

检测分析

核磁共振技术在食用油脂分析中的应用研究进展

肖新生, 杨交如, 唐满生, 刘 芳

(湖南科技学院 化学与生物工程学院, 湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室, 湖南 永州 425199)

摘要:核磁共振技术作为一种结构鉴定的手段, 近年来在食品、医学及化学等领域应用非常广泛。用于食用油脂分析是核磁共振技术在食品领域较早的应用之一。从核磁共振技术在煎炸油品质鉴定、食用油脂掺伪分析、食品或油料含油量分析和食用油脂其他方面的分析4个方面, 总结了近年来核磁共振技术在食用油脂分析检测领域的应用研究进展, 为进一步开发核磁共振技术在食用油脂分析检测中的新应用提供参考。

关键词:核磁共振; 食用油脂; 煎炸油; 掺伪分析; 含油量测定

中图分类号: TS225; TS227 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2018)12-0134-06

Advance in application of NMR technology in edible oil analysis

XIAO Xinsheng, YANG Jiaoru, TANG Mansheng, LIU Fang

(Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Advantage Plants Resources in Southern Hunan,

Department of Chemistry and Biological Engineering, Hunan University of Science and

Engineering, Yongzhou 425199, Hunan, China)

Abstract: As a means of structural identification, nuclear magnetic resonance (NMR) technology has been extensively used in the fields of food, medicine and chemistry in recent years. The application of NMR technology in the analysis of edible oil is part of the earlier applications in the field of food. The application progress of NMR technology in analysis and detection of edible oil was summarized from four aspects, including quality identification of frying oil, adulteration analysis of edible oil, analysis of oil content in oilseeds or food and other aspects of edible oil. It provided some references for further developing the application of NMR technology in analysis and detection of edible oil.

Key words: NMR; edible oil; frying oil; adulteration analysis; determination of oil content

核磁共振技术作为一种高效、准确、无污染的检测方法, 在现代食品安全、食品质量控制与检测方面展现了非常良好的研究前景, 尤其是在食用油脂的分析检测方面, 近年来涌现了不少的研究报道。本文对核磁共振技术在煎炸油品质监测、食用油脂掺伪鉴别、食品或油料含油量的测定以及食用油脂其他方面分析的研究进展进行了论述, 为进一步拓展核磁共振技术的应用奠定基础。

1 核磁共振(NMR)技术监测煎炸油品质

食用油脂在高温煎炸和食物烹炒过程中会发生一系列的物理、化学变化。其中化学变化的评价指标主要有酸值、过氧化值、硫代巴比妥酸值、碘值、茴香胺值、活性氧(AOM)值、总极性化合物(TPC)含量等; 物理变化评价指标主要包括透光率、黏度、折光指数、比重等。这些变化会对核磁共振信号产生影响, 从而在核磁共振图谱上得到体现。通过对核磁共振图谱的分析并且探索其变化规律, 可以进行煎炸油品质的评定, 因此对于该方面的研究引起了许多人的关注。张瑜等^[1]采用低场核磁共振(LF-NMR)监测大豆油煎炸过程, 得出其弛豫图谱中峰面积与煎炸油的酸值、羰基值、煎炸时间和极性组分含量均呈正相关, 而单组分弛豫时间(T_{2w})与上述指标呈良好的负相关。其原因可能是由于大豆油在

收稿日期: 2018-04-15; 修回日期: 2018-09-25

基金项目: 湖南省自然科学基金面上项目(2018JJ2143); 湘南优势植物资源综合利用湖南省重点实验室开放基金(XNZW17C10, XNZW17C08)

