

# 第十二屆旺宏科學獎

## 成果報告書

參賽編號：SA12-292

作品名稱：MRI 傳奇～鐵、綠茶、顯影劑

姓名：魏駿

關鍵字：鐵、綠茶、顯影劑

## 摘要

在過去，人們對於「鞣酸亞鐵」的使用，僅止於墨水的製作。對於需要補充鐵劑的病人而言，茶類飲料一直是個最大的禁忌；因為茶類飲品中的鞣酸會與亞鐵離子結合形成「鞣酸亞鐵」的沉澱。而如今，因為使用在 MRI 顯影劑的釷離子( $Gd^{3+}$ )，會造成病人腎因性全身纖維病變，於是我們試著將「鞣酸亞鐵」變身成為新一代的 MRI 顯影劑。這個想法不僅符合現代「綠色化學」的環保概念要求，更是在 MRI 的顯影上有著意想不到絕妙效果。

一開始，我們試著找出最適合的茶葉與泡茶方式，於是我們使用各種不同的茶葉（綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶），分別以冷泡及熱泡兩種不同泡茶方式；結果發現在綠茶熱泡送測 MRI 的結果最佳。這是因為綠茶在製茶的過程中未經發酵，且熱泡方式能溶出更多的鞣酸。但是，鞣酸與亞鐵有著極大的結合力（鞣酸與亞鐵結合的  $K$  值為： $10^{13} \sim 10^{14}$ ），若顯影劑為固態物質，它便無法均勻分散於身體的器官組織間，就會大大地減弱其顯影的效果。所以解決鞣酸亞鐵沉澱的問題便是我們是否能成功製作顯影劑的嚴峻挑戰。我們縮短泡茶的時間以及減少茶葉的質量，試圖降低茶葉溶出鞣酸的量，並觀察是否會產生沉澱。但實驗的結果皆不盡理想，所以我們進而嘗試另一種方法，那就是先加入配基與亞鐵進行螯合，再倒入茶液與亞鐵反應，避免鞣酸與亞鐵相互交結，形成龐大且複雜的錯合物。

經過多次實驗，我們發現檸檬酸鈉為一個很好的配基；不僅無毒性、具有 pH 調節性能及良好的穩定性，而且是日常生活中極為常見的食品添加物。在實驗進行中，我們僅加入綠茶的茶液、亞鐵離子以及檸檬酸鈉，完全符合綠色化學的基本原則：「設計更有效，而且低毒或無毒的化合物」。最令人興奮的是，我們做出的顯影劑在 MRI 的測量下有極佳的顯影效果。目前使用含鐵的顯影劑(例： $[FeEDTA^-]$ )，只在  $T_2$  顯影，在  $T_1$  顯影對比效果差；而我們所製備的顯影劑，不但在  $T_2$  顯影效果佳(亮度顯暗)，甚至在  $T_1$  顯影(亮度顯亮)也具有極佳的效果，可以同時進行  $T_1$  與  $T_2$  的測量，節省時間，減少成本。

## 壹、研究動機

在學習電子組態時，我們認識了『釷離子( $Gd^{3+}$ )』，知道它是因有許多未成對電子而具有強順磁性的粒子(價電子組態： $4f^7$ )，其相關的錯合物在醫學上被用來作為 MRI(核磁共振造影)的顯影劑。然而在 1997 年時發現，使用含釷離子顯影劑進行核磁共振造影的病患，會產生腎因性全身纖維病變，甚至造成少數病患死亡。既然釷離子有毒且昂貴，所以我們想找出一個製造簡便、效果佳、對人體無害的顯影劑，以符合綠色化學基本原則之「設計更有效，而且低毒或無毒的化合物」。於是我們使用同樣具有多個未成對電子且有強順磁性的亞鐵離子( $Fe^{2+}$ ，價電子組態： $3d^6$ )，與生活中常見的茶，來製作顯影劑。

## 貳、研究目的

製作出方便操作、低成本、無毒害、效果佳、穩定性高，且符合綠色化學的顯影劑。

## 參、研究器材與藥品

### 一、器材：

量筒、燒杯、pH meter、離心機、抽濾裝置、滴管、加熱攪拌器、磁石、離心管、溫度計、秤量紙、電子天平、刮勺、容量瓶、碼錶、超音波

### 二、藥品：

$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ 、 $FeCl_3$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 、NaOH、草酸鉀、乙二醇、檸檬酸鈉、碳酸鈉、鞣酸

## 肆、MRI 的基本概念

### 一、何謂 MRI?

**M (magnetic)**：訊號的來源，人體中小磁鐵的磁化

**R (resonance)**：小磁鐵激發偵測的原理，小磁鐵和射頻脈衝間的交互作用

**I (imaging)**：訊號轉為影像的方式

### 二、MRI 原理

由於人體主要由水和脂肪組成，水和脂肪有很多氫原子，故人體有大約 63%的氫原子，而這些氫原子核本身又具有磁場特性。MRI 就是利用磁場原理，將人體置於強大且均勻的淨磁場中，再利用特定的射頻脈衝(無線電波)，激發人體組織內的氫原子核。當有外加磁場時(在 MRI 的討論中習慣定為 Z 方向)，氫原子核的磁偶極會有兩個指向，一是和外加磁場平行且同向 (即+Z)，另一是和外加磁場平行且反向 (-Z)。雖然氫原子有震動的現象，在每一瞬間，每個氫原子指向在 X-Y 方向上會有不同，但整體看來，因為在 X-Y 平面上的分量會互相抵消，淨磁化強度仍是指向+Z 的方向，此稱為平衡狀態。為了要測量到 MRI 的訊號，必須先將淨磁化強度的方向移開 Z 軸，使得淨磁化強度在 X-Y 平面上有分量可供測量。

