

李占明, 戴宇琪, 宋嘉慧, 等. 基于 ^1H NMR 的代谢组学技术在食品掺假及溯源分析中的研究进展 [J]. 食品工业科技, 2022, 43(11): 18–23. doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090284

LI Zhanming, DAI Yuqi, SONG Jiahui, et al. Research Progress of ^1H NMR-based Metabonomics for Food Adulteration and Traceability Analysis[J]. Science and Technology of Food Industry, 2022, 43(11): 18–23. (in Chinese with English abstract). doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090284

· 未来食品 ·

基于 ^1H NMR 的代谢组学技术在食品掺假及溯源分析中的研究进展

李占明^{1,2}, 戴宇琪¹, 宋嘉慧¹, 贺光云³, 陈明煌^{4,5}, 付才力^{4,*}, 侯雪^{3,*}

(1. 江苏科技大学粮食学院, 江苏镇江 212100;

2. 福建省检验检疫技术研究重点实验室, 福建福州 350003;

3. 四川省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 四川成都 610066;

4. 新加坡国立大学苏州研究院, 江苏苏州 215123;

5. 国家粮食和物资储备局科学研究院, 北京 100037)

摘要: 受产地、加工、贮存以及运输过程中的各种影响, 引起食品的复杂性和可变性, 导致食品的掺假及溯源分析具有一定的挑战性。现有的食品掺假溯源方法主要集中在理化测试及分子生物学技术等方面, 相关鉴别的准确性有待提高。基于核磁共振氢谱 (^1H NMR) 的代谢组学技术与多元统计分析相结合, 可以完整地描述食品的整体特征, 收集食品的产地、品质等信息, 近来在食品领域应用较为广泛, 已成为食品质量分析和溯源等的有力工具。本文阐述了 ^1H NMR 组学技术在农产食品掺假及溯源分析中的应用进展, 在概述 ^1H NMR 技术原理的基础上, 针对 ^1H NMR 与化学计量学分析方法的结合及其应用进行了介绍, 对其在典型性食品的掺假及产地溯源上的研究进行了概括总结, 旨在为 ^1H NMR 组学技术在食品品质分析中的研究及应用提供理论参考。

关键词: 核磁共振氢谱, 代谢组学, 掺假, 溯源, 鉴别

中图分类号: TS207.7

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2022)11-0018-06

DOI: 10.13386/j.issn1002-0306.2021090284

本文网刊:



Research Progress of ^1H NMR-based Metabonomics for Food Adulteration and Traceability Analysis

LI Zhanming^{1,2}, DAI Yuqi¹, SONG Jiahui¹, HE Guangyun³, CHEN Minghuang^{4,5}, FU Caili^{4,*}, HOU Xue^{3,*}

(1. School of Grains Science and Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212100, China;

2. Fujian Key Laboratory of Inspection and Quarantine Technology Research, Fuzhou 350003, China;

3. Institute of Quality Standard and Testing Technology for Agro-Products, Sichuan Academy of Agricultural Sciences, Chengdu 610066, China;

4. National University of Singapore (Suzhou) Research Institute, Suzhou 215123, China;

5. Academy of National Food and Strategic Reserves Administration, Beijing 100037, China)

Abstract: Due to various influences in the process of origin, processing, storage and transportation, food products are complex and changeable. Therefore, it is challenging to analyze and determine the adulteration and traceability of food. The existing food adulteration traceability methods mainly focus on physical and chemical testing and molecular biology

收稿日期: 2021-09-24

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项 (ZX2002); 乳制品质量安全控制技术教育部工程研究中心开放课题 (R202102); 福州市战略性新兴产业科技重大项目 (2018-N-9); 福建省检验检疫技术研究重点实验室开放课题 (FJKF2021-01); 福州市科技特派员经费 (RS-002); 福州市科技特派员后补助项目 (项目号: AFZ2021K010003)。

作者简介: 李占明 (1984-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 农产品质量分析与安全, E-mail: lizhanming@just.edu.cn。

*** 通信作者:** 付才力 (1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 食品深加工与安全, E-mail: caili.fu@nusri.cn。

侯雪 (1984-), 女, 博士, 副研究员, 研究方向: 农产品质量安全风险评估研究, E-mail: houxue127@163.com。

technology, and the accuracy of relevant identification needs to be improved. The combination of metabonomics technology based on ^1H NMR and multivariate statistical analysis can describe the overall characteristics of food and collect food origin and quality information. Recently, it has been widely used in the food field and has become a powerful tool for food adulteration and traceability analysis. Therefore, this paper describes the progress of ^1H NMR omics technology in the adulteration and traceability analysis of food. Based on the overview of the principle of ^1H NMR technology, the combination and application of ^1H NMR and chemometrics analysis are introduced, and the applications of adulteration and traceability in typical food products are summarized, providing theoretical reference for the research and application of ^1H NMR omics technology in food quality analysis.

