

# 應用脈衝式核磁共振量測醣類水溶液 及果汁之可溶性固形物含量

郭彥甫<sup>1</sup>，林達德<sup>2</sup>

1. 國立台灣大學生物產業機電工程學系研究助理
2. 國立台灣大學生物產業機電工程學系教授，本文通訊作者

## 摘 要

本研究利用頻率 20MHz，磁場強度 0.47T，脈衝梯度磁場強度 1.093 T/m 之低解析度脈衝式氫核核磁共振儀，於 0~50°C 之溫度範圍對果糖、葡萄糖、蔗糖水溶液與柳橙、葡萄市售果汁及原汁進行自我擴散係數  $D_w$  之量測。並分析自我擴散係數與糖度計量測之糖度（即可溶性固形物）值之相關性與函數關係，以建立利用自我擴散係數測定糖度的方法。實驗結果發現在定溫下自我擴散係數隨著糖度的增加而減少，兩者之線性關係良好 ( $R^2 > 0.99$ )，顯示利用自我擴散係數來預測糖度具有可行性。對於單一樣本而言，其線性迴歸之斜率及截距有隨溫度增加而上升（非線性）之趨勢。進一步比較分析各樣本之自我擴散係數與糖度之迴歸結果發現，同溫度下各樣本間之線性迴歸斜率差異皆小於 15%，因此對所有量測之果汁及醣類水溶液而言，同溫度下糖度與擴散係數的關係有一致性。但由於水果果汁及醣類水溶液本質的不同，個別建立水果的糖度對  $D_w$  之檢量線會使得結果更為精準。由結果可知，利用單一溫度線性迴歸、糖度經驗推導方程式及糖度迴歸曲面方程式三種方式預測柳橙、葡萄單粒水果樣本平均誤差之差異不大。三種方式中利用糖度迴歸曲面方程式預測糖度較不受特定溫度的限制，且在 0~50°C 之溫度範圍內對於所有測定之醣類水溶液及果汁其平均絕對誤差  $\bar{\epsilon}$  皆小於 0.5°Brix。

關鍵詞：核磁共振、自我擴散係數、果汁、可溶性固形物、糖度

## SOLUBLE SOLID CONTENT MEASUREMENTS OF SELECTED CARBOHYDRATE SOLUTIONS AND FRUIT JUICES USING PULSED NMR

Yan-Fu Kuo<sup>1</sup>, Ta-Te Lin<sup>2</sup>

1. *Research Assistant, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University.*
2. *Professor, Department of Bio-Industrial Mechatronics Engineering, National Taiwan University, Corresponding Author.*

## ABSTRACT

A proton magnetic resonance (<sup>1</sup>H-MR) instrument operated at 20MHz and equipped with a permanent magnet with a field strength of 0.47T and a pulsed gradient unit with a pulse field strength of 1.093 T/m was used to investigate the physical

properties of fructose solution, glucose solution, sucrose solution, orange juice and grape juice in the range of 0~50°C. The pulse field gradient (PFG) technique was applied to measure the self-diffusion coefficient,  $D_w$ , of samples. The  $D_w$  measurements were correlated with refractometer measurements of soluble solid content (Brix). Experimental results indicated that  $D_w$  increases with decreasing soluble solid content with good linear correlation ( $R^2 > 0.99$ ). 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. However, when high estimation accuracy for brix based on self-diffusion coefficient is required, construction of individual calibration for each carbohydrate solution or fruit juice is recommended. The experimental results were further analyzed and compared with three prediction approaches, namely the linear regression at fixed temperature, the empirical equation and the curvilinear regressed equation. There was no significant difference between the prediction errors by using the three methods. The average prediction error using curvilinear regressed equation was less than 0.5°Brix in the temperatures ranged from 0~50°C.

**Keywords:** Nuclear magnetic resonance, Self-diffusion coefficient, Juices, Soluble solid content, Brix

## 一、前言與研究目的

就水果分級而言，果肉口感為一重要的指標。果肉口感則以甜度(Sweetness)與酸度為主。甜度是一種人類味覺對化學物質的反應強度，並無法完全利用儀器分析。對甜度影響最大的是糖的含量，然而在果汁中若有其他的溶質存在，亦會影響甜味的感覺。例如在果汁中添加少量的酸或鹽可以加強甜味的感覺，反之過多的酸亦會有抑制甜味的感覺。因此無法直接建立糖度與甜度的關係。然而為了定義及實際量測上的方便，通常利用每單位中糖的含量做為水果內部品質判定的標準。

利用傳統化學分析方式量測水果中糖的含量相當費時，不能應付水果分級所需大量及即時的要求。對水果果汁而言，其可溶性固形物的量越大，表示其溶質的量越多，水的量越少。由於固形物的量越多，水分子的擴散速率就越慢。因此觀察果汁中水分子擴散速率變化的情形，可間接得知溶液中可溶性固形物的量。而由於在大部分水果果汁中，糖為可溶性固形物 (Soluble solid

content) 的主要成份，因此我們可以定義果汁中可溶性固形物的量為糖度(劉慧瑛, 1992)，作為內部品質判定的標準。

核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)技術自二十世紀初發展以來，在物理及化學領域已被廣泛的應用。其特點是能對物質在微觀範圍下的化學結構及物理特性做有效且穩定的分析。而在檢測的應用方面，由於其屬非破壞性(Non-destructive)，使得核磁共振技術在生命科學以及醫學方面有相當廣泛與成熟的應用。目前核磁共振在農業及食品業上的應用仍非十分普遍，仍有許多的研究領域亟待開發。

核磁共振為測定水分子擴散速率的利器，使用此方法測定水果果汁的擴散係數(Self-diffusion coefficient,  $D_w$ )，除取得基本量測資料外，分析自我擴散係數與糖度之關係，將可提供一種以自我擴散係數間接測定糖度的方法，同時亦有助於應用核磁共振影像分析水果內部性狀技術的建立(Fischer et al., 1995)。因此本研究之目的包括：1. 利用核磁共振技術量測不同溫度(0~50°C)下之果糖(Fructose)水溶液、蔗糖(Sucrose)水溶液、葡萄糖(Glucose)水溶液、柳橙汁及葡萄汁其自我擴散

係數。2.分析自我擴散係數與可溶性固形物之關係並建立其數學函數。3.比較並分析各樣本之自我擴散係數與糖度、溫度之關係。4.利用迴歸分析結果推導糖度、溫度與擴散係數之方程式，以便在不同溫度下利用樣本之自我擴散係數來推測其糖度。

## 二、文獻探討

核磁共振是利用偵測在外加磁場下，自旋量子數(Spin quantum number,  $I$ )不為零之原子，在一個外加脈衝電磁波後，其能量由激態緩解至穩態間釋放電磁波訊號的變化，來間接量測物質內部的性質，故其有可以快速、準確且非破壞性地檢測樣本內部性質的特性。一般而言，會影響到核磁共振信號的主要因素為樣本本身的化學成分、分子運動性、溫度、擴散速率及內部結構(Schrader et al., 1992)。核磁共振自由感應衰減(Free induction decay, FID)訊號的偵測是應用最為廣泛的量測方法，常應用於試樣中含水率與油脂含量等的測定，其方式是偵測試樣中氫核受  $90^\circ$  脈衝電磁波激發後之緩解訊號，由於不同時間之訊號強度與分子運動有關，於不同時間區段擷取的訊號，可以轉換為該試樣中不同狀態氫核之含有比率(林與林, 2000; 楊與林, 2000)。Hahn (1950) 提出自旋—迴響(Spin-echo)脈衝序列，利用在  $90^\circ$  脈衝電磁波  $\tau$  時間後加入一個反向的  $180^\circ$  脈衝電磁波，則  $2\tau$  時再聚焦的淨磁矩便會形成一個迴響(如圖 1)。如此便可減低分子運動性及擴散速率對自旋—自旋緩解時間(Spin-spin relaxation time,  $T_2$ )量測產生的誤差。Stejskal 等人(1965) 利用自旋迴響的特性，在自旋迴響脈衝序列之  $90^\circ$  脈衝電磁波與  $180^\circ$  脈衝電磁波之後，各加入沿空間座標中某一特定軸向之  $\delta$  時間脈衝梯度磁場(Gradient field, G)，其關係如圖 2 所示。因為分子運動的影響，兩個脈衝梯度磁場信號使得自旋迴響在  $2\tau$  時的再聚焦不完全。因此由比較自旋迴響脈衝序列的迴響強度與脈衝梯度磁場脈衝序列的迴響強度，就可以得知在熱平衡狀態下，物質中分子移動的速度—即所謂的自我擴散係數。此種方法稱為脈衝

