

核磁共振波谱技术在食品掺假鉴别中的应用研究

刘 威¹, 刘伟丽^{1,2}, 魏晓晓¹, 李琴梅¹, 张 梅^{1,2*}

- (1. 北京市理化分析测试中心, 有机材料检测技术与质量评价北京市重点实验室, 北京 100089;
2. 北京市科学技术研究院分析测试技术重点实验室, 北京 100089)

摘 要: 核磁共振波谱技术具有快速无损、操作简单及重复性好等优点, 近年来被广泛应用于食品掺假鉴别领域。利用核磁共振技术中的低场核磁、定量核磁以及杂核核磁等技术能够对掺假不同成分的牛乳(掺水、食盐、尿素、豆浆及复原乳等)、掺假低价值油(大豆油、玉米油等)的橄榄油、掺假的高价值米、蜂蜜、红酒等进行检测, 结合统计学分析方法, 包括主成分分析法、偏最小二乘判别法和相似分类法等可以实现对这些食品掺假成分的有效鉴别。本文就近年来核磁共振技术在国内外食品掺假鉴别中的应用研究进行综述, 以推动核磁共振技术在食品质量安全检测领域的进一步应用, 并为其它领域的掺假鉴别提供新的思路和方法。

关键词: 核磁共振; 食品; 掺假鉴别

Application of nuclear magnetic resonance spectroscopy in the detection of food adulteration

LIU Wei¹, LIU Wei-Li^{1,2}, WEI Xiao-Xiao¹, LI Qin-Mei¹, ZHANG Mei^{1,2*}

- (1. Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing Key Laboratory of Organic Materials Testing Technology & Quality Evaluation, Beijing 100089, China; 2. Beijing Academy of Science and Technology Key Laboratory of Analysis and Testing Technology, Beijing 100089, China)

ABSTRACT: With the advantages of rapid non-destructive detection, easy operation and excellent repeatability, nuclear magnetic resonance (NMR) technology is widely applied in the detection of food adulteration. NMR technology, such as low-field NMR, quantitative NMR, and miscellaneous nuclear NMR, can be applied to detect adulterated milk mixed with the additional materials (water, salt, urea, soybean milk, reconstituted milk, etc.), adulterated olive oil with low value oils (soybean oil, corn oil, etc.), adulterated valuable rice, honey and wine. Combined with statistical analysis methods, such as principal component analysis (PCA), partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA), and soft independent modeling of class analogy (SIMCA), NMR technology can distinguish many adulterated foods. This review summarized the application of NMR technology in the detection of food adulteration, which can promote the further application of NMR technology in detection of food quality and safety, and provide new ideas and methods for the identification of adulteration in other fields.

KEY WORDS: nuclear magnetic resonance; food; adulteration detection

基金项目: 北京市科学技术研究院财政专项(PXM2016_178305_000010)

Fund: Supported by Specific Financial Funds of Beijing Academy of Science and Technology (PXM2016_178305_000010)

*通讯作者: 张梅, 副研究员, 主要研究方向为分析化学。E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

*Corresponding author: ZHANG Mei, Associate Researcher, Beijing Centre for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China. E-mail: zhmei@scbg.ac.cn

1 引言

随着消费者需求的增大和食品加工技术水平的提升, 市场上食品的种类和数量都有了巨大的增长。目前, 一些不法商家在牛乳等乳制品中掺入水、食盐、尿素、豆浆以及复原乳等低成本物质, 或者以大豆油、玉米油等低价值食用油掺入橄榄油等高质量食用油的现象愈发严重, 已导致了許多食品安全问题。因此食品掺假鉴别技术在食品质量安全检测中受到了极大的关注, 特别是快速检测技术。目前在食品安全检测中应用较多的快速检测技术有机械视觉技术^[1-3]、近红外光谱技术^[4]、声波检测技术、基因测定技术、电感耦合等离子体质谱联用技术^[5]、气相色谱-质谱联用技术、液相色谱-质谱联用技术^[6-8]以及核磁共振波谱技术^[9-13]等。各检测技术因原理不同在实际应用中各有优缺点。其中, 机械视觉技术能获得样品表面信息, 但难以获得内部信息; 近红外技术有一定的穿透能力, 但受样品表面情况影响较大, 且仅能获得部分较透明或较薄样品的内部信息; 电感耦合等离子质谱运行费用高, 对操作经验有较高要求, 同时高温易引起化学反应的多样化, 使分子离子的强度过高, 干扰测量; 液质消耗溶剂量大, 且需要标准品。核磁共振技术以其操作简易、分析结果精确度高、重复性好、无损、快速等优点在食品质量安全检测领域被广泛关注并逐渐在食品掺假鉴别中发挥作用。本文对近年来核磁共振波谱技术在食品掺假检测中的应用进行综述。

