水对应的信号幅值逐渐减小,横向弛豫时间逐渐缩短,峰面积也在减小。自由水先脱除,是因为自由水流动性大,与大分子物质结合的能力弱^[25]。峰面积减小的原因是,大部分自由水被蒸发,小部分自由水在浓度梯度的作用下,一部分转化为半结合水,另一部分与蛋白质等大分子物质结合,使结合水含量升高^[26]。随着自由水大量脱除,干燥以脱除结合水、半结合水为主,表现为结合水和半结合水对应的信号幅值和横向弛豫时间逐渐开始减小,到干燥后期,半结合水大量损失,其峰面积逐渐趋于零^[27]。此时 H^+ 通过氢键与蛋白质等大分子物质紧密结合,则表现为 T_{21} 所

对应的峰面积不再减小,其对应的质子库被指定为与蛋白质相互作用的水^[28]。

在整个干燥过程中, T_{21} 和 T_{22} 的横向弛豫时间几乎没有变化,表明其所代表的水分迁移率不受干燥时间延长的影响。在干燥过程中,超声频率为 28 kHz、干燥时间为 140 min 及超声频率为 28 kHz + 28 kHz、干燥时间为 40 min 和 60 min 时,出现 T_{22} 消失,这可能是因为较高的干燥温度加速 T_{22} 的左移,导致 T_{21} 和 T_{22} 部分重叠,另一方面,半结合水容易转化成结合水或者自由水,导致半结合水的损失^[29]。在频率 28 kHz 时, T_{23} 对应的峰面积 A_{23} 从 3 912.892 g^{-1} 降至 1 425.71 g^{-1} , T_{24} 对应的峰面积 A_{24} 在干燥时间为 140 min 时已完全消失;超声频率为 28 kHz + 28 kHz 时, T_{23} 对应的峰面积 A_{23} 从 3 912.892 g^{-1} 降至 1 302.397 g^{-1} , T_{24} 对应的峰面积 A_{24} 在干燥时间为 80 min 时已完全消失。 T_{24} 消失,是因为 T_{23} 与 T_{24} 所代表的水分均为自由水,随着干燥的进行, T_{24} 所代表的峰向左迁移,与 T_{23} 所代表的峰重合。根据文献[30]的研究,在干燥中后期,自由水已基本除去,然而 T_{23} 所对应的信号幅值并未趋于零,是因为 T_{23} 所对应的峰内存在有脂质峰,水与脂质相结合使自由水对应的峰面积没有减小到零^[31]。文献[32]认

表 2 28 kHz 超声真空干燥全蛋液的横向弛豫时间及峰面积

Tab. 2 Transverse relaxation time and peak area of whole egg liquid with 28 kHz ultrasonic vacuum drying

