

低场核磁共振法测量葡萄储存过程中内部水分状态与迁移行为

陈森¹, 裴艺丽¹, 李莉¹

(1.北京科技大学 自然科学基础实验中心, 北京 100083)

摘要: 建立了一种利用低场核磁共振法测量葡萄储存过程中内部水分状态与迁移行为的方法。采用 CPMG 脉冲序列测量自由诱导指数衰减曲线, 并对曲线进行反演操作, 得到横向弛豫时间 T2 谱。通过对梯度磁场进行相位和频率的编码, 经过计算机进行处理获得二维的层面图像。结果表明, 葡萄内部水分主要存在自由水、不易流动水、结合水三种状态, 葡萄储存过程中水分变化迁移规律大致呈现三个阶段。有茎与无茎葡萄水分变化迁移规律相似, 有茎葡萄每一阶段时间都比无茎葡萄变长, 水分在表皮附近优先聚集。方法具有快速、准确、便捷的优点, 相比于其它的水分检测技术, 对样品不具有破坏性, 可广泛应用于水果内部水分状态与迁移行为的研究。

关键词: 葡萄; 低场核磁共振; 横向弛豫时间; 成像

中图分类号: O482.53+2

文献标志码: A

Measuring the internal moisture state and migration behavior of grapes during storage by low field nuclear magnetic resonance method

CHEN Sen, PEI Yili, LI Li

(1. Basic Experimental Center for Natural Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: A method has been established to measure the internal moisture state and migration behavior of grapes during storage using low field nuclear magnetic resonance. Free induction exponential decay curve was measured by CPMG pulse sequences, transverse relaxation time T2 was obtained by inversion operation. Through analysis of phase and frequency coding of gradient magnetic field, 2D image of grapes was obtained by computer. The experimental results showed that change and migration law of moisture in grapes mainly exist three states. The change and migration law of moisture in stem grapes is similar to non-stem grapes; however, each stage is

longer than non-stem grapes grow, water accumulation in the epidermis near priority. The method has the advantages of being fast, accurate, and convenient. Compared with other moisture detection techniques, it is not destructive to the sample and can be widely used for studying the internal moisture state and migration behavior of fruits.

Keywords: Grapes; Low-field nuclear magnetic resonance; Transverse relaxation time; Imaging

1 实验原理

1.1 横向弛豫时间

葡萄中含有大量以水为代表的氢原子，在交变磁场的条件下，射频脉冲激励磁场中的氢原子产生共振吸收，跃迁到高能态的氢原子以非辐射的形式释放所吸收的射频波能量，返回到热平衡态的过程称为弛豫过程。弛豫过程有两种形式，即自旋-晶格弛豫（纵向弛豫）和自旋-自旋弛豫（横向弛豫）^[4-6]。本实验主要通过测量横向弛豫时间 T_2 的变化来研究葡萄内部水分的变化情况，不同的氢核所处环境不同，横向弛豫时间也不同，活性较大的水分子，其弛豫时间较长，与有机大分子结合较为紧密的水分子，其弛豫时间较短。

1.2 核磁共振成像

核磁共振成像是利用氢原子在梯度磁场中受到射频脉冲的激发，产生磁共振，通过对梯度磁场进行相位和频率的编码，经过计算机进行处理获得二维的层面图像，可以对葡萄内部水分的迁移变化进行无损、无侵入性的检测。

2 实验方法

2.1 葡萄横向弛豫时间 T_2 谱的测量

将葡萄分为有茎和无茎两组，每隔 24 小时进行一次测量实验，利用低场核磁共振技术，采用 CPMG 脉冲序列，得到自由诱导指数衰减曲线，对曲线进行反演操作，得到 T_2 谱，由 T_2 谱可以获得水的不同组态、弛豫时间、相对含量等信息。