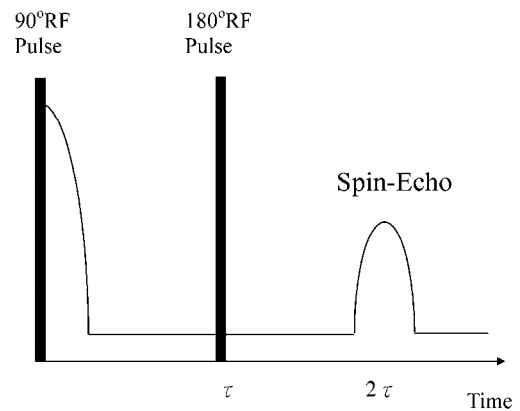


圖 1 自旋—迴響脈衝序列示意圖

Fig.1 Schematic diagram of spin-echo pulse sequence

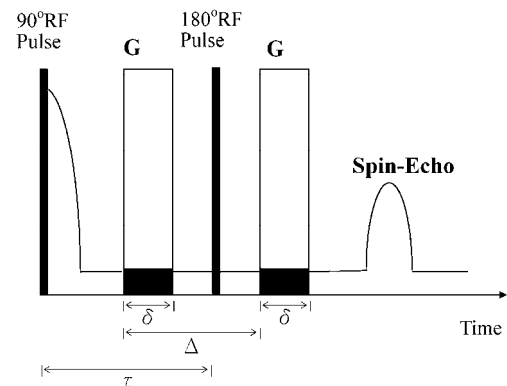


圖 2 脈衝梯度磁場脈衝序列示意圖

Fig.2 Schematic diagram of pulsed field gradient (PFG) pulse sequence

梯度磁場(Pulse field gradient, PFG)。經過一些脈衝序列的改良，發展出一些更能適用於樣本不均勻性(Sample heterogeneity)的脈衝序列如 APFG(Karlicek and Lowe, 1980)和 PFG-SSE(Cotts et al., 1989)。這些方法被廣泛應用在各種不同物質自我擴散係數的量測。許多文獻並對各種不同溫度、壓力下純水擴散係數之變化做討論(Gillen et al., 1972; Mills, 1973; Krynicki et al., 1978)。

水果果汁中可溶性固形物的主要成分為糖、酸、礦物質、果膠、蛋白質、維他命、多醣體等。對大多數酸度不大的水果果汁而言，含量最多的首推糖。以台灣生產的柳橙而言，其 100g 果

汁中全糖量為 12.14g，其中果糖佔 3.70g、蔗糖佔 4.66g、葡萄糖佔 3.42g；以葡萄而言，其 100g 果汁中全糖量為 15.15g，其中果糖佔 7.86g、葡萄糖佔 7.29g（劉慧瑛，1992）。因此對此類果汁之擴散係數影響最大者即為果糖、蔗糖及葡萄糖。Irani and Adamson(1958)爲了分別量測在 25°C 下蔗糖水溶液中蔗糖(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)與水(H<sub>2</sub>O)的自我擴散係數，將碳十四蔗糖(C<sup>14</sup> labeled sucrose)溶於重水(H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>)，並利用核磁共振儀分別量測氧核(O<sup>18</sup>-Nuclei)及碳核(C<sup>14</sup>-Nuclei)之自我擴散係數。其結果顯示隨著蔗糖濃度的增加，碳的自我擴散速率降低。而水果果汁成分比糖水複雜許多，除了糖以外仍有其他物質會影響自我擴散係數。Cho 等人(1991, 1993)利用低磁場、低解析度之氫核共振儀線上量測水果組織之可溶性固形物，此實驗證明了利用氫核核磁共振儀來偵測水果果汁之可溶性固形物含量之可行性。然而其實驗結果顯示，傳統的脈衝序列太過耗時，且量測出之自我擴散係數與折射式糖度計量測出之糖度相關性太低，於是 Wai 等人(1995)便利用改良式的脈衝序列—正規化漢迴響(Normalized Hahn echo, NHE)與平衡正規化漢迴響(Balanced normalized Hahn echo, BNHE)增加量測之準確度，成功地降低儀器設備對自我擴散係數量測的影響。Keener 等人(1997)針對冷凍濃縮果汁，利用脈衝梯度磁場與自旋—自旋緩解時間 T<sub>2</sub> 來預測果汁的糖度值。其結果顯示定溫下果汁之自我擴散係數隨糖度增加而減少，兩者成良好之線性關係(R<sup>2</sup>>0.9)。Keener (1999)進一步利用脈衝梯度磁場及自旋—自旋緩解時間對正常及碰傷之薄片蘋果內部組織(3 mm)做量測並比較其與糖度、酸量(Titratable acid)、pH 值及內部缺陷之關係。但此實驗中由於實驗樣本糖度範圍較窄，對糖度值的測定無法獲得良好之結果。

脈衝梯度磁場核磁共振在量測自我擴散係數與糖濃度的關係上亦有其他的應用。Farhat 等人(1997)利用脈衝梯度磁場核磁共振對澱粉凝膠(Starch gel)中糖之濃度對其自我擴散係數的影響，以及對澱粉凝膠經過冷凍後離水現象與糖濃度、自我擴散係數的關係做討論。可見脈衝梯度磁場核磁共振對糖濃度之偵測實爲一項重要的分析工具。

### 三、實驗材料與方法

#### (一)實驗材料

本研究中之實驗測試對象包括醴類水溶液、果汁與水果三部份。爲了增加分析之準確度與降低誤差，每一種樣本必須有足夠的數量以利進行分析，且樣本之糖度分佈必須有一定範圍。醴類水溶液包括果糖、蔗糖與葡萄糖水溶液，以化學藥品等級之結晶糖及蒸餾水取適當間隔之重量百分濃度各配成 20 個樣本，使其糖度範圍為 0~39° Brix。果汁與水果皆爲台灣原產。果汁包括柳橙、葡萄果汁，爲市售鮮榨葡萄汁與鮮榨柳橙汁（義美公司），其原始糖度分別爲柳橙汁 14.3° Brix，葡萄汁 13.9° Brix。果汁先經離心處理(2000rpm, 10min)再以 1 號濾紙(孔徑 10μm)過濾，以除去溶液中果漿、雜質等不可溶性固形物(Insoluble solids)。將經過離心過濾處理後之果汁置入-5°C 之冰庫中冷凍濃縮，由於冰庫溫度低於水的凝固點，果汁中部分的水會形成固態冰塊，而剩下的液體由於濃度高而仍然保持液態。濾去冰塊後，即可得到高濃度之濃縮果汁。實驗時則將濃縮果汁加入蒸餾水取適當濃度間隔各配成 11 個樣本，使其糖度範圍為 2~23° Brix。單粒水果購自批發市場，柳橙產地爲台南縣，葡萄產地爲彰化縣。水果以單粒爲單位經 2000rpm 離心與 1 號濾紙過濾步驟各取得 20 個單粒水果之實驗樣本。其中柳橙果汁樣本糖度範圍介於 8~14° Brix 之間。葡萄介於 15~19° Brix 之間。所有樣本皆密封於內徑 8mm 之 NMR 專用試管，並保存於 5°C 之冷藏庫中，待量測欲進行前先置於恆溫箱中 10 分鐘平衡溫度後，再置入核磁共振儀中進行實驗。