作者简介: 肖新生(1981), 男, 副教授, 博士, 研究方向为油脂化学与工艺学(E-mail)58022849@qq.com。

煎炸过程中发生的一系列水解、氧化和聚合等反应产生的不同于甘油三酯的物质,引起了理化性质的变化,进而使得大豆油的内部磁场环境、油样分子中氢原子的存在状态及其所处的物理化学环境、弛豫过程发生了变化。樊之雄等^[2]应用 LF-NMR 分析仪测定了不同温度下煎炸棕榈油的弛豫图谱,将弛豫峰面积比例与对应的油酸和棕榈酸比值相比较,并进行相关性分析,发现其弛豫时间可以用来辨别棕榈油是否经过高温煎炸处理。Zhang 等^[3]利用 LF-NMR 技术检测掺杂了煎炸油的大豆油、菜籽油、花生油和玉米油等食用植物油,发现掺杂了煎炸油的植物油在煎炸过程中其横向弛豫时间 T_2 有一个多聚物特征峰 A,没有掺杂煎炸油的合格植物油却没有,并且多聚物特征峰 A 的峰面积随煎炸油掺入比例的增加而逐渐增大。王永巍等^[4]应用 LF-NMR 技术对无对象煎炸大豆油样品进行测定,同样发现其峰面积比例和单组分弛豫时间与煎炸时间、酸值、吸光度、黏度以及极性组分的含量变化具有良好的相关性,但其峰面积比例与过氧化值之间并未发现明显的规律性。此外,随着大豆油煎炸时间的延长,其单组分弛豫时间 (T_{2w}) 呈现规律性减小趋势。因此,可通过样品 T_{2w} 的变化简单判断大豆油是否经过高温煎炸或煎炸时间的长短。王欣等^[5]以大豆油和玉米油为研究对象,根据 LF-NMR 弛豫特性、理化指标的变化规律和对主成分的回归分析数据,建立了酸值、吸光值、黏度和 TPC 含量等参数与 LF-NMR 弛豫特性间的相关性模型,进而得出油样的 LF-NMR 弛豫特性随煎炸时间延长的变化规律。随着煎炸时间的延长,峰起时间 (T_{21} 、 T_{22}) 及 T_{2w} 呈现线性减小, T_{21} 特征峰的峰面积比例呈现线性增大,油样的 TPC 含量、酸值呈现线性增大,而吸光值、黏度呈二项式增大。赵婷婷等^[6]研究了食用猪油样品中掺入不同比例煎炸猪油的 LF-NMR 弛豫特性及脂肪酸组成变化,通过分析二者间的相关性,发现可用此特性有效反映脂肪酸组成和煎炸油含量的变化。申云刚等^[7]用 LF-NMR 仪测定油样的极性组分和黏度,通过对多组分弛豫图谱中峰面积 (S_{21}) 比例的分析,发现 S_{21} 比例与极性组分和黏度呈现良好的相关性,相关系数 R^2 分别为 0.860 和 0.840,能够达到快速检测市场上煎炸油品质变化的目的。

TPC 含量是评价煎炸油品质的重要指标。TPC 含量限值一般为 24%~27%,超过 TPC 含量限值的油脂必须强制性地限制使用。传统测定 TPC 含量

的方法为柱层析法,由于该法需要耗费大量的有机溶剂,且操作过程过于烦琐,因此利用快速且无污染的 LF-NMR 技术进行 TPC 含量的测定受到了研究者的青睐。杨雪萍等^[8]首先采用柱层析法测定了煎炸油样品的 TPC 含量,然后测定了这些样品的 LF-NMR 弛豫信号,以此建立了 LF-NMR 弛豫特性与 TPC 含量的回归方程。最后证明使用 LF-NMR 技术测定煎炸油的 TPC 含量是可行的,并且可在实践中得到进一步的应用和发展。Hein 等^[9]的研究指出,煎炸油的 LF-NMR 弛豫时间随其 TPC 含量的增加而缩短,利用该关系可以评判煎炸油的品质。王永巍等^[10]利用 LF-NMR 技术,发现随着 TPC 含量的增加,大豆油在无物料煎炸过程中,其峰面积比例线性增大,而单组分弛豫时间呈现良好的线性减小关系,因此得出可以利用峰面积和单组分弛豫时间预测煎炸大豆油 TPC 含量随煎炸时间的关系。史然等^[11]也利用 LF-NMR 技术对大豆油的煎炸过程进行了研究,并且利用多元回归分析建立了大豆油无物料和薯条煎炸过程中 TPC 含量与弛豫时间之间良好的相关性模型。

