

利用低场核磁共振分析水稻种子浸泡过程中的水分变化

宋平^{1,2,3,4}, 杨涛^{1*}, 王成^{2,3,4}, 潘大宇^{2,3,4}, 任鹏^{2,3,4}

(1. 沈阳农业大学信息与电气工程学院, 沈阳 110866; 2. 国家农业智能装备工程技术研究中心, 北京 100097;
3. 农业部农业信息技术重点实验室, 北京 100097; 4. 农业智能装备技术北京市重点实验室, 北京 100097)

摘要: 为研究水稻种子在浸泡过程中的水分变化情况, 应用核磁共振无损、非侵入的技术优势, 根据弛豫时间呈现的多组份特征, 通过弛豫谱分析水稻种子不同相态水分的变化和流动过程, 确定弛豫谱峰值总面积与水稻种子吸水率的回归方程, 研究了水稻品种(沈农 9816 号、沈农 9903 号)及浸种温度(18、24、32℃)对水稻种子吸水量的影响。试验结果表明: 通过弛豫谱峰值总面积可以合理估测水稻种子的吸水率; 水稻种子在 6h 浸种过程中, 随着浸泡时间的增加结合水及总水含量变化趋势为不断上升, 自由水则呈现不规则的反复变化态势; 水稻种子吸水量在 2 个水稻品种间差异不明显, 对浸种温度高度敏感。该试验提出了一种无损的水分检测方法, 能够更加直接准确的揭示水稻种子在浸泡过程中的水分变化规律, 为探求种子的最佳浸泡条件提供数据支持和理论依据。

关键词: 水分; 核磁共振; 种子; 横向弛豫时间; 反演谱; 水稻; 浸种

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.038

中图分类号: S351.5⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2015)-15-0279-06

宋平, 杨涛, 王成, 潘大宇, 任鹏. 利用低场核磁共振分析水稻种子浸泡过程中的水分变化[J]. 农业工程学报, 2015, 31(15): 279—284. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.038 http://www.tcsae.org

Song Ping, Yang Tao, Wang Cheng, Pan Dayu, Ren Peng. Analysis of moisture changes during rice seed soaking process using low-field NMR[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2015, 31(15): 279—284. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2015.15.038 http://www.tcsae.org

0 引言

水稻是世界上最重要的粮食作物, 全世界 50% 以上人口以水稻为主食, 水稻在亚洲拥有 90% 的种植面积和 91% 的总产量, 中国的水稻总产量居世界各国之首, 同时也是全世界最大的稻谷消费国, 60% 以上人口以水稻为主食^[1-3]。种子是水稻生产过程中最基本的不可替代的生产资料, 其质量直接影响作物的产量和作物的品质。水分是种子细胞内部新陈代谢作用的介质, 种子物理性质的变化和生化过程都与水分的状态和含量密切相关^[4-6]。现阶段很多技术对作物进行水分检测时都存在一定的弊端, 如烘干减重法不能精密地测定种子水分, 蒸馏测量蒸出水分法测定花费时间较长, 卡尔·费休溶剂水分提取法操作严格难以普及, 并且这些方法均不能反映组织内部水分相态的变化^[7-8]。

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)是一种无损、非侵入的测量技术, 能测得样品氢质子密度与

分布图, 从而反映样品中的水分分布及含量变化, 从微观层面揭示样品中水分变化规律^[9-10]。邵小龙等^[11]用低场核磁研究了烫漂对甜玉米水分分布和状态的影响。侯彩云等^[12]对蒸煮过程中稻米水分状态的质子进行了核磁共振波谱测定。张绪坤等^[13]利用低场核磁技术分析了胡萝卜切片干燥过程的水分变化, 揭示了干燥过程中自由水与结合水的迁移方式。要世瑾等^[14]利用核磁共振技术活体检测小麦植株的水分分布和变化规律。诸多国内外的研究显示应用核磁共振检测方法能够得到食品中水分流动性及分布状态等重要信息^[15-20]。

本文以水稻种子为研究对象, 利用核磁共振技术, 动态检测其脉冲 CPMG (carr-purcell-meiboom-gill sequence) 序列信号, 测定样品自旋-自旋弛豫时间(即横向弛豫时间 T_2), 根据 T_2 弛豫时间的反演图谱, 通过其时段信号和波峰位置的改变揭示水稻种子浸泡过程中不同相态水分的变化过程, 确定 T_2 弛豫谱中 A (amplitude) 峰值总面积与吸水率 MAR (moisture absorption ratio) 的回归方程, 明确水稻品种及浸种温度对种子吸水量的影响情况。本研究提出了一种快速、准确、无损的水分检测方法, 以期探求种子的最佳浸泡条件提供数据支持和理论依据。

