

# 利用核磁共振方法测定油料种子含油量<sup>\*</sup>

徐玉书

(吉林大学原子与分子物理所)

## 摘 要

本文介绍用核磁共振方法测定油料种子含油量的基本原理,讨论了测定油料种子含油量三种方法:萃取重量分析法,近红外反射光谱法及核磁共振法的优缺点。与其它两种方法比较,核磁共振法更为准确,重复性更好。

宽线核磁共振技术测量种子中与油分和水分有关的总的氢含量,而非油物质中的氢无关。如果种子干燥后再进行测量,则仪器的响应正比于种子中油含量。

而脉冲核磁共振方法,种子不需要干燥和称重。它是测量油料种子的固相(蛋白质和碳水化合物)和液相(油)的自由感应衰减(FID)信号。固相横向弛豫时间 $T_2$ 远比液相短,这使我们有可能将两种信号分开,从而确定种子含油量。

与宽线核磁共振方法相比,脉冲核磁共振方法测量速度更快,更准确,它已用于种子的快速、非破坏检测,这一方法的推广有助于改进油料作物的选种和育种工作。

**关键词** 含油;油料作物;核磁共振

## 一、宽线核磁共振方法

干燥的油料作物种子由蛋白质,碳水化合物和油分等三种主要成分构成。每种成分都含有氢核,但在不同成分中,氢核的周围环境及其运动情况各不相同,因而形成的核磁共振谱的特征也不同。在种子中,油分呈液相,当磁场扫描时,油中的氢核产生强而窄的吸收线,而非油杂质呈现固相,产生弱而宽的吸收线,利用电子技术可使后一种吸收线的影响减小到可以忽略的程度,这样,在宽线核磁共振中,核磁共振(NMR)信号的面积就正比于油分中氢核含量,或者说,正比于被测种子的重量与含油量之积。通常,仪器用待测油料作物的纯油进行定标。如果,用于定标的纯油重量为 $W_0$ ,纯油测得的NMR信号的面积为

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目。

本文于1988年10月24日收到。

This paper was received on Oct. 24, 1988

$A_o$ ,被测种子的重量为  $W_s$ ,测得的 NMR 信号面积为  $A_s$ ,则被测种子含油量为:

$$\text{油} \% = \frac{W_o A_s}{A_o W_s} \times 100$$

T. F. Conway<sup>[1]</sup>用宽线核磁共振方法测量了 18 种不同品种种子,其含油量从 1.5% 到 53%。待测种子先在 130°C 温度下干燥 3 小时,然后称重,每份样品重约 25g。测量结果与溶剂萃取法进行了对比,相关系数为  $r=0.993$ 。使用的仪器是 Schiumberger Model 104 NMR Analyzeer、选用的仪器参数为:时间常数 2 秒,扫场宽度 0.001 特斯拉,扫场时间 2 分钟。

宽线核磁共振方法的优点是测量速度快,精度高,重复性好。缺点是种子需要干燥和称重,干燥后的种子也不能发芽了。

## 二、脉冲核磁共振法

未经干燥处理的种子由以下四种主要成分构成:蛋白质,碳水化合物,水分和油分。前两种成分呈固相,后两种成分呈液相。脉冲核磁共振法测定种子含油量的原理是基于上述四种成分中氢核的横向弛豫时间各不相同。

在满足核磁共振条件下,给样品施加  $90^\circ-T-90^\circ$  脉冲序列,当  $90^\circ$  射频脉冲过后,可接收到氢核自旋自由进动而产生的自由感应衰减(FID)信号,弛豫时间不同的核,其 FID 信号衰减速率不同,油料种子的 FID 信号示意图如图 1 所示

