

# 核磁共振技术在食品研究中的应用

顾小红<sup>1</sup>, 任璐<sup>2</sup>, 陈尚卫<sup>1</sup>, 王利平<sup>1</sup>

(1. 江南大学分析测试中心, 江苏无锡 214036; 2. 江南大学食品学院, 江苏无锡 214036)

**摘 要:**介绍了核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance)技术的基本原理及其在食品分析和研究中的应用。

**关键词:**核磁共振, 食品分析, 应用

**Abstract:**The basic principle of nuclear magnetic resonance as well as its application in food analysis and research is discussed in the paper.

**Key words:**nuclear magnetic resonance; food analysis; application

中图分类号: TS201 文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2005)09-0189-04

核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, 简称NMR)是基于原子核磁性的一种波谱技术,1945年,F.Bloch和E.M.Purcell分别领导的两个小组几乎同时发现了核磁共振现象。NMR技术最初只应用于物理科学领域,随着超导技术、计算机技术和脉冲傅立叶变换波谱仪的迅速发展,今天,核磁共振已成为鉴定有机化合物结构和研究化学动力学等的极为重要的方法,其功能及应用领域正在逐步扩大<sup>[1,2]</sup>。核磁共振技术在食品科学领域中的应用始于70年代初期,主要用于研究水在食品中的状态,由于NMR技术具有其他方法难以比拟的独特优点,即定性测定不具有破坏性、定量测定不需要标样,因此核磁共振技术在食品中的应用和发展也越来越广泛。

## 1 核磁共振技术的基本原理

在静磁场中,具有磁性的原子核存在不同能级。用一特定频率的电磁波(射频场)照射样品,当电磁波能量等于能级差时,原子核吸收电磁波发生能级跃迁,产生共振吸收信号,此即核磁共振。

## 2 核磁共振在食品中的应用

食品的酥脆度、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。运用非破坏性的核磁共振波谱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。

## 2.1 NMR在玻璃化相变中的应用

多聚物的玻璃化转变的基础是分子运动。聚合物由玻璃态转变为橡胶态时,含有质子的基团的运动频率增加,质子活动性也随之改变,因此,在低温范围内,NMR技术可以用来测定聚合物食品的玻璃化转变温度。当聚合物(麦芽糖糊精、面包、脆点心)通过玻璃化转变温度时自旋-自旋弛豫时间常数 $T_2$ 和自旋-晶格弛豫时间常数 $T_1$ 都发生明显的改变,通过使用双曲线回归模型可以很容易的确定 $T_2$ 和 $T_1$ 发生显著变化的温度点,它非常接近由DSC和TMA所测定的玻璃化转变温度。由于DSC使用的样品量不超过20mg,对非均相食品,所取的样品可能不具有代表性;而TMA和DMTA只能测定可变形的固体样品,不能测定粉末和半固态样品;因此可运用NMR技术测定有条件限制的样品的玻璃化转变温度<sup>[3,4]</sup>。

图1和图2分别是麦芽糊精的自旋-自旋弛豫时间 $T_2$ 和自旋-晶格弛豫时间 $T_1$ 与温度之间的曲线关系。

从图1可以看出, $T_2$ 与温度之间的关系曲线存在转折点 $T_{T2}$ ,当温度低于转折点温度 $T_{T2}$ 时, $T_2$ 基本保持不变或缓慢增大,但当温度高于 $T_{T2}$ 时, $T_2$ 迅速增大,增大速率较大。图2中 $T_1$ 随温度的变化恰好与 $T_2$ 相反,当温度低于转折点温度 $T_{T1}$ 时, $T_1$ 随着温度