干燥时 间/min	T_2/ms				A_2/g^{-1}			
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	T_{24}	A_{21}	A_{22}	A_{23}	A_{24}
0	(0.285 ± 0.08) ^{bc}	(3.511 ± 0.94) ^a	(75.646 ± 8.01) ^a	(1 072.267 ± 8.67) ^a	(149.058 ± 22.20) ^e	(294.617 ± 37.56) ^e	(3 912.892 ± 16.19) ^a	(33.096 ± 0.40) ^d
20	(0.215 ± 0.03) ^c	(2.310 ± 0.87) ^b	(65.793 ± 0.10) ^{bc}	(932.603 ± 8.91) ^b	(124.368 ± 17.23) ^e	(360.911 ± 1.22) ^d	(3 757.840 ± 10.20) ^b	(13.210 ± 2.90) ^e
40	(0.187 ± 0.05) ^c	(2.009 ± 0.18) ^{bc}	(49.770 ± 8.57) ^d	(464.159 ± 7.39) ^c	(90.652 ± 5.69) ^{ef}	(322.316 ± 7.17) ^{de}	(3 637.860 ± 33.84) ^c	(25.872 ± 13.76) ^d
60	(0.142 ± 0.02) ^e	(1.322 ± 0.14) ^c	(28.480 ± 3.02) ^{ef}	(265.609 ± 0.98) ^e	(51.308 ± 3.05) ^f	(486.950 ± 14.74) ^b	(3 522.051 ± 20.02) ^d	(92.518 ± 4.71) ^b
80	(0.187 ± 0.02) ^e	(1.129 ± 0.18) ^c	(21.544 ± 0.38) ^f	(174.753 ± 3.71) ^f	(41.046 ± 37.14) ^{fg}	(389.560 ± 14.67) ^{cd}	(3 276.323 ± 22.30) ^c	(74.014 ± 4.58) ^c
100	(0.248 ± 0.05) ^{bc}	(2.009 ± 0.24) ^{bc}	(32.745 ± 7.92) ^e	(200.923 ± 7.13) ^c	(324.116 ± 17.05) ^d	(411.018 ± 10.99) ^c	(2 743.380 ± 13.10) ^f	(210.300 ± 14.67) ^a
120	(0.215 ± 0.02) ^e	(3.054 ± 0.32) ^{ab}	(75.646 ± 6.97) ^{ab}	(305.386 ± 3.81) ^d	(401.072 ± 8.78) ^c	(1 904.271 ± 10.00) ^a	(1 148.461 ± 8.03) ⁱ	(5.233 ± 4.24) ^e
140	(1.748 ± 0.16) ^a		(65.793 ± 2.68) ^{bc}		(1 514.397 ± 0.09) ^a		(1 365.128 ± 17.77) ^b	
160	(0.526 ± 0.01) ^b	(4.642 ± 0.80) ^a	(57.224 ± 6.06) ^c		(604.137 ± 25.73) ^b	(69.648 ± 15.09) ^f	(1 457.057 ± 6.38) ^g	
