

WPLYW TEMPERATURY NA ZALEŻNOŚĆ ULTRASŁABEJ
LUMINESCENCJI OD SZYBKOŚCI POBIERANIA WODY
W OKRESIE PĘCZNIENIA ZIARNA PSZENICY

S. Tryka

Akademia Rolnicza w Lublinie, Instytut Nauk Rolniczych w Zamościu
ul. Szczepieńska 102, 22-400 Zamość
e-mail: s_tryka@inr.edu.pl

Streszczenie: W pracy przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury na szybkość (V) procesu pobierania wody i na natężenie (I) zjawiska ultrasłabej luminescencji (USL) wykonanych podczas pęcznienia ziarna pszenicy. Badania prowadzono w siedmiu temperaturach z zakresu od 288 K do 338 K w ciągu ośmiogodzinnych okresów pęcznienia. Ilość wody pobieranej przez ziarno oceniano ważąc próbki ziarna po upływie zadanego czasu zanurzenia ich w wodzie. V wyznaczono obliczając przyrosty masy próbek ziarna po upływie określonych okresów ich pęcznienia. I mierzono aparaturą optoelektroniczną o wysokiej czułości w zakresie spektralnym od 300 nm do 760 nm pracującą w układzie zliczania pojedynczych fotonów. Otrzymane wyniki badań przedstawiono w postaci zależności V od t i I od t . Bardzo dobre przybliżenie takich zależności otrzymano stosując równania regresji opisane superpozycją dwóch funkcji wykładniczych. Następnie wyznaczono energie aktywacji procesu pobierania wody i procesu prowadzącego do emisji USL. Wykazano również, że I zależy od V w zakresie temperatur zawartych w przedziale od 288 K do 338 K.

Słowa kluczowe: ziarno pszenicy, szybkość pobierania wody, ultrasłaba luminescencja, energia aktywacji

WSTĘP

Wyznaczanie szybkości (V) pobierania wody przez ziarno pszenicy potrzebne jest głównie w badaniach przebiegu procesu pęcznienia i kiełkowania ziarniaków

oraz w zabiegach nawilżania ziarna przed mieleniem. Budowa anatomiczna, duża porowatość i skład chemiczny ziarna pszenicy sprawiają, że jest ono materiałem o wysokiej higroskopijności. Stąd też zdolne jest do szybkiego pobierania lub wydalania wody w dążeniu do osiągnięcia stanu równowagi termodynamicznej z warunkami istniejącymi w jego najbliższym otoczeniu. Podczas pobierania wody ziarniaki pszenicy stają się bardziej plastyczne, natomiast podczas wydania wody twardnieją osiągając właściwości materiałów coraz bardziej kruchych [10,11,17, 21].

Chociaż twardość ziarniaków pszenicy jest zawsze zależna od ich wilgotności to jednak przy zadanej wilgotności jest ona różna dla ziarniaków różnych odmian pszenic [17, 21]. Na ogół dąży się do uprawy większej ilości pszenic o ziarnie twardym gdyż uchodzi ono za jakościowo lepsze do celów konsumpcyjnych od ziarna miękkiego [21]. Niezależnie jednak od tego czy twardość ziarniaków pszenicy jest wynikiem małej ilości zawartej w nich wody, czy też wywołana jest przez czynniki genetyczne i warunki uprawy [11, 21] należy podkreślić, że jej duża wartość jest niepożądana w procesie mielenia. Rozdrabnianie ziarna o dużej twardości jest energochłonne i wpływa negatywnie na selekcję otrąb od mąki [3, 11, 18, 21]. Dlatego też ziarno o niskiej wilgotności i dużej twardości poddawane jest często nawilżaniu w zabiegach noszących nazwę leżakowania przed mieleniem i kondycjonowania [3, 11, 13, 18]. Zabiegi te mogą być prowadzone w różnych temperaturach dla uzyskania odpowiedniego rozkładu wilgotności wewnątrz ziarniaków a głównie dla otrzymania bardziej wilgotnej okrywy owocowo-nasiennej wraz z warstwą aleuronową od bielma. Bardziej wilgotna okrywa owocowo-nasienna wraz z warstwą aleuronową łatwiej oddziela się od bielma oraz mniej się kruszy i łatwiej jest ją odseparować od mąki lub kaszy. Poprzez odpowiednie nawilżenie ziarna i dostosowanie rozkładu wilgotności wewnątrz ziarniaków można znacząco zmienić ich właściwości mechaniczne i wyraźnie obniżyć ilość energii zużywanej podczas mielenia oraz otrzymać znacznie więcej produktów przemiału o wyższej jakości technologicznej.

Osiągnięcie zakładanego rozkładu wilgotności wewnątrz nawilżanych ziarniaków możliwe jest przy zastosowaniu specjalnych metod ich nawilżania. Podczas opracowywania takich metod potrzebna jest znajomość czasu nawilżania ziarniaków, który zależy od szybkości pobierania wody przez poszczególne składniki ich budowy anatomicznej. Dlatego też badaniom procesu pobierania wody przez ziarno pszenicy oraz wyznaczaniu rozkładu wilgotności wewnątrz nawilżanych ziarniaków poświęcono dotychczas wiele prac teoretycznych [1,7,8,13] i doświadczalnych [1,4-8,12,14-16,19,20,23, 27-29, 31,33].

W pracach teoretycznych zakłada się zwykle dwa etapy procesu pobierania wody składające się z okresu absorpcji wody i okresu wyrównywania się wilgotności wewnątrz pęczniejących ziarniaków. Przebieg procesu pobierania wody w obu tych etapach opisywany jest rozwiązaniami równania dyfuzji Ficka wyrażającymi zależność szybkości V od rozmiarów i wilgotności początkowej ziarniaków oraz współczynnika dyfuzji dla wody [7,13]. Współczynnik dyfuzji jest funkcją temperatury i zależy od wielu różnych czynników takich jak gatunek i odmiana pszenicy [1,5,8], budowa anatomiczna i strukturalna oraz skład chemiczny ziarna [1,19,20,29]. Stąd też długość trwania pierwszej i drugiej fazy pobierania wody jest różna dla ziarna różnych gatunków i odmian pszenic. Z obliczeń przedstawionych w pracy [13], otrzymanych dla wartości współczynników dyfuzji charakterystycznych dla ziarna pszenicy twardej wynika, że pierwszy z etapów pobierania wody trwa tylko przez okres około 1 godziny, natomiast drugi może obejmować przedział czasu dochodzący do 48 godzin.

