

### 3种油脂抗氧化剂的低场核磁共振弛豫特性 变化规律的主成分分析

陈利华,王欣\*,朱文冉,毛锐

(上海理工大学 食品质量与安全研究所,上海,200093)

**摘要** 研究了3种不同浓度的油脂抗氧化剂:植物甾醇酯(PSE)、 $V_E$ 、特丁基对苯二酚(TBHQ)的乙醇或三油酸甘油酯体系的低场核磁共振(low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)弛豫特性,并对结果进行了主成分分析。结果表明:乙醇体系中,当PSE或 $V_E$ 体积分数达2%,TBHQ体积分数达4%时,多组分弛豫图谱中出现新的弛豫峰 $T_{21}$ 峰,且随PSE、 $V_E$ 、TBHQ浓度的增大,峰面积比例 $S_{21}$ 增大, $S_{22}$ 相对减小;此外,随 $V_E$ 、TBHQ浓度的增加, $T_{21}$ 增大, $T_{22}$ 减小;但PSE浓度对体系的 $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 的影响较小;在三油酸甘油酯体系中,当PSE、 $V_E$ 、TBHQ体积分数分别达到3%、3%、7%时,多组分弛豫图谱中出现新的弛豫峰,且随PSE、 $V_E$ 、TBHQ浓度的增加, $T_{22}$ 、 $T_{23}$ 相对减小,而 $T_{21}$ 基本不变; $S_{21}$ 相对增大, $S_{22}$ 、 $S_{23}$ 变化不显著。经主成分分析(principal components analysis, PCA)后,可在PCA得分图上明显区分乙醇和三油酸甘油酯体系,且各抗氧化剂-浓度梯度呈规律性分布,表明PCA分析有利于对油脂抗氧化剂的LF-NMR弛豫特性变化规律的提炼及体系间整体差异的反映。

**关键词** 低场核磁共振(LF-NMR);抗氧化剂;弛豫特性;主成分分析

在油脂及含油食品体系中,添加抗氧化剂可防止或延缓食品体系氧化变质及由氧化所导致的褪色、褐变等品质劣变的发生<sup>[1]</sup>。如高佳佳等<sup>[2]</sup>比较了天然抗氧化剂,例如迷迭香提取物、茶多酚、 $V_E$ 及人工合成抗氧化剂特丁基对苯二酚(TBHQ)对棉籽油抗氧化性能的影响,发现各抗氧化剂的抗氧化性能依次为TBHQ>迷迭香>茶多酚> $V_E$ 。贾承胜<sup>[3]</sup>等的研究表明,植物甾醇酯(phytosterol esters, PSE)对鱼油具有显著的抗氧化作用。LILON<sup>[4]</sup>等的研究亦表明,添加天然或人工合成抗氧化剂均有利于提高普通植物油和高油酸含量植物油的油脂氧化稳定指数(oil stability index, OSI),改善其氧化稳定性。

近年来,在食用油品质检测的研究中,研究者发现基于氢质子在低于0.5T的磁场强度中的波谱响应(低场核磁共振, low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)<sup>[5]</sup>,如弛豫过程对应的时间常数及其面积比例等弛豫信息,可以反映被测体系中氢质子的状态及变化。如夏义苗<sup>[6]</sup>研究了大豆油和玉米油煎炸薯条过程LF-NMR弛豫特性的变化规律,发现随煎炸时间的延长, $T_{21}$ 峰弛豫时间呈下降趋势,而峰面积比

例 $S_{21}$ 呈增大趋势。樊之雄等<sup>[7]</sup>发现棕榈油在150℃和180℃下, $S_{21}/S_{22}$ 与油酸和棕榈酸比值呈显著正相关,说明可以利用LF-NMR弛豫特性反映油脂脂肪酸比率。赵婷婷<sup>[8]</sup>等通过对不同比例煎炸猪油掺杂的食用猪油样品的低场核磁共振弛豫特性及脂肪酸组成的相关性的研究发现,样品的LF-NMR弛豫特性与其脂肪酸组成和含量的变化间存在良好的相关性。ZVEREV等<sup>[9]</sup>的研究则表明,利用葵花籽油的LF-NMR弛豫特征峰比例面积之比( $S_{22}/S_{23}$ )可有效预测其油酸、亚油酸含量的变化。然而,值得注意的是,除含有三酰甘油酯外,食用油脂一般还含有一定量的、对油脂品质及储存稳定性有积极作用的抗氧化剂,但其低场核磁共振弛豫特性还未有文献进行系统的研究报道。