1 材料与方法

1.1 试验设备

MiniMR-60 核磁共振仪(磁体类型: 永磁体, 磁场强度: (0.5 ± 0.05) T, 射频脉冲频率: 12.2 MHz, 磁体

收稿日期: 2015-04-16 修订日期: 2015-07-14

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划): 作物生产智能监控关键技术与系统研究(2012AA10A503); 国家重大科学仪器设备开发专项“便携式植物微观动态离子流检测设备研发与应用”(2011YQ080052); 公益性行业(农业)科研专项“作物育种材料农艺性状信息高通量获取与辅助筛分技术”(201203026)

作者简介: 宋平, 博士生, 副教授, 从事精准农业方面的研究。沈阳 沈阳农业大学信息与电气工程学院, 110866。Email: songping_1010@163.com
*通信作者: 杨涛, 博士, 教授, 主要从事计算机技术在农业领域应用的教学与研究工作。沈阳 沈阳农业大学信息与电气工程学院, 110866。

Email: 328748306@qq.com

温度: 32℃, 探头线圈直径: 15 mm, 上海纽迈电子科技有限公司); TE313S-DS 电子天平 (称量范围: 150 g, 读数精度: 0.001 g, 北京赛多利斯仪器系统有限公司); 装有 SPSS20.0 软件的笔记本电脑; 玻璃试管 (直径: 12 mm); 加热恒温装置 WNB 型精密数显恒温水浴锅 (德国 Memmert 公司); 玻璃培养皿 8 个; 吸水纸若干。

1.2 试验方法

1.2.1 样品制备及处理

试验样本均取自沈阳农业大学水稻研究所, 种子年份为 2014 年, 品种为沈农 9816 号及沈农 9903 号。水稻种子数量的选取越多, 核磁共振信号幅值越强, 通过测试发现 10 粒水稻种子的信号强度足以对试验结果进行很好的分析。故每次取水稻种子 10 粒, 将其置于电子天平进行称量, 为了得到对比分析结果, 这里均挑取种子质量总和为 0.251 g 作为一组试验样品。

取沈农 9816 号试验样品 4 组, 对应的样品编号为 A、B、C、D, 然后将其置于温度恒定为 18℃ 的玻璃培养皿中进行浸种处理, 每隔 1 h 取出试验样本检测, 浸种总时长为 6 h。

取沈农 9816 号及沈农 9903 号试验样品各 18 组共 36 组, 将各组样品对应放置于温度为 18、24、32℃ 的培养皿中进行浸种处理, 浸种时间 2 h。

将每组试验样本装入玻璃试管并放置低场核磁共振仪中进行检测, 重复采样 5 次。对其进行浸种处理, 在达到设定的浸种时间, 取出试验样品, 用吸水纸吸干种子表面水分, 再将试验样本装入玻璃试管并放置低场核磁共振仪中进行检测, 重复采样 5 次。

1.2.2 核磁共振波谱分析系统

利用核磁共振波谱分析软件中的 FID (free induction decay) 脉冲序列寻找中心频率及硬脉冲脉宽, 将样品放入永磁体磁场中心射频线圈位置进行信号采集, 利用 CPMG 脉冲序列测定样品的 T_2 弛豫时间, 将重复 5 次采集生成的自旋回波对应的时段信号值与峰值计算平均值, 并将平均值导入反演软件进行反演运算得到反演图谱。

CPMG 脉冲序列的参数设置为: 主频 SF1=12 MHz, 偏移频率 O1=215.827 kHz, 90°脉冲射频脉宽 P1=8 μ s, 180°脉冲射频脉宽 P2=11 μ s, 信号采样点数 TD=12632, 重复采样等待时间 TW=5 000 ms, 重复采样次数 NS=16, 回波个数 NECH=500。

1.2.3 水稻种子吸水率检测方法的构建

核磁共振 T_2 弛豫谱总幅值 A , 即 T_2 弛豫谱中各个峰所对应的峰面积总和, 它与样品中氢原子的数量成正比, 故 T_2 弛豫谱总幅值 A 反映了样品中的水含量。种子含水率通常有湿基种子水分百分率和干基种子水分百分率 2 种表示方式, 分别为: 种子湿基水分 (%) = (样品烘干前质量 - 样品烘干后质量) / 样品烘干前质量; 种子干基水分 (%) = (样品烘干前质量 - 样品烘干后质量) / 样品烘干后质量。水稻种子的吸水率和经典法的计算公式相似, 这里把传统的质量信号换成核磁信号量, 其简单的数学计算公式为: 吸水率 (%) = $(A_m - A_n) / A_n \times 100\%$, 其中 A_n 及 A_m 分别为水稻浸种前后的核磁共振信号幅值。由此可以通过回归分

