

基于低场核磁共振技术研究大米冻融过程中水分状态变化

隋思瑶, 孙灵湘, 王毓宁, 乔中英*, 马佳佳, 黄桂丽

(苏州市农业科学院, 苏州 215155)

摘要: **目的** 确定大米反演峰的含义和大米冻融过程中水分迁移变化规律。**方法** 以苏州地产粳米(苏香粳100)为研究对象, 采用低场核磁共振技术作为检测手段, 分析不同温度(-30、-18、0、4、10、15、20 °C)对弛豫时间、峰总面积、峰面积比的影响, 进而研究分析冻融过程中温度变化对大米本身的水分状态变化的影响。**结果** 大米中结合水与自由水在冻融过程中会出现一定程度的转化; 降温过程中大米结合水含量先降低再升高后降低, 升温过程中大米结合水含量逐渐升高; 15 °C时大米自由水含量最低。**结论** 15 °C适合大米贮藏, 冷冻大米可以长期贮藏, 适宜解冻后蒸煮。**关键词:** 大米; 低场核磁共振; 水分; 冻融

Change of water state in the process of freeze-thaw in rice by low field nuclear magnetic resonance

SUI Si-Yao, SUN Ling-Xiang, WANG Yu-Ning, QIAO Zhong-Ying*, MA Jia-Jia, HUANG Gui-Li

(Suzhou Academy of Agricultural Science, Suzhou 215155, China)

ABSTRACT: Objective To determine the meaning of rice inversion peak and the rule of water migration in the process of rice freezing and thawing. **Methods** With japonica rice (Suxiangjing 100) from Suzhou as object, the effect of different sample temperature (-30, -18, 0, 4, 10, 15, 20 °C) on relaxation time, peak area and peak area ratio was studied by low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR), then the effect of temperature change on the moisture state of rice during freezing-thawing was studied. **Results** The bound water and free water in rice could be transformed into each other under given conditions during freezing and thawing. During cooling, the bound water content of rice decreased first, then increased, and decreased finally. During heating, the bound water content of rice increased gradually, and the free water content of rice was the lowest at 15 °C. **Conclusion** 15 °C is suitable for rice storage, and frozen rice is suitable for long-term storage and thawed before cooking.

KEY WORDS: rice; low field nuclear magnetic resonance; water; freeze-thaw

基金项目: 江苏省农业科技自主创新资金项目[CX(18)2014], 江苏省人才资助项目(BRA2016072), 苏州市农业科学院成果培育项目[KJ(18)301]

Fund: Supported by the Independent Innovation Funds of Agricultural Science and Technology of Jiangsu Province [CX(18)2014], the Talent Support Funds of Jiangsu Province (BRA2016072) and the Achievement Cultivation Funds of Suzhou Academy of Agricultural Science[KJ(18)301]

***通讯作者:** 乔中英, 研究员, 主要研究方向为水稻育种与栽培。E-mail: qiaozhongying@163.com

***Corresponding author:** QIAO Zhong-Ying, Professor, Suzhou Academy of Agricultural Science, Suzhou 215155, China. E-mail: qiaozhongying@163.com

1 引言

水是重要的食品组分,其含量、分布以及状态对食品的品质属性(如质地、风味)以及货架稳定性均具有极大的影响^[1]。大米水分是大米一个重要质量指标。已有研究表明,大米含水量对米饭的黏度、硬度、食味均有很大影响,尤其大米本身的水分对大米食味的保持非常重要^[2-4]。核磁共振技术是一种研究食品中水分存在状态及迁移运动的有效工具,它主要是通过检测食品在加工、储藏过程中水分的质子弛豫行为,来分析水分分布状态和流动性的变化^[5]。温度是影响大米品质的因素之一。低温能有效地延缓大米各种营养物质的流失、抑制霉菌的生长和虫害滋生^[6]。

以往对于大米水分分布研究多集中于不同贮藏条件、不同加工方式等过程中,并没有冻融过程中关于大米自身含水量及水分状态变化的研究。温度变化之所以会影响大米品质,与其温度变化过程中水分状态的变化是极其密切的。本研究以苏州优质大米苏香粳 100 为研究对象,研究分析了冻融过程中温度变化对大米本身的水分状态变化的影响,阐明大米水分变化与温度的关系,旨在确立大米反演峰的含义和水分迁移变化规律,以期研究大米食品品质与水分直接的关系提供理论依据,进而为大米品质评定与贮藏提供参考。