传统评价煎炸油品质的方法检验费时、操作烦琐、易接触有毒试剂,LF-NMR 技术可以有效地反映煎炸油品质的变化,且不受抗氧化剂的影响,并且能快速、有效地预测其理化指标的改变程度,从而能有效监控煎炸油及食品的质量。

2 核磁共振技术鉴别食用油脂掺伪

食用油脂的掺伪一般包含两种:一是在高价食用植物油中掺入低价食用油,如油茶籽油、橄榄油中掺入棕榈油、菜籽油;另一种是将非食用油脂或劣质油掺入到食用油脂中,如在植物油中掺入矿物油、桐油、大麻籽油甚至地沟油等。检测食用油脂掺伪的方法一般包括光谱分析、色谱分析、浓酸反应、冷冻试验、常规指标法等,但是这些方法都有不足。而核磁共振技术作为具有高效、无污染、无需烦琐前处理、重现性高等突出优点的检测方法,完全适合目前既需要定性又需要定量的食品监管要求。

2.1 核磁共振技术检测橄榄油掺伪

橄榄油被称为“液体黄金”,掺伪问题一直较为严重。开发一种快速鉴定橄榄油的方法显得尤为重要。Dais^[12]利用¹³C NMR 光谱结合 2D NMR 对橄榄油中的不同脂肪酸组成进行了定性和定量测定,以此确定是否掺假。Sacchi 等^[13]和 Vlahov^[14]利用¹³C NMR 光谱结合化学计量学方法测定了橄榄油中顺式脂肪酸和反式脂肪酸含量,并将其作为衡量橄

橄榄油营养品质的一个指标。Mavromoustakos 等^[15]采用¹³C NMR 技术研究了初榨橄榄油中位于化学位移 127.5 ~ 130 处共振的 12 个烯烃峰。结果显示,当初榨橄榄油中混入其他油脂时,12 个峰的强度均受到影响。Šmejkalová 等^[16]建立了一种梯度扩散¹H NMR 波谱法,该方法对橄榄油中加入不同比例的大豆油、葵花籽油、花生油和榛子油等植物油的掺伪行为均可检出,并且整个分析测试过程只需 5 ~ 20 min 即可完成,检伪准确率高达 98%。Agiomyrgianaki 等^[17]为了准确判断橄榄油中是否有精炼榛子油的掺入,联合应用了¹H NMR 和³¹P NMR 以及化学计量学法。Vigli 等^[18]联合使用¹H NMR 和³¹P NMR 并结合多维分析,有效地鉴别出希腊地区包括初榨橄榄油在内的 13 种植物油是否掺假。