析, 确定 T_2 弛豫谱总幅值 A 与水稻种子吸水率的回归方程, 并通过 R^2 对回归方程的拟合效果进行校验。

1.2.4 T_2 弛豫时间与水分相态关系的建立

试验样品体内的水分组织的不同使 T_2 弛豫谱呈现出多组分特征, 不同的 T_2 弛豫时间代表不同相态的水分, 利用 T_2 弛豫时间的差异可以有效探测样品体内不同相态水分含量、分布等^[21-23]。核磁共振技术, 一般将其划分成 2 种或者 3 种存在状态的水分进行研究^[24]。依据相态的不同这里将 T_2 弛豫谱中的 T_2 弛豫时间分为 2 个范围, 分别为 T_{21} 和 T_{22} , 其对应的核磁共振信号幅值分别为 A_{21} 和 A_{22} 。

由核磁共振原理知, 质子所处的化学环境不同, 其 T_2 弛豫时间的长短便不相同, T_2 弛豫时间越短说明质子自由度越低, T_2 弛豫时间越长说明质子自由度越高。所以可以根据 T_2 弛豫谱中波峰位置及信号幅值差异来辨别组织中的结合水和自由水^[25-26]。

结合水是指在细胞内通过氢键吸附于细胞中特别是膜上的蛋白质、多糖之上的水分子与其他物质结合在一起的水, 具有较短的弛豫时间, 对应的弛豫时间为 T_{21} , 信号幅值为 A_{21} 。自由水是指在生物体内或细胞内自由流动的水, 它不被植物细胞内胶体颗粒或大分子所吸附、能自由移动、并起溶剂作用, 具有较长的弛豫时间, 对应的弛豫时间为 T_{22} , 信号幅值为 A_{22} 。利用 T_2 弛豫时间的变化能够反应水分的流动性, 成功获取样品水分分布信息和变化规律^[27-29]。

1.3 数据处理

试验数据采用 SPSS20.0 软件对试验结果进行回归分析及双因素方差分析。

2 结果与分析

2.1 核磁共振 T_2 弛豫谱总信号幅值与水稻种子吸水率的关系

图 1 为水稻种子 T_2 弛豫谱总幅值 A 与样品的吸水率的拟合曲线。借助 SPSS20.0 软件, 在显著性水平 $\alpha=0.05$ 条件下进行回归分析, 发现水稻种子吸水率与核磁共振信号总幅值 A 具有较为一致的回归关系, 一元线性回归方程为: 吸水率 MAR (%) = $0.0285A - 40.547$, 相关系数 $R=0.9966$ (决定系数 $R^2=0.9932$), 说明方程拟合度较好。

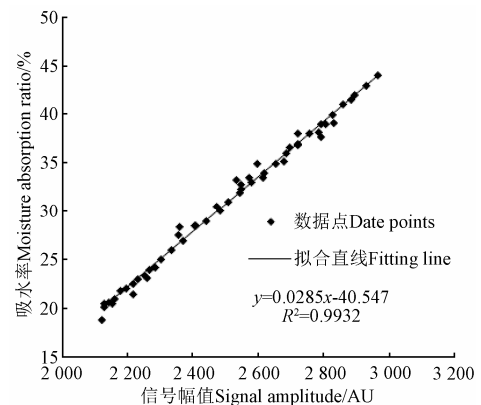


图 1 核磁共振总信号幅值与吸水率的拟合曲线
Fig.1 Fitting curve between water absorption rate and total NMR signal amplitude

对直线回归方程进行显著性检测, 测验结果 $F=7617.621$, $P<0.001$, 达到极显著水平, 表明配合的回归方程效果是良好的, 即认为水稻种子核磁共振信号总幅值与水稻种子浸种过程的吸水率有真实的回归关系, 根据方程 $MAR(\%)=0.0285A-40.547$ 去估测水稻种子浸种过程的吸水率是合理的。

2.2 核磁共振 T_2 弛豫时间与水分相态的关系

种子中的水分一般以自由水(游离水)和结合水(束缚水)2种状态存在, 自由水是指不被种子的胶体吸附或吸附力很小, 能自由流动的水, 主要存在于种子的毛细管和细胞间隙中, 具有一般水的性质。结合水只是被种子中的亲水性胶体以化学键紧密结合、不能自由流动的水^[4]。

