

文章编号:1001-7380(2018)06-0008-04

低场核磁共振技术对香樟种子水分变化的研究

宣 艳¹, 孙 旭², 向义龙¹, 徐 莉³, 杨 静¹, 高步红¹, 唐 颖¹

(1. 南京林业大学现代分析测试中心, 江苏 南京 210037; 2. 南京林业大学信息科学技术学院, 江苏 南京 210037;
3. 南京林业大学理学院, 江苏 南京 210037)

摘要:利用低场核磁共振技术可以分析干燥过程中香樟种子的弛豫特性。采集弛豫衰减信号,使用同时逐次再现技术(SIRT)得到氢核的横向弛豫时间(T_2)反演图谱,并对不同阶段的香樟种子内部水分的分布、转换以及含水率与核磁共振信号量之间的相关性进行了分析。结果表明:干燥过程中香樟种子的干燥速率随着干燥温度的升高而增加,香樟种子中存在3种不同状态的水,分别是结合水、不易流动水和自由水。在干燥过程中结合水的峰位变化不大,不易流动水和自由水的峰位均有起伏现象产生,干基含水率与其核磁共振信号量之间有较显著的线性关系,相关系数达到0.984 4。在干燥和存储过程中,可通过测试低场核磁共振信号量快速得出香樟种子的含水率。

关键词:核磁共振;香樟;种子;水分变化;弛豫时间;反演谱;相关性

中图分类号:Q64;Q944.59;Q945.6⁺6;S792.23 **文献标志码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1001-7380.2018.06.002

Analysis of internal moisture change of camphor seeds during drying by low field-NMR

Xuan Yan¹, Sun Xu², Xiang Yilong¹, Xu Li³, Yang Jing¹, Gao Buhong¹, Tang Ying¹

(1. Advanced Analysis and Testing Center, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. College of Information Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;
3. College of Science, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: A low field NMR (Nuclear Magnetic Resonance) technique was used to collect the transverse relaxation attenuation signal of camphor seeds at different drying temperatures. The transverse relaxation time of the hydrogen nucleus was obtained by SIRT (Simultaneous Iterative Reconstruction Technique) inversion, and the correlation between the moisture content of the dry base and the amplitude of the NMR signal was studied at different stages. The results showed that the water in camphor seeds was mainly distributed as strongly bound water, weakly bound water and free water. During the drying process, the peak position of the strongly bound water remained unchanged, but the peak positions of the weakly bound water and the free water fluctuated. The drying rate increased with the increase of the drying temperature. There was a very significant linear relationship between the total NMR signal amplitude and moisture content of drying base, and the correlation coefficient reached 0.984 4.

Key words: Nuclear Magnetic Resonance (NMR); Camphor tree; Seed; Moisture change; Transverse relaxation time; Inversion spectrum; Correlation

香樟 [*Cinnamomum camphora* (L.) Presl] 是樟科樟属的阔叶乔木,枝叶茂密,四季常绿,被广泛用作风景树、庭荫树、防护林等树木,在我国长江以南地区被广泛种植^[1-4]。香樟向周围散发着特殊的香气和挥发性油脂,具有驱虫和抗腐的功能。香樟的根、

茎和果实中含有活性成分樟油^[5-6],而香樟叶主要含有挥发性的茨烯、 α -蒎烯、 β -蒎烯、桉叶素、芳樟醇和黄樟素等成分^[7]。香樟的果实具有一定的药理作用,能祛湿、止痛、止泻,以及具有降血脂、降胆固醇等作用。香樟种子的核仁中脂肪、油含量逾 55%,脂肪酸

收稿日期:2018-10-18;修回日期:2018-10-30

作者简介:宣 艳(1978-),女,安徽滁州人,实验师,博士。主要从事现代测试分析技术在农林作物研究中的应用工作。E-mail: xuanyannfu@njfu.edu.cn。

