

核磁共振法快速测量大豆含油量

张钟华¹ 贺青¹ 李正坤^{1,2}

(¹中国计量科学研究院 北京 100013 ²西安交通大学电气工程学院 西安 710049)

摘要 传统检测大豆含油量的萃取方法过程复杂、耗时长、准确性不够高。本文介绍了已研制成的一种基于核磁共振原理的大豆含油量快速测定仪。只要把数克待测定的大豆样品放入仪器中,几秒钟后即可得到大豆含油量读数。该仪器的测量范围为10%到25%,读数不确定度小于1%。

关键词 大豆;油脂含量;核磁共振

中图分类号 TH79

The Rapid Measurement of Oil Content in Soybean by NMR Method

Zhang Zhonghua¹, He Qing¹, Li Zhengkun^{1,2}

(¹National Institute of Metrology, Beijing 100013, China; ²Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract The traditional method for the determination of oil content in soil-bean is the extracting method. The disadvantage of the extracting method is complicated processing, time-consuming and poor accuracy. In this paper an instrument for quick determination of oil content in soil-bean based on NMR is introduced. The oil content reading can be obtained in several seconds after putting the soil-bean sample of several grams into the instrument. The measurement range of this instrument is 10% to 25% and the accuracy is bellow than 1%.

Key words Soybean; oil content; NMR method

1 引言

改革开放以来,我国人民生活水平大幅度提高,对大豆的需求快速增长。2003年我国大豆总产量约1620万吨,进口大豆达到2074万吨。与此同时,我国大豆加工企业迅速崛起,沿海港口兴建了一批日加工能力达到1000吨以上的大型榨油厂。含油量是大豆作为油脂原料的最重要指标。准确、快速地测量大豆的含油量对生产、贸易和科研都有着重要的作用。

传统检测大豆含油量的方法是使用萃取抽提技术,其中需要使用有机溶剂和超临界流体。这些方法的缺点是:过程复杂(检品制备、溶解,检测)、耗时长(可长达几个小时)、需要使用消耗品(如各种溶剂)。而其最大的缺点是,由于油剂不可能100%被提取出来,其检测结果不可能有很高的准确性。另外,使用的各种试剂对人体和环境都会造成危害。因此,国内外厂商和科研单位纷纷开始研究试制快速测量大豆含油量的仪器。

目前快速测量大豆含油量的仪器按原理可分为红外线法和核磁共振法。其中,核磁共振法因其准确度高、操作简便、测量快速、对被测样品无损伤而受到重视。

2 核磁共振原理^[1]

2.1 原子核的磁矩

原子核由中子和质子所组成,很多种原子核都具有磁矩,这样的原子核可称为磁性核,是核磁共振的研究对象。原子核的磁矩取决于原子核的自旋角动量 P ,其大小为:

$$P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (2.1)$$

式中: I 为原子核的自旋量子数。 h 为普朗克常数。

原子核可按 I 的数值分为以下三类:

(1) 中子数、质子数均为偶数,则 $I=0$,如 ^{12}C 、 ^{16}O 、 ^{32}S 等。此类原子核不能用核磁共振法进行测定。

(2) 中子数与质子数其一为偶数,另一为奇数,则 I 为半整数,如: $I=1/2$: ^1H 、 ^{13}C 、 ^{15}N 、 ^{19}F 、 ^{31}P 、 ^{37}Se 等; $I=3/2$: ^7Li 、 ^9Be 、 ^{11}B 、 ^{33}S 、 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl 等; $I=5/2$: ^{17}O 、 ^{25}Mg 、 ^{27}Al 、 ^{55}Mn 等;以及 $I=7/2$ 、 $9/2$ 等。

(3) 中子数、质子数均为奇数,则 I 为整数,如 $^2\text{H}(\text{D})$ 、 ^6Li 、 ^{14}N 等 $I=1$; ^{58}Co , $I=2$; ^{10}B , $I=3$ 。

(2)、(3)类原子核是核磁共振研究的对象。其中, $I=1/2$ 的原子核,其电荷均匀分布于原子核表面,这样的原子核不具有四极矩,其核磁共振的谱线窄,最宜于核磁共振检测。