Key words: ^1H nuclear magnetic resonance (^1H NMR); metabonomics; adulteration; traceability; identification

近年来,人们对食品安全、质量、可追溯性和监管的要求日益增长。食品科学领域致力于开发强有力的、非破坏性的分析方法,以便有效地分析食品成分,测量其理化性质和功能性^[1]。核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)是一种基于原子核磁性的波谱技术,在化学动力学研究和有机化合物结构鉴定等诸多领域得到了广泛应用^[2]。NMR 可以提供关于代谢物的独特结构信息,且因其无损性在食品领域具有巨大应用潜力^[3]。

NMR 技术在食品科学领域中的应用初期主要用于研究水在食品中的状态,后来逐渐应用于蛋白质结构、碳水化合物等方面的分析研究。食品的松脆度、多汁性、质感稳定性等质构信息取决于食品组成成分的物理化学状态及其三维结构,通常无法用常规分析方法进行研究,因此,运用非破坏性的 NMR 技术研究食品的物理、化学性质已成为食品研究的一种趋势。

基于核磁共振氢谱(^1H NMR)的代谢组学技术结合多元统计分析方法建立的数学模型,能够从复杂的数据中最大限度地提取信息,反映样本分组的整体差异性的特点,能够从未知样品的 ^1H NMR 图谱得到样品的代谢组分等信息^[4],适用于食品品质的相关研究。目前,对食品的地理来源、质量评定以及潜在的掺假等食品认证具有一定挑战性,现有的食品掺假溯源方法主要集中在理化测试、分子生物学技术、大型仪器分析等方面,相关鉴别的准确性和灵活性有待提高。 ^1H NMR 技术能以快速、无损的方式提供食品的成分和结构的信息,因此能够成为食品质量分析和产地溯源等的有力工具^[5]。鉴于此,本文对 ^1H NMR 组学技术在食品掺假及产地溯源等领域的应用进行了详细的综述,旨在为 ^1H NMR 在食品品质分析检测中的应用提供理论依据。

1 基于 ^1H NMR 的食品代谢组学技术

1.1 ^1H NMR 的食品代谢组学原理

代谢组学技术概念自提出以来,便在食品领域通过分子生物学的手段用以检测和分析食品中的代谢组分^[6]。应用代谢组学技术进行研究的一般流程包括试验设计和样品准备,代谢物的采集、分离、检测、数据处理及分析等^[7]。其中检测和数据处理部分较为重要,是代谢组学技术不可或缺的重要步骤^[8]。

^1H NMR 便是其中较为重要的一种组学检测技术,它是利用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跃迁产生共振吸收信号并通过记录仪自动描记出图谱的技术^[9]。

食品基质的复杂性和可变性,这些常常反映在它们的 NMR 谱中。NMR 技术中包括核磁共振氢谱(^1H NMR)、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)、核磁共振氮谱(^{15}N NMR)、核磁共振磷谱(^{31}P NMR)等一些种类。其中, ^1H NMR 技术由于可以检测所有含有质子的代谢成分,在食品代谢组学技术中运用最为广泛^[1,10],在包括食品掺假和食品溯源在内的多个方面均有应用^[11]。