2.2 核磁共振技术检测其他食用油脂掺伪

除了橄榄油,向核桃油、油茶籽油等高价食用油脂中掺入大豆油、棕榈油等低价食用油脂甚至地沟油的现象也有发生。因此,开发有效、快速的鉴别方法就显得尤其重要。王晓玲等^[19]利用 LF - NMR 结合化学计量学法对几种常见掺假形式的核桃油样品(掺入大豆油、玉米油和葵花籽油)和纯核桃油样品进行了检测和评价。周凝等^[20]应用 LF - NMR 法发现纯的食用植物油和掺入不同类别食用油之后的掺假油在主成分的分布上有非常明显的不同,且掺假样品随掺假比例的不同在图中呈规律性分布。Zverev 等^[21]发现利用 LF - NMR 检测可预测葵花籽油中主要脂肪酸含量,以此来检测是否掺假。Lu 等^[22]研究发现利用 LF - NMR 技术可较好地地区分合格食用油、煎炸油和餐饮废弃油。许秀丽等^[23]采用布鲁克核磁共振仪做 H 谱全扫,根据 H 谱的化学位移和积分面积进行归纳和总结,开发出 12 个指标对植物油和地沟油进行鉴别,同时引进统计分析法,在植物油和地沟油的样本数据库聚类分析的基础上,对考核盲样进行了 DA(判别)分析。毛锐等^[24]应用主成分分析和聚类分析法对 9 种(27 个)常见食用植物油及 100 个餐饮废弃油脂的 LF - NMR 弛豫特性数据进行分析,得出利用 LF - NMR 技术并结合化学模式识别可实现对油脂种类及餐饮废弃油脂的鉴别。杨扬等^[25]检测了大豆油、菜籽油等食用油及地沟油的核磁共振氢谱(¹H NMR)、核磁共振碳谱(¹³C NMR)。结果发现地沟油碳谱图上存在的一些明显小峰可以作为判断地沟油特征峰的依据。由此可见,操作简单快速、不需要预处理等优点的核磁共振技术比其他

分析方法有许多优势。

3 核磁共振技术对食品或油料含油量的测定与研究

3.1 核磁共振技术在食品脂肪含量测定中的应用

脂肪是食品的主要成分之一,其含量和分布对食品的质量具有重要的影响。采用核磁共振技术检测食品中脂肪的含量与分布,具有快速、无损等特点。Chaland 等^[26]采用 0.47T 的核磁共振波谱仪测定了奶酪中水和脂肪的状态及含量分布。Toussaint 等^[27]采用带单油参照试管自校准体系的核磁共振波谱仪测定了蛙鱼肉中的脂质含量,并与传统的测定方法进行了比较,证明采用核磁共振波谱法是可行的。Pedersen 等^[28]为了精确测定肉中的脂肪含量,采用了一种新的梯度场 NMR 技术(即在梯度模拟回波的末端加 CPMG 脉冲序列)。Clafin^[29]比较了 LF - NMR 与索氏抽提法测定肉中的脂肪含量。Nagy 等^[30]以猪肉和牛肉为原料,用连续波核磁共振技术测定样品干燥后的残留物中的脂质含量,整个 NMR 分析过程仅需 35 min。由此可见,与索氏抽提法相比,NMR 测试时间短,不需要溶剂,操作简便,分析效率大大提高。

3.2 核磁共振技术在油料含油量测定中的应用

传统含油量测定一般采用国家标准规定的方法即索氏抽提法。但索氏抽提法测含油量操作烦琐、费时、使用试剂存在污染。采用核磁共振测定油料含油量,不但测量速度快,而且油料不必干燥和称重,也不破坏油料,从而避免了化学药物对工作人员的危害及对环境的污染。同时该方法还使稀少的杂交种和珍贵的野生品种得以保存。曹玉坡等^[31]从 9 个腰果仁样品中随机选出 2 个腰果仁进行核磁共振成像测试,发现在核磁共振图谱中,其亮度值越高含油量越多,而且不同部位颜色亮度不一样。核磁共振法与索氏抽提法一样,需要测定多个样品取平均值,才能准确反映腰果仁的含油量。蔡坚等^[32]发现用索氏抽提法和核磁共振法测定 10 份高州油茶种仁含油量之间的绝对偏差均小于 2%,具有较好的对照性。刘喻娟等^[33]和肖志红等^[34]分别探讨了油茶种仁的含水量、颗粒大小和磁场扫描时间对核磁共振法测定含油量结果的影响,并与索氏抽提法测定的结果进行了比较研究,同时讨论了核磁共振法测定的准确度和精密度。雷蕾等^[35]采用核磁共振技术测定了麻疯树种子含油量,发现种子含水量对核磁共振扫描仪测定种子含油量和种子生活力都有影响。建议选种过程中以种子含水量为 8% 左右的含油量为宜;要避免烘干种子,否则将导致种子

