

NMR 在肉制品品质检测中的应用进展

毛书灿^{1,2}, 郝梦^{1,2}, 汪兰¹, 周志², 熊光权¹, 石柳^{1*}

(1. 湖北省农业科学院农产品加工与核农技术研究所, 农业农村部农产品冷链物流技术重点实验室, 湖北武汉 430064) (2. 湖北民族大学生物科学与技术学院, 湖北恩施 445000)

摘要: 核磁共振 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) 是将原子核置于恒定磁场和交变磁场中发生交换能量的物理现象, 根据磁场强度可分为高场、中场和低场核磁共振。近年来, 随着核磁共振技术不断地发展, 高灵敏度和分辨率的核磁共振谱仪不断更新, 用于食品检测具有样品制备简便、检测快速、可进行复杂食品及混合物分析等特点, 受到越来越广泛的关注。该研究阐述了核磁共振的原理、分类、仪器, 还总结了核磁共振技术在畜、禽、水产等肉制品中的主要应用, 重点关注了其用于肉制品原料、加工和贮藏过程中的品质检测, 具体包括水分分析、脂肪分析、掺假检测及代谢物分析等几个方面。该研究为核磁共振技术在肉制品品质检测中的应用提供了参考, 有利于推动核磁共振技术发展。

关键词: 核磁共振; 肉制品; 水分; 脂肪; 代谢物

文章编号: 1673-9078(2023)05-354-366

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0569

Progress of NMR Application in the Quality Inspection of Meat Products

MAO Shucan^{1,2}, HAO Meng^{1,2}, WANG Lan¹, ZHOU Zhi², XIONG Guangquan¹, SHI Liu^{1*}

(1. Institute of Agricultural Products Processing and Nuclear Agricultural Technology, Hubei Academy of Agricultural Sciences, Key Laboratory of Cold Chain Logistics Technology for Agro-product, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, P.R. China, Wuhan 430064, China)

(2. College of Biological Science and Technology, Hubei Minzu University, Enshi 445000, China)

Abstract: Nuclear magnetic resonance (NMR) is a physical phenomenon wherein atomic nuclei are placed in a constant and an alternating magnetic field to exchange energy. According to the strength of the magnetic field, NMR can be divided into high-field, medium-field, and low-field NMR. In recent years, with continuous advances in NMR technology, high-sensitivity and high-resolution NMR spectrometers have been constantly updated. NMR has garnered increasing attention in food testing owing to its advantages of simple sample preparation, rapid detection, and feasibility of analyzing complex foods and mixtures. This article expounds the principle, classification, and instruments of NMR and summarizes the major applications of NMR in livestock, poultry, and aquatic meat products. In particular, this study focuses on the quality testing of raw materials as well as the processing and storage of meat products, including moisture analysis, fat analysis, adulteration detection, and metabolite analysis. These findings provide a reference for the application of NMR technology in the quality inspection of meat products and promotes the development of this technology.

Key words: nuclear magnetic resonance; meat products; moisture; fats; metabolites

引文格式:

毛书灿, 郝梦, 汪兰, 等. NMR 在肉制品品质检测中的应用进展[J]. 现代食品科技, 2023, 39(5): 354-366.

MAO Shucan, HAO Meng, WANG Lan, et al. Progress of NMR application in the quality inspection of meat products [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 354-366.

收稿日期: 2022-05-06

基金项目: 湖北省农业科技创新中心 2020 重大科技研发专项 (2020-620-000-002-03); 财政部和农业农村部: 国家现代农业产业技术体系资助 (CARS-46)

作者简介: 毛书灿 (1998-), 女, 硕士研究生, 研究方向: 水产品加工, E-mail: maoshucan_66@163.com

通讯作者: 石柳 (1988-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 水产品加工与综合利用, E-mail: shiliu@hbaas.com

核磁共振 (NMR) 是指自旋量子数不为 0 的原子核 (例如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 等) 在恒定磁场和交变磁场的作用下与交变磁场交换能量的现象^[1], 其中在食品应用最广泛的就是 ^1H 和 ^{13}C ^[2]。通过傅立叶变换、相位调整、化学位移校准、积分和时域实验等不同的方法, 对所产生的核磁共振信号进行测量和处理, 从而产生一定的核磁共振谱 (图 1)。核磁共振 NMR 谱包括化学位移、偶合常数、线宽、峰积分、弛豫时间和核奥

弗豪泽效应 (Nuclear Overhauser Effect, NOE), 在解析 NMR 现象中起着非常重要的作用。

核磁共振技术最早出现于 20 世纪 40 年代末, Purcell 和 Bloch 两位学者均观察到肉眼可见的 NMR 现象。1987 年, 恩斯特首先进行 2D NMR 实验, 但由于计算能力不足, 所产生的化学信息很少^[3]; 1991 年, 瑞士科学家 Wiithrich 将多维 NMR 技术引入溶液状态的生物大分子三维结构测定。直到 20 世纪 80 年代末, 专门用于食品检测的核磁共振部件出现, 核磁共振波谱才被应用于食品与与食品相关材料。随着核磁共振仪器的发展及收集和分析数据程序的改进, 核磁共振谱已经从一维扩展到二维以及多维, 应用范围也涵盖了食品科学的各个领域, 包括食品微生物学、食品化学、食品工程和食品包装^[4]。

根据磁场强度的大小, NMR 分为三类: 高场 (磁场强度 > 1.0 T), 中场 (0.5 T < 磁场强度 < 1.0 T) 和低场 (磁场强度 < 0.5 T)^[5]。高场核磁共振通常用于医学和功能化合物的检测^[6], 也用于鉴定和量化动植物组织中存在的代谢物^[7]、确定包装材料的组成和配方、食品掺假鉴定、优化食品加工参数、确保微生物安全性、检查食品的物理和化学质量^[2]等。中场核磁共振仅在医学方面有较少应用, 罗小兰等^[8]利用中场核磁共振对 85 例磁共振成像 (Magnetic Resonance

Imaging, MRI) 诊断的终板炎患者的临床资料进行回顾性分析, 结果表明中场磁共振对终板炎具有诊断性价值。低场核磁在食品中通常用于油脂掺假、油脂分类^[9]以及水分类型、水分分布和水分迁移检测^[10]等, 由于检测精度相对较低, 设备成本也较低, 从而具有广阔的发展空间。

核磁共振原理见图 1 示意图所示^[11]。

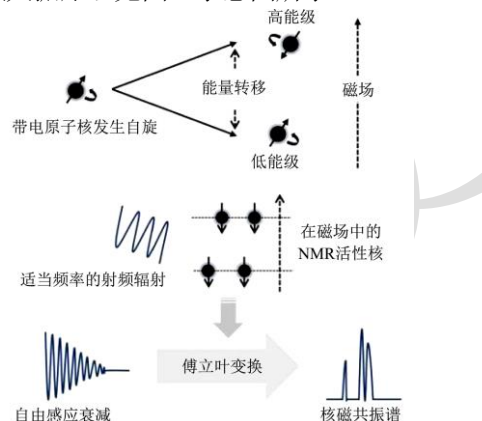


图 1 核磁共振原理示意图

Fig.1 Schematic diagram of the principle of NMR

1 核磁共振仪器、参数及特征

1.1 仪器

表 1 与肉品检测相关的核磁共振仪器以及生产公司

Table 1 NMR instruments and manufacturing companies related to meat testing

生产公司	样品	分析	仪器	参考文献
布鲁克公司	猪肉	脂肪	Avance 300 Ultrashield 光谱仪	[12]
	牛肉	代谢组学	Avance14 T 光谱仪	[13]
	猪肉、螃蟹	代谢组学	Avance III NMR 光谱仪	[14,15]
	牛腰肉	代谢组学	Ultrashield (700 MHz) NMR 光谱仪	[16]
	猪蹄、大西洋鲑鱼	代谢组学	Avance III (600 MHz) NMR 光谱仪	[17,18]
牛津公司	羊肉	代谢组学	Avance (700 MHz)核磁共振光谱仪	[19]
	牛肉、猪肉	水分	Maran Ultra 低分辨率 NMR 光谱仪	[20,21]
	虾	水分	Maran DXR2 台式 NMR 分析仪	[22]
纽迈公司	猪肉香肠	水分	Maran 台式脉冲 NMR 分析仪	[23]
	南美白对虾、鸡肉、草鱼、鳙鱼	水分	台式脉冲 NMR 分析仪	[24-27]
	兔肉、鸭肉、牛肉	水分	PQ001 脉冲 NMR 分析仪	[28-30]
	海蛤	水分	NMI20-030H-I LF-NMR 分析仪	[31]
	牛肉	水分	MesoMR23-060V-1 NMR 分析仪	[32]

