

# 明胶-蔗糖/NaCl 体系的 LF-NMR 弛豫特性及主成分分析

黄远芬, 王欣, 刘宝林

(上海理工大学食品质量与安全研究所, 上海 200093)

**摘要:** 论文主要研究了不同浓度的蔗糖及 NaCl 对明胶凝胶体系低场核磁共振 (LF-NMR) 弛豫特性的影响, 并应用主成分分析 (PCA) 对弛豫特性及其与明胶凝冻强度的相关性进行了分析。结果表明, 随蔗糖浓度的增加, 明胶-蔗糖凝胶体系的结合水弛豫时间 ( $T_{21}$ ) 延长, 自由水弛豫时间 ( $T_{22}$ ) 和单组份弛豫时间 ( $T_{2w}$ ) 缩短, 结合水比例 ( $S_{21}\%$ ) 增大, 而自由水比例 ( $S_{22}\%$ ) 相对减少; 而随 NaCl 浓度的增加, 明胶-NaCl 凝胶体系的  $T_{21}$ 、 $T_{22}$  和  $T_{2w}$  均相对延长,  $S_{21}\%$  和  $S_{22}\%$  则分别增大和减少。两种凝胶体系之间及其与相应的溶剂之间在 PCA 得分图上均有明显的区分, 且明胶-蔗糖/NaCl 凝胶体系的凝冻强度与其 LF-NMR 主成分综合得分间存在良好的相关性。研究表明, LF-NMR 技术可以有效反映明胶-蔗糖/NaCl 凝胶体系中水分状态及其相应比例的变化, 且可反映其凝冻强度的变化, 这可为明胶应用于食品生产加工提供一定的指导作用。

**关键词:** 明胶; 低场核磁共振 (LF-NMR); 主成分分析 (PCA); 蔗糖; 氯化钠

文章编号: 1673-9078(2015)10-45-52

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2015.10.009

## Low-field Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Properties and Principal Component Analysis of Gelatin-Sucrose/Sodium Chloride Systems

HUANG Yuan-fen, WANG Xin, LIU Bao-lin

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

**Abstract:** The effects of sucrose and sodium chloride (NaCl) solutions at different concentrations on the low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxation properties of gelatin gel system were studied. Principal component analysis (PCA) was used to analyze the correlation of relaxation properties of gelatin gel system with gel strength. The results for the gelatin-sucrose gel system indicate that the relaxation time of bound water ( $T_{21}$ ) was prolonged, while that of free water ( $T_{22}$ ) was reduced, with increasing concentration of sucrose. Additionally, mono-component relaxation time ( $T_{2w}$ ) was shortened, while proportions of bound water ( $S_{21}\%$ ) and free water ( $S_{22}\%$ ) were increased and reduced, respectively. The results for gelatin-NaCl gel system show that with increase in NaCl concentration, the  $T_{21}$ ,  $T_{22}$ , and  $T_{2w}$  were relatively prolonged, while  $S_{21}\%$  and  $S_{22}\%$  were similarly increased and reduced, respectively. The two gel systems and their corresponding solvents could be distinctly distinguished from each other on the principal component (PC) score plot, and the gel strength of gelatin-sucrose/NaCl gel systems showed good correlation with the LF-NMR-PCA comprehensive score. The results of this study indicate that LF-NMR technique effectively reflects changes in the state of water and its corresponding proportion in gelatin-sucrose/NaCl gel systems, while also reflecting changes in gel strength. This may have applications in gelatin-based food production and processing.

**Key words:** gelatin; low-field nuclear magnetic resonance; principal component analysis; sucrose; sodium chloride

收稿日期: 2015-01-21

基金项目: 国家自然科学基金 (NSFC31201365); 上海市科委重点攻关项目 (11142200403); 上海市教委科研创新项目 (11YZ109)

作者简介: 黄远芬 (1989-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为食品安全控制与检测

通讯作者: 王欣 (1975-), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向为食品安全控制与检测

凝胶食品因其独特的外观和适宜的口感而深受人们的亲睐, 随着食品工业的发展, 越来越多的食品以凝胶状呈现, 如果冻、果酱、甜点、软糖等食品。其中, 明胶以其良好的胶凝性、热可逆性和亲水性而广泛应用于凝胶食品中<sup>[1]</sup>。而对凝胶食品体系而言, 其凝胶特性不仅与其水分的含量及其分布状态相关, 其它组分的种类和含量也是影响凝胶食品品质及货架

期的重要因素。如 Koli<sup>[2]</sup>等发现明胶的熔点和凝冻强度随 NaCl 添加量的增大而降低, 随蔗糖添加量的增加而增大; Sarabia<sup>[3]</sup>等人研究了不同的盐(0.5 mol/L MgSO<sub>4</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、MgCl<sub>2</sub>、NaCl)对鳕鱼鱼皮明胶的熔点和粘弹特性的影响, 结果表明 MgCl<sub>2</sub> 和 NaCl 均降低了明胶的熔点, 而其它盐则增大了明胶的熔点, 且仅 MgSO<sub>4</sub> 略微增大了明胶的弹性模量。

低场核磁共振技术(Low-field nuclear magnetic resonance, LF-NMR)在研究生物大分子体系的水分分布状态中发挥着重要作用, 其中自旋-自旋时间(T<sub>2</sub>, 又称横向弛豫时间)是指自旋质子受到激发后与相邻的质子间发生能量交换, 直到达到动态平衡所需的时间<sup>[4]</sup>。样品含水量的多少和样品大分子与水分子结合能力的多样性是引起 T<sub>2</sub> 变化的重要原因<sup>[5]</sup>, 如 Jinjin Liu<sup>[6]</sup>发现应用 LF-NMR 可以反映蛋清凝胶中存在两种不同流动性的水, 其中弛豫较快的为结合水, 弛豫较慢的为自由水。Ciara K<sup>[7]</sup>发现猪肉肌肉凝胶的不易流动水的弛豫时间(T<sub>2b</sub>)随 NaCl 浓度的增加而延长, He Liu<sup>[8]</sup>等则发现向多糖溶液中添加蔗糖增大了其结合水含量, 而减少了自由水含量。另一方面, 亦有研究者探索了应用主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)对 LF-NMR 弛豫特性进一步的提炼分析, 以在保证在损失最少原始信息的前提下排除多个化学信息中相重叠的部分, 有效反映样品的变化规律及样品间的整体差异<sup>[9]</sup>, 如 Popescu<sup>[10]</sup>等发现, 利用 NMR 波谱信息结合 PCA 可较好的区分诸如橄榄油、葵花籽油、葡萄籽油等 38 种不同植物油, 而姜潮<sup>[11]</sup>等人亦发现利用 LF-NMR 结合主成分可有效区分纯牛乳和掺入不同物质的掺假牛乳。