主要是癸酸和月桂酸^[8-9]。近年来,随着城市区域扩张和绿化建设,许多地区选种香樟,因此对于香樟种子干燥和存储的研究就变得尤为重要。

低场核磁共振技术(Low field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)可以通过测定物质中的氢核在磁场和射频信号作用下的横向和纵向弛豫时间的长短,来研究材料内部水分的分布、迁移、含水量以及与之相关的其他性质。该方法已经成为检测材料内部水分分布的重要技术之一。目前,LF-NMR被广泛应用于瓜果蔬菜、肉类、粮油等干燥过程中水分迁移的研究^[10-19]。

本文主要利用 LF-NMR 获取成熟香樟种子在干燥过程中的横向弛豫时间及其信号幅度,来探讨干燥过程中树种内部不同组分的水和含水率的变化,为香樟种子干燥和存储条件的改进及含水率的快速检测提供更为科学的依据。

1 材料和方法

1.1 试验仪器

低场核磁共振仪购自上海纽迈电子科技有限公司(共振频率 21 MHz,磁体温度 32 ℃,探头线圈直径 10 mm);DHG-9123A 型电热鼓风恒温干燥箱购自上海精宏实验设备有限公司;BSA224S 型电子天平购自北京赛多利斯科学仪器有限公司。

1.2 试验方法

1.2.1 材料 香樟果实于 2017 年 11 月中旬采摘于南京林业大学校园内,并于 4 ℃ 冰箱中贮藏。待测试样品选择表面完整无损的香樟果实,用去离子水冲洗 3—5 次,去除果肉,在无尘吸水纸上除去种子表面水分备用。干燥处理前,取适量的香樟种子放入恒温干燥箱中,测出香樟种子的平均含水率为 46.3%。

1.2.2 干燥处理 干燥试验在电热恒温鼓风干燥箱中进行,热风温度和时间影响着材料的干燥。本文分别选择了 60,70,80,90,100,110 ℃ 这 6 个温度进行研究。称取处理干净的香樟种子 10 粒并编号,设置 5 组平行样品,分别置于热风干燥箱中进行干燥处理,每隔一定时间取出,测试横向弛豫时间,直到香樟种子的含水率降至 10% 左右,获得一系列数据。

1.2.3 数据的采集及反演 使用 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)^[20-21] 序列采集树种的信号,运用迭代的方法,将采集到的衰减曲线代入弛豫 SIRT 模型中,拟合并反演得到样品的 T_2 弛豫信息。设备参数设置如下:主频 $SF = 21$ MHz,接收机带宽

200 kHz,采样时间控制参数 0.15 ms,偏移频率 502 917.86 Hz,增益 20 dB,90°脉宽 4 μ s,180°脉宽 9 μ s,信号采样点数 320 264,重复时间 4 000 ms,累加 16 次,回波时间 0.4 ms,回波个数 4 000,数字增益 3,每个样品重复测量信号 5 次。

2 结果与分析

2.1 香樟种子的横向弛豫

刚采摘香樟种子的横向弛豫时间 T_2 图谱如图 1 所示,其横坐标为按对数分布的横向弛豫时间分量 T_2 ,纵坐标为信号幅度。

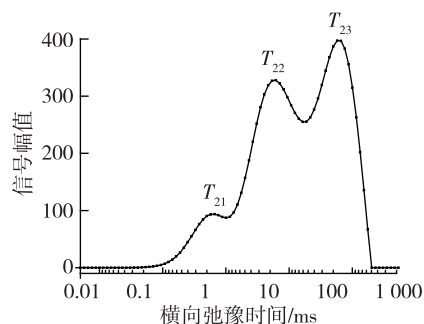


图 1 未经干燥处理的香樟种子横向弛豫时间(T_2)反演谱

植物中的水分状态分为 3 部分,在较多的文献中已有类似报道^[22-26]。香樟种子主要含有的物质有脂肪、蛋白质、碳水化合物和水,这些组分中的氢核的环境不同,在核磁共振中得到峰值不同的弛豫时间。由图 1 知,新鲜采摘的成熟香樟种子中含有 3 种状态的水分,按照弛豫时间的长短分别对应于结合水、不易流动水和自由水,分别用 T_{21} , T_{22} 和 T_{23} 表示。 T_{21} (1.32 ms) 对应的氢核是与细胞内部物质结合紧密的结合水, T_{22} (12.33 ms) 对应的氢核定义为受一定束缚力约束的半结合水, T_{23} (114.98 ms) 对应的氢核是游离在纤维组织之间流动性较大的自由水和脂肪内的氢核。样品横向弛豫时间 T_2 越长,氢核的自由度也越大,所受的环境束缚越小,说明氢核在香樟种子中结合的程度越弱,其水分越容易被脱除。反之, T_2 越短,表明氢核与物质结合的程度越强,氢核就越难去除。