核磁共振谱仪是用来测量一种或多种核的核磁共振图谱及相关参数、进行化合物分子的精细结构分析的高分辨率仪器。1953 年, 美国瓦里安 (Varian) 公司研制出世界上第一台商品化的 NMR 谱仪, 信号采集速度慢, 灵敏度较低。1967 年, 德国布鲁克 (Bruker) 公司在 NMR 中引入了傅立叶变换的概念, 制造出

90 MHz FT NMR 谱仪, 随后推出 500、600、750 MHz 超导谱仪, 实现了更高的灵敏度和分辨率, 并在 1994 年推出了全数字化 NMR 谱仪。2003 年, 中国纽迈 (Niumag) 公司成立, 开辟了中国核磁共振仪器的新篇章。近二十年来, NMR 仪器向数字化智能化迈进, 布鲁克公司推出了 Avance II 和 III 新系列, 频率突破了

1 GHz, 实现了更高的分辨率。

现阶段广泛应用于食品检测的 NMR 仪器主要来自于纽迈公司、牛津 (Oxford) 公司以及布鲁克公司生产的谱仪。纽迈、牛津公司生产的低场核磁共振仪器主要用于食品的水分分析, 而布鲁克公司生产的仪器主要用于食品的脂肪、代谢组学等的分析。如表 1 所示为与肉品监测相关的核磁共振仪器以及生产公司。

1.2 参数

在 NMR 中, 电磁信号是通过振荡的磁场干扰样品核而产生的, 它们由描述磁场的射频、弛豫时间和采集序列选项等组成。低场核磁共振系统的射频 (Radio Frequency, RF) 在 30~100 MHz, 高场核磁

共振系统的射频 (RF) 大于 100 MHz。如图 2 所示为不同序列及程序在肉制品检测中的应用。光谱可以加权两种不同的弛豫时间 T_1 和 T_2 , T_2 是在肉制品质量研究中最常用的弛豫时间。其中最常用的获取序列是 Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 序列^[33], 它允许测量任何核的弛豫时间强度^[34]。然而, 还有其他的采集序列, 如傅立叶变换 (Fourier Transform, FT)、回波平面 (Echo Planar, EP) 或全相关光谱 (Total Correlated Spectroscopy, TCOSY)^[35]、异核多键相关 (Heteronuclear Multiple Bond Correlation, HMBC)、异核单量子相关谱 (Heteronuclear Single Quantum Correlation, HSQC)^[36,37]。

表 2 核磁共振在肉制品中的应用

Table 2 Applications of NMR in meat products

序列或程序	样品	用途	参考文献
LF-NMR	猪肉、牛肉、兔肉、丫头、沙丁鱼	定量分析水分	[14,29,30,38,39]
	CPMG	注水猪肉	食物掺假 [40]
	m-PFGSE	大西洋鳕鱼	过程控制 [41]
	FID	牛肉	定量分析脂肪 [42]
HF-NMR	牛肉、马肉	定量分析脂肪	[43]
	NOESY	贝加尔湖红点蛙	定量分析脂肪 [44]
	NOESY、COSY、TCOSY、HSQC	鸭肉	代谢物分析 [45]
	罗非鱼、猪肉	代谢物分析	[36,37]

注: m-PFGSE 为多脉冲场梯度自旋-回波方法 (multi-Pulse Field Gradient Spin Echo Method); FID 为自由感应衰减 (Free Induction Decay); NOESY 为核超豪森效应光谱 (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy); COSY 为同核位移相关谱 Homonuclear Chemical Shift Correlation Spectroscopy。

1.3 特征

与高压液相色谱 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)、气相色谱仪 (Gas Chromatography, GC) 和质谱仪 (Mass Spectrometry, MS) 等分析仪器相比核磁共振仪器具有如下特征^[2]:

(1) 具有很强的渗透性, 适用于异构和复杂的食品系统;

(2) 可以应用于液体和固体基质, 且可进行混合物分析, 不会破坏样品或产生有害废物;

(3) 样品准备简便 (溶解或稀释在氘代溶剂中, 且低场核磁测量时, 样品无需溶解可直接进行测量), 无需分离和纯化步骤。

2 应用

随着核磁共振技术的发展, NMR 越来越多地运用到畜禽肉以及水产肉制品的水分分析、脂肪分析、掺假检测以及代谢组学分析等。

2.1 NMR 在水分分析中的应用

水分含量和状态对肉制品的质地、口感和感官品质都有显著影响, 在肉制品生产和加工中起着重要的作用^[46], 也决定了消费者的接受程度。在肉制品的基础研究中, Bertram 等利用低场核磁 (Low Field-NMR, LF-NMR) 技术进行了大量的基础研究, 发现低场核磁中的 T_2 弛豫时间与肉品中的保水相关的指标 (汁液损失率、离心失水率^[47]、拿破仑率、蒸煮失水率^[48]等) 以及蛋白质变性^[49]有很强的相关性。除此之外还可通过 LF-NMR 检测水分的分布、含量以及性质, 还可以进一步研究水分和其它感官特性 (多汁性、嫩度、表观等) 的关系。

LF-NMR 测定水分的基本原理是对处于恒定磁场中的样品施加一个射频脉冲, 使氢质子发生共振, 导致部分低能态氢质子吸收能量跃迁到高能态, 当关闭射频脉冲后这些质子就以非辐射的形式释放所吸收的射频波, 能量返回到基态而达到玻尔兹曼平衡, 此过

程称为弛豫过程,完成弛豫过程的时间常数称为弛豫时间。相对于纵向弛豫时间 T_1 ,横向弛豫时间 T_2 有变化范围大、对多相态敏感等优点,因此在水分检测中

被广泛采用。如表 3 所示,为核磁共振在肉制品中应用的参数对应的解析。

表 3 肉制品核磁共振图谱解析

Table 3 Analysis of the NMR diagram of meat products

核磁共振参数	解析
T_1	表示纵向磁化从激发的高能状态恢复到热力学平衡状态所需的时间长度,自旋-晶格弛豫时间。
T_2	时间常数,表示横向磁化衰变所需的时间长度(约初始值的 37%),通过在整个自旋系统中绝热地重新分配吸收的能量,自旋弛豫时间。值越大,水分的自由度越高。
T_{2b}	0~10 ms 的水分状态,与大分子物质紧密结合的那部分水,称为结合水,含量稳定不受蛋白质结构或净电荷变化的影响。
T_{21}	10~100 ms 的水分状态,分布在肌原纤维内部的水,称为不易流动水。
T_{22}	100~1,000 ms 的水分状态,分布在肌原纤维外部的的水,称为自由水。
P_{2b}	表示 T_{2b} 弛豫时间对应的指数面积比,增加表示与肉中非水组分结合最紧密的化合水和非水组分亲水性基团附近的水的数量的增加。
P_{21}	表示 T_{21} 弛豫时间对应的指数面积比,增加表示肌原纤维内部空间中的肌原纤维中质子(基本上是水)的数量增加。
P_{22}	表示 T_{22} 弛豫时间对应的指数面积比,增加表示肌原纤维外水的数量增加。