文献调研表明, 明胶作为食品中常用的胶凝剂, 研究其凝胶中的水分分布状态具有十分重要的意义, 且目前关于蔗糖或 NaCl 对明胶体系的 LF-NMR 特性影响的研究相对较少。因此, 本文拟以 B 型猪骨胶为试验对象, 重点研究蔗糖与 NaCl 浓度对明胶凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性的影响, 并应用主成分分析法对明胶体系的弛豫特性的变化规律进行了分析。研究是应用 LF-NMR 技术分析明胶凝胶体系中的水分分布状态及相应的品质变化的基础工作, 可为明胶应用于食品生产加工提供一定的指导作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

明胶(化学纯, B 型猪骨胶)、蔗糖、NaCl(均为分析纯)购于上海国药化学试剂有限公司, 去离子

水(自制)。

低场核磁共振分析仪(LF-NMR): PQ-001 型, 氢谱, 磁场强度 0.5±0.08T, 共振频率 23MHz, 上海纽迈电子科技有限公司; 恒温水浴锅: HH S21 型, 上海博讯实业有限公司。

### 1.2 试验方法

#### 1.2.1 明胶溶液的配制

(1)分别配制质量分数为 0~25%(以 5%为间隔)的蔗糖溶液及摩尔浓度为 0~3 mol/L(以 0.5 mol/L 为间隔)的 NaCl 溶液。

(2)以(1)配制的蔗糖或 NaCl 溶液为溶剂, 称取一定量的明胶至溶剂中, 在室温下放置 1~2 h, 充分溶胀后, 60 °C 水浴搅拌, 形成浓度为 0.1 g/mL 的均匀溶液后, 立即移至室温条件下备用。其中, 明胶-蔗糖体系及明胶-NaCl 体系的对照组为用去离子水配制的浓度同为 0.1 g/mL 的明胶溶液。

#### 1.2.2 凝冻强度的测量

移取 1.2.1(2)中配制的明胶-蔗糖/NaCl 溶液 120 mL 至冻力瓶中, 将冻力瓶置于 4 °C 冰箱中存放 12 h 后, 采用质构仪测其凝冻强度, 测量参数如下: P/0.5 的探头; 测试前速度: 1.50 mm/s; 触发力: 10 g; 测试速度: 1.00 mm/s; 测试距离: 20.00 mm; 返回速度: 10.00 mm/s。

#### 1.2.3 LF-NMR 弛豫特性的检测

准确移取 3 mL 明胶溶液于直径为 15 mm 的核磁共振专用试管中, 转移至 4 °C 条件保持 12 h 后, 在以下参数条件下采样: CPMG 脉冲序列, 重复采样等待时间(TR)=6000 ms, 重复扫描次数(NS)=4 次, 谱宽(SW)=250 kHz, 半回波时间(τ)=500 μs, 回波个数(EchoCount)=15000 个, 采样点数(TD)=3750126。

进而应用 T-invfit 软件对采样得到的自由诱导指数衰减曲线进行反演拟合, 可得到明胶凝胶体系的多组分弛豫图谱, 并获知各弛豫峰的弛豫时间(按出峰时间从小到大命名为 T<sub>21</sub>、T<sub>22</sub>.....T<sub>2i</sub> 等)及其相应的峰面积百分比(S<sub>21</sub>%、S<sub>22</sub>%.....S<sub>2i</sub>%等)。当将样品看作一个整体组分分析时, 可反演得到样品的单组份弛豫时间(T<sub>2w</sub>, ms)。

#### 1.2.4 主成分分析

利用 SPSS 17.0 中的主成分分析法对蔗糖溶液及明胶-蔗糖凝胶体系、NaCl 溶液及明胶-NaCl 凝胶体系、明胶-蔗糖凝胶体系及明胶-NaCl 凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性检测结果(弛豫时间、峰面积百分比)进行分析, 得到主成分得分数据后, 采用 origin8.0 绘制得分图, 并分析。利用 SPSS 17.0 中的主成分分

析法分别对明胶-蔗糖凝胶体系及明胶-NaCl 凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性检测结果进行分析,得到主成分总得分后,对其与凝胶体系的凝冻强度间的相关性进行分析。

### 1.3 数据处理

试验中均设三次平行,每个样品重复检测 3 次,应用 SPSS 17.0 软件对数据进行显著性分析,应用 Origin 8.0 软件进行绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蔗糖溶液及明胶-蔗糖体系的 LF-NMR 弛豫特性