W pracach poświęconych badaniom zjawiska ultrasłabej luminescencji (USL), zauważono również dwuetapową zmianę natężenia (I) fotonów emitowanych podczas pęcznienia ziarniaków pszenicy. Stwierdzono, że czas trwania pierwszej fazy zależy od stopnia uszkodzenia mechanicznego [30], struktury ziarniaków oraz czasu trwania wcześniejszego nawilżania ziarna, któremu było ono poddawane przed jego wysuszeniem i nawilżeniem powtórny. Pierwsza faza trwała przez okres około 2,5 godziny w przypadku ziarna nie uszkodzonego mechanicznie o strukturze szklistej i nawilżanego po raz pierwszy [32]. Była ona jednak znacznie krótsza dla ziarna o strukturze mączystej i dla ziarna nawilżanego powtórnie oraz dla ziarna zawierającego uszkodzenia mechaniczne [30]. Czas trwania drugiej fazy osiągał wartość około 19 godzin i był najdłuższy dla ziarna o strukturze szklistej [32]. Malał on jednakże wraz ze wzrostem stopnia uszkodzenia mechanicznego [30] i wzrostem długości trwania okresu poprzedniego nawilżania ziarna [32]. Wykazano również, że USL emitowana jest głównie podczas pęcznienia okryw owocowo-nasiennych i warstwy aleuronowej [30,32] oraz wykazuje bardzo wyraźną zależność od temperatury [30,31,33] i od V [31,33]. Wydaje się zatem, że zmiana natężenia I podczas pęcznienia ziarniaków pszenicy obrazuje wyraźnie zmianę szybkości V . Uzasadnione jest więc podjęcie bardziej szczegółowych badań nad oceną możliwości wykorzystania pomiarów I do określania V i wyznaczenia rozkładu wilgotności wewnątrz nawilżanych ziarniaków pszenicy.

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie i analiza zależności V i I od czasu (t) otrzymanych przy różnych temperaturach (T) a następnie sporządzenie

i zbadanie zależności I od V otrzymanych przy takich samych wartościach T . Pierwsza część badań obejmowała pomiary masy wody (m_w) pobranej przez ziarno i rejestrację natężenia I podczas pęcznienia ziarna. Następnie dopasowano równania regresji do wyników obrazujących zależność m_w od t . Poprzez zróżniczkowanie tych równań względem t wyznaczono V . Kolejną część pracy poświęcono analizie wyników pomiarów otrzymanych przy różnych temperaturach. Wyniki te wykorzystano do wyznaczenia energii aktywacji procesu pobierania wody. W dalszej części badań wyznaczono równania regresji opisujące zależność I od t oraz wyznaczono energię aktywacji procesu prowadzącego do emisji USL. W pozostałej części pracy zestawiono wartości I i V , zmierzone w tej samej temperaturze i po upływie takich samych czasów pęcznienia a następnie wyznaczono zależności I od V . Dla otrzymanych w ten sposób wyników wyprowadzono równania regresji opisujące zależność I od V w różnych temperaturach.

MATERIAŁ I METODA

Badania wykonano na ziarnie pszenicy jarej odmiany Henika zebranych w 1998 roku a następnie magazynowanych w laboratorium przez okres 1 roku. Badaniom została poddana frakcja ziarniaków o grubości z zakresu od 2,50 mm do 3,15 mm wyselekcjonowana przy użyciu sit o oczkach kwadratowych. Z wyselekcjonowanej frakcji ziarna pobrano próbkę składającą się z 1000 ziarniaków. Stwierdzono, że ponad 95 % ziarniaków w wybranej próbce charakteryzowało się bielmem o strukturze szklistej. Przed dokonaniem podziału przygotowanej frakcji na próbki oceniono zdolność kiełkowania i wilgotność ziarna. Zdolność kiełkowania określano po upływie 8-dniowego okresu kiełkowania trzech przypadkowo wybranych partii 100 ziarniaków ułożonych na szalkach Petriego wyłożonych dwoma warstwami nawilżanej bibuły filtracyjnej Whetmana 2. Wilgotność ziarna oceniano metodą suszarkową w trzech powtórzeniach ważąc 10-cio gramowe partie ziarniaków suszonych w temperaturze 403 K przez okres 1 godziny. Średnia zdolność kiełkowania i wilgotność ziarna wynosiła odpowiednio $92,4 \pm 0,3$ % i $9,3 \pm 0,2$ %.

W badaniach procesu pobierania wody i pomiarach natężenia I stosowano próbki o masach oscylujących wokół wartości 5,45 g z dokładnością do masy jednego ziarniaka. Przygotowano dwie grupy takich samych próbek. Pierwsza z nich, bardziej liczna, została użyta podczas wyznaczania szybkości pobierania wody, natomiast druga wykorzystana była w badaniach USL pęczniących ziarniaków.

Szybkość V wyznaczano na podstawie pomiarów przyrostu masy kolejnych próbek po upływie zadanych okresów ich nawilżania. Podczas nawilżania próbki przebywały całkowicie zanurzone w wodzie destylowanej. Po nawilżeniu ziarno wraz z wodą wlewano do plastikowego naczynia z wbudowaną w dno siatką. Resztki wody znajdującej się na zewnątrz ziarniaków usuwano poprzez potrząsanie naczyniem. Następnie ziarno przesypywano do suchego pojemniczka o znanej masie i ważono. Taką samą procedurę stosowano kolejno dla każdej z badanych próbek. Czynności związane z wylewaniem ziarna i usuwaniem wody starano się wykonać w czasie krótszym od 10 s. Pomiaru prowadzono przez 8 godzin w temperaturach 288, 298, 308, 318, 328, 331 i 338 K. Podczas badań ziarno przebywało w temperaturze termostatowanej z dokładnością do ± 1 K.

USL mierzono aparaturą wyposażoną w fotopowielacz czuły na promieniowanie elektromagnetyczne z zakresu od 300 nm do 760 nm z maksimum czułości przypadającym przy 450 nm. Szczegółowy schemat aparatury pomiarowej ukazujący jej budowę i zasadę pracy wraz z ilustracją sposobu przygotowania próbek użytych podczas badań USL ziarna pszenicy został przedstawiony poprzednio [33]. USL rejestrowano przez okres 8 godzin mierząc liczbę impulsów zliczanych w ciągu 1 min przedziałów czasu. Pomiaru rozpoczynano po zanurzeniu kolejnych próbek w wodzie destylowanej a następnie prowadzono w warunkach dostosowanych do warunków występujących podczas badań procesu pobierania wody.