核磁共振 T_2 弛豫谱呈现多组分特性, 根据 T_2 弛豫谱每个曲线的波峰位置, 可反映样品水分存在的不同状态。将短弛豫时间 T_{21} 部分的水定义成结合水, 这部分水与其他分子结合程度最紧密, 在磁场中被认为不可转动。将长弛豫时间 T_{22} 部分的水定义成自由水, 这部分水认为是液泡、原生质和细胞间隙间, 具有水溶性可以自由流动。

图2为水稻种子6h浸种横向弛豫时间 T_2 的反演图谱。

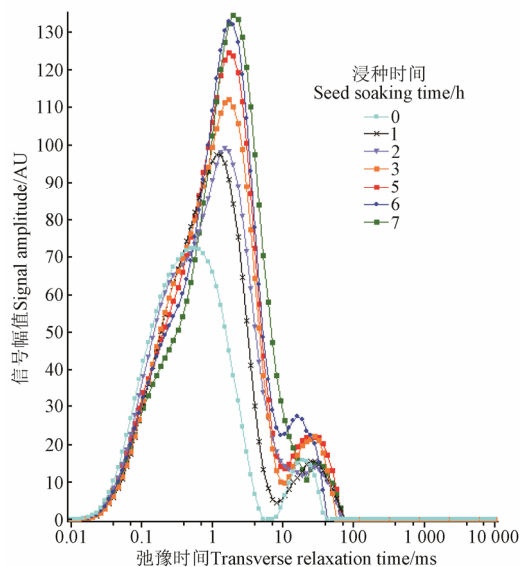
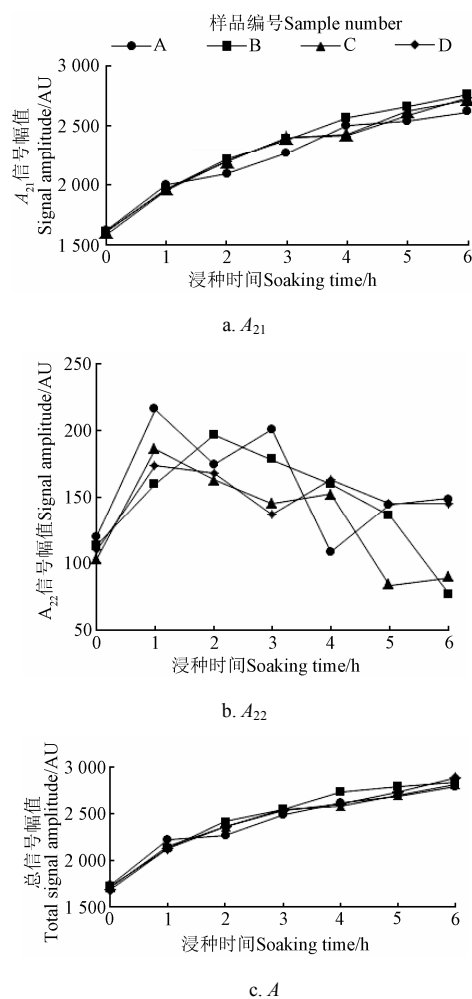


图2 不同浸种时间水稻种子横向弛豫时间 T_2 反演谱
Fig.2 Transverse relaxation time T_2 spectrum inversion of rice seed with 6h soaking time

观察试验中每一组试验样本的 T_2 弛豫谱, 发现 T_2 弛豫谱的波峰在 10 ms 处有明显分界, 根据水稻种子水分的弛豫特性, 这里将 10 ms 作为结合水和自由水的临界值。10 ms 之前的信号幅值 A_{21} 代表结合水, T_2 弛豫时间取值范围为 T_{21} (0.1~10 ms), 10 ms 之后的信号幅值 A_{22} 代表自由水, T_2 弛豫时间取值范围为 T_{22} (10~1 000 ms)。随着浸种时间的推移, 结合水与自由水的分界线也呈微度右移的趋势, 图2显示, 结合水含量是随着浸种时间不断增加的, 它也将对应的 T_2 弛豫谱中波峰位置推至更长的弛豫时间, 说明伴随着水分的不断侵入, 有机物与水分结合的强度从整体上趋于减弱。

2.3 浸种时间对各相态水分的影响

图3a是水稻种子在浸泡过程中结合水信号幅值 A_{21} 随浸种时间的变化曲线。结合水是指存在于水稻种子中的化学物质中与物质分子成化合状态, 性质稳定的水分。由图3a状态可知, 在4组样本水稻种子浸种的6h时间内, A_{21} 信号幅值成整体上升趋势, 随着浸种时间的延长结合水含量呈显著增加的趋势, 这与前面讨论的图2中 T_2 反演谱表现结果一致, 故水稻种子在浸种的6h浸种时间内结合水水含量整体增加。



注: 浸种时间: 6 h, 浸种温度: 18℃。
Note: Seed soaking time 6 h, temperature 18℃.