2 核磁共振技术的特点

核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR)即在静磁场中, 具有磁性的原子核存在不同能级, 用特定频率的电磁波照射样品, 当电磁波能量等于能级差时, 原子核吸收电磁能发生跃迁, 产生共振吸收信号, 并通过记录仪自动描记为图谱, 即核磁共振波谱。核磁共振分为 2 项技术, 一个是连续波 NMR 技术, 即用射频场连续不断地作用于原子核系统, 观察核射射频能量的吸收或核磁化强度矢量的共振感应信号, 也称稳态 NMR; 另一个是脉冲 NMR 技术, 是把射频场以窄脉冲的方式作用到核系统上, 观察核系统对射频脉冲的响应信号—自由感应衰减信号, 也称暂态 NMR, 只有脉冲 NMR 可以用于快速和实时测试。氢原子具有固定磁矩, 而且广泛存在于脂肪、水、天然产物以及碳水化合物等食品原料及成品中, 在场与交变磁场的作用下, 以电磁波的形式吸收或释放能量, 发生原子核的跃迁, 同时产生核磁共振信号。通过核磁共振谱检测食品中 ¹H NMR 中氢信号的存在状况及其量的变化, 可以得到水分、脂肪或糖等分子在食品内部变化的信息, 这为食品安全分析检测提供了理论依据^[14]。

核磁共振仪器按照磁场强度可分为高场核磁共振(高分辨率)和低场核磁共振(低分辨率)。低场核磁共振主要对

检测对象的纵向弛豫时间(T₁)、横向弛豫时间(T₂)和扩散系数(D)3 个参数进行分析, 主要反映分子的动态信息。其中, T₁ 属于组织的固有特性, 其大小取决于外磁场和质子与周围环境间的相互作用(即组织的性质)。在外磁场给定后, 不同组织的 T₁ 值都具有固定的响应值, 且不同组织的 T₁ 值差异很大。T₂ 值能够提供与水分子的结合力和移动相关的重要信息, 而 D 值反映的是溶液中分子转移的动力学行为。在食品安全分析检测中, 横向弛豫时间的应用较为广泛。低分辨率 NMR 波谱技术在食品工业中的应用在国内已相对成熟, 许多研究学者通过测定氢核的弛豫时间来研究食品在加工及冻藏过程中水分含量、结构和性质的变化, 从而判断食品的新鲜度或掺杂等品质信息。高场核磁共振仪常用于生物大分子的化学结构分析和医学成像。高场核磁对磁体要求非常高, 有些甚至需要配备昂贵复杂的低温超导系统来实现。高分辨率 NMR 波谱技术在我国食品工业中的应用尚不成熟, 但高分辨率 NMR 波谱技术具有高精度、高精密度的定量分析优势, 且高分辨率 NMR 波谱多样化, 可对样品进行二维核磁检测, 已成为复杂混合组分分析的重要手段, 在国外已被广泛应用于食品质量安全检测领域。

3 核磁共振技术在食品掺假鉴别中的应用

核磁共振技术在食品检测中可进行无损检测, 能够在不破坏样品结构的同时获取样品的全部信息。在低分辨率核磁共振技术中主要利用 T₂ 值的变化来实现对样品的检测。氢核的弛豫时间会随着食品的组成成分、保存温度、储存时间、水分流动性等因素的变化而变化, 这个参数能够提供与水分子的结合力和移动相关的重要信息, 从而达到对食品品质和质量的检测。例如, 当水与底物结合稳固时, T₂ 值降低, 当水流动性较好时, T₂ 值较高^[15]。同时, 利用核磁共振氢谱、碳谱、磷谱及定量核磁分析、二维核磁分析等技术结合多变量统计分析也是对食品进行掺假鉴别的重要方法^[16-31]。鉴于核磁共振技术在食品质量检测方面的明显优势, 国内外科研工作者利用该技术在牛乳、粮油以及其他高附加值食品等的鉴别方面进行了大量研究。