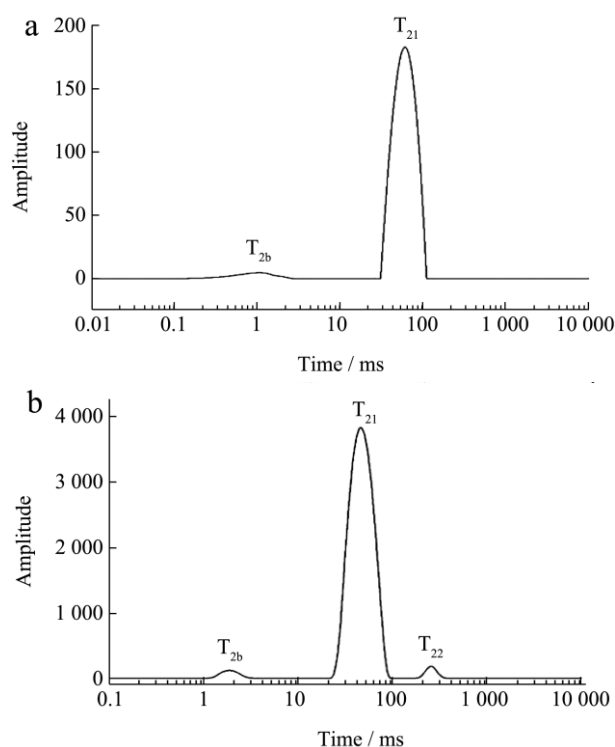
2.1.1 LF-NMR 在肉制品中的水分分析

LF-NMR 在肉制品中进行水分分布的研究发现,在所得的 T_2 弛豫时间中会观测到多个峰。新鲜肉类多出现 2~3 个峰,分布在 0~10 ms、10~100 ms 和 100~1 000 ms (如图 2a、2b),分别表示为 T_{2b} 、 T_{21} 和 T_{22} 。肉制品的加工、贮藏过程中,肌纤维内部的水通常会发生迁移,可能在 0~10 ms 或 100~1 000 ms 出现多个峰的情况。Li 等^[50]发现鸡胸肉在解冻过程中 0~100 ms 存在两种紧密结合的水,猜测这是两种分布在细纤维和粗纤维中的水^[25]。在解冻猪肉^[20]和鲮鱼^[27]也发现了类似的情况。如图 2d 所示,在不同冷冻储存条件下,Sánchez-Alonso 等^[51]发现鲮鱼在 100~1 000 ms 存在两个峰的情况,可能与鲮鱼死后状态和冷冻状态有关。数据处理时采用低场核磁共振仪器中自带的软件,进行反演后即可将弛豫数据转化为 T_2 弛豫时间。在数据处理中可以将一个弛豫时间段出现的多个峰拟合为一个峰进行分析。

为满足生产需要,原料肉常常需要经过各种加工处理以及贮藏处理。以下将从不同的加工方式以及贮藏方式对肉制品进行水分分析,从而进行肉制品的品质检测。

蒸、煮等湿热加工是我国肉类加工的主要方法。原料肉经过蒸煮处理之后,通常表现为 T_{21} 弛豫时间更小,以及 P_{21} 值更高。Song 等^[53]通过 LF-NMR 研究了不同熟制方式下猪肉的水分状态,蒸汽加热的猪肉比煮制的猪肉具有更高的 P_{21} 值和更低的 P_{22} 值,这说

明蒸制的方式比煮制的方式得到的样品水分含量更高,更具有多汁性的口感。Zhang 等^[54]通过 LF-NMR 发现中华绒螯蟹蒸制后, T_{21} 弛豫时间更小,表明肌肉蛋白质热变性使得蛋白质和不易流动水的结合更加紧密。Wan 等^[55]通过 LF-NMR 检测发现和传统蒸煮方式得到的鲮鱼肉相比,真空煮制和真空蒸制的鲮鱼肉 P_{21} 更高, T_{21} 弛豫时间更小,能更好的保持肌肉的完整性防止水分流失。



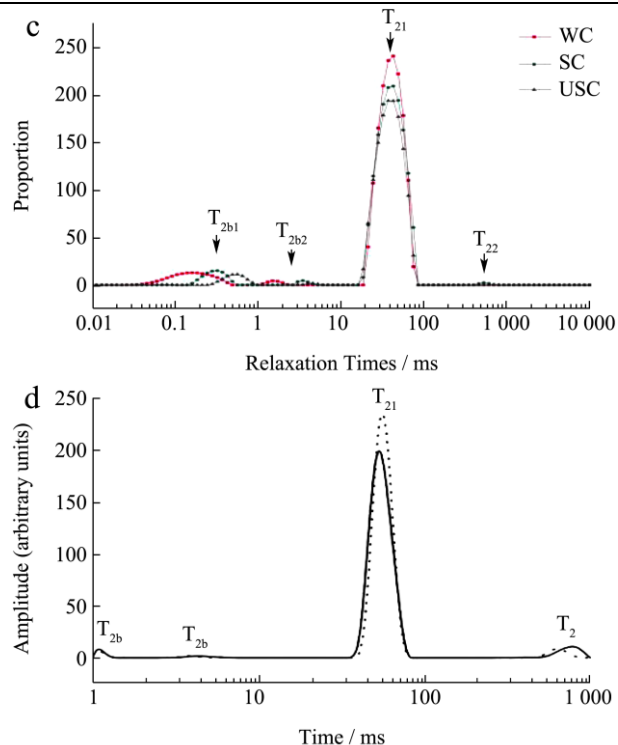


图2 横向弛豫时间峰图

Fig.2 Diagram of transverse relaxation time

注: 图 a 为新鲜鳙鱼的弛豫时间峰图; 图 b 为新鲜牛肉的典型弛豫时间峰图^[30]; 图 c 为不同腌制方式下鸡胸肉的弛豫时间峰图^[52], 传统湿腌制 (WC), 碳酸氢钠辅助腌制 (SC), 超声联合碳酸氢钠辅助腌制 (USC); 图 d 为未冷冻的鳙鱼片 (粗实线) 和步入式 (虚线)、鼓风 (细实线) 和氮气 (虚线) 冷冻机中冷冻鳙鱼片的弛豫时间峰图^[51]。

腌制为肉制品常见的加工方式。在腌制过程中, 腌制浓度以及腌制时间为常见的影响因素, 常常随着盐浓度升高, 高度组织化的蛋白质或细胞结构内部的水迁移到自由水中, 通常表现为 T_{21} 弛豫时间减少, T_{22} 弛豫时间增加, 从而导致肉制品持水力降低。McDonnell 等^[21]发现随着盐浓度的升高, T_{2b} 和 T_{22} 弛豫时间增加, T_{21} 弛豫时间减少, 持水力 (Water Holding Capacity, WHC) 与 P_{21} 呈正相关, 与 P_{22} 呈负相关。Zhang 等^[14]采用了 KCl 部分取代 NaCl 来腌制猪肉, 观测到随着 KCl 取代率的提高, T_{21} 迁移率和 T_{22} 弛豫时间增加, WHC 下降。超声波辅助腌制有利于肉质的保水性, Kang 等^[30]利用超声波辅助腌制牛肉, 发现在更高超声功率和更长超声处理时间下, P_{21} 增加, 进一步解释了超声波固化后牛肉中更高的持水性。

烤制、油炸、蒸制也为常见的加工方式, 加热时间和加热温度常常会使得肉中蛋白质变性, 从而对肌肉中水分分布造成影响。加热时间的增加, 通常导致 T_2 弛豫时间向左偏移, 自由度增加; 加热温度的升高, 肉制品内部水分表现为 T_{21} 、 T_{22} 弛豫时间降低。王永

瑞等^[56]发现随着烤制时间的增加, 羊肉的 T_2 弛豫时间均向左偏移, 水分的流动性在逐渐变小。刘丽美等^[57]发现随着油炸温度的升高, 牛肉的 T_{21} 和 T_{22} 弛豫时间显著降低, 这是由于油炸温度升高肌原纤维蛋白的变性导致纤维内的水分受到限制, 水分与蛋白结合更加紧密。

干制肉具有含水量低、耐贮藏、体积小、运输方便等特点。干燥时间以及水分调节剂的添加为干制肉中水分分布的主要影响因素, 随着干燥时间的增加以及水分调节剂的加入, 通常表现为 T_{2b} 、 T_{21} 、 T_{22} 弛豫时间降低。Li 等^[58]发现在干制鸡胸肉中, 随着干燥时间的延长, T_{2b} 、 T_{21} 和 T_{22} 逐渐降低, LF-NMR 可用于评估鸡胸肉干的干燥程度和品质。Ge 等^[59]在研究高静水压力和水分调节剂对牛肉干的品质影响时, 发现随着高静水压力的增加, P_{21} 增加, P_{22} 减少, 且随着水分调节剂 (甘油、凝乳聚糖、玉米蛋白水解物) 的加入, T_{21} 弛豫时间更短, 表明水分调节剂的加入使水和蛋白质的结合程度进一步增强。