1.2 基于 ^1H NMR 的食品代谢组学技术的应用

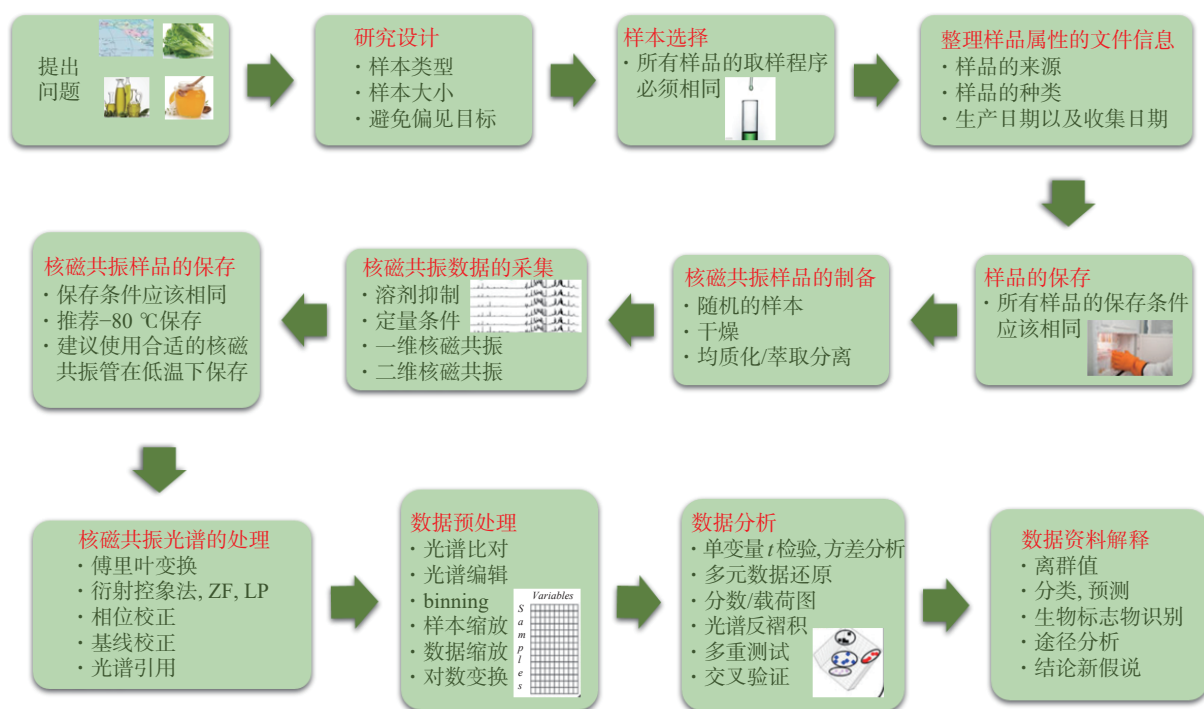
应用 ^1H NMR 技术在进行食品分析时,根据一定的规则或与标准氢谱进行比照可以直接鉴定出代谢物的化学成分,信号的相对强弱则反映了各成分的相对含量^[12]。图 1 展示了基于 NMR 的代谢组学技术在食品科学中应用的工作流程示意图,其中,样品的制备、光谱数据采集及处理、数据预处理及模型构建等在食品代谢组学分析中的作用尤为重要。

由于通过代谢组学技术得到的信息量复杂,需要对原始数据进行后续处理,将多维分散的数据进行总结归类 and 降维处理,排除多余的干扰因素。代谢组学技术的数据处理及分析主要包括物质的定性定量和统计学分析^[13]。如表 1 所示, ^1H NMR 技术结合统计学分析可实现大豆油、橄榄油、玉米、食醋等典型食品的储存、成分分析、质量检测、地理溯源等问题的分析。代谢组学技术涉及的数据分析以多维数据分析(Multivariate data analysis, MVDA)为主,包括主成分分析(Principal component analysis, PCA)、聚类分析(Cluster analysis, CA)和偏最小二乘法-判别分析(Partial least squares discriminant analysis, PLS-DA)等^[14]。

2 食品掺假鉴别

^1H NMR 可以做到对食品的无损检测,在不破坏食品样品结构的同时获得食品样品的信息,由于 ^1H NMR 在食品掺假应用方面的突出优势,目前利用该技术在蜂蜜、粮油食品掺假等方面的研究较多^[24]。

随着消费者需求扩大和对产品要求增多,蜂蜜

图 1 基于 ^1H NMR 的代谢组学技术在食品科学中应用的工作流程示意图^[15]Fig.1 Workflow diagram of application of ^1H NMR-based metabonomics technology in food science^[15]表 1 基于 ^1H NMR 的代谢组学技术在食品科学中应用Table 1 Application of ^1H NMR-based metabonomics technology in food science

研究对象	检测技术	数据处理	应用方向	实验结论
大豆油	^1H NMR	单因素统计分析	食品贮存	抗氧化剂TBHQ对大豆油的一级氧化过程有延缓作用, 避光包装可延缓大豆油的二级氧化过程 ^[16] 。
超高温灭菌乳和复原乳	^1H NMR	OPLS-DA	成分分析	超高温灭菌乳和复原乳中各脂肪酸相对含量相近, 亚麻酸相对含量最低 ^[17] 。
橄榄油	^1H NMR	PCA PLS-DA OPLS-DA	地理溯源	可有效区分不同地区橄榄油样本的产地 ^[18] 。
大米	^1H NMR	PLS-DA	质量检测	有效鉴别五常稻花香米和掺假稻花香米 ^[19] 。
椰奶	^1H NMR	PLS-DA	质量检测	有效检测椰奶样品中的添加物 ^[20] 。
灵芝多糖	^1H NMR ^{13}C NMR		成分分析	鉴别灵芝多糖是一种葡聚糖的构型特征 ^[21] 。
食醋	^1H NMR ^{13}C 同位素比测法	指数函数傅里叶变换	质量检测	区分配制食醋和酿造食醋的成分 ^[22] 。
可可豆	^1H NMR	PCA PLS-DA OPLS-DA	地理溯源	利用其成分差异区分非洲和美洲可可样品 ^[23] 。
特级初榨橄榄油	GS MS ^1H NMR	PCA PLS-DA OPLS-DA	地理溯源	对特级初榨橄榄油来源进行地域区分 ^[18] 。