2.2 葡萄核磁共振成像

对葡萄每隔 24 小时进行低场核磁共振成像实验，对图像进行定性分析、比较，获得水分的分布、迁移过程。

3 结果与讨论

3.1 T2 测量结果

3.1.1 无茎葡萄 T₂ 的测量结果

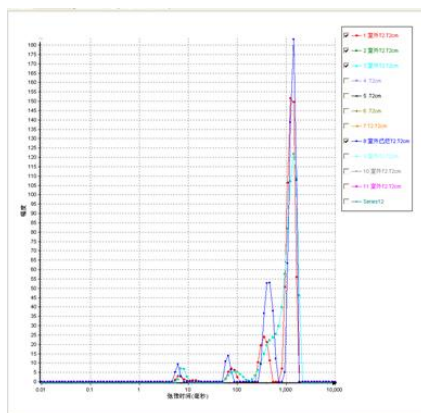
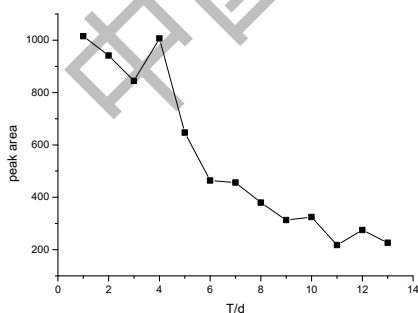
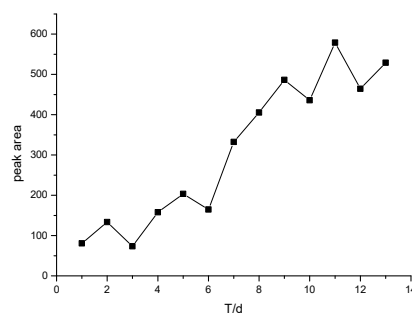


图 1 储存 10-72 小时信号强度与弛豫时间的关系

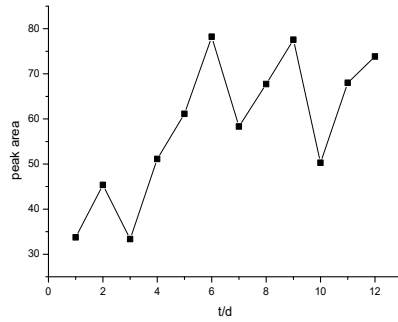
图 1 给出了无茎葡萄的低场核磁共振信号强度与弛豫时间的关系曲线。信号主要来源于体系中的水质子，信号变化情况体现了体系中的水分的状态变化，弛豫时间长短表示水分的活性大小。从图 1 中可以看出，出现了四个峰，其对应的弛豫时间从左向右分别记为 T_{21} 、 T_{22} 、 T_{23} 、 T_{24} 。 $T_{21} < T_{22} < T_{23} < T_{24}$ ，这说明在葡萄内部至少存在四种活性不同的水分。根据图 1 中四个峰对应弛豫时间的长短，将其划分为三种存在状态。在 1ms-100ms 弛豫时间段，水分活性较小，与大分子物质络合结合，流动性差，定义为结合水，与 T_{21} 峰和 T_{22} 峰对应。在 100ms-650ms 弛豫时间段，水分子与大分子物质通过氢键结合，其弛豫时间较前者变长，定义为不易流动水，与 T_{23} 峰对应。在 500ms-3000ms 弛豫时间段，水分活性大，在水果中主要以游离形式存在，流动性强，定义为自由水，与 T_{24} 峰对应。



(a)自由水



(b)不易流动水



(c) 结合水

图 2 无茎葡萄储存过程中不同状态的水相对含量随储存时间的变化

图 2 给出了无茎葡萄中不同状态的水相对含量随储存时间的变化曲线。由图 2 (a) 可以看出，葡萄变质过程可以分为三个阶段。第一阶段 (1-4 天)，葡萄中的自由水逐渐减少，一部分散失到外界，另一部分和大分子结合为结合水与不易流动水，产生一种类似于自我保护的措施，保持自身的水分和营养，保证葡萄细胞的活性和果肉的品质。由图 2 (b)、(c) 可以看出，结合水与不易流动水处于稳定波动的状态。第二阶段 (4-10 天)，变质反应逐渐加强，细胞内需要的结合水越来越多，大量的自由水转变为结合水，提供反应所需要的水分，自由水的含量快速减少。随着变质反应的加强，反应产生的不易流动水增多，打破了原先的动态平衡，使得不易流动水的含量增加，但结合水并没有一直增加，增加到一定程度后重新开始波动。这是因为葡萄此时仍然能维持正常的生命活动，能够控制反应的强度，类似“阀门”机制。第三阶段 (10 天以后)，由于葡萄内部结构已被严重破坏，反应逐渐变缓，自由水和不易流动水的变化趋势明显变缓，结合水的含量小幅下降。