2 材料与方法

2.1 材料与设备

2.1.1 材料与试剂

苏香粳 100 大米:产于苏州市农业科学院望亭基地。

无水乙醇、碘、碘化钾、氢氧化钾、盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)。

2.1.2 仪器设备

NMRC12-010V 型低场核磁共振分析仪(苏州纽迈分析仪器股份有限公司);LRH-150CL 型低温恒温培养箱(上海一恒科学仪器有限公司);TGL-16M 型高速台式离心机(湖南湘仪离心机仪器有限公司);TU1900 型紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);TMS-Pro 型质构仪(美国 FTC 公司);ME104e 型电子分析天平(0~120 g,美国梅特勒-托利多有限公司);RS542NCAEW/SC 型冰箱(苏州三星电子有限公司)。

2.2 水分分布与组成的测定

参照李春等^[7]的方法略作修改,采用低场弛豫测定大米样品水分分布及组成,测定条件:质子共振频率为 11.397 MHz,测量温度为-30、-18、0、4、10、15、20 °C。将样品放入磁体强度为 0.26 T、线圈直径为 10 mm 的 NMRC12-010V 核磁共振分析仪中进行横向弛豫时间(T_2)信号采集,然后将得到的信号值通过核磁共振 T_2 反演软件

进行反演得到 T_2 反演谱。测量参数为:90 °脉冲时间 5 μ s,180 °脉冲时间 9.6 μ s,重复采样间隔时间 1000 ms,回波时间 0.1 ms,模拟增益 20,数字增益 3,前置放大增益 2,累积采样次数 128 次,回波数 1500。将约不同温度的 1.6 g 大米样品放入样品管,再将样品管放入核磁管中,用分析仪进行分析。

2.3 数据采集、反演方式及数据分析

T_2 测试:使用核磁共振分析测量软件采集得到大米的 T_2 信号。

反演方式:使用 SIRT 算法取 200 个点带入反演,布点数选择 200 个,反演最小值为 0.01 ms,最大值为 10000 ms,采用 100000 次迭代拟合。

采用 Excel、Origin 软件进行数据分析及绘图。

3 结果与分析

3.1 常温下大米样品的水分状态测定

横向弛豫时间 T_2 的变化可以反映出各种状态水分的流动性以及含水量变化,反演后得到横向弛豫时间 T_2 图谱的每个波峰代表不同的水分状态,而且波峰的信号强度和波峰的面积代表着所对应状态含水率及所占比例^[8]。取 3 组大米作为平行样进行测定,其常温 T_2 图谱如图 1 所示。

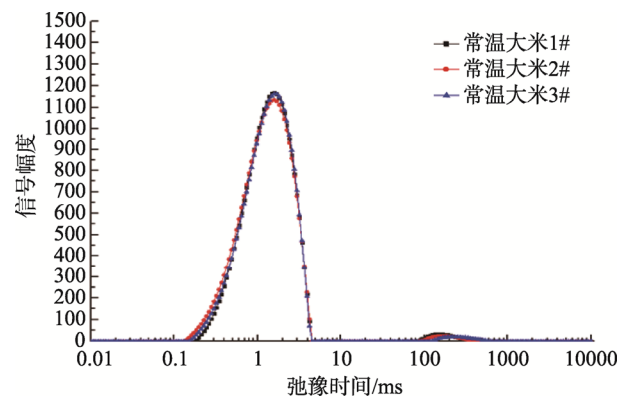


图 1 常温大米 T_2 图谱

Fig.1 T_2 inversion of rice at normal temperature

由图 1 可知,同一批次,质量相同的大米样品在常温下具有相似性,因此在实验过程中可以将同一批次的大米作为平行样进行研究。常温下采集的低场核磁弛豫数据经过反演后出现 2 个峰,可以代表 2 种不同状态的水,不同波峰对应的弛豫时间 T_2 由小到大分别记为 T_{21} 、 T_{22} , T_2 对应的峰面积分别记为 A_{21} 、 A_{22} 。 T_{21} (0.1~5 ms)表示结合水,这部分水与生物大分子结合紧密,动力学活性较小,其运动频率与拉莫频率较为接近,弛豫时间短; T_{22} (50~1000 ms)表示自由水,其水分子的流动性比较强,运动频率比拉莫频率快,弛豫时间长^[9]。 T_2 弛豫曲线的峰面积正比于氢质子的含量,即