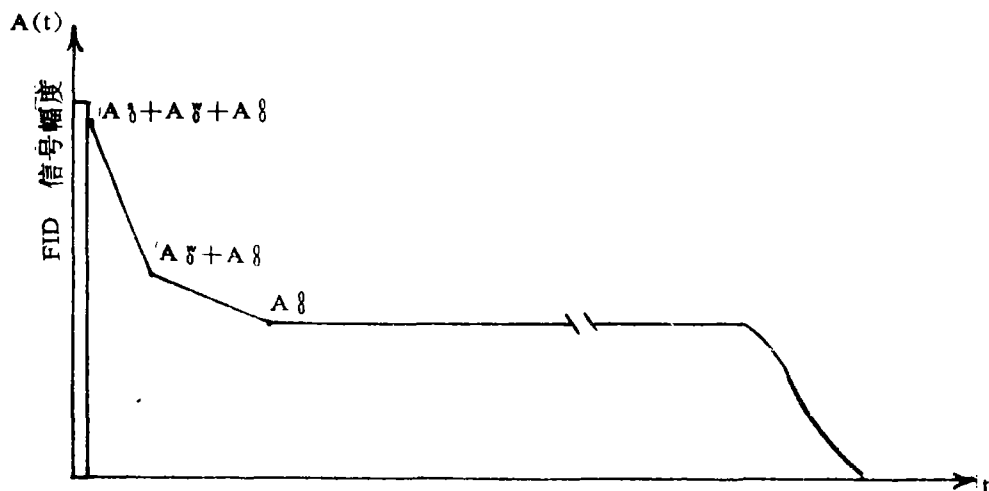


图 1 油料作物种子 FID 信号示意图

Fig. 1 Schematic diagram of F. I. D. singal of oilseed

如果以函数形式表示,则油料种子的 FID 信号幅度  $A(t)$  可以写成<sup>[2]</sup>

$$A(t) = A_s \exp(-t/T_1) + A_w \exp(-t/T_2) + A_o \exp(-t/T_3)$$

式中: $A_s$ 、 $A_w$ 、 $A_o$  分别为  $t=0$  时固相成分、水分和油分的 FID 信号初始值,由于上述各种成分中氢核密度近似相等,则  $A_s$ 、 $A_w$ 、 $A_o$  正比于相应成分的含量。 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  分别为固相成分,水分和油分中氢核的弛豫时间,它们之间通常有下列关系: $T_1 \ll T_2 \ll T_3$ 。因

此,利用弛豫时间的差异,在适当时刻对 FID 信号取样,再经过定标和计算,就可确定种子含油量。

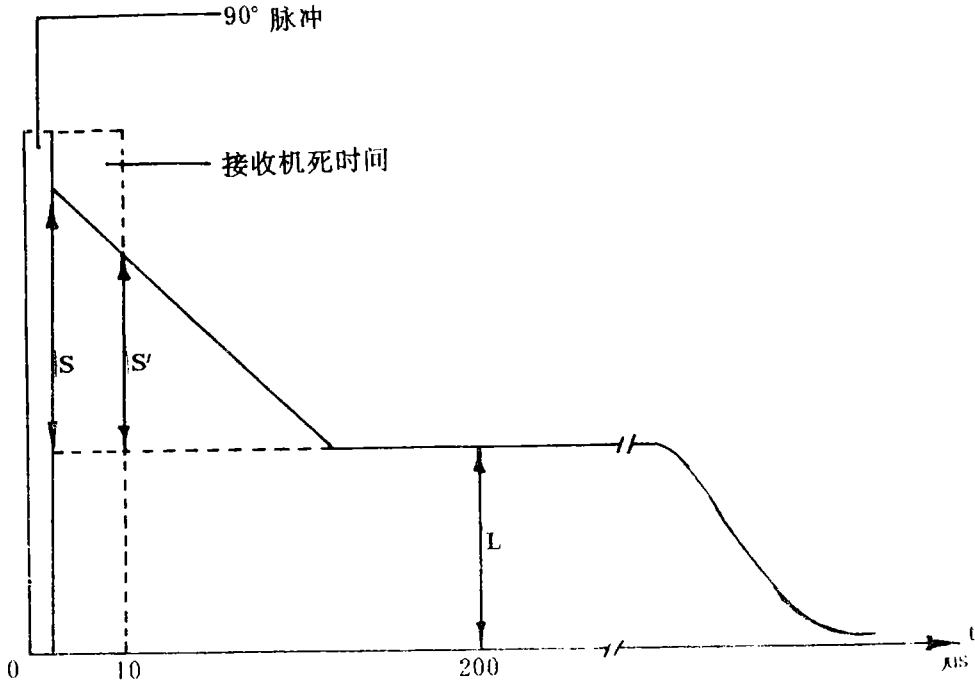


图 2 油料种子固液混合 FID 信号

Fig. 2 The oil seeds F. I. D. signal of a mixture of solid—liquid fat

下面,我们利用图 1 的简化图说明如何具体确定种子含油量。由图 2 可见,在  $t=10\mu\text{s}$  时,即在仪器接收机死时间过后,对种子的 FID 信号取样,得到的信号幅度为  $L+S'$ ,其中  $L$  为油分的 FID 信号, $S'$  为水分和部分固相成分的 FID 信号。当  $t=200\mu\text{s}$  时,水分和固相成分信号已衰减到可以忽略不计,而油信号衰减不明显。