#### (二)手持式折射糖度計 (Hand refractometer)

傳統的糖度測定方法是利用比重計或折射計量測水溶液中糖之含量。其中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手持式折射糖度計是目前最經濟且有效率的糖度測定法。本研究中之糖度測定採用手持式折射糖度計(Model PR-101, ATAGO, Japan)，測定範圍為 0.0~45° Brix，工作溫度為 5~40°C，精確度為 ±0.2° Brix，並有

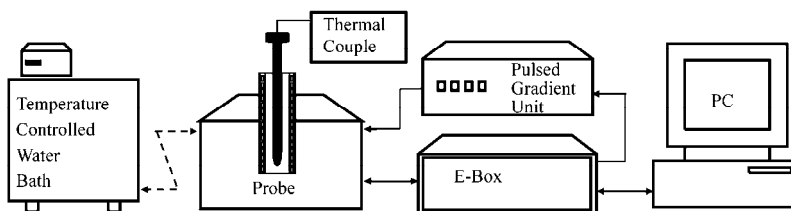


圖 3 PFG-NMR 量測系統架構圖

Fig.3 Schematic diagram of PFG-NMR measurement system

自動溫度補正功能。為了減少溫度對折射率產生的偏差，樣本測定一律在室溫下進行。

### (三) 脈衝梯度磁場核磁共振 (PFG NMR) 儀

本研究所使用的低解析度脈衝式氫核核磁共振儀為 Brucker Minispec NMS120，其工作頻率為 20MHz，磁場強度 0.47Tesla，磁鐵恆溫於 40°C，可連接個人電腦或獨立操作。使用個人電腦操作時可利用原廠之軟體 WIN-NMS 編輯脈衝序列程式，且可透過網路控制核磁共振儀之運作及處理、分析核磁共振儀測得之訊號。系統並附加一脈衝梯度單元 (Pulsed gradient unit, PGU)，可產生 0~2T/m 之梯度磁場。實驗進行時利用外加的水浴循環機改變樣本溫度，溫度變化範圍為 -10~80°C。進行核磁共振訊號量測時並利用熱電偶直接監測樣本的溫度，控制溫度誤差在 ±0.2°C 之內。系統架構示意圖如圖 3 所示。

實驗進行前核磁共振儀需利用蒸餾水做擴散係數之校正，擴散係數以 Mills(1973) 之值為標準。水浴循環機溫度之控制則視室溫、儀器內部溫度變化對水浴循環機循環水之溫度做微調，使核磁共振儀之探頭溫度達到實驗要求之溫度，並待其平衡後半小時才開始進行實驗。每一待測樣本亦需置於探頭內十分鐘確保溫度平衡再行量測。實驗以 WIN-NMS 內建之脈衝序列程式—DIFF\_PC 進行，此脈衝程式會自動校正取樣時間以求取樣訊號在迴響的中央。其脈衝序列時間參數 (參照圖 2) 分別設定為  $\delta = 0.5\text{ms}$ ， $\Delta = 7.507\text{ms}$ ， $\tau = 7.505\text{ms}$ ；脈衝梯度磁場強度  $G = 1.093\text{ T/m}$ 。為了降低雜訊干擾，每個樣本皆接受 15 次重複掃描，並設循環延遲 (Recycle delay, RD) 時間為 2 秒。

DIFF\_PC 程式是利用自旋一迴響及脈衝梯度

磁場兩種脈衝序列分別測量樣本之迴響強度值，再將測得的自旋一迴響脈衝序列的迴響強度值  $A_0(2\tau)$  與梯度磁場脈衝序列的迴響強度值  $A(2\tau)$  代入脈衝梯度磁場之數學模式 (Stejskal and Tanner, 1965)，並將  $\delta$ 、 $\Delta$ 、 $G$ 、 $\gamma_H$  之值代入即可求得樣本之自我擴散係數  $D_w$ 。脈衝梯度磁場之數學模式如下：

$$1n \frac{A(2\tau)}{A_0(2\tau)} = - \left[ (\gamma_H G \delta)^2 \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] D_w \quad (1)$$

其中  $A(2\tau)$  = 脈衝梯度磁場在  $2\tau$  時的迴響強度

$A_0(2\tau)$  = 自旋一迴響在  $2\tau$  時的迴響強度

$\gamma_H$  = 氫核之迴轉磁率 (gyromagnetic ratio)，

$$\gamma_H = 2.6752 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$G$  = 脈衝梯度磁場大小 (T/m)

$\delta$  = 脈衝梯度磁場時間長度 (s)

$\Delta$  = 兩脈衝梯度磁場間的時間間隔 (s)

$D_w$  = 自我擴散係數 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

由(1)式可知，若  $A(2\tau)$  與  $A_0(2\tau)$  的差異越大，則表示樣本之自我擴散係數  $D_w$  越大。以果糖水溶液的自我擴散係數測定為例，圖 4 為糖度 20.3°Brix 之果糖水溶液在自旋一迴響與脈衝梯度磁場脈衝序列操作下迴響強度之比較，其中在自旋一迴響脈衝序列操作下迴響強度為  $A_0(2\tau) = 49.05\%$ ，在 40°C 梯度磁場脈衝序列操作下迴響強度為  $A(2\tau) = 35.86\%$ 。將實驗時設定之  $\delta$ 、 $\Delta$ 、 $G$  及  $\gamma_H$  值代入公式(1)中，可求得果糖水溶液之自我擴散係數為  $D_w = 1.997 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 。

### (四) 線性迴歸及數據分析

在定溫下利用梯度磁場脈衝序列求出的自我擴散係數，對手持式折射糖度計求出的糖度成線

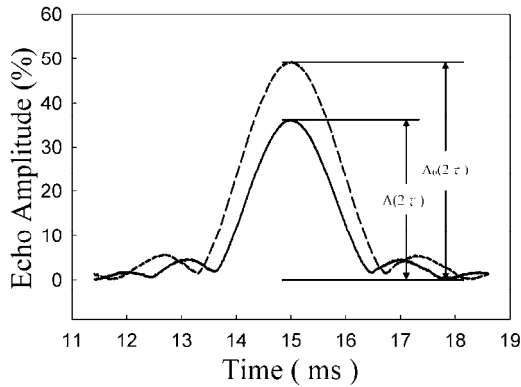


圖 4 糖度 20.3°Brix 之果糖水溶液在自旋一迴響脈衝序列與脈衝梯度磁場脈衝序列操作下迴響強度之比較

Fig.4 The contrast of echoes for 20.3°Brix fructose solution measured by spin-echo pulse sequence and PFG pulse sequence

性關係，因此我們可以利用一次函式來進行迴歸分析，建立糖度與自我擴散係數的檢量線。對於迴歸的結果通常以決定係數( $R^2$ )及自我擴散係數的標準誤差( $s_{y_i}$ )來表示。當決定係數  $R^2$  越大且標準誤差、平均絕對誤差越小，表示線性迴歸的結果越好(陳等人, 1998)。另外為比較糖度之預測情形，糖度之標準誤差( $s_{x_i}$ )亦是越小越好。對於檢量線之預測效能，可用樣本預測糖度之標準誤差( $s_x$ )、平均絕對誤差( $\bar{\varepsilon}$ )來表示。當標準誤差、平均絕對誤差越小，表示檢量線之預測效果越好(陳等人, 1998)。各評估值之定義分列如下：

$$s_{y_i} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_c - y_i)^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$s_{x_c} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_c - x_i)^2}{n-1}} \quad (3)$$