图3 沈农9816号水稻种子 A_{21} 、 A_{22} 、 A 信号幅值随浸种时间变化
Fig.3 Changes of A_{21} 、 A_{22} 、 A signal amplitude of Shennong 9816 rice with seed soaking time

水稻种子在浸泡过程中最初是大量吸水的物理过程, 种皮变软, 种皮对气体的通透性增加, 此时种子原先储存的蛋白质、淀粉、糖类将水解参与反应, 随着各种营养成分的增加, 水分胶合更紧密, 自由水将向结合水进行迁移。

分析图3a数据中4组样品在24个单位时间内结合水的增幅情况, 发现有6个递增点, 其余均为下降趋势。结合水存在于溶质及其他非水物质的附近, 不起溶剂作用, 可以随着大分子一起运动, 随着浸种时间的延伸, 种子的生理活性增强, 促进水与有机物的反应, 当结合

水达到一定饱和程度, 此时增加的趋势将减缓。

图 3b 是水稻种子在浸泡过程中自由水信号幅值 A_{22} 随浸种时间的变化曲线。自由水是指不被植物细胞内胶体颗粒或大分子所吸附、能自由移动、并起溶剂作用的水。由图 3b 状态可知, 在 4 组样本水稻种子浸泡的 6 h 浸种时间内, 自由水的信号幅值呈现不规则的反复变化态势, 增大是因为随着浸泡时间的增加, 水稻种子种皮变软, 外界水分流动到种子细胞内部成为自由流动的水。

当自由水在总水含量中所占比例增大时, 物质原生质的黏度变小, 代谢越旺盛, 此时参与的葡萄糖、果糖等碳水化合物浓度将升高, 自由水又将向结合水状态迁移, 自由水的浓度又将减小。

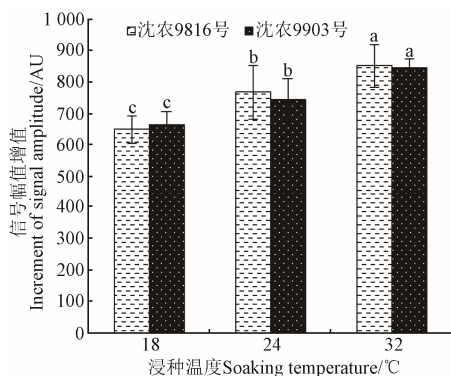
自由水作为反应水溶性、代谢活性及细胞膜透水性水分在水稻种子内部容易移动及散失。受浸种时间的影响, 水分在自由水与结合水之间迁移, 使水分相态重新分布, 自由水含量在此期间显现不规则反复变化态势。

图 3c 为水稻种子在浸泡过程中总信号幅值随浸种时间的变化曲线。由图 3c 可知, 4 组样本水稻种子 6 h 浸种时间内总信号幅值成整体上升趋势, 说明水稻种子的总含水量持续增加。但通过前面分析可知, 水稻种子浸种过程中水分含量的上升主要受结合水的上升影响, 自由水是一个不断流动、迁移的过程, 种子透过种皮吸收水分使其成为自由流动的水, 然后又与蛋白质、糖分等相结合转化为结合水。

本试验采用的浸种时间为 6 h, 根据数据统计分析发现 4 组样本的吸水量增幅分别为 60.39%、64.27%、63.74% 和 70.58%, 这也与这与 Judith R. Rathjen 等^[30]认为谷物浸种初期为充分吸水时期, 而且 6 h 浸种时间又为吸水过程的急剧吸水阶段, 种子总水含量不断上升的研究结论相吻合。

2.4 水稻品种及浸种温度对种子吸水量的影响

图 4 为沈农 9816 号及沈农 9903 号 2 个品种水稻种子, 2 h 浸种时间, 在 18、24、32℃ 3 个浸种温度, T_2 弛豫谱总信号幅值的增值情况。通过前面分析可知, 总信号幅值的增量可以反应水稻种子总水含量的变化。根据图 4 可知, 浸种温度对水稻种子吸水量影响显著, 品种及品种×温度对水稻种子吸水量差异不显著。



注: 不用字母表示不同浸种温度间差异显著 $\alpha=0.05$ 。

Note: Different letters stands for significance between soaking temperature treatment.