市场逐渐暴露出以次充好、掺假等问题^[25]。 ^1H NMR 检测技术具有简单、快速、准确的优点, 成为当下市场解决蜂蜜掺假问题的有效手段之一。利用 ^1H NMR 结合 OPLS-DA 模型和 PLS 模型等, 可对洋槐蜜中掺入油菜蜜, 以及洋槐蜜和劣质蜂蜜的蔗糖含量进行鉴别^[26]。陈雷等^[27]利用 OPLS 分析方法进行蜂蜜果葡糖浆核磁共振谱图分析, 通过建立真假蜂蜜模型, 实现对油菜蜜样品和果葡糖浆掺假蜂蜜样品的区分, 训练集和测试集样品的总体判别正确率分别为 98.40% 和 98.24%。而对于蜂蜜中相对难以检测糙米糖浆, Musharraf 等^[28]利用基于浓度转换因子快

速、简便的定量 ^1H NMR 方法实现了糙米糖浆中蜂蜜的掺假鉴别。

^1H NMR 具有高通量、重现性好、操作简便、结构信息丰富等优点, 在油脂掺假检测中有良好的应用前景。通过比较 ^1H NMR 图谱分析纯茶油与纯大豆油及玉米油之间存在的差异谱峰, 并结合 PCA、PLS-DA 以及 PLS 等化学计量学方法对未知茶油进行掺假鉴别, 可有效地区分纯茶油和掺假茶油^[29]。Ozren 等^[30]对纯油及其混合物的 ^1H NMR 谱进行了定量分析的研究表明, ^1H NMR 波谱结合多元统计方法可以快速有效地测定常用掺伪油中掺伪血红素油

的脂肪酸组成和掺伪程度。

除此之外, ¹H NMR 技术结合数据分析在肉制品掺假等领域也得到了良好的应用。冷拓^[31]通过对¹H NMR 谱图反映出的掺伪牛肉在甘油三酯以及亚油酸等物质含量上的差异的分析, 建立牛肉掺伪的 PLS 定量预测模型来鉴别掺假牛肉。Schmitt 等^[32]利用¹H NMR 波谱分析, 通过计算同信号强度下的标准差, 实现了花生杂质的定性检测。利用¹H NMR 谱和化学计量学方法成功地量化两种不同烘焙程度的咖啡中六种最重要的掺假成分^[33]。有研究利用¹H NMR 波谱作为指纹图谱, 结合 PCA 法对处理过的咖啡样品进行分析, 结果表明烘焙咖啡的化学成分与 大麦、大豆、玉米和咖啡壳样品的成分显著不同^[34]。

3 食品产地溯源

食品受品种、产地、生长等因素影响, 在不同的土壤气候条件下, 代谢谱有明显的地理依赖性。¹H NMR 方法是一种简单、快速和经济有效的鉴别产地的方法。包括地理性标志产品在内的食品产地溯源, 有助于维持食品的产地属性以及经济价值。Tomassini 等^[35]通过¹H NMR 波谱和多元统计分析, 根据其代谢组分的不同实现对不同产地的胡萝卜的加工产品的鉴定。有研究利用¹H NMR 光谱, 结合 PCA 法对来自多个国家的 237 个白芦笋样品的地理来源进行分类, 总准确率达 91.5%^[36]。

结合数据分析技术, ¹H NMR 方法对食品产地溯源鉴别的准确性可以进一步提高。表 2 总结了包括葡萄酒、蜂蜜、水稻、核桃等在内的不同食品的产地鉴别, 表明¹H NMR 方法结合数据统计分析可以用于食品的产地溯源研究。Longobardi 等^[37]结合 PLS-DA 和 SIMCA 软件对扁豆样品的地理来源进行分类的研究表明, PCA-LDA 的平均识别率为 100%, 表明¹H NMR 谱结合化学计量方法在扁豆溯源的准确性和高预测性。Satoru 等^[38]利用¹H NMR 代谢谱对日本和新西兰生长的五个苹果品种进行了表征, 采用非靶向多步 PCA 和 PLS-DA 分析¹H NMR 谱, 发现了一种以前未确认的次要代谢物 L-鼠李糖醇, 具备作为苹果产地认证标志化合物的潜力。Hazel 等^[39]利用¹H NMR 波谱结合 PCA 和 PLS-DA 对澳大利