#### 2.1.1 蔗糖溶液体系的 LF-NMR 弛豫特性

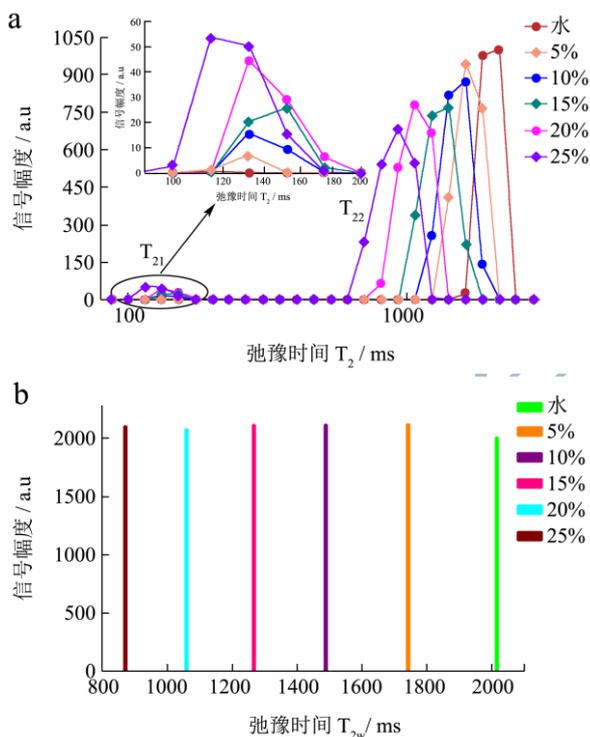


图 1 蔗糖溶液的 LF-NMR 弛豫图谱

Fig.1 LF-NMR relaxation curve of sucrose solution

注: a: 多组分, b: 单组分。

不同浓度蔗糖溶液的低场核磁共振多组分弛豫图谱如图 1a 所示。由图 1a 可知,水仅在 1457 ms 处出现一个弛豫峰,而蔗糖溶液则出现了弛豫时间相对较短,变化幅度相对较小的  $T_{21}$  峰(97.829 ms~112.48 ms)和弛豫时间相对较长,变化幅度相对较大的  $T_{22}$  峰(613.591 ms~1263.62 ms),且两峰的弛豫时间均随蔗糖浓度的增加而缩短,呈现为弛豫图谱的整体左移。此外,由图 2 可知,随蔗糖浓度的增加,  $T_{21}$  弛豫峰的

峰面积比例( $S_{21}\%$ )呈二项式递增趋势( $P<0.05$ ,  $R^2=0.999$ ),由 0.504% 增至 5.614%,而  $T_{22}$  弛豫峰的峰面积比例( $S_{22}\%$ )则呈二项式递减趋势( $P<0.05$ ,  $R^2=0.999$ ),由 99.497% 减至 94.386%。

蔗糖的分子结构中含有较多的赤道向羟基(e-OH)<sup>[12]</sup>,e-OH 可与水分子形成氢键,其氢键强度大于水分子之间的氢键,使其中所包含的氢质子受到的束缚力增大,氢质子从激发态恢复到平衡状态的所需时间相对缩短,即具有较短的弛豫时间( $T_2$ ),而单纯水分子则具有较长的弛豫时间<sup>[13]</sup>。由此可知,图 1a 中弛豫较快的  $T_{21}$  反映的是与蔗糖中羟基紧密结合的“结合水”的弛豫时间,且随着蔗糖浓度的增大,与蔗糖分子结合的水的量增加,结合水中的氢质子所受束缚程度增大,弛豫时间缩短,相应的峰面积比例( $S_{21}\%$ )增大;相应的,反映蔗糖溶液中流动性较强的“自由水”的弛豫时间的是  $T_{22}$ <sup>[14]</sup>,且随着未与蔗糖分子结合的水的比例降低,其峰面积比例( $S_{22}\%$ )逐渐减小,加之溶液体系整体作用力的相对增强,其弛豫时间也与水的弛豫时间出现区别,并逐渐缩短。单组份弛豫图谱(图 1b)也说明了随着蔗糖浓度的增加,体系整体的分子间作用力增强,氢质子所受束缚力增大,呈现为弛豫图谱的左移。

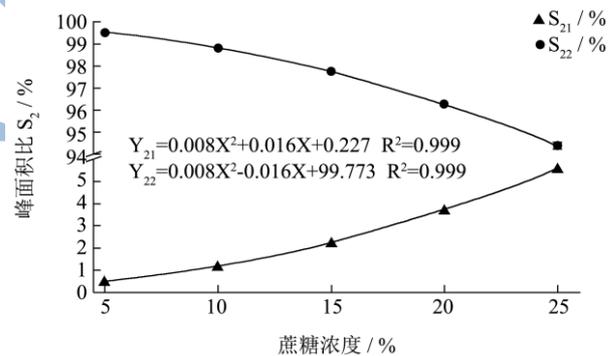


图 2 蔗糖溶液的峰面积比随蔗糖浓度的变化

Fig.2 Variations in peak area ratio of sucrose solution with changes in sucrose concentration

#### 2.1.2 明胶-蔗糖凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性

明胶-蔗糖凝胶体系的多组分弛豫图谱如图 3a 所示。由图 3a 可知,明胶-蔗糖凝胶体系产生了两个峰:即弛豫时间相对较短,变化幅度相对较小的  $T_{21}$  峰(25.290 ms~42.661 ms)和弛豫时间相对较长,变化幅度相对较大的  $T_{22}$  峰(210.953 ms~386.174 ms),而对照组(未添加蔗糖)则在 18 ms 和 450 ms 分别出现了弛豫峰。且  $T_{21}$  随蔗糖浓度的增加而延长,呈现为  $T_{21}$  峰的右移,而  $T_{22}$  随蔗糖浓度的增加而缩短,呈现为  $T_{22}$  峰的左移。此外,由图 4 可知,随蔗糖浓度的

增加,  $T_{21}$  峰的峰面积比例 ( $S_{21}\%$ ) 呈二项式递增趋势 ( $P<0.05$ ,  $R^2=0.999$ ), 由 0.882% 增至 5.109%, 而  $T_{22}$  峰的峰面积比例 ( $S_{22}\%$ ) 则呈二项式递减趋势 ( $P<0.05$ ,  $R^2=0.997$ ), 由 99.097% 减至 94.813%。