測量的過程中，儀器改變外加磁場的方向，可以使氫原子核繞著新的淨外加磁場的方向震動，使淨磁化強度的方向移開 Z 軸。讓淨磁化強度偏離主磁場需要外加能量，故偏離主磁場的淨磁化強度稱為激發狀態，使之偏離的過程稱為激發。在氫原子核吸收能量，使磁偶極方向偏離主磁場方向之後，若將外加磁場關閉，氫原子核必須釋放能量，回到較低能量狀態，與主磁場方向對齊，這個回復的過程稱為弛緩。由於氫原子核的淨磁化強度在方向上有改變，即 X-Y 分量、Z 分量有量上的變化，若在 X-Y 平面上放一個垂直的線圈，則可因磁場變化而產生感應電流，接收到淨磁化強度變化的訊號。所量到 X-Y 分量隨時間減弱的訊號稱為是 MRI 技術所量測的最主要的訊號。在外加磁場關閉後，氫原子核要從激發狀態回到平衡狀態，與主磁場對齊，主要有兩個互相獨立的歷程，分別稱為自旋晶格弛緩和自旋自旋弛緩，分別是 Z 分量回復到原來強度的 63%和 X-Y 分量減少到原來強度的 37%，其弛緩的時間常數分別稱為  $T_1$  和  $T_2$ ，故又稱為  $T_1$  弛緩和  $T_2$  弛緩。

研究者可透過各組織間  $T_1$  弛緩與  $T_2$  弛緩的不同，形成可區分不同組織的影像。

## 伍、研究過程與方法

### 一、茶種類的選擇與泡茶方式：

#### (一) 老茶、紅茶、烏龍茶、綠茶何者與 $\text{Fe}^{2+}$ 反應，效果較好？

1. 各取 30g 的綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶，分別置於 500mL 熱水(100°C 沸騰的蒸餾水)沖泡，並靜置 1 小時。
2. 將上述各種茶液，分別過濾後，留下濾液。
3. 配製 0.1M  $\text{FeCl}_2$  溶液 250mL 及 1M  $\text{NaOH}$  溶液 250mL。
4. 分別取步驟 1.所泡製的綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶各 30mL，加入  $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ 20mL。
5. 逐滴加入  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，使各混合液的 pH 值達到 6，並持續攪拌 1hr。
6. 離心，可得沈澱，再以水回溶，取溶液送測 MRI。

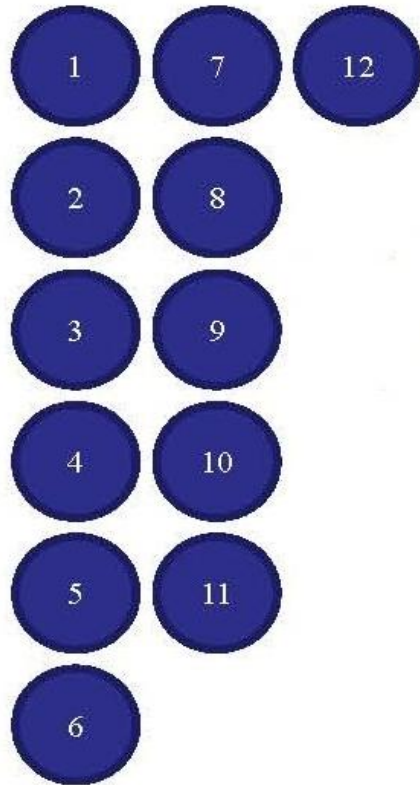
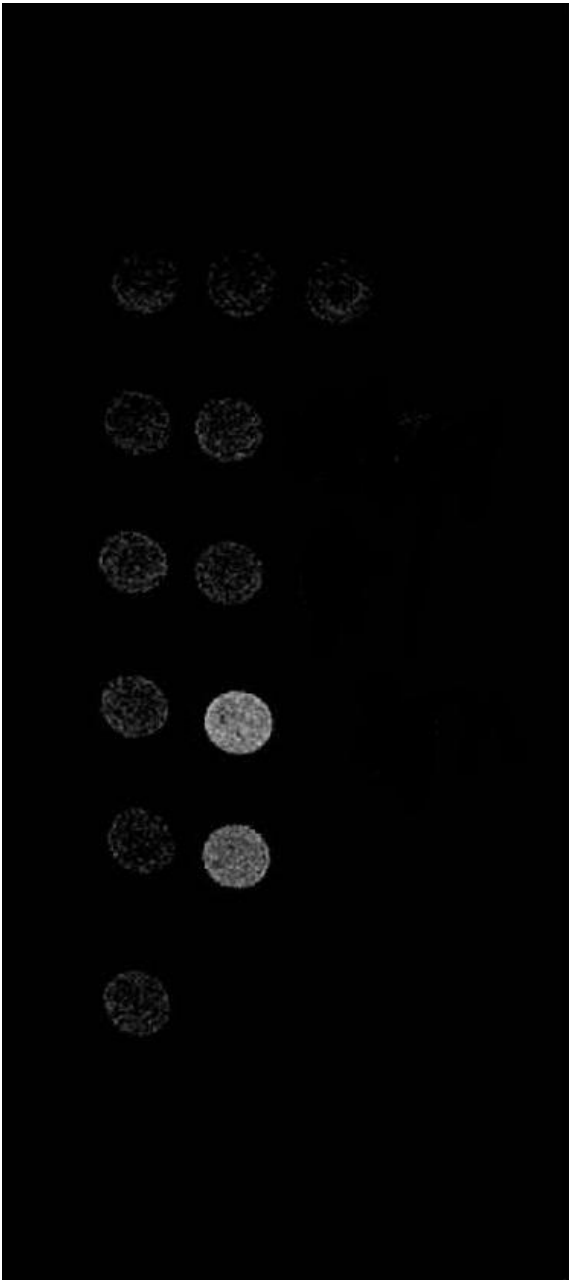
#### (二) 熱泡、冷泡，何種泡茶方式，效果較好？

1. 各取 30g 的綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶，分別置於 500mL 冷水(25°C 蒸餾水)沖泡，並放置冰箱冷藏 1 天。
2. 將上述各種茶液，分別過濾後，留下濾液。
3. 配製 0.1M  $\text{FeCl}_2$  溶液 250mL 及 1M  $\text{NaOH}$  溶液 250mL。
4. 分別取步驟 1.所泡製的綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶各 30mL，加入  $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ 20mL。
5. 逐滴加入  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，使各混合液的 pH 值達到 6，並持續攪拌 1hr。
6. 離心，可得沈澱，再以水回溶，取溶液送測 MRI。