亚、台湾和中国三个产地芹菜提取物样品进行了分析。结果表明, 甘露醇是鉴别芹菜产地的一个重要代谢物, 可用以区分芹菜的地理来源。

近年来, ¹H NMR 和稳定同位素比值质谱(IRMS)相结合的方法建立统计模型, 显著提高了鉴别准确率。Federica 等^[40]采用多元统计方法, 将同位素组成与¹H NMR 数据相结合, 得到了一个能够区分意大利橄榄油和突尼斯进口橄榄油的统计模型, 对其地理来源界定的准确率高 达 98%。采用基于 PCA 和 CA 的分类方法, 对来自三个不同国家的特级初榨橄榄油样本样品的¹H NMR 图谱进行了统计分析, 对 96% 的独立样本进行了正确分类^[41]。利用 PCA 和 PLS-DA 等模式识别技术, 对初榨橄榄油及其不皂化组分的¹H NMR 波谱数据和 H、C 同位素进行了分析, 并利用 dH 和/或 dC 数据为 PLS-DA 二元分类模型中的¹H NMR 数据提供补充地理信息, 结果表明, 基于¹H NMR 数据和分析原油及其不皂化组分的 C 同位素的方法优于以往 的分类模型, 测定准确率达到 了 93% 以上^[42]。

4 结论与展望

由于食品的复杂性和可变性, 因此, 对食品的地理来源、质量评定以及潜在的掺假等食品认证具有一定的挑战性, ¹H NMR 技术能以快速、无损的方式提供食品的成分和结构信息, 目前已成功应用于代谢组学, 主要是因为其高再现性和最小化样品制备要求等优点, 已成为食品质量分析和产地溯源等的有力工具。本文对各类食品的质量检测、掺假鉴别和产地溯源进行了一个较为详细的综述, 阐述了¹H NMR 技术在农产食品掺假及溯源分析中的应用, 表明¹H NMR 有望进一步应用于了解食物代谢以及评估各种食品的品质。

核磁共振波谱提供纯化合物和多复杂混合物的结构信息。尽管如此, 化合物的鉴定仍旧非常具有挑战性, 尤其是复杂的食品成分对化合物鉴定产生了巨大的干扰。在代谢组学中使用¹H NMR 谱的最大障碍是缺乏通过相关数据库自动识别代谢物的能力。尽管核磁共振波谱缺乏质谱(MS)的灵敏度, 但 NMR 和 MS 或可以通过多种方式实现联用: a.通过

表 2 基于¹H NMR 的代谢组学技术在食品产地溯源中应用
Table 2 Application of ¹H NMR-based metabonomics technology in food traceability

研究对象	检测技术	数据处理	实验结论
葡萄酒	¹ H NMR	多变量统计分析	对沙城、昌黎和昌吉三大特色产地的224个葡萄酒样品准确识别率分别为92%、73%和68% ^[43] 。
蜂蜜	¹ H NMR HPLC	PCA PLS-DA OPLS-DA	蜂蜜的特异性理化指纹图谱可为其地理来源鉴别提供有用信息 ^[44] 。
水稻	¹ H NMR	PCA	分析解释代谢产物的区别 ^[45] 。
核桃	¹ H NMR	PCA PLS-DA OPLS-DA	确定地理来源, 分类精度高达78.0%±2.3%~96.6%±0.6% ^[46] 。
榛子	¹ H NMR	PCA	针对5个国家的榛子进行了地理鉴别, 训练集准确率为91%, 测试集准确率达96% ^[47] 。
辣椒	¹ H NMR LC-MS	PCA	亚洲红辣椒粉的地理来源进行分类 ^[48] 。

物理连接 NMR 和 MS 硬件;b.通过同位素标记代谢物追踪稳定同位素;c.使用组合化学信息技术进行精确和快速分析;d.通过基于多元统计的方法实施特定的数据处理和数据挖掘技术。MS/NMR 的联用可以显著增加代谢组学的覆盖范围,提高代谢组学鉴定的准确性,从而提高代谢组学数据的质量和准确性。