另一方面,LF-NMR弛豫特性一般可包含单组份弛豫时间( $T_{2w}$ )、多组分弛豫图谱中各弛豫峰对应的弛豫时间 $T$ (单位:ms)和各弛豫峰所占的面积比例等,原始信息丰富但又可能包含部分冗余信息,这就使直观的分析比较往往难以有效反映样品的变化规律及样品间的整体差异。研究表明,应用主成分分析(principal components analysis, PCA)可以在不丢失原始变量信息的情况下排除多个化学信息中相重叠的部分,并对降维后的特征向量进行线性分类,最后在PCA的散点图上显示样品之间的整体品质差异<sup>[10]</sup>。

第一作者:硕士研究生(王欣副教授为通讯作者, E-mail: 18918629281@126.com)。

基金项目:国家自然科学基金项目(NSFC31201365)

收稿日期:2015-09-14, 改回日期:2015-11-02

如 DOURTOGLOU<sup>[11]</sup> 等发现对不同掺伪比例橄榄油的脂肪酸组成进行 PCA 分析,有利于区分橄榄油和掺伪样品。

因此,为了进一步丰富油脂体系的 LF-NMR 弛豫特性基本规律,本文以天然抗氧化剂中的 PSE、 $V_E$  和人工合成抗氧化剂中使用最广泛的脂溶性酚类抗氧化剂——TBHQ 为研究对象,主要对其在乙醇或三油酸甘油酯体系中的弛豫特性进行了研究,并应用主成分对所获得的弛豫特性数据进行提炼分析,从而为利用 LF-NMR 技术分析油脂品质变化提供坚实的研究基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

无水乙醇、特丁基对苯二酚 (TBHQ) 均为分析纯,三油酸甘油酯为化学纯,以上试剂均购于(上海国药集团化学试剂有限公司);植物甾醇酯 (PSE),购自益海嘉里食品工业有限公司;( $\pm$ )- $\alpha$ -生育酚 ( $V_E$ ) (synthetic,  $\geq 96\%$ , HPLC 级,购于 Sigma-Aldrich 中国网站)

### 1.2 仪器与设备

NMI20 型 LF-NMR 核磁共振分析仪[氢谱,磁场强度 ( $0.5 \pm 0.08$ ) T、共振频率 21.3 MHz、配套 T-Invfit 反演拟合软件和  $\Phi 15$  mm 核磁试管]上海纽迈电子科技有限公司;HH-S21 型恒温水浴锅,上海博讯实业有限公司;XW-80A 型微型旋涡混合仪,上海沪西分析仪器厂有限公司;分析天平。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品的配制

溶剂体系的选取,一方面,考虑到 PSE、 $V_E$  及 TBHQ 均能溶于无水乙醇,因此,以无水乙醇为溶剂研究 3 种抗氧化剂基本的低场核磁弛豫特性;此外,以天然油脂的主要成分——三油酸甘油酯为溶剂,研究其在油脂体系中的弛豫特性。

配制质量分数为 1% ~ 10% 的 PSE、 $V_E$  或 TBHQ 的样品体系,浓度间隔 1%,充分混合均匀,贮于常温下备用。

#### 1.3.2 LF-NMR 横向弛豫时间 ( $T_2$ ) 检测条件

准确移取 3 mL 待测样品于核磁试管中,32 ℃ 水浴 10 min 后,置于核磁探头中稳定 1 min 后,选择 CPMG 序列,在如下检测参数条件下采集信号:抗氧化剂-三油酸甘油酯体系:采样频率 (SW) = 250 kHz、重复扫描次数 (NS) = 4 次、回波个数 (echocount) =

5 000 个、半回波时间 ( $DL_1$ ) = 0.2  $\mu$ s、重复采样等待时间 (TW) = 2 000 ms;抗氧化剂-乙醇体系:采样频率 (SW) = 250 kHz、重复扫描次数 (NS) = 4 次、回波个数 (echocount) = 15 000 个、半回波时间 ( $DL_1$ ) = 0.5  $\mu$ s、重复采样等待时间 (TW) = 15 000 ms。

### 1.4 数据处理

每个试验设置 3 个平行样品,每个样品重复检测 3 次,以保证结果的可靠性。

LF-NMR 信号处理:利用 T-invfit 软件对 LF-NMR 测量得到的自由诱导指数衰减曲线进行反演拟合,得到样品的弛豫信息,如各峰的弛豫时间  $T_{2i}$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) 及其相应的峰面积比例  $S_{2i}$  ( $i = 1, 2, \dots$ )、 $T_{2w}$  等。