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_p - x_i)^2}{n-1}} \quad (4)$$

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_{i=1}^n |(x_p - x_i)|}{n} \quad (5)$$

其中  $n$  為樣本個數。 $x_i$ 、 $x_c$ 、 $x_p$  分別為糖度之方程式函數值、手持式折射糖度計量測值、利用  $D_w$  預測糖度值； $y_i$ 、 $y_c$  分別為自我擴散係數之方程式函數值、NMR 測量  $D_w$  值。

#### (四) 經驗方程式之推導

得到單一溫度的檢量線後，將核磁共振儀測出的自我擴散係數帶入已知檢量線，就可求出樣本的糖度。但是這種方式受限於受測樣本溫度需符合已知檢量線之溫度，否則無法利用特定的檢量線直接求出糖度，而需再利用內差法求值。然而溫度與擴散係數兩者的關係是非線性的，若是利用線性方式內差則容易增加誤差。因此如果推導出糖度、溫度、自我擴散係數三者之經驗方程式，則有助於提升預測糖度之精確度及實用性，並可進一步瞭解糖度隨溫度、自我擴散係數變化的趨勢。

假設溶液的糖度  $B(^{\circ}\text{Brix})$  為溫度  $T(^{\circ}\text{C})$  及自我擴散係數  $D_w (\times 10^9 \text{ m}^2/\text{s})$  之函數 ( $B = F(D_w, T)$ )， $B$  在三維空間座標中形成一曲面。由於在定溫下水溶液的自我擴散係數隨著糖度的增加而降低，且  $B$  與  $D_w$  成線性關係 (Keener et al., 1997)。故可假設：

$$B = -\alpha(T) \cdot D_w + \beta(T) \quad (6)$$

其中  $\alpha(T)$ 、 $\beta(T)$  為溫度之函數； $\alpha$  為糖度對自我擴散係數圖 (Brix vs.  $D_w$ ) 之斜率， $\beta$  為截距。此時由初步實驗結果觀察  $\alpha$  與  $T$  之關係可發現， $\alpha$  對  $T$  成指數衰減，因此假設：

$$\alpha(T) = \eta_1 + \eta_2 \times e^{-\eta_3 T} \quad (7)$$

其中  $\eta_1$ 、 $\eta_2$ 、 $\eta_3$  為常數。而觀察  $\beta$  與  $T$  之關係可發現， $\beta$  與  $T$  成指數上升，因此可假設  $\beta$  與  $T$  之關係為：

$$\beta(T) = \zeta_1 + \zeta_2 \times (1 - e^{-\zeta_3 T}) \quad (8)$$

或

$$\beta(T) = \zeta_4 + \zeta_5 \times e^{-\zeta_3 T} \quad (9)$$

其中  $\zeta_1$ 、 $\zeta_2$ 、 $\zeta_3$ 、 $\zeta_4$ 、 $\zeta_5$  為常數。將(7)式、(8)或(9)式代入(6)式可得：

$$B = -(\eta_1 + \eta_2 \times e^{-\eta_3 T}) \cdot D_w + (\zeta_1 + \zeta_2 \times (1 - e^{-\zeta_3 T})) \quad (10)$$

或

$$B = -(\eta_1 + \eta_2 \times e^{-\eta_3 T}) \cdot D_w + (\zeta_4 + \zeta_5 \times e^{-\zeta_6 T}) \quad (11)$$

(10)與(11)式為建立糖度、自我擴散係數與溫度函數關係的經驗方程式。將已知之樣本數值資料代入(6)式利用線性迴歸得到 $\alpha$ 、 $\beta$ ，再分別代入(7)式、(8)或(9)式利用兩次指數非線性迴歸即可求出六個常數而得到方程式。

非線性曲面迴歸

雖然推導的糖度經驗方程式能描述自我擴散係數、溫度與糖度在三度空間中的關係，並增加利用溫度、自我擴散係數反推糖度的實用性，但是推導的曲面模型可能有預測範圍受限制及精度不足等缺點。因此我們可以進一步利用非線性曲面迴歸軟體，求得糖度迴歸曲面方程式。TableCurve 3D (Jandel Scientific Inc., U.S.A.)為一專門曲面迴歸軟體，其本身內建線性及非線性曲面方程式模組三千餘種。將已知之數據資料點一即樣本之糖度、溫度及自我擴散係數輸入後，TableCurve 3D 便會將資料代入所有的方程式進行迴歸，計算各方程式之係數、 $R^2$ 及標準差，並表列結果。使用者可依照所需要的條件尋找最適合的曲面方程式。

四、結果與討論

(一)溫度的效應

由活化能理論(Activation energy theories)可知，在液體中擴散係數與溫度的關係可以用 Arrhenius 方程式表示(Krynicky et al., 1978)：

$$D_w = D_{w_0} e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (12)$$

其中R為理想氣體常數(Gas constant,  $R=8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol · K)， $E_A$ 為活化能(Activation energy)， $D_{w_0}$ 為頻率因子(Frequency factor)， $T$ 為絕對溫度。對水而言 $E_A$ 與 $D_{w_0}$ 是溫度的函數，所以事實上水是不遵守活化能理論的。但 Mill(1973)提出在一小區間溫度範圍內可假設活化能理論成立，即在小溫度範圍內 $E_A$ 與 $D_{w_0}$ 可視為常數。故由(8)可推知 $\ln D_w$ 與 $1/T$ 成正比。

圖5為不同糖度果糖、蔗糖與葡萄糖水溶液之 Arrhenius Plot ( $\ln D_w$  vs.  $1/T$ )。我們可看出在

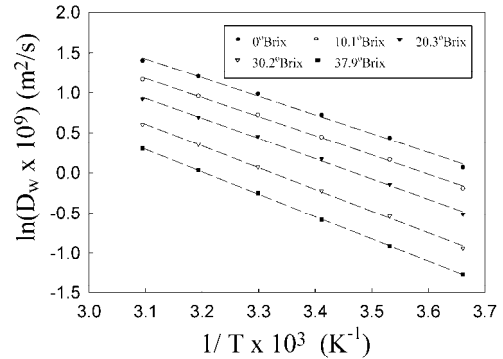


圖 5(a) 不同糖度果糖之 Arrhenius Plot

Fig.5(a) Arrhenius plots of self-diffusion coefficients for fructose solutions of various soluble solid contents

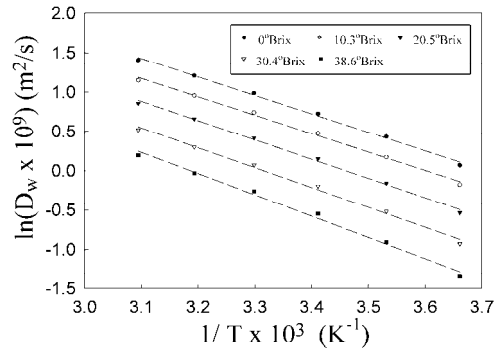


圖 5(b) 不同糖度蔗糖之 Arrhenius Plot

Fig.5(b) Arrhenius plots of self-diffusion coefficients for sucrose solutions of various soluble solid contents

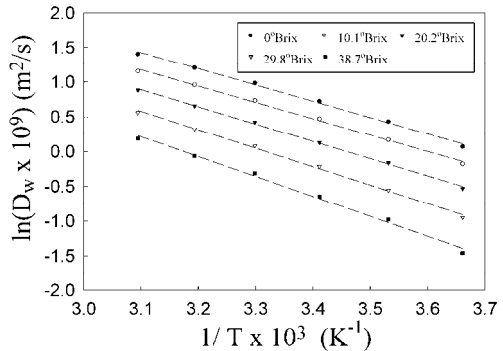


圖 5(c) 不同糖度葡萄糖之 Arrhenius Plot

Fig.5(c) Arrhenius plots of self-diffusion coefficients for glucose solutions of various soluble solid contents

