Untersuchung des sorbierten Wassers in Weizenkaryopsen (Triticum aestivum L.) mittels ^{1}H-Impulskernresonanz

Исследование сорбированной воды в семенах пшеницы (Triticum aestivum L.) посредством ^{1}H-импульсного магнитного резонанса

Investigation of Imbibed Water in Wheat Grains (Triticum aestivum L.) by Pulsed ^{1}H-NMR

Von J. Kutscher*, H. Pfeifer**, M. Hunger** und J. Hellebrand*,
*Berlin-Wartenberg, **Leipzig

(Eingegangen am 3. 8. 1985)

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Trennung unterschiedlicher Komponenten der transversalen Relaxationszeit der ^{1}H-Kernresonanz wird die Verteilung des Wassers im Weizensamen auf die flüssige Phase und die makromolekular gebundene Phase untersucht. Die Abhängigkeit der longitudinalen und transversalen Relaxationszeit vom Wassergehalt der Samen ermöglicht die Charakterisierung des Phasenzustandes des gebundenen Wassers (Hydratwasser). Die Ergebnisse der Relaxationsuntersuchungen werden in einem Modell kontinuierlich verteilter Korrelationszeiten des Hydratwassers diskutiert. Im untersuchten Feuchtebereich der Samen ($f \approx 6 \cdots 18\,\%$) dominiert gebundenes Wasser. Die Signalintensität der Flüssigkeitskomponente bleibt bis $f \approx 13\,\%$ konstant und wird erst bei höherem Wassergehalt durch Akkumulation vom flüssigen Wasser verstärkt. Bei zunehmendem Wassergehalt verändert gebundenes Wasser möglicherweise die Konformation makromolekularer Strukturen und schafft damit Voraussetzungen für ihre aktive biologische Funktion und für die Speicherung von flüssigem Wasser.

Резюме

С помощью разделения ядерного резонанса на компоненты сигнала, которые отличаются друг от друга различными спин-спиновыми временными релаксациями, исследуется распределение воды в семенах пшеницы на жидкую и на макромолекулярного-связанную фазу. Зависимость спин-решеточной и спин-спиновой временной релаксаций от содержания воды семян дает возможность характеризовать состояние фазы связанной воды. Результаты релаксационных исследований показаны на модели последовательно распределенного времени корреляций связанной воды. В исследованном пределе влажности семян ($f \approx 6 \cdots 18\,\%$) преобладает связанная вода. Интенсивность сигнала компонента жидкости остается до $f \approx 13\,\%$ постоянной и лишь усиливается при повышении содержания воды из-за аккумуляции жидкой воды. При повышении содержания воды связанная вода изменяет вероятно конформацию макромолекулярных структур и создает тем самым условия для их активной биологической функции и для собирования жидкой воды.

Abstract

The population of water fractions (liquid phase and macromolecular bound phase) in wheat grains was investigated by separation of the NMR-signal components characterized by different spin-spin relaxation times. The state of the bound water (hydration water) was studied by analyzing the spin-spin and spin-lattice relaxation times in dependence on water content. Results are discussed in terms of a continuous distribution of the bound water correlation times. In the range of investigated water content ($f \approx 6 \cdots 18\,\%$) bound water is dominating. The signal intensity of the liquid component remains constant until $f \approx 13\,\%$. At higher water content the liquid fraction increases too. One possible conclusion is that bound water changes the conformations of macromolecular structures with increasing water content. Such a way the conditions for storing of liquid water and for active biological function of biomolecular structures may be produced.

1. Einleitung

Die Wechselwirkungen zwischen Makromolekülen biologischer Systeme und Wassermolekülen sind für den Ablauf biologischer Prozesse von großer Bedeutung. Wasser hat regulatorischen Einfluß auf die funktionellen Strukturen in biologischen Objekten [1]. Daher sind sowohl der Grad der Immobilisierung der Wassermoleküle an der makromolekularen Oberfläche als auch die Quantität des gebundenen Wassers von Interesse [2].

Im pflanzlichen Samen hat Wasser wesentlichen Einfluß auf die Lebensfähigkeit, auf die Aktivierung der Lebensprozesse und auf Parameter durchzuführender technologischer Prozesse. Dabei schützt gebundenes Wasser Zellmembranen und Organelle vor Oxydation [3] und dient zur Formierung und Aufrechterhaltung funktioneller makromolekularer Strukturen [4].

Wegen seiner unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften gegenüber flüssigem Wasser ist die Rolle von adsorptiv gebundenem Wasser in biologischen Systemen jedoch unzureichend bekannt [3, 5]. Die Protonenkernresonanz gestattet, auf Grund der Proportionalität der Signalintensität zur Anzahl der ^{1}H-Kerne in der Probe, der Sensitivität der Protonenrelaxationsraten gegenüber lokalen magnetischen Wechselwirkungen sowie molekularen Bewegungen und Austauschprozessen Aussagen zu allen Phasen des Wassers zu treffen. Charakteristischer Parameter für die molekularen Bewegungen ist die Korrelationszeit τ, die für flüssiges Wasser rund 10^{-11} s und für Eis rund 10^{-5} s beträgt. Biologische Objekte sind heterogene Systeme, das Relaxationsverhalten wird deshalb von der Überlagerung der genannten Prozesse bestimmt, die im Modell von Packer dargestellt werden können [6]. Demnach unterliegen H_2O-Moleküle der translatorischen Diffusion, Rotation und dem Protonenaustausch mit anderen H_2O-Molekülen sowie mit den Protonen der Makromoleküle. Die Bewegungen des gebundenen Wassers werden durch die Korrelationszeit τ_g charakterisiert. Die Überlagerung von Potentialen unterschiedlichen Vorzeichens an der makromolekularen Oberfläche resultiert in einer anisotropen Potentialmulde [7]. Darin führen H_2O-Moleküle gebundene Bewegungen aus, bis thermische Fluktuationen den Platzwechsel mit einem freien Wassermolekül energetisch ermöglichen. In Systemen, die mehrere Wasserphasen mit unterschiedlichen Korrelationszeiten enthalten, wird das Relaxationsverhalten wesentlich von der Verteilung des Wassers auf die einzelnen Phasen sowie von den Austauschraten τ_e^{-1} der Wassermoleküle zwischen den Phasen bestimmt. Unter der Bedingung, daß $\tau_{ei}^{-1} \cdot T_{2i} > 1$ für jede Phase i gilt, wird von schnellem Austausch gesprochen, und es wird nur eine Relaxationszeit T_2 gemessen, entsprechend

