



# 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(2/2)

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

計畫編號：NSC 90-2313-B-002-170-

執行期限：89年8月1日至90年7月31日

主持人：林達德 國立臺灣大學生物產業機電工程學系

#### 一、中文摘要

本三年研究計畫的第三年研究內容主要為：(1)應用核磁共振技術脈衝梯度法完成水果果汁的自我擴散係數(Self-diffusion coefficient,  $D_w$ )之量測，(2)合併自我擴散係數與溫度變化因子推導並建立糖度曲面方程式，以及(3)核磁共振影像(Magnetic resonance image, MRI)對單粒水果內部物化性質影像之三維重建。本年度研究內容中以自我擴散係數( $D_w$ )分析之主要對象為果糖、蔗糖與葡萄糖水溶液、柳橙果汁、葡萄果汁與柳橙和葡萄單粒水果之可溶性固形物(糖度, °Brix)，並於不同的溫度下(0~50°C)檢驗 $D_w$ 與°Brix之關係，實驗結果顯示 $D_w$ 與°Brix呈線性關係，且果汁與醴類水溶液的迴歸式斜率相近。以曲面方程式利用自我擴散係數推估糖度的誤差小於0.5°Brix。在核磁共振影像之分析與三維重建方面，主要之對象為李子、葡萄、桃子與芒果，藉由水果中水分、可溶性固形物之含量變化，經過MRI解析，擷取碰傷後之影像資料訊號，經過邊緣偵測(Edge detect)、物體及背景分離處理，應用三維重建技巧，重建單粒水果碰傷後內部水分變化之三維模型。

**關鍵字：**核磁共振、自我擴散係數、可溶性固形物、水果、三維重建

#### Abstract

The objectives of this 3-year project for the third year was: (1) To determine the

self-diffusion coefficient ( $D_w$ ) of fructose solutions, glucose solutions, sucrose solutions, orange juices and grape juices in the range of 0~50°C by pulsed field gradient (PFG) technique, (2) To find the correlation of soluble solid content versus self-diffusion coefficient and temperature, and to deduce their empirical equations, (3) To develop MRI methods for the analysis of internal physicochemical properties of selected fruits such as plum, grape, peach and mango. Linear regression of the experimental data revealed that the slope and the intercept of regressed equations of refractometer brix versus  $D_w$  increased with increasing temperature. The differences between the slopes of all regressed equations were within 15% implying that the slopes of  $D_w$  versus refractometer brix were similar. The average prediction error using curvilinear regressed equation was less than 0.5°Brix in the temperatures ranged from 0~50°C. As for MRI analyses, experiments were performed on acquiring images of internal bruises of selected fruits. The images were processed with edge detection and segmentation and a 3D reconstruction model was built to display the volume of internal bruises.

**Keywords:** Nuclear magnetic resonance, Self-diffusion coefficient, Soluble solids, Fruits, 3D reconstruction

#### 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，如水果與果汁可溶固形物(糖度)含量測定(Cho et al., 1991; Cho et al., 1993; Keener et al., 1997; Wai et al., 1995)與水果碰傷組織之量測(Chen et al., 1989; Keener, 1999)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 Elsken, 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。

就水果分級而言最重要的就是果肉口感(甜度與酸度)，大部分水果果汁之組成為水分與可溶固形物(又以糖為主)，因此糖度( $^{\circ}\text{Brix}$ )原理即為測定其可溶固形物含量。一般為了方便即以糖度作為水果品質判定之分級標準。因此能應用脈衝磁場梯度核磁共振儀偵測水果與果汁之糖度，並同時得到進一步應用於MRI影像分析之物化特性資料，將有助於學術與產業之進一步發展。而在農產品的分級中，其內部損傷與否，無法由肉眼或是一般的機器視覺方式檢測出來，應用核磁共振影像技術可以非破壞地瞭解農產品切面之內部品質