#### (三) 濃茶、淡茶，茶液的濃度是否影響 MRI 的效果？

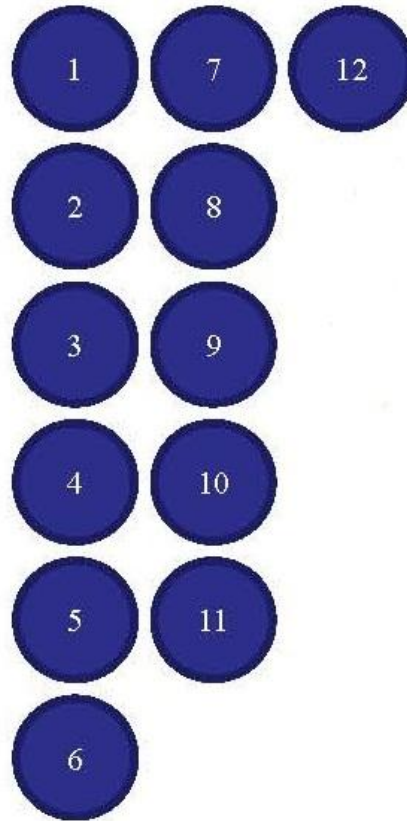
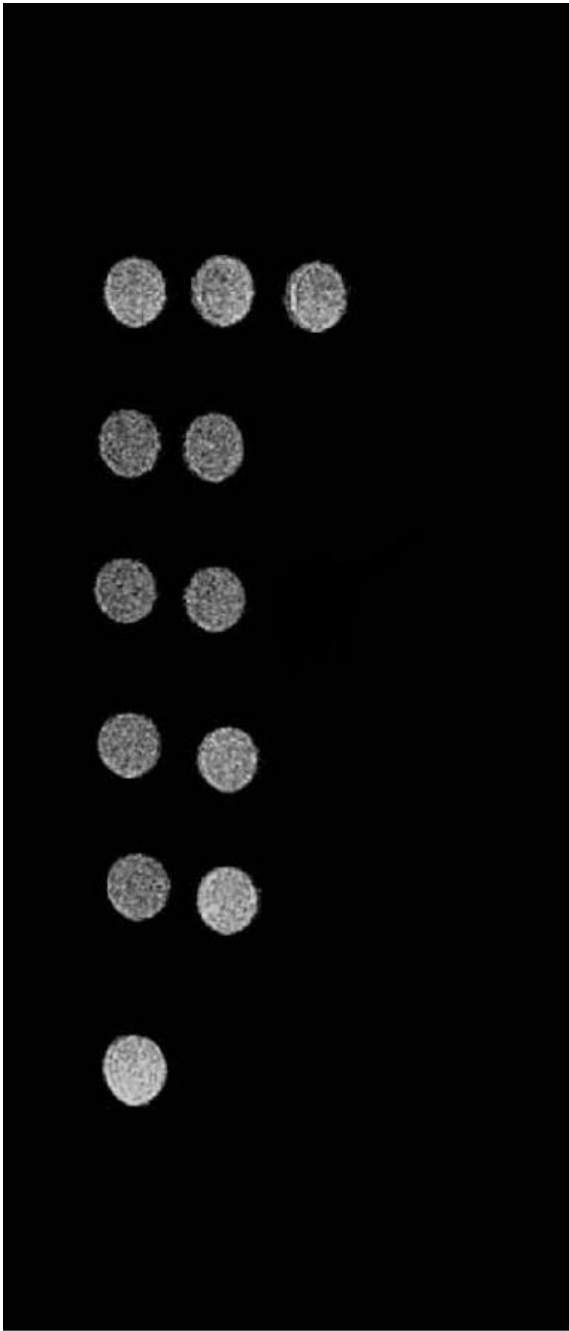
1. 各取 30g 的綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶，分別置於 100mL 熱水(100°C 沸騰的蒸餾水)沖泡，並靜置 1 小時。
2. 將上述各種茶液，分別過濾後，留下濾液。
3. 配製 0.1M  $\text{FeCl}_2$  溶液 250mL 及 1M  $\text{NaOH}$  溶液 250mL。
4. 分別取步驟 1.所泡製的綠茶、紅茶、烏龍茶、老茶各 30mL，加入  $\text{FeCl}_{2(\text{aq})}$ 20mL。
5. 逐滴加入  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ，使各混合液的 pH 值達到 6，並持續攪拌 1hr。
6. 離心，可得沈澱，再以水回溶，取溶液送測 MRI。

附圖(一) 送測 MRI(T<sub>1</sub>)結果



T1

附圖(二) 送測 MRI(T<sub>2</sub>)結果



T2

附表(一) 各種茶類在不同沖泡方式與不同濃度下，送測 MRI 結果一覽表

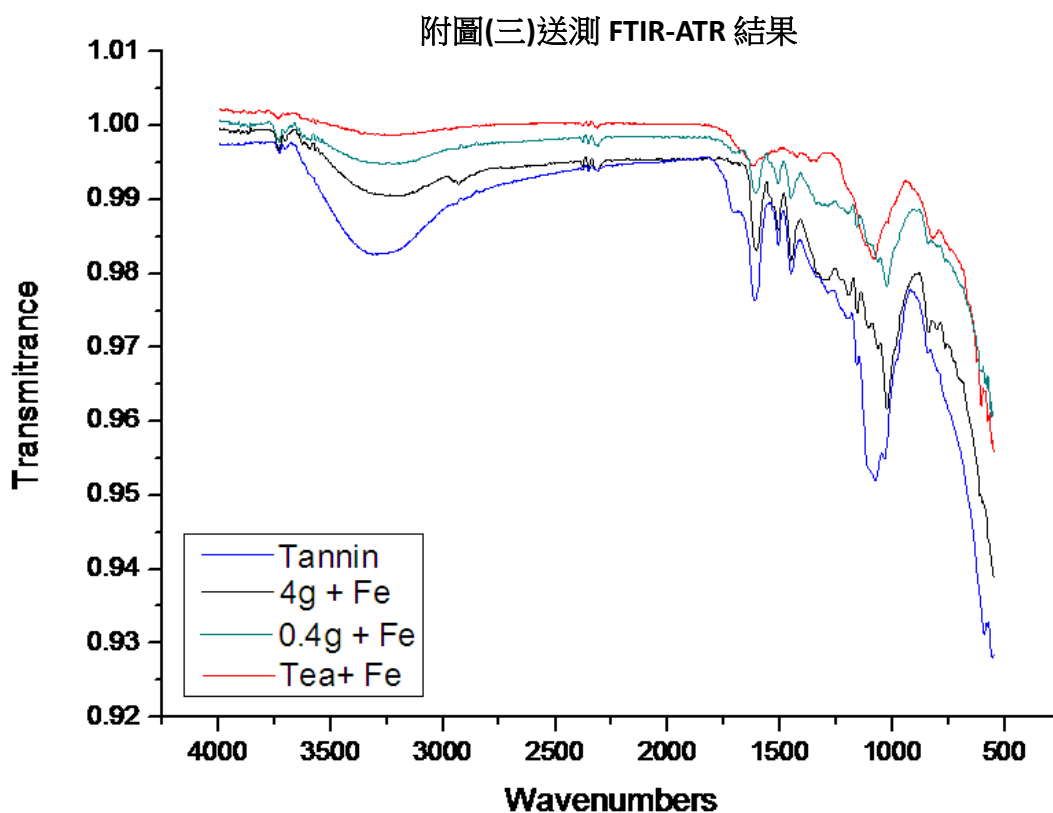
編號	茶葉種類	沖泡方式	濃度(30g 茶葉/mL 水)	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>
1	老茶	熱泡	30g 茶葉/100mL 水	0~44	0~191
2	老茶	熱泡	30g 茶葉/500mL 水	0~42	0~158
3	老茶	冷泡	30g 茶葉/500mL 水	0~67	0~177
4	紅茶	熱泡	30g 茶葉/100mL 水	0~69	0~183
5	紅茶	熱泡	30g 茶葉/500mL 水	0~64	0~173
6	紅茶	冷泡	30g 茶葉/500mL 水	0~66	0~211
7	烏龍茶	熱泡	30g 茶葉/100mL 水	0~47	0~207
8	烏龍茶	熱泡	30g 茶葉/500mL 水	0~82	0~173
9	烏龍茶	冷泡	30g 茶葉/500mL 水	0~60	0~167
10	綠茶	熱泡	30g 茶葉/100mL 水	0~186	0~193
11	綠茶	熱泡	30g 茶葉/500mL 水	0~132	0~206
12	綠茶	冷泡	30g 茶葉/500mL 水	0~50	0~203