2.2 干燥温度对香樟种子内水分含量的影响

香樟种子在相同干燥温度下的含水率和干燥时间有一定的关系。通过对不同干燥状态下树种的间断称量和核磁共振弛豫时间的测试,可得出如图 2 所示的热风干燥温度对干基含水率的影响曲线。由图 2 可以看出,新鲜成熟的香樟种子的干基

含水率大约是 46.3%。随着干燥时间的延长,香樟种子含水率逐渐变低,水分散失。种子在前 50 min 内,干基含水率下降较快,干燥速率快,种子水分在干燥 100 min 后变化较缓。干燥温度从 60 ℃ 升高到 110 ℃ 的过程中,分子运动加快,水分蒸发加快,达到相同含水率所用的时间变小,图中的曲线变陡。

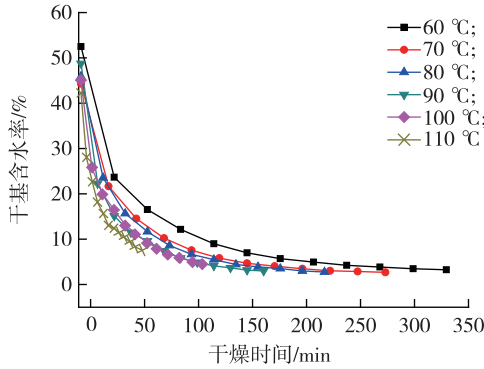


图 2 不同干燥温度、不同干燥时间对于干基含水率的影响

2.3 干燥时间对香樟种子水分状态的影响

60 ℃ 干燥下,每隔 30 min 的情况下连续采集种子的横向弛豫谱见图 3。由图 3 可知,不同干燥阶段的香樟种子的核磁弛豫反演谱均存在 3 个峰,新鲜香樟种子的 3 种弛豫信号峰较强,说明 3 种水分的含量较高。随着干燥时间的持续,3 个峰的强度均有所减弱,说明在干燥过程中,种子的水分逐渐被除去,水分含量逐渐变小。60 ℃ 干燥 5 h 后剩