应用 SPSS 17.0 软件对样品的 LF-NMR 弛豫数据进行 PCA 分析,应用 Origin8.0 进行绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 LF-NMR 多组分弛豫图谱

#### 2.1.1 PSE/ $V_E$ /TBHQ-乙醇体系

无水乙醇及 PSE/ $V_E$ /TBHQ-乙醇体系的多组分弛豫图谱如图 1 所示。

由图 1 可知,作为溶剂的乙醇在 LF-NMR 多组分弛豫图谱中仅在 1 629 ms 处出现了一个响应峰。当体系中 PSE 或  $V_E$  浓度达到 2% (图 1-A、如图 1-B), TBHQ 浓度达 4% 时 (图 1-C),其多组分弛豫图谱中则会出现一个与乙醇弛豫时间相区别的新弛豫峰,其中, PSE/ $V_E$ /TBHQ-乙醇体系的  $T_{21}$  峰弛豫时间分别介于 46 ~ 63、130 ~ 230、160 ~ 350 ms,而  $T_{22}$  峰弛豫时间则分别介于 1 417 ~ 1 420、1 232 ~ 1 417、1 072 ~ 1 417 ms;此外,由图 1 中还可以发现,  $V_E$ 、TBHQ-乙醇体系的  $T_{21}$  峰均随浓度的增加呈右移的趋势,弛豫时间增大;  $T_{22}$  则逐渐减小,而 PSE-乙醇体系的  $T_{21}$ 、 $T_{22}$  随浓度变化相对较小。

这是由于,一方面,与乙醇 (相对分子质量 46) 相比, PSE、 $V_E$ 、TBHQ 的相对分子质量相对较大 (分别为 PSE: 约 672  $V_E$ : 430, TBHQ 166), 分子间作用力较强, 氢质子自由度较低, 弛豫相对加快, 弛豫时间较缩短<sup>[12]</sup>, 图 1 中表现为随相对分子质量增大 (PSE >  $V_E$  > TBHQ),  $T_{21}$  峰弛豫时间呈现减小的趋势; 且随 PSE、 $V_E$ 、TBHQ 在乙醇体系中浓度的增加, 体系中各抗氧化剂的分子数增多, 产生信号的氢质子数量也越来越多, 使信号量增大, 表现为  $S_{21}$  逐渐增大, 说明  $T_{21}$  峰可能与各抗氧化剂中所包含的氢质子所产生的核磁响应有关。

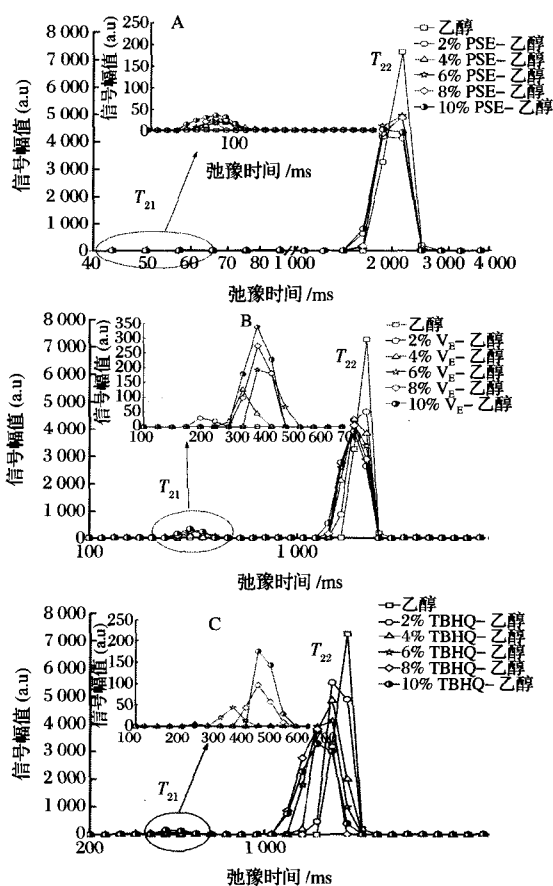


图1 PSE(A)/V<sub>E</sub>(B)/TBHQ(C)-乙醇体系的多组分弛豫图谱

Fig. 1 Multi-component relaxation map of phytosterol esters(A) / Vitamin E(B) / TBHQ(C) - ethanol system