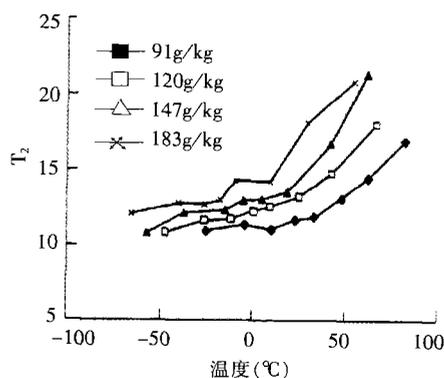


图1 不同的水分含量下 $T_2$ 和温度之间的曲线关系图

收稿日期: 2005-02-16

作者简介: 顾小红(1971-),女,工程师,研究方向:食品分析。

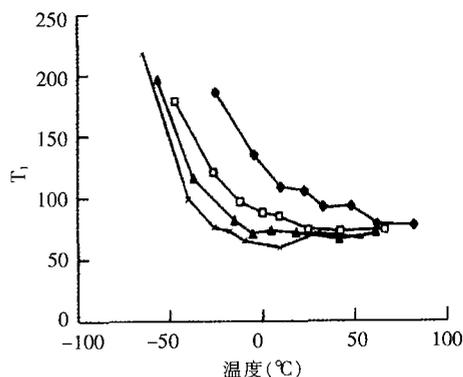


图2 不同的水分条件下  $T_1$  和温度之间的曲线关系图

的升高而逐渐变小, 缩减速率较大; 当温度超过转折温度点后, 曲线趋于平坦。

通过使用线性回归计算, 可以求得两条线的共同转折点。同种样品进行 DSC 实验, 发现  $T_{12}$  更接近于 DSC 实验测定的  $T_g$ , 表明核内运动的相互转化与玻璃化相变同步, 转折点就是样品的玻璃化相变温度点。

面包、糕点、脆点心都可以用同样的方法(NMR)测定玻璃化转变温度。

## 2.2 NMR 技术应用于水分的分析测定

由于  $T_1$ 、 $T_2$  值与水分子转动有关, 所以可以通过测定  $T_1$ 、 $T_2$  来确定部分被底物固定的不同类型(包括结合水和游离水)的水分子的流动和结构特征。通常, 随着食品中水分含量的增加, 水的流动性增大,  $T_1$  值增加。对水产生较强吸附作用的大分子, 由于水的流动性受到限制, 表现出较低的  $T_1$  值。在  $T_2$  的测定过程中, 水分含量较高的条件下, 信号曲线表现出明显的两相差异。从图 3 可以看出, 一个快速衰减成分, 最大的时间常数  $T^*_{2s}$  在 7~10ms 之间, 一个慢速衰减成分, 最大的时间常数  $T^*_{2M}$  在 160~300ms 之间, 快速衰减成分  $T^*_{2s}$  是核与生化聚合物的特征常数即结合水部分, 这表明  $T^*_{2s}$  主要与大分子结合的质子的弛豫时间有关,  $T^*_{2M}$  主要与水质子和与水交换的 -OH 有关。所以, 可以通过测定大分子的  $T_1$ 、 $T_2$  来研究大分子迁移, 进而研究水分子自身的迁移和对大分子迁移的影响<sup>[5]</sup>。

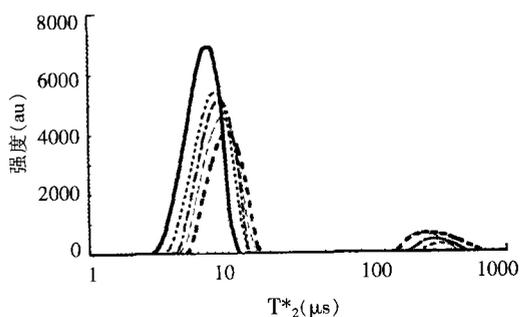


图3 通过单脉冲实验测定的小麦淀粉弛豫时间  $T^*_2$  的曲线分布图

## 2.3 NMR 技术运用于淀粉结构和性质的分析

运用 NMR 技术可以测定淀粉的多种物理性质, 包括结构、含水量以及淀粉老化和糊化程度, 有利于改善淀粉食品的质量、稳定性以及淀粉产品的加工工艺。

2.3.1 淀粉粒中水的动力学分析 淀粉中水的  $T_1$  曲线是水含量的函数(见图 4)。图 4 中存在  $T_1$  的最小值, 在水分含量非常低的区域内, 水分子被强烈结合, 流动性小, 随着水含量增加, 水与淀粉分子间的作用力增大,  $T_1$  下降。当  $T_1$  下降到最小值后, 在高水分区, 水含量增加, 水分子的流动性增加,  $T_1$  值随水分增加而增加。 $T_2$  是样品水分活度的函数(见图 5)。水分活度(Aw)增加时,  $T_2$  以指数形式随 Aw 增加而增加, 由于 Aw 代表着水的挥发性,  $T_2$  测量了水的流动性, 所以  $T_2$  是研究水结合程度的有用工具。