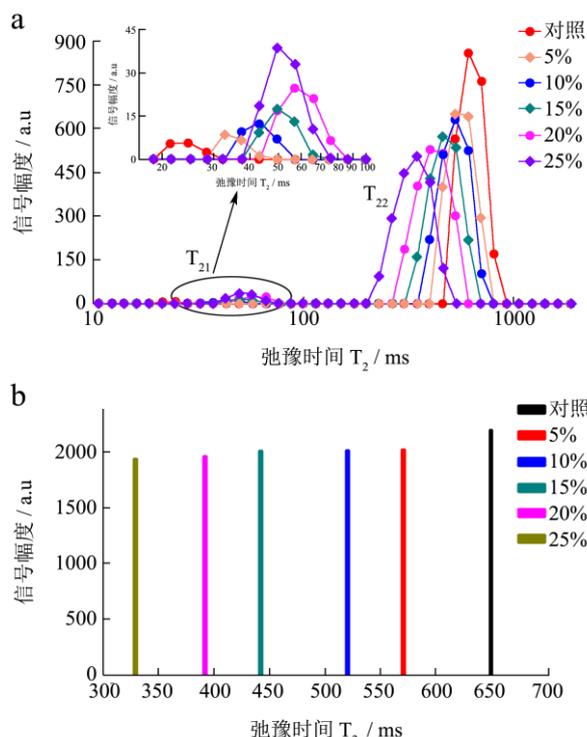


图 3 明胶-蔗糖凝胶体系的 LF-NMR 弛豫图谱

Fig.3 LF-NMR relaxation curve of gelatin-sucrose gel system

注: a: 多组分, b: 单组分。

食品体系由水和大分子构成, 水和大分子间的相互作用是影响系统氢质子弛豫过程的最重要因素<sup>[5]</sup>。明胶作为一种蛋白质混合物, 其中含有较多的氢键结合位置, 如电极性基团 -OH、-NH<sub>2</sub>、-COOH、=NH, 它们可使明胶分子水合。由图 3a 中对照组的弛豫图谱信息可知, 明胶凝胶体系中存在两种类型的水分子, 即与明胶分子以氢键紧密结合, 氢质子所受到的束缚力相对较大, 弛豫时间较短的结合水 ( $T_{21}$  峰), 及与明胶分子相互作用较弱, 分子流动性较强的自由水 ( $T_{22}$  峰)。随着蔗糖浓度的增加, 明胶-蔗糖凝胶体系中的结合水峰面积比例 ( $S_{21}\%$ ) 由 0.882% 逐渐增加至 5.109% ( $P<0.05$ ), 而自由水峰面积比例 ( $S_{22}\%$ ) 由 99.097% 逐渐减至 94.813% ( $P<0.05$ )。这是因为蔗糖分子本身具有较强亲水性, 同时还可促进明胶肽链与水的相互作用, 增强明胶水合作用<sup>[2]</sup>, 有利于明胶的凝胶化, 使结合水比例 ( $S_{21}\%$ ) 增大, 而自由水比例 ( $S_{22}\%$ ) 减小。结合水比例增大, 使得所包含的, 需要从激发态恢复到平衡态的氢质子数量相对增多, 从而使试验组的结合水弛豫时间 ( $T_{21}$ ) 有所增加。而由于自由水比例 ( $S_{22}\%$ ) 的减小, 加之蔗糖对明胶凝胶

化的促进, 使体系中相对“自由”的水中的氢质子所受束缚亦相对增强, 使其弛豫时间 ( $T_{22}$ ) 缩短。体系的单组分弛豫图谱结果也与多组分弛豫图谱特征相符 (图 3b), 随蔗糖浓度的增加, 体系的单组份弛豫时间 ( $T_{2w}$ ) 逐渐缩短, 呈现为弛豫图谱的左移, 说明由于蔗糖能够增强明胶的水合作用, 使形成和维持凝胶网络结构的氢键数目增多, 整个凝胶体系中分子所受束缚力增大, 整体流动性相对减弱, 表现为整体弛豫时间 ( $T_{2w}$ ) 的缩短。

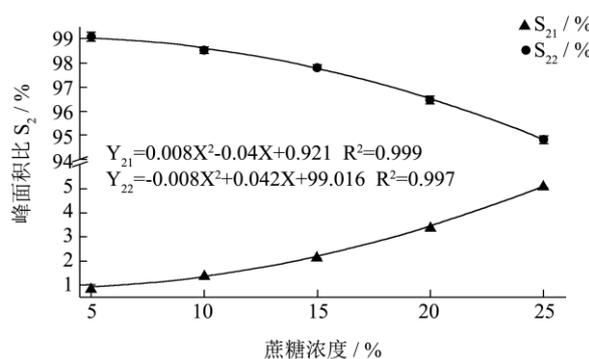


图 4 明胶-蔗糖凝胶体系的峰面积比随蔗糖浓度的变化

Fig.4 Variations in peak area ratio of gelatin-sucrose gel system with changes in sucrose concentration

### 2.1.3 蔗糖溶液与明胶-蔗糖凝胶体系弛豫特性的主成分分析

利用主成分分析法对蔗糖溶液及明胶-蔗糖凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性 ( $T_{21}$ 、 $T_{22}$ 、 $T_{2w}$ 、 $S_{21}\%$ 、 $S_{22}\%$ ) 进行计算并标准化, 得到的各主成分的贡献率如表 1 所示。

表 1 蔗糖溶液及明胶-蔗糖凝胶体系的主成分贡献率

Table 1 Contribution ratio of each principle component of sucrose solution and gelatin-sucrose gel system

主成分	特征值	贡献率/%	累积贡献率/%
1	3.027	60.544	60.544
2	1.935	38.709	99.253
3	0.036	0.726	99.979
4	0.001	0.015	99.995
5	0.000	0.005	100

由表 1 可知, 前两个主成分可解释全部方差的 99.25%, 即可反映原始数据 99.25% 的信息量, 说明应用前两个主成分可有效代表原始的 5 个弛豫特性指标, 故提取两个主成分, 分别用  $Z_1$  和  $Z_2$  表示, 其主要成分表达式分别为:

$$Z_1 = 0.432 * T_{21} + 0.56 * T_{22} + 0.56 * T_{2w} - 0.302 * S_{21}\% + 0.31 * S_{22}\% \quad (1)$$

$$Z_2 = 0.462 * T_{21} + 0.154 * T_{22} + 0.154 * T_{2w} + 0.611 * S_{21}\% - 0.605 * S_{22}\% \quad (2)$$