冷冻贮藏是现阶段肉制品贮藏的重要手段。贮藏时间通常影响肉制品中水分的分布, 随着贮藏时间的延长, 通常表现为 P_{22} 升高, T_{21} 降低。Qin 等^[26]发现草鱼在超冷贮藏过程中, 随着冷冻时间延长, P_{22} 增加, P_{21} 下降, 表征为草鱼 WHC 的降低。Sánchez-Alonso 等^[51]发现鳙鱼在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下随着贮藏时间的延长, T_{21} 逐渐下降, 水分逐渐流失。冻融循环导致肉制品中水的重新分布。Cheng 等^[32]发现随着冻融循环次数的增加, T_{21} 弛豫时间和 P_{21} 显著减小, 表明肌原纤维内水的逐渐流失。王馨云等^[60]发现金枪鱼在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的冷冻过程中, 随着贮藏时间增加, T_{22} 弛豫时间增加, 这是由于内部肌原纤维结构遭到破坏, 不易流动水向自由水发生迁移。Lan 等^[24]发现随着冻融循环次数的增加, 太平洋对虾的 T_{21} 弛豫时间逐渐增加, 表明水分发生迁移。解冻方式对肉制品中的水分分布也有明显的影响。Li 等^[61]发现 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下解冻的猪肉相比新鲜的猪肉具有更高的 T_{21} 和 T_{22} , 说明肌纤维内的水的结合较弱, 容易发生迁移。Sun 等^[62]采用超声波解冻猪肉、羊肉和牛肉样品, 发现超声波解冻样品的 P_{2b} 和 P_{21} 含量高于传统解冻肉样, 表明超声波解冻有利于肉样的保水。Li 等^[50]采用高压解冻对肉类实施快速解冻, 发现高压使得水从松散结合的部分 (T_{22}) 转移到更为紧密结合的部分 (T_{21}), 肉质提高。

杀菌方式对肉制品中的水分分布有影响。Xiao 等^[63]发现采用 γ 射线辐照后的鲈鱼肉在 21 d 内 T_{21} 没有发生显著变化, 阻止了贮藏过程中水分的流失。Xu 等^[64]采用巴氏杀菌结合氧化锌纳米粒子联合射频对

鸡大腿肉进行处理,发现杀菌 30 min 使得鸡大腿肉的 T_{22} 弛豫时间和 P_{22} 更高,而杀菌 20 min 与对照组相比没有显著变化,说明此处理 20 min 可能有助于鸡肉的保鲜。

表 4 低场核磁共振在不同肉制品的水分分析

Table 4 Water properties analysis in different meat products by LF-NMR

样品	目的	仪器检测参数	主要结论	参考文献
猪肉	烹饪温度和水分之间的关系	0.54 T、23 MHz	烹饪温度升高嫩度以及多汁性降低	[67]
	氯化钾代替氯化钠保水作用机理	0.5 T、32 °C、22.4 MHz	KCl 高取代率会导致猪肉中 P_{2b} 和 P_{22} 含量增加	[14]
	不同湿热方式加工期间水状态变化	0.5 T、32 °C、23 MHz	表征了蒸汽和煮制过程中的水-蛋白质相互作用	[53]
	T_2 成分与蒸煮特性的关系	32 °C、22.4 MHz	T_{21} 和 pH 值、蒸煮损失之间存在显著的正相关关系	[61]
牛肉	功率超声和处理时间对腌制过程中持水力和嫩度的作用机理	32 °C、22.6 MHz	超声波 (20 kHz) 辅助腌制可以改善牛肉的 WHC 和嫩度	[30]
	冻融周期对牛肉水分状况和分布等的影响	0.5 T、32 °C、22.4 MHz	冻融循环过程中使不易流动水逐渐损失, WHC 降低	[32]
兔肉	高压处理对兔肉香肠水特性和嫩度的影响	32 °C、22.6 MHz	200 MPa 到 300 MPa 的高压处理时,兔肉香肠的保水性更好	[28]
	高压解冻和常规解冻的水分状态差异	32 °C、22.6 MHz	高压解冻导致松散结合的水转变为紧密结合的水	[50]
鸡肉	碱性氨基酸对腌制鸡胸肉理化特性的影响及机制	18 MHz	Arg/Lys 可以有效缩小肌纤维之间的间隙,截留腌制鸡胸肉的结合水	[25]
	冻融周期对鸡胸肉 WHC 以及水分的影响	22.6 MHz	随冻融周期的增加 T_{21} 值显著下降, WHC 降低,水分流失	[68]
鸭肉	高压和高温对鸭肉水流动性的影响	32 °C、23 MHz	高压热处理增加了鸭肉的水分流动性	[29]
太平洋对虾	添加 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 时冷冻虾肉中水分含量的变化	(25±1) °C	发现理化参数与弛豫参数 (T_{21} 、 T_{22}) 的相关性	[22]
	冻融周期对太平洋对虾水分迁移的影响	32 °C、21 MHz	冻融周期的增加导致 T_{22} 和 T_{23} 的显著增加	[24]
沙丁鱼	贮藏过程中沙丁鱼肌肉中的水迁移率	25 °C	随着贮存时间延长,自由水增加,不易流动水减少	[39]
鲈鱼	葡萄籽提取物和鱼明胶对冷藏鲈鱼的水分状态的影响	32 °C、21 MHz	葡萄籽提取物加鱼明胶组织中水的迁移,提高鲈鱼片保水能力	[69]
	γ 辐照对干燥鲈鱼肉水分迁移和脂质降解的影响	32 °C、23.143 MHz	γ -辐照会促进干燥鲈鱼肉中的水分含量进一步降低	[63]
草鱼	超冷储存过程中草鱼肉中水的流动性的变化	32 °C、18 MHz	随着贮藏时间的增加, T_{22} 增加和 T_{21} 减小, WHC 降低	[26]
鳙鱼	低盐浓度下鳙鱼鱼片的水分迁移	0.54 T、32 °C、23 MHz	腌制时, T_{21} 下降, T_{22} 增加	[27]
水蛤	加热过程中蛤蜊的水动力学	0.5 T、32 °C、22 MHz	采用 2D LF-NMR 光谱技术精确地可视化加热过程中的水分分布	[31]

2.1.2 其他 NMR 技术在水分分布的应用

除了 LF-NMR 外,时域核磁共振 (Time Domain-NMR, TD-NMR) 和二维低场核磁 (2D LF-NMR) 也被用于肉制品中的水分分析。TD-NMR 利用永磁磁场和射频能量来照射对核磁共振十分敏感

的原子核 (如 H 和 F 等),产生射频信号,进行 T_1 、 T_2 弛豫时间的测试和分析,测试过程快速、无损。Aboagye 等^[65]利用了 TD-NMR (20 MHz) 对意大利本土猪肉和杂交猪肉进行了品质对比,发现本土猪肉样本具有更高比例的自由水,在烹饪过程中易流失。Pang

等^[66]发现与正常鸡胸肉对比,木质化的鸡胸肉的 T_{21} 和 T_{22} 弛豫时间和 P_{22} 更高,在加工过程中水分流动性更大,更易流失。

2D LF-NMR 弛豫技术可以同时收集横向和纵向弛豫数据,从而可以更直观地通过二维 T_1 - T_2 弛豫谱捕获和可视化食品加热处理过程中水流流动性的微小变化。Wang 等^[31]利用 2D T_1 - T_2 弛豫 LF-NMR 光谱技术分析了海蛤中的水分,可视化观察了海蛤中水的动态变化,发现温度升高到 80 °C 时,图像颜色由红色变为蓝色,表现为水分活跃度下降。Song 等^[53]利用 2D LF-NMR 分析了不同熟制方法(蒸汽、煮沸)下猪肉的水分状态的动态变化,发现随着温度升高,图像呈现亮度逐渐降低(由红色逐渐转向蓝色),但蒸肉图像的亮度更高,表明蒸制的方法更利于猪肉的保水。

2.2 脂质检测

脂质是人类营养中最有价值的必需脂肪酸来源之一,也是饮食中最集中的能量来源。食品中脂肪的测定方法经典的方法主要为索氏抽提法和酸水解法,主要用于食品中的游离脂肪和粗脂肪的测定,但试剂消耗大、工作效率低^[70]。核磁共振不仅可以分析不同食品中的总脂肪含量^[42],还可以确定脂肪酸组成,测量快速、操作简便。