$$T_2^{-1} = \sum_{i=1}^{n} P_i T_{2i}^{-1}, \tag{1}$$

wobei die P_i die Verteilungskoeffizienten des Wassers für die jeweilige Phase i und die T_{2i} die jeweiligen transversalen Relaxationszeiten sind. Bei $\tau_{ei}^{-1} \cdot T_{2i} < 1$ liegt langsamer Austausch vor, und die P_i und T_{2i} können für die betreffenden Phasen separat bestimmt werden.

Der Verlauf der Sorptionsisotherme des Wassers ist für die Samen der Nutzpflanzen meist bekannt bzw. kann mit einfachen thermischen Methoden bestimmt werden. Ziel der Untersuchungen mittels Impulskernresonanzmethoden war, Informationen über den Phasenzustand des Wassers im Samen sowie die Verteilung auf verschiedene Zustände zu gewinnen.

2. Material und Methoden

Als Probenmaterial diente Saatgut der Sorte „Ador" (Frostresistenzgruppe VII) aus dem Institut für Getreideforschung Bernburg. Der Wassergehalt der Samen

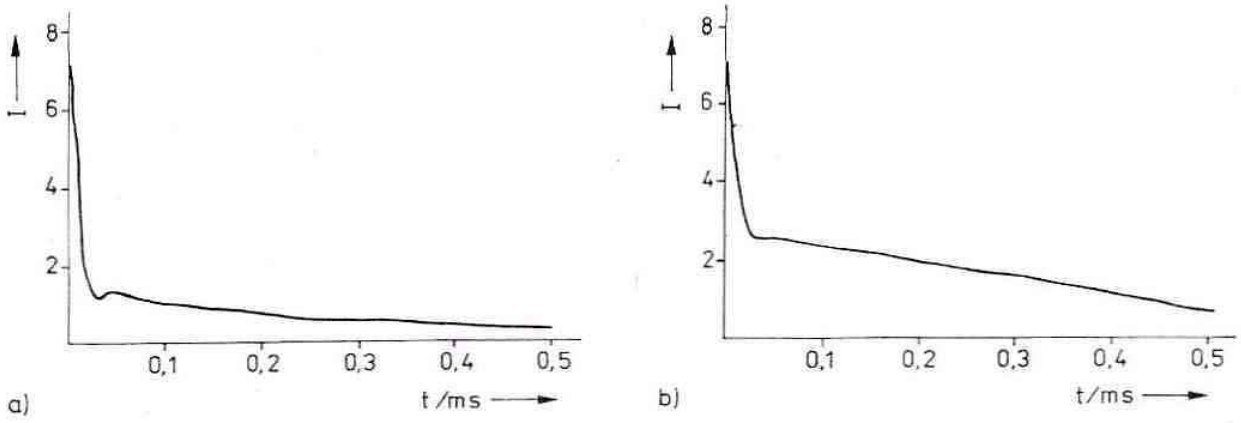


Abb. 1. Verlauf der freien Induktion für Samen mit verschiedenem Wassergehalt f

wurde durch Lagerung bei verschiedenen relativen Luftfeuchtigkeiten $\varphi(T = 25\ °C)$ in Exsikkatoren eingestellt ($\varphi = 16, 46, 66, 75, 82, 88\ \%$). Der sorbierte Wassergehalt f wurde jeweils nach der Meßserie durch 4 h Ausheizen bei 105 °C bestimmt. f bezieht sich auf die Kornfeuchtmasse. Im verschlossenen Probenröhrchen befanden sich durchschnittlich 4 Körner. Die Protonenresonanzmessungen erfolgten bei 25 °C an einem Festkörperimpulsspektrometer bei $\nu = 60$ MHz. Zur Erzielung eines Signal-Rausch-Verhältnisses > 50 waren 20 ··· 50 Akkumulationen notwendig. Die Taktfrequenz betrug 0,7 ··· 1 Hz. Zwischen dem Ende eines $\pi/2$-Impulses und dem Beginn der Registrierung der freien Induktion lag eine Totzeit $t_t = 8\ \mu s$. Die Signalauswertung beginnt am Ende der Totzeit ($t_t = t_0$).