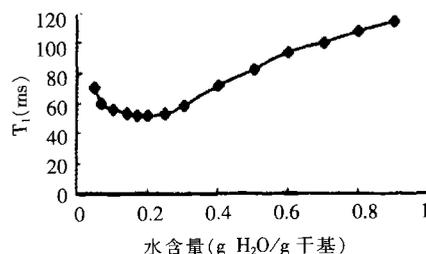


图4  $T_1$  和水分含量之间的关系曲线

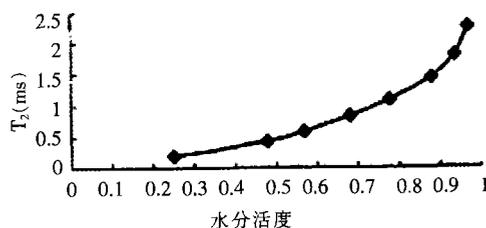


图5  $T_2$  和水分活度之间的关系曲线

2.3.2 淀粉老化的分析 用于研究食品体系的  $^1\text{H}$ -NMR 技术一般是低分辨率的, 通过分析减退信号可以解释淀粉的物理结构。 $T_2$  对分子流动性的改变非常敏感, 固相的样品  $T_2$  值不同于液相的  $T_2$  值, 这些特性是区分液相淀粉分子和不可流动的“固相”分子(老化)的依据。用重氢(D)取代水和淀粉-OH 上的 H, 而不是取代淀粉上 -CH 上的 H, -CH 上 H 在老化过程中的谱图变化反映了高分子本身的变化。通过  $^1\text{H}$  的自旋回波和  $T_2$  不同, 可以把可流动的淀粉链从老化淀粉中辨别出来。一般地, 糊化使固相淀粉信号消除, 冷却后固相信号部分恢复, 并随着放置时间延长而增加, 此方法可快速地测老化。利用  $^1\text{H}$  的横向弛豫图谱可以探测淀粉中的固相成分, 所得横向弛豫图谱的谱线形状与固相组分的性质有关, 淀粉老化后, 谱线周围的面积和宽度增加, 所以根据增宽程度可以判断淀粉的老化程度(见图 6)<sup>[6]</sup>。

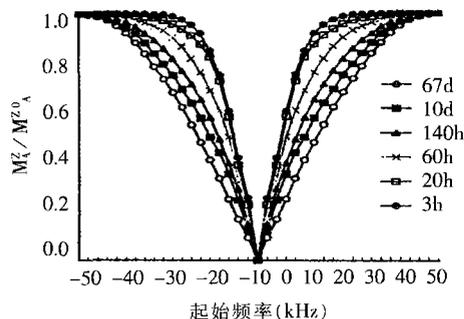


图6 糊化的25%玉米淀粉在不同老化过程中的横向弛豫谱图

## 2.4 NMR 研究凝胶持水特性和结构特征

采用 NMR 测定亲水凝胶的数量、质量、结构和持水性,可以解决一些实际问题,如防止胶体脱水收缩、解决口感沙质问题、如何发展更适宜的加工过程来改进产品质量和增加产量。

NMR 测定凝胶和溶液原理:在 NMR 中磁化强度  $M$  与单位体积质子数  $N$  成正比,与绝对温度  $T$  成反比;知道质子密度可以测定每体积内水分,通过弛豫时间( $T_1, T_2$ ),可以测定水的结合方式。

NMR 研究凝胶的特性和结构特性,主要是通过测定以下四个特性指标进行展开,包括:通过横向弛豫时间确定亲水胶体的黏度;测定胶体的持水性;测定蛋白质的变形;通过扩散实验分析凝胶空隙体系。

图7是四种不同卡拉胶在溶解状态和凝胶状态时的横向弛豫时间  $T_2$  和温度关系图,从图中可以看出,弛豫时间  $T_2$  越大,流动性越大;不同横向弛豫时间描述不同的凝胶特性、溶液的弛豫时间与它的容积度呈正相关性,容积度意味着结合水的数量。NMR 不仅可以用来测定持水性和容积度,它还可以用来区分凝胶剂和黏度不断增加的持水凝胶<sup>[7]</sup>。

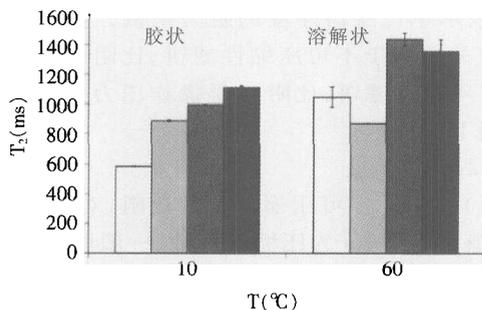


图7 四种不同卡拉胶在溶解状态和凝胶状态时的横向弛豫时间  $T_2$  和温度关系图

## 2.5 NMR 在乳制品中的应用

NMR 技术近年来在乳制品研究领域的应用不断增多,可用于乳制品的定量和定性分析,检测生物活性反应,进行同位素分析,研究乳脂肪和水构成的物理状态,以及蛋白质的凝聚等。