3.1.2 有茎葡萄 T_2 的测量结果

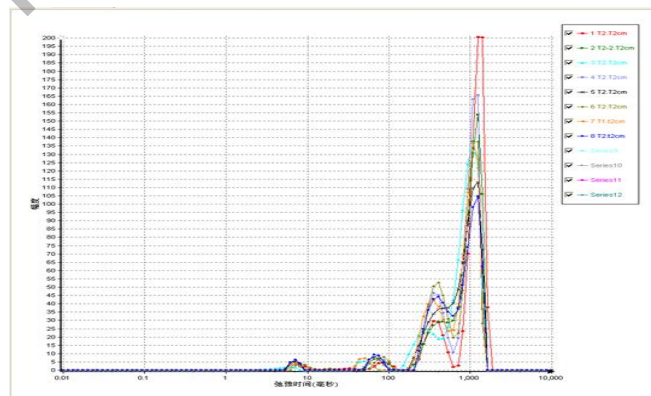


图 3 有茎葡萄储存 10-216 小时信号强度与弛豫时间的关系

图 3 给出了有茎葡萄的低场核磁共振信号强度与弛豫时间的关系曲线，由图 3 可看出，有茎葡萄内部水分状态与无茎葡萄类似，分为结合水、不易流动水和自由水三种。

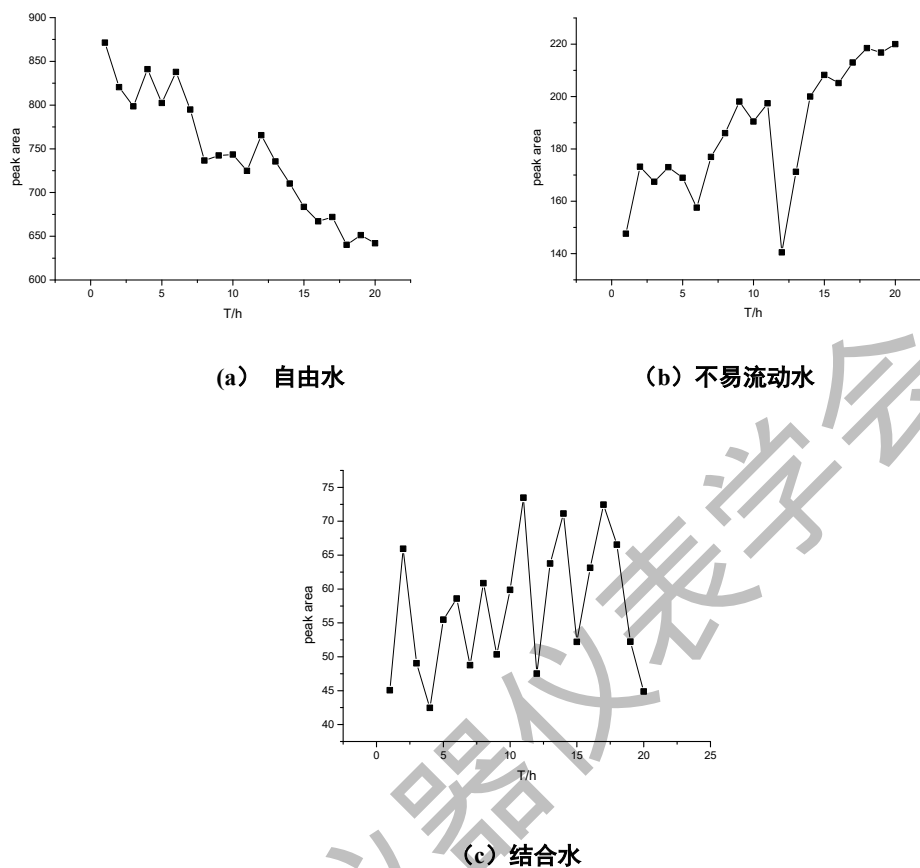


图 4 有茎葡萄储存过程中不同状态的水相对含量随储存时间的变化

图 4 给出了有茎葡萄储存过程中不同状态的水相对含量随储存时间的变化曲线。从图中可以看出，有茎葡萄水分变化规律与无茎葡萄趋势相同，但每一阶段时间都比无茎葡萄长。因为有茎葡萄外表完整，果肉与空气不接触，内部细胞活性低。第一阶段（1-6 天），自由水流失主要靠茎的毛细作用和蒸腾作用，比无茎葡萄的直接蒸发慢。第二阶段（6-18 天），结合水上下波动所在区间小于无茎葡萄，反应较平缓，相应的结合水含量也比较少。第三阶段（18 天以后），自由水、不易流动水变化趋势逐渐减缓，与无茎葡萄类似，差别仅是水分蒸发流失的途径不同。