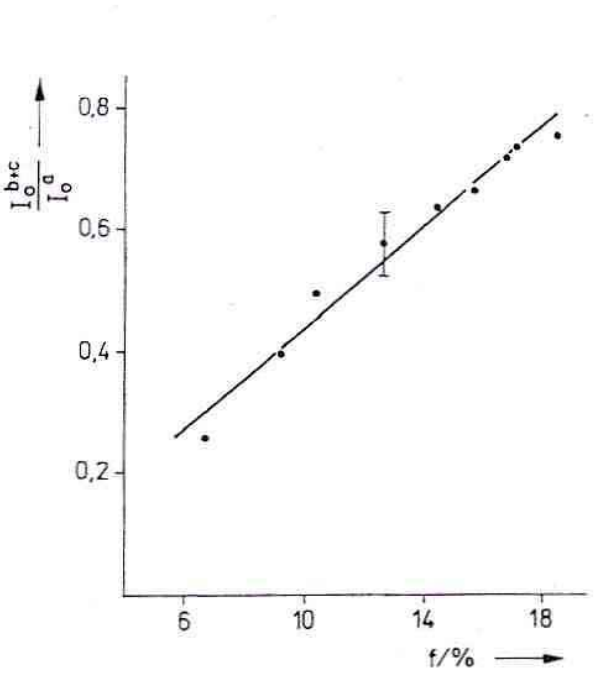
Die Messung von T_2 erfolgte nach CARR-PURCELL-GILL-MEIBOOM. T_1 wurde mit einer $\pi - \tau_{verz.} - \pi/2$-Impulsfolge ermittelt. Die Intensitäten der Kernresonanzsignale werden in relativen Einheiten angegeben.

3. Ergebnisse

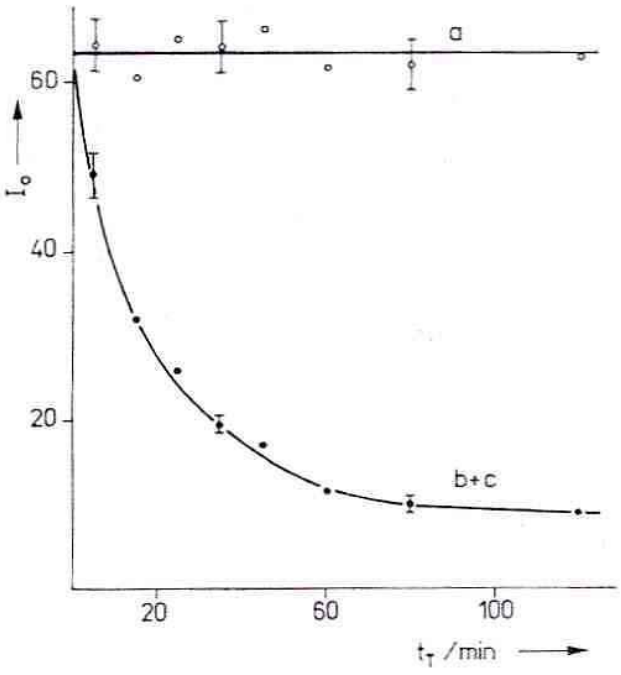
3.1. Freie Induktion

Das freie Induktionssignal der Samen nach einem $\pi/2$-Impuls besitzt zwei Komponenten mit den Relaxationszeiten T_2^a und T_2^b. Eine dritte Komponente T_2^c, die wegen der Inhomogenität des äußeren B_0-Feldes nur bei Anwendung einer Impulsfolge nach CARR-PURCELL zu separieren ist, überlagert sich dem freien Induktionssignal der Komponente T_2^b zu T_2^{b+c}. Die halblogarithmische Auswertung liefert somit die Intensitäten I_0^a und I_0^{b+c} zum Zeitpunkt $t_0 = t_t$. Die transversale Relaxationszeit T_4^a liegt zwischen 10 und 20 μs. Für Wassergehalte $f > 20\ \%$, die durch Quellung der Samen in Wasser und anschließende Rücktrocknung erzielt wurden, war eine Verlängerung von T_2^a auf etwa 25 μs beobachten. Die Intensität der zweiten Komponente (b + c) der freien Induktion wächst mit dem Wassergehalt f der Samen.

Die Probenmenge im Innern der Meßspule hängt von der individuellen Größe der Samen ab und ist somit der biologischen Streuung unterworfen. Um eine von der Probenmenge unabhängige Darstellung zu benutzen, wurde in Abb. 2 das Verhältnis der Anfangsintensitäten beider Komponenten aufgezeichnet. Der lineare Verlauf der Kurve läßt vermuten, daß Wasser in gebundener oder flüssiger Form nur zur zweiten Signalkomponente der freien Induktion beiträgt. Zur Überprüfung erfolgte eine Trocknung vorgequollener Samen hoher Feuchtigkeit ($f \approx 25\ \%$) bei 105 °C im Meßkopf des Spektrometers. Der Verlauf der Intensitäten beider Signalkomponenten wurde in Abhängigkeit von der Trocknungszeit t_T beobachtet (Abb. 3). Die zeitliche Konstanz der Intensität der ersten Komponente (a) bestätigt, daß Wasserprotonen



2



3

Abb. 2. Verhältnis der Anfangsintensität I_0^{b+c} der zweiten Komponente der freien Induktion zur Anfangsintensität I_0^a der ersten Komponente in Abhängigkeit vom Wassergehalt f

Abb. 3. Intensität der beiden Komponenten der freien Induktion einer vorgequollenen Probe ($f_0 \approx 25\,\%$) in Abhängigkeit von der Trocknungsdauer t_T bei 105 °C. Die Messungen erfolgten jeweils in Unterbrechung des Trocknungsprozesses bei 25 °C

nicht oder nur in geringer Menge zu (a) beitragen. Um die Probleme beim Vergleich verschiedener Samenproben, die aus unterschiedlichen Spulenfüllfaktoren resultieren, zu umgehen, ist es deshalb günstig, die Intensitäten separierter T_2-Komponenten im Verhältnis zur Intensität der Komponente a anzugeben. Wie Abb. 3 zeigt, nimmt die Intensität der Komponente (b + c) annähernd exponentiell mit der Trockenzeit t_T ab.

Die Festkörperkomponente des freien Induktionssignals ist schwach moduliert, was bei niedrigen Werten des Wasserhaltes deutlicher hervortritt.