图 4 水稻种子信号幅值增值随浸种温度的变化

Fig.4 Changes of signal amplitude increment of rice with seed soaking temperature

在浸种温度对水稻种子吸水量影响显著前提下, 通过进一步利用最小显著差数法 (LSD 法) 对 2 个品种水稻种子在 3 个温度下各处理平均数进行多重比较, 发现吸水量差异均达到 $\alpha=0.05$ 水平, 差异显著, 2 个品种样本均在 32℃ 时吸水量达到最高值; 随着浸种温度的提高, 沈农 9816 号水稻种子在 24 和 32℃ 浸种温度条件下, 相对于 18℃ 吸水量的增加幅度分别为 18.27% 和 31.32%, 沈农 9903 号水稻种子在 24 和 32℃ 浸种温度条件下, 相对于 18℃ 吸水量的增加幅度分别为 12.38% 和 27.58%, 2 个品种的水稻种子的吸水量成显著上升趋势, 说明提高浸种温度, 可以加速水稻种子的吸水, 提高单位时间水稻种子的吸水率。

3 结 论

1) 借助 SPSS20.0 软件, 在显著性水平 $\alpha=0.05$ 条件下, 对水稻种子吸水率与核磁共振信号总幅值 A 进行回归分析, 发现二者具有较为一致的回归关系, 对应的一元线性回归方程相关系数 $R=0.9966$ (决定系数 $R^2=0.9932$), 说明方程拟合度较好。对直线回归方程进行显著性测验结果为 $F=7617.621$, $P<0.001$, 达到极显著水平, 即认为水稻种子核磁共振信号总幅值与水稻种子浸种过程的吸水率有真实的回归关系, 利用方程去估测水稻种子浸种过程的吸水率是合理的。

2) 根据 T_2 弛豫谱的多组分特征和种子内部水分特性将水稻浸种过程中水分划分为结合水和自由水 2 种水分相态, 并将 10 ms 作为水稻种子结合水与自由水的临界值, 短弛豫时间 T_{21} (0.1~10 ms) 在磁场中被定义为结合水, 长弛豫时间 T_{22} (10~1 000 ms) 在磁场中被定义为自由水。沈农 9816 号水稻种子在 18℃, 6 h 连续浸种过程中结合水及总水含量的变化趋势为不断上升, 自由水变化则呈现不规则的反复变化态势。通过各种水分含量的变化, 可以反映水稻在浸种过程中的物理及化学反应情况。

3) 水稻在浸种过程中吸水量的变化在沈农 9816 号及沈农 9903 号 2 个品种间差异不显著 ($P>0.05$), 对浸种温度高度敏感, 随着浸种温度的提高可以显著增加单位时间种子的吸水量。利用核磁共振无损检测技术可以快速、准确的测得样品的水分含量, 同时为最佳浸种条件的探求提供了理论依据。限于试验的工作量, 本文仅对 2 个杂交水稻品种进行了测定试验, 今后应该加大样本数量, 探索更多的水稻品种, 寻求其特质差异对其吸水量的影响。

[参 考 文 献]

- [1] Maclean J L, Dawe D C, Hardy B, et al. Rice Almanac: Source Book for the Most Important Economic Activity on Earth[M]// Rice Almanac: Source Book for the Most Important Economic Activity on Earth, CABI Pub, International Rice Research Institute (IRRI), 2002.
- [2] 谢立勇, 林而达. 二氧化碳浓度增高对稻、麦品质影响研究进展[J]. 应用生态学报, 2007, 18(3): 659—664.

Xie Liyong, Lin Erda. Effects of CO_2 enrichment on grain quality of rice and wheat: A research review[J]. Chinese