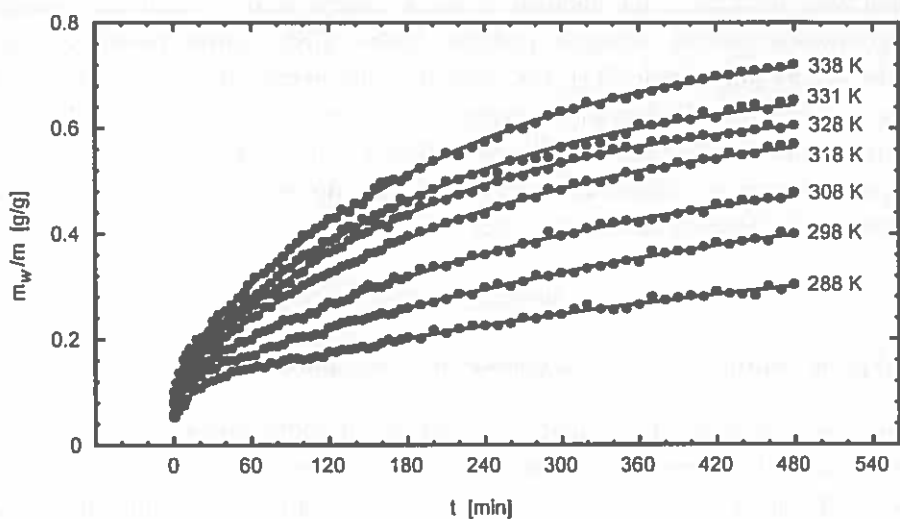
WYNIKI BADAŃ

Wpływ temperatury na szybkość procesu pobierania wody

Wyniki pomiarów otrzymanych podczas badań pobierania wody przez ziarno pszenicy przedstawiono na rysunku 1. Wielkość m_w/m odłożona na osi rzędnych oznacza stosunek masy m_w wody pobranej przez ziarno do średniej masy (m) grupy 10-ciu losowo wybranych próbek ziarna suszonych przez okres 1 godziny w temperaturze 403 K. Do wyników podanych na rysunku 1 dopasowano krzywe regresji (linie ciągłe) opisane równaniami o postaci:

$$\frac{m_w}{m} = \frac{m_{w,t=\infty}}{m} - a e^{-k_{v,1}t} - b e^{-k_{v,2}t}, \quad (1)$$

gdzie $m_{w,t=\infty}$ jest masą wody pobieranej przez ziarno odniesioną do czasu $t = \infty$, a i b są pewnymi współczynnikami wyrażonymi w g/g·min natomiast $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$ są stałymi szybkości pierwszej i drugiej fazy procesu pobierania wody. W każdym analizowanym przypadku wyniki badań zostały przybliżone równaniami (1) przy współczynnikach korelacji większych od 0.98. Współczynniki korelacji były obliczane po przedstawieniu danych w układzie współrzędnych lienearyzujących otrzymywane zależności. Wartości stałych $k_{w,1}$, $k_{w,2}$ i współczynników $m_{w,t=\infty}/m$, a i b obliczano metodą najmniejszych kwadratów [22] tak jak we wcześniej opisanych badaniach USL ziarna pszenicy [30]. Obliczone wartości stałych $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$ oraz czasów $t_{w,1}$ i $t_{w,2}$ charakteryzujących długość trwania pierwszej i drugiej fazy procesu pobierania wody podano w tabeli 1. Wartości czasów $t_{w,1}$ i $t_{w,2}$ obliczono z zależności: $t_{w,1} = 1/k_{w,1}$ i $t_{w,2} = 1/k_{w,2}$.



Rys. 1. Wpływ temperatury na względną zmianę masy ziarna pszenicy podczas pęcznienia.
Fig. 1. The effect of temperature on the relative change in mass of wheat grain during imbibition.

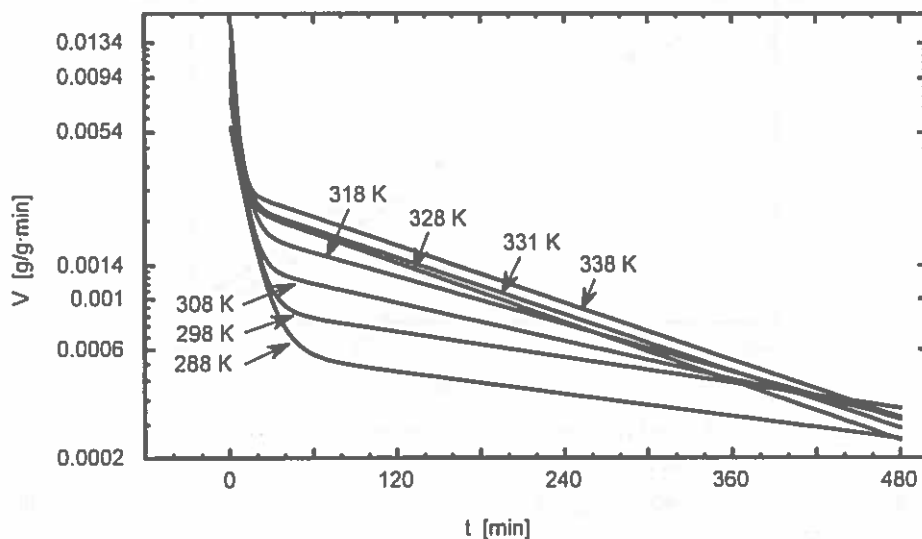
Tabela 1. Wartości stałych $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$ i czasów $t_{w,1}$ i $t_{w,2}$ otrzymane przy różnych temperaturach
Table 1. Values of constants $k_{w,1}$ and $k_{w,2}$ and times $t_{w,1}$ and $t_{w,2}$ obtained at various temperatures

T [K]	$k_{w,1}$ [1/min]	$k_{w,2}$ [1/min]	$t_{w,1}$ [min]	$t_{w,2}$ [min]	$t_{w,2}/t_{w,1}$
288	0,084893	0,001886	11,78	530,22	45,01
298	0,113846	0,002149	8,78	465,33	53,00
308	0,147998	0,003208	6,76	311,72	46,11
318	0,157532	0,004008	6,35	249,50	39,29
328	0,223571	0,004974	4,47	201,05	44,98
331	0,210973	0,004783	4,74	209,07	44,11
338	0,287994	0,004829	3,47	207,08	59,67

Równanie (1) można łatwo zróżniczkować względem t otrzymując:

$$V = \frac{1}{m} \frac{dm_w}{dt} = a k_{w,1} e^{-k_{w,1}t} + b k_{w,2} e^{-k_{w,2}t} \quad (2)$$