3.2. Spinechoabfall

Da aus der freien Induktion keine direkte Information über die Komponente der transversalen Relaxation im ms-Bereich zu gewinnen ist, wurde dieser T_2-Anteil mittels Spinechomethode untersucht. Die Einhüllende des Echoabfalls (Abb. 4) zeigt, daß im ms-Bereich von T_2 zwei Komponenten (b, c) auftreten. Die T_2-Werte der Komponenten b und c unterscheiden sich etwa um zwei Zehnerpotenzen. Drei Komponenten im Echoabfall, wie sie von AKSJONOV und ASKOCHENSKAJA an Weizensamen nach mehrstündiger Quellung im Wasser gefunden wurden [8], waren bei der Sorption nicht nachweisbar bzw. lagen innerhalb des Fehlerbereiches.

Die T_2^b-Werte korrelieren im untersuchten Feuchtebereich mit dem Wassergehalt des Kornes (Abbn. 5, 6 und Tab. 1), während die T_2^c-Werte unbeeinflußt bleiben. Mit Hilfe der Anfangsintensitäten I_0^b und I_0^c (Abb. 4, 5) sowie des Verhältnisses I_0^{b+c}/I_0^a (Abb. 2) wurde die Verteilung des Wassers auf die Fraktionen, die den Komponenten b und c des Echoabfalles entsprechen, ermittelt. In Abb. 7 sind die Intensitäten dieser Komponenten als Verhältnis zu I_0^a dargestellt. Im Bereich der durch Sorption aufgenommenen Feuchtigkeit $f < 18\,\%$ überwiegt der Wasseranteil