下较强的 170 ms 的核磁共振弛豫峰,种子绝干后此峰仍存在,与香樟油的谱峰一致,说明该峰为香樟种子中脂肪的核磁共振弛豫峰。

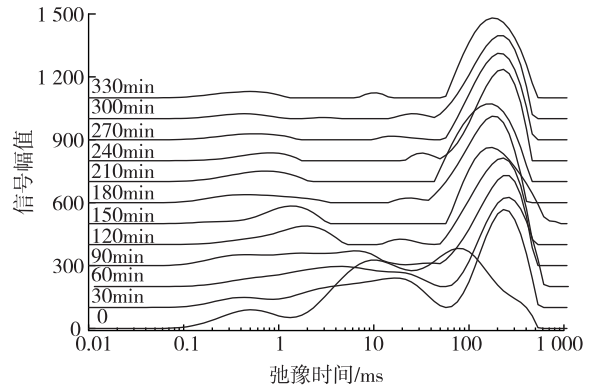
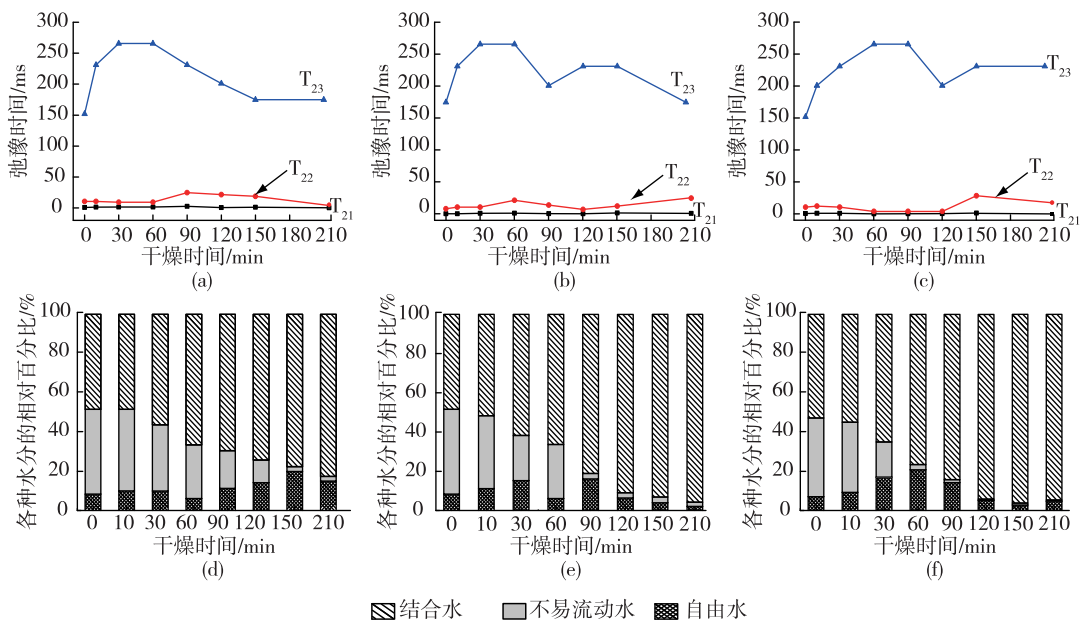


图 3 60 ℃ 干燥过程中香樟种子的 T_2 反演谱

香樟种子在不同温度干燥过程中结合水、不易流动水和自由水的峰位和比例见图 4。香樟种子在干燥过程中结合水的峰位变化不大,由于其与种子中的物质结合紧密。不易流动水的峰位呈先增加后减少的变化趋势,可以认为不易流动水在干燥过程中先转为自由水,再由自由水向外迁移,最后脱离种子。自由水的峰位先增加后降低,而后不变。随着干燥的继续,自由水分减少,不易流动水的比例大幅降低,打破了原先的水分分布平衡,种子整体逐渐干燥,最后剩下香樟油和细胞中的结合水。



(a) 和 (d) 60 ℃ ; (b) 和 (e) 80 ℃ ; (c) 和 (f) 100 ℃

图 4 不同温度中香樟种子中各种水分的对应峰位及其比例

2.4 总信号幅值与香樟种子干基含水率的关系分析

不同温度不同干燥时间状态下香樟种子的横向弛豫信号量及其干基含水率之间的关系见图5。由图5可见,种子干燥过程中的干基含水率与核磁共振总信号幅值呈明显的线性关系,线性方程为 $y = 137.30x + 3\ 882.84$,拟合得出的相关系数 $R^2 = 0.984\ 4$,说明总信号值对干基含水率有较强的影响。利用干基含水率与总信号值之间的线性关系,可以通过测试核磁共振弛豫峰面积(总信号值),快速得到香樟种子的干基含水率。

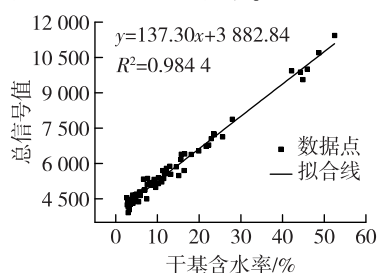


图5 总信号量与干基含水率的关系

3 结论

利用核磁共振技术可以测定香樟种子在干燥过程中水分的分布和迁移。香樟种子内部的水分主要分为结合水、不易流动水和自由水。干燥处理改变了种子中水的分布,结合水弛豫时间变化较小,不易流动水和自由水散失较为明显。香樟种子的核磁信号量与干基含水率有较高的相关性,相关系数为0.984 4,因此可以利用低场核磁共振技术,通过测试不同温度处理不同时间的核磁共振横向弛豫时间的总信号量来快速得出香樟种子的含水率。

参考文献:

[1] LIU J F, DENG L, WANG M, et al. Lipase catalyzed synthesis of medium-chain biodiesel from *Cinnamomum camphora* seed oil [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22 (11-12): 1215-1219.