显然,为求得含油量,需要知道完整固相成分的 FID 信号初始值,这可用外推法,即将  $S'$  乘上系数  $f$  而得到。 $f$  系数的大小与种子固相成分的核弛豫时间  $T_2$  及仪器接收机死时间长短有关。则种子含油量可以表示为:

$$\text{油 \%} = \frac{L}{L + fS'} \times 100$$

由于同种作物种子的不同颗粒间,固相成分中氢核弛豫时间  $T_2$  稍有差异,因此测量同种作物种子时,应采用平均  $f$  系数。而不同种作物间的平均  $f$  系数相差很大。

用实验方法确定平均  $f$  系数,也就完成了脉冲核磁共振方法的定标工作。具体方法是,采用同一种作物的含量为高中低不等的几组种子样品,先用宽线核磁共振方法或溶剂

萃取法测定其含油量。然后,将样品放入仪器中,并把相应的含油量用键盘送入仪器。仪器会根据样品的核磁共振信号自动计算出相应的  $f$  系数,取其平均值便得到平均  $f$  系数。

自然干燥的种子,如贮存环境相同,则同种作物种子间水分大体相同,由于定标用种子就是在其中选取的,则进行含油量测定时,种子不必事先干燥,因为仪器在计算  $f$  系数时,已自动消除了水分的影响。

P. N. Tiwari<sup>[3]</sup>利用脉冲核磁共振方法测量了芥菜籽,向日葵和大豆的种子含油量,并与宽线核磁共振方法的结果进行了对比,相关系数  $r$ ,芥菜籽为 0.988,向日葵为 0.945,大豆为 0.931,使用的仪器是, Bruker minispec PC-20。

脉冲核磁共振方法的优点是被测种子不用干燥和称重,真正实现了油料种子的快速,非破坏检测。经过改进,利用脉冲核磁共振方法可同时测定油料种子的油分和水分。

P. N. Gambir<sup>[4]</sup>采用脉冲核磁共振方法,同时测量了完整油菜籽的油分和水分。他测量了 5 个品种的 34 个样品,其含水从 3% 到 22%,测得的水分与干燥法比较,标准差为 0.99%,测得的油分与宽线核磁共振法比较,标准差为 0.7%

### 三、几种方法的比较

目前,测定油料种子含油量主要采用以下三种方法:溶剂萃取法、近红外反射光谱(NIR)法和核磁共振(NMR)法。为了比较这三种方法的优缺点,J. A. Robertson<sup>[5]</sup>分别用三种方法测量了 8 个向日葵品种的种子含油量,每种方法都重复 5 次。

核磁共振(NMR)法测量采用的宽线核磁共振仪是, Newport Analyzer MK III。样品管容积为 150ml,待测种子在 130°C 温度下干燥 3 小时,之后称重,每份样品重约 50g,测量时间为 30 分钟。

近红外反射光谱(NIR)法使用的仪器是, Neotec Model 51A Feed Quality Analyzer(FQA-51A),仪器用含油量从 37.2% 到 53.6% 的 32 个向日葵样品定标,被测样品每份约重 12g。

溶剂萃取法是采用美国油化学协会(AOCS)推荐的标准萃取法。

用三种方法测得的 8 个向日葵品种的平均含油量,标准差及变异系数如表 1 所示。

表 1 用 AOCS NMR NIR 方法的向日葵  
种子油分分析

Table 1 Oil analysis of sunflower seed  
samples by AOCS, NMR and NIR methods

测量方法	AOCS	NMR	NIR
平均含油量	44.5%	44.8%	44.2%
标准差(SD)	±0.33%	±0.27%	±0.81%
变异系数(CV)	0.74%	0.64%	1.81%

表 2 用 NIR 和 NMR 方法的向日葵  
种子油分分析

Table 2 Oil analysis of sunflower seed  
samples by NIR and NMR methods

测量方法	NIR	NMR
平均含油量	44.34%	44.2%
标准差(SD)	±0.74%	±0.35%
变异系数(CV)	1.64%	0.79%

此后<sup>[6]</sup>,他又用 NIR 法测量了 22 个向日葵样品,为了提高测量精度,他增加了定标用样品数目,采用 120 个样品定标。测量结果又与宽线 NMR 法做了对比,结果如表 2 所示。

从上述两次测量结果看,三种方法测得的平均含油量在数值上无明显差别,但核磁共振方法更为精确,重复性更好。NIR 方法测量结果重复性不好,其原因 J. A. Robertson 认为