180	(0.248 ± 0.07) ^{bc}	(3.511 ± 0.36) ^a	(57.224 ± 0.87) ^c		(581.353 ± 8.03) ^b	(60.856 ± 7.68) ^f	(1 448.039 ± 5.68) ^g	
200	(0.215 ± 0.02) ^e	(3.012 ± 0.01) ^{ab}	(43.288 ± 2.32) ^{de}		(570.221 ± 7.87) ^b	(8.853 ± 3.64) ^g	(1 425.710 ± 1.69) ^g	

表3 28 kHz + 28 kHz 超声真空干燥全蛋液的横向弛豫时间及峰面积

Tab.3 Transverse relaxation time and peak area of whole egg liquid with 28 kHz + 28 kHz ultrasonic vacuum drying

干燥时间/min	T_2/ms				A_2/g^{-1}			
	T_{21}	T_{22}	T_{23}	T_{24}	A_{21}	A_{22}	A_{23}	A_{24}
0	(0.215 ± 0.08) ^c	(5.337 ± 0.94) ^{ab}	(86.975 ± 6.54) ^a	(811.131 ± 7.87) ^a	(121.139 ± 22.20) ^f	(408.101 ± 12.80) ^b	(3 912.892 ± 25.37) ^a	(33.096 ± 7.90) ^b
	(0.376 ± 0.12) ^c	(3.511 ± 0.49) ^{ab}	(65.793 ± 0.08) ^b	(403.702 ± 2.62) ^b	(190.173 ± 12.65) ^{ef}	(287.443 ± 19.25) ^c	(3 834.990 ± 3.42) ^b	(143.691 ± 6.19) ^a
20	(2.310 ± 0.40) ^a		(49.770 ± 7.00) ^c	(351.119 ± 2.74) ^c	(545.133 ± 32.27) ^{ed}		(3 791.150 ± 6.26) ^c	(69.554 ± 17.00) ^b
	(0.870 ± 0.26) ^b		(21.544 ± 4.00) ^d	(174.750 ± 3.71) ^d	(718.939 ± 45.96) ^b		(2 282.544 ± 26.55) ^d	(134.009 ± 2.83) ^a
40	(0.215 ± 0.01) ^c	(2.310 ± 0.22) ^c	(70.162 ± 2.24) ^b		(195.157 ± 34.31) ^e	(1 555.819 ± 18.52) ^a	(1 124.743 ± 4.95) ^e	
	(0.284 ± 0.07) ^c	(6.136 ± 1.48) ^a	(67.335 ± 5.45) ^b		(936.176 ± 23.92) ^a	(79.966 ± 23.96) ^d	(1 567.581 ± 19.50) ^e	
60	(0.187 ± 0.01) ^c	(2.656 ± 0.46) ^c	(65.793 ± 0.85) ^b		(546.305 ± 18.60) ^c	(41.380 ± 8.05) ^d	(1 335.563 ± 3.14) ^f	
	(0.248 ± 0.02) ^c	(2.011 ± 0.70) ^c	(57.224 ± 6.06) ^b		(458.770 ± 7.94) ^d	(8.853 ± 3.64) ^e	(1 302.397 ± 5.38) ^f	
80								
100								
120								
140								