註：透過圖像分析軟體 Image J 來分析 MRI 送測結果。其中，數值越低代表在圖像中的顯現越暗；數值越高則顯現出越亮的圖像。T<sub>1</sub> 影像表現出顯影劑在 MRI 檢測的顯亮結果，影像越亮表示顯影劑的顯影效果越好；而 T<sub>2</sub> 影像則表示顯暗結果，影像越暗表示顯影效果越佳。由上表的結果我們發現：只有熱泡的綠茶與亞鐵離子反應所得的結果，在 T<sub>1</sub> 有較好的顯影效果。但是在 T<sub>2</sub> 的部分，則全部的結果都不理想，推測應該與反應生成的沉澱物有關。



## 二、利用紅外線光譜(FTIR-ATR)來測定綠茶與亞鐵離子反應的沉澱物：

由於綠茶溶液中含有鞣酸(Tannic acid)，而鞣酸與亞鐵離子反應，結合生成鞣酸亞鐵的傾向極大(  $K$  值為  $10^{13} \sim 10^{14}$ ，參考資料 2 )。因此，我們推測管內的沉澱物應為鞣酸亞鐵。為了證實我們的推測，我們將鞣酸，鞣酸與亞鐵離子反應的鞣酸亞鐵沉澱( 4g 鞣酸 +  $Fe^{2+}$ 、0.4g 鞣酸 +  $Fe^{2+}$  )，還有綠茶與亞鐵離子反應的沉澱，一起送測紅外線光譜(FTIR-ATR)，結果如下圖所示。由下圖結果，我們可以看出，綠茶與亞鐵離子反應所形成的沉澱，和鞣酸以及鞣酸亞鐵有著極相似的光譜吸收，證明綠茶與亞鐵離子的沉澱物應該也是鞣酸亞鐵。



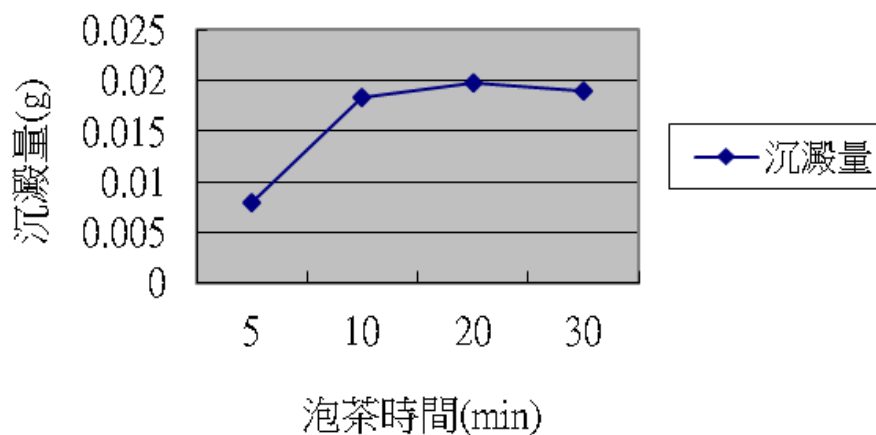
我們嘗試尋找有關鞣酸與亞鐵離子反應的相關文獻，結果發現早在 1960 年，化學家就發現鞣酸與亞鐵離子的強結合性。然而多年來，卻沒有任何有關鞣酸亞鐵的結構證明。原因就在於鞣酸與亞鐵離子極易形成鞣酸亞鐵的錯合物，但該錯合物的結構龐大複雜，無法形成晶體，所以一直沒有 X-ray 的結構證明。因此，我們便藉由紅外線光譜，看出綠茶與亞鐵離子反應所得的沉澱，和鞣酸與亞鐵離子反應所得的沉澱(鞣酸亞鐵)有極相似的光譜吸收，證明兩者有相同的官能基，有相同的鍵結，間接證明兩者應屬於相同的化合物。