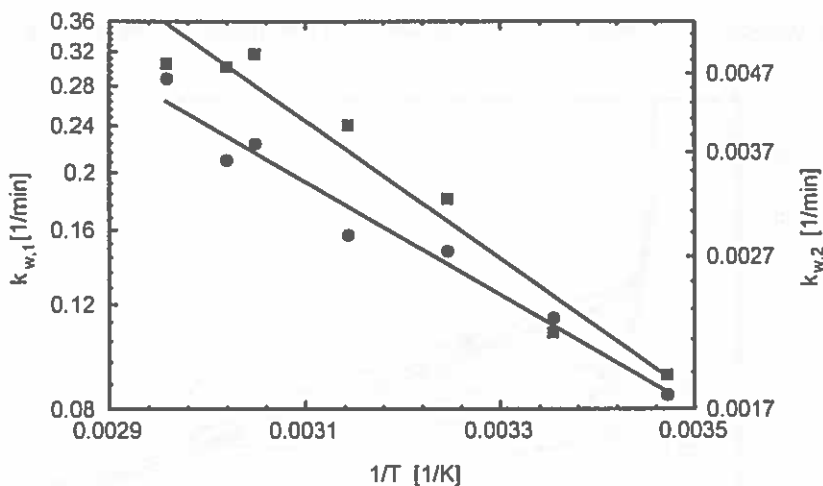
Zależności V od t opisane przez równanie (2) przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Wpływ temperatury na szybkość pobierania wody jako funkcję czasu pęcznienia ziarna.
Fig. 2. The effect of temperature on the water absorption rate as function of time of grain imbibition.

Układ krzywych wykreślonych w skali logarytmicznej dla wartości V wyraźnie ilustruje, że proces pobierania wody zachodzi bardzo szybko w pierwszej fazie pęcznienia ziarna. Wartości czasów $t_{w,1}$ z tabeli 1 wskazują że faza ta trwała tylko przez 11,78 min przy nawilżaniu ziarna w temperaturze 288 K i stawała się coraz krótsza wraz ze wzrostem temperatury. Czas $t_{w,2}$ był również najdłuższy przy temperaturze 288 K i wynosił około 530,22 min oraz malał wraz z jej wzrostem. Stosunek czasów $t_{w,2}/t_{w,1}$ podany w ostatniej kolumnie tabeli 1 wskazuje, że druga faza pobierania wody trwała średnio około 47.45 razy dłużej od fazy pierwszej.

Stałe $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$ można przedstawić na wykresie w postaci zależności $\ln(k_{w,1})$ od $1/T$ i $\ln(k_{w,2})$ od $1/T$ w celu wyznaczenia energii aktywacji ($E_{w,1}$) i ($E_{w,2}$) w dwu kolejnych etapach procesu pobierania wody [1,8]. Obliczając współczynniki kierunkowe prostych aproksymujących naniesione wyniki można wyznaczyć $E_{w,1}$ i $E_{w,2}$. Zmianę stałych $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$, podaną w skali logarytmicznej jako zależność od $1/T$, oraz wykresy linii prostych wyznaczonych metodą najmniejszych kwadratów przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Stałe szybkości $k_{w,1}$ (●) i $k_{w,2}$ (■) procesu pobierania wody podane w skali logarytmicznej jako funkcje odwrotności temperatury bezwzględnej.

Fig. 3. Constants rates $k_{w,1}$ (●) and $k_{w,2}$ (■) of water absorption process presented in a logarithmic scale as a function of the reciprocal of the absolute temperature.

Z obliczonych wartości współczynników kierunkowych linii prostych otrzymano $E_{w,1} = 18,22 \pm 1,44$ kJ/mol i $E_{w,2} = 17,30 \pm 1,73$ kJ/mol, gdzie liczba po znaku \pm oznacza błąd standardowy oszacowania. Przy wyznaczaniu energii $E_{w,2}$ można

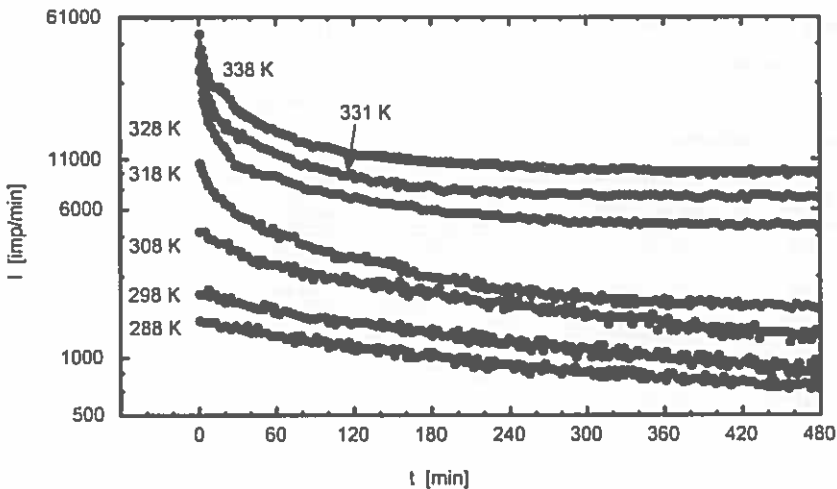
również uznać, że dwa punkty oznaczone kwadratami przy najniższych wartościach $1/T$ odbiegają znacznie od zależności liniowej. Odstępstwo tych punktów od zależności liniowej może wskazywać na udział pewnych procesów denaturacji białek i przechodzenia skrobi w żel, które mogą mieć wpływ na szybkość V w wyższych temperaturach [8].

Wpływ temperatury na natężenie ultrasłabej luminescencji ziarna

Zmianę natężenia USL w czasie pęcznienia ziarna przedstawiono na rysunku 4 stosując skalę logarytmiczną dla wartości I . Liniami ciągłymi oznaczono krzywe regresji wyznaczone z równania o postaci:

$$I = I_0 + I_1 e^{-k_{l,1}t} + I_2 e^{-k_{l,2}t}, \quad (3)$$

gdzie przez I_0 oznaczono stałą składową natężenia I reprezentującą tło emitowane przez aparaturę pomiarową i próbkę, przez I_1 i I_2 odpowiednio, natężenie pierwszej i drugiej składowej USL odniesione do czasu $t = 0$, natomiast przez $k_{l,1}$ i $k_{l,2}$ stałe szybkości zaniku USL. Podczas wyznaczania równań krzywych regresji postępowano w taki sam sposób jak przy dopasowywaniu krzywych regresji opisanych równaniem (1). Warto zaznaczyć, że dla wyprowadzonych



Rys. 4. Wpływ temperatury na natężenie ultrasłabej luminescencji jako funkcję czasu.
Fig. 4. The effect of temperature on the intensity of ultraweak luminescence as function of time.

równań regresji współczynniki korelacji obliczone po przedstawieniu wyników pomiarów w układzie współrzędnych linearyzujących otrzymane zależności były zawsze większe od 0,99.