为在横向弛豫时间 10 ~ 100 ms 内存在脂质的特征弛豫峰。文献[33]在测量主要蛋黄成分的横向弛豫时间时,认为 T_{23} 所对应的质子库可分配给脂质以及脂质与水相互作用的质子。

2.5 全蛋液干燥过程的核磁共振图像分析

作为一种非侵入性方法,核磁共振成像技术

(MRI)已被应用于显示食品中水分含量及其分布状态。采集在单频 28 kHz 和双频 28 kHz + 28 kHz 超声作用下,真空干燥全蛋液不同时间段的 H^+ 质子密度图像,经纽迈核磁共振图像处理软件处理后得到图像如图 5 所示。

由图 5 可知,随着干燥的进行,全蛋液的 H^+ 质

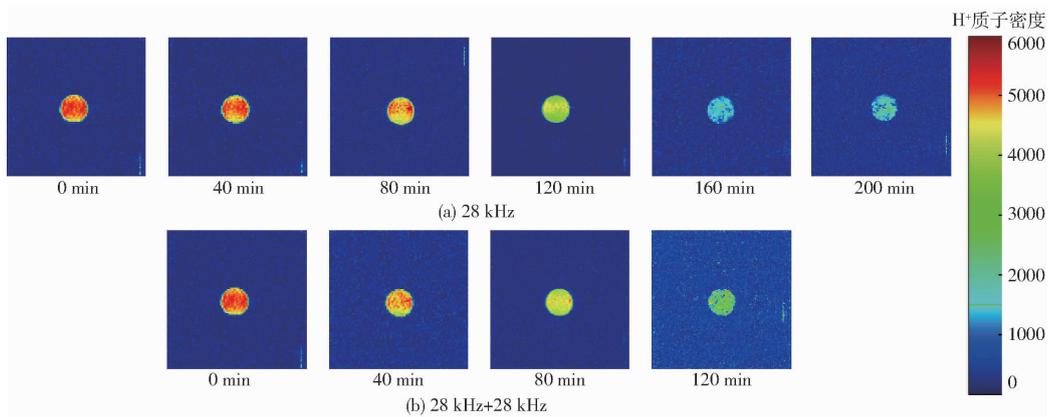


图5 单频和双频条件下全蛋液干燥过程中 H^+ 质子密度图像

Fig.5 H^+ proton density image during whole egg liquid drying under single-frequency and dual-frequency conditions

子密度图像的亮度逐渐降低,红色区域持续减小,表明在干燥过程中,水的松弛信号越长,含水率越小,这是因为超声干燥所产生的能量被物料吸收转化为热能,导致物料中水分迁移、蒸发,大量自由水被除去,图像变暗^[34]。图中红色区域由外到内逐渐减小,说明采集到的信号强度从外到内逐渐减小,这是因为在干燥时,物料内部水分比表面水分更难脱除,因此物料表面的水分先失去,这时由于内外浓度差,物料内部水分会向外部迁移,图中对应红色区域表现出下降趋势^[6]。在相同时间段,相比于单频超声

干燥,使用双频超声干燥所得到的 H^+ 质子密度图像亮度更低,图像信号强度更弱,这说明双频超声更易促进全蛋液内部水分脱除。从图 5 还可以看出,图像颜色明暗相间,这表示干燥样品中的水分分布不均匀。文献[35]观察到在干燥结束时, H^+ 质子密度图像已看不到,其图形难以辨认,然而图 5 中在干燥最后阶段,虽然含水率的降低导致 MRI 图像不清楚,但仍可看到 MRI 图像。两者现象不一致,可能的原因是部分水分子与脂质、蛋白质等大分子物质结合导致 H^+ 质子信号仍可以被采集,这与前文