### 三、鞣酸亞鐵的沈澱造成 MRI 結果不佳，如何防止鞣酸亞鐵沈澱？

(一) 改變泡茶時間的長短，控制鞣酸的濃度，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

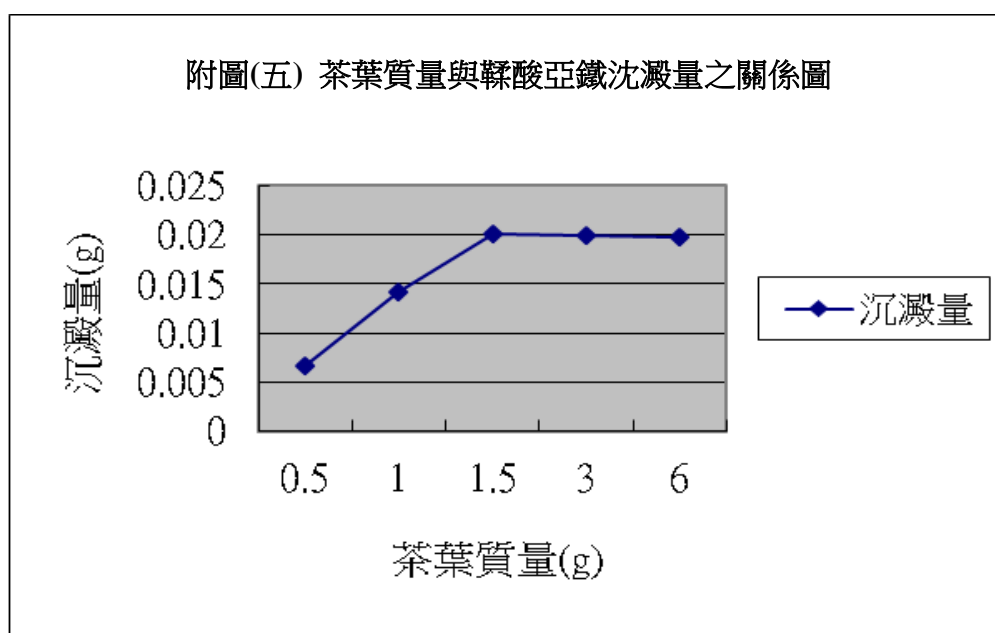
100mL 沸水，6g 綠茶茶葉，藥品 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1M，pH 值 2.77)				
泡茶時間	30 分	20 分	10 分	5 分
pH 值(茶液)	5.27	5.34	5.32	5.35
pH 值(茶+ $\text{Fe}^{2+}$ )	3.60	3.58	3.50	3.51
$\text{Fe}^{2+}$ ：茶(體積比)	10mL：30mL	10mL：30mL	10mL：30mL	10mL：30mL
溫度(茶液)	35°C	31.5°C	35°C	34°C
沉澱收集	離心 2 次，5 分鐘/次，烘乾，隔夜後秤重			
沉澱量(克)	0.0190	0.0198	0.0184	0.0080

附圖(四) 泡茶時間與鞣酸亞鐵沈澱量之關係圖









(二) 改變茶葉的質量，控制鞣酸的濃度，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

100mL 沸水，藥品 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1M，pH 值 2.76)，泡茶時間：20 分					
茶葉質量	6g	3g	1.5g	1.0g	0.5g
pH 值(茶液)	5.44	5.49	5.48	5.45	5.50
pH 值(茶+ $\text{Fe}^{2+}$ )	3.58	3.56	3.55	3.59	3.53
$\text{Fe}^{2+}$ ：茶(體積比)	10mL：30mL	10mL：30mL	10mL：30mL	10mL：30mL	10mL：30mL
溫度(茶液)	35°C	35°C	35°C	35°C	35°C
沉澱收集	離心 2 次，5 分鐘/次，烘乾，隔夜後秤重				
沉澱量(克)	0.0198	0.0200	0.0201	0.0142	0.0066









(三) 以草酸鉀作為配基，並嘗試不同的比例和反應順序，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

100mL 沸水，1.5g 綠茶茶葉，藥品： $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1M)，配基： $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0.1M)					
$\text{Fe}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{茶}$ =1 : 1 : 3(體積比)		$\text{Fe}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{茶}$ =1 : 2 : 3(體積比)		$\text{Fe}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} : \text{茶}$ =2 : 1 : 3(體積比)	
反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) + 茶	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{茶}$ ) + $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) + 茶	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{茶}$ ) + $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) + 茶	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{茶}$ ) + $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
					

(四) 以檸檬酸鈉作為配基，並嘗試不同的比例和反應順序，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

100mL 沸水，1.5g 綠茶茶葉，藥品： $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0.1M)，配基： $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (0.1M)

$\text{Fe}^{2+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} : \text{茶}$ $= 1 : 1 : 3$ (體積比)		$\text{Fe}^{2+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} : \text{茶}$ $= 1 : 2 : 3$ (體積比)		$\text{Fe}^{2+} : \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-} : \text{茶}$ $= 2 : 1 : 3$ (體積比)	
反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{茶}$ ) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) + 茶	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{茶}$ ) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) + 茶	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{茶}$ ) + $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$	反應順序： ( $\text{Fe}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ ) + 茶
					

