

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

應用核磁共振技術分析穀物、豆類與水果之物化特性(1)

Application of NMR Spectroscopy for the Analysis of Physicochemical Properties of Selected Cereal Grains, Beans and Fruits

計畫編號：NSC 88-2313-B-002-092

執行期限：87年8月1日至88年7月31日

主持人：林達德 國立臺灣大學農業機械工程學系

一、中文摘要

本三年研究計畫的第一年研究內容主要為：(1) 探討核磁共振原理與訊號處理之方法，(2) 建立低解析度核磁共振FID訊號應用於穀物含水率等物化性質測定之方法，(3) 探討影響核磁共振量測方法的主要變因，以及(4) 探討T1與T2測定值與農產品物化性質之關係與可能應用。本年度研究內容中以自由感應衰減(FID)訊號分析之主要對象為小米、高粱、薏仁與十一個品種稻穀之含水率，並與各水份測定法比較，嘗試建立核磁共振FID訊號與穀物含水率的共通檢量線。在農產品含油成分與其T1及T2特性之分析方面，主要之對象為黑芝麻、白芝麻與花生。實驗結果顯示所測定之黑芝麻、白芝麻與花生含油量與其T2值之關係呈自然對數關係。含油量越高，T2值也越大。

關鍵字：核磁共振、含水率、物化性質、穀物

Abstract

This report is the first part of the result of the three-year project and the objectives of the project for the first year was to investigate the principles and methods of applying low resolution nuclear magnetic resonance (NMR) on the analysis of physicochemical properties of agricultural products. By the analysis of FID signal from low resolution NMR, we have successfully

established the methods of using low resolution NMR for accurate and rapid measurement of moisture content of selected cereal grains including rice, sorghum and job's-tears. The effect of rice varieties on the FID calibration process was also examined and a general calibration equation was determined. The method of T1 and T2 measurement was established and the values of T1 and T2 for sesames and peanuts with different oil contents were measured. Experiment results revealed that T2 increased as the oil contents increased. A logarithmic relationship was found between the T2 values and the oil contents of sesames and peanuts.

Keywords: Nuclear magnetic resonance, Moisture content, Physicochemical property, Cereal grain

二、緣由與目的

核磁共振之研究與技術已逐漸成為固態物理、化學、醫學與生物科學等研究領域中的重要分析工具，而在食品與農業的應用上，1950年代起有不少研究報告，主要偏重於農產品與食品物化性質的研究，如穀物與種子的含水率或油脂含量測定(Tollner and Hung, 1990; Cho and Chung, 1997; Schtscherbakov et al., 1973)與農產品成熟度的測量(Tollner, 1992)等，近年來則在農產品與食品品質管制、加工程序控制等方面有不少成功的應用(Shaw and Elskén, 1950; Brosio et al., 1978)。國內有關核磁共振的研究在物理、化學與生物科學

等基礎研究上均有不錯之基礎，在硬體設備上亦達國際之水準，但是在食品與農業上則仍在起步階段，有待投入研究人力開發此項技術的應用。

核磁共振 (NMR) 技術利用自然界許多物質中大量存在氫核子的共振原理來偵測訊號，經過適當的訊號分析，便可應用其以非破壞的方式偵測、推測分析物質材料之相關物化特性。核磁共振分析的特色為檢測速度快，增加其在自動化檢測與程序控制上的應用性，其受材料樣本大小與外觀色澤的影響較小(Davenel and Marchal, 1992)，且由一維核磁共振訊號發展至二維核磁共振訊號，使複雜材料的成份，可以由多方面的資訊得以深入解析。近十年來隨著電子技術與微電腦的發展，低解析度核磁共振技術漸有突破，目前國際間已有產業應用低解析度核磁共振儀進行產品的品管與線上程序控制。

本計畫將以三年的時間分階段探討核磁共振方法於農產品物化性質分析上的應用，主要之研究目的有以下三項：(1)建立應用核磁共振方法量測所選定之穀物與豆類含水率、油脂與擴散係數等物化特性之程序，(2)建立應用核磁共振於所選定水果內部物性、糖份與成熟度之量測方法，(3)探討低解析度與高解析度核磁共振訊號與核磁共振影像的處理方法及可能之應用。此項目標的達成除可以奠定核磁共振技術在國內食品與農業領域中的研究基礎外，亦有助於未來將此項重要之技術導入於食品與農業之產業界，使品質管制與自動化程序控制的技術層次能進一步提昇。