2.5.1 定量和定性分析  $^1H$  和  $^{13}C$ -NMR 可以用来

分析乳脂肪中油脂的构成,提供定量数据,包括油酸、棕榈油、奶油酪酸和三甘油酯等的质量比例关系,也可以测定烯键在 sn-1 和 sn-2 位置上的分布。

2.5.2 检测在活性条件下的反应 NMR 技术可以在不破坏生物活性条件下对乳制品中的微生物进行检测,将微生物放在 NMR 检测管中培养,可以在不同时间内测定样品图谱,对微生物的新陈代谢过程进行追踪,可以对标有  $^{13}C$  物质进行跟踪检测,因此, NMR 技术可以运用到活性反应的检测之中。

2.5.3 研究乳脂肪物质的特性 NMR 技术可以快速评价乳脂肪的物质特性,求得液态脂肪相对于固态脂肪的比例。将脂肪样品放于强磁场中,固体脂肪中的质子与液体脂肪的质子的弛豫时间  $T_2$  不同。前者交换能量的速度快,因为刚性晶格中质子间的距离短,便于能量传递;然而对于液体脂肪来说,质子间的距离较大,弛豫时间较长。在固液混合物中施加  $90^\circ$  射频脉冲后,根据来自固体脂肪的信号量  $S_s$  和液体脂肪的信号量  $S_l$ ,即可求得液态脂肪相对于固态脂肪的比例和 SFC。

## 2.6 NMR 在测定油脂氧化稳定性中的应用

运用 NMR 技术可以测定油脂中脂肪酸对质子吸收的变化,从而确定油脂的氧化稳定性,既无破坏性,又快速准确。NMR 测定菜籽油和豆油表现为在存储过程中脂肪酸组成中的脂肪族、烯键、二烯丙基亚甲基的变化,脂肪族质子与烯键质子的比率用  $R_{al}$  表示和烯键质子与二烯丙基亚甲基质子的比率用  $R_{so}$  表示,从图8中可以发现,两种油的  $R_{al}$  和  $R_{so}$  都随保存时间增加而不断增加,菜籽油的  $R_{al}$  和  $R_{so}$  都比豆油的高,反映了菜籽油中的烯键、二烯丙基亚甲基数目比豆油中的数目低。 $R_{al}$  和  $R_{so}$  与采用传统方法测定的总氧化值( $TOTOX=2PV+AnV$ )有一定的线性相关性( $p<0.05$ )。也有报道采用 NMR 技术来测定鱼肉的氧化稳定性(Satio & Udagawa 1992)。因此, NMR 技术是一种快速、无破坏性的评价食用油脂氧化稳定性的方法<sup>[8]</sup>。

## 2.7 对食品内部的无损检测

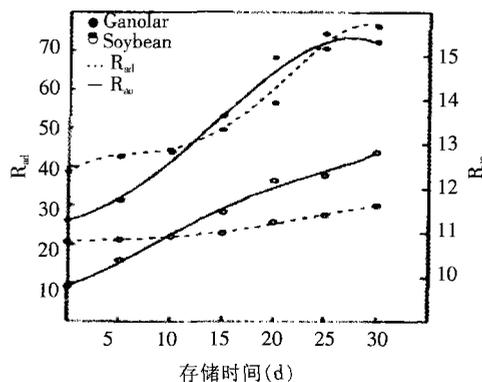


图8 在  $65^\circ C$  避光保存的菜籽油和大豆油的  $R_{so}$  和  $R_{al}$  随保存时间变化的关系曲线

(下转第 194 页)

表1 硅藻土过滤设备一览表

名称	特点	备注
WK 系列硅藻土过滤机	该机结构简单,操作简便,占地面积小,轻巧灵活,移动方便,过滤成本低,液体损失小,但需人工除渣,劳动强度较大	卧式
ZL 系列烛式硅藻土过滤机	该机过滤性能稳定,过滤能力大,效率高并且使用寿命长,操作方便,带反冲洗除渣	立式
FL 系列加压盘式过滤机	由多层圆盘型滤盘组成过滤组件,可进行连续过滤,通过压缩空气压滤后得到较干的滤渣,经高速旋转以离心力自动除渣,从底部排出	立式
LTC 系列硅藻土过滤机	由多层立式滤叶垂直安置,滤叶双面连续过滤,结构紧凑,过滤面积大;硅藻土自动流加,延长过滤周期,增加过滤量,所以过滤精度高、单位容积内处理能力大;通过振打或水喷淋自动除渣,经底部排出	立式