變化，若能重建3D模型重建，可供吾人透視瞭解整粒水果之內部品質。

本年度研究內容中以自我擴散係數( $D_w$ )分析果糖、蔗糖與葡萄糖水溶液、柳橙果汁、葡萄果汁與柳橙和葡萄單粒水果之可溶性固形物(糖度， $^{\circ}\text{Brix}$ )，並於不同的溫度下(0~50 $^{\circ}\text{C}$ )檢驗  $D_w$  與  $^{\circ}\text{Brix}$  之關係，建立其資料庫以及其糖度曲面方程式。另外亦建立李子、葡萄、桃子與芒果單粒水果碰傷後內部水分與糖度分佈之核磁共振影像(MRI)以及其重建之3D模型。

### 三、研究設備與方法

本實驗所用為磁場強度0.47 Tesla、頻率20 MHz之德國BRUKER公司MINISPEC NMS 120低解析度核磁共振儀，附加可產生0~2 T/m梯度磁場脈衝梯度器(Pulsed gradient unit, PGU)，磁鐵溫度控制在40.0 $^{\circ}\text{C}$ ，利用外加水浴循環機控制試樣溫度(範圍-10~80 $^{\circ}\text{C}$ )。

在應用自我擴散係數(Self-diffusion coefficient,  $D_w$ )訊號以間接量測其糖度之部分，用以對照之糖度值是採利用測定結晶性物質的光折射性求出溶液中固形物含量的ATAGO PR-101手持式折射糖度計(Hand refractometer)測定。所量測的試樣有(1)為果糖、蔗糖與葡萄糖之糖類水溶液，(2)柳橙、葡萄果汁，以及(3)單粒柳橙、葡萄三部分。應用脈衝磁場梯度Diff\_pc程式進行自動校正取樣訊號時間於迴響(Echo)中央(參數分別為 $\delta=0.5\ \mu\text{s}$ ， $\Delta=7.507\ \mu\text{s}$ ， $\tau=7.505\ \mu\text{s}$ ；脈衝梯度磁場強度=1.093 T/m。)並換算出試樣之 $D_w$ 。以線性迴歸探討 $D_w$ 與 $^{\circ}\text{Brix}$ 之關係，以TableCurve 3D分析 $D_w$ 、溫度與 $^{\circ}\text{Brix}$ 之曲面迴歸關係。

MRI影像分析實驗所用為臺大電資學院之Bruker MEDSPEC S300配合S116 Mini-imaging system(內徑7 cm)。所量測的試樣有李子、葡萄、桃子與芒果。依據不同的水果大小、糖度，擷取不同切片數量的MRI影像。經過對影像之判讀與處理後，於PC上重現圖像，再經邊緣偵測、物體及背景分離、3D重建技巧，重建單粒

水果碰傷後內部水分變化之 3D 模型。

#### 四、結果與討論

##### (一) 溫度之效應

對水溶液而言，在小區間溫度範圍內活化能理論可假設成立。故可推知擴散係數的自然對數與絕對溫度(T)倒數成正比，如圖 1 蔗糖水溶液之 Arrhenius 圖。

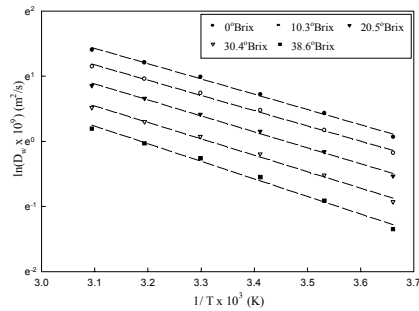


圖 1 不同糖度蔗糖水溶液之 Arrhenius 圖

##### (二) 醱類水溶液

本研究中不同的溫度下(0~50°C)各醱類水溶液之  $D_w$  與 °Brix (0~39)間具有良好的線性關係(圖 2)。定溫下  $D_w$  隨糖度之增加而增加，同溫下不同糖水溶液間之線性迴歸斜率略有差異，但皆小於 5%。