有以下三点:1、定标用样品数目不充分和仪器本身的原因;2、FQA -51A 完全根据萃取法分析结果定标,其精度受萃取法精度限制;3、NIR 方法要求样品要磨碎,对于向日葵来说,要磨得很碎有困难。对于其它作物的种子,测试样的平均粒度,粒度分布及体密度的差异对测试结果也都有影响。

综上所述,采用脉冲核磁共振方法对油料种子进行含油量测定,不但测量速度快,而且种子不必干燥和称重,也不破坏种子。从而避免了化学药物对工作人员的危害及对环境的污染,还使稀少的杂交种和珍贵的野生品种得以保存下来。所以,脉冲核磁共振方法是测定油料作物种子含油量较为理想的一种方法。

### 参 考 文 献

- [1] Conway, T. F. and Earle, F. R. , JAOCS 40 (1963) 265
- [2] Srinivasan JAOCS 56 (1979) 1000
- [3] Tiwari, P. N. , Burk, W. , JAOCS 57 (1980) 119
- [4] Gambhir, P. N. , and Agarwala, A. K. , JAOCS 26 (1985) 103
- [5] Robertson, J. A. and Windham, W. R. , JAOCS 58 (1981) 993
- [6] Robertson, J. A. , and Barton, F. E. . JAOCS 61 (1984) 543

### DETERMINING THE OIL CONTENT IN OILSEEDS BY NMR METHOD

Xu Yushu

(The Atomic Molecular Physics Institute of Jilin University)

#### Abstract

This paper introduce the principle fundamentals of determining oil content in oilseeds by NMR method. Discussed the advantages and disadvantages of the three methods; exetration—gravimtris (AOCS), near—irradiated reflectance (NIR) spectrscopy and unclear magnetic resonance (NMR) , for the determination of oil content of oilseeds. The NMR method was more precise and reproducible than the other 2 methods.

The wide—line NMR technique measures total hydrogen associated with the oil and water in seed independent of the hydrogen associated with the non—oil matrix. If the measurement is made on dry seed, the response of the apparatus is dirddtly proportional to the quantity of oil present in the seed.

For pulsed NMR method seeds is not necessary to be over dried and weighed. It is based on the measurement of the free induction decay (FID) signal of the solid phase (protein and carbohydrate) and the liquid phase (oil) of oilseed. The transversal relaxation time  $T_2$  of the solid

phase is much smaller than that of the liquid phase, which enables the separation of the two signals, thus determining oil content in oilseeds.

Pulsed NMR is faster and more accurate than wide-line NMR method. It has been used for rapid and nondestructive determination of oil in oilseeds, which is of great help in oilcrop improvement programs for selecting seed and plants of higher oil content among thousands of progenies.

**Key words** Oil; Oilseed; NMR

(上接 184 页)

多,结荚部位较高,适于机械化收割;粒椭圆,黄种皮,百粒重 19g。脂肪含量 19.09%,蛋白质含量 41.20%。生育日数 115 天,活动积温 2170℃。抗灰斑病,菌核病轻。

4. 栽培要点:喜肥水,肥水条件好,增产潜力大。适于密植,每公顷保苗 30 万株。

5. 适应区域:适于黑龙江省北部第四积温带种植。

#### 四、九丰 5 号

1. 品种来源:黑龙江省九三农管局科研所用(嫩良 69-17×科索)F<sub>2</sub>×嫩良 73-27,有性杂交育成。

2. 产量表现:1984~1986 年区试,15 点次平均公顷产量 2223.64kg,比对照品种北呼豆、北丰 1 号平均增产 28.05%。1986~1989 年生试,17 点次平均公顷产量 2404.77kg,比对照品种北呼豆平均增产 30.9%,比北丰 3 号增产 9.5%。

3. 特征特性:属超早熟品种,生育日数 104 天,活动积温 2038℃。株高 70cm,秆强、抗倒伏。亚有限结荚习性、荚密。黄圆粒,百粒重 18g。脂肪含量 21.22%,蛋白质含量 39.52%。

4. 栽培要点:适于密植,一般种植每公顷保苗 40~45 万株;30cm 窄行种植每公顷为 55~60 万株。正常播期在 5 月 1~10 日,迟播可在 6 月上旬。喜肥水,适于中上等肥力种植。

5. 适应区域:适于黑龙江省第五积温带种植,可作第四积温带早熟搭配品种。

(崔文馥整理)