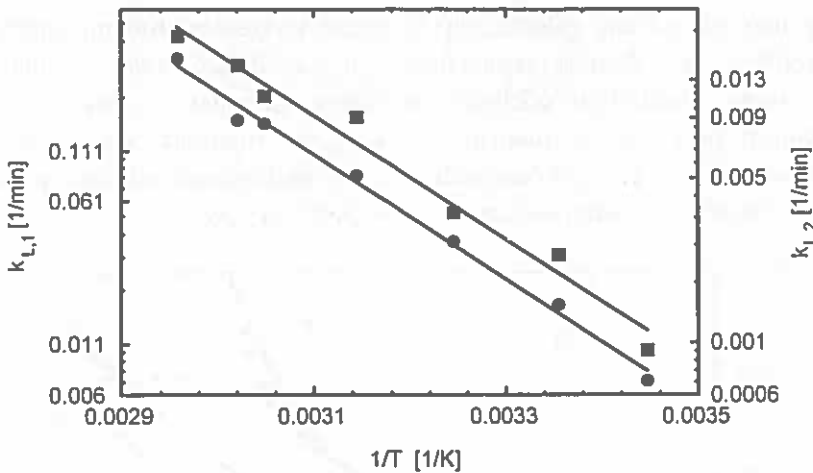
Wartości stałych $k_{L,1}$ i $k_{L,2}$ otrzymane podczas dopasowywania równań regresji do wyników przeprowadzonych badań eksperymentalnych podano w tabeli 2. Czasy $t_{L,1} = 1/k_{L,1}$ i $t_{L,2} = 1/k_{L,2}$ wskazują, że pierwsza i druga fazy emisji USL trwa coraz krócej przy wzroście T . Z ostatniej kolumny tabeli 2 wynika, że druga faza emisji USL stawała się dłuższa wraz ze wzrostem T w stosunku do czasu trwania fazy pierwszej. Porównując wyniki podane w tabeli 2 z wynikami przedstawionymi w tabeli 1 widać jest, że $t_{w,1}$ i $t_{w,2}$ różnią się odpowiednio od $t_{L,1}$ i $t_{L,2}$. Jednakże w obu przypadkach maleją one wraz ze wzrostem T .

Zależności stałych $k_{L,1}$ i $k_{L,2}$ od $1/T$ zostały przedstawione w układzie współrzędnych półlogarytmicznych na rysunku 5. Postępując w ten sam sposób jak w przypadku wyników z rysunku 3 obliczono energie aktywacji ($E_{L,1}$) i ($E_{L,2}$) w obu etapach zaniku natężenia I otrzymując $E_{L,1} = 62,06 \pm 2,29$ kJ/mol i $E_{L,2} = 50,38 \pm 3,38$ kJ/mol. Wartości $E_{L,1}$ i $E_{L,2}$ są o wiele niższe od energii fotonów z zakresu spektralnego od 300 nm do 760 nm. Są one jednakże wystarczające do generacji niektórych reakcji wolnorodnikowych emitujących USL [34].

Tabela 2. Stałe szybkości $k_{L,1}$ i $k_{L,2}$ i czasy $t_{L,1}$ i $t_{L,2}$ zaniku ultrasłabej luminescencji otrzymane przy różnych temperaturach

Table 2. Constant rates $k_{L,1}$ and $k_{L,2}$ and times $t_{L,1}$ and $t_{L,2}$ of ultraweak luminescence decay obtained at various temperatures

T [K]	$k_{L,1}$ [1/min]	$k_{L,2}$ [1/min]	$t_{L,1}$ [min]	$t_{L,2}$ [min]	$t_{L,2}/t_{L,1}$
288	0,007118	0,000928	140,49	1077,59	7,67
298	0,017661	0,002382	56,62	419,82	7,41
308	0,037699	0,003613	26,53	276,78	10,43
318	0,083931	0,009197	11,91	108,73	9,13
328	0,154363	0,011223	6,48	89,10	13,75
331	0,160651	0,015125	6,22	66,12	10,63
338	0,336521	0,020177	2,97	49,56	16,69



Rys. 5. Stałe szybkości $k_{L,1}$ (●) i $k_{L,2}$ (■) zaniku ultrasłabej luminescencji podane w skali logarytmicznej jako funkcje odwrotności temperatury bezwzględnej.

Fig. 5. Constant rates $k_{L,1}$ (●) and $k_{L,2}$ (■) of ultraweak luminescence decay presented in a logarithmic scale as a functions of the reciprocal of the absolute temperature.

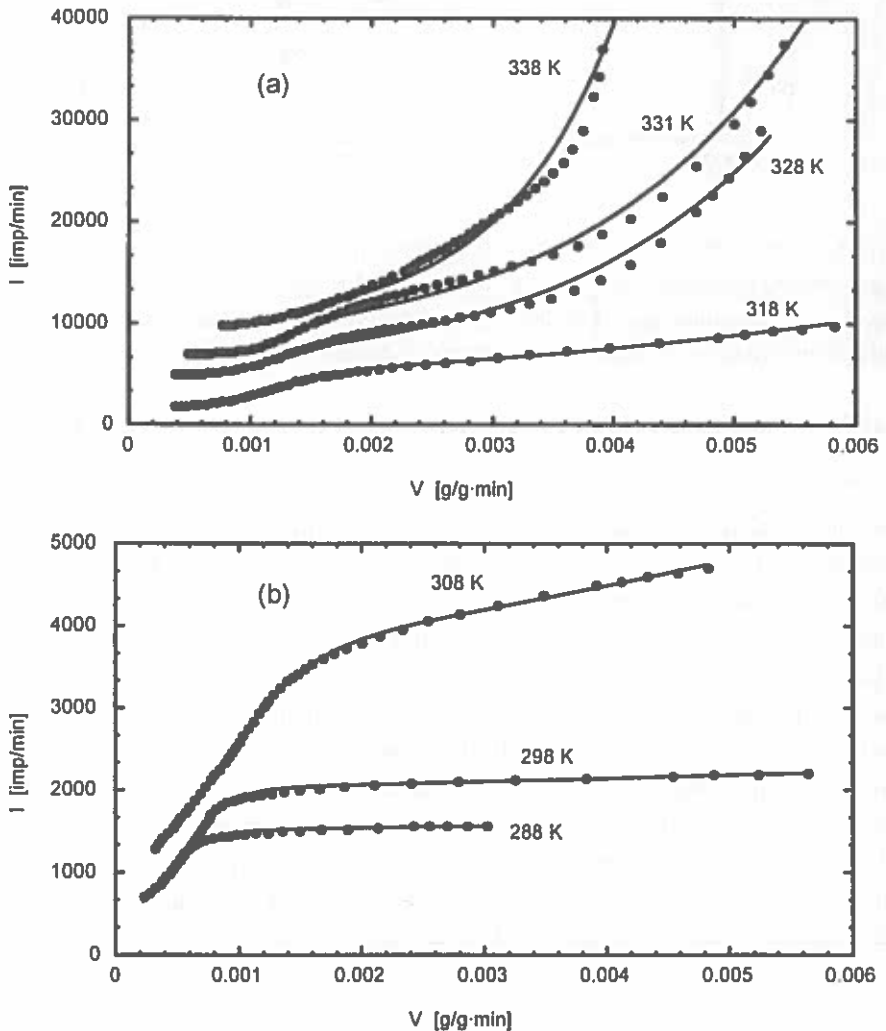
Zależność ultrasłabej luminescencji od szybkości procesu pobierania wody