## 2.1.2 PSE/V<sub>E</sub>/TBHQ-三油酸甘油酯体系

三油酸甘油酯、PSE/V<sub>E</sub>/TBHQ-三油酸甘油酯体系的多组分弛豫图谱如图2所示。

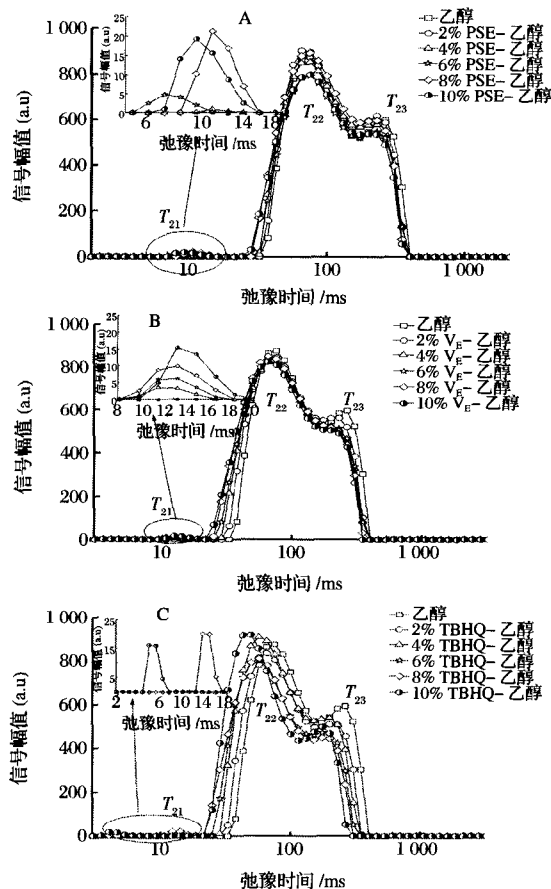


图2 PSE(A)/V<sub>E</sub>(B)/TBHQ(C)-三油酸甘油酯体系的多组分弛豫图谱

Fig. 2 Multi-component relaxation map of phytosterol esters (A) / Vitamin E(B) / TBHQ(C) - Triolein system

由图2可知,三油酸甘油酯的 LF-NMR 多组分弛豫图谱中存在2个分别位于32 ms和200 ms左右的响应峰 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ 。当三油酸甘油酯中PSE(图2-A)、V<sub>E</sub>(图2-B)、TBHQ(图2-C)的添加量分别达到3%、3%、7%时,其多组分弛豫图谱中会出现一个新的弛豫峰( $T_{21}$ ),如图2中的放大图所示,其弛豫时间分别介于6.6~7.3、7.2~8.1、6.2~6.5 ms,而 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ 与三油酸甘油酯弛豫时间相近,且随各抗氧化剂添加浓度的增加,弛豫图谱整体稍有左移。

这是由于,与乙醇体系所不同的是,二者间主要以分子间相互作用力为主,随添加浓度增加,分子间作用力相对增加,布朗运动减弱<sup>[14]</sup>,使体系弛豫时间整体减小,表现为 $T_{22}$ 、 $T_{23}$ 弛豫图谱整体左移<sup>[14]</sup>。且

另一方面,由于乙醇中包含有 $\text{CH}_3$ -、 $-\text{CH}_2$ -和 $-\text{OH}$ 基团,不仅可自身缔合还可与抗氧化剂分子间发生氢键缔合作用;各抗氧化剂溶于乙醇后,二者间的相互作用,会对与乙醇相关的氢质子的弛豫特性产生影响。具体而言,虽然PSE、V<sub>E</sub>及TBHQ均可溶于乙醇,但V<sub>E</sub>、TBHQ在乙醇中的溶解度高于PSE,且V<sub>E</sub>、TBHQ分子结构中均含有苯环结构,分子中所包含的羟基和氢质子均可与乙醇形成氢键缔合<sup>[13]</sup>,这均使体系中与乙醇相关的氢质子受到的束缚作用增强,在核磁场中的弛豫变快,图1中表现为PSE/V<sub>E</sub>/TBHQ-乙醇体系的 $T_{22}$ 峰均位于乙醇弛豫峰的左侧,弛豫时间小于乙醇,且随着各抗氧化剂浓度的增加,体系中相对自由的乙醇分子所占比例降低,其相应的氢质子核磁响应比例亦逐渐减小<sup>[14]</sup>,表现为 $S_{22}$ 呈逐渐减小趋势,这也说明 $T_{22}$ 可能主要反映了体系中与乙醇相关的氢质子的核磁响应。