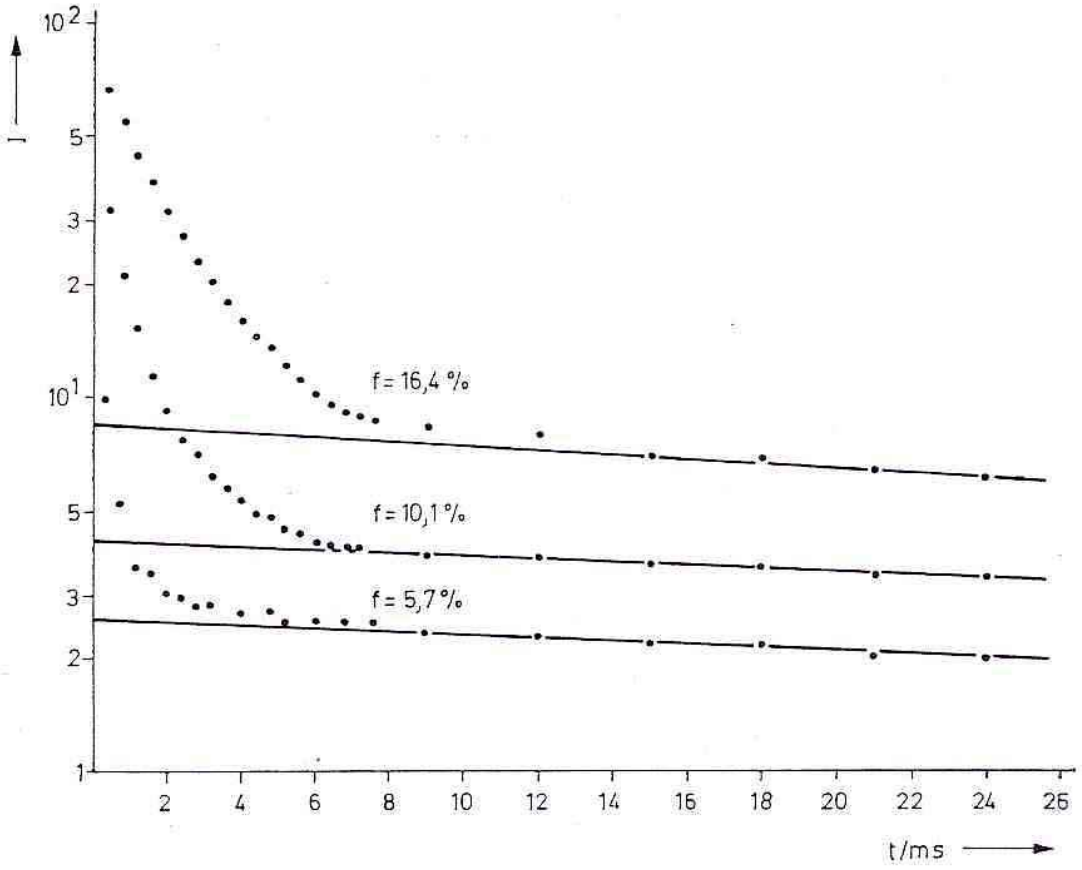


Abb. 4. Echoabfall für Weizensamen verschiedenen Wassergehaltes f

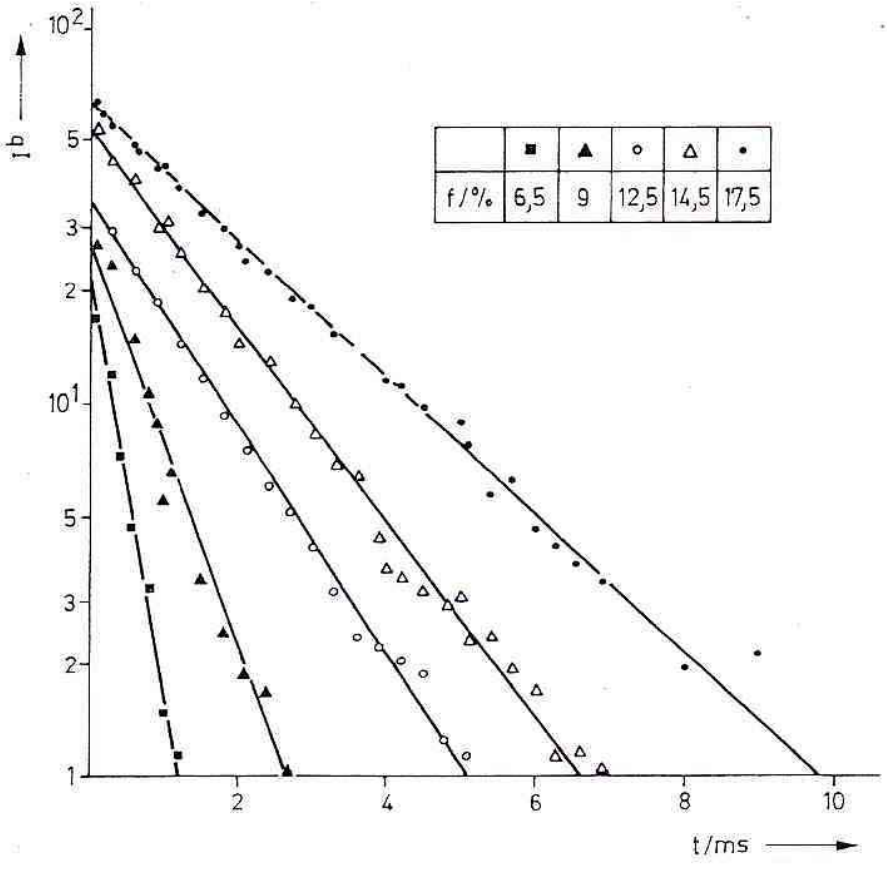
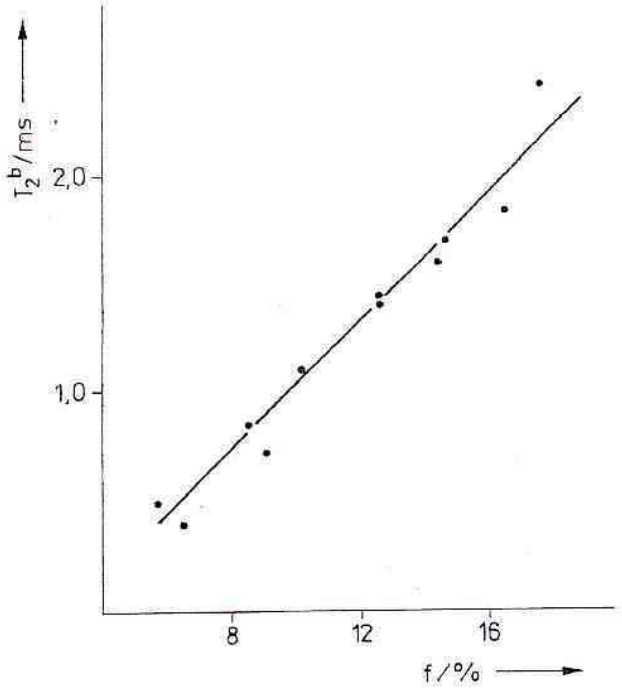
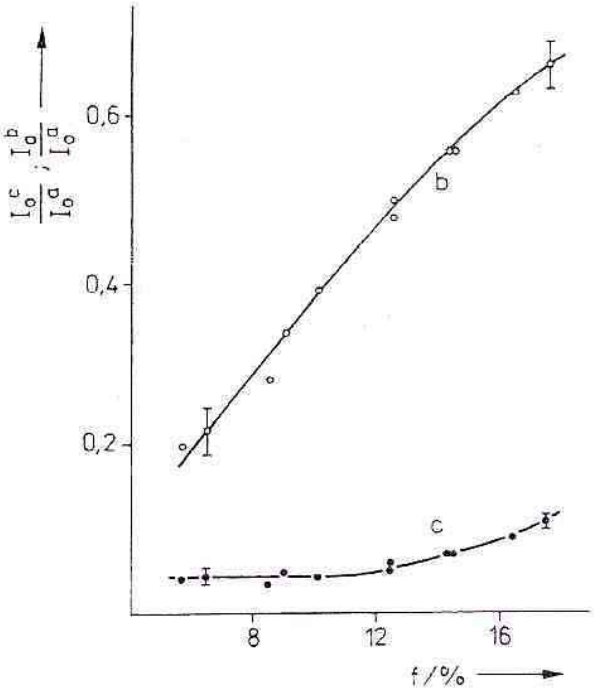


Abb. 5. Echoabfall der separierten Komponente b für Weizensamen verschiedenen Wassergehaltes f



6



7

Abb. 6. Abhängigkeit der transversalen Relaxationszeit der Komponente b vom Wassergehalt f der Weizensamen

Abb. 7. Verteilung des sorbierten Wassers im Weizensamen auf die Fraktionen b und c in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Samen
Die Wassermengen sind proportional zur Anfangsintensität I_0 der entsprechenden Signalkomponenten

Tabelle 1

f/%	6,5	9,0	12,5	14,5	17,5	±0,5
T_2^b/ms	0,40	0,72	1,40	1,70	2,42	±0,05

Tabelle 2

f/%	T_1^a/ms	$T_1^{(b+c)}$/ms
6	190 ± 13	172 ± 6
14	118 ± 13	81 ± 4
18	108 ± 7	79 ± 5
25	123 ± 6	95 ± 2

der Fraktion b. Die Intensität der Fraktion c bleibt unterhalb des Wassergehaltes von 13 % konstant und nimmt oberhalb $f = 13$ % schwach zu, wobei die Intensität der Komponente b auch für $f > 13$ % innerhalb des Fehlerbereiches fast proportional mit dem Wassergehalt ansteigt.