3.1 乳制品

牛乳营养价值极高, 受到人们的广泛青睐。然而, 牛乳掺假、掺杂现象普遍, 如掺水、食盐、尿素、豆浆、复原乳以及合成牛奶等, 已经导致了严重的食品安全问题。低场核磁通过对乳制品中脂肪固液比、脂肪结晶温度、持水量、水分结合状态、蛋白质变性、蛋白质聚集状态等方面进行分析测试, 能达到鉴别真伪的效果。例如, 利用氢原子核在磁场中的活动特性, 追踪被测食品中含氢原子的物质, 特别是水(包括食品中的结合水、不流动的水和自由水)的存在状态随时间的改变而产生的变化, 可以对纯牛乳和掺假牛乳进行辨别。姜潮等^[16]利用低场核磁共振结合主成

分分析(principal component analysis, PCA)法对几种常见掺假形式(掺水、食盐、尿素、豆浆等)的牛乳、复原乳以及纯牛乳样品进行了检测,分析处理 Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG, 弛豫时间编辑)序列的监测数据显示,纯牛乳和掺入不同物质的掺假牛乳在主成分得分图上有明显差别,能够对掺假牛乳进行有效鉴别。

在此基础上,陈亚斌等^[17]利用低场核磁共振技术结合化学计量法对掺假牛奶进行了检测,利用低场核磁共振技术结合主成分分析法、偏最小二乘判别法、线型判别法对掺水、食盐、尿素和蔗糖的牛奶以及纯牛奶进行测定,结果表明,在主成分得分图中,不同掺假牛奶随掺假物质的掺假比例呈一定规律性分布,并得到了很好的区分,如不同掺水比例的牛奶样品在轴上呈规律性偏移,且掺水比例越大与纯牛奶的差异越大。利用最小二乘判别法(partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)和线性判别法(linear discriminant analysis, LDA)建立不同掺假牛奶的判别模型,其中掺水、掺尿素牛奶的判别准确率均为100%,掺食盐牛奶的判别准确率分别为83.3%和100%,掺蔗糖牛奶的判别准确率分别为73.3%和76.67%,可见PCA法、PLS-DA法及LDA法均可用于快速处理低场核磁共振数据,并且LDA法的鉴别准确率最高。

Santos等^[18]用时域核磁共振氢谱(¹H TD-NMR)对掺假牛奶进行了研究,研究对象为掺乳浆、尿素、过氧化氢、合成脲、合成牛奶的牛乳样品,测试结果显示,T2值随着掺杂物的不同而差异显著,随着掺假成分比例的增加T2值增大。利用相似分类法(soft independent modeling of class analogy, SIMCA)和k最近邻算法(k-nearest neighbor, kNN)建立不同掺假牛奶的判别模型,2种模型的预测结果一致,分析灵敏度和特征性在0.66到1.00间,表明¹H TD-NMR是一种快速鉴别掺假牛奶的有效方法。

由此可见,利用低场核磁技术对不同掺假形式(掺水、食盐、尿素、豆浆、复原乳以及合成牛奶等)的牛乳进行检测,并建立不同数据分析模型进行分析,可以达到对掺假牛乳的准确鉴别,使得低场核磁技术可以成为有效区分和鉴别掺假牛乳的技术手段,同时也为乳制品的监测、评价和质量控制提供新的研究思路。

3.2 粮 油

粮油历来都是人们不可缺少的基本生活物资,是市场经济的重要商品,粮油的质量优劣直接关系着广大消费者的经济利益和身体健康。近年来随着生活水平的提高,消费者对粮油的品质有了更高的追求,但是在巨大利益的驱使下,部分高价值的粮油掺假现象严重,如芝麻油中掺入大豆油、棉籽油和棕榈油等低价值植物油,核桃油中掺入低价格的大豆油、玉米油和葵花油等,因此,对粮油类食品品质的检测尤为重要。目前,油脂的检测主要有传统检测(感官评价、物理化学指标的评价等)方法和仪器检测(如近

红外光谱、电子鼻、色谱、质谱和同步荧光法等)方法,但传统检测方法的时间长、化学试剂量大、很难实现在线监测,而仪器检测方法则与常规指标的相关系数不高或效果不明显,而且涉及食用油的区分鉴别需要标准品对照,检测时间长,同时需要具有专业检测知识和经验的操作人员。因此,建立快速准确的油脂掺假鉴别方法对粮油食品的质量监督以及品质控制十分重要。低场核磁共振技术以其快速、无损、准确,且无需任何化学试剂的优点,已被广泛应用于粮油类食品的掺假检测。