通过主成分表达式计算每个样品的得分，并绘制得分图如图 5 所示。

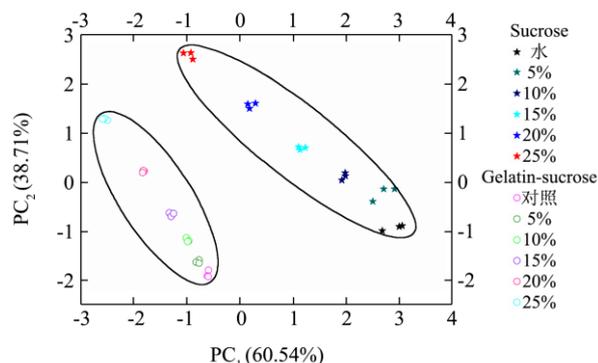


图 5 蔗糖溶液及明胶-蔗糖凝胶体系的主成分得分图

Fig.5 PC score plot of sucrose solution and gelatin-sucrose gel systems

利用主成分得分图可对不同样品种类间的差异进行表征，得分相差越大，说明不同样品种类间差别越大。由图 5 可知，与对照组相比，当蔗糖溶液或明胶-蔗糖凝胶体系中引入蔗糖，其在 PCA 得分图上的分布位置发生明显改变，且明胶-蔗糖凝胶体系与蔗糖溶液体系在 PCA 得分图上有明显的区分，明胶-蔗糖凝胶体系整体位于蔗糖溶液体系的左下方。此外，随蔗糖浓度的增加，蔗糖溶液与明胶-蔗糖凝胶体系在 PC<sub>1</sub> 上均呈从右向左移动的分布规律，而在 PC<sub>2</sub> 上呈从下往上移动的分布规律，即在图上呈从右下向左上的分布特点，各浓度梯度间区分显著。

## 2.2 NaCl 溶液及明胶-NaCl 体系的 LF-NMR 弛豫特性

### 弛豫特性

#### 2.2.1 NaCl 溶液的 LF-NMR 弛豫特性

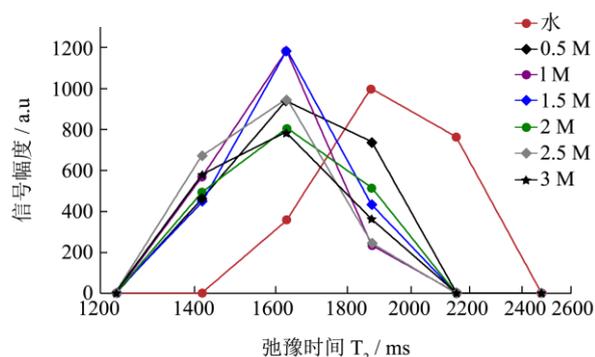


图 6 NaCl 溶液的多组分弛豫图谱

Fig.6 Multi-component relaxation curve of NaCl solutions

NaCl 溶液的多组分弛豫图谱如图 6 所示。由图 6 可知，水在 1457 ms 处出现一个弛豫峰，而 NaCl 溶液体系在 1179.23 ms~1232.85 ms 处出现了一个峰，与纯水相比，NaCl 溶液体系的弛豫时间缩短 ( $P < 0.05$ )，

表现为弛豫图谱的左移。

NaCl 在水中为  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，离子与水分子间存在强静电相互作用，因此离子与水分子间的取向，使得水分子按照一定的取向分布、排列在离子的周围，形成水化层<sup>[15]</sup>，从而改变了纯水溶液中水分子之间的氢键的形成，使 NaCl 溶液中的氢质子受到的束缚强于纯水溶液中氢质子受到的束缚，因此弛豫时间降低，弛豫图谱左移。

#### 2.2.2 明胶-NaCl 凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性

明胶-NaCl 凝胶体系的多组分弛豫图谱如图 7a 所示。由图 7a 可知，明胶-NaCl 凝胶体系产生了两个峰：即弛豫时间相对较短，变化幅度相对较小的  $T_{21}$  峰 (20.65 ms~24.526 ms) 和弛豫时间相对较长，变化幅度相对较大的  $T_{22}$  峰 (495.053 ms~595.107 ms)，而对照组 (无 NaCl) 则在 19.79 ms 和 450 ms 分别出现了弛豫峰，说明添加 NaCl 使明胶体系的弛豫图谱整体右移。此外，由图 8 可知，随 NaCl 浓度增加， $S_{21}\%$  呈线性递增趋势 ( $R^2=0.994$ )，由 0.983% 逐渐增加至 2.118% ( $P < 0.05$ )，而  $S_{22}\%$  则呈线性递减趋势 ( $R^2=0.996$ )，由 99.017% 逐渐减至 97.882% ( $P < 0.05$ )。

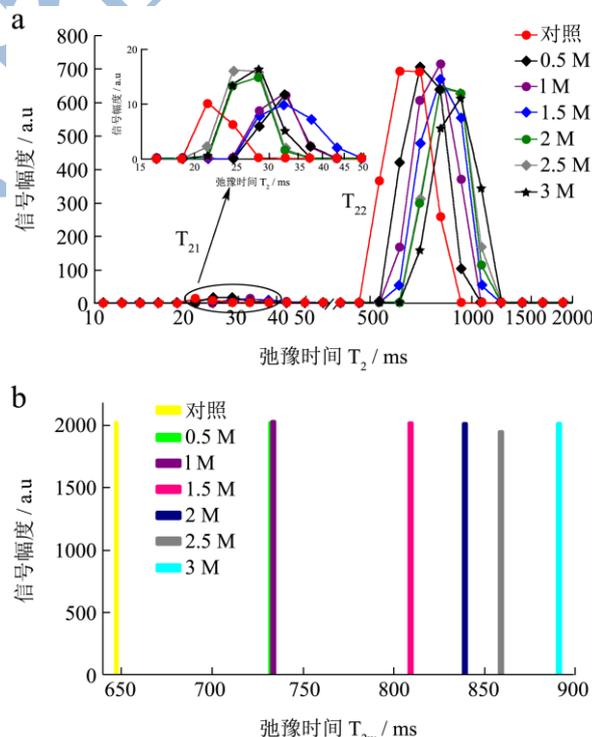


图 7 明胶-NaCl 凝胶体系的 LF-NMR 弛豫图谱

Fig.7 LF-NMR relaxation curve of gelatin-NaCl gel system

注：a：多组分，b：单组分。

蛋白质凝胶的形成与维持是体系中各种吸引力与排斥力达到平衡的结果<sup>[16]</sup>。NaCl 的引入会中和蛋白质表面所带电荷，改变体系的静电作用力，抑制明胶