发芽率降低。王竹云等^[36]采用 NMR 法测定油菜育种材料 15 万余份,对核磁共振法和索氏抽提法测定油菜种子含油量进行了比较研究,得出 NMR 法更适用于育种研究。该方法还可用来测定玉米和向日葵、大豆、花生、芝麻等油料作物种子的含油量和含水量。王小萍等^[37]阐述了核磁共振法测定过程中,油菜籽含油量标准样品的选择、制作,仪器的调试,样品的测定及整个操作过程的技术要领,确保了核磁共振法在油菜籽含油量测定中的快速、准确应用。可以看出,核磁共振技术虽然在油料含油量的测定方面还属于起步阶段,但与索氏抽提法相比较,该方法操作简单,测试迅速,并且不破坏样品,不会改变样品的任何性质,具有很好的稳定性和准确性,同时还可为粮油储藏和加工过程中的品质研究提供新的视角。

3.3 不同型号核磁共振仪在油料含油量检测方面的比较

核磁共振仪的配置对于核磁共振技术的准确检测有着重要的作用。罗援朝^[38]对 MCY-4 脉冲核磁共振含油含水分析仪的结构、关键技术及应用情况进行了介绍,并提出如果能在提高共振频率和提供多种容积的探头方面做进一步改进,就可使 MCY-4 分析仪适应更多种类的样品。马宏等^[39]和徐全生等^[40]使用 NM5110 型核磁共振含油量测试仪,利用样品液体中氢原子的核磁共振现象,对各种油料的含油量进行非破坏性快速测定。徐宁等^[41]采用 NMI20 低场核磁共振分析仪测定油菜籽含油率并通过优化测试样品的质量和样品含水量,同时与索氏抽提法相比较以及进行精密度试验后,最终得出可以将此用于储藏油菜籽含油率的测定。张钟华等^[42]介绍了已研制成的一种基于核磁共振原理的大豆含油量快速测定仪,以此建立了大豆含油量与核磁共振峰值的对应关系,所研制的测量仪器线性优于 1%,在 1 h 预热之后,稳定性优于 0.5% 满刻度。徐玉书等^[43]采用脉冲核磁共振技术对油料种子进行含油量测定,突破以往化学法检测常规所使用的仪器,采用微机进行程序控制和数据处理,测试结果以数字显示并打印输出,测试精度和稳定性均满足农业科研部和农业高等院校育种工作的要求。徐玉书^[44]还研究了核磁共振方法测定油料种子含油量的基本原理,并对萃取重量分析法、近红外反射光谱法及核磁共振法这 3 种测定油料种子含油量的方法进行了比较,并且讨论了脉冲核磁共振法与宽线核磁共振法相比的

优势。有研究表明^[45]脉冲 NMR 与连续波 NMR 相比,在理论设计上存在测定速度更快,准确性更高等优点。

4 核磁共振技术在食用油脂其他方面分析的研究

4.1 核磁共振对油脂抗氧化剂主成分的分析

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。陈利华等^[46]研究了 3 种不同浓度的油脂抗氧化剂植物甾醇酯、V_E、特丁基对苯二酚的乙醇或三油酸甘油酯体系的低场核磁共振弛豫特性,并对结果进行了主成分分析(PCA)。结果表明经 PCA 后,可在 PCA 得分图上明显区分乙醇和三油酸甘油酯体系,且各抗氧化剂与其浓度梯度呈规律性分布。