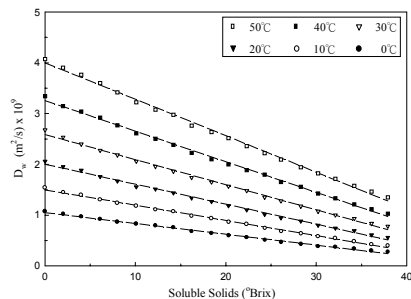


圖 2 不同溫度果糖水溶液  $D_w$  與 °Brix 之關係

##### (三) 果汁與水果

不同溫度下加工柳橙、葡萄果汁  $D_w$  亦隨著糖度的增加而降低且線性關係良好。圖 3 為葡萄果汁之例，與圖 2 相對照，可發現兩者的一致性。

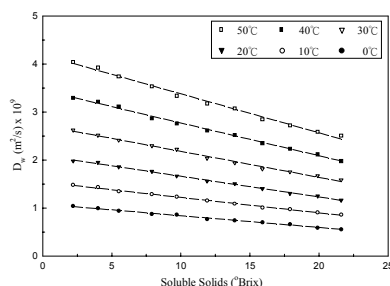


圖 3 不同溫度市售葡萄果汁  $D_w$  與 °Brix 之關係

##### (四) 糖度推導曲面方程式

溫度與  $D_w$  兩者為非線性關係，用線性方式內差易增誤差，因此利用糖度、溫度、自我擴散係數三者已知之關係推導方程式來測量糖度，有助於提升糖度預測之精確度及實用性。結果顯示果汁類的平均絕對誤差  $\bar{\varepsilon}$  皆小於 0.5 °Brix，醱類水溶液的  $\bar{\varepsilon}$  略高，約 0.5~0.7 °Brix。醱類水溶液由於糖度範圍較大，使得在糖度端點處(0、40 °Brix)的非線性迴歸產生較大的誤差，方程式的適用範圍需縮小調整至約 2~36 °Brix。利用糖度推導曲面方程式預測單粒柳橙的糖度可得  $\bar{\varepsilon}$  為 0.770 °Brix，樣本預測糖度標準誤差  $S_x$  為 0.881 °Brix；單粒葡萄的  $\bar{\varepsilon}$  為 0.243 °Brix， $S_x$  為 0.495 °Brix。

##### (五) 糖度迴歸曲面方程式

利用 TableCurve 3D 軟體，直接以醱類水溶液及果汁的數據做非線性曲面迴歸求出糖度迴歸曲面方程式，克服前述精度不足及端點準確度較低之缺點。表 1 中結果顯示醱類水溶液的  $\bar{\varepsilon}$  皆小於 0.4 °Brix，適用範圍不需要減少，果汁類之  $\bar{\varepsilon}$  結果相近，迴歸曲面方程式能克服大範圍糖度產生的誤差，但精確度沒有明顯地提升。圖 4 為利用 TableCurve 3D 迴歸出的葡萄糖水溶液之糖度迴歸曲面。

樣本	糖度範圍 (°Brix)	預測方式	$\bar{\varepsilon}$ (°Brix)	$S_x$ (°Brix)
單粒柳橙	8~14	單一溫度線性迴歸	0.769	0.881
		糖度推導曲面方程式	0.770	0.881
		糖度迴歸曲面方程式	0.730	0.858
單粒葡萄	15~19	單一溫度線性迴歸	0.282	0.534
		糖度推導曲面方程式	0.243	0.495
		糖度迴歸曲面方程式	0.478	0.694

表 1. 各方程式預測粒水果平均誤差比較

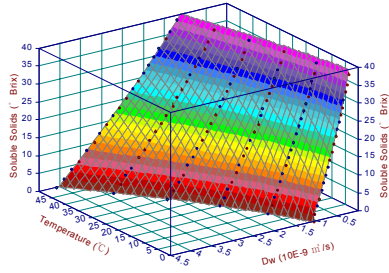


圖 4 葡萄糖水溶液之糖度迴歸曲面

#### (六) MRI探傷與3D模型重建

試樣為李子、葡萄、桃子與芒果，藉由前述 Pulsed NMR 對水果物化性質量測所得之資料，據以做為得到良好 MRI 影像之參數，以李子為例如圖 5 所示，可對受到碰傷水果達到非破壞性探傷與確認其位置之結果。