效果。另外,卧式、烛式硅藻土过滤机清洗非常麻烦,特别是烛式过滤机,反冲洗时,由于烛杆长达 800~1200mm,反冲过来的清水从烛杆的上方直接流走,而下方法达不到清洗的目的,否则要将烛杆取下逐条刷洗,才能达到清洗干净的目的。这样废时又废力,成本也提高,特别是过滤质量很难保证。

而 FL 系列、LTC 系列立式过滤机由于过滤片采用复合致密过滤网,且过滤片完全改变了原始的安装法,确保硅藻土不会脱落,更不会断裂,并且各部位冲洗彻底而不需拆装。但 FL 系列与 LTC 系列相比,后者由于滤叶垂直安装,双面过滤,在同等容积下结构紧凑、过滤面积更大,因过滤时硅藻土定量添加而使运行更平稳,处理能力较 FL 系列增长近一倍,大大提高了生产效率,劳动强度明显降低,该立

式自动过滤机深受大中型生物化工企业的青睐。

综上所述,对于中小生物发酵企业选用 ZL 系列烛式硅藻土过滤机较经济,而对于那些大中型生物企业,笔者建议首选处理能力大、自动化水平高、运行稳定性强的 LTC 系列立式硅藻土过滤机。

#### 参考文献:

- [1] 戎志梅.生物化工新产品与新技术开发指南[M].北京:化学工业出版社,2004.35~42.
- [2] 俞俊棠,等.新编生物工艺学[M].北京:化学工业出版社,2003.26~41.
- [3] 陈洪章,等.生物过程工程与设备[M].北京:化学工业出版社,2004.42~45.

(上接第 191 页)

应用 NMR 图象法可以鉴别水果的内部损伤,精度高且能定量,提高了水果校验的可靠性,使储存环节有了进一步的保证。桃、橄榄等核内部有富含水和油脂的种子,利用 NMR 法可以看到暗色的圆圈中亮色的种子,从而辨别果实是否去核。研究报道,随着果实的逐渐成熟,游离的水分和脂肪也在增加,在 NMR 图象中看上去会越来越清晰明亮。对那些果实成熟度直接影响质量的品种,可据其成熟度和采摘后继续成熟的果实提供科学依据,大大提高了果实收获、运输的可靠性<sup>[9]</sup>。

### 3 NMR 技术的发展趋势与前景

应用 NMR 技术还可用来研究肉中同化剂,如激素等的作用、冷冻过程中肉质构的改变、氨基酸的测定、食品污染物的分析和农药残留、研究乳状液性质等方面<sup>[10]</sup>。随着 NMR 技术的进一步完善,仪器新功能的不断开发利用以及成本的进一步降低,核磁共振技术在食品科学研究中将会有更为广阔的前景。

#### 参考文献:

- [1] 王维民,蒲晓华.核磁共振在食品中的应用[J].上海轻工业,1997,27(3):2~3.
- [2] 胡俊刚.现代核磁共振技术在食品科学中的应用[J].食品

研究与开发,2000,21(1):11~15.

- [3] R Roger Ruan, ZhenZhong Long. Determination of the Glass Transition Temperature of Food Polymers Using Low Field NMR[J]. Lebensm-Wiss u-Technol,1998,31:516~521.
- [4] 赵黎明.DSC 和脉冲 NMR 研究食品的玻璃化和玻璃化转变温度[J].食品科学和技术,2001(1):14~16.
- [5] Sung-Gil, Choil William, L Ken. <sup>1</sup>H-NMR Studies of molecular mobility in wheat starch[J]. Food Research International, 2003,36: 341~348.
- [6] 杨玉玲,周凤娟,许建军.利用 NMR 技术研究淀粉的结构和性质[J].淀粉与淀粉糖,2002(4):24~27.
- [7] R Hinrichs,J Gotz,H Weisser. Water-Holding Capacity and Structure of Hydrocolloid-gels WPC-gels and Yogurts Characterised by means of NMR[J]. Food chemistry,2003,82: 155.
- [8] Udaya N Wanasundara,Fereidoon Shahidi,Chet R Jablonski. Comparison of Standard and NMR Methodologies for Assessment of Oxidative Stability of Canola and Soybean[J]. Oils Food Chemistry,1995,52:249~253.
- [9] 刘长岚,鞠洪荣.国内外核磁共振(NMR)图像在食品科学中的应用[J].食品技术,1998(2):17~19.
- [10] 祝耀初,陶冠军,丁绍东.食品科学中核磁共振技术的应用[J].食品与发酵工业,1994(2):57~62.