水分含量^[10,11], 而不同峰面积占总峰面积的百分比可表示不同状态水占总水分的相对比例^[12]。图 1 中 A_{21} 远大于 A_{22} , 说明大米中的水主要是以结合水形态存在, 结合水峰比例占大米总含水量的 98.5%左右, 自由水占比 1.5%左右。

3.2 含水量率定标

相同检测参数下核磁共振信号量与样品中水的量成正比, 通过对一组已知含水量的标准样品进行测试, 拟合出一条含水量与核磁共振信号量的曲线, 将测试样品测得的信号量带入曲线方程中可以求出样品中所含水的量。水量-核磁信号幅度定标如图 2 所示。拟合曲线为 $Y=121730X$, $r^2=0.9996$ 。大米含水量-核磁计算结果见表 1。由表 1 可知, 大米含水量在 14.3%左右, 且平行性较好。

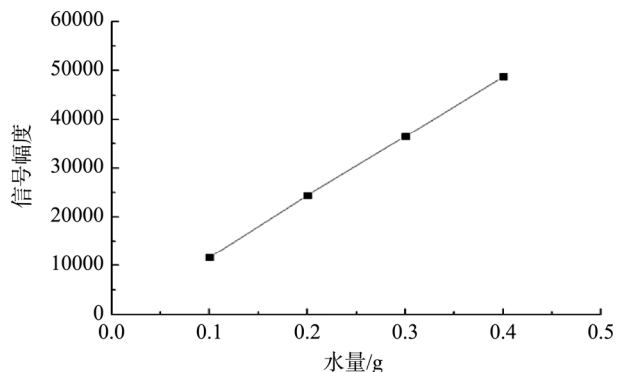


图 2 水量-核磁信号幅度定标

Fig.2 Calibration of water and LF-NMR signal amplitude

表 1 大米含水量-核磁计算结果($n=3$)

Table 1 Calculation results of water and LF-NMR signal amplitude ($n=3$)

编号	信号幅度	水量/g	含水率/%	结合水含量/g	自由水含量/g
1	27964.917	0.230	14.36	0.226	0.004
2	27978.442	0.230	14.38	0.227	0.003
3	27913.068	0.229	14.33	0.226	0.003

3.3 降温过程大米水分状态变化

由大米缓慢降温过程 T_2 变化图(图 3)可知, T_{21} 峰随着温度的降低逐渐左移, 弛豫时间缩短。结合表 2 可知, T_{21} 在 20 °C 时为 1.589 ms, 在 -30 °C 时为 0.28 ms, 说明水与底物结合越发紧密。 T_{22} 在 20 °C 时为 155.223 ms, 在 -18 °C 时为 22.219 ms, 在 -30 °C 时无检出, 说明自由水的水分子随着温度的降低流动性越来越弱, 在 -30 °C 时自由水已完全冻结。从图表中还可以看出, A_{21} 和 A_{22} 在正温区变化波动不大, 在负温区变化明显增大。总含水量 A_2 随着温度的降低呈现先降低后升高再降低的趋势。随着大米生命活动的进行, 大米含水量在正常范围内降低, 但在 10 °C 时自由水含量却升高, 原因可能是虽然在降温的过程中大米的生命活动受到抑制, 但是大米内仍然会有必要的化学活动, 产生或者消耗一定量的自由水。由于大米是一个有机体, 随着内部的缺水, 可能大米内部会产生相应的反应机制, 分解有机物产生自由水, 所以导致自由水含量短暂的升高, 这与杨慧萍等^[13]研究一致。当温度降到冰点以下时, 自由水由于结冰转变为固态, 无法参与正常生化反应, 结合水部分转变成自由水, 直至 -30 °C, 大米中水分全部以结合水形态存在, 因为结合水要存在于籽粒细胞内, 与淀粉等亲水胶体牢固结合在一起。这种水不具有普通水的一般性质, 不参与籽粒内的生化反应, 性质较稳定^[14]。