[2] CHEN Y, DAI G. Antifungal activity of plant extracts against *Colletotrichum lagenarium*, the causal agent of anthracnose in cucumber [J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2012, 92 (9): 1937-1943.

[3] YANG F, LONG E, WEN J, et al. Linalool, derived from *Cinnamomum camphora* (L.) Presl leaf extracts, possesses molluscicidal activity against *Oncomelania hupensis*, and inhibits infection of

Schistosoma japonicum [J]. Parasites & Vectors, 2014, 7 (1): 1-13.

[4] ZUO Z, WANG B, YING B, et al. Monoterpene emissions contribute to thermotolerance in *Cinnamomum camphora* [J]. Trees, 2017, 31 (6): 1-13.

[5] 耿敬章, 刘军海. 香樟籽油的响应面优化提取及其抗氧化研究 [J]. 中国粮油学报, 2014, 29 (2): 57-61.

[6] RAN X M, LI Z H, FU X J, et al. Advancement of active compositions in leaves and seeds of camphor tree [J]. Food & Nutrition in China, 2010.

[7] 周翔, 莫建光, 谢一兴, 等. 广西芳樟醇型樟树精油成分的GC-MS研究 [J]. 食品科技, 2011, 36 (1): 282-285.

[8] HU J N, ZHANG B, ZHU X M, et al. Characterization of medium-chain triacylglycerol (MCT)-enriched seed oil from *Cinnamomum camphora* (Lauraceae) and its oxidative stability [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2011, 59 (9): 4771.

[9] 厉秋岳, 陆莲英, 殷耀成, 等. 樟树籽核油制取中碳酸甘油三酯酯 [J]. 中国粮油学报, 1988 (s2): 35-39.

[10] 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.

[11] 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.

[12] 李冰, 尹青, 殷丽君, 等. 香菇热风微波流态化的干燥特性与机理分析 [J]. 中国食品学报, 2015, 15 (5): 134-139.

[13] 石芳, 肖星凝, 杨雅轩, 等. 基于低场核磁共振技术研究不同热风干燥工艺条件下香菇复水过程中的水分传递特性 [J]. 食品与发酵工业, 2017, 43 (10): 144-149.

[14] 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.

[15] 任广跃, 曾凡莲, 段续, 等. 利用低场核磁分析玉米干燥过程中内部水分变化 [J]. 中国粮油学报, 2016, 31 (8): 95-99.

[16] YU X, WANG Z, ZHANG Y, et al. Study on the water state and distribution of chinese dried noodles during the drying process [J]. Journal of Food Engineering, 2018, 233.

[17] DU J, CHENG L, HONG Y, et al. Enzyme assisted fermentation of potato pulp: An effective way to reduce water holding capacity and improve drying efficiency [J]. Food Chemistry, 2018, 258: 118.

[18] XU F, JIN X, ZHANG L, et al. Investigation on water status and distribution in broccoli and the effects of drying on water status using NMR and MRI methods [J]. Food Research International, 2017, 96: 191.

[19] WANG L, XU B G, WEI B X, et al. Low frequency ultrasound pretreatment of carrot slices: Effect on the moisture migration and quality attributes by intermediate-wave infrared radiation drying [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2018, 40 (Pt A): 619-628.

[20] CARR H Y, PURCELL E M. Effects of diffusion on free precession in NMR experiments [J]. Physical Review, 1954, 94 (3): 630-638.