在稻穀的儲運與加工相關作業中，含水率的測定是很重要的一環，準確的含水率資料可以做為乾燥、加工、儲藏等作業的依據。目前國內的稻穀乾燥中心皆以收購濕穀為主，而水稻收穫時，穀物之含水率通常相當高，高屏地區甚至於達到 30% WB 以上，若是沒有準確地測量含水率，對於買賣的公平性有很大影響。因此，若能建立準確並且快速的含水率測量技術，將有助於確保買賣雙方的公平利益。

本年度之研究內容主要為應用核磁共

振技術來量測穀物的含水率，建立核磁共振 FID 訊號與穀物含水率的關係，進而量測穀物中之含水率，並與目前常用的含水率測量技術進行比較。另外亦應用核磁共振技術擷取農產品之 T1 與 T2 特性，加以比較分析，並做為進一步為增強核磁共振影像解析度之重要參數依據。

三、研究設備與方法

本實驗所用為德國 BRUKER 公司之 MINISPEC NMS 120 的低解析度核磁共振儀。磁場強度為 0.47 tesla，頻率為 20 MHz。磁鐵溫度控制在 40.0 。

在應用 FID 訊號分析含水率之部分，用以對照之標準含水率是採用烘箱法於 105 中 72 小時之後測定。其他含水率測定方式分別為電阻式水份、單粒水份測定計、電容式水份計。所量測的稻穀品種為台農 67 號、中秈 10 號、台梗 5 號、台梗 11 號、台梗 12 號、台梗 14 號、台梗 15 號、台秈 2 號、台秈糯 2 號、高雄 139 號、高雄 142 號，以及其他穀物如薏仁、高粱與小米等。

在應用脈衝程式測量農產品 T1 與 T2 值與其含脂率之分析部分，為達到農產品之乾燥狀態以及脫脂狀態，芝麻與花生等之含水率與含脂率測量方法參考 CNS 5036、CNS 5033、CNS 2770-4、CNS 2770-1 等食品與飼料之水分與粗脂肪檢驗法。脈衝程式則是採 180°-90° 脈衝序列 (Pulse sequence) 之 T1-IR-MB.APP 脈衝程式，調整脈衝間距 (Pulse separation)、脈衝時間因子 (Duration factor)、脈衝取樣數量 (Data points) 等參數而測量 T1。採 90°-90° 脈衝序列之 T2-CP-MB.APP 脈衝程式，同樣調整脈衝間距、脈衝時間因子、脈衝取樣數量等參數而測量 T2。

四、結果與討論

(一) 含水率之量測

在本研究中我們首先以台農 67 號稻穀為對象進行 FID 訊號的測定，第一步為建立其含水率校正線，再依所建立的含水率

校正線來校正推算未知含水率稻穀之 FID 訊號所代表的含水率。圖 1 所示為台農 67 號稻穀以 NMR 測定之含水率與烘箱法測定值之比較,其平均絕對誤差為 0.36 ± 0.13 % WB。

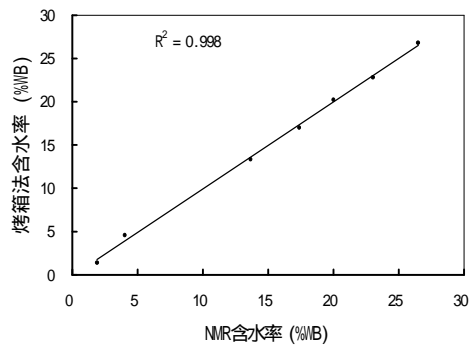


圖 1 台農 67 號稻穀 NMR 測定與烘箱法比較

接下來我們亦比較了未粉碎的稻穀與粉碎稻穀在測定上是否有差異,實驗結果顯示,兩種不同狀況的稻穀必須分別建立含水率校正線再進行測定,以減少誤差。對於不同品種稻穀之含水率測定,則分別建立了個別之含水率校正線,再進行含水率測定及與其他測定方法之比較,圖 2 所示則為所測定個別品種之校正線。