3.3. Longitudinale Relaxation

Die longitudinale Relaxation des Protonensignals besitzt zwei Zeitkonstanten T_1^a und T_1^{b+c}, die den Signalkomponenten der freien Induktion a und (b + c) entsprechen. In Tabelle 2 sind die T_1-Werte für einige Feuchtigkeitswerte der Samen angegeben.

Im Bereich des durch Sorption bis zur relativen Luftfeuchtigkeit $\varphi = 88\,\%$ (bei $T = 25\,°C$) einstellbaren Wassergehaltes f verringert sich T_1 mit zunehmendem f. In Wasser gequollene Samen mit $f \approx 25\,\%$ zeigen jedoch, daß T_1 bei höherem Wassergehalt wieder zunimmt. Deshalb kann für den Feuchtebereich um 18 % ein T_1-Minimum angenommen werden.

4. Diskussion

Die Meßergebnisse lassen auf zwei im Kernresonanzsignal unterscheidbare Wasserfraktionen schließen. Die Signalkomponente mit der transversalen Relaxationszeit $T_2^c \approx 70$ ms repräsentiert Wasser in flüssiger Phase. Der T_2^c-Wert liegt im Bereich der für verschiedene biologische Gewebe gemessenen transversalen Relaxationszeiten des flüssigen Wassers [9]. Für die Verkürzung von T_2^c gegenüber reinem Wasser sind die Größe der zellularen Strukturen und kapillaren Hohlräume sowie Diffusionsprozesse verantwortlich [10]. Der Einfluß paramagnetischer Ionen auf T_2 kann bei physiologischen Konzentrationen vernachlässigt werden [11, 12]. In der Literatur wird der feuchteabhängigen T_2-Komponente in der Größenordnung von $T_2^b \approx 1$ ms makromolekular gebundenes Wasser (Hydratwasser) zugeordnet [13, 14]. Vergleiche zwischen Samen unterschiedlicher mengenmäßiger Zusammensetzung an Proteinen, Lipiden und Kohlehydraten zeigten, daß diese in charakteristischer Weise die transversale Relaxationszeit T_2^b der Wasserprotonen beeinflußt [13, 15].

ASKOCHENSKAJA und Mitarb. [16] stellten eine Differenz zwischen der nach dem Wassergehalt von Samen zu erwartenden Signalintensität und der gemessenen Intensität I_0 des Spinechoabfalles fest. Dieser Fehlbetrag war bei Arten mit höherem Eiweißgehalt größer als z. B. bei Weizen [15]. Deshalb wurde von ASKOCHENSKAJA und Mitarbeitern eine Fraktion von proteinhydrierendem Wasser angenommen, deren transversale Relaxationszeit T_2 zu kurz ist, um mit der benutzten Methode des Hahnschen Echos erfaßt zu werden.

Der hier gemessene lineare Verlauf der Intensität I_0^{b+c} der ms-Komponente der freien Induktion in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Samen spricht jedoch für den ausschließlichen Beitrag des Hydratwassers und des freien Wassers zu den Komponenten b und c des Kernresonanzsignals. Beim Ausheizen des Wassers bei 105 °C blieb die Intensität I_0^a der Komponente a ebenfalls konstant. Wären Wassermoleküle vorhanden, die nicht zu den Komponenten b und c beitragen, könnten sie dann nur festkörperähnlich gebunden sein ($T_2 \approx 10\,\mu$s). Sonst müßte die freie Induktion eine weitere Komponente besitzen mit T_2 im Bereich $10^{-5} \cdots 10^{-3}$ s. In Anbetracht der Heterogenität eines komplexen biologischen Systems kann man von einer kontinuierlichen Verteilung der Korrelationszeiten τ_g des Hydratwassers ausgehen [2].

FRANKS [17] diskutiert die Mehrschichtigkeit der Hydrathüllen von Proteinen, die mit einem Gradienten der Bindungsstärke des Wassers zwischen Proteinoberfläche und dem Reservoir des flüssigen Wassers verbunden ist. Der kontinuierlichen Verteilung der Bindungsstärken entspricht eine ebenfalls kontinuierliche Verteilung der Korrelationszeiten der gebundenen Wassermoleküle. Mittels EPR-Spinsondentechnik wurden Mobilitätsprofile des Wassers an Oberflächen von Biopolymeren bestimmt [18], die im Falle der Amylose eine kontinuierliche Erhöhung der Mobilität des Wassers bis zu Abständen von etwa 4 nm von der bindenden Oberfläche zeigen [19]. Eine Verteilungsfunktion $P(\tau)$ der Korrelationszeiten von Wassermolekülen in Biopolymeren in vivo wurde von FUNG und MCGAUGHY für Temperaturen oberhalb des Gefrierpunktes vorgeschlagen [20]:

$$P(\tau) = p_g \cdot G(\tau_g) + p_f \cdot \delta(\tau_f). \tag{2}$$

Dabei sind p_g und p_f die Molfraktionen des gebundenen (Komponente T_2^b) bzw. des flüssigen Wassers (Komponente T_2^c). $G(\tau_g)$ ist eine logarithmische Gauß-Verteilung

der Korrelationszeiten τ_g des Hydratwassers [20]:

$$G(\tau_g) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}\,\tau_g} \cdot \exp\left[-(\alpha \ln \tau_g/\tau_0)^2\right]. \tag{3}$$

τ_0 und α sind temperaturabhängig und bestimmen das Maximum bzw. die Breite der Verteilung.