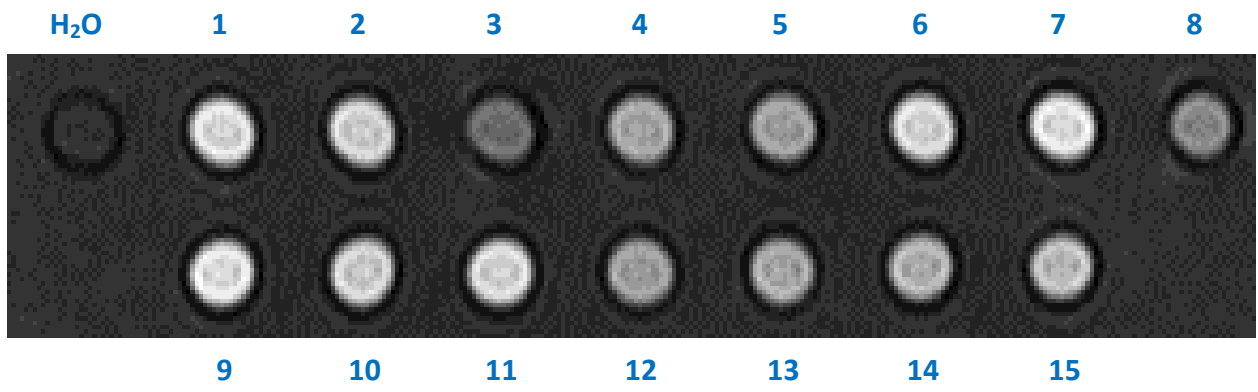
(五) 將視觀效果較佳的溶液，送測 MRI：

附表(二) 各種配基、反應順序與各反應物比例與 MRI 結果一覽表

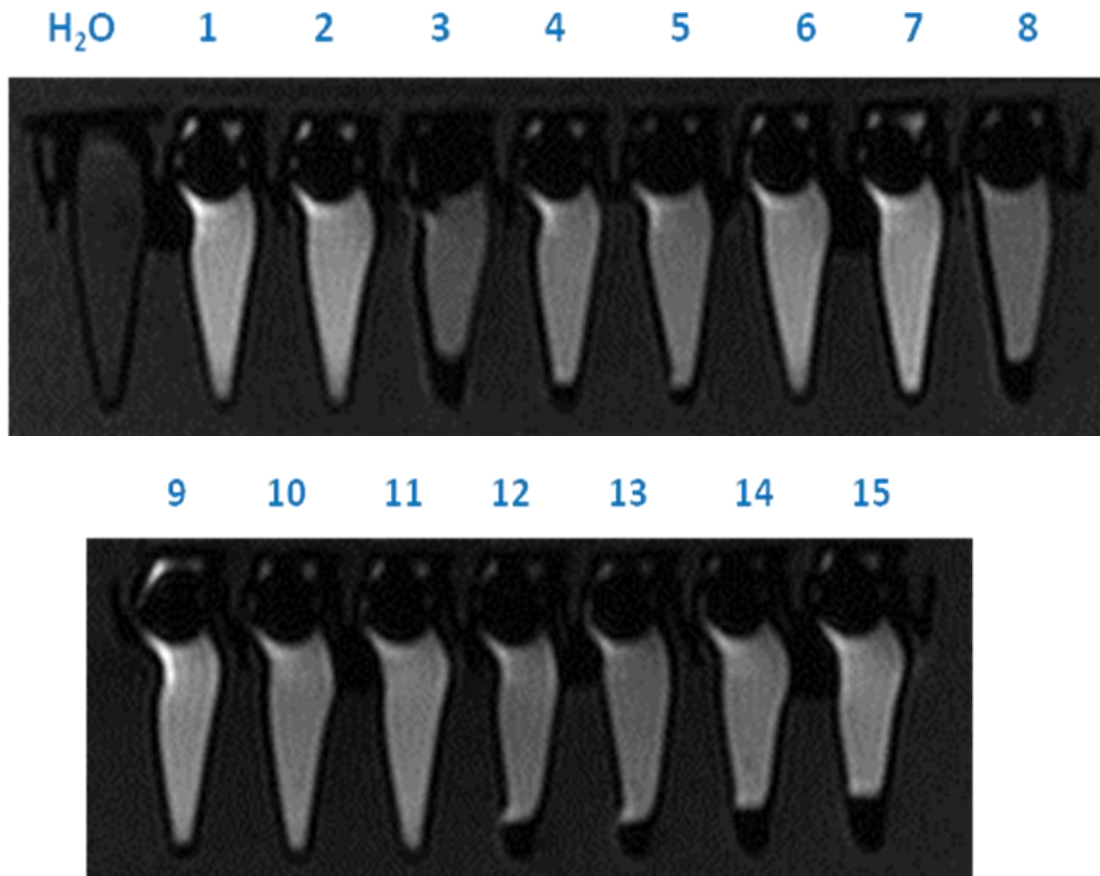
編號	配基種類	順序	Fe <sup>2+</sup> ：配基： 茶(體積比)	是否有 沉澱	T1 影像 分析(註)	T2 影像 分析(註)
1	草酸鉀 (K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 草酸鉀	1 : 2 : 3	有	182~247	43~103
2		(Fe <sup>2+</sup> + 草酸鉀) + 茶	1 : 2 : 3	有	173~228	32~99
3	乙二醇	(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 乙二醇	2 : 1 : 3	有	85~132	14~43
4	檸檬酸鈉 (Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )	(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 檸檬酸鈉	1 : 1 : 3	有	134~188	15~53
5		(Fe <sup>2+</sup> + 檸檬酸鈉) + 茶	1 : 1 : 3	有	130~184	6~51
6		(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 檸檬酸鈉	1 : 2 : 3	沒有	175~243	38~135
7		(Fe <sup>2+</sup> + 檸檬酸鈉) + 茶	1 : 2 : 3	沒有	181~255	38~110
8		(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 檸檬酸鈉	2 : 1 : 3	有	105~157	4~46
9		(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 檸檬酸鈉(pH7.03)	1 : 2 : 3	沒有	181~255	68~149
10		(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 檸檬酸鈉 + 碳酸鈉	1 : 2 : 3	沒有	165~239	45~122
11		(Fe <sup>2+</sup> + 茶) + 檸檬酸鈉(pH6.50)	1 : 2 : 3	沒有	180~245	79~163
12	未加其他配基 (作為對照組)	Fe <sup>2+</sup> + 茶(0.5g/100mL 水)	1 : 3(Fe <sup>2+</sup> : 茶)	有	131~188	117~192
13		Fe <sup>2+</sup> + 茶(1.0g/100mL 水)	1 : 3(Fe <sup>2+</sup> : 茶)	有	124~196	62~154
14		Fe <sup>2+</sup> + 茶(1.5g/100mL 水)	1 : 3(Fe <sup>2+</sup> : 茶)	有	138~207	45~102
15		Fe <sup>2+</sup> + 茶(3.0g/100mL 水)	1 : 3(Fe <sup>2+</sup> : 茶)	有	152~221	15~85

註：人體中的組織與器官，絕大部分是水，所以我們以水作為對照組，測量出水的 T<sub>1</sub> 數值為 8~64，而 T<sub>2</sub> 數值為 93~219。由上表的結果我們發現：第 7 號樣本的效果最佳，在 T<sub>1</sub> 的部分最高可達 255，而 T<sub>2</sub> 的最低值也比水的最低值還低。也就是說以檸檬酸鈉作為配基，在 Fe<sup>2+</sup>：檸檬酸鈉=1：2 的時候，不僅沒有鞣酸亞鐵的沉澱生成，同時所得的溶液送測 MRI 的結果，在 T<sub>1</sub> 與 T<sub>2</sub> 的顯影有著絕佳的效果。