尽管具有巨大的优势,但由于成本高、易受食品基质影响等原因,¹H NMR 技术在食品领域仍然未得到充分地利用。近年来,随着二维核磁共振仪器等的更新,加上数据采集和处理软件的深入发展,联合多元统计分析方法,¹H NMR 技术在食品科学领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] LI Shubo, TIAN Yufeng, JIANG Pingyingzi, et al. Recent advances in the application of metabolomics for food safety control and food quality analyses[J]. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020(4): 1-22.
- [2] 孟令璐,李徐,杨铭扬,等.核磁共振氢谱法分析食用油氧化产物[J].*中国油脂*, 2019, 44(1): 123-126. [MENG Linglu, LI Xu, YANG Mingyang, et al. Analysis of oxidation product in edible oil by ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *China Oils and Fats*, 2019, 44(1): 123-126.]
- [3] 王娟强,李莹莹,李石磊,等.基于质谱的代谢组学技术在肉类科学中的应用[J].*食品科学*, 2020, 41(23): 293-302. [WANG Juanqiang, LI Yingying, LI Shilei, et al. Application of mass spectrometry-based metabolomics in meat science[J]. *Food Science*, 2020, 41(23): 293-302.]
- [4] 申晨曦,杜晨晖,李震宇,等.基于氢核磁共振与偏最小二乘法对酸枣仁及其掺伪品的鉴别[J].*食品科学*, 2020, 41(8): 275-281. [SHEN Chenxi, DU Chenhui, LI Zhenyu, et al. Identification of jujube kernel and its adulterants based on hydrogen nuclear magnetic resonance and partial least square method[J]. *Food Science*, 2020, 41(8): 275-281.]
- [5] 静平,吴振兴,厉艳,等.组学技术在食品安全检测中的应用[J].*分析科学学报*, 2019, 35(6): 766-770. [JING Ping, WU Zhenxing, LI Yan, et al. Application of omics technology in food safety detection[J]. *Journal of Analytical Science*, 2019, 35(6): 766-770.]
- [6] BALKIR P, KEMAHLIOGLU K, YUCELI U. Food omics: A new approach in food quality and safety[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 108: 49-57.
- [7] 王世成,王颜红,胡小燕,等.代谢组学技术以及在食品安全方面的应用[J].*食品科技*, 2009, 34(3): 122-125. [WANG Shicheng, WANG Yanhong, HU Xiaoyan, et al. Metabonomics technology and its application in food safety[J]. *Food Science and Technology*, 2009, 34(3): 122-125.]
- [8] 李思斯.代谢组学技术在食品安全中的运用[J].*食品安全导刊*, 2016, 27: 18. [LI Sisi. Application of metabonomics in food safety[J]. *Food Safety Guide*, 2016, 27: 18.]
- [9] 王延丽,杨震.现代核磁共振(NMR)技术在食品科学中的应用[J].*赤峰学院学报(自然科学版)*, 2017, 33(19): 54-55. [WANG Yanli, YANG Zheng. Application of modern nuclear magnetic resonance (NMR) technology in food science[J]. *Journal of Chifeng University (Natural Science Edition)*, 2017, 33(19): 54-55.]
- [10] 秦泽宇,王浩,温荣欣,等.基于核磁共振的代谢组学技术在肉品科学中的应用[J].*食品工业科技*, 2019, 40(2): 312-315. [QIN Zeyu, WANG Hao, WEN Rongxin, et al. Application of metabolomics based on nuclear magnetic resonance (NMR) in meat science[J]. *Food and Technology of Food Industry*, 2019, 40(2): 312-315.]