Auf Grund der starken Wechselwirkung der Moleküle des flüssigen Wassers untereinander kann diese Phase durch eine Korrelationszeit beschrieben werden. δ in (2) ist die Diracsche Deltafunktion. Die Menge F des Wassers im betrachteten Material ergibt sich dann aus der Integration über alle Korrelationszeiten, von der des flüssigen Wassers τ_f bis zur Korrelationszeit im Eis als obere Grenze:

$$F = \int_{\tau_f}^{\tau_E} P(\tau)\,\mathrm{d}\tau. \tag{4}$$

In einem derartigen System ist jede Phasendomäne von molekularer Größenordnung, so daß die Zeitkonstanten τ_e der Austauschprozesse der gebundenen Wassermoleküle untereinander effektiv den Korrelationszeiten τ_g gleichen [2]. Moleküle mit einer Korrelationszeit $\tau_g < 10^{-5}$ s erfüllen die Bedingung für den schnellen Austausch [21, 2], und es wird eine gemittelte transversale Relaxationszeit $T_2{}^b$ für die Verteilung von τ_g der gebundenen Komponente gemessen. Ein nichtexponentieller Echoabfall der Komponente b wurde im Experiment nicht beobachtet. Unter der Annahme, daß $\tau_g < 10^{-5}$ s, können die Modellvorstellungen von Fung und McGaughy zur Interpretation der vorliegenden Meßergebnisse benutzt werden.

Das Maximum τ_0 der Verteilung $G(\tau_g)$ sollte durch das stärkehydrierende Wasser bestimmt werden, weil Stärke im Weizensamen anteilmäßig dominiert. Die gemessenen $T_2{}^b$-Werte liegen im Bereich der in der Literatur für das Hydratwasser von Stärke angegebenen transversalen Relaxationszeiten von rund 1 ms [14, 22].

Die experimentellen Befunde unterstützen das Modell der kontinuierlich verteilten Korrelationszeiten τ_g entsprechend Gl. (3) in der Form, daß kein Beitrag der Wasserproteine zur Komponente a festgestellt werden konnte. Dazu wäre eine zusätzliche Verteilungsfunktion um $\tau_E(\tau_E \approx 10^{-5}$ s) anzusetzen. Über die genaue Form der Funktion $G(\tau_g)$ gestatten die Experimente keine Aussage, jedoch folgt für die Festlegung des Parameters α in Gl. (3) die Bedingung:

$$G(\tau_g) \approx 0 \text{ für } \tau_g \approx \tau_E.$$

Die Vergrößerung von T_{2a} auf etwa 25 μs bei vorgequollenen Samen ($f > 20\,\%$) wird durch eine Lockerung makromolekularer Strukturen verursacht. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Komponente c (flüssiges Wasser) im gesamten Feuchtebereich zwischen 5 und 18 % registriert wird. Hierbei muß jedoch eine Beteiligung von Lipidprotonen an der Signalkomponente c in Betracht gezogen werden [16], da Teile der hydrophoben Alkylketten der Membranlipide Korrelationszeiten von $\tau \approx 10^{-10}$ s besitzen [23], die im Bereich der des flüssigen Wassers liegen. Andererseits setzt die Aufrechterhaltung der Lebensfähigkeit der Samen im Feuchtebereich zwischen 5 und 12 % das Vorhandensein von flüssigem Wasser voraus. Die auch im ruhenden Samen ablaufenden Stoffwechselvorgänge erfordern nach den Vorstellungen der Membrantheorie [24] die Existenz von flüssigem Wasser. Die Zunahme der Intensität der Komponente c bei $f \approx 13\,\%$ wird durch Ansammlung von flüssigem Wasser in Mikrokapillaren verursacht. ESR-Spinsondenuntersuchungen an der gleichen Weizensorte zeigten, daß die Merkmale des Flüssigkeitsspektrums ab einem Wassergehalt von $f \approx 12\,\%$ auftreten [25]. Das Vorhandensein von flüssigem Wasser

in den Hohlräumen der Samen erklärt ebenfalls die Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Weizenkörnern, die in Spannungsrelaxationsuntersuchungen bei $f \approx 13\,\%$ eintreten [26]. Die Zahl der Moleküle in der Fraktion des gebundenen Wassers ist etwa proportional zur sorbierten Wassermenge.

Die lineare Zunahme von $T_2{}^b$ des gebundenen Wassers mit dem Wassergehalt entspricht einem „Anwachsen der Schichtdicke" der Wassermoleküle an der absorbierenden Oberfläche. Dadurch werden zunehmend Wassermoleküle höherer Beweglichkeit und damit kürzerer Korrelationszeit τ_g in die Verteilung $G(\tau_g)$ einbezogen. Die Vergrößerung von $T_2{}^b$ mit zunehmender Feuchte ist deshalb durch Austauschprozesse in der Hydratschicht und zwischen der Hydratschicht und dem flüssigen Wasser zu erklären.

Die Feuchteabhängigkeit der T_1-Werte unterstützt die Interpretation der T_2-Meßergebnisse, wobei angenommen werden muß, daß $T_1{}^{b+c}$ auf Grund des überwiegenden Anteils der Komponente b im untersuchten Feuchtebereich hauptsächlich das Hydratwasser charakterisiert. Damit spiegelt sich die erhöhte Beweglichkeit der Wassermoleküle in den Hydratschichten bei zunehmendem Wassergehalt in der Verringerung der $T_1{}^{b+c}$-Werte und einem $T_1{}^{b+c}$-Minimum bei $f \approx 18\,\%$ wieder, wobei $T_1{}^{b+c}$ größer ist als $T_2{}^b$. Dieses Verhalten stimmt mit der theoretisch zu erwartenden Abhängigkeit von T_1 als Funktion der Korrelationszeit [27] überein, die sich auf Grund zunehmender Beweglichkeit von Molekülen in den Hydratschichten mit steigender Feuchte verringert. T_1-Minima wurden bei Maissamen [28] und in Stärke [14] im gleichen Feuchtebereich festgestellt.