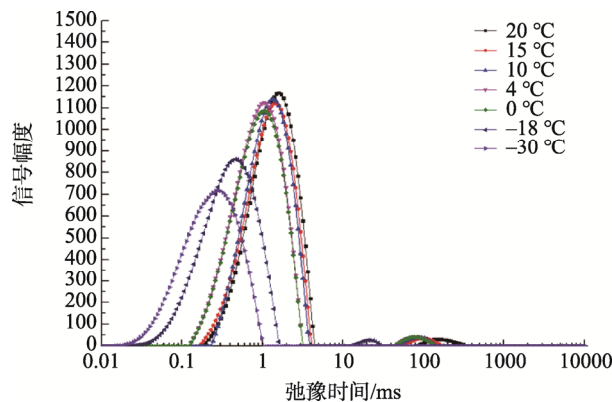


图 3 大米降温过程 T_2 图谱

Fig.3 T_2 inversion of rice at cooling process

3.4 升温过程大米水分状态变化

随着温度的上升, 大米中水分含量逐渐升高。大米中结合水主要分为单分子层结合水和多分子层结合水。单分子层结合水主要是淀粉等亲水胶体通过氢键与水结合, 在淀粉、蛋白质等组织外层形成一层水膜, 由于氢键能大, 所以单分子层结合水结合牢固, 蒸发能力弱; 多分子层结合水主要是水与大米中淀粉的羟基、蛋白质分子中的酰胺基、巯基以及单分子层以外的几层水, 它们靠与水分子的弱极性键, 水分子之间的氢键而结合而成。所以, 可转换成自由水的结合水主要为多分子层结合水, 单分子层结合水由于与底物结合紧密而受外界环境影响不大。结合表 3

以及图 4 可知, T_{21} 在升降温过程中差异不大, 说明只有部分结合水与自由水进行了转换, 而 T_{22} 峰却显著右移, 说明自由水水分子流动性变弱。在升温至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, A_{21} 为 22096.449 低于降温至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 24287.893, A_{22} 为 319.383 高于降温至 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 239.825, 原因可能是低温虽然抑制了大米的部分代谢活动, 但大米为了抵御低温仍会将部分多分子层结合水转换成了自由水, 供给细胞生命活动, 所

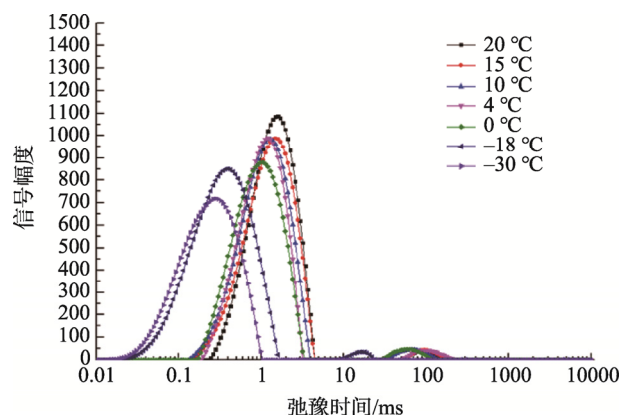
以导致此时结合水含量降低, 自由水含量增高。随着升温的继续, $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时自由水含量显著升高, 这是因为结冰的自由水开始融化, 自由水恢复溶剂状态。再升温至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, T_{22} 为 95.477 ms 远小于降温开始 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 T_{22} 为 155.223 ms, 说明冻融的大米中自由水流动性减弱, 由于自由水是参与生化反应的必要条件, 自由水流动的减弱势必会减缓细胞代谢的, 所以冻融处理可能会有利大米贮藏。

表 2 大米降温过程 T_2 分布信息统计表
Table 2 T_2 spectrum inversion of rice at cooling process

样品编号	峰序号	峰起始时间/ms	峰顶点时间/ms	峰结束时间/ms	峰面积	总峰面积
20 °C	1	0.172	1.589	4.501	27519.042	27964.918
	2	72.326	155.223	382.749	445.876	
15 °C	1	0.161	1.482	4.199	26623.996	27005.615
	2	51.114	95.477	178.343	381.619	
10 °C	1	0.227	1.383	3.917	26160.192	26571.667
	2	44.488	89.074	155.223	411.475	
4 °C	1	0.140	1.123	3.181	27374.904	27873.034
	2	33.701	67.475	117.585	498.130	
0 °C	1	0.114	1.047	3.181	27652.990	28121.029
	2	38.720	77.526	144.812	468.039	
$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	1	0.010	0.455	1.703	24287.893	24524.718
	2	10.353	22.219	31.440	236.825	
$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	1	0.010	0.280	1.0470	21295.688	21295.688
	2	-	-	-	-	