王晓玲等^[19]以几种常见掺假形式(掺入大豆油、玉米油、葵花油)的核桃油样品和纯核桃油样品为低场核磁检测对象,利用PCA和PLSR分析处理Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)序列的核磁共振弛豫数据,结果表明,纯核桃油和掺入不同种类食用油的掺假核桃油在主成分得分图上有明显区别,且掺假样品随掺假比例的不同在图中呈规律性分布;采用PLSR和CPMG数据和实际掺假率进行回归,可实现对核桃油掺假水平的准确定量测定。

邵小龙等^[20]为评价低场核磁检测油脂掺假的能力,用低场核磁结合主成分分析方法区分大豆油和3种芝麻油(分别为精炼、冷榨和热榨工艺)样品,并用偏最小二乘法分析不同掺兑比例的模拟掺假样品数据,结果表明,低场核磁能够较好地地区分芝麻油和大豆油样品。

Vlahov等^[21]通过定量核磁碳谱对掺入大豆油的橄榄油进行了鉴别分析,通过无畸变极化转移增强(distortionless enhancement by polarization transfer, DEPT)对掺假样品进行核磁检测,提高了核磁碳谱的信噪比,有利于定量核磁分析。结果表明,DEPT数据能有效区分大豆油和橄榄油,为鉴别掺假大豆油的橄榄油提供了一种新思路。

Vigli等^[22]结合核磁共振氢谱、磷谱,对榛子油、向日葵油、玉米油、大豆油、芝麻油、核桃油、油菜籽油、杏仁油、棕榈油、花生油、红花油、椰子油以及纯橄榄油等13种蔬菜油的192个样品进行检测,并用多元统计分析方法对数据进行分析处理。分别以核磁氢谱和核磁磷谱为变量并结合DA分析方法建立分类预测模型,由其中128个样品建立的数据模型可以实现对不同种类油的显著区分,并将此分析模型用于剩余64个样品的鉴别,通过对核磁氢谱和核磁磷谱的分析并结合DA分析方法,鉴别准确率为100%。该试验中,鉴别样品的最低浓度可达5%(质量分数),表明核磁共振氢谱和磷谱可作为鉴别不同植物油的有力工具,有望成为鉴别掺假橄榄油的重要技术手段。

Mannina等^[23]用核磁共振氢谱和碳谱检测掺假少量榛子油的橄榄油,并用建立的人工神经网络模型(artificial neural network, ANN)对数据进行分析,结果表明,模型对掺假2%~20%榛子油的橄榄油的鉴别准确率为100%,同时模型检测掺假最低浓度为8%,为掺假少量榛子油的橄榄油的鉴别提供了一种新的模型方法。

Mannina 等^[24]在核磁共振氢谱有效鉴别掺假橄榄油的基础上, 根据国际标准化组织(International Standardization Organization, ISO)的标准提出了核磁共振氢谱鉴别掺假少量榛子油的橄榄油的技术草案, 草案要求的核磁仪器磁场为 600 MHz, 能达到的最低检测限为掺假 10%, 并对更低磁场的仪器(500 MHz 和 400 MHz)的鉴别能力进行了研究。

Šmejkalová 等^[25]用高梯度扩散核磁共振方法对掺假橄榄油进行了研究。结果表明, 在掺假橄榄油中, 向日葵油和大豆油的最低检出限为 10%, 榛子油和花生油为 30%。同时, 结合判别式分析方法对掺假油样品进行了定性和定量分析, 测定结果具有较高的准确度。高准确性、较低检测限, 快速分析的优点使得高梯度扩散核磁共振方法成为鉴别掺假橄榄油的理想方法。

Agiomyrgianaki 等^[26]结合多元统计分析方法用核磁共振技术对掺入榛子油的橄榄油进行了研究。实验采用核磁共振氢谱对脂肪酸和碘进行了检测, 用核磁共振磷谱对微量化合物如酚醛树脂、甘油二酯、固醇类和自由酸等进行了定量检测, 并对数据用典型鉴别分析方法(canonical discriminant analysis, CDA)和二叉树分析方法(corpus-based translation studies, CBTs)进行分析。2 种方法的分析结果都能达到对榛子油和橄榄油的较好鉴别, 对掺假橄榄油中榛子油的检测浓度可低至 5%。