Zależności I od V otrzymane przy różnych temperaturach pęcznienia ziarna zostały przedstawione na rysunkach 6(a) i (b). Naniesione punkty odzwierciedlają wartości V i I obliczone odpowiednio z równania (2) i (3) dla takich samych czasów t . Postać równań (2) i (3) wskazuje, że nie można ich rozwiązać analitycznie względem t w celu otrzymania funkcji wyrażającej zależność I od V . Dlatego też dla opisania zależności pomiędzy wynikami badań starano się dobrać pewną funkcję dobrze przybliżającą wyniki otrzymane w różnych temperaturach. Podczas poszukiwania takiej funkcji nie znaleziono dobrych przybliżeń zależności pomiędzy I i V we wszystkich temperaturach stosując równania zawierające mniej niż cztery parametry. Podjęto więc próbę opisania zależności I od V równaniami zawierającymi cztery parametry. Spośród szeregu różnych funkcji o czterech dopasowywanych parametrach zauważono, że bardzo dobre przybliżenie wyników można uzyskać równaniem o postaci:

$$I = I_0 + c e^{d \cdot V} / (e^{g \cdot V} + f), \tag{4}$$

w którym c jest współczynnikiem wyrażonym w imp/min, d i g współczynnikami wyrażonymi w g·min/g, natomiast f pewnym współczynnikiem niemianowanym.

Krzywe regresji opisane zależnością (4) zostały wykreślone liniami ciągłymi na rysunkach 6(a) i (b). Wartości parametrów c , d , g i f dopasowywano numerycznie tak by suma kwadratów odchyłeń wyników otrzymanych podczas badań i obliczanych przy użyciu równania (4) osiągała minimum. Po wyznaczeniu wartości parametrów c , d , g i f stwierdzono, że współczynniki korelacji pomiędzy wynikami badań i wynikami obliczeń były większe od 0,99.



Rys. 6. Zależność I od V przy 318, 328, 331, 338 K (a) i przy 288, 298 i 308 K (b).

Fig. 6. Relationships between I and V at 318, 328, 331 and 338 K (a) and at 288, 298 and 308 K (b).

Rysunek 6(a) ukazuje wyraźny wzrost I wraz ze wzrostem V w obu fazach procesu pobierania wody, zachodzącego w temperaturach 318, 328, 331 i 338 K. Wzrost I przy wzroście V jest również widoczny na Rys. 6(b), przedstawiającym wyniki otrzymane w temperaturach 288, 298 i 308 K. Łatwo jednak można zauważyć, że wzrost I widoczny na rysunku 6(b) jest bardziej zaznaczony w drugiej fazie procesu pobierania wody. Zależność I od V otrzymana w pierwszej fazie procesu pobierania wody jest opisana częścią krzywych o mniejszych kątach nachylenia w stosunku do osi t .

DYSKUSJA

Do opisanego wzrostu masy wody pobieranej podczas pęcznienia ziarna pszenicy jarej odmiany Henika wykorzystano równanie (1) składające się z sumy dwóch funkcji wykładniczych. Równanie to przybliżyło wyniki pomiarów przy współczynnikach korelacji większych od 0,98, które otrzymano w układzie współrzędnych linearyzujących badane zależności. Zakładając zatem, że równanie (1) dobrze przybliża rejestrowane zależności należy wyróżnić dwie fazy procesu pobierania wody w ciągu 8 godzinowego okresu pęcznienia badanego ziarna pszenicy. Długość trwania tych faz można oszacować poprzez obliczenie czasów $t_{w,1} = 1/k_{w,1}$ i $t_{w,2} = 1/k_{w,2}$. Porównując wyniki w tabeli 1 widać jest wyraźnie że czasy $t_{w,1}$ i $t_{w,2}$ maleją wraz ze wzrostem temperatury. Niskie wartości czasu $t_{w,1}$ przy wysokich temperaturach mogą sugerować, że pierwsza faza pobierania wody zanika w wyższych temperaturach [1].

Szybkość V pobierania wody może być wyznaczona przez zróżniczkowanie równania (1) względem czasu t i wyrażona równaniem (2). Obliczone wartości V wyraźnie wskazują, że proces absorpcji wody przebiega bardzo szybko w fazie pierwszej. Stąd też istnieją duże trudności z wykonaniem dokładnych pomiarów ilości wody pobieranej w okresie jej trwania. Przebieg procesu pobierania wody w czasie trwania fazy pierwszej można prześledzić przy pomocy metody kapilarnej [31]. Metoda ta jest jednak niedokładna gdyż nie uwzględnia zmiany objętości pęczniejącego ziarna i nie można jej stosować w badaniach ziarna całkowicie zanurzonego w wodzie.

Zależności opisane równaniem (1) stanowią pewne przybliżenie szczegółowych rozwiązań równania dyfuzji Ficka omawianych w pracach [7,13], w których zmianę m_w/m w czasie t wyrażono szeregiem wielu funkcji wykładniczych. W równaniu (1) zostały uwzględnione tylko dwa pierwsze wyrazy takiego szeregu z uwagi na szybkość jego zbieżność do wartości $m_{w,1=∞}/m$.

W podobny sposób postępowano również w pracach [15,16] pomijając dalsze człony szeregu i przybliżając wyniki badań zależnością opisaną przy pomocy jednej funkcji wykładniczej. Opisując proces pobierania wody równaniem złożonym z jednej funkcji wykładniczej nie można w nim jednakże wyróżnić pierwszej fazy pobierania wody. Faza ta jest bardzo wyraźnie zaznaczona w procesie pobierania wody o czym świadczą różniące się znacznie wartości stałych szybkości $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$ pobierania wody podane w tabeli 1.