随 PSE、 $V_E$ 、TBHQ 在三油酸甘油酯体系中浓度的增加,体系中各抗氧化剂的分子数增多,产生信号的氢质子数量也越来越多,使信号量增大,表现为  $S_{21}$  逐渐增大。而  $S_{22}$ 、 $S_{23}$  变化不显著。

对比同种抗氧化剂在乙醇和三油酸甘油酯体系的 LF-NMR 多组分弛豫图谱可发现,溶剂不同,其 LF-NMR 弛豫图谱亦有所不同,如抗氧化剂-乙醇体系中最多仅出现两个弛豫峰,而抗氧化剂-三油酸甘油酯体系中随浓度的增加可出现 3 个弛豫峰,且弛豫峰出现位置也不同。为了进一步分析弛豫信息的变化规律,借助于主成分分析对 3 种抗氧化剂在 2 种体系中的共 198 个样品的低场核磁弛豫信息进行深入的分析。

## 2.2 低场核磁弛豫特性的主成分分析

### 2.2.1 PSE/ $V_E$ /TBHQ-乙醇体系

对 PSE/ $V_E$ /TBHQ-乙醇体系的 LF-NMR 弛豫特性检测结果进行标准化后,利用 SPSS 软件进行 PCA 分析,并得到各主成分的贡献率如表 1 所示。

表 1 各主成分的贡献率

Table 1 Contribution ratio of each main factor

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	3.552	71.032	71.032
2	1.124	22.485	93.517
3	0.203	4.052	97.569
4	0.090	1.806	99.376
5	0.031	0.624	100.000

主成分贡献率表示该主成分反映原始指标的信息量,累计贡献率表示相应的几个主成分累计反映原始指标变量的信息量<sup>[15]</sup>。表 1 中获得了特征值大于 1 的 2 个主成分,分别记为主成分 1( $PC_1$ )、主成分 2( $PC_2$ )。 $PC_1$  和  $PC_2$  的贡献率分别为 71.032% 和 22.485%,累计贡献值达到了 93.517%;即这 2 个主成分保留了 93.517% 的原始数据信息,能较好的反映原有变量的信息。

表 2 各主成分的载荷及得分系数

Table 2 Loading and correlation coefficients of each main factor

变量	$PC_1$		$PC_2$	
	载荷	得分系数	载荷	得分系数
$T_{2w}$	0.934	0.495	0.322	0.304
$T_{21}$	-0.913	-0.485	-0.256	-0.241
$T_{22}$	0.865	0.459	0.405	0.382
$S_{21}$	-0.83	-0.440	0.500	0.472
$S_{22}$	0.639	0.339	-0.735	-0.693

载荷值是各 LF-NMR 弛豫特性与主成分  $PC_1$  之间的相关系数,由表 2 可知, $PC_1$  与  $T_{2w}$ 、 $T_{22}$  呈显著正相关,与  $T_{21}$ 、 $S_{21}$  呈显著负相关。 $PC_2$  与  $S_{22}$  呈负相关。且由得分系数可获得其相应的主成分表达式如下:

$$F_1 = 0.495T_{2w} - 0.485T_{21} + 0.459T_{22} - 0.44S_{21} + 0.339S_{22} \quad (1)$$

$$F_2 = 0.304T_{2w} - 0.241T_{21} + 0.382T_{22} + 0.472S_{21} - 0.693S_{22} \quad (2)$$

通过主成分表达式计算每个样品的得分( $F_1$ ,  $F_2$ ),并绘制 PCA 得分图,如图 3 所示。其中每个记号点分别代表此样品的 3 个平行样 3 次重复的均值。不同样品种类间的差异可通过 PCA 得分图上的间隔距离表征,间隔越远说明其差别越大,图 3 中每一个圈代表某系列样品的整体特性<sup>[16]</sup>。

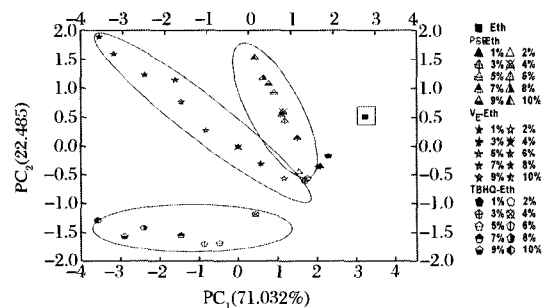


图 3 PSE/ $V_E$ /TBHQ-乙醇体系的

主成分得分图

Fig. 3 The principal components scores of phytosterol esters / Vitamin E / TBHQ-ethanol system