- Journal of Applied Ecology, 2007, 18(3): 659—664. (in Chinese with English abstract)
- [3] 张淑梅, 张建明, 李丁鲁, 等. 高抗性淀粉粳稻新品系稻米淀粉链长分布与主要品质特性差异[J]. 中国农业科学, 2009, 42(6): 2237—2243.
Zhang Shumei, Zhang Jianming, Li Dinglu, et al. The difference between starch chain length distribution and main quality characteristics of high resistant starch lines of Japonica Rice[J]. Science Agricultural China, 2009, 42(6): 2237—2243. (in Chinese with English abstract)
- [4] 张红生, 胡晋. 种子学[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [5] 颜启传. 种子检验原理和技术[M]. 杭州: 浙江大学出版社, 2001.
- [6] 颜启传. 种子学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2001.
- [7] Borisjuk L, Rolletschek H, Neuberger T. Surveying the plant's world by magnetic resonance imaging[J]. Plant Journal, 2012, 70(1): 129—146.
- [8] 胡晋, 李永平, 苏菊萍, 等. 种子水分测定的原理和方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 2008.
- [9] Takeuchi S, Fukuoka M, Gomi Y, et al. An application of magnetic resonance imaging to the real time measurement of the change of moisture profile in a rice grain during boiling[J]. Journal of Food Engineering, 1997, 33(97): 181—192.
- [10] 张建锋, 吴迪, 龚向阳, 等. 基于核磁共振成像技术的作物根系无损检测[J]. 农业工程学报, 2012, 28(8): 181—185.
Zhang Jianfeng, Wu Di, Gong Xiangyang, et al. Non-destructive detection of plant roots based on magnetic resonance imaging technology[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(8): 181—185. (in Chinese with English abstract)
- [11] 邵小龙, 李云飞. 用低场核磁研究烫漂对甜玉米水分分布和状态影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(10): 302—306.
Shao Xiaolong, Li Yunfei. Effects of blanching on water distribution and water status in sweet corn investigated by using MRI and NMR[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 25(10): 302—306. (in Chinese with English abstract)
- [12] 侯彩云, 大下诚一, 濑尾康九, 等. 蒸煮过程中稻米水分状态的质子核磁共振谱测定[J]. 农业工程学报, 2001, 17(2): 126—132.
Hou Caiyun, Seiichi Oshita, Yasuhisa Seo, et al. State of moisture in rice kernel during cooking process by ^1H -NMR measurement[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2001, 17(2): 126—132. (in Chinese with English abstract)
- [13] 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.
Zhang Xukun, Zhu Shusen, Huang Jianhua, et al. Analysis on internal moisture changes of carrot slices during drying process using low-field NMR[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(22): 282—287. (in Chinese with English abstract)
- [14] 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.
- Yao Shijin, Du Guangyuan, Mou Hongmei, et al. Detection of water distribution and dynamics in body of winter wheat based on nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(24): 177—186. (in Chinese with English abstract)
- [15] 陈卫江, 林向阳, 阮榕生, 等. 核磁共振技术无损快速评价食品水分的研究[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(4): 125—127.
Chen Weijiang, Lin Xiangyang, Ruan Rongsheng, et al. Study on quick and non-destructive estimate the moisture content of food[J]. Food Research and Development, 2006, 27(4): 125—127. (in Chinese with English abstract)
- [16] 顾小红, 任璐, 陈尚卫, 等. 核磁共振技术在食品研究中的应用[J]. 食品工业科技, 2005, 26(9): 189—191.
Gu Xiaohong, Ren Lu, Chen Shangwei, et al. Application of NMR on food research[J]. Science and Technology of Food Industry, 2005, 26(9): 189—191. (in Chinese with English abstract)
- [17] Chaland R, Mariette F, Marchal P, et al. ^1H nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese[J]. Journal of Dairy Research, 2000, 67(67): 609—618.
- [18] Bertram H C, Rasmussen M, Busk H, et al. Changes in porcine muscle water characteristics during growth: An in vitro low-field NMR relaxation study[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2002, 157(2): 267—276.
- [19] Bertram H C, Straadt I K, Jensen J A, et al. Relationship between water mobility and distribution and sensory attributes in pork slaughtered at an age between 90 and 180 days[J]. Meat Science, 2007, 77(2): 190—195.
- [20] 陈臣, 郭本恒. 核磁共振技术在乳制品研究中的应用[J]. 中国乳品工业, 2007, 35(7): 32—35.
Chen Chen, Guo Benheng. Application of NMR to the research of dairy products[J]. China Dairy Industry, 2007, 35(7): 32—35. (in Chinese with English abstract)
- [21] 范明辉, 范崇东, 王淼. 利用脉冲 NMR 研究食品体系中的水分性质[J]. 食品与机械, 2004, 20(2): 45—48.
Fan Minghui, Fan Chongdong, Wang Miao. Pulse NMR study of water in food system[J]. Food and Machinery, 2004, 20(2): 45—48. (in Chinese with English abstract)
- [22] Capitani D, Brilli F, Mannina L, et al. In situ investigation of leaf water status by portable unilateral nuclear magnetic resonance[J]. Plant Physiology, 2009, 149(4): 1638—1647.
- [23] 杜光源, 唐燕, 张嵩午, 等. 小麦叶片衰老态势核磁共振分析[J]. 农业机械学报, 2014, 45(004): 264—270.
Du Guangyuan, Tang Yan, Zhang Songwu, et al. Investigating senescence status of wheat leaves by nuclear magnetic resonance[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(4): 264—270. (in Chinese with English abstract)
- [24] Troutman M Y, Mastikhin I V, Balcom B J, et al. Moisture migration in soft-panned confections during engrossing and aging as observed by magnetic resonance imaging[J]. Journal of Food Engineering, 2001, 48(3): 257—267.
- [25] Monteiro Marques J P, Rutledge D N, Ducauze C J. Low resolution pulse nuclear magnetic resonance study of water