高分辨率 ^1H NMR 常用于食用油脂的分析,通过评估食用油的氧化降解程度,确定油脂的种类、脂肪酸组成、不饱和度和一些次要成分。高分辨率 NMR 图谱,可作为化学计量学分析的补充,用作快速评价食品品质和认证工具。目前采用高分辨率 ^1H NMR 已经建立了不同种类橄榄油的 NMR 指纹图谱,从而确定其地理和植物起源^[71]。和植物油相比,高分辨率光谱技术在动物脂肪分析中的应用较少^[56]。

LF-NMR 还可用于肉中脂质分析的工具。已建立的用于测量干燥食品(包括肉类)中总脂肪的标准 NMR 方法要求样品必须在分析前干燥,以去除来自水质子的干扰信号。在检测过程中确保脂肪相为液相以获得总脂肪信号^[72]。Sørland 等^[42]利用 LF-NMR 引入多脉冲磁场梯度自旋回波实验对比标准方法进行牛肉和猪肉中脂肪含量的检测,发现 NMR 能在有水存在的情况下准确地量化脂肪,可作为肉制品中脂肪快速检测的替代方法。Nakashima 等^[73]开发了一种手持式传感器,可探测深度为 12 mm,可以快速、准确和无损地对新鲜金枪鱼肉等大型鱼进行脂肪定量。核磁共振还可以测量单一的脂肪酸的含量。Jakes 等^[43]利用 ^1H LF-NMR (60 MHz) 检测肉制品中的甘油三酯的含量,作为区分马肉和牛肉的依据。目前有学者们研究

发现 FID 和 CPMG 序列与 LF-NMR 相结合可以更加准确的检测固体脂肪,且可利用 T_1 衡量结合态的脂肪含量^[74]。由于固体脂肪的 T_2 弛豫时间太短无法检测出完整信号,利用 LF-NMR 检测固体脂肪存在困难,Deka 等^[75]通过 LF-NMR 结合核磁共振成像学(MRI)使得在液体中检测固体脂肪成为可能,使 LF-NMR 用于更多食品中的脂肪检测。

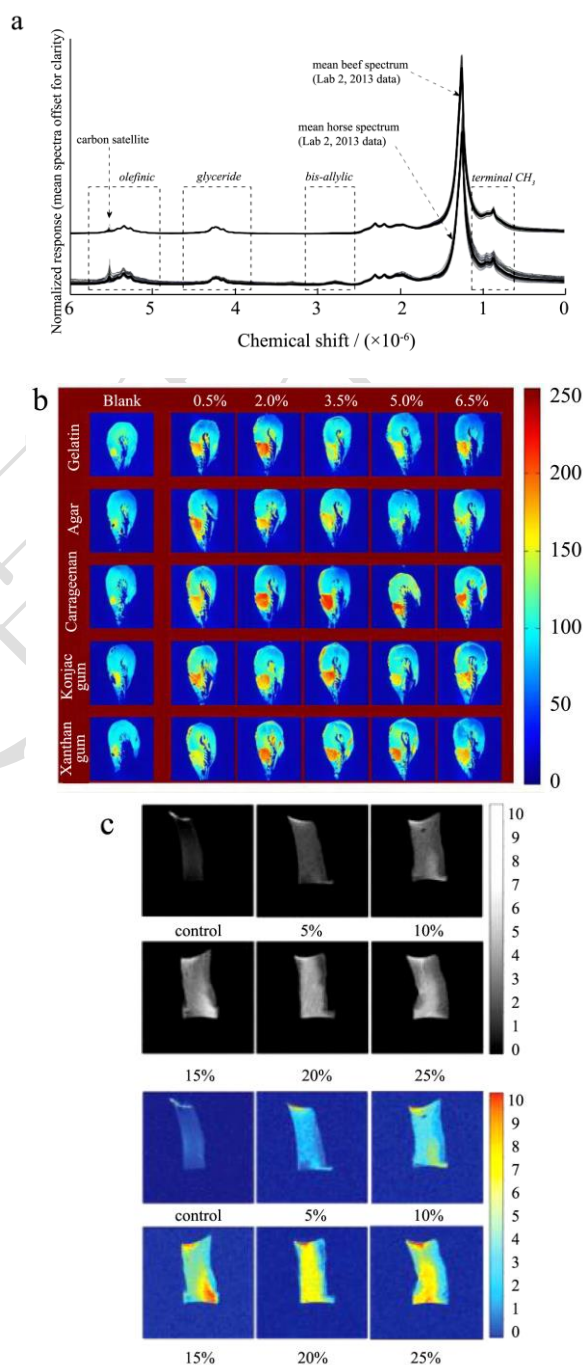


图3 马肉和牛肉的甘油三酯 60¹H MHz 光谱图 (a); 注胶对虾的磁共振成像图 (b); 注水猪肉的磁共振成像图 (c)

Fig.3 Glyceride 60¹H MHz spectrogram of horse meat and beef (a); Magnetic resonance imaging map of glue shrimp (b); Magnetic resonance imaging map of water-injected pork (c)

2.3 掺假检测

常用的掺假检测技术有高效液相色谱法、质谱法、电化学分析法、光谱法^[76]。这些方法大多需要昂贵的设备以及复杂的样品处理。核磁共振用于掺假检测具有检测时间短、无需样品处理以及可透过包装等优点^[77]。

分辨肉的掺假是食品工业中的重要问题。目前核磁共振技术可用于肉制品^[2,40,43]、乳品^[78-80]、食用油^[81-83]等的掺假。Jakes 等^[43]利用 ^1H LF-NMR (60 MHz) 检测肉制品中甘油三酯含量的差异以区分牛肉和猪肉 (图 3a)。在 60^1H MHz 甘油三酯光谱中包含一系列具有不同饱和度的长链脂肪酸。与牛肉相比, 猪肉样品的光谱呈现出更大的烯烃峰和双烯烃丙基峰, 进而区分猪肉和牛肉。Li 等^[84]采用 LF-NMR 和 MRI 检测对虾的注胶情况 (图 3b), 发现与对照相比, 注胶对虾的头部水分活跃度明显增大。盖圣美等^[85]利用 LF-NMR 结合主成分分析发现猪肉糜中随着注水比例的增加, 肉糜 PC1 得分逐渐增加, PC2 得分先增加后减少; 且利用 MRI 发现随着注水比例的增加其伪彩图色泽逐渐由蓝色向黄色、红色转变, 以达到直观区分注水肉糜的目的。Cai 等^[40]利用了 LF-NMR 对注水猪肉进行了检测 (图 3c), 随着注水量增加, 猪肉内的水分更加活跃, 呈亮黄色。LF-NMR 结合 MRI 可以作为一种检测掺假肉的有效方法。

2.4 代谢物分析

代谢物的检测方法主要为 NMR、液相色谱 (Liquid Chromatography, LC) - 质谱 (Mass Spectrograph, MS) 联用、气相色谱 (Gas Chromatography, GC) - 质谱联用等技术。基于 NMR 的代谢组学技术适用于高丰度极性代谢物, 可以更加

细致地分析食品。LC-MS 联用技术提高了分离速率及灵敏度, 还可同时测定多种代谢物。GC-MS 联用技术多用于食品中风味物质分析, 可以准确地对物质进行定性分析^[86]。

采用 NMR 技术分析代谢物质的原理是基于假设对一组化合物进行量化, 通过原子核的固有磁性检测分子特征并提供定量数据, 具有高质量、高重复性和非侵入性方法的优点。NMR 光谱已被用于获得畜禽肉 (牛、鸭、猪或羊肉) 和水产品 (鱼、蟹) 的代谢物谱。另外, 目前已有通过基于 NMR 的代谢组学研究品种年龄及加工贮藏方法对肉制品品质影响的研究报道。

Straadt 等^[87]对五种不同的杂交猪肉进行了代谢组学分析, 通过对选定的 ^1H NMR 共振峰积分, 从肉提取物中量化了 7 种氨基酸, 比较发现了一种肉质更佳的杂交品种。Zotti 等^[15]利用核磁共振对比分析三种不同种的螃蟹, 发现蓝蟹肉含有更高的多不饱和脂肪酸含量和更低的饱和脂肪酸, 更多的谷氨酸和丙氨酸、更低的甜菜碱和牛磺酸。不同部位的肉代谢物质也存在差异, Gomez 等^[13]发现杂交牛中牛腰最长肌上产生了一种深切肉, 与其他部位肉相比具有较高的 ATP 和较低浓度的 6-磷酸葡萄糖、乳酸、葡萄糖等。采用核磁共振光谱可以分析不同生长月龄的肉制品品质差异。Wang 等^[88]对生长 42 d 和 72 d 的北京鸭和临武鸭进行了代谢组学分析 (图 4), 在鸭肉样品的提取物中共鉴定出 32 种代谢物, 研究发现生长时间对鸭肉品质的影响大于品种, 且鹅丝氨酸、天冬氨酸、肌肽、烟酰胺、琥珀酸和三甲胺等 6 种代谢物与鸭胸肉的品质性状密切相关。Xiao 等^[89]使用 ^1H 核磁共振 (NMR) 光谱分析了武定鸡在不同成熟期前体风味物质的化学成分, 可用于评估鸡肉的品质。