表 1 不同糖度醣類水溶液自我擴散係數對溫度線性迴歸分析之結果

Table 1 Summary of linear regression analyses of self-diffusion coefficients versus temperature for selected carbohydrate solutions of various soluble solid contents

樣本 Samples	糖度 Soluble Solid Content (°Brix)	$\ln D_w \cdot T$ ( $\ln(\text{m}^2/\text{s} \times 10^9) \cdot T \times 10^{-3}$ )	決定係數 $R^2$	
果糖 水溶液 Fructose Solution	0	-2.24	0.997	
	10.1	-2.32	0.998	
	20.3	-2.44	0.999	
	30.2	-2.64	0.999	
	37.9	-2.77	0.999	
葡萄糖 水溶液 Glucose Solution	0	-2.24	0.997	
	10.1	-2.25	0.997	
	20.2	-2.41	0.998	
	29.8	-2.53	0.998	
	38.7	-2.68	0.997	
	蔗糖 水溶液 Sucrose Solution	0	-2.24	0.997
		10.3	-2.23	0.996
20.5		-2.33	0.997	
30.4		-2.37	0.996	
38.6		-2.50	0.995	

0~50°C 範圍內  $\ln D_w$  與  $1/T$  呈線性關係，符合活化能理論。表 1 為圖 5 線性迴歸分析的結果整理，其中  $\ln D_w \cdot T$  為線性迴歸之斜率， $R^2$  為線性迴歸之決定係數。觀察表 1 可發現，斜率之絕對值隨溫度上升而增加。

### (二) 醣類水溶液

圖 6 為不同溫度下果糖、蔗糖與葡萄糖水溶液之糖度對自我擴散係數變化的情形。表 2 為圖 6 線性迴歸分析的結果整理，其中  $D_w/^\circ\text{Brix}$  為線性迴歸之斜率， $s_{y_c}$  為自我擴散係數的標準誤差， $s_{x_c}$  為糖度之標準誤差，後者可以用來比較不同條件下利用擴散係數量測糖度之準確度。由表 2 可知， $s_{y_c}$  隨著溫度增加而上升，表示擴散係數量測的誤差隨著溫度上升而增加。而  $s_{x_c}$  的變化則跟溫度無關，表示即使擴散係數量測的誤差隨著溫度上升而增加，利用擴散係數預測糖度的誤差是不隨溫度改變而變化的。其平均值  $\bar{s}_{x_c}$  為 0.82 °Brix。

由圖 6 可知，定溫下所測試的醣類水溶液之自我擴散係數隨著糖度的增加而降低，且兩者的線性關係良好 ( $R^2 > 0.99$ )。由表 2 可知，各醣類水

溶液線性迴歸斜率之絕對值隨溫度上升而增加。而同溫下不同水溶液間之線性迴歸斜率雖有差異，但差異皆小於 5%。由此可知對所測定的醣類水溶液而言，糖度對擴散係數的影響有一致性。由於醣類水溶液間不會產生化學變化，因此

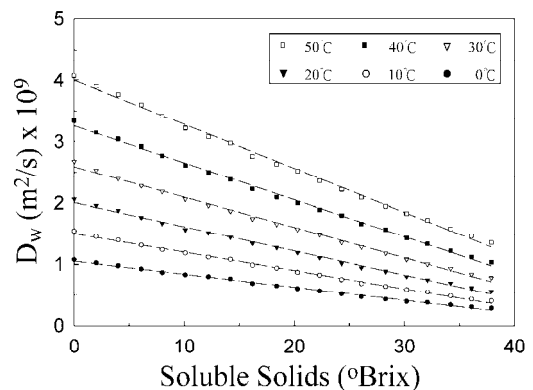


圖 6(a) 不同溫度下果糖水溶液之擴散係數隨糖度變化的情形

Fig.6(a) Self-diffusion coefficients of selected fructose solutions versus refractometer brix at different temperatures



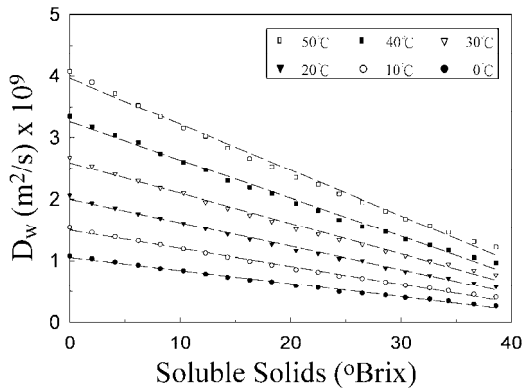


圖 6(b) 不同溫度下蔗糖水溶液之擴散係數隨糖度變化的情形

Fig.6(b) Self-diffusion coefficients of selected sucrose solutions versus refractometer brix at different temperatures

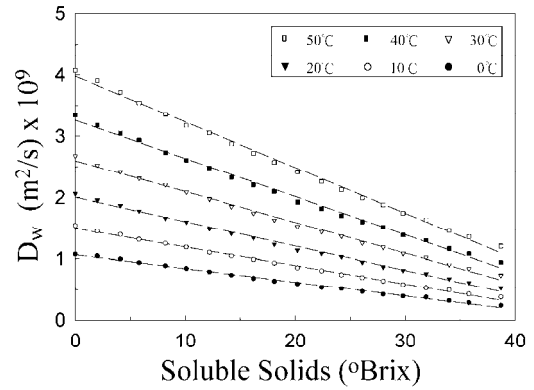


圖 6(c) 不同溫度下葡萄糖水溶液之擴散係數隨糖度變化的情形

Fig.6(c) Self-diffusion coefficients of selected glucose solutions versus refractometer brix at different temperatures

表 2 不同溫度下醣類水溶液自我擴散係數對糖度線性迴歸分析之結果  
Table 2 Summary of linear regression analyses of self-diffusion coefficients versus refractometer brix for selected carbohydrate solutions of various soluble solid contents at different temperatures

樣本 Samples	溫度 Temperature (°C)	$D_w/^\circ\text{Brix}$ ( $10^{-11}\text{m}^2/\text{s } ^\circ\text{Brix}$ )	決定係數 $R^2$	$s_{y_e}$ ( $10^{-9}\text{m/s}$ )	$s_{x_c}$ ( $^\circ\text{Brix}$ )
果糖 水溶液 Fructose Solution	50	-7.18	0.997	0.054	0.75
	40	-6.02	0.997	0.037	0.62
	30	-4.95	0.996	0.037	0.75
	20	-3.93	0.995	0.031	0.79
	10	-3.00	0.996	0.022	0.73
	0	-2.13	0.995	0.018	0.85
葡萄糖 水溶液 Glucose Solution	50	-7.46	0.996	0.054	0.72
	40	-6.23	0.996	0.048	0.77
	30	-5.03	0.996	0.040	0.80
	20	-3.98	0.995	0.034	0.85
	10	-3.03	0.995	0.025	0.83
	0	-2.24	0.995	0.020	0.89
蔗糖 水溶液 Sucrose Solution	50	-7.46	0.994	0.069	0.93
	40	-6.20	0.995	0.055	0.89
	30	-4.94	0.993	0.049	0.99
	20	-3.81	0.995	0.032	0.84
	10	-2.93	0.995	0.026	0.89
	0	-2.13	0.994	0.020	0.94

可假設水溶液不論以何比例，只要僅由果糖、蔗糖、葡萄糖三種醴類配製而成，應遵守圖 6 及表 2 的性質，且量測其自我擴散係數即可由表 2 預測其糖度。

(三) 果汁與水果

圖 7 為不同溫度下市售之柳橙、葡萄果汁其

糖度對自我擴散係數變化的情形。比較圖 7 與圖 6 可發現，糖度對果汁之自我擴散係數的影響與前述之醴類水溶液實驗結果一致，果汁的自我擴散係數亦隨著糖度的增加而降低且線性關係良好 ( $R^2 > 0.99$ )。表 3 為圖 7 線性迴歸分析的結果整理。由表 3 可知，如同醴類水溶液，果汁自我擴散係數之標準誤差  $s_{y_i}$  隨著溫度增加而上升，而糖度之