4.2 核磁共振测定食用油脂中固体脂肪含量

固体脂肪含量(SFC)指的是油脂中固态的脂肪占油脂总量的百分数。不同的油脂,由于其脂肪酸组成和分布的差异,会导致其不同温度下具有不同的固体脂肪含量。而固体脂肪含量会对油脂及其制品的熔融以及硬度性能的指标造成影响,是食品制造商质量控制的重要指标。传统的固体脂肪指数(SFI)测定法测定周期长、操作烦琐,因此核磁共振技术得到了广泛的发展。徐爱军等^[47]研究了操作条件对 Bruker minispec mq20 小核磁共振仪测定棕榈油 SFC 的影响。研究表明,冷却速度和恒温槽的控温精度对测定结果有较大的影响,同时室温与测量温度的差值及测试样在低温槽与仪器之间的转移速度对测定结果也有一定的影响。陈琼等^[48]采用脉冲核磁共振仪(*p*-NMR)测定酶法制备甘油二酯与甘油三酯的固体脂肪含量。研究表明,随着甘油二酯添加量的增加,混合物的固体脂肪含量(SFC)逐渐增加。而脂肪酸组成类似的甘油二酯,其 SFC 在各温度下都要高于甘油三酯。脉冲核磁共振仪测定不同温度下的 SFC 结果与差示扫描量热法(DSC)测定的结果吻合。刘尊等^[49]采用脉冲核磁共振仪测定单甘酯与棕榈油酯交换制备含甘油二酯油及其结晶特性,结果表明酯交换反应降低了全饱和和固体甘油酯的含量。同时,经过分子蒸馏处理的甘油酯,其轻相和重相的固体脂肪含量与原料比较较大的变化。

4.3 核磁共振测定食用油脂脂肪酸组成

目前报道食用油脂中脂肪酸的分析方法主要包括气相色谱法(GC)、气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、红外光谱法(IR)和核磁共振法(NMR)^[50]。与 GC、GC-MS 相比,NMR 法不仅样品前处理成本

相对较低,分析速度快,不需要对样品进行甲酯化衍生化处理,而且 NMR 分析脂肪酸组成的结果与气相色谱法保持一致,是一种非破坏性的样品前处理方法。Barison 等^[51]利用¹H NMR 方法通过对不同脂肪酸特征信号的面积与甘油部分信号之间关系的分析,实现了对脂肪酸的快速定量。Bratu 等^[52]先用索氏抽提法制得鱼油粗品,再用¹H NMR 和 GC-MS 联用法对鲭鱼等 7 种海鱼中脂肪酸进行测定。Siciliano 等^[53]应用高分辨率¹H NMR 对意大利两种猪肉腊肠成熟过程中脂肪酸组成进行定量分析,得出¹H NMR 测定结果跟 GC-MS 测定结果基本一致,具有较高的可靠性。

5 结束语

近年来人们对食用油脂的品质关注度越来越高,但是传统检测食用油脂的方法存在耗时长、准确度不高等缺点,使得食用油脂的检测并没有达到很好的效果。近年来,核磁共振技术作为一项不断发展完善的检测技术,由于其快速、高效、无污染、便利、重现性高等优点,使得其在食用油脂领域的应用越来越广泛。并且随着低场强、高精度、低成本、高速度的核磁共振仪的研制与开发,核磁共振技术必将会在食用油脂检测领域取得长效持久的应用与发展。

参考文献:

- [1] 张瑜,刘睿杰,金青哲,等. 低场核磁共振技术检测大豆煎炸油品质的研究[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(9):115-119.
- [2] 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.
- [3] ZHANG Q, SALEH A S M, SHEN Q. Discrimination of edible vegetable oil adulteration with used frying oil by low field nuclear magnetic resonance [J]. Food Bioprocess Technol, 2013, 6(9):2562-2570.
- [4] 王永巍,王欣,刘宝林,等. 煎炸油掺伪食用植物油的低场核磁共振检测[C]//科学仪器服务民生学术大会论文集. 北京:中国仪器仪表学会, 2011.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 申云刚,肖竹青,陈舜胜,等. 低场核磁共振法快速检测煎炸油质量[J]. 食品科学技术学报, 2013, 31(5):37-42.
- [8] 杨雪萍,刘宝林,王欣,等. 基于 LF-NMR 弛豫特性的煎炸油总极性化合物含量定量建模方法[J]. 食品科学, 2014, 35(24):110-114.
- [9] HEIN M, HENNING H, ISENGARD H D. Determination of total polar parts with new methods for the quality survey of frying fats and oils[J]. Talanta, 1998, 47(2):447-454.
- [10] 王永巍,王欣,刘宝林,等. 低场核磁共振技术检测煎炸油品质[J]. 食品科学, 2012, 33(6):171-175.
- [11] 史然,王欣,刘宝林,等. 大豆油煎炸过程理化指标与 LF-NMR 弛豫特性的相关性研究[J]. 分析测试学报, 2013, 32(6):653-660.
- [12] DAIS P. Handbook of olive oil: analysis and properties [M]. New York:Springer, 2012.
- [13] SACCHI R, ADDEO F, PAOLILLO L. ¹H and ¹³C NMR of virgin olive oil. An overview [J]. Magn Res Chem, 1998, 35(13):S133-S145.
- [14] VLAHOV G. Application of NMR to the study of olive oils [J]. Prog Nucl Mag Res Sp, 1999, 35(4):341-357.
- [15] MAVROMOUSTAKOS T, ZERVOU M, BONAS G, et al. A novel analytical method to detect adulteration of virgin olive oil by other oils[J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(4):405-411.
- [16] 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.
- [17] AGIOMYRGIANAKI A, PETRAKIS P V, 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.
- [18] VIGLI G, PHILIPPIDIS A, SPYROS A, et al. Classification of edible oils by employing ³¹P 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.
- [19] 王晓玲,吴晶,谭明乾. 低场核磁共振结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.
- [20] 周凝,刘宝林,王欣,等. 米糠毛油掺伪食用植物油的低场核磁共振检测[J]. 食品与发酵工业, 2011, 37(3):177-181.
- [21] 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]. J Anal Chem, 2001, 56(11):1029-1031.
- [22] LU R, ZHOU X, WU W, et al. Development of the miniature NMR apparatus for edible oil quality control[J]. Appl Magn Res, 2014, 45(5):461-469.