横向弛豫时间研究结果一致。

3 结论

(1)研究了双频超声真空干燥全蛋液的可行性,证实了双频超声波在全蛋液干燥中的有效性。双频超声空化气泡运动的数值模拟结果表明,相同频率的双频超声比声压幅值为其两倍的单频超声具有更好的空化效果。双频超声干燥试验结果表明,使用双频超声,干燥时间缩短了30%,平均干燥速率提高了41.6%,这说明双频超声有利于缩短物料干燥时间和提高干燥速率,进而可提高能量效率。

(2)运用低场核磁共振技术及磁共振成像技术

进行检测,结果表明,使用双频超声时, T_2 反演谱图上总体峰面积的下降较单频超声显著,说明双频超声有利于提高物料内水分的流动性,更有利于干燥的进行。干燥初期,自由水较易脱除,反演谱中其对应的信号幅值逐渐减小,横向弛豫时间逐渐缩短,峰面积逐渐下降;在干燥中后期,结合水和半结合水对应的信号幅值和横向弛豫时间逐渐开始减小和缩短。干燥结束时, T_{22} 所对应的峰面积趋于零。

(3)磁共振成像结果可直观显示物料在干燥过程中水分分布情况。成像结果显示,在同一时间段,双频超声干燥比单频超声干燥的 H^+ 质子密度图像亮度低,说明双频超声更易促进全蛋液内部水分脱除。

参 考 文 献

- [1] BASLAR M, KILICLI M, YALINKILIC B. Dehydration kinetics of salmon and trout fillets using ultrasonic vacuum drying as a novel technique [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2015, 27:495 - 502.
- [2] BASLAR M, KILICLI M, TOKER O S, et al. Ultrasonic vacuum drying technique as a novel process for shortening the drying period for beef and chicken meats [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2014, 26:182 - 190.
- [3] 崔方玲, 纪威. 超声空化气泡动力学仿真及其影响因素分析 [J]. *农业工程学报*, 2013, 29(17): 24 - 29.
CUI Fangling, JI Wei. Dynamic simulation of ultrasonic cavitation bubble and analysis of its influencing factors [J]. *Transactions of the CSAE*, 2013, 29(17): 24 - 29. (in Chinese)
- [4] 李凯, 蒙丽丹, 苏佳廷, 等. 双频超声强化酯交换合成蔗糖月桂酸单酯工艺 [J]. *应用化工*, 2016, 45(7): 1224 - 1227, 1231.
LI Kai, MENG Lidan, SU Jiating, et al. Synthesis of sucrose laurate via transesterification under dual-frequency ultrasonic irradiation [J]. *Applied Chemical Industry*, 2016, 45(7): 1224 - 1227, 1231. (in Chinese)
- [5] 李娜, 李瑜. 利用低场核磁共振技术分析冬瓜真空干燥过程中的内部水分变化 [J]. *食品科学*, 2016, 37(23): 84 - 88.
LI Na, LI Yu. Analysis of internal moisture changes of *Benincasa hispida* during vacuum drying using low-field NMR [J]. *Food Science*, 2016, 37(23): 84 - 88. (in Chinese)
- [6] CHENG S, TANG Y, ZHANG T, et al. Approach for monitoring the dynamic states of water in shrimp during drying process with LF - NMR and MRI [J]. *Drying Technology*, 2018, 36(7): 841 - 848.
- [7] 杜利平, 崔莉, 赵恒强, 等. 基于低场核磁技术的不同花期金银花红外干燥过程中的水分变化 [J]. *现代食品科技*, 2017, 33(9): 189 - 194, 201.
DU Liping, CUI Li, ZHAO Hengqiang, et al. Analysis of moisture changes in flos *loniceræ* at different flowering stages during infrared drying using low-field NMR [J]. *Modern Food Science and Technology*, 2017, 33(9): 189 - 194, 201. (in Chinese)
- [8] 中华人民共和国国家卫生和计划生育委员会. GB 5009.3—2016 食品安全国家标准水分的测定 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [9] 马怡童, 朱文学, 白喜婷, 等. 超声强化真空干燥全蛋液的干燥特性与动力学模型 [J]. *食品科学*, 2018, 39(3): 142 - 149.
MA Yitong, ZHU Wenxue, BAI Xiting, et al. Drying characteristics and kinetic model of liquid whole egg during ultrasound-reinforced vacuum drying [J]. *Food Science*, 2018, 39(3): 142 - 149. (in Chinese)
- [10] 王璨. 多频组合超声强化酶法制备大蒜风味物质的技术研究 [D]. 北京: 北京工商大学, 2010.
- [11] 张磊, 文青, 赵子梦, 等. 基于多模式超声场作用下的空泡空化机理 [J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(3): 302 - 307.
ZHANG Lei, WEN Qing, ZHAO Zimeng, et al. Cavitation mechanism of bubbles under multi-mode ultrasonic field [J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2017, 38(3): 302 - 307. (in Chinese)
- [12] DONG C, CHEN J, GUAN R, et al. Dual-frequency ultrasound combined with alkali pretreatment of corn stalk for enhanced biogas production [J]. *Renewable Energy*, 2018, 127: 444 - 451.
- [13] CHEN J, HUANG X, QI Y, et al. Process optimization of ultrasonic extraction of puerarin based on support vector machine [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2014, 22(7): 735 - 741.
- [14] 杨日福, 张凡, 耿琳琳. 双频超声空化气泡动力学影响因素分析 [J]. *计算机与应用化学*, 2016, 33(6): 623 - 627.
YANG Rifu, ZHANG Fan, GENG Linlin. Factors analysis of cavitation bubble dynamics driven by dual frequency ultrasound [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2016, 33(6): 623 - 627. (in Chinese)
- [15] 魏彦君. 南美白对虾超声波辅助热泵干燥动力学及品质特性研究 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2014.
- [16] 刘云宏, 李晓芳, 苗帅, 等. 南瓜片超声-远红外辐射干燥特性及微观结构 [J]. *农业工程学报*, 2016, 32(10): 277 - 286.