(下转第15页)

3 讨论与结论

研究植物高温伤害及其生理指标,将有助于采取相应措施减轻高温危害,为筛选耐高温植株提供有效途径,也为彩化植物的耐热性研究寻找依据。根据试验结果,按照半致死温度的高低可将13个鸡爪槭品种划分为3个类型:耐热型($T \geq 61^{\circ}\text{C}$),有舞森、红枫、血红鸡爪槭、金叶鸡爪槭、早乙女和小叶鸡爪槭;中间型($58^{\circ}\text{C} \leq T < 61^{\circ}\text{C}$),有红鹤、青紫姬、流泉、赤枫和茜;不耐热型($55^{\circ}\text{C} \leq T < 58^{\circ}\text{C}$),有海塞和蝴蝶2个品种。高温状态下,植物会通过调节自身生理活动来适应环境条件,不同植物在不同层次高温阶段,其能够接受的最大高温同样存在很大区别^[12]。

前人研究表明,鸡爪槭品种的耐热性与叶色有一定的相关性,叶绿素含量高的品种耐热性相对较强^[5]。本研究采用 Pearson 法对13个鸡爪槭品种的耐热性与花青素和叶绿素含量的相关性进行了分析,结果未能证明鸡爪槭品种的耐热性与叶绿素、花青素含量有较高的相关性($r < 0.5, P < 0.5$)。

参考文献:

- [1] 林富平,程雪梅,刘济祥,等. 9种槭属植物宁波地区夏适应性评价[J]. 现代园艺, 2014, 7(4): 10-11.

- [2] 周媛,童俊,徐冬云,等. 高温胁迫下不同杜鹃品种 PSII 活性变化及其耐热性比较[J]. 中国农学通报, 2015, 31(31): 150-159.
- [3] 徐静平,徐振华,杜克久. 8种屋顶绿化木本植物的耐热性比较[J]. 中国农学通报, 2011, 27(6): 1-5.
- [4] 钟景林,任杰,任明莹,等. 不同种源糖槭的抗热性比较研究[J]. 安徽农业科学, 2015, 43(18): 193-195, 224.
- [5] 窠全琴,隋德宗,何旭东,等. 高温对20个鸡爪槭品种叶片形态和光合特性的影响[J]. 江苏林业科技, 2014, 41(4): 1-6.
- [6] 郑龙,王陆军,傅松玲,等. 不同板栗品种的耐热性和抗旱性比较[J]. 安徽农业大学学报, 2015, 42(3): 372-374.
- [7] 贾志国,张丽,肖建忠,等. 仙客来品种间耐热性比较研究[J]. 北方园艺, 2008(11): 122-124.
- [8] 赵世杰. 植物生理学实验指导[M]. 北京: 中国农业科学技术出版社, 2002: 55-57.
- [9] 钱见平,丰震,王长宪,等. 元宝枫无性系秋季叶片主要成分含量动态变化[J]. 中国农学通报, 2013, 29(7): 26-30.
- [10] 李淑娟,陈香波,李毅,等. 观赏山楂耐热性比较研究[J]. 上海农业学报, 2007, 23(3): 70-72.
- [11] 赵亚洲,卓丽环,张琰. 2种红枫的高温半致死温度与耐热性[J]. 上海农业学报, 2006, 22(2): 51-53.
- [12] 盖钧镒. 试验统计方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000: 56-59.
- [13] 商侃侃. 上海引种槭树的适应性及其城市绿化应用研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2008: 24-26.

(上接第11页)

- [21] MEIBOOM S, GILL D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times[J]. Review of Scientific Instruments, 1958, 29: 688-691.
- [22] 宋朝鹏,魏硕,贺帆,等. 利用低场核磁共振分析烘烤过程烟叶水分迁移干燥特性[J]. 中国烟草学报, 2017, 23(4): 50-55.
- [23] 王海鸥,谢焕雄,陈守江,等. 不同干燥方式对柠檬片干燥特性及品质的影响[J]. 农业工程学报, 2017, 33(14): 292-299.

- [24] 李东,谭书明,陈昌勇,等. LF-NMR 对稻谷干燥过程中水分状态变化的研究[J]. 中国粮油学报, 2016, 31(7): 1-5.
- [25] CAO X, ZHANG F, ZHAO D, et al. Effects of freezing conditions on quality changes in blueberries[J]. Journal of the Science of Food & Agriculture, 2018, 98(12): 4673-4679.
- [26] WANG J, MUJUMDAR A S, Deng L Z, et al. High-humidity hot air impingement blanching alters texture, cell-wall polysaccharides, water status and distribution of seedless grape[J]. Carbohydrate Polymers, 2018, 194: 9-17.