分子间的相互作用,不利于明胶的胶凝网络的形成<sup>[17, 18]</sup>。因此,随 NaCl 浓度的升高,明胶凝胶体网络对水分的束缚作用相对减弱,凝胶体系中水分子的氢质子所受束缚力降低,弛豫时间相对增加。但与此同时,由于 NaCl 中和了明胶表面电荷,促使明胶分子链展开并与水结合,使 S<sub>21</sub>% 仍呈增加趋势,而 S<sub>22</sub>% 相对减少。此外,明胶-NaCl 凝胶体系的单弛豫图谱(图 7b)也表明:随 NaCl 浓度的增加,体系的单组份弛豫时间(T<sub>2w</sub>)逐渐延长,呈现为弛豫图谱的右移,也可以说明由于 NaCl 抑制了明胶的凝胶化,使凝胶网络中各分子间的作用力降低,体系中各分子受到的束缚力减弱,因而流动性增强,故 T<sub>2w</sub> 增加。

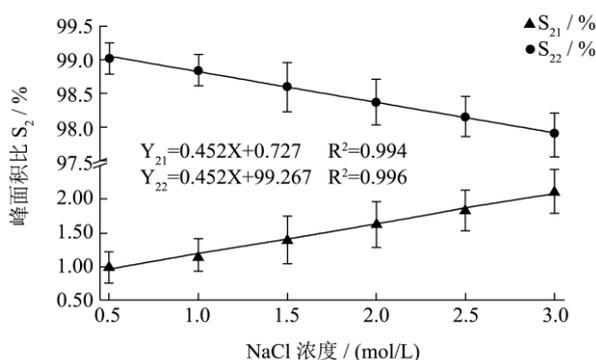


图 8 明胶-NaCl 凝胶体系的峰面积比随 NaCl 浓度的变化

Fig.8 Variation of peak area ratio of gelatin-NaCl gel system with changes in NaCl concentrations

### 2.2.3 NaCl 溶液与明胶-NaCl 凝胶体系弛豫特性的主成分分析

应用主成分分析法对 NaCl 溶液及明胶-NaCl 凝胶体系的 LF-NMR 弛豫特性(T<sub>21</sub>、T<sub>22</sub>、T<sub>2w</sub>、S<sub>21</sub>%、S<sub>22</sub>%)进行计算并标准化,得到的各主成分的贡献率如表 2 所示:

表 2 NaCl 溶液及明胶-NaCl 凝胶体系的主成分贡献率

Table 2 Contribution ratio of each principle component of NaCl solution and gelatin-NaCl gel system

主成分	特征值	贡献率%	累积贡献率%
1	3.975	79.504	79.504
2	0.896	17.915	97.419
3	0.105	2.1	99.519
4	0.023	0.461	99.98
5	0.001	0.02	100

由表 2 可知,前两个主成分可解释全部方差的 97.42%,说明应用前两个主成分可有效的代表原始的 5 个弛豫特指标,故提取出两个主成分,分别用 Z<sub>1</sub> 和 Z<sub>2</sub> 表示,其主要成分表达式分别为:

$$Z_1 = -0.215 * T_{21} + 0.472 * T_{22} + 0.49 * T_{2w} + 0.497 * S_{21}\% - 0.495 * S_{22}\% \quad (3)$$

$$Z_2 = 0.952 * T_{21} + 0.246 * T_{22} + 0.184 * T_{2w} + 0.003 * S_{21}\% + 0.006 * S_{22}\% \quad (4)$$

通过主成分表达式计算每个样品的得分,并绘制得分图如图 9 所示。

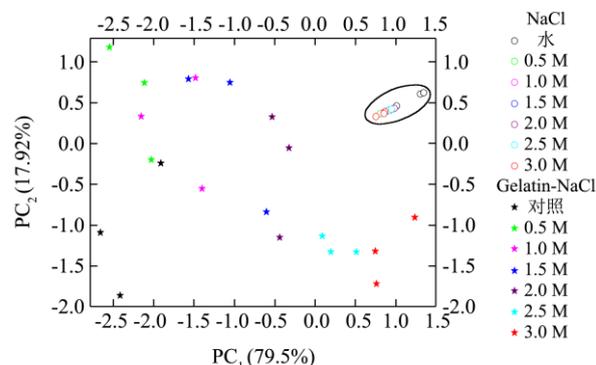


图 9 NaCl 溶液及明胶-NaCl 凝胶体系的主成分得分图

Fig.9 PC score plot of NaCl solution and gelatin-NaCl gel system

由图 9 可知,明胶-NaCl 凝胶体系与 NaCl 溶液体系在 PCA 得分图上有明显的区分,明胶-NaCl 凝胶体系整体位于 NaCl 溶液体系的左方。随 NaCl 浓度的增加,NaCl 溶液在 PC<sub>1</sub> 上呈从右向左的分布规律,在 PC<sub>2</sub> 上呈从上往下的分布规律,但因为各浓度 NaCl 溶液的 T<sub>22</sub> 与 T<sub>2w</sub> 并无显著性差异(P>0.05),各浓度梯度间的区分并不明显;而明胶-NaCl 凝胶体系在 PC<sub>1</sub> 上呈从左向右的分布规律,在 PC<sub>2</sub> 上呈先上后下的分布规律,明胶-NaCl 凝胶体系的各浓度梯度间的区分相对较为明显。

### 2.3 明胶-蔗糖凝胶体系和明胶-NaCl 凝胶体系的主成分分析

将明胶-蔗糖体系和明胶-NaCl 体系的核磁共振弛豫数据标准化之后进行主成分分析,得到的主成分贡献率如表 3 所示。

表 3 明胶-蔗糖凝胶体系及明胶-NaCl 凝胶体系的主成分贡献率

Table 3 Contribution ratio of each principle component of gelatin-sucrose and gelatin-NaCl gel systems

主成分	特征值	贡献率%	累积贡献率%
1	3.976	79.523	79.523
2	0.861	17.225	96.748
3	0.158	3.156	99.904
4	0.004	0.087	99.991
5	0	0.009	100

由表 3 可知,前两个主成分可解释全部方差的 96.748%,即可反映原始数据约 96.748%的信息量,说

明应用前两个主成分可有效代表原始的 5 个弛豫特性指标, 故提取两个主成分, 分别用  $Z_1$  和  $Z_2$  表示, 其主要成分表达式分别为:

$$Z_1 = -0.464T_{21} + 0.458T_{22} + 0.449T_{2w} - 0.43S_{21}\% + 0.434S_{22}\% \quad (5)$$

$$Z_2 = -0.163T_{21} + 0.418T_{22} + 0.453T_{2w} + 0.553S_{21}\% - 0.537S_{22}\% \quad (6)$$