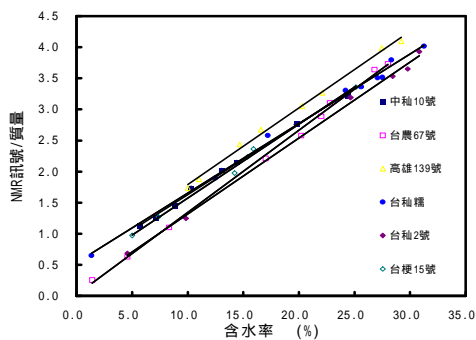


圖 2 不同品種稻穀含水率校正線之比較

對於同一品種含水率校正線建立之再現性,其實驗結果則如圖 3 所示,差異相當小。各品種含水率測定之平均絕對誤差則分別如下所列:高雄 139 號為 0.40 ± 0.10 % WB,台梗 12 號為 0.51 ± 0.20 % WB,台秈 2 號為 0.55 ± 0.24 % WB,台秈 糯 2 號為 0.35 ± 0.17 % WB,台梗 15 號為 0.52 ± 0.17

% WB。

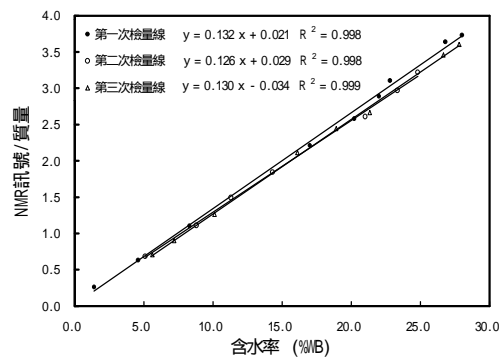


圖 3 不同批次稻穀含水率校正線之比較

在測定方法的探討方面,對影響 FID 訊號的主要因子分別加以測試,首先針對穀物樣本質量(試管中樣本高度)進行比較分析,圖 4 所示即為不同樣本高度下所建立的台農 67 號稻穀含水率校正線。此結果顯示校正線顯著受到樣本多寡之影響,進行含水率量測時必須確保樣本高度與當初建立校正線時要一致。

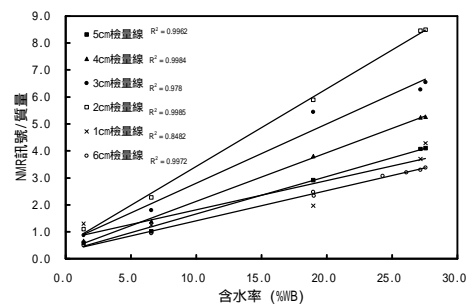


圖 4 稻穀樣本高度對含水率校正線之影響

而除了高度 1cm 樣本無法建立出準確的含水率校正線,其餘不同高度樣本以其含水率校正線去做測定,誤差皆在 1% WB 以內。此外,其他影響測定準確度的因子尚有脈衝長度、取樣總期間與延遲取樣時間等。除了比較各品種稻穀之含水率測定外,對於其他的穀物另外做了小米、高粱及薏仁的含水率量測。實驗結果顯示在含水率範圍介於 0~30% WB 之間,此三種穀物含水率校正線之 R^2 值分別為 0.996, 0.999 及 0.986。與烘箱法測定值之含水率量測平均絕對誤差則分別為 0.41 ± 0.22 %

WB, 0.58 ± 0.10 % WB, 0.83 ± 0.46 % WB。

(二) T2、T1與油脂率之關係

在本研究中我們以黑芝麻、白芝麻、花生為對象進行 T1 與 T2 特性測量與分析，首先以烘箱法測量試樣之含水率，以左司列萃取法將含油試樣之粗脂肪萃取出來進行不同含油比之混合，在分別量測其 T2 與 T1 值，並嘗試建立不同含油量與 T2 之關係。表 1 中所列為典型之黑芝麻、白芝麻、花生的 T1 與 T2 值，其中黑芝麻之 T2 與 T1 差值較大，預計進行 MRI 分析時其影像解析度會較高。圖 5 所示為黑芝麻不同含油脂率與 T2 之關係，呈自然對數關係，其關係式如下， R^2 值為 0.982：