- [11] 李思源,李培瑜,刘弈彤,等.代谢组学技术在食品科学中的应用进展[J].*食品与发酵工业*, 2021, 47(5): 252-258. [LI Siyuan, LI Peiyu, LIU Yitong, et al. Application progress of metabolomics in food science[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2021, 47(5): 252-258.]
- [12] 王斐,许文涛,赵维薇,等.组学技术及其在食品科学中应用的研究进展[J].*生物技术通报*, 2011, 11: 26-32. [WANG Yan, XU Wentao, ZHAO Weiwei, et al. Advances in omics technology and its application in food science[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2011, 11: 26-32.]
- [13] 王丽娜,王步军.小麦代谢组学技术及其研究进展[J].*食品安全质量检测学报*, 2019, 10(4): 830-836. [WANG Lina, WANG Bujun. Wheat metabolomics technology and its research progress[J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2019, 10(4): 830-836.]
- [14] 邱绪建,耿伟,刘光明,等.代谢组学技术方法在食品安全中的应用研究进展[J].*食品工业科技*, 2012, 33(21): 369-373. [QIU Xujian, GENG Wei, LIU Guangming, et al. A review on the application of metabolomics method in food safety[J]. *Food and Technology of Food Industry*, 2012, 33(21): 369-373.]
- [15] EMMANUEL H. Nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy in food science: A comprehensive review[J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2019, 18(1): 189-220.
- [16] 姜相宇,杨丹.基于¹H NMR 分析不同储存条件下大豆油的氧化稳定性[J].*中国油脂*, 2020, 45(11): 99-103. [JIANG Xiangyu, YANG Dan. Analysis of oxidation stability of soybean oil stored under different conditions based on ¹H NMR[J]. *China Oils and Fats*, 2020, 45(11): 99-103.]
- [17] 苏美丞,贾曼,张霞,等.基于核磁共振氢谱的超高温灭菌乳和复原乳中脂肪酸含量差异分析[J].*乳业科学与技术*, 2020, 43(4): 18-22. [SU Meicheng, JIA Man, ZHANG Xia, et al. Comparative analysis of fatty acid contents between ultra-high temperature sterilized milk and reconstituted milk based on ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Journal of Dairy Science and Technology*, 2020, 43(4): 18-22.]
- [18] CHIARA R G, LAURA D C, FRANCESCO P F. ¹H NMR spectroscopy and multivariate analysis as possible tool to assess cultivars, from specific geographical areas, in EVOOs[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2016, 118(9): 1380-1388.
- [19] 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, 171. [HE Yao, ZHENG Yanjie, DENG Lingli, et al. ¹H NMR spectroscopy and authenticity identification for Wuchang Daohuaxiang rice[J]. *Food and Technology of Food Industry*, 2016, 37(12): 80-84, 171.]
- [20] 彭晓皎,杨晓燕,冉坚,等.¹H NMR-偏最小二乘法-判别法分析椰奶的质量[J].*华西药学杂志*, 2015, 30(1): 81-83. [PENG Xiaojiao, YANG Xiaoyan, RAN Jian, et al. Analysis of coconut milk based on ¹H NMR-PLS-DA[J]. *West China Journal of Pharmacy*, 2015, 30(1): 81-83.]
- [21] 何晋浙,邵平,孟祥河,等.灵芝多糖的结构特征分析[J].*分析化学*, 2010(3): 372-376. [HE Jinzhe, SHAO Ping, MENG Xianghe, et al. Structural characteristics of *Ganoderma lucidum*