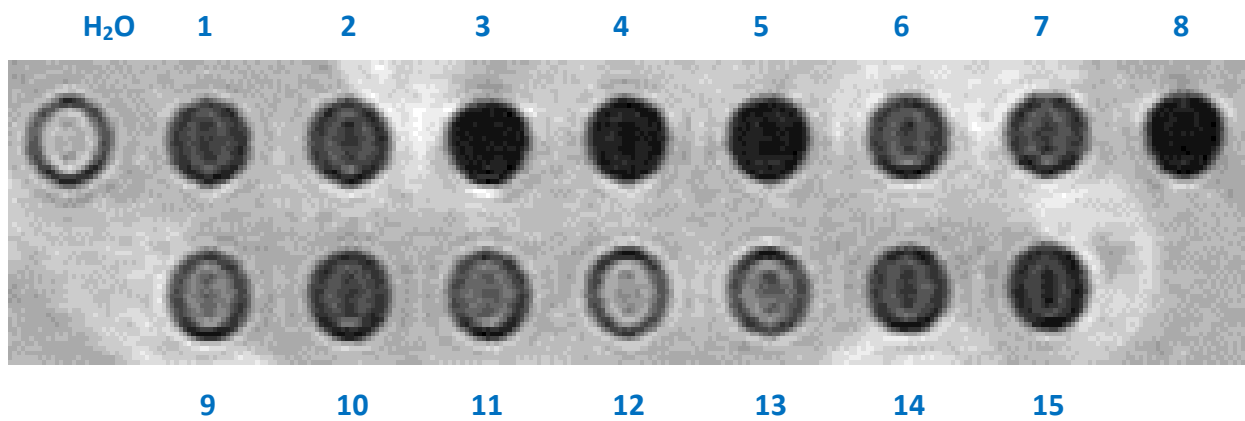
附圖(六) 送測 MRI(T<sub>1</sub> image)俯瞰圖



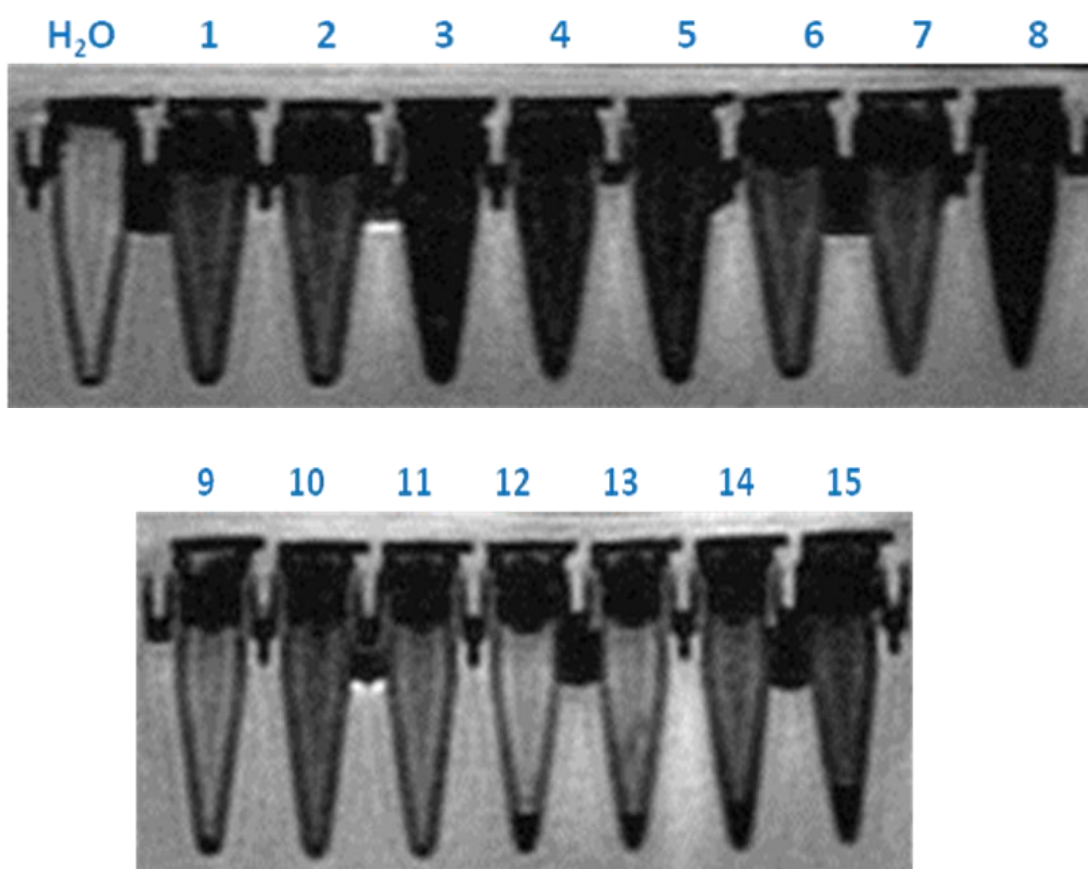
附圖(七) 送測 MRI(T<sub>1</sub> image)剖面圖



附圖(八) 送測 MRI( $T_2$  image)俯瞰圖



附圖(九) 送測 MRI( $T_2$  image)剖面圖





## 陸、研究結果

### 一、茶種類的選擇、泡茶方式與茶液的濃度：

(一) 由附圖(一)送測 MRI( $T_1$ )結果可以發現：

以熱泡的綠茶效果最好、最明顯。我們發現熱泡比冷泡所溶出的鞣酸更多，其中又以綠茶溶出的鞣酸最多；這是因為綠茶為未發酵茶，製茶過程中未經發酵處理，所以鞣酸比較沒有受到破壞而變質。

(二) 由附表(一)及附圖(一)、(二)結果可以發現：

茶液的濃度對於 MRI 結果的影響並不明顯；在附圖(一)中，10 號管與 11 號管，兩者濃度比為 5：1，但在 MRI 的結果中卻相差不大。

### 二、測定綠茶與亞鐵離子反應的沉澱物：

因為茶溶液為一混合物，裡面有許多物質，為了證明綠茶與亞鐵離子反應的生成物是鞣酸亞鐵，我們藉由紅外線光譜(FTIR-ATR)來測定鞣酸、鞣酸與亞鐵的沉澱物以及綠茶與亞鐵離子的沉澱物。從光譜結果可以看出，綠茶與亞鐵的沉澱物和鞣酸，還有鞣酸與亞鐵的沉澱物，三者有極相似的光譜吸收，證明綠茶與亞鐵離子的沉澱應為鞣酸亞鐵。