- [23] 许秀丽,任荷玲,李娜,等.核磁共振技术在地沟油鉴别中的应用研究[J].检验检疫学刊,2012,22(4):25-31.
- [24] 毛锐,王欣,史然.LF-NMR结合化学模式识别鉴别油脂种类及餐饮废弃油脂[J].分析测试学报,2017,36(3):372-376.
- [25] 杨扬,殷乐,尹芳华,等.几种食用油的核磁共振光谱特征与地沟油的快速检测[J].中国油脂,2015,40(7):45-50.
- [26] CHALAND B, MARIETTE F, MARCHAL P, et al.¹H nuclear magnetic resonance relaxometric characterization of fat and water states in soft and hard cheese[J]. J Dairy Res, 2000, 67(4):609-618.
- [27] TOUSSAINT C A, MÉDALE F, DAVENEL A, et al. Determination of the lipid content in fish muscle by a self-calibrated NMR relaxometry method: comparison with classical chemical extraction methods[J]. J Sci Food Agric, 2002, 82(2):173-178.
- [28] PEDERSEN H T, BERG H, LUNDBY F, et al. The multivariate advantage in fat determination in meat by bench-top NMR[J]. Innov Food Sci Emerg Technol, 2001, 2(2):87-94.
- [29] CLAFLIN A E. Rapid determination of moisture and fat in meats by microwave and nuclear magnetic resonance analysis[D]. Texas: Texas A & M University, 2013.
- [30] NAGY E, ÉLIÁS I, KÖRMENDY L, et al. Rapid method for determining fat content in meat by using continuous wave nuclear magnetic resonance (CW-NMR) technique[J]. Acta Aliment, 2000, 29(4):353-357.
- [31] 曹玉坡,刘义军,黄晖,等.应用低场核磁共振技术测定腰果仁中的含油量[J].食品与发酵科技,2016,52(5):71-74.
- [32] 蔡坚,刘喻娟,张应中,等.核磁共振法测定高州油茶种仁含油率试验[J].林业工程学报,2013,27(3):92-95.
- [33] 刘喻娟,蔡坚,张应中,等.核磁共振法测定广宁红花油茶含油率研究[J].广东农业科学,2012,39(20):91-93.
- [34] 肖志红,李昌珠,陈永忠,等.核磁共振法测油茶籽含油率的研究[J].粮油加工,2008(10):55-56.
- [35] 雷蕾,梁慧,彭彤,等.核磁共振法测麻疯树种子油含量的研究[J].种子,2009,28(5):78-80.
- [36] 王竹云,杨翠玲.核磁共振法在油菜种子含油量分析中的应用[J].分析仪器,2001(3):21-24.
- [37] 王小萍,张庶社.核磁共振法在油菜籽含油量测定技术中的应用[J].粮油仓储科技通讯,2006(5):43-44.
- [38] 罗援朝.MCY-4脉冲核磁共振含油含水分析仪[J].中国油脂,2008,33(4):78-79.
- [39] 马宏,马建雄.核磁共振含油量测试仪在粮油检验中的应用[J].中国油脂,1991,16(1):31-36.
- [40] 徐全生,张桂芳,向阳.核磁共振含油量测试仪在油菜籽含油量测定中的应用[J].粮油仓储科技通讯,1988(6):16-18.
- [41] 徐宁,董红健,万忠民,等.低场核磁技术测定菜籽含油率[J].粮油仓储科技通讯,2015(4):50-52.
- [42] 张钟华,贺青,李正坤.核磁共振法快速测量大豆含油量[C]//中国科协2005年学术年会分会场——农产品食品安全与品质检测技术学术研讨会.广州:中国科学技术协会,2005.
- [43] 徐玉书,许静.脉冲核磁共振油料种子含油量测定仪[J].电测与仪表,1989(1):40-42.
- [44] 徐玉书.利用核磁共振方法测定油料种子含油量[J].大豆科学,1990,9(2):177-182.
- [45] 宋同明.脉冲核磁共振仪(Pulsed NMR)对作物种子含油量的快速测定[J].作物学报,1989,15(2):160-166.
- [46] 陈利华,王欣,朱文冉,等.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[J].食品与发酵工业,2016,42(5):91-96.
- [47] 徐爱军,俞金波,张榴萍,等.油脂固体脂肪含量测定影响因素探讨[J].粮油加工,2010(9):26-29.
- [48] 陈琼,杨雪,赵金利,等.酶法制备甘油二酯与甘油三酯的结晶特性研究[J].中国油脂,2015,40(11):48-53.
- [49] 刘尊,仇超颖,宋佳,等.脂肪酶催化饱和单甘酯与棕榈油酯交换制备含甘油二酯油及其结晶特性研究[J].中国油脂,2017,42(6):44-49.
- [50] 刘纯友,马美湖,王庆玲,等.核磁共振技术在食品脂质研究中的应用新进展[J].食品工业科技,2017,38(12):342-346.
- [51] BARISON A, DA S C, CAMPOS F R, et al. A simple methodology for the determination of fatty acid composition in edible oils through¹H NMR spectroscopy[J]. Magn Res Chem, 2011, 48(8):642-650.
- [52] BRATU A, MIHALACHE M, HANGANU A, et al. Quantitative determination of fatty acids from fish oils using GC-MS method and¹H NMR spectroscopy[J]. UPB Sci Bull, 2013, 75(2):23-32.
- [53] SICILIANO C, BELSITO E, DE M R, et al. Quantitative determination of fatty acid chain composition in pork meat products by high resolution¹H NMR spectroscopy[J]. Food Chem, 2013, 136(2):546-554.