- polysaccharides[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2010(3): 372–376.]
- [22] 王小花. 基于 NMR 技术的国内外食醋质量与安全研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016. [WANG Xiaohua. Study on quality and safety of vinegar at home and abroad based on NMR technology [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.]
- [23] MARSEGLIA A, ACQUOTTI D, CONSONNI R, et al. HR MAS H-1 NMR and chemometrics as useful tool to assess the geographical origin of cocoa beans-Comparison with HR H-1 NMR[J]. Food Research International, 2016, 85: 273–281.
- [24] 杨彪. 剑叶三宝木的化学成分及其生物活性研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2013. [YANG Biao. Studies on the chemical constituents and biological activities of *Sambucus Sabina* [D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2013.]
- [25] 林丹, 冯志强, 庄俊钊, 等. 鹅掌柴蜂蜜的糖类指纹图谱构建及掺假识别研究[J]. 食品研究与开发, 2018, 39(12): 115–119. [LIN Dan, FENG Zhiqiang, ZHUAN Junyu, et al. Construction of sugar fingerprint and identification of adulteration of Xuefan Honey [J]. Food Research and Development, 2018, 39(12): 115–119.]
- [26] 毛侦军. 氢核磁共振技术鉴别掺假蜂蜜的研究[J]. 化工管理, 2020, 16(16): 29–30. [MAO Zhenjun. Identification of honey adulteration by ¹H NMR[J]. Chemical Management, 2020, 16(16): 29–30.]
- [27] 陈雷, 刘红兵, 罗立廷. 氢核磁共振结合正交偏最小二乘法对油菜蜜中果葡糖浆掺假的判别分析[J]. 食品科学, 2017, 38(4): 275–282. [CHEN Lei, LIU Hongbing, LUO Liting. Detection of honey adulteration with high fructose syrups using ¹H nuclear magnetic resonance and orthogonal partial least squares[J]. Food Science, 2017, 38(4): 275–282.]
- [28] MUSHARRAF S, AMBREEN FATIMA S, SIDDIQUI A, et al. ¹H-NMR fingerprinting of brown rice syrup as a common adulterant in honey[J]. Analytical Methods, 2016, 8(34): 6444–6451.
- [29] TING S, ZHU M, 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.
- [30] OZREN J, KATARINA P, TOMICA H, et al. ¹H NMR adulteration study of hempseed oil with full chemometric approach on large variable data[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2019, 185: 41–46.
- [31] 冷拓. 基于近红外和核磁共振技术的牛肉肉糜掺假和品质指标预测 [D]. 南昌: 南昌大学, 2020. [LENG Tuo. Beef meat adulteration and quality index prediction based on NIR and NMR technology[D]. Nanchang: Nanchang University, 2020.]
- [32] SCHMITT C, BASTEK T, STELZER A, et al. Detection of peanut adulteration in food samples by NMR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68: 14364–14373.
- [33] MILANI M I, ROSSINI E L, CATELANI T A, et al. Authentication of roasted and ground coffee samples containing multiple adulterants using NMR and a chemometric approach[J]. Food Control, 2020, 112: 107104.
- [34] MARCOS V, NIVALDO B, HELENA R, et al. Authenticity of roasted coffee using ¹H NMR spectroscopy[J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2017, 57: 24–30.
- [35] TOMASSINI A, SCIUBBA F, DI COCCO M E, et al. ¹H NMR-based metabolomics reveals a pedoclimatic metabolic imprinting in ready-to-drink carrot juices[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2016: 5284–5291.
- [36] KLARE J, RURIK M, ROTTMANN E, et al. Kohlbacher oliver determination of the geographical origin of *Asparagus officinalis* L. by ¹H NMR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(49): 14353–14363.
- [37] LONGOBARDI F, INNAMORATO V, DI GIOIA A, et al. Geographical origin discrimination of lentils (*Lens culinaris* Medik.) using ¹H NMR fingerprinting and multivariate statistical analyses [J]. Food Chemistry, 2017, 237: 743–748.
- [38] SATORU T, TADASHI N, YOSUKE M, et al. A NMR-based, non-targeted multistep metabolic profiling revealed l-rhamnit-ol as a metabolite that characterised apples from different geographic origins[J]. Food Chemistry, 2015, 174: 163–172.
- [39] HAZEL L, ANNA K, SAM F Y, et al. ¹H NMR-based metabolomics for the discrimination of celery (*Apium graveolens* L. var. dulce) from different geographical origins[J]. Food chemistry, 2020, 332: 127424.
- [40] FEDERICA C, ANITA P, LUANA B, et al. The use of IRMS, ¹H NMR and chemical analysis to characterise Italian and imported Tunisian olive oils[J]. Food Chemistry, 2016, 196: 98–105.
- [41] WINKELMANN O, KÜCHLER T. Reliable classification of olive oil origin based on minor component profile using ¹H-NMR and multivariate analysis [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2019, 121(12): 1900027.
- [42] ALONSO-SALCES R M, SEGEBARTH N, GARMÓN-LOBATO, et al. ¹H-NMR and isotopic fingerprinting of olive oil and its unsaponifiable fraction: Geographical origin of virgin olive oils by pattern recognition[J]. European Journal of Lipid Science & Technology, 2016, 117(12): 1991–2006.
- [43] 樊双喜, 钟其顶, 黄占斌, 等. 基于非目标¹H NMR 指纹图谱技术验证中国葡萄酒原产地[J]. 食品与发酵工业, 2018, 44(2): 187–193. [FAN Shuangxi, ZHONG Qiding, HUANG Zhanbin, et al. Verification of the geographical origin of Chinese wines based on non-targeted ¹H NMR fingerprinting[J]. Food and Fermentation Industries, 2018, 44(2): 187–193.]
- [44] IOANNIS K, KARABAGIAS, MANOS V, et al. Geographical discrimination of pine and fir honeys using multivariate analyses of major and minor honey components identified by ¹H NMR and HPLC along with physicochemical data[J]. European Food Research and Technology, 2018, 244(7): 1249–1259.
- [45] HUO Y, GHULAM M K, WANG J, et al. ¹H NMR-based metabolomics for discrimination of rice from different geographical origins of China[J]. Journal of Cereal Science, 2017, 76: 243–252.
- [46] SCHMITT C, SCHNEIDER T, RUMASK L, et al. Food profiling: Determination of the geographical origin of walnuts by ¹H NMR spectroscopy using the polar extract[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2020, 68(52): 15526–15534.
- [47] RENÉ B, KLOCKMANN S, HRDTER J, et al. ¹H NMR-spectroscopy for determination of the geographical origin of hazelnuts[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2018, 66(44): 11873–11879.
- [48] LEE D, MISO K, KIM H, et al. Identification of the geographical origin of Asian red pepper (*Capsicum annuum* L.) powders using ¹H NMR spectroscopy[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2020, 41(3): 317–322.