$$\ln(\text{Oil}\%) = 0.0251(T2) + 1.0354$$

表 1.三種含油農產品之典型 T1 與 T2 值

	T1 值,ms	T2 值,ms
白芝麻	137.5	131.7
黑芝麻	177.0	155.1
花生	128.4	124.7

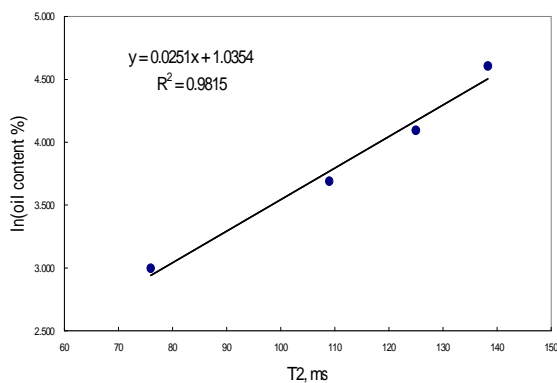


圖 5 黑芝麻不同油脂率與 T2 之關係

五、計畫成果自評

本研究依預定目標成功地建立一套以低解析度核磁共振分析法進行非破壞暨快速量測穀類含水率之技術與方法，同時建立含油類農產品 T2 與 T1 值資料，並確立其 T2 值與油脂率之對數關係。在量測過程中，並進行量測變因之影響分析。研究過

程中主要得到的結論有如下幾項：

1. 在正確建立含水率校正線的條件下，應用 FID 訊號所量測出來的稻穀含水率與利用烤箱法所測得之含水率，絕對誤差不超過 1.0% WB，準確度不受到穀物本身含水率之影響，因此在高含水率的範圍，應用核磁共振技術測定穀物含水率，其準確度顯著較電阻式水份計、電容式水份以及單粒水份計為佳。
2. 核磁共振技術亦適用於高粱、薏仁以及小米的含水率測定，高粱含水率之量測平均絕對誤差為 0.41 ± 0.22 % WB，薏仁為 0.58 ± 0.10 % WB，小米為 0.83 ± 0.46 % WB。
3. 應用核磁共振 FID 訊號測定穀物含水率時，影響測定準確度的主要因子有樣本質量、脈衝長度、總取樣時間與取樣延遲時間等，進行測定時必須注意其設定，以減少測定誤差。
4. 就影響 MRI 解析度之 T1 與 T2 值之差異量而言，可以預估花生、白芝麻與黑芝麻中以黑芝麻之原始影像解析度將較高。
5. 芝麻與花生含脂率與其 T2 值之關係呈對數關係。含脂率越高，T2 值也越大。

六、參考文獻

- [1] Brosio, E., F. Conti, C. Lintas and S. Sikova. 1978. Moisture determination in starch-rich food products by pulsed nuclear magnetic resonance. *J. Food Technology*. 13:107-116.
- [2] Cho, S.I. and C.H. Chung. 1997. Development of a nondestructive moisture sensor using proton NMR. *Trans. of the ASAE*. 40(4):1129-1132.
- [3] Davenel, A. and P. Marchal. 1992. Discriminant analysis applied to moisture determination in raw material for animal feed by pulsed NMR. *Trans. of the ASAE*. 35(6):1891-1897.
- [4] Shaw, T.M. and R.H. Elsken. 1950. Nuclear magnetic resonance absorption in hygroscopic materials. *J. Chem. Phys.* 8:1113-1114.
- [5] Schtscherbakov, V.G., E.I. Kuptschenko and E.X. Aspiotis. 1973. Determination of the oil content in different seeds by the spin echo method. *Pistshew. Technol.* 2:122-124.
- [6] Tollner, E.W. and W.L. Rollwitz. 1988. Nuclear magnetic resonance for moisture analysis of meals and soils. *Trans. of the ASAE*. 31(5):1608-1615.
- [7] Tollner, E.W. 1992. NMR for peanut maturity determination. *ASAE Paper No.926057*. St.

Joseph, MI:ASAE.