表 3 不同溫度下柳橙與葡萄果汁自我擴散係數對糖度線性迴歸分析之結果  
Table 3 Summary of linear regression analyses of self-diffusion coefficients versus refractometer brix for orange and grape juices of various soluble solid contents at different temperatures

樣本 Samples	溫度 Temperature (°C)	$D_w/^\circ\text{Brix}$ ( $10^{-11}\text{m}^2/\text{s } ^\circ\text{Brix}$ )	決定係數 $R^2$	$s_{y_i}$ ( $10^{-9}\text{m/s}$ )	$s_{x_i}$ ( $^\circ\text{Brix}$ )
柳橙 果汁 Orange Juice	50	-7.81	0.996	0.043	0.55
	40	-6.07	0.996	0.039	0.64
	30	-5.25	0.996	0.033	0.63
	20	-4.00	0.995	0.014	0.35
	10	-2.98	0.995	0.013	0.44
	0	-2.24	0.995	0.011	0.49
葡萄 果汁 Grape Juice	50	-8.12	0.994	0.046	0.57
	40	-6.81	0.995	0.028	0.41
	30	-5.40	0.993	0.030	0.56
	20	-4.32	0.995	0.017	0.39
	10	-3.21	0.995	0.013	0.41
	0	-2.44	0.994	0.013	0.53

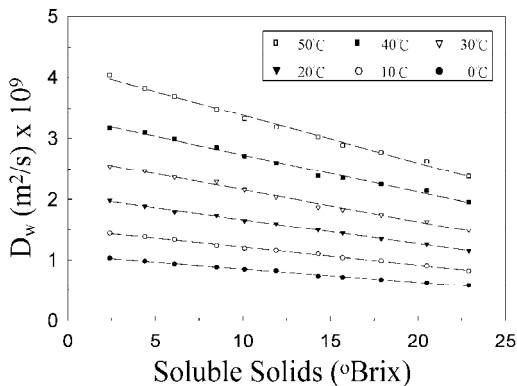


圖 7(a) 不同溫度下市售之柳橙汁其糖度對擴散係數變化的情形

Fig.7(a) Self-diffusion coefficients versus refractometer brix of processed orange juices at different temperatures

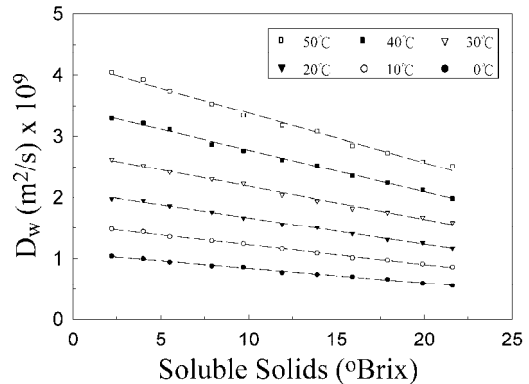


圖 7(b) 不同溫度下市售之葡萄汁其糖度對擴散係數變化的情形

Fig.7(b) Self-diffusion coefficients versus refractometer brix of processed grape juices at different temperatures

標準誤差 $s_{x_c}$ 的變化與溫度無關。其平均值 $\bar{s}_{x_c}$ 為 $0.50^\circ\text{Brix}$ 。

觀察表 3 可發現果汁線性迴歸斜率絕對值隨溫度上升而增加的趨勢與醃類水溶液實驗結果相同。再將表 3 與表 2 中線性迴歸斜率綜合比較可發現，雖然同溫下果汁線性迴歸斜率之絕對值都略大於醃類水溶液，且果汁間斜率的差距亦較醃類水溶液間的斜率差距來的大，但其差異皆小於 15%。故大致上來說，溫度對果汁線性迴歸斜率的影響與對醃類水溶液的影響是一致的。而同糖度的果汁會比同糖度的醃類水溶液有較大的擴散係數，主要原因可能是果汁中一些酸類、蛋白質等可溶性固形物及果漿或懸浮物等非可溶性固形物對 NMR 訊號的影響。

圖 8 為不同溫度下單粒新鮮柳橙、葡萄原汁之糖度對擴散係數變化的情形。我們將兩種新鮮水果的糖度範圍調整至 $5\sim 20^\circ\text{Brix}$ 之間以利比較。由圖 8 可看出溫度對單粒水果斜率的影響與對果汁的一致。但可能由於取樣糖度範圍較小，樣本分佈過於集中，使線性迴歸決定係數較低，但 $R^2$ 仍大於 0.9。

由於實驗中的水果果汁經過過濾，故其可溶性固形物中醃類佔了大部分，且均為果糖、蔗糖及葡萄糖組成。又三種糖水溶液之糖度對擴散係數的影響一致，因此理論上來說，利用三種醃類水溶液的組合來模擬水果果汁是可行的。但實驗

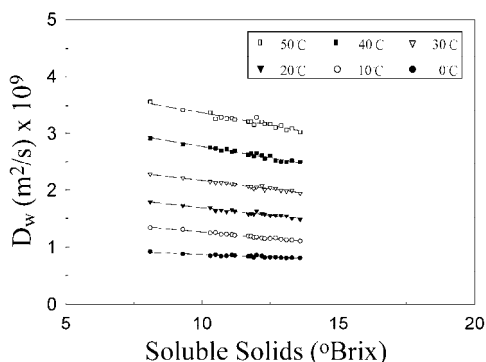


圖 8(a) 不同溫度下單粒柳橙原汁之擴散係數隨糖度變化的情形

Fig.8(a) Self-diffusion coefficients versus refractometer brix of fresh orange juices at different temperatures

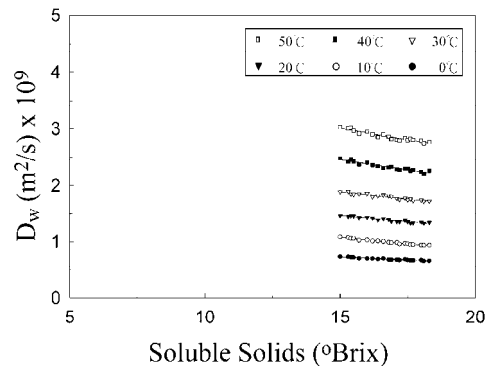


圖 8(b) 不同溫度下單粒葡萄原汁之擴散係數隨糖度變化的情形

Fig.8(b) Self-diffusion coefficients versus refractometer brix of fresh grape juices at different temperatures

數據顯示，單粒水果及果汁之糖度對擴散係數的線性迴歸斜率皆較所測定醃類水溶液的斜率大，若是要利用擴散係數推測糖度，較準確的方式是建立個別水果之檢量線。因此我們另外進行實驗，利用表 3 中個別果汁線性迴歸之結果做出個別溫度下擴散係數對糖度之檢量線，將單粒水果的擴散係數代入求出糖度並與手持式糖度計量測值比較，得到單粒柳橙糖度的平均絕對誤差 $\bar{\varepsilon}$ 為 $0.77^\circ\text{Brix}$ ，樣本預測糖度標準誤差 $S_x$ 為 $0.88^\circ\text{Brix}$ ；單粒葡萄的 $\bar{\varepsilon}$ 為 $0.28^\circ\text{Brix}$ ， $S_x$ 為 $0.53^\circ\text{Brix}$ 。