Wartości stałych $k_{w,1}$ i $k_{w,2}$ otrzymane przy różnych temperaturach, pozwoliły wyznaczyć energie aktywacji $E_{w,1} = 18,22 \pm 1,44$ kJ/mol i $E_{w,2} = 17,30 \pm 1,73$ kJ/mol odpowiednio w pierwszej i drugiej fazie procesu pobierania wody. Energie te są o około 2,9 razy niższe od energii wyznaczonych w pracach [1,8]. Zawierają się one jednakże w zakresie wartości energii cytowanych w pracy [1]. Możliwe jest więc że energia aktywacji procesu pobierania wody zależy również od innych czynników takich jak gatunek i odmiana pszenicy oraz warunki jej uprawy. Należy jednakże nadmienić, że otrzymane wartości energii $E_{w,1}$ i $E_{w,2}$ są zbliżone do energii aktywacji reakcji utleniania nienasyconych kwasów linoleinowych przez lipooksygenazę [2,34]. Podczas tej reakcji generowane są wolne rodniki typu ROO \cdot , które rekombinując emitują USL [34]. Ziarno pszenicy zawiera niewielkie ilości nienasyconych kwasów tłuszczowych [11]. Zatem część energii wydzielanej podczas pęcznienia ziarna pszenicy może być zużywana do inicjacji takich właśnie reakcji.

Zmiana natężenia I w czasie pęcznienia ziarna może być także opisana sumą dwóch funkcji wykładniczych. Zależność taka była również obserwowana w badaniach opisanych w pracach [30,32]. Porównując czasy $t_{L,1}$ i $t_{L,2}$ podane w tabeli 2 odpowiednio do czasów $t_{w,1}$ i $t_{w,2}$ przedstawionych w tabeli 1 widać jest, że pierwszy i drugi etap zaniku natężenia I jest znacznie dłuższy od pierwszej i drugiej fazy absorpcji wody. Możliwe jest więc, że natężenie I odzwierciedla również szybkość przebiegu innych procesów zachodzących po nawilżeniu okrywy owocowo-nasiennej lub podczas wnikania wody do głębiej położonych części ziarniaków, a więc komórek warstwy aleuronowej i bielma.

Obliczone wartości energii aktywacji w pierwszej i drugiej fazie zaniku USL wyniosły odpowiednio $E_{L,1} = 62,06 \pm 2,29$ kJ/mol i $E_{L,2} = 50,38 \pm 3,38$ kJ/mol. Wartości te są wyższe odpowiednio od energii zawartych w przedziale od 52,2 kJ/mol do 47,8 kJ/mol otrzymanych podczas badań ziarna pszenicy ozimej odmiany Liwilla [30], a także od wartości zbliżonej do 25 kJ/mol, którą wyznaczono w początkowej fazie pęcznienia ziarna pszenicy twardej odmiany Heiduk [24]. Takie wartości energii są wyższe od energii aktywacji szeregu procesów

wolnorodnikowych przebiegających z emisją USL [34]. Są one również wyższe od obliczonych wartości energii $E_{w,1}$ i $E_{w,2}$. Można łatwo oszacować, że dla wyników podanych w tej pracy otrzymano $E_{l,1} \approx 3,4 \cdot E_{w,1}$ i $E_{l,2} \approx 2,9 \cdot E_{w,2}$. Ciągłość procesu emisji USL w okresie pęcznienia ziarna oraz znacznie mniejsze wartości $E_{w,1}$ i $E_{w,2}$ od energii potrzebnej do wzbudzenia stanów elektronowych emitujących fotony w zakresie widzialnym [25] wskazuje, że proces absorpcji wody nie prowadzi bezpośrednio do emisji USL lecz inicjuje jedynie pewne reakcje, którym towarzyszy emisja fotonów. Jedną z możliwości może być wzbudzenie cząsteczek do wyższych stanów elektronowych podczas powolnych reakcji auto-utleniania się lipidów i polifenoli [25] oraz tworzenia się wielu wiązań wodorowych w czasie rzędu 10^{-11} s pomiędzy cząsteczkami wody i wielocukrów, białek oraz innych substancji wchodzących w skład budowy chemicznej ziarniaków pszenicy [24-26,30]. W obu powyższych przypadkach wszystkie zmiany strukturalne ziarniaków ułatwiające wnikanie wody do ich wnętrza będą prowadziły do wzrostu natężenia I . Wzrost taki obserwowano dotychczas w wielu badaniach poświęconych USL ziarna pszenicy [9,24,30-33].

Różne wartości stałych $k_{w,1}$ i $k_{l,1}$ oraz $k_{w,2}$ i $k_{l,2}$ a także zróżnicowane wartości $k_{l,1}/k_{w,1}$ i $k_{l,2}/k_{w,2}$ otrzymane przy różnych temperaturach sprawiają że I było zależne od V w sposób opisany w pracy przy pomocy równania (4). Rysunki 6(a) i (b) przedstawiają bardziej wyraźną zmianę natężenia I wraz ze zmianą szybkości V w drugiej fazie pobierania wody przez ziarno. Stosunkowo mała zmiana I wraz ze zmianą V , obserwowana w pierwszej fazie pobierania wody przez ziarno, zanika wraz ze wzrostem temperatury gdyż stałe $k_{l,1}$ maleją znacznie szybciej od stałych $k_{w,1}$. Wzajemnie jednoznaczna zależność I od V przedstawiona na rysunkach 6(a) i (b) wskazuje, że pomiar I może być wykorzystany do oceny szybkości V . Układ przedstawionych wyników wskazuje, że ocena szybkości V poprzez pomiar natężenia I byłaby bardziej dokładna w podwyższonych temperaturach.

PIŚMIENNICTWO

1. Becker H.A.: On the absorption of liquid water by the wheat kernel. *Cereal Chem.*, 37, 309-323, 1960.
2. Boveris A., Varsavsky A.I., Da Silva S.G., Sanchez R.A.: Chemiluminescence of soybean seeds: spectral analysis, temperature dependence and effect of inhibitors. *Photochem. Photobiol.* 38, 99-104, 1983.