3.2 低场核磁共振成像结果

3.2.1 无茎葡萄的成像结果

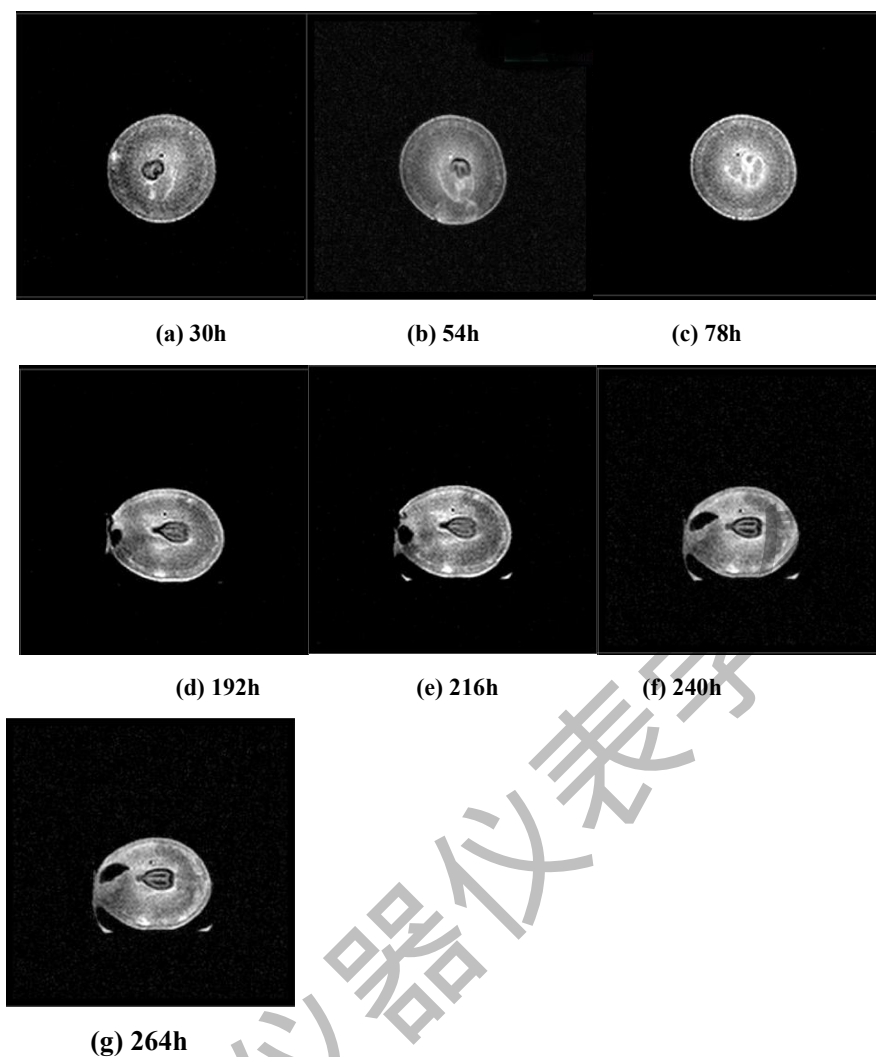


图5 无茎葡萄核磁共振成像

图5给出了无茎葡萄沿中心纵向截面的低场核磁共振成像图,水分含量越多的地方信号越强,图像越亮,通过观察图片的亮暗可以分析水分分布、迁移的规律。由图可以看出,水分的迁移大致分为三个阶段。第一阶段(30-120h),葡萄体积略有减小,果肉水分逐渐向内迁移,果核表面逐渐变亮,如图5(a)、(b)、(c)所示。第二阶段(192-240h),葡萄外部果肉直接接触空气,细胞活性较强,变质反应剧烈,果肉被分解形成空洞,产生大量水,而葡萄内部果肉细胞活性弱,变质反应强度小于外部果肉,反应只进行到细胞结构被破坏的程度,产生少量水,细胞质从细胞中流出,导致原先聚集在果核周围的水分扩散开来,如图5(d)、(e)、(f)所示。第三阶段(240h以后),图像无明显变化,葡萄结构几乎彻底被破坏,无法维持正常的生命活动,影响葡萄变质的主要因素由内部因素转变为外部因素。如图5(f)、(g)所示。