- LIU Yunhong, LI Xiaofang, MIAO Shuai, et al. Drying characteristics and microstructures of pumpkin slices with ultrasound combined far-infrared radiation [J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32 (10): 277 – 286. (in Chinese)
- [17] 张鹏飞, 吕健, 毕金峰, 等. 超声及超声渗透预处理对红外辐射干燥特性研究[J]. 现代食品科技, 2016, 32(11): 197 – 202. ZHANG Pengfei, LÜ Jian, BI Jinfeng, et al. Effect of ultrasound and ultrasound-assisted osmotic dehydration on infrared radiation drying characteristics of peach slices [J]. Modern Food Science and Technology, 2016, 32 (11): 197 – 202. (in Chinese)
- [18] 任广跃, 刘亚男, 乔小全, 等. 基于变异系数权重法对怀山药干燥全粉品质的评价[J]. 食品科学, 2017, 38(1): 53 – 59. REN Guangyue, LIU Ya'nan, QIAO Xiaoquan, et al. Quality evaluation of Chinese yam drying powder based on variation coefficient weight [J]. Food Science, 2017, 38 (1): 53 – 59. (in Chinese)
- [19] 刘云宏, 孙畅莹, 曾雅. 直触式超声功率对梨片超声强化热风干燥水分迁移的影响 [J]. 农业工程学报, 2018, 34(19): 284 – 292. LIU Yunhong, SUN Changying, ZENG Ya. Effect of contact ultrasound power on internal moisture migration of pear slices during ultrasound enhanced hot air drying [J]. Transactions of the CSAE, 2018, 34(19): 284 – 292. (in Chinese)
- [20] SU Y, ZHANG M, BHANDARI B, et al. Enhancement of water removing and the quality of fried purple-fleshed sweet potato in the vacuum frying by combined power ultrasound and microwave technology [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 44: 368 – 379.
- [21] LI M, WANG H, ZHAO G, et al. Determining the drying degree and quality of chicken jerky by LF – NMR [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 139: 43 – 49.
- [22] 吕为乔, 韩清华, 李树君, 等. 微波干燥姜片模型建立与去水机理分析 [J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(4): 233 – 237. LÜ Weiqiao, HAN Qinghua, LI Shujun, et al. Analysis of microwave drying model and water removing mechanism of ginger slices [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(4): 233 – 237. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20150434&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.04.034. (in Chinese)
- [23] 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/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(12): 240 – 245. WANG Xiangyou, WEI Zhongcai, SUN Chuanzhu, et al. Moisture transfer characteristic of carrot slices by infrared radiation drying [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(12): 240 – 245. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20151232&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.12.032. (in Chinese)
- [24] LI J, LI X, WANG C, et al. Characteristics of gelling and water holding properties of hen egg white/yolk gel with NaCl addition [J]. Food Hydrocolloids, 2018, 77: 887 – 893.
- [25] 王雪媛, 陈芹芹, 毕金峰, 等. 热风-脉动压差闪蒸干燥对苹果片水分及微观结构的影响 [J]. 农业工程学报, 2015, 31(20): 287 – 293. WANG Xueyuan, CHEN Qinqin, BI Jinfeng, et al. Effect of hot air-pulsed sudden decompression flashing drying on moisture and microstructure in apple slices [J]. Transactions of the CSAE, 2015, 31(20): 287 – 293. (in Chinese)
- [26] 李定金, 段振华, 刘艳, 等. 利用低场核磁共振技术研究调味山药片真空微波干燥过程中水分的变化规律 [J]. 食品科学, 2019, 40(5): 116 – 123. LI Dingjin, DUAN Zhenhua, LIU Yan, et al. Variation in water content during vacuum microwave drying of flavored yam chips process analyzed by low-field nuclear magnetic resonance imaging [J]. Food Science, 2019, 40(5): 116 – 123. (in Chinese)
- [27] ZHAO Y, CHEN Z, LI J, et al. Changes of microstructure characteristics and intermolecular interactions of preserved egg white gel during pickling [J]. Food Chemistry, 2016, 203: 323 – 330.
- [28] LUYTS A, WILDERJANS E, VAN HAESDONCK I, et al. Relative importance of moisture migration and amylopectin retrogradation for pound cake crumb firming [J]. Food Chemistry, 2013, 141(4): 3960 – 3966.
- [29] 阚建全. 食品化学 [M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2008: 457.
- [30] 刘宗博, 张钟元, 李大婧, 等. 双孢菇远红外干燥过程中内部水分的变化规律 [J]. 食品科学, 2016, 37(9): 82 – 86. LIU Zongbo, ZHANG Zhongyuan, LI Dajing, et al. Analysis of moisture change during far-infrared drying of *Agaricus bisporus* [J]. Food Science, 2016, 37(9): 82 – 86. (in Chinese)
- [31] CHENG S, ZHANG T, WANG X, et al. Influence of salting processes on water and lipid dynamics, physicochemical and microstructure of duck egg [J]. LWT—Food Science and Technology, 2018, 95: 143 – 149.
- [32] ZHU W, WANG X, CHEN L. Rapid detection of peanut oil adulteration using low-field nuclear magnetic resonance and chemometrics [J]. Food Chemistry, 2017, 216: 268 – 274.
- [33] AU C, WANG T, ACEVEDO N C. Development of a low resolution H – 1 NMR spectroscopic technique for the study of matrix mobility in fresh and freeze-thawed hen egg yolk [J]. Food Chemistry, 2016, 204: 159 – 166.
- [34] ADILETTA G, IANNONE G, RUSSO P, et al. Moisture migration by magnetic resonance imaging during eggplant drying: a preliminary study [J]. International Journal of Food Science and Technology, 2014, 49(12): 2602 – 2609.
- [35] CHENG S, ZHANG T, YAO L, et al. Use of low-field-NMR and MRI to characterize water mobility and distribution in pacific oyster (*Crassostrea gigas*) during drying process [J]. Drying Technology, 2018, 36(5): 630 – 636.