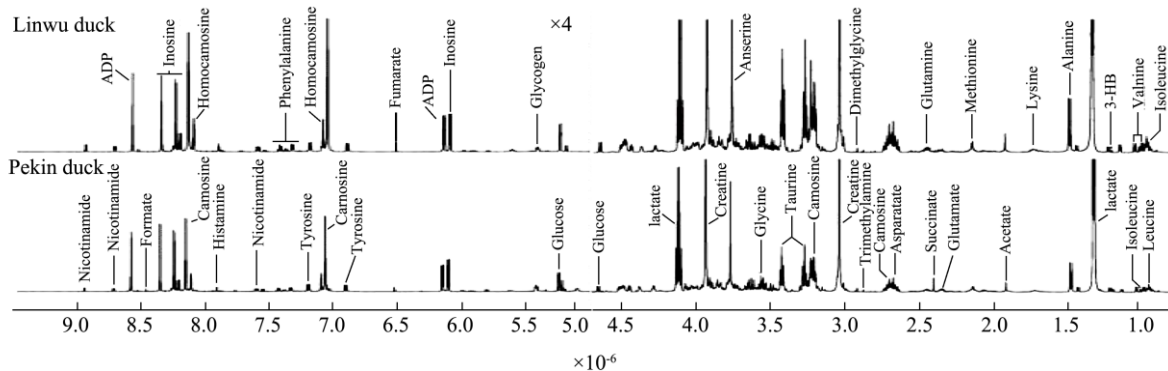


图 4 42 d 北京鸭和 72 d 临武鸭胸肉代表性提取物的 600 MHz ^1H NMR 谱

Fig.4 Representative 600 MHz ^1H NMR spectra of the extract from breast meat of 42 d Pekin duck and 72 d Linwu duck

另外, 还可以通过核磁共振技术研究不同加工贮藏方式对肉制品中代谢物的影响。Yuan 等^[16]利用 ^1H NMR 研究干湿牛肉之间代谢物的差异, 发现干牛

肉中色氨酸、亮氨酸、谷氨酸等含量更高, 这可能有助于增加牛肉的风味和品质。Yang 等^[17]利用核磁共振光谱对不同炖煮时间的酱猪蹄进行代谢组学分析, 发

现大多数氨基酸、蔗糖、 β -葡萄糖、醋酸盐和肌酐在炖煮过程中含量增加,肌酸减少,富马酸盐的含量都保持在极低的水平;在炖煮时间为60和90 min时具有较高水平的代谢物,可优化肉制品的加工参数。

Shumilina等^[18]通过NMR代谢组学方法研究发现,冷冻/解冻会导致储存的鲑鱼中的富马酸盐和苯丙氨酸增加,且仅在解冻的鲑鱼中检测到天冬氨酸的形成,从而找到区分新鲜和解冻的大西洋鲑鱼的标志物。

表5 核磁共振在肉制品代谢组学中的应用

Table 5 Application of NMR on metabolites in meat products

样品	目标	主要代谢物	参考文献
猪肉渗出液	监测电子束辐照剂量和储存时间对猪里脊肉渗出物的影响	核苷、碳水化合物、核苷酸、氨基酸、有机酸	[90]
牛腰肉	评估不同的干燥老化方式及其对牛腰肉质量属性和代谢物谱的影响	氨基酸、肌酸、肌肽、肉碱、肌酐、乳酸盐、柠檬酸循环中间体、糖类、有机酸和核苷酸等	[20]
杂交猪肉	对来自五种不同猪杂交品种的肉提取物进行分析	氨基酸、核苷酸、有机酸、其他化合物等	[87]
杂交牛肉	评估与安格斯×内诺尔杂交牛出现暗切肉相关的肉质特性、肌肉代谢物谱和代谢途径	氨基酸、肽等	[13]
鸭肉	调查了品种和年龄对鸭胸肉的内质和代谢物谱的影响,以及代谢物谱的变化与肉质的关系	氨基酸、有机酸、肽、维生素及其衍生物、碳水化合物等	[88]
鸡肉	评价不同年龄武定鸡前体风味物质的化学成分以及通过综合代谢组学分析寻找年龄对鸡肉代谢组成的影响	氨基酸、小肽、氨基酸衍生物、糖、醇、维生素、有机酸、核酸等	[89]
不同物种蟹	比较三种不同物种的蟹的代谢组学的差异	谷氨酸、丙氨酸、甘氨酸、乳酸、甜菜碱、牛磺酸	[15]
罗非鱼片	研究鱼明胶和葡萄籽提取物对储存在真空浸渍涂层溶液中的罗非鱼片代谢物的影响	氨基酸、有机酸、碳水化合物、核苷酸、生物胺、胆碱、氧化三甲胺	[36]

3 展望

随着NMR的应用范围越来越广,NMR已应用于肉制品的水分、脂肪、掺假和代谢物分析等。目前低场核磁共振仪器大多用于水分分析,灵敏度较低,需要和其他方法联用;LF-NMR也可用于食品脂肪分析,由于固体脂肪的 T_2 检测时间较短,无法完全检测出完整的信号,而与MRI联用使固体脂肪检测成为可能。中场核磁共振仪器大多在医学中应用。高场核磁共振仪器灵敏度高,但由于价格昂贵限制了它的广泛应用。在今后的发展中,核磁共振设备需向数字化智能化发展、提高分辨率,以及针对不同样品的软件开发,使其更加广泛地应用于食品的众多领域。

参考文献

- [1] 阮榕生,林向阳,张锦胜.核磁共振技术在食品和生物体系中的应用[M].北京:轻工业出版社,2009.
- [2] Marcone M F, Wang S, Albabish W, et al. Diverse food-based applications of nuclear magnetic resonance (NMR) technology [J]. Food Research International, 2013, 51(2): 729-747.
- [3] Ernst R R, Bodenhausen G, Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions [M].

Oxford: Clarendon Press, 1987.

- [4] Engelsen S B, Belton P S, Jakobsen H J. Magnetic Resonance in Food Science: the Multivariate Challenge [M]. Royal Society of Chemistry, 2005.
- [5] Hansen C L, Thybo A K, Bertram H C, et al. Determination of dry matter content in potato tubers by low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2010, 58(19): 10300-10304.
- [6] Khandelwal P, Zhang L, Chimalakonda A, et al. Pharmacokinetics of 40 kDa PEG in rodents using high-field NMR spectroscopy [J]. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2019, 171: 30-34.
- [7] Colosimo R, Gabriele M, Cifelli M, et al. The effect of sourdough fermentation on *Triticum dicoccum* from Garfagnana: ¹H NMR characterization and analysis of the antioxidant activity [J]. Food Chemistry, 2020, 305: 125510.
- [8] 罗小兰,侯庆荣,李平.中场磁共振对终板炎的诊断价值[J].中国当代医药,2011,18(11):80-81.
- [9] 赵婷婷,王欣,卢海燕,等.低场核磁共振结合主成分分析法在食用油脂品质分析中的应用[J].现代食品科技,2014,30(9):179-185.
- [10] Dalitz F, Cudaj M, Maiwald M, et al. Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy [J]. Progress in

- Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 2012, 60(2012): 52-70.
- [11] Cao R, Liu X, Liu Y, et al. Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the evaluation of complex food constituents [J]. Food Chemistry, 2021, 342: 128258.
- [12] Siciliano C, Belsito E, De Marco R, et al. Quantitative determination of fatty acid chain composition in pork meat products by high resolution ^1H NMR spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2013, 136(2): 546-554.
- [13] C nsolo N R B, Rosa A F, Barbosa L C G S, et al. Preliminary study on the characterization of longissimus lumborum dark cutting meat in Angus x Nellore crossbreed cattle using NMR-based metabolomics [J]. Meat Science, 2021, 172: 108350.
- [14] Zhang D, Li H J, Emar A, et al. Study on the mechanism of KCl replacement of NaCl on the water retention of salted pork [J]. Food Chemistry, 2020, 332: 127414.
- [15] Zotti M, De Pascali S A, Del Coco L, et al. ^1H NMR metabolomic profiling of the blue crab (*Callinectes sapidus*) from the Adriatic Sea (*SE Italy*): A comparison with warty crab (*Eriphia verrucosa*), and edible crab (*Cancer pagurus*) [J]. Food Chemistry, 2016, 196: 601-609.
- [16] Kim Y H B, Kemp R, Samuelsson L M. Effects of dry-aging on meat quality attributes and metabolite profiles of beef loins [J]. Meat Science, 2016, 111: 168-176.
- [17] Yang Y, Pan D D, Sun Y Y, et al. ^1H NMR-based metabolomics profiling and taste of stewed pork-hock in soy sauce [J]. Food Research International, 2019, 121: 658-665.
- [18] Shumilina E, M ller I A, Dikiy A. Differentiation of fresh and thawed Atlantic salmon using NMR metabolomics [J]. Food Chemistry, 2020, 314: 126227.
- [19] Samuelsson L M, Olivecrona N N B, C nsolo N, et al. Preparation of drip samples from leg of lamb with extended shelf life for nuclear magnetic resonance metabolomics studies [J]. Meat Science, 2021, 172: 108304.
- [20] Farag K W, Duggan E, Morgan D J, et al. A comparison of conventional and radio frequency defrosting of lean beef meats: Effects on water binding characteristics [J]. Meat Science, 2009, 83(2): 278-284.
- [21] Mcdonnell C K, Allen P, Duggan E, 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.
- [22] Da Silva Carneiro C, M rsico E T, Ribei R O R, et al. Studies of the effect of sodium tripolyphosphate on frozen shrimp by physicochemical analytical methods and low field nuclear magnetic resonance (LF ^1H NMR) [J]. LWT - Food Science and Technology, 2013, 50(2): 401-407.
- [23] Hjelm L, Mielby L A, Gregersen S, et al. Partial substitution of fat with rye bran fibre in Frankfurter sausages - bridging technological and sensory attributes through inclusion of collagenous protein [J]. LWT, 2019, 101: 607-617.
- [24] Lan W Q, Hu X Y, Sun X H, et al. Effect of the number of freeze-thaw cycles number on the quality of Pacific white shrimp (*Litopenaeus vannamei*): An emphasis on moisture migration and microstructure by LF-NMR and SEM [J]. Aquaculture and Fisheries, 2020, 5(4): 193-200.
- [25] Zhang Y Y, Zhang D J, Huang Y J, et al. Effects of basic amino acid on the tenderness, water binding capacity and texture of cooked marinated chicken breast [J]. LWT, 2020, 129: 109524.
- [26] Qin N, Zhang L T, Zhang J B, et al. Influence of lightly salting and sugaring on the quality and water distribution of grass carp (*Ctenopharyngodon idellus*) during super-chilled storage [J]. Journal of Food Engineering, 2017, 215: 104-112.
- [27] Liang Y F, Xie Y Y, Li D P, et al. Dynamics of water mobility, salt diffusion and hardness changes in bighead carp fillets during low-salting [J]. LWT, 2021, 135: 110033.
- [28] Xue S W, Wang H H, Yang H J, et al. Effects of high-pressure treatments on water characteristics and juiciness of rabbit meat sausages: Role of microstructure and chemical interactions [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2017, 41: 150-159.
- [29] Khan M A, Ali S, Abid M, et al. Improved duck meat quality by application of high pressure and heat: A study of water mobility and compartmentalization, protein denaturation and textural properties [J]. Food Research International, 2014, 62: 926-933.
- [30] Kang D C, Gao X Q, Ge Q F. Effects of ultrasound on the beef structure and water distribution during curing through protein degradation and modification [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 38: 317-325.
- [31] Wang S Q, Lin R, Tan M Q, et al. Water dynamics changes and protein denaturation in surf clam evaluated by two-dimensional LF-NMR T_1 - T_2 relaxation technique during heating process [J]. Food Chemistry, 2020, 320: 126622.
- [32] Cheng S S, Wang X H, Li R R, et al. Influence of multiple freeze-thaw cycles on quality characteristics of beef semimembranous muscle: With emphasis on water status and distribution by LF-NMR and MRI [J]. Meat Science, 2019,

- 147: 44-52.
- [33] Antequera T, Caballero D, Grassi S, et al. Evaluation of fresh meat quality by hyperspectral imaging (HSI), nuclear magnetic resonance (NMR) and magnetic resonance imaging (MRI): a review [J]. *Meat Science*, 2021, 172: 108340.
- [34] Mcintosh L P, Roberts G K. CPMG Encyclopedia of Biophysics [J]. Springer, Berlin, 2013: 386.
- [35] Frydman L, Scherf T, Lupulescu A. The acquisition of multidimensional NMR spectra within a single scan [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2002, 99(25): 15858-15862.
- [36] Zhao X, Wu J, Chen L, et al. Effect of vacuum impregnated fish gelatin and grape seed extract on metabolite profiles of tilapia (*Oreochromis niloticus*) fillets during storage [J]. *Food Chemistry*, 2019, 293: 418-428.
- [37] Garc á-Garc á A B, Herrera A, Fern ández-Valle M E, et al. Evaluation of e-beam irradiation and storage time in pork exudates using NMR metabolomics [J]. *Food Research International*, 2019, 120: 553-559.
- [38] Jia G L, Liu H J, Nirasawa S, et al. Effects of high-voltage electrostatic field treatment on the thawing rate and post-thawing quality of frozen rabbit meat [J]. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2017, 41: 348-356.
- [39] Da Silva Carneiro C, M ársico E T, Ribeir O R, et al. Low-field nuclear magnetic resonance (LF NMR ¹H) to assess the mobility of water during storage of salted fish (*Sardinella brasiliensis*) [J]. *Journal of Food Engineering*, 2016, 169: 321-325.
- [40] Gai S M, Zhang Z H, Zou Y F, et al. Rapid and non-destructive detection of water-injected pork using low-field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) and magnetic resonance imaging (MRI) [J]. *International Journal of Food Engineering*, 2019, 15(8).
- [41] Gudjonsdottir M, Gunnlaugsson V N, Finnbogadottir G A, et al. Process control of lightly salted wild and farmed Atlantic cod (*Gadus morhua*) by brine injection, brining, and freezing - A low field NMR study [J]. *Journal of Food Science*, 2010, 75(8): E527-536.
- [42] S ørland G H, Larsen P M, Lundby F, et al. Determination of total fat and moisture content in meat using low field NMR [J]. *Meat Science*, 2004, 66(3): 543-550.
- [43] Jakes W, Gerdova A, Defernez M, et al. Authentication of beef versus horse meat using 60 MHz ¹H NMR spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2015, 175: 1-9.
- [44] Nestor G, Bankefors J, Schleichriem C, et al. High-resolution ¹H magic angle spinning NMR spectroscopy of intact Arctic char (*Salvelinus alpinus*) muscle. Quantitative analysis of n-3 fatty acids, EPA and DHA [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2010, 58(20): 10799-10803.
- [45] Holzgrabe U, Malet-Martino M. NMR spectroscopy in pharmaceutical and biomedical analysis [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2014, 93: 1-2.
- [46] Estrada-Solis J, Figueroa-Rodriguez K A, Figueroa-Sandoval B, et al. Microstructure and physical changes in the Mexican cooked lamb meat barbacoa made with chilled and frozen meat [J]. *Meat Science*, 2016, 118: 122-128.
- [47] Bertram H C, Andersen H J, Karlsson A H. Comparative study of low-field NMR relaxation measurements and two traditional methods in the determination of water holding capacity of pork [J]. *Meat Science*, 2001, 57(2): 125-132.
- [48] Bertram H C, Andersen H J, Karlsson A H, et al. Prediction of technological quality (cooking loss and Napole Yield) of pork based on fresh meat characteristics [J]. *Meat Science*, 2003, 65(2): 707-712.
- [49] Bertram H C, Wu Z, Van Den Berg F, et al. NMR relaxometry and differential scanning calorimetry during meat cooking [J]. *Meat Science*, 2006, 74(4): 684-689.
- [50] Li W M, Wang P, Xu X L, et al. Use of low-field nuclear magnetic resonance to characterize water properties in frozen chicken breasts thawed under high pressure [J]. *European Food Research and Technology*, 2014, 239(2): 183-188.
- [51] S ánchez-Alonso I, Moreno P, Careche M. Low field nuclear magnetic resonance (LF-NMR) relaxometry in hake (*Merluccius merluccius*, L.) muscle after different freezing and storage conditions [J]. *Food Chemistry*, 2014, 153: 250-257.
- [52] Xiong G Y, Fu X Y, Pan D M, et al. Influence of ultrasound-assisted sodium bicarbonate marination on the curing efficiency of chicken breast meat [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 60: 104808.
- [53] Song Y, Huang F, Li X, et al. Water status evolution of pork blocks at different cooking procedures: A two-dimensional LF-NMR T1-T2 relaxation study [J]. *Food Research International*, 2021, 148: 110614.
- [54] Zhang L, Yin M Y, Wang X C. Meat texture, muscle histochemistry and protein composition of *Eriocheir sinensis* with different size traits [J]. *Food Chemistry*, 2021, 338: 127632.
- [55] Wan J L, Cao A L, Cai L Y. Effects of vacuum or sous-vide cooking methods on the quality of largemouth bass