表 3 大米升温过程 T_2 分布信息统计表
Table 3 T_2 spectrum inversion of rice at heating process

样品编号	峰序号	峰起始时间 t/ms	峰顶点时间 t/ms	峰结束时间 t/ms	峰面积	总峰面积
$-30\text{ }^{\circ}\text{C}$	1	0.01	0.28	1.047	21295.688	21295.688
	2	-	-	-	-	
$-18\text{ }^{\circ}\text{C}$	1	0.01	0.396	1.703	22096.449	22415.832
	2	7.317	16.832	25.529	319.383	
0 °C	1	0.161	1.047	3.409	21930.987	22548.389
	2	25.529	58.728	126.038	617.402	
4 °C	1	0.185	1.203	3.409	22315.085	22889.897
	2	44.488	95.477	235.429	574.812	
10 °C	1	0.122	1.29	3.917	23992.406	24618.64
	2	27.364	67.475	144.812	626.234	
15 °C	1	0.13	1.482	4.501	24382.124	24871.571
	2	47.686	95.477	178.343	489.447	
20 °C	1	0.227	1.589	4.501	24783.43	25255.741
	2	44.488	95.477	178.343	472.311	

图 4 大米升温过程 T_2 图谱Fig.4 T_2 inversion of rice at heating process

4 结论与讨论

大米降温时, 低温破坏了大米中螺旋状的淀粉链, 极大地促进淀粉分子之间游离羟基的结合^[15], 进而导致淀粉羟基与水分子的结合减少, 所以结合水含量逐渐降低。但在 4、0 °C 大米结合水出现升高趋势, 可能是为了抵御低温, 大米中自由水和结合水进行了转换, 当温度继续降低时, 自由水结冰, 结合水含量进而继续降低。升温过程中, 淀粉分子与分子之间相互作用减弱, 淀粉分子与水分子之间相互作用增加^[16], 所以结合水含量逐渐升高。而大米中的自由水由于流动性较强, 受外界环境因素影响较大, 所以在冻融过程中会出现较大幅度的波动。但在正温区, 无论降温过程还是升温过程, 15 °C 时自由水含量均最低, 自由水含量低即意味着参与细胞生化反应的溶剂减少, 大米生命活动减缓, 这也可以从水的角度解释常规大米贮藏温度在 15 °C 左右的原因。在负温区, 大米的含水量已经低于 12%, 这个水分含量的大米容易爆腰, 因为大米吸水过程主要是水通过淀粉细胞间隙进入米粒内部, 而米粒腹部和背部细胞间隙不同, 腹部细胞间隙较大, 是米粒吸收水的主要渗透路线, 米粒腹部急速吸水与背部产生水分差, 2 部分体积产生偏差瞬间引起龟裂, 即开花现象^[14]。所以为了维持大米食味品质, 就要避免冷冻的大米急剧升温, 最好进行自然解冻后进行蒸煮。但这也相应的解释了为什么冷冻后的大米更适宜煮粥, 因为大米产生了龟裂, 米粒淀粉粒会从龟裂处涌出, 从而使得大米煮出来的粥软糯细滑。

本研究以粳米为研究对象, 以低场核磁共振技术为检测手段, 研究分析了大米冻融过程中的水分状态变化, 解释了大米反演峰的含义以及水分迁移规律。结果表明: 在常温条件下, 大米中主要水分状态为结合水(98.5%)、自由水(1.5%), 且结合水与自由水在冻融过程中会出现一定程度的转化。15 °C 左右大米中自由水含量较低, 适合大米的贮藏; 0 °C 以下大米适合长期贮藏或煮粥, 若要煮大米

饭应该自然解冻后再进行蒸煮。由于研究中并没有关于大米蒸煮品质、感官品质的讨论, 所以下一步将进行水分与大米食味品质相关性的研究, 进而为大米品质评定与贮藏提供一定的指导。