凡 I 值非零的原子核即具有自旋角动量 P ,也就具有磁矩 μ , μ 与 P 之间的关系为: $\mu=rP$ (2.2)

r 称为磁旋比,是原子核的重要属性。

收稿日期:2005-08-17

作者简介:张钟华(1940-),中国工程院院士。

2.2 核磁共振的产生

在静磁场中,具有磁矩的原子核存在着不同能级。此时,如运用某一特定频率的电磁波来照射样品,原子核即可进行能级之间的跃迁,这就是核磁共振。产生核磁共振的条件为:

$$\omega = \gamma B_0 \quad (2.3) \quad \text{式中 } \omega \text{ 为该电磁波的圆频率。}$$

当发生核磁共振现象时,原子核在能级跃迁的过程中吸收了电磁波的能量,由此可检测到相应的信号。

不同的原子核在各自相应的频率产生核磁共振,其峰面积与产生共振的原子核数成正比。大豆中的氢原子分三类:液态油脂类、液态水和固态碳水化合物。产生核磁共振时,液态分子的迅速相对运动将导致明显的“运动致窄效应”而使谱线变窄,共振峰值相应升高。固态分子的共振峰则显得非常的低而平。故大豆中的油分子和水分子的多少将强烈影响共振峰值的高低,而共振峰值对固态碳水化合物的多少并不敏感。根据国标 GB/T-15690-1995《油籽含油量核磁共振测定方法》,用核磁共振法测量大豆含油量时应采用烘烤的方法去除水分。这样,干燥的大豆中的油分子将近似正比于共振峰值。依此可用核磁共振的方法测量大豆的含油量。

3 仪器构造与实验数据

核磁共振大豆含油量测定仪由两部分组成,一部分是磁体、射频线圈和振荡器单元;另一部分是主控制台,两者用电缆联结。测量时,样品置于磁体中,由射频线圈产生射频场,使样品中的氢原子核产生核磁共振。核磁共振信号经电缆传至主控制台。主控制台实现对核磁共振信号的自动搜索、锁定,测量其峰值。并将其转换为含油量数值,显示、输出。整个系统如图1所示。

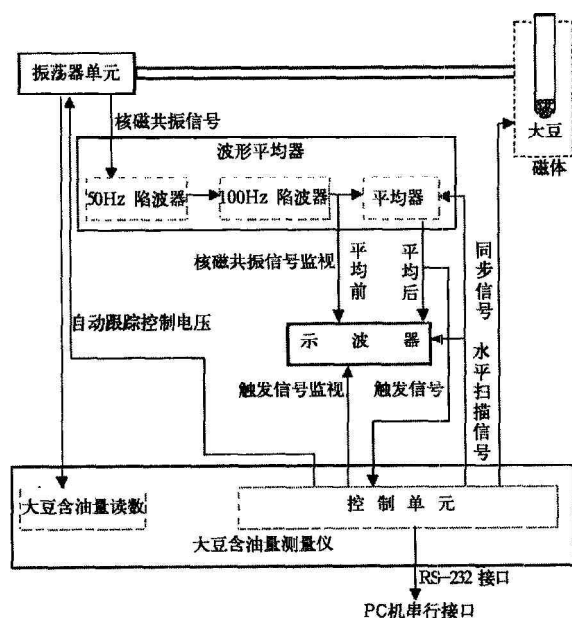


图1 核磁共振大豆含量测量仪系统框图

3.1 磁体

样品所处背景磁场的磁感应强度高低和磁场均匀度对共振信号的信噪比有重要影响。磁场越强,共振信号越强。磁场均匀度越高,共振信号信噪比越高。但是增高磁场值和增大均匀区会使磁体的体积和重量都明显增加。对于实用的测量仪器只能综合考虑这些因素。本课题选用的磁体为0.4特斯拉永久磁体,均匀区直径大于25毫米,均匀区内不均匀度小于0.01%,并配有射频调制线圈,已可满足核磁共振法测量大豆含油量时对信噪比的要求。

3.2 振荡器^[2]

本仪器所用的振荡器就是通常观察核磁共振信号时用的“边缘振荡器”。其核心部分为由场效应管构成的差分对,具有噪声小,振荡频率高等优点。振荡频率由绕在放大豆样品的试管外面的射频线圈的电感和振荡器中的匹配电容所决定。匹配电容由一个变容二极管提供。因此,调节该变容二极管的偏置电压就可改变振荡频率。