- (*Micropterus salmoides*) [J]. International Journal of Gastronomy and Food Science, 2019, 18: 100181.
- [56] 王永瑞,薛美芳,罗瑞明,等.羊肉烤制过程中水分的分布与迁移规律[J].中国食品学报,2022,22(3):297-308.
- [57] 刘丽美,刘骞,孔保华,等.基于低场NMR研究油炸温度对牛肉干水分分布与品质的影响[J].中国食品学报,2016,16(5): 238-244.
- [58] Li M Y, Wang H B, Zhao G M, et al. Determining the drying degree and quality of chicken jerky by LF-NMR [J]. Journal of Food Engineering, 2014, 139: 43-49.
- [59] Han G, Chen Q, Xia X F, et al. High hydrostatic pressure combined with moisture regulators improves the tenderness and quality of beef jerky [J]. Meat Science, 2021, 181: 108617.
- [60] 王馨云,谢晶.不同冷藏条件下金枪鱼的水分迁移与脂肪酸变化的相关性[J].食品科学,2020,41(5):200-206.
- [61] Li C B, Liu D Y, Zhou G H, et al. Meat quality and cooking attributes of thawed pork with different low field NMR T21 [J]. Meat Science, 2012, 92(2): 79-83.
- [62] Gan S L, Zhang M, Mujumdar A S, et al. Effects of different thawing methods on quality of unfrozen meats [J]. International Journal of Refrigeration, 2022, 134: 168-175.
- [63] Zu X Y, Li H L, Xiong G Q, et al. Gamma irradiation on moisture migration and lipid degradation of *Micropterus salmoides* meat [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, 192: 109915.
- [64] Xu J C, Zhang M, Cao P, et al. Effect of ZnO nanoparticles combined radio frequency pasteurization on the protein structure and water state of chicken thigh meat [J]. LWT, 2020, 134: 110168.
- [65] Aboagye G, Zappaterra M, Laghi L, et al. Water status in meat from pig breeds strongly differing in growth performances [J]. Food Chemistry, 2020, 305: 125445.
- [66] Pang B, Bowker B, Zhang J, et al. Prediction of water holding capacity in intact broiler breast fillets affected by the woody breast condition using time-domain NMR [J]. Food Control, 2020, 118: 107391.
- [67] Bertram H C, Aaslyng M D, Andersen H J. Elucidation of the relationship between cooking temperature, water distribution and sensory attributes of pork - a combined NMR and sensory study [J]. Meat Science, 2005, 70(1): 75-81.
- [68] Ali S, Zhang W G, Rajput N, et al. Effect of multiple freeze - thaw cycles on the quality of chicken breast meat [J]. Food Chemistry, 2015, 173: 808-814.
- [69] Zhao X, Chen L, Wongmaneepratip W, et al. Effect of vacuum impregnated fish gelatin and grape seed extract on moisture state, microbiota composition, and quality of chilled seabass fillets [J]. Food Chemistry, 2021, 354: 129581.
- [70] 钟艳梅,曾宪录.食品脂肪测定方法的改进[J].广东化工, 2008,6:130-131,155.
- [71] Alonso-Salces R M, Høberger K, Holland M V, et al. Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of virgin olive oils for authentication purposes [J]. Food Chemistry, 2010, 118(4): 956-965.
- [72] Pedersen H T, Berg H, Lundby F, et al. The multivariate advantage in fat determination in meat by bench-top NMR [J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2001, 2(2): 87-94.
- [73] Nakashima Y. Development of a hand-held magnetic resonance sensor for the nondestructive quantification of fat and lean meat of fresh tuna [J]. Journal of Food Measurement and Characterization, 2020, 14(6): 2947-2955.
- [74] 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.
- [75] Deka K, Macmillan B, Ziegler G R, et al. Spatial mapping of solid and liquid lipid in confectionery products using a 1D centric SPRITE MRI technique [J]. Food Research International, 2006, 39(3): 365-371.
- [76] 王君,刘蓉.近红外光谱技术在液态食品掺假检测中的应用[J].食品工业科技,2016,37(7):374-380,386.
- [77] 孙青青,徐燕英,谢云飞,等.核磁共振在食品掺假检测中的应用[J].食品安全质量检测学报,2017,8(4):1326-1331.
- [78] Santos P M, Pereira-Filho E R, Colnago L A. Detection and quantification of milk adulteration using time domain nuclear magnetic resonance (TD-NMR) [J]. Microchemical Journal, 2016, 124: 15-19.
- [79] Balthazar C F, Guimarães J T, Rocha R S, et al. Nuclear magnetic resonance as an analytical tool for monitoring the quality and authenticity of dairy foods [J]. Trends in Food Science & Technology, 2021, 108: 84-91.
- [80] Bergana M M, Adams K M, Harnly J, et al. Non-targeted detection of milk powder adulteration by ¹H NMR spectroscopy and conformity index analysis [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2019, 78: 49-58.
- [81] Mannina L, D Imperio M, Capitani D, et al. ¹H NMR-based protocol for the detection of adulterations of refined olive oil with refined hazelnut oil [J]. Journal of agricultural and food chemistry, 2009, 57(24): 11550-11556.
- [82] Shi T, Zhu M T, Chen Y, et al. ¹H NMR combined with chemometrics for the rapid detection of adulteration in

- camellia oils [J]. Food Chemistry, 2018, 242: 308-315.
- [83] Xu Z, Morris R H, Bencsik M, et al. Detection of virgin olive oil adulteration using low field unilateral NMR [J]. Sensors, 2014, 14(2): 2028-2035.
- [84] Li M, Li B, Zhang W J. Rapid and non-invasive detection and imaging of the hydrocolloid-injected prawns with low-field NMR and MRI [J]. Food Chemistry, 2018, 242: 16-21.
- [85] 盖圣美,游佳伟,张雪娇,等.利用低场核磁共振及成像技术鉴别注水肉糜[J].食品科学,2020,41(22):289-294.
- [86] 李思源,李培瑜,刘弈彤,等.代谢组学在食品科学中的应用进展[J].食品与发酵工业,2021,47(5):252-258.
- [87] Straadt I K, Aaslyng M D, Bertram H C. An NMR-based metabolomics study of pork from different crossbreeds and relation to sensory perception [J]. Meat Science, 2014, 96(2): 719-728.
- [88] Wang X R, Jiang G T, Kebreab E, et al. ¹H NMR-based metabolomics study of breast meat from Pekin and Linwu duck of different ages and relation to meat quality [J]. Food Research International, 2020, 133: 109126.
- [89] Xiao Z C, Ge C R, Zhou G H, et al. ¹H NMR-based metabolic characterization of Chinese Wuding chicken meat [J]. Food Chemistry, 2019, 274: 574-582.
- [90] Garc ía-Garc í A B, Herrera A, Fernández-Valle M E, et al. Evaluation of e-beam irradiation and storage time in pork exudates using NMR metabolomics [J]. Food Research International, 2019, 120: 553-559.