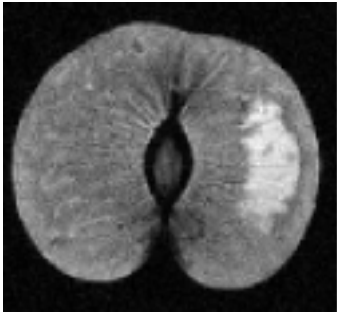


圖 5 碰傷李子中央切面之核磁共振影像

進一步處理影像，應用 3D 重建技巧，重建單粒水果碰傷後，如圖 6 所示。

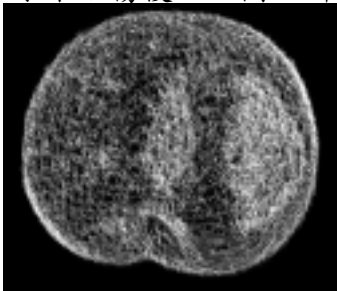


圖 6 碰傷李子核磁共振影像之重建 3D 模型

#### 3、計畫成果自評

本研究依預定目標成功地建立以 PFG-NMR 進行水果、果汁等糖度之量測技術與方法，並重建碰傷水果之 MRI 影像為之一透視內部變化之 3D 模型。研究過程中主要得到的結論有如下幾項：

1. 定溫下果汁及糖水溶液之糖度對自我擴

散係數成線性關係。

2. 不同的果汁或醣類水溶液之糖度對自我擴散係數線性迴歸斜率間差異皆小於 15%。
3. 利用 TableCurve 3D 迴歸糖度、溫度與擴散係數三元素間的關係建立糖度推導曲面方程式，對於所有糖水溶液及果汁其平均絕對誤差  $\bar{\epsilon}$  皆小於 0.5 °Brix 且具有較大的適用範圍。
4. 本研究建立 MRI 應用於農產品內部損傷檢測之基本技術，並得到影響 MRI 影像對比之因子。
5. 應用 3D 重建技巧所得之 3D 模型，可進一步透視整粒水果透視內部品質變化。

#### 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] Chen, P., M.J. McCarthy, R. Kauten 1989. NMR for internal quality evaluation of fruits and vegetables. *American Society of Agricultural Engineers* 32(5):1747-1753.
- [3] Cho, S. I., V. Bellon, T. M. Eads and G. W. Krutz. 1991. Sugar content measurement in fruit tissue using water peak suppression in high resolution <sup>1</sup>H magnetic resonance. *J. Food Sci.* 56:1091-1094.
- [4] Cho, S. I., R. L. Stroshine, I. C. Baianu and G. W. Krutz. 1993. Non-destructive sugar content measurements of intact fruit using spin-spin relaxation time T<sub>2</sub> measurements by pulsed <sup>1</sup>H magnetic resonance. *Trans. ASAE* 33:1043-1050.
- [5] 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.
- [6] Shaw, T.M. and R.H. Elskens. 1950. Nuclear magnetic resonance absorption in hygroscopic materials. *J. Chem. Phys.* 8:1113-1114.
- [7] Keener, K.M., R.L. Stroshine and J.A. Nyenhuis. 1997. Proton magnetic resonance measurement of self-diffusion coefficient of water in sucrose solutions, citric acid solutions, fruit juices and apple tissue. *Trans. ASAE*. 40:1633-1641.
- [8] Wai, W.K., R.L. Stroshine and G.W. Krutz. 1995. A modified hahn echo pulse sequence for proton magnetic resonance (<sup>1</sup>H-MR) measurements of percent soluble solids of fruits. *Trans. ASAE*. 38:849-855.