#### 四糖度經驗推導方程式

由上述結果可知，利用單一溫度下果汁檢量線預測單粒水果糖度結果良好，但此方式受限於受測樣本溫度需符合已知檢量線之溫度。因此我們將各樣本的數值帶入(7)、(8)與(9)式進行迴歸運算後，便可得到如同(10)、(11)式之糖度經驗推導方程式。表 4 為各樣本之糖度經驗方程式。觀察表 4 可發現，其中果汁類的平均絕對誤差 $\bar{\varepsilon}$ 皆小於 $0.5^\circ\text{Brix}$ ，醃類水溶液的平均絕對誤差則略高，約 $0.5\sim 0.7^\circ\text{Brix}$ 。醃類水溶液由於糖度範圍較大，使得在糖度範圍端點( $0$ 、 $39^\circ\text{Brix}$ )的非線性迴歸產生較大的誤差，降低了方程式對範圍端點的適用性。於是方程式的適用範圍需縮小調整至約 $2\sim 36^\circ\text{Brix}$ 以降低誤差。利用表 4 的糖度經驗方程式預測單粒柳橙的糖度可得其平均絕對誤差

$\bar{\varepsilon}$  為 0.77°Brix，樣本預測精度標準誤差  $S_x$  為 0.88°Brix；單粒葡萄的  $\bar{\varepsilon}$  為 0.24°Brix， $S_x$  為 0.50°Brix。

(四) 糖度迴歸曲面方程式

上述推導的糖度經驗方程式雖然能描述 0~50°C 區間的自我擴散係數、溫度與糖度形成的三維空間曲面，但其有精度不足及在端點處準確度較低等限制。因此我們另外再利用 TableCurve 3D (Jandel Scientific Inc., U.S.A.) 軟體，直接以各樣本的數值帶入，做非線性曲面迴歸求出最適當的糖度迴歸曲面方程式。假設以自我擴散係數  $D_w(\times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1})$  為  $x$  變數，溫度  $T(^{\circ}\text{C})$  為  $y$  變數，糖度  $B(^{\circ}\text{Brix})$  為  $z$  變數代入 TableCurve 3D。並以：(1)此方程式要有廣泛性，對五種醣類水溶液及果汁都能適用，(2)對五種醣類水溶液及果汁的  $R^2$  均要大於 0.99，(3)方程式係數越少越好，三個原則選擇方程式。經過比較選擇，下式為一合於條件而可據以應用的方程式：

$$B = \frac{\omega_1 + \omega_2 \cdot T + \omega_3 \cdot T^2 + \omega_4 \cdot \ln(D_w)}{1 + \omega_5 \cdot T + \omega_6 \cdot \ln(D_w)} \quad (13)$$

其中  $\omega_1$ 、 $\omega_2$ 、 $\omega_3$ 、 $\omega_4$ 、 $\omega_5$ 、 $\omega_6$  為 TableCurve 3D 求出的係數。圖 9 所示為以葡萄糖水溶液之實驗資料所求的糖度迴歸曲面。表 5 所列則為各實驗樣本之糖度迴歸曲面方程式。觀察表 5 可發現，醣類水溶液的平均絕對誤差  $\bar{\varepsilon}$  皆小於 0.4°Brix，較

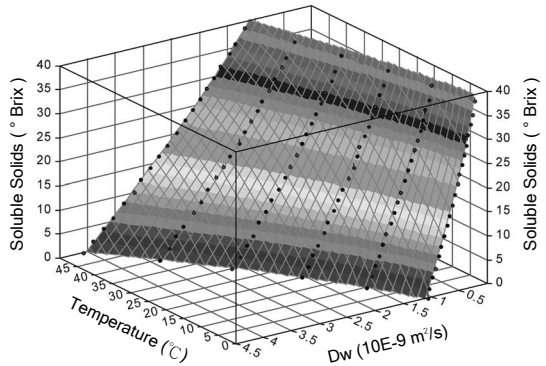


圖 9 葡萄糖水溶液糖度對自我擴散係數與溫度之迴歸曲面

Fig.9 The curvilinear regressed surface of soluble solid contents versus self-diffusion coefficient and temperature for glucose solution

表 4 醣類水溶液及果汁之糖度對溫度與自我擴散係數經驗方程式

Table 4 Empirical equations for soluble solid contents versus temperature and self-diffusion coefficient for selected carbohydrate solutions and fruit juices

樣本 Samples	糖度經驗方程式 Empirical Equations	$\bar{\varepsilon}$ (°Brix)	適用範圍 Valid Range (°Brix)
果糖溶液 Fructose Solution	$B = -(10.146 + 36.450 \times e^{-0.044T}) \cdot D_w + (45.254 + 3.752 \times e^{-0.020T})$	0.58	2.0-36.1
葡萄糖溶液 Glucose Solution	$B = -(7.892 + 36.459 \times e^{-0.037T}) \cdot D_w + (47.368 + 9.977 \times (1 - e^{-0.017T}))$	0.57	2.0-35.8
蔗糖溶液 Sucrose Solution	$B = -(7.410 + 39.102 \times e^{-0.037T}) \cdot D_w + (49.063 + 3.825 \times (1 - e^{-0.065T}))$	0.64	2.0-36.6
柳橙汁 Orange Juice	$B = -(6.697 + 37.810 \times e^{-0.036T}) \cdot D_w + (47.922 + 6.501 \times (1 - e^{-0.039T}))$	0.44	2.4-22.9
葡萄汁 Grape Juice	$B = -(5.958 + 34.831 \times e^{-0.035T}) \cdot D_w + (44.409 + 7.332 \times (1 - e^{-0.049T}))$	0.37	2.2-21.6

表 4 的低。且由於端點誤差沒有增加的趨勢，適用範圍不需要限制，約為 0~39°Brix。而果汁類的平均絕對誤差  $\bar{\varepsilon}$  與表 4 的相差無幾，因此可知以迴歸方式求得的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差異。(13)式僅為 TableCurve 3D 軟體所求出數個適用的曲面方程式中的一個，亦有其他型式的曲面方程式可以得到類似的結果。

表 5 醣類水溶液及果汁之糖度對溫度與自我擴散係數迴歸曲面方程式  
Table 5 Curvilinear regressed equations of soluble solid contents versus temperature and self-diffusion coefficient for selected carbohydrate solutions and fruit juices

樣本 Samples	糖度迴歸曲面方程式 Curvilinear Regressed Equations	$\bar{\varepsilon}$ (°Brix)	適用範圍 Valid Range (°Brix)
果糖溶液 Fructose Solution	$B = \frac{3.983 + 1.296 \cdot T - 0.005 \cdot T^2 - 38.80 \cdot \ln(D_w)}{1 + 0.005 \cdot T - 0.340 \cdot \ln(D_w)}$	0.37	0.0-37.9
葡萄糖溶液 Glucose Solution	$B = \frac{3.910 + 1.278 \cdot T - 0.006 \cdot T^2 - 37.67 \cdot \ln(D_w)}{1 + 0.005 \cdot T - 0.338 \cdot \ln(D_w)}$	0.27	0.0-38.7
蔗糖溶液 Sucrose Solution	$B = \frac{3.592 + 1.361 \cdot T - 0.007 \cdot T^2 - 38.86 \cdot \ln(D_w)}{1 + 0.006 \cdot T - 0.311 \cdot \ln(D_w)}$	0.33	0.0-38.6
柳橙汁 Orange Juice	$B = \frac{3.867 + 1.417 \cdot T - 0.007 \cdot T^2 - 40.14 \cdot \ln(D_w)}{1 + 0.004 \cdot T - 0.270 \cdot \ln(D_w)}$	0.44	2.4-22.9
葡萄汁 Grape Juice	$B = \frac{3.921 + 1.350 \cdot T - 0.007 \cdot T^2 - 37.10 \cdot \ln(D_w)}{1 + 0.003 \cdot T - 0.247 \cdot \ln(D_w)}$	0.39	2.2-21.6