Aus dem Minimum von T_1 läßt sich eine Korrelationszeit von $\tau = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$ s abschätzen. Für gebundenes Wasser in biologischen Systemen wurden mit unterschiedlichen Methoden Werte der Korrelationszeit in der gleichen Größenordnung gemessen [6]. Damit ist die oben getroffene Annahme über die Zeitkonstante der Austauschprozesse in der Hydratschicht ($\tau_c = \tau_g < 10^{-5}$ s) mindestens im Feuchtebereich nahe 18 % gerechtfertigt.

Die gebundene Phase des Wassers im Samen, die mit der ^{1}H-NMR als T_2-Komponente b im Bereich 0,4 ··· 2,4 ms beobachtet wurde, wird sowohl in ihrer Besetzung durch H_2O-Moleküle als auch in ihren dynamischen Eigenschaften durch den Wassergehalt der Samen beeinflußt. Im gesamten Feuchtebereich 6 ··· 18 % ist der Anteil des gebundenen Wassers größer als der des flüssigen Wassers. Das gebundene Wasser könnte über Konformationsänderungen biologischer Makromoleküle zur Aktivierung von Lebensprozessen beitragen.

Flüssiges Wasser (T_2-Komponente c), das für biologische Prozesse, die zur Keimung führen, ein notwendiges Medium ist, wird erst ab 13 % Feuchtigkeit in geringen Mengen akkumuliert. Deshalb scheint die gebundene Phase des Wassers der Vorbereitung der Strukturen im Embryo und im Endosperm auf den biologisch aktiven Zustand zu dienen.

Das Verhalten von $T_2{}^b$ in Abhängigkeit vom Wassergehalt der Samen kann mit einem Modell von kontinuierlich verteilten Korrelationszeiten der gebundenen Wassermoleküle erklärt werden. Ein Anteil der Wasserprotonen an der Festkörperkomponente $T_2{}^a$ (10 ··· 20 μs) wurde auf Grund der experimentellen Befunde ausgeschlossen.

Literatur

[1] Aksjonov, S. J., Studia biophys. **84** (1981) 37.
[2] Lynch, L. L., Studia biophys. **84** (1981) 75.
[3] Lampeter, W.: Mathematische Modellierung in der Landwirtschaft. Tagungsbericht der AdL Nr. 188 (1981) 193.
[4] Aksjonov, S. J.; Golovina, E. A.: Third internat. Conf. on Water and Ions in biol. Syst., Abstracts. Bucharest 1984, 133.

[5] Vasilescu, V., Studia biophys. **84** (1981) 3.
[6] Packer, K. J., Philos. Trans. roy. Soc. (London) B **278** (1977) 59.
[7] Brenner, H.; Leal, R. G., J. Colloid & Interface Sci. **62** (1977) 238.
[8] Aksjonov, S. J.; Askochenskaja, N. A.; Golovina, E. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR **264** (1982) 225.
[9] Mathur-De Vré, R., Progr. in Biophys. & molec. Biol. **35** (1981) 103.
[10] Brownstein, K. R.; Tarr, C. E., Phys. Rev. A **19** (1979) 2446.
[11] Engel, G.; Hertz, H. G., Ber. Bunsen-Ges. phys. Chemie **72** (1968) 808.
[12] Béné, G. J., Adv. Electronics & Electron Phys. **49** (1979) 85.
[13] Askochenskaja, N. A.; Aksjonov, S. J., Fiziol. Rastenij **17** (1970) 116.
[14] Leung, H. K.; Steinberg, M. P.; Wei, L. S.; Nelson, A. J., J. Food Sci. **41** (1976) 297.
[15] Aksjonov, S. J.; Askochenskaja, N. A.; Golovina, E. A., Fiziol. Rastenij **24** (1977) 1251.
[16] Askochenskaja, N. A.; Golovina, E. A., Studia biophys. **85** (1981) 19.
[17] Franks, F., Philos. Trans. roy. Soc. (London) B **278** (1977) 89.
[18] Ebert, B.; Elmgren, H.; Hanke, T., Studia biophys. **91** (1982) 19.
[19] — — Biopolymers **23** (1984) 2543.
[20] Fung, B. M.; McGaughy, T. W.: Biochim. et biophys. Acta **343** (1974) 663.
[21] Lenk, R.; Bonzon, M.; Greppin, H.: Chem. Phys. Lett. **76** (1980) 175.
[22] Basler, W.; Lechert, H., Die Stärke **25** (1973) 289.
[23] Lassmann, G., Arbeitstagung „EPR Spektroskopie", Bad Stuer. Tagungsband (1984) 154.
[24] Singer, S. J.; Nicolson, G. L., Science **175** (1972) 720.
[25] Kutscher, J.; Hellebrand, J.; Hanke, T., 3. wiss. Tagung Agrophysik. Tagungsband (1984) 237.
[26] Kiesewetter, R.; Hellebrand, J., 3. wiss. Tagung Agrophysik. Tagungsband (1984) 222.
[27] Bloembergen, B.; Purcell, E. M.; Pound, R. V., Phys. Rev. **73** (1984) 679.
[28] Ratković, S.; Denić, M.; Lahanjar, G.; Zupancić, J., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chemie

Dipl.-Phys. Joachim Kutscher, Prof. Dr. Jürgen Hellebrand, Ingenieurhochschule Berlin-Wartenberg, Bereich Physik/ET, DDR - 1127 Berlin; Prof. Dr. Harry Pfeifer, Dr. Michael Hunger, Karl-Marx-Universität, Sektion Physik, WB Experimentalphysik, DDR - 7010 Leipzig, Linnéstraße 5.