根据得分表达式所得分值绘制得分图如图 10 所示。

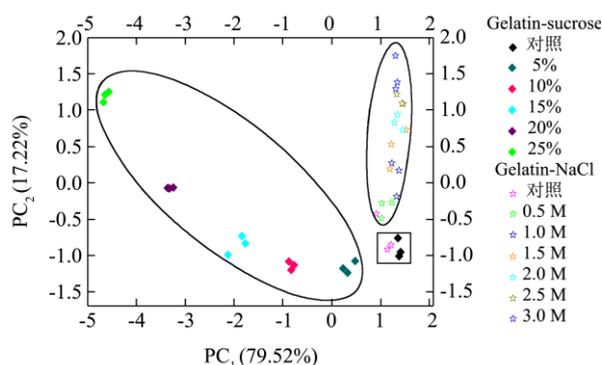


图 10 明胶-蔗糖凝胶体系与明胶-NaCl 凝胶体系的主成分得分图

Fig.10 PC score plot of gelatin-sucrose gel and gelatin-NaCl gel systems

由图 10 可知, 与对照组相比, 当明胶体系中引入蔗糖或 NaCl 时, 其在 PCA 得分图上的分布位置发生改变, 且明胶-蔗糖凝胶体系与明胶-NaCl 凝胶体系在 PCA 得分图上的分布可清晰区分, 明胶-蔗糖凝胶体系整体位于明胶-NaCl 凝胶体系的左方。对明胶-蔗糖凝胶体系而言, 随蔗糖浓度的增加, 其在  $PC_1$  轴上呈从右向左的分布规律, 在  $PC_2$  轴上则呈从下往上的分布规律, 各浓度间有明显界限; 对明胶-NaCl 凝胶体系而言, 随 NaCl 浓度的增加, 其在  $PC_1$  轴上呈从左向右的分布规律, 但变化区间相对较小, 而在  $PC_2$  轴上呈从下往上的分布规律, 且变化区间相对较大, 使各浓度梯度间有一定的区分, 但不及明胶-蔗糖凝胶体系的区分度高。

### 2.4 凝胶体系的凝冻强度与其 LF-NMR 弛豫特性的相关性

凝冻强度是反映明胶品质的重要指标, 为分析所获得的明胶体系的 LF-NMR 弛豫特性与其凝冻强度的相关性, 分别对蔗糖/NaCl-明胶凝胶体系进行主成分分析后发现, 明胶-蔗糖凝胶体系的第一个主成分的贡献率达到 93%, 故提取第一个主成分( $Z_1$ ); 而明胶-NaCl 凝胶体系的前两个主成分的贡献率总和为

97.42%, 因此提取两个主成分(分别为  $Z_1$ 、 $Z_2$ )。将主成分得分与其相应的方差贡献率相乘, 可建立一个基于凝胶体系 LF-NMR 弛豫特性的综合评价函数:

$$F_{\text{gelatin-sucrose}} = 0.93 * Z_1 \quad (7)$$

$$F_{\text{gelatin-NaCl}} = 0.795 * Z_1 + 0.179 * Z_2 \quad (8)$$

利用该函数可以得到每个凝胶样品的综合得分 F 值, 将凝冻强度值与综合得分 F 值进行相关性分析, 结果如图 11 所示。

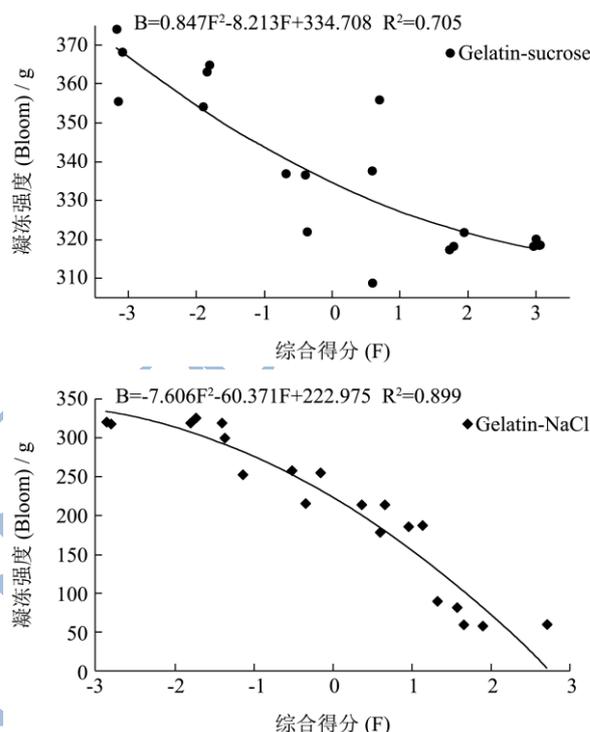


图 11 凝胶体系的凝冻强度随主成分综合得分的变化

Fig.11 Changes in gel strength of gel system with changes in comprehensive score

由图 11 可知, 明胶-蔗糖凝胶体系、明胶-NaCl 凝胶体系的凝冻强度与 LF-NMR 主成分综合得分间存在一定的二项式关系 ( $R^2$  分别为 0.705, 0.899)。说明可通过不同明胶凝胶体系样品的 LF-NMR 弛豫特性, 辅以 PCA 分析获得其主要成分综合得分, 进而反映其凝冻强度。

### 3 结论

论文重点研究了不同浓度蔗糖或 NaCl 对明胶凝胶体系 LF-NMR 弛豫特性的影响, 并应用主成分分析法对明胶体系的弛豫特性的变化规律及其与明胶凝胶强度的关系进行了分析, 得到的主要结论如下:

3.1 LF-NMR 结果表明, 随蔗糖浓度的增加, 蔗糖溶液的结合水弛豫时间 ( $T_{21}$ )、自由水弛豫时间 ( $T_{22}$ ) 和单组份弛豫时间 ( $T_{2w}$ ) 均缩短, 结合水比例 ( $S_{21}\%$ ) 和自由水比例 ( $S_{22}\%$ ) 则分别增大和减少; 对明胶-