张絮等^[27]用低场单侧核磁对掺假橄榄油进行了鉴别。此方法的优点在于可以直接对封闭的瓶子进行检测, 避免了对样品的破坏。采用单侧 NMR 探头对掺假不同比例向日葵油、红棕榈油的橄榄油进行检测, 结果显示, 向日葵油和红棕榈油的最低检测限为 10%。

何瑶等^[28]以核磁共振技术结合多变量统计分析方法, 研究了五常稻花香米的掺假鉴别方法。通过采集稻花香米与掺假样品的 ¹H NMR 谱, 分析他们的化合物组成模式差异, 分别建立基于 ¹H NMR 谱和 20 种主要成分半定量数据的掺假鉴别方法。结果表明, 基于 ¹H NMR 谱的模型预测准确率为 83.5%, 而基于 20 种半定量化合物的模型预测准确率为 70.1%, 成功实现了核磁共振技术对五常稻花香米和掺假大米的鉴别。

综上, 通过利用核磁共振技术对掺入大豆油、玉米油等低价值食用油的橄榄油以及掺杂的五常稻花香米进行检测, 并结合统计学分析方法, 能够解决低价值油、米掺入高价值油、米的鉴别问题, 从而为高价值粮油类产品的品质保证提供了新技术手段。目前, 低场核磁技术已在牛乳、粮油类食品的掺假鉴别中得到了实际应用, 而随着核磁磁场强度的提升, 如何将高场核磁应用到食品掺假检测领域成为了新的技术挑战。

3.3 其它食品

随着生活水平的提升, 人们对食品的需求也呈现多元化, 一些高附加值的食品也成为不法商家掺假的对象,

其中以蜂蜜和红酒的掺假情况较多, 许多学者对此进行研究。

Musharraf 等^[29]通过核磁共振氢谱的指纹图谱对掺入糙米糖浆的蜂蜜进行了鉴别分析。通过对蜂蜜和糙米糖浆的核磁氢谱分析, 确定化学位移 5.39 处为糙米糖浆的特征峰, 并对 2 种掺假蜂蜜中的糙米糖浆进行了定量分析, 分析误差为 0.1%~1%。核磁共振氢谱法具有较高的准确性, 是一种简单、快速、准确的定量检测掺假蜂蜜中糙米糖浆的有效方法。

Ribeiro 等^[30]通过低场核磁对掺入高果糖玉米糖浆的蜂蜜进行了鉴别分析, 通过对不同掺假比例(0%~100%)的蜂蜜进行低场核磁氢谱检测, 并用双指数模型对数据进行分析。物理性能显示, 蜂蜜和高果糖玉米糖浆中的水分含量、水活性、pH 以及颜色均差异较大, 核磁氢谱上 2 者的 T2 值同样差异较大, 同时随着掺假比例的提高 T2 值逐渐增大, 能对掺入高果糖玉米糖浆的蜂蜜进行有效鉴别。

Ferrari 等^[31]通过结合傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对掺入花青素的红酒进行了鉴别, 并结合二维核磁分析结果, 达到了对掺假红酒的鉴别分析, 鉴别准确率可达 95%以上。

4 展 望

核磁共振技术作为一种现代化分析检测技术, 已被广泛应用于牛乳、粮油等食品的掺假鉴别中, 结合不同的数据处理方法, 核磁共振技术可以有效地鉴别掺假牛乳和粮油。核磁共振技术对其他杂核原子的检测以及二维核磁共振技术的应用, 为食品中掺假成分的鉴别提供了新的方法。核磁共振技术的新方法和新技术发展促进了其在食品掺假鉴别领域的进一步应用, 同时也为相关监管部门检测、评价以及控制掺假食品的品质质量安全提供了新的研究思路 and 有效方法。

参考文献

- [1] Scotter CNG. Non-destructive spectroscopic techniques for the measurement of food quality [J]. Trends Food Sci Technol, 1997, 8(9): 285-292.
- [2] Butz P, Hofmann C, Tauscher B. Recent developments in noninvasive technologies for fresh fruit and vegetable internal quality analysis [J]. J Food Sci, 2005, 70(9): 131-141.
- [3] Zheng C, Sun DW, Zheng L. Recent developments and applications of image features for food quality evaluation and inspection-a review [J]. Trends Food Sci Technol, 2006, 17(12): 642-655.
- [4] 孙通, 徐惠荣, 应义斌. 近红外光谱分析技术在农产品/食品品质在线无损检测中的应用研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(1): 122-126.
- Sun T, Xu HR, Ying YB. Progress in application of near infrared spectroscopy to nondestructive on-line detection of products/food quality