3. Butcher J., Stenvert N.L.: Conditioning studies on Australian wheat I. The effect of conditioning on milling behavior. *J. Sci. Fd Agric.*, 24, 1055-1066, 1973.
4. Butcher J., Stenvert N.L.: Conditioning studies on Australian wheat III. The role of the rate of water penetration into the wheat grain. *J. Sci. Fd Agric.*, 24, 1077-1084, 1973.
5. Campbell J.D., Jones C.R.: The effect of temperature on the rate of penetration of moisture within damped wheat grains. *Cereal Chem.*, 32, 132-139, 1955.
6. Campbell J.D., Jones C.R.: The rates of penetration of moisture to different points in the central cross-sections of the endosperm in damped Manitoba wheat grains. *Cereal Chem.*, 34, 110-116, 1957.
7. Collis-George N., Melville M.D.: Water absorption by swelling seeds. I. Constant surface boundary condition. *Aust. J. Soil Res.*, 13, 141-158, 1975.
8. Fan L-T., Chung Do S. Shellenberger J.: Diffusion coefficient of water in wheat kernels. *Cereal Chem.*, 38, 540-548, 1961.
9. Górski Z., Sławińska D.: Imaging of the water-induced chemiluminescence in various grains and cereals. In *Properties of water in foods*. (Ed. P.P. Lewicki), Warsaw Agricultural University Press, Warsaw 1998, 209-220.
10. Grosh G.M., Milner M.: Water penetration and internal cracking in tempered wheat grains. *Cereal Chem.*, 36, 260-273, 1959.
11. Grzesiuk S., Kulka K.: *Biology of cereal kernels* (in Polish). PWN, Warsaw, 1988.
12. Hinton J.J.C.: Resistance of the testa to entry of water into the wheat kernel. *Cereal Chem.*, 32, 296-306, 1955.
13. Hsu K.H.: A theoretical approach to the tempering of grain. *Cereal Chem.*, 61, 466-470, 1984.
14. Jackson G.M., Varriano-Marston E.: Simple autoradiographic technique for studying diffusion of water into seeds. *Plant Physiol.*, 65, 1229-1230, 1980.
15. Josiah M., Yule I., Favier J.: The influence of soil water potential on moisture uptake by wheat seed. *Int. Agrophysics*, 8, 75-80, 1994.
16. Josiah M., Favier J. Yule I.: Model of moisture uptake by wheat seeds germinating in free water. *Int. Agrophysics*, 8, 251-257, 1984.
17. Katz R., Collins N.D., Cardwell A.B.: Hardness and moisture content of wheat kernels. *Cereal Chem.*, 38, 364-368, 1961.
18. Larson R.A.: Milling. In *Cereal Technology*. (Ed. S.A. Matz). The Avi Publishing Company. Westport, Connecticut, 1-42, 1970.
19. Lee J.W., Stenvert N.L.: Conditioning studies on Australian wheat IV. Compositional variations in the bran layers of wheat and their relation to milling. *J. Sci. Fd Agric.*, 24, 1565-1569, 1973.
20. Moss R.: Conditioning studies on Australian wheat. II. Morphology of wheat and its relationships to conditioning. *J. Sci. Fd Agric.*, 24, 1067-1076, 1973.

21. Obuchowski W., Gąsiorowski H., Kolodziejczyk P.: Hardness of wheat grain as its quality index (in Polish). *Post. Nauk Roln.* 5, 97-108, 1981.
22. Oktaba W., Niedokos E.: Mathematics and principles of mathematical statistics (in Polish). PWN, Warsaw, 1976.
23. Seckinger H.L., Wolf M.J., Dimler R.J.: A micro method for determining moisture distribution in wheat kernels, based on iodine staining. *Cereal Chem.*, 41, 80-87, 1964.
24. Sławinska D., Sławinski J.: Chemiluminescence of cereal products. I. Kinetics, activation energy and effect of solvents. *J. Biolumin. Chemilumin.*, 12, 249-259, 1997.
25. Sławinska D., Sławinski J.: Chemiluminescence of cereal products. II. Chemiluminescence spectra. *J. Biolumin. Chemilumin.* 13, 13-19, 1998.
26. Sławinska D., Sławinski J.: Chemiluminescence of cereal products. III. Two-dimensional photocount imaging of chemiluminescence. *J. Biolumin. Chemilumin.* 13, 21-24, 1998.
27. Smirnov. A.I., Yakimchenko O.E., Aksenov S.I., Golovina E.A., Likhtenshtein G.I., Lebedev Ya.S.: EPR-tomography study of distribution of water-dissolved probe in wheat grain during imbibition (in Russian). *Plant Physiol.* 35, 663-668, 1988.
28. Stenvert N.L., Kingswood K.: An autoradiographic demonstration of the penetration of water into wheat during tempering. *Cereal Chem.*, 53, 141-149, 1976.
29. Stenvert N.L., Kingswood K.: Factors influencing the rate of moisture penetration into wheat during tempering. *Cereal Chem.*, 54, 627-637, 1977.
30. Tryka S.: Ultraweak luminescence from mechanically damaged wheat seeds during imbibition. In.: *Biological Luminescence* (Eds B. Jeńewska-Trzebiatowska, B. Kochel, J. Sławinski, W. Stręć). World Scientific, Singapore, 630-646, 1990.
31. Tryka S.: Relationships between water absorption rate and ultraweak luminescence from wheat grain at the initial stage of swelling. *Int. Agrophysics*, 8, 359-365, 1994.
32. Tryka S., Woźniak W.: Effect of moisture treatment on the ultraweak luminescence from imbibing wheat grain. *Int. Agrophysics*, 12, 127-132, 1998.
33. Tryka S.: Ultraweak luminescence during imbibition of wheat kernels (in Polish). *Wyd. Nauk. FRNA*, 2, 173-178, 1999.
34. Vladimirov Ju.A., Archakov A.I.: Lipid peroxidation in biological membranes (In Russian). Nauka, Moscow, 1972.

THE EFFECT OF TEMPERATURE ON THE RELATIONSHIP BETWEEN
ULTRAWEAK LUMINESCENCE AND THE RATE OF WATER
ABSORPTION BY IMBIBING GRAIN

S. Tryka

University of Agriculture in Lublin, Institute of Agricultural Sciences in Zamosc,
Szczepbrzeska 102, PL.-22-400 Zamosc
e-mail: s_tryka@inr.edu.pl

Summary: The effect of temperature on the rate (V) of water taken up by imbibing wheat grain and on the intensity (I) of ultraweak luminescence (USL) emitted by the grain has been studied. The study was carried out in seven temperatures ranging from 288 K to 338 K and during imbibition period of eight hours. The amount of water taken up by grain was estimated by measuring masses of samples after given time of immersion in water. V was estimated by calculating the mass gains of the samples in each immersion periods. I was measured by an apparatus of high-sensitivity in the spectral range from 300 nm to 760 nm working in the single-photon-counting technique. The obtained results were presented as dependencies of V on t and I on t . Excellently good approximations for these dependencies were obtained by using regression curves described by two superposed exponential functions. Then the activation energies of the water absorption process and of the process leading to the USL emission were calculated. It has been also shown that I depends on V in temperatures ranging from 288 K to 338 K.

Keywords: wheat grain, water absorption rate, ultraweak luminescence, activation energy