由图 3 可知,在 PCA 分布图中,各抗氧化剂-乙醇体系的位置均与乙醇明显区分。随各抗氧化剂浓度的增加,在  $PC_1$  轴上,抗氧化剂-乙醇体系的样品整体表现为从右向左移动的趋势;而在  $PC_2$  轴上,PSE-乙醇及  $V_E$ -乙醇体系均呈现从下向上移动的趋势,而 TBHQ-乙醇体系则在添加量为 1%~5% 时呈现下降趋势,添加量 >5% 时呈上升趋势。总体而言,浓度差越大,样品间距亦增大,说明经 PCA 分析后可有效表征抗氧化剂种类及浓度对体系 LF-NMR 弛豫特性的影响。

### 2.2.2 PSE/ $V_E$ /TBHQ-三油酸甘油酯体系

PSE/ $V_E$ /TBHQ-三油酸甘油酯体系 LF-NMR 弛豫特性检测结果进行 PCA 分析,得到相应变量在该主成分中的载荷及方差贡献率如表 3 所示。

表 3 中获得了特征值大于 1 的 2 个主成分,分别记为主成分 1( $PC_1$ )、主成分 2( $PC_2$ ), $PC_1$  和  $PC_2$  的累计贡献值达到了 80.305%,说明应用前 2 个主成分可有效地代表原始的 7 个弛豫特性指标。

表3 各主成分的贡献率

Table 3 Contribution ratio of each main factor

主成分	特征值	贡献率/%	累计贡献率/%
1	4.327	61.819	61.819
2	1.294	18.486	80.305
3	0.937	13.391	93.696
4	0.326	4.654	98.350
5	0.082	1.170	99.520
6	0.030	0.424	99.944
7	0.004	0.056	100.000

表4 各主成分的载荷及得分系数

Table 4 Loading and correlation coefficients of each main factor

变量	PC <sub>1</sub>		PC <sub>2</sub>	
	载荷	得分系数	载荷	得分系数
T <sub>2w</sub>	0.444	0.213	0.891	0.783
T <sub>21</sub>	-0.771	-0.371	0.281	0.247
T <sub>22</sub>	0.828	0.398	0.523	0.460
T <sub>23</sub>	0.843	0.405	-0.072	-0.063
S <sub>21</sub>	-0.721	-0.347	0.201	0.177
S <sub>22</sub>	-0.921	-0.443	0.256	0.225
S <sub>23</sub>	0.878	0.422	-0.195	-0.171

由表4各主成分载荷可知,PC<sub>1</sub>与T<sub>22</sub>、T<sub>23</sub>、S<sub>23</sub>呈显著正相关,与S<sub>22</sub>呈显著负相关。PC<sub>2</sub>与T<sub>2w</sub>呈正相关。由得分系数可获得其相应的主成分表达式如下:

$$F_1 = 0.213T_{2w} - 0.371T_{21} + 0.398T_{22} + 0.405T_{23} - 0.347S_{21} - 0.443S_{22} + 0.422S_{23} \quad (3)$$

$$F_2 = 0.783T_{2w} + 0.247T_{21} + 0.46T_{22} - 0.063T_{23} + 0.177S_{21} + 0.225S_{22} - 0.171S_{23} \quad (4)$$

通过主成分表达式计算每个样品的得分(F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub>),并绘制PCA得分图,如图4所示。

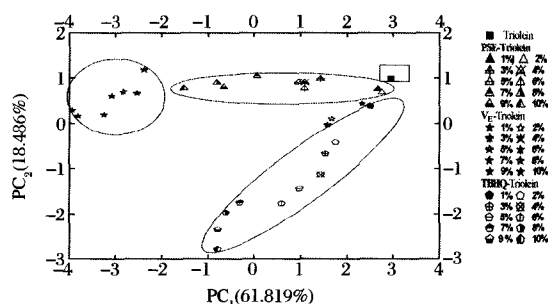


图4 PSE/V<sub>E</sub>/TBHQ-三油酸甘油酯体系的主成分得分图

Fig. 4 The principal component scores of phytosterol esters / Vitamin E / TBHQ-Triolein system