发生核磁共振现象时,样品中油分内的质子与射频场产生能量交换。边缘振荡器的振荡幅度也随之发生变化。因此只要用检波器就可检出振荡幅度的变化,从而观察到核磁共振现象。边缘振荡器一般直接用集电极检波的方式,不再另设检波器。这种方式避免了二极管检波时的“阈值效应”,具有灵敏度高、线路简单等一系列优点。为了提高检波效率,振荡器中还设置了调节工作点的电位器,使两个场效应管偏置在适当的不对称状态。实验证明工作点调节适当时检波效率可大大提高。为了测量共振频率,从差分对的源极处引出了一路射频信号。并使用了很小的耦合电容及高阻抗的场效应输入级,以减小对振荡器的影响。为了改善振幅的长时间稳定性,还设置了振荡幅度反馈。检波后的核磁共振信号用两级场效应管放大器进行低放,在放大时对过高或过低的频谱均进行了衰减,以提高共振信号的信噪比。

3.3 波形平均器

测量大豆含油量时,样品必须处于磁场的均匀区内,因此只能用很少量的样品(例如只用几颗大豆)。因此测量大豆含油量的核磁共振信号往往信噪比较差,有时信号甚至被噪声淹没。波形平均器是把信号从噪声中提取出来的有力工具。

波形平均器实质上是一种数字滤波器。其工作原理如下。

在观察核磁共振信号时,需在静态强磁场上叠加一个很小的“调制场”。当满足式(2.3)的核磁共振频率落入调制场的范围中时,就可观察到核磁共振现象。由于调制场是一种周期信号,核磁共振信号就会在每个周期中重复两次(正向通过共振点时出现一次,反向通过时也有)。如果把N个共振信号叠加起来,就会使信号增强N倍。另一方面,各个周期内的噪声信号是有随

机性的, 叠加 N 次时其强度只增加 $\sqrt{N}$ 倍。因此。如果把 N 个周期内的信号叠加起来, 信噪比可得到 $\sqrt{N}$ 倍的增益。当然, 由于此种操作要在 N 个周期后才能得到结果, 因此仪器的动作时间会变慢。这也正是为了改善信噪比所付出的代价。数字滤波可有多种形式。我们所用的是“指数式”数字滤波, 迭代公式如下:

$$Y_{i+1} = Y_i + \frac{X_i - Y_i}{N} \quad (3.1)$$

其中, X_i 为采样值, Y_i 为迭代后的数值。对每一个采样点来说, 迭代运算是每周期进行一次, 即对每一个采样点在得到一个新的采样值后就迭代一次。 i 表示迭代运算的编号。如时间坐标为 t , $i = \left[\frac{t}{T} \right]$ (3.2)

式 (3.2) 中的方括号表示取整数数值运算。

为证实迭代公式 (3.1) 能提高信噪比, 可对式 (3.1)

进行 Z 变换: $Y(Z) = \frac{X(Z)}{NZ - N + 1} \quad (3.3)$

由此可有 $ZY(Z) = Y(Z) + \frac{X(Z) - Y(Z)}{N} \quad (3.4)$

如果输入信号为单位阶跃函数, 即

$$X_i = \begin{cases} 0 & i < 0 \\ 1 & i \geq 0 \end{cases} \quad (3.5)$$

则 $X(Z) = \frac{1}{1 - Z^{-1}} \quad (3.6)$

代入式 (3.4) 后, 得

$$Y(Z) = \frac{1}{(1 - Z^{-1})(NZ - N + 1)} = \frac{1}{1 - Z^{-1}} - \frac{1}{1 - (1 - \frac{1}{N})Z^{-1}} \quad (3.7)$$

进行反变换后, 有 $Y_i = 1 - (1 - \frac{1}{N})^{-i} \quad (3.8)$

当 N 很大时, 有 $Y_i = 1 - e^{-\frac{i}{N}} = 1 - e^{-\frac{t}{NT}} \quad (3.9)$

此式表明, 对于一个采样点, 式 (3.1) 的迭代计算相当于一个时间常数为 NT 的 RC 低通滤波器, 它能保持信号值不变的同时大大降低噪声干扰的作用, 从而提高信噪比。而且从整体来讲, 这样的运算保留了周期重复的信号中的各种谐波成分, 因此不会引起信号的畸变, 有别于普通的低通滤波器。