- [J]. Spectrosc Spect Anal, 2009, 29(1): 122–126.
- [5] 洪伟. 酪蛋白血管紧张素转换酶(ACE)抑制肽的研究[D]. 芜湖: 安徽工程大学, 2010.
Hong W. Angiotensin I converting enzyme(ACE) inhibitory peptides derived from casein [D]. Wuhu: Anhui Polytechnic University, 2010.
- [6] 魏春燕. 酪蛋白非磷酸酶膜耦合制备 ACE 抑制肽[D]. 无锡: 江南大学, 2011.
Wei CY. Preparation of ACE inhibitory peptides by coupling of enzymatic hydrolysis and membrane separation from casein non-phosphopeptides [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2011.
- [7] 崔洁, 孔祥珍, 周慧明, 等. 小麦面筋蛋白预处理及酶膜耦合连续反应研究[J]. 食品工业科技, 2011, 32(6): 188–191.
Cui J, Kong XZ, Zhou HM, *et al.* Study on the pretreatment of wheat gluten and continuous enzymatic membrane reaction [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(6): 188–191.
- [8] 熊治清, 徐志宏, 魏振承, 等. 酶膜反应器在蛋白酶解过程中的研究进展[J]. 食品科技, 2010, 35(1): 88–92.
Xiong ZQ, Xu ZH, Wei ZC, *et al.* Study progress on the process of protein hydrolysis by enzyme membrane reactor [J]. Food Sci Technol, 2010, 35(1): 88–92.
- [9] Van der Weerd L, Melnikov SM, Vergeldt FJ, *et al.* Modelling of self-diffusion and relaxation time NMR in multicompartments systems with cylindrical geometry [J]. J Magn Reson Imaging, 2002, 156(2): 213–221.
- [10] 齐银霞, 成坚, 王琴. 核磁共振技术在食品检测方面的应用[J]. 食品与机械, 2008, 24(6): 117–120.
Qi YX, Cheng J, Wang Q. Application of nuclear magnetic resonance technology in food detection [J]. Food Mach, 2008, 24(6): 117–120.
- [11] 周凝, 刘宝林, 王欣. 核磁共振技术在食品分析检测中的应用[J]. 食品工业科技, 2011, 32(1): 325–29.
Zhou N, Liu BL, Wang X. Application of nuclear magnetic resonance technology in food analysis and detection [J]. Sci Technol Food Ind, 2011, 32(1): 325–329.
- [12] 杜美红, 孙永军. 低分辨率核磁共振技术在食品安全分析检测中的应用[J]. 食品工业科技, 2013, 34(23): 374–376.
Du MH, Sun YJ. Application of low-field nuclear magnetic resonance technique in food safety analysis and detection [J]. Sci Technol Food Ind, 2013, 34(23): 374–376.
- [13] 李强强, 朱丹, 逢秀梅, 等. 高分辨率核磁共振波谱技术在食品质量检测中的应用研究[J]. 农产品质量与安全, 2016, (1): 57–60.
Li QQ, Zhu D, Pang XM, *et al.* Application of high-field nuclear magnetic resonance technology in food quality detection [J]. Qual Saf Agro-Prod, 2016, (1): 57–60.
- [14] 阮榕生, 林向阳, 张锦胜, 等. 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.
Yuan RS, Lin XY, Zhang JS, *et al.* Application of nuclear magnetic resonance in food and biological system [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009.
- [15] 韩剑众. 猪肉生鲜品质的控制与评价方法研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2008.
Han JZ. Study on quality evaluation and improvement of fresh pork [D]. Hangzhou: Zhejiang Gongshang University, 2008.
- [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.
Jiang C, Han JZ, Fan JL, *et al.* Rapid detection of adulterated milk by low field-nuclear magnetic resonance coupled with PCA method [J]. Trans CSAE, 2010, 26(9): 340–344.
- [17] 陈亚斌, 刘梅红, 王松磊, 等. 低场核磁技术结合化学计量学方法快速检测掺假牛奶[J]. 食品与机械, 2016, 32(7): 51–55.
Chen YB, Liu MH, Wang SL, *et al.* Rapid detection of adulterated milk by low-field nuclear magnetic resonance combined with chemometric method [J]. Food Mach, 2016, 32(7): 51–55.