### 三、鞣酸亞鐵的沈澱造成 MRI 結果不佳，如何防止鞣酸亞鐵沈澱？

(一) 改變泡茶時間的長短，控制鞣酸的濃度，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

由附圖(四)結果可以發現：

當泡茶時間達一定的時間(10 分鐘)後，同質量的茶葉所能溶解出的鞣酸達一定量，此時泡茶時間的長短不影響鞣酸亞鐵的沈澱量。

(二) 改變茶葉的質量，控制鞣酸的濃度，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

由附圖(五)、(七)、(九)結果可以發現：

當茶葉的質量達一定量(1.5g)之後，即使茶葉的質量再多，所溶解出的鞣酸雖然也多，但由於  $Fe^{2+}$  為限量試劑，所以得到的沈澱也趨於定值。然而，當我們採用低濃度的茶液做反應時，雖然沈澱量減少，但由肉眼觀察仍可清楚看見沈澱顆粒，(見附圖(七)與附圖(九)，MRI 的剖面圖)不僅粒徑過大，而且粒徑範圍分散很廣。對於用作 MRI 的顯影劑而言，仍屬不佳的品質。

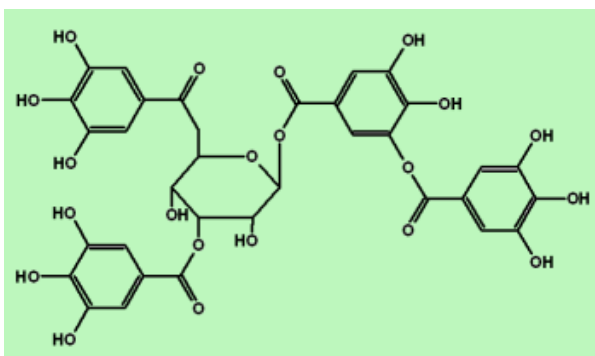
(三) 利用其他配基，並嘗試不同的比例和反應順序，以防止鞣酸亞鐵沈澱生成：

由附圖(六)~(九)的 MRI 結果可以發現：

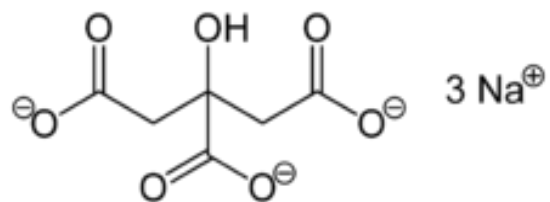
利用草酸根( $C_2O_4^{2-}$ )或檸檬酸根( $C_6H_5O_7^{3-}$ )等其他配基，可有效防止鞣酸亞鐵沈澱，但又不妨礙亞鐵和鞣酸的反應；其中，又以檸檬酸根的效果遠比草酸根的效果佳。因為部分草酸根會與  $Fe^{2+}$  形成黃色的草酸亞鐵沈澱，而影響 MRI 的測定結果；再者草酸根亦容易造成人體結石的形成，所以，檸檬酸根成為本研究的最佳選擇。另外，當  $Fe^{2+}$ ：配基的莫耳數比為 1：2 時，均能有效防止鞣酸亞鐵沈澱。最後，由 MRI 結果可發現：反應順序並不影響最後產物生成，這是因為產物的生成主要還是取決於配基的螯合力大小所致。

## 柒、結論

鞣酸(tannic acid，又稱單寧酸，鞣質)具有多個經基，屬於多牙基的配基(結構式見下圖一)，不僅可與亞鐵離子形成螯合物，亦有機會可與多個亞鐵離子結合；因此在鞣酸與亞鐵離子之間相互錯合之下，容易形成巨大且複雜的錯合物而發生沉澱。然而為了製備合用的顯影劑，我們需要亞鐵離子與鞣酸結合但又不能產生沉澱，所以我們想到利用其它配基(如：乙二胺、草酸根和檸檬酸根)先與亞鐵離子螯合，再與鞣酸進行結合，如此以避免亞鐵離子與鞣酸相互錯合而發生沉澱。經過多次實驗，我們發現檸檬酸鈉(結構式，見下圖二)為一個很好的配基；不僅無毒性、具有 pH 調節性能及良好的穩定性，而且是日常生活中極為常見的食品添加物。在實驗進行中，我們僅加入綠茶的茶液、亞鐵離子以及檸檬酸鈉，完全符合綠色化學的基本原則：「設計更有效，而且低毒或無毒的化合物」。最令人興奮的是，我們做出的顯影劑在 MRI 的測量下有極佳的顯影效果。目前使用含鐵的顯影劑(例： $[FeEDTA]$ )，只在  $T_2$  顯影，在  $T_1$  顯影對比效果差；而我們所製備的顯影劑，不但在  $T_2$  顯影效果佳(亮度顯暗)，甚至在  $T_1$  顯影(亮度顯亮)也具有極佳的效果，可以同時進行  $T_1$  與  $T_2$  的測量，節省時間，減少成本。



圖(一)鞣酸結構式(摘自網路資料，  
百度百科：<http://baike.baidu.com/view/457462.htm>)



圖(二)檸檬酸鈉結構式(摘自網路資料，  
維基百科：

<http://zh.wikipedia.org/zh-tw/%E6%9E%B8%E6%A9%BC%E9%85%B8%E9%92%A0>)

## 捌、參考資料

1. 四氧化三鐵奈米粒子在核磁共振造影顯影劑的應用/黃韋翔/國立成功大學化學研究所/碩士論文
2. J.D.HEM. Complexes of Ferrous Iron With Tannic Acid. *GEOLOGICAL SURVEY WATER-SUPPLY PAPER 1459-D*, 1960
3. Carl J. Miles and Patrick L. Brezonik. Oxygen Consumption in Humic-Colored Waters By a Photochemical Ferrous-Ferric Catalytic Cycle. *Environmental Science & Technology Volume 15, Number 9, September* ,1981
4. Horace D. Graham. Stabilization of the Prussian Blue Color in the Determination of Polyphenols. *J. Agric. Food Chem.* 1992, 40, 801-805
5. Yunan Zhou, Xin-Hui Xing, Zehua Liu, Liwen Cui, Anfeng Yu, Qusn Feng, Haijun Vang. Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. *Chemosphere* 72 (2008) 290–298
6. Jan-Ving Veh, Li-Hui Hsieh, Kaun-Tzer Wu, Cheng-Fang Tsai. Antioxidant Properties and Antioxidant Compounds of Various Extracts from the Edible Basidiomycete *Grifola Frondosa*(Maitake) *Molecules* **2011**, 16, 3197-3211