- equilibration in dried carrots[J]. International Journal of Food Science & Technology, 1991, 26(2): 173—183.
- [26] 阮榕生, 林向阳, 张锦胜. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 90—94.
- [27] 李然, 李振川, 汪红志, 等. 应用低场核磁共振研究绿豆浸泡过程[J]. 食品科学, 2009, 30(15): 137—143.
- Li Ran, Li Zhenchuan, Wang Hongzhi, et al. Study of water absorption of mung beans based on low-field nuclear magnetic resonance technology[J]. Food Science, 2009, 30(15): 137—143. (in Chinese with English abstract)
- [28] Harding S G, Wessman D, Stenstrom S, et al. Water transport during the drying of cardboard studied by NMR imaging and diffusion techniques[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56 (18) : 5269—5281.
- [29] Koptug I V, Kabanikhin S I, Iskakov K T, et al. A quantitative NMR imaging study of mass transport in porous solids during drying[J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(99): 1559—1571.
- [30] Judith R Rathjen, Ekaterina V Strounina, Daryl J Mares. Water movement into dormant and non-dormant wheat (*Triticum aestivum* L.) grains[J]. Journal of Experimental Botany, 2009, 60(6): 1619—1631.

Analysis of moisture changes during rice seed soaking process using low-field NMR

Song Ping^{1,2,3,4}, Yang Tao^{1*}, Wang Cheng^{2,3,4}, Pan Dayu^{2,3,4}, Ren Peng^{2,3,4}

(1. College of Information and Electrical Engineering, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China;

2. National Research Center of Intelligent Equipment for Agriculture, Beijing 100097, China;

3. Key Laboratory of Agri-informatics, Ministry of Agriculture, Beijing 100097, China;

4. Beijing Key Laboratory of Intelligent Equipment Technology for Agriculture, Beijing 100097, China)

Abstract: Low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) has the technique advantages of nondestructive and non-invasive, which can be used to study the variation, distribution and flow of different phase state moisture in rice seed through the detection of proton's density and distribution in samples. In this paper, Shennong No. 9816 and No. 9903 rice seeds were used in the study. The center frequency and pulse width were determined using the FID pulse sequence in the NMR spectroscopic analysis software. The low field NMR technique and dynamic detection of the CPMG pulse sequence signal were used to determine the spin relaxation time of samples (the transverse relaxation time T_2). The variation and flow of different phase state moisture during seed soaking were analyzed by the change of time signal and the peak position due to the inversion mapping of T_2 . The value of the relaxation time T_2 reflected the value of the water degree of freedom in the sample. The change of the relaxation time T_2 can reflect the mobility of the water molecules. The effects of rice varieties and soaking temperature on the moisture absorption ratio has been studied according to the regression equation between the T_2 relaxation spectrum total area of peak A and rice seed moisture absorption ratio. The experimental results showed that the regression equation of the T_2 relaxation spectrum peak area and the moisture absorption ratio of rice seed was correlated well and the equation reached a significant ($P < 0.05$) level of detection. The moisture absorption ratio of rice seed was reasonably estimated through the T_2 relaxation spectrum peak area. The moisture in the rice seeds was in two phases, combined moisture and free moisture during soaking process according to the multiple components characteristics of T_2 and moisture characteristics of the seed. The critical value of combined moisture and free moisture was 10 ms. The short relaxation time T_{21} (0.1-10 ms) was defined as combined moisture. This water was closely linked to protein, sugar, phospholipids and other through hydrogen bonds. This water can not flow freely and evaporate. The longer relaxation time T_{22} (10-1000 ms) was defined as free moisture in magnetic field. This water was in the vacuole, the intercellular and cells gap, which can not be absorbed by the colloid or with poor adsorption capacity. This water can flow freely and can be used as solvent since it has the general properties of water. As for Shennong No. 9816, the trends of combined moisture and total moisture content kept increasing, while the variation of free moisture content was irregular during 18°C and 6 h soaking process. The variation of moisture content can reflect the physical and chemical reactions in rice seed during soaking process. The differences of rice seed moisture absorption in two rice cultivars were not significant ($P > 0.05$), but rice seed moisture absorption was highly sensitive to the soaking temperature. With the increased soaking temperature, the rice seed moisture absorption per unit time significantly ($P < 0.05$) increased. This experiment proposed a non-destructive rice seed moisture content detection method, which can reveal the moisture variation more directly and accurately during seed soaking, thus the results can be used to determine the best soaking conditions.

Key words: moisture; nuclear magnetic resonance; seed; transverse relaxation time; inversion spectrum; rice; seed soaking