- [18] Santos PM, Pereira-Filho ER, Colnago LA. Detection and quantification of milk adulteration using time domain nuclear magnetic resonance(TD-NMR) [J]. Microchem J, 2016, 124: 15–19.
- [19] 王晓玲, 吴昆, 谭明乾. 低场核磁共振集合化学计量学方法快速检测掺假核桃油[J]. 分析测试学报, 2015, 34(7): 789–794.
Wang XL, Wu J, Tan MQ. Rapid detection of adulterated walnut oil by low field-nuclear magnetic resonance combined with chemometric method [J]. J Instrum Anal, 2015, 34(7): 789–794.
- [20] 邵小龙, 张蓝月, 冯所兰. 低场核磁技术检测芝麻油掺假[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 110–113.
Shao XL, Zhang LY, Feng SL. Application of LF-NMR for detection of sesame oil adulteration [J]. Food Sci, 2014, 35(20): 110–113.
- [21] Vlahov G. Quantitative ^{13}C NMR method using the DEPT pulse sequence for the detection of olive oil adulteration with soybean oil [J]. Magn Reson Chem, 1997, 35(13): S8–S12.
- [22] Vigli G, Philippidis A, Spyros A, *et al.* Classification of edible oils by employing ^{31}P and ^1H NMR spectroscopy in combination with multivariate statistical analysis. A proposal for the detection of seed oil adulteration in virgin olive oils [J]. J Agric Food Chem, 2003, 51(19): 5715–5722.
- [23] Mannina L, Segre AL, Aparicio R. Using ^1H and ^{13}C NMR techniques and artificial neural networks to detect the adulteration of olive oil with hazelnut oil [J]. Eur Food Res Technol, 2004, 219(5): 545–548.
- [24] Mannina L, D'Imperio M, Capitani D, *et al.* ^1H NMR-based protocol for the detection of adulteration of refined olive oil with refined hazelnut oil [J]. J Agric Food Chem, 2009, 57(24): 11550–11556.
- [25] Šmejkalová D, Piccolo A. High-power gradient diffusion NMR spectroscopy for the rapid assessment of extra-virgin olive oil adulteration [J]. Food Chem, 2010, 118(1): 153–158.
- [26] Agiomirgiannaki A, Petrakis PV, Dais P. Detection of refined olive oil adulteration with refined hazelnut oil by employing NMR spectroscopy and multivariate statistical analysis [J]. Talanta, 2010, 80(5): 2165–2171.
- [27] Zhang X, Morris RH, Bencsik M, *et al.* Detection of virgin olive oil adulteration using low field unilateral NMR [J]. Sensors, 2014, 14(2): 2028–2035.
- [28] 何瑶, 郑彦婕, 邓伶俐, 等. 五常稻花香米的 ^1H -NMR 波谱分析及掺假鉴别[J]. 食品工业科技, 2016, 37(12): 80–84.
He Y, Zheng YJ, Deng LL, *et al.* ^1H -NMR Spectroscopy and authenticity identification for Wuchang Daohuaxiang rice [J]. Sci Technol Food Ind, 2016, 37(12): 80–84.

- [29] Musharraf SG, Fatima SA, Siddiqui AJ, *et al.* ^1H -NMR fingerprinting of brown rice syrup as a common adulterant in honey [J]. *Anal Methods*, 2016, 8(34): 6444–6451.
- [30] Ribeiro ROR, Mársico ET, Carneiro CS, *et al.* Detection of honey adulteration of high fructose corn by low field nuclear magnetic resonance(LF ^1H NMR) [J]. *J Food Eng*, 2014, 135(2014): 39–43.
- [31] Ferrari E, Foca G, Vignali M, *et al.* Adulteration of the anthocyanin content of red wines: Perspectives for authentication by fourier transform-near infrared and ^1H NMR spectroscopies [J]. *Anal Chim Acta*, 2011, 701(2): 139–151.

(责任编辑: 刘 丹)

作者简介



刘 威, 博士, 助理研究员, 主要研究方向为核磁共振波谱分析。

E-mail: liuwei@beijinglab.com.cn



张 梅, 博士, 副研究员, 主要研究方向为分析化学。

E-mail: zhmei@scbg.ac.cn