蔗糖凝胶体系而言, 随蔗糖浓度的增加,  $T_{21}$  延长,  $T_{22}$  和  $T_{2w}$  则缩短,  $S_{21}\%$  和  $S_{22}\%$  则分别增大和减少。NaCl 溶液的弛豫时间较水的弛豫时间缩短; 随 NaCl 浓度的增加, 明胶-NaCl 凝胶体系的  $T_{22}$  和  $T_{2w}$  均逐渐增大, 虽然  $T_{21}$  增幅较小, 但其  $S_{21}\%$  显著增加, 而  $S_{22}\%$  呈递减趋势。

3.2 PCA 结果表明, 明胶-蔗糖凝胶体系与蔗糖溶液、明胶-NaCl 凝胶体系与 NaCl 溶液、明胶-蔗糖体系与明胶-NaCl 凝胶体系之间均在 PCA 得分图上有明显的区分, 明胶-蔗糖凝胶体系整体位于蔗糖溶液体系的左下方; 而明胶-NaCl 凝胶体系整体位于 NaCl 溶液体系的左方; 明胶-蔗糖凝胶体系整体位于明胶-NaCl 凝胶体系的左方。明胶-蔗糖凝胶体系及明胶-NaCl 凝胶体系的凝冻强度均与各自的 LF-NMR 主成分综合得分之间存在一定的二项式关系。

3.3 研究表明, LF-NMR 技术可以有效反映明胶-蔗糖/NaCl 凝胶体系中水分状态及其相应比例的变化, 且与其凝冻强度间存在良好的相关性, 且与传统的凝冻强度的测定方法相比, 利用 LF-NMR 反映明胶凝胶体系的凝冻强度具有操作过程快速简单, 所需样品量少的优点, 这可为明胶应用于食品生产加工提供一定的指导作用。

## 参考文献

- [1] 周家华, 崔英德, 曾颖编著. 食品添加剂[M]. 北京市: 化学工业出版社, 2008  
ZHOU Jia-hua, CUI Ying-de, ZENG Hao. Food Additive [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008
- [2] Koli J M, Basu S, Nayak B B, et al. Improvement of gel strength and melting point of fish gelatin by addition of coenhancers using response surface methodology [J]. Journal of Food Science, 2011, 76(6): E503-E509
- [3] Sarabia A I, Gómez-Guillén M C, Montero P. The effect of added salts on the viscoelastic properties of fish skin gelatin [J]. Food Chemistry, 2000, 70(1): 71-76
- [4] 熊婷, 张英力, 蔡清. 基于低场磁共振技术的糖溶液检测[J]. 中国计量学院学报, 2013, 24(3): 219-224  
XIONG Ting, ZHANG Ying-li, CAI Qing. Detection of sugar solution based on low-field magnetic resonance technology [J]. Journal of China Jiliang University, 2013, 24(3): 219-224
- [5] 阮榕生主编. 核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009  
RUAN Rong-sheng. Application of NMR technology in food and biological systems [M]. Beijing: Light Industry Press of China, 2009
- [6] Jinjin Liu, Kunkun Zhu, Ting Ye, et al. Influence of konjac glucomannan on gelling properties and water state in egg white protein gel [J]. Food Research International, 2013, 51(2): 437-443
- [7] Ciara K McDonnell, Paul Allen, Elaine Duggan, et al. The effect of salt and fibre direction on water dynamics, distribution and mobility in pork muscle: A low field NMR study [J]. Meat Science, 2013, 95(1): 51-58
- [8] He Liu, Qinghua Li, Danshi Zhu, et al. Effects of sucrose and urea on soy hull pectic polysaccharide gel induced by d-glucono-1,5-lactone [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(1): 542-545
- [9] 何晓群编著. 多元统计分析[M]. 北京: 中国人民大学出版社, 2012  
HE Xiao-qun. Multivariate Statistical Analysis [M]. Beijing: Renmin University Press of China, 2012
- [10] Raluca Popescu, Diana Costinel, Oana Romina Dinca, et al. Discrimination of vegetable oils using NMR spectroscopy and chemometrics [J]. Food Control, 2015, 48: 84-90
- [11] 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  
JIANG Chao, HAN Jian-zhong, FAN Jia-li, et al. Rapid detection of adulterated milk by low field-nuclear magnetic resonance coupled with PCA method [J]. Transactions of the CSAE, 2010, 26(9): 340-344
- [12] Seishi Shimizu. Sucrose-water mixture: From thermodynamics to solution structure [J]. Chemical Physics Letters, 2013, 582: 129-133
- [13] R Roger Raun, Xiaoan Wang, Paul L Chen, et al. Study of water in dough using nuclear magnetic resonance [J]. Cereal Chemistry, 1999, 76(2): 231-235
- [14] 林向阳, 何承云, 陈卫江, 等. 核磁共振研究蔗糖对面团中分子流动性的影响[J]. 中国食品学报, 2006, 6(1): 30-34  
LIN Xiang-yang, HE Cheng-yun, CHEN Wei-jiang, et al. Effect of sucrose on water mobility in dough using nuclear magnetic resonance [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2006, 6(1): 30-34
- [15] 孙炜, 陈中, 黄素逸. 浓度对 NaCl 水溶液影响的分子动力学模拟[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(7): 26-29  
SUN Wei, CHEN Zhong, HUANG Su-yi. Molecular Dynamics Simulations of Concentration Effect on Aqueous NaCl Solutions [J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2005, 27(7): 26-29
- [16] 阙建全主编. 食品化学[M]. 北京市: 中国农业大学出版社, 2009

- 2002  
KAN Jian-quan. Food Chemistry[M].Beijing:Press of China Agricultural University, 2002
- [17] Phanngam Kaewruang, Soottawat Benjakul, Thummanoon Prodpran, et al. Impact of divalent salts and bovine gelatin on gel properties of phosphorylated gelatin from the skin of unicorn leatherjacket [J]. LWT - Food Science and Technology, 2014, 55(2): 477-482
- [18] S S Choi, J M Regenstein. Physicochemical and sensory characteristics of fish gelatin [J]. Journal of Food Science, 2000, 65(2): 194-199

现代食品科技