3.2.2 有茎葡萄的成像结果

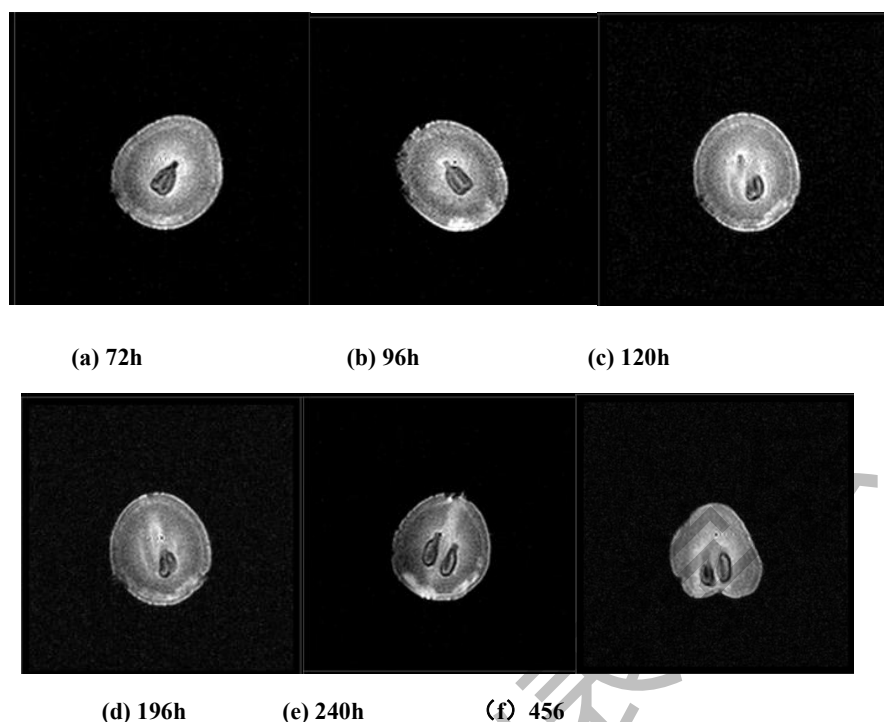


图6 有茎葡萄核磁共振成像

图6给出了有茎葡萄沿中心纵向截面的核磁共振成像图。第一阶段(0-120h),有茎葡萄水分迁移、变化规律与无茎葡萄相似,但迁移、变化的速度比无茎葡萄缓慢,如图6(a)、(b)、(c)所示。有茎葡萄表皮完整,气密性高,整体反应较慢。另一方面表皮部分进行呼吸作用,与空气交换频繁,和氧气接触多,反应比其它地方剧烈,导致第二阶段有茎葡萄的水分迁移规律与无茎葡萄相比开始出现明显的不同,水分在表皮附近聚集,如图(d)、(e)所示。

4 结论

本文建立了一种快速、准确、便捷测量样品内部水分状态与迁移行为的方法,同时对样品不具有破坏性,通过对葡萄储存过程中内部水分状态与迁移行为的测量,得到了正确的结果,葡萄内部水分主要存在自由水、不易流动水、结合水三种状态。葡萄储存过程中水分迁移变化规律大致分为三个阶段。第一阶段自由水逐渐减少,一部分散失到外界,另一部分和大分子结合为结合水与不易流动水,以维持果肉细胞正常的生命活动;第二阶段变质反应影响凸显,自由水含量快速减少,不易流动水增加,结合水增加到一定程度后开始波动;第三阶段葡萄内部结构破坏严重,自由水和不易流动水变化速度逐渐变慢。有茎与无茎葡萄水分

变化迁移规律相似,每一阶段时间都比无茎葡萄变长,水分优先向果皮表面迁移。该方法可广泛应用于水果内部水分状态与迁移行为的研究。

参考文献:

- [1] 王昊,朱东红. 浅议气调包装与水果保鲜[J].福建轻纺,1998,12:9-12.
- [2] 刘晓辉,杨明,华一帆,等.不同类型水果保鲜基础研究[J].佛山科学技术学院学报(自然科学版),2010,28(3):52-54.
- [3] 余瑞鑫,顾振宇,韩剑众. 粽子蒸煮过程水分状态变化的低场核磁共振研究[J].安徽农业科学,2009,37(31):15407-15409.
- [4] 金志强,张锦胜,林向阳,等.应用磁共振及其成像技术研究草莓失水率及其腐败过程[J].食品科学,2007,28(8):108-111.
- [5] 吴平.理科物理实验教程[M].北京:冶金工业出版社,2010:228-231.
- [6] 陈珊珊,李然,俞捷,等. 永磁低场核磁共振分析仪原理和应用[J].生命科学仪器,2009,7(10):48-53.