由图4可知,三油酸甘油酯位于图的右上角,3种抗氧化剂-三油酸甘油酯体系不同浓度样品的位置均可与其区分。PSE-三油酸甘油酯体系和V<sub>E</sub>-三油

酸甘油酯体系整体位于TBHQ-三油酸甘油酯体系的上方。对PSE-三油酸甘油酯体系而言,随PSE加入量的增加,其在PC<sub>1</sub>轴上呈现从右向左移动的趋势,在PC<sub>2</sub>轴上变化区间较小,但各浓度梯度间有一定区分;对V<sub>E</sub>-三油酸甘油酯体系而言,随V<sub>E</sub>添加量的增加,在PC<sub>1</sub>轴上亦呈现从右向左移动的趋势,PC<sub>2</sub>轴上,当添加量为1%~3%时,呈下降趋势,添加量为4%时出现最大值,而后亦随添加量增加呈下降趋势,各浓度梯度间有明显区分;而对于TBHQ-三油酸甘油酯体系而言,其在PC<sub>1</sub>轴上亦呈现从右向左移动的趋势,在PC<sub>2</sub>轴上呈从上往下的分布规律,且变化区间相对较大,各浓度间有明显界限。且由图4可发现,低浓度的PSE/V<sub>E</sub>/TBHQ-三油酸甘油酯体系间分布较聚集,但亦有一定区分。

LF-NMR技术结合PCA可有效实现对抗氧化剂-乙醇和抗氧化剂-三油酸甘油酯体系LF-NMR弛豫参数的降维,在PCA得分图上亦可实现对抗氧化剂加入种类及加入量的区分。

### 3 结论

(1)LF-NMR结果表明,抗氧化剂种类和浓度均会影响其LF-NMR弛豫特性。乙醇体系中,当PSE或V<sub>E</sub>体积浓度达2%,TBHQ体积浓度达4%时,多组分弛豫图谱中出现新的弛豫峰T<sub>21</sub>峰,且随PSE、V<sub>E</sub>、TBHQ浓度的增加,峰面积比例S<sub>21</sub>增大,S<sub>22</sub>相对减小;此外,随V<sub>E</sub>、TBHQ浓度增加,T<sub>21</sub>增大,T<sub>22</sub>减小,而PSE浓度对体系的T<sub>21</sub>、T<sub>22</sub>的影响相对较小;在三油酸甘油酯体系中,当PSE、V<sub>E</sub>、TBHQ体积分数分别达到3%、3%、7%时,其多组分弛豫图谱中亦出现新的弛豫峰(T<sub>21</sub>峰)。且随PSE、V<sub>E</sub>、TBHQ浓度的增加,T<sub>22</sub>、T<sub>23</sub>相对减小,T<sub>21</sub>基本不变;S<sub>21</sub>相对增大,而S<sub>22</sub>、S<sub>23</sub>变化不显著。

(2)PCA分析表明,在PCA得分图上可明显区分抗氧化剂的乙醇或三油酸甘油酯体系。PC<sub>1</sub>轴上,2种体系中的抗氧化剂均随浓度增加从右向左移动。PC<sub>2</sub>轴上,乙醇体系中,随PSE、V<sub>E</sub>浓度增加,其分布呈从下向上移动趋势,而TBHQ-乙醇体系则在添加量为1%~5%时呈现下降趋势,添加量>5%时呈上升趋势;三油酸甘油酯体系中,TBHQ-三油酸甘油酯体系在PC<sub>1</sub>轴上呈现从右向左移动的趋势,在PC<sub>2</sub>轴上呈从上往下的分布规律。V<sub>E</sub>-三油酸甘油酯体系在PC<sub>1</sub>轴上亦呈现从右向左移动的趋势,PC<sub>2</sub>轴上,当添加量为1%~3%时,呈下降趋势,添加量为4%时出

现最大值,而后亦随添加量增加呈下降趋势。而PSE-三油酸甘油酯体系变化不明显。研究总体表明,PCA分析有助于对油脂抗氧化剂的LF-NMR弛豫特性变化规律的提炼,并能更好地反映体系间的整体差异。