具体的波形平均器可用一个单片机系统完成。系统中应具备必要的 A/D、D/A、RAM、ROM 等。配上简单的操作软件后即可插入系统中完成提高信噪比的工作。

3.4 共振信号的自动搜索与锁定^[3]

使用核磁共振法测量大豆含油量时需使共振频率落入调制范围内。经典的核磁共振仪必须用手动方法逐步调节振荡器振荡频率, 寻找共振信号。另一方面, 共振信号的范围极窄, 往往在调节过程中一闪而过。因此用手动方法寻找共振信号往往是一个困难而漫长的过程。这对实际使用核磁共振方法是很不利的。为此我们研制了共振信号的自动搜索和锁定系统, 如图 2 所示。

搜索范围在共振点附近时, 搜索到共振点处时就会

出现共振信号。此时图 2 中的电路会立即脱离搜索过程而进入锁定及跟踪状态。为了不使附加的调制场对背景场产生影响, 应使共振信号正好在调制场的过零点出现。此时, 相邻两次过零时间间隔应相等。为了做到这一点, 可以调节 D/A 器件的直流偏置信号。

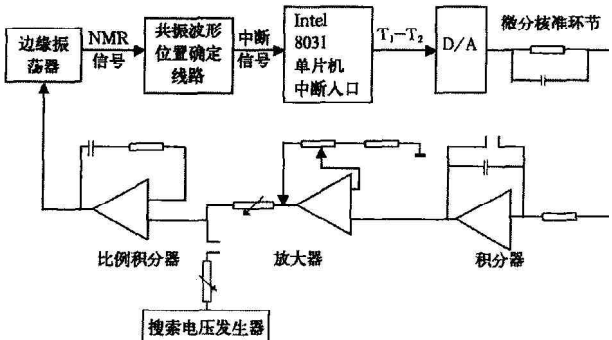


图2 核磁共振信号自动搜索锁定系统框图

核磁共振信号有一定的宽度。因此确定其位置时只能针对波形上的某一特征点进行。我们使用的是共振信号的第一次过零点, 此时波形陡峭, 确定位置的准确度较高。为了得到这一过零点, 用施密特触发器对共振波形整形, 施密特触发器输出后沿就是共振波形的过零点。为避免共振信号尾波产生的误触发, 在施密特触发器后接有单稳态触发器。

3.5 实验数据

取已知含油量为 12.0%、15.0%、19.0% 和 21.0% 的标准样品, 用大豆含油量测量仪测试, 分别测试 10 次, 取平均值。列表于下:

表1 测量数据

标样实际含油量(%)	12.0	15.0	19.0	21.0
大豆含油量测量仪测值(%)				
	11.5	14.7	18.4	21.2
	10.9	15.3	19.0	21.0
	11.6	14.8	18.9	21.4
	10.2	15.0	18.2	21.5
	10.7	14.7	18.9	20.9
	10.8	14.8	19.1	21.7
	11.5	14.9	19.4	21.3
	11.9	15.1	19.2	20.8
	12.8	14.6	18.6	21.4
	12.5	15.1	19.2	21.3
平均值(%)	11.4	14.9	18.9	21.3
标准方差(%)	0.82	0.22	0.38	0.28

在实际使用中, 大豆的含油量在 15%~20% 之间。故含油量在此范围内的测量数据准确性尤为重要。由上表可知, 含油量在 15%~21% 之间, 使用核磁共振大豆含油量测量仪 10 次测量平均值与样品标准量值相差小于 0.3%, 标准方差小于 0.4%。对于低于实际使用情况的 12.0% 标准样品, 因样品所含油分大多与其它分子处于结合状态, 使核磁共振弛豫时间变长, 共振峰值降低。10 次测量平均值与样品标准量值相差为 0.6%, 测量数据分散性亦较大。