表 6 利用單一溫度線性迴歸、糖度經驗方程式及糖度迴歸曲面方程式分別預測柳橙、葡萄單粒新鮮水果樣本糖度之平均誤差比較

Table 6 Comparison of prediction accuracy for soluble solid contents of fresh oranges and grapes by using linear regression, empirical equations and curvilinear regressed equations

樣本 Samples	糖度範圍 Range (°Brix)	預測方式	$\bar{\varepsilon}$ (°Brix)	$s_x$ (°Brix)
單粒 柳橙 Fresh Oranges	8~14	單一溫度線性迴歸 Linear regression	0.77	0.88
		糖度經驗推導方程式 Empirical equations	0.77	0.88
		糖度迴歸曲面方程式 Curvilinear regressed equations	0.73	0.86
單粒 葡萄 Fresh Grapes	15~19	單一溫度線性迴歸 Linear regression	0.28	0.53
		糖度經驗推導方程式 Empirical equations	0.24	0.50
		糖度迴歸曲面方程式 Curvilinear regressed equations	0.48	0.69

表6為分別利用單一溫度線性迴歸、糖度經驗方程式及糖度迴歸曲面方程式預測柳橙、葡萄單粒水果樣本平均誤差之比較。觀察表6中可發現利用此三種方式預測單粒柳橙之糖度產生的平均絕對誤差 $\bar{\varepsilon}$ 依次分別為0.77、0.77、0.73 $^{\circ}$ Brix；單粒葡萄的 $\bar{\varepsilon}$ 依次分別為0.28、0.24、0.48 $^{\circ}$ Brix。可見三種方法的差異不顯著。但觀察表6中的平均絕對誤差 $\bar{\varepsilon}$ 都較表4、5糖水溶液及果汁的 $\bar{\varepsilon}$ 不穩定。就整體上而言，因為利用糖度迴歸曲面方程式預測糖度不受特定溫度的限制、對於所有糖水溶液及果汁其平均絕對誤差 $\bar{\varepsilon}$ 皆小於0.5 $^{\circ}$ Brix且具有較大的適用範圍，故糖度迴歸曲面方程式為預測糖度之較佳方式。

## 五、結 論

本研究中利用脈衝梯度磁場核磁共振儀測量糖度介於0~39 $^{\circ}$ Brix的醣類水溶液及果汁之自我擴散係數並分析其結果，實驗結果顯示在定溫下利用手持式糖度計量測出的各樣本之糖度對自我擴散係數成線性關係，因此利用樣本之自我擴散係數來預測其糖度是可行的。實驗的結果亦顯示定溫下果汁及所測定之醣類水溶液之糖度對自我擴散係數成線性關係，因此在個別溫度下可建立擴散係數對糖度之檢量線來預測糖度。不同的果汁或醣類水溶液之糖度對應自我擴散係數線性迴歸斜率間之相對差異皆小於15%，因此可推論對溶液中大部分可溶性固形物是醣類的果汁及醣類水溶液，同溫下糖度與擴散係數的關係有一致性。

在建立糖度、自我擴散係數與溫度間的函數關係方面，迴歸分析的結果呈現果汁及醣類水溶液之糖度對擴散係數線性迴歸之斜率及截距隨溫度增加而成非線性上升。因此可利用糖度、溫度與擴散係數三個變數間的關係建立糖度經驗方程式來推測糖度，並有助於提升糖度預測之精確度及實用性。此外利用糖度迴歸曲面方程式推估糖度，則可補糖度經驗方程式精度不足及較極端處準確度較低等缺點，獲得較高之適用性。由於水果果汁及醣類水溶液本質的不同，個別建立水果的糖度方程式會使得結果更為精準。由結果可

知，利用糖度迴歸曲面方程式預測糖度不受特定溫度的限制、對於所有糖水溶液及果汁其平均絕對誤差 $\bar{\varepsilon}$ 皆小於0.5 $^{\circ}$ Brix且具有較大的適用範圍。本研究所呈現的結果，除了建立多種測試樣本之自我擴散係數基本資料外，同時建立了糖度、自我擴散係數與溫度的函數關係，此資訊將可提供如MNR非破壞檢測與核磁共振影像分析等相關領域之應用。

## 六、誌 謝

本研究承蒙台大生物產業機電工程學系陳世銘教授提供實驗儀器，林蘭東博士協助指導實驗及國科會NSC 89-2313-B-002-170計畫經費支持得以完成，特此誌謝。

## 七、參考文獻

1. 林蘭東、林達德。2000。花生與芝麻含油量之核磁共振測定法研究。農業機械學刊9(3):1-22。
2. 陳世銘、張文宏、謝廣文。1998。果汁糖度檢測模式之研究。農業機械學刊7(3):41-60。
3. 楊宜芳、林達德。2000。應用核磁共振方法測定穀物含水率之研究。農業機械學刊9(2):1-12。
4. 劉慧瑛。1992。果蔬甜度、糖度、可溶性固形物與糖含量的論析。台灣省農業試驗所技術服務季刊10(3)。
5. 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  $^1\text{H}$  magnetic resonance. J. Food Sci. 56: 1091-1094.
6. 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  $T_2$  measurements by pulsed  $^1\text{H}$  magnetic resonance. Trans. ASAE 33:1043-1050.
7. Farhat, I. A., E. Loisel, P. Seaz, W. Derbyshire and J. M. V. Blanshard. 1997. The effect of sugars on the diffusion of water in starch gels: a pulsed field gradient NMR study. Inter. J. Food Sci. Tech. 32: 377-387.

8. Fischer, A. E., T. A. Carpenter, J. A. Tyler, L. D. Hall. 1995. Visualization of mass transport of small organic molecules and metal ions through articular cartilage by magnetic resonance imaging. *Magn. Reson. Imaging* 13: 819-826.
9. Gillen, K. T., D. C. Douglass and M. J. R. Hoch. 1972. Self-diffusion in liquid water to  $-31^{\circ}\text{C}$ . *J. Chem. Phys.* 57: 5117-5119.
10. Hahn, E.L. 1995. Spin echoes. *Phys. Rev.* 50: 580-594.
11. Irani, R. R. and A.W. Adamson. 1958. Transport processes in binary liquid systems. Diffusion in the sucrose-water system at  $25^{\circ}\text{C}$ . *J. Phys Chem.* 62: 1517-1521.
12. 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.
13. Keener, K. M. 1999. Evaluation of low field (5.40-MHz) proton magnetic resonance measurements of  $D_w$  and  $T_2$  as methods of nondestructive quality evaluation of apples. *J. Amer. Soc. Hort. Sci.* 124: 289-295.
14. Krynicki, K., C. D. Green and D. W. Sawyer. 1978. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 66: 199-208.
15. Mills, R. 1973. Self-diffusion in normal and heavy water in range  $1-45^{\circ}\text{C}$ . *J. Phys. Chem.* 77:685-688.
16. Ruan, R. R. and P. L. Chen. 1998. Water on foods and biological materials. Pennsylvania U.S.A: Technomic Publishing Company.
17. Schrader, G. W., J. B. Litchfield and S. J. Schmidt. 1992. Magnetic resonance imaging application in the food industry. *Food Tech.* 46: 77-83.
18. Stejskal, E. O. and J. E. Tanner. 1965. Spin diffusion measurements: Spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *J. Chem. Phys.* 42: 288-292.
19. Wai, W. K., R. L. Stroshine and G. W. Krutz. 1995. A modified Hahn echo pulse sequence for proton magnetic resonance ( $^1\text{H-MR}$ ) measurements of percent soluble solids of fruits. *Trans. ASAE.* 38: 849-855.
20. Watanabe, H. and M. Fukuoka. 1992. Measurement of moisture diffusion on foods using pulsed field gradient NMR. *Trends Food Sci. Tech.* 3:211-215.