参考文献

- [1] Levine H, Slade L. Water relationships in food-advances in the 1980s and trends in the 1990s [M]. New York: Plenum Press, 1991.
- [2] 马涛, 毛闯, 赵银. 大米水分与食味品质和储藏关系的研究[J]. 粮食与饲料工业, 2007, (5): 3-4.
Ma T, Mao C, Zhao K. Study on the relation between rice moisture and taste quality and storage [J]. Cere Feed Ind, 2007, (5): 3-4.
- [3] 刘锐, 武亮, 张影全, 等. 基于低场核磁和差示量热扫描的面条面团水分状态研究[J]. 农业工程学报, 2015, 31(9): 288-294.
Liu R, Wu L, Zhang YQ, et al. Water state and distribution in noodle dough using low-field nuclear magnetic resonance and differential scanning calorimetric [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2015, 31(9): 288-294.
- [4] 龙门, 张文豪, 郑素玲, 等. 基于低场核磁共振技术的咸鸭蛋腌制过程水分及质构特性变化[J]. 食品与机械, 2019, 35(2): 21-26, 106.
Long M, Zhang WH, Zheng SL, et al. Study on changes of gel moisture characteristic and texture properties of duck eggs during salting period by low-field nuclear magnetic resonance [J]. Food Mach, 2019, 35(2): 21-26, 106.
- [5] 张靓. 分子迁移对高蛋白食品体系质地硬化的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2014.
Zhang L. Effect of molecular migration on the hardening of high-protein food systems [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2014.
- [6] 孔凌, 包清彬, 苏欣, 等. 大米储藏品质理化指标的比较研究[J]. 食品科技, 2009, 34(6): 146-150.
Kong L, Bao QB, Sun X, et al. Comparative study of physical and chemical indexes in storage quality of rice [J]. Food Sci Technol, 2009, 34(6): 146-150.
- [7] 李春, 张录达, 任发政, 等. 利用低场核磁共振研究冷却条件对猪肉保水性的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(23): 243-249.
Li C, Zhang LD, Ren FZ, et al. Study on different chilling factors influencing water-holding capacity of pork based on low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) [J]. Trans Chin Soc Agric Eng, 2012, 28(23): 243-249.
- [8] 李爽, 赵康云, 王丹, 等. 不同添加量啤酒糟对韧性饼干在贮存过程中品质的影响[J]. 吉林医药学院学报, 2019, 40(4): 253-256.
Li S, Zhang KY, Wang D, et al. Effect of various amount of brewer's lees on the quality of ductile biscuits during storage time [J]. J Jilin Med Univ, 2019, 40(4): 253-256.
- [9] Marques JPM, Rutledge DN, Ducauze CJ. Low resolution pulse nuclear magnetic resonance study of water equilibration in dried carrots [J]. Sci Des Aliments, 1991, 26(2): 173-183.
- [10] 张锦胜. 核磁共振及其成像技术在食品科学中的应用研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2007.
Zhang JS. NMR and MRI techniques application in food science [D]. Nanchang: Nanchang University, 2017.
- [11] 范萌萌, 蒋爱民, 张献伟, 等. 不同碱处理蛋清与蛋黄碱诱导凝胶低场 NMR T_2 弛豫时间分析[J]. 食品工业, 2016, 37(1): 72-75.

- Fan MM, Jiang AM, Zhang XW, *et al.* Low field NMR T_2 transverse relaxation spectrum of different alkali treatments egg white and yolk gels [J]. *Food Ind*, 2016, 37(1): 72–75.
- [12] 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 XK, Zhu SS, Huang JH, *et al.* Analysis on internal moisture changes of carrot slices during drying process using low-field NMR [J]. *Trans Chin Soc Agric Eng*, 2012, 28(22): 282–287.
- [13] 杨慧萍, 李冬坤, 乔琳, 等. 基于低场核磁研究稻谷吸附/解吸过程水分分布变化[J]. *中国粮油学报*, 2016, 31(12): 6–11.
- Yang HP, Li DK, Qiao L, *et al.* The change of water distribution in the process of adsorption/desorption in japonica by LF-NMR [J]. *J Chin Cere Oils Ass*, 2016, 31(12): 6–11.
- [14] 唐为民. 大米水分与食味及保鲜效果关系[J]. *粮食与油脂*, 2014, (3): 20–22.
- Tang WM. Study on the relation between rice moisture and taste and preservation [J]. *Cere Oils*, 2014, (3): 20–22.
- [15] 汪兰, 程薇, 乔宇, 等. 冻融循环处理对淀粉凝胶结构和性质的影响[J]. *食品科技*, 2010, 35(2): 177–182.
- Wang L, Cheng W, Qiao Y, *et al.* The effect of repeated freeze-thaw treatments on microstructure and physicochemical properties of various starch gels [J]. *Food Sci Technol*, 2010, 35(2): 177–182.
- [16] 高金梅, 黄倩, 郭洪梅, 等. 冻融循环处理对玉米淀粉凝胶结构及颗粒理化特性的影响[J]. *现代食品科技*, 2017, 33(2): 187–195.
- Gao JM, Huang Q, Guo HM, *et al.* Effect of freeze-thawing cycles on the physicochemical properties of corn starch gels and granules [J]. *Mod Food Sci Technol*, 2017, 33(2): 187–195.

(责任编辑: 于梦娇)

作者简介



隋思瑶, 助理研究员, 主要研究方向为农产品贮藏加工。

E-mail: suisiyao@126.com



乔中英, 研究员, 主要研究方向为水稻育种与栽培。

E-mail: qiaozhongying@163.com