## 参 考 文 献

- [1] 李书国,陈辉,李雪梅. 油脂抗氧化剂分析检测技术与方法研究进展[J]. 粮食与油脂,2007(10): 42-45.
- [2] 高佳佳,郑洋,黄训端,等. 几种抗氧化剂对棉籽油氧化稳定性的影响[J]. 食品工业科技,2013,34(11): 283-286.
- [3] 贾承胜,黄晓爱,董涛,等. 植物甾醇脂肪酸酯的抗氧化作用研究[J]. 食品与机械,2008,24(6): 80-82.
- [4] MERRILL L I, PIKE O A, OGDEN L V, et al. Oxidative stability of conventional and high-oleic vegetable oils with added antioxidants[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2008, 85(8): 771-776.
- [5] 杨赫鸿,李沛军,孔保华,等. 低场核磁共振技术在肉品科学研究中的应用[J]. 食品工业科技,2012,33(13): 400-405.
- [6] 王欣,夏义苗,史然,等. 基于LF-NMR及主成分回归分析的油脂煎炸品质预测[J]. 中国食品学报,2015,15(4): 155-163.
- [7] 樊之雄,范柳萍. 基于介电常数和低场核磁共振技术的煎炸油品质分析[J]. 食品工业科技,2012,33(15): 74-78.
- [8] 赵婷婷,王欣,刘宝林,等. 煎炸猪油掺杂比例对猪油低场核磁共振弛豫特性及脂肪酸组成的影响[J]. 食品科学,2015,36(1): 6-12.
- [9] ZVEREV L V, PRUDNIKOV S M, VITYUK B Y, et al. Determination of the main fatty acids in sunflower-seed oil by a nuclear magnetic relaxation technique[J]. Journal of Analytical Chemistry, 2001, 56(11): 1 029-1 031.
- [10] BONA M T, ANDRES J M. Application of chemometric tools for coal classification and multivariate calibration by transmission and drift mid-infrared spectroscopy[J]. Analytica Chimica Acta, 2008, 624(1): 68-78.
- [11] APETREI I M, APETREI C. Detection of virgin olive oil adulteration using a voltammetric e-tongue[J]. Computers and Electronics in Agriculture, 2014, 108(0): 148-154.
- [12] CHALAND B, MARIETTE F, MARCHAL P, et al. H-1 nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese[J]. Journal of Dairy Research, 2000, 67(4): 609-618.
- [13] 李维青. 浓香型白酒与乳酸菌、乳酸、乳酸乙酯[J]. 酿酒, 2010, 37(3): 90-93.
- [14] 白怀勇,周格,王殿生. 不同浓度乙醇-水溶液核磁共振实验研究[J]. 实验技术与管理, 2013(8): 39-42.
- [15] 陈昌华,谭俊,尹健康,等. 基于PCA-RBF神经网络的烟田土壤水分预测[J]. 农业工程学报, 2010, 26(8): 85-90.
- [16] 姜潮,韩剑众,范佳利,等. 低场核磁共振结合主成分分析法快速检测掺假牛乳[J]. 农业工程学报, 2010, 26(9): 340-344.

## Principal component analysis on the LF-NMR relaxation properties of three kinds of oil antioxidants

CHEN Li-hua, WANG Xin\*, ZHU Wen-ran, MAO Rui

(Institute of Food Safety and Quality, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**ABSTRACT** The LF-NMR relaxation properties of three kinds of oil antioxidant PSE,  $V_E$ , TBHQ-ethanol or triolein systems) were studied and analyzed by Principal Component Analysis(PCA). The results indicated that, in the ethanol system, a new peak( $T_{21}$ ) would appeared on the multi-component relaxation map when the volume concentration of PSE,  $V_E$ , TBHQ reached 2%, 2% and 4% respectively. And as the concentration of  $V_E$  and TBHQ increased,  $T_{21}$  increased while  $T_{22}$  decreased. But  $T_{21}$  and  $T_{22}$  of PSE-ethanol system changed indistinctively. In the triolein system, the new relaxation peak didn't appear until the volume concentration of PSE,  $V_E$ , TBHQ reached 3%, 3% and 7% individually. And as the concentration increased,  $T_{22}$  and  $T_{23}$  values decreased while  $S_{21}$  increased. There were no obvious changes in  $T_{21}$ ,  $S_{22}$  and  $S_{23}$ . Different antioxidant systems could be classified clearly based on their principal component scores, and within each system, sample distributed regularly according to its concentration. The results demonstrated that LF-NMR relaxation properties of different oil antioxidants could be exhibited, and the overall difference between each system could be reflected clearly with the help of PCA analysis.

**Key words** LF-NMR; antioxidants; relaxation characteristics; PCA