4 结论

通过课题研究,建立了大豆含油量与核磁共振峰值的对应关系。所研制的测量仪仪器线性优于1%。稳定性在1小时预热之后,在1小时内优于0.5%满刻度。

参考文献

- [1] 殂栋林. 核磁共振成像学. 高等教育出版社,2004年1月,pp.1-43
- [2] Zhang Zhonghua and Wang Denan. An NMR Magnetic Field Meter for Measuring High Fields at Liquid-Helium Temperatures. IEEE Trans. on Instrum. & Meas.,1987,vol. IM-36, pp.280-284
- [3] 张钟华. 基于单片微计算机的新型核磁共振信号锁定及搜索系统. 计量学报,1988,9(4):297-303

加入国际食品法典委员会(CAC)后引发的思考和启迪

蒋士强^{1,3} 蔡春河² 周 勇² 杨 莉^{1,2}

(¹中国仪器仪表学会 ²农业部对外经济合作中心 ³中国分析测试协会 北 京 100081)

E-mail:jsq@caasocse.net.cn

摘 要 概述了国际食品安全控制体系与 CAC 及其宗旨,用 CAC 法典、SPS 和 TBT 协定对三个技术性贸易壁垒案例的初析,对 CAC 法典的初步解读,着重论述了借鉴 CAC 标准加速我国农产品和食品标准体系建设的建议。

关键词 食品安全;农产品标准;国际食品法典;农药残留;兽药残留;最高残留限量;分析方法标准

Influence and Inspiration of our Attendance to Codex Alimentarius Commission(CAC)

Jiang Shiqiang^{1,3}, Cai Chunhe², Zhou Yong², Yang Li^{1,2},

(¹China Instrument and Control Society ²Foreign Economic Cooperation Center,Ministry of Agriculture

³China Association for Instrumental Analysis, Beijing 100081, China)

Abstract This article summarizes the system of International food safety control, the CAC Code and the goal of the CAC Code; and primarily analyzes three cases of technical barriers of trade by using the CAC Code and the Accord of SPS & TBT; and makes an preliminary understanding for CAC Code. To use the CAC standards for reference, this article stresses some suggestions for accelerating the building of the standard system of Chinese agricultural product and food.

Key words Food Safety; standard of agricultural product; international food code; medicinal remains; the maximum limitation of remains; the standard of analysis method

1 国际食品安全控制体系^[1-3]

全球食品安全形势相当令人担忧,主要表现在食源性疾病不断上升,恶性食品污染事件接二连三,世界经贸也不断因食品安全问题引发纠纷,有鉴于此,FAO 和 WHO 以及世界各国均加强了食品安全工作。2000 年 WHO 第 53 届世界卫生大会首次通过了“有关加强食品安全的决议”。美国于 1998 年组成了总统食品安全委员会。2001 年 1 月欧盟发表了《食品安全白皮书》,“成立“欧洲食品权力机构”和“欧洲食品安全署”,在此背景下,原由 FAO 和 WHO 于 40 多年前创建的 CAC,陆续制定了一系列标准、法规、评估等、越来越受到世界重视,WHO 直接与食品贸易密切相关的两项协定^[3]“实施卫生与植物卫生措施协定(SPS)”和“技术性贸易壁垒协定(TBT)”都明确规定 CAC 食品法典在食品贸易中具有准绳作用。

2 CAC 及其宗旨^[4,5]

CAC 已拥有 170 个成员国家和地区,CAC 食品法典的宗旨是:“保护消费者健康,确保食品贸易公平”已成为全球消费者、食品生产和加工者、各国食品管理机构和国际食品贸易唯一重要的基本参照标准。

CAC 已制定了 237 个食品标准、41 个卫生安全技术法规、185 个农药的评估、1005 个食品添加剂的评估、54 个兽药评估、25 个食品污染物的评估、3200 多个农药的最高残留限量标准、400 多个食品中兽药最高残留限量标准。

我国于 1986 年正式成为 CAC 成员国,CAC 联络点设在农业部、接受 CAC 总部的所有信息,也搜集有关方面的评论并将其返回 CAC 总部。1999 年成立新的 CAC 协调小组由农业部、卫生部、国家质量监督检验检疫总

收稿日期:2005-08-17

作者简介:蒋士强(1936-),教授,长期从事科学仪器和农业应用,分析测试等领域的研究和管理工作。

现代科学仪器 2006 1