

实验技术与方法

doi: 10.3969/j.issn.1004-4957.2020.09.011

## 核磁共振波谱法测定液体乳中的1, 2-丙二醇

李 玮\*, 耿健强, 许 华, 林 立

(北京市食品安全监控和风险评估中心, 北京 100094)

**摘要:** 采用核磁共振氢谱( $^1\text{H NMR}$ )、选择性一维全相关谱(1D-TOCSY)及定量核磁共振法(qNMR)对液态乳中的1, 2-丙二醇进行了快速筛查及含量测定, 并与气相色谱法的测定结果进行了比较。 $^1\text{H NMR}$ 法以液态乳基质中1, 2-丙二醇的甲基质子信号特征为初步定性标准, 选择性一维全相关谱法以1, 2-丙二醇的亚甲基和次甲基质子信号特征为精确定性标准。在定性检测基础上, 采用定量核磁共振法以1, 2-丙二醇 $\delta$  1.15处的质子峰为定量峰, 3-(三甲基硅基)氘代丙酸钠(TMSP) $\delta$  0.00处的峰为内标峰, 测定了液体乳中1, 2-丙二醇的绝对含量。方法的检出限为0.002 mg/mL, 定量下限为0.006 mg/mL。实际样品测定结果显示, NMR法与气相色谱法的检测结果一致, 且NMR法前处理简单, 操作方便, 专属性高, 在提高检测效率的同时能够避免假阳性结果出现, 非常适合实际检测中液体乳中1, 2-丙二醇的批量、快速检测。

**关键词:** 核磁共振氢谱法; 选择性一维全相关谱; 定量核磁共振法; 液体乳; 1, 2-丙二醇

**中图分类号:** O657.61; O622.3   **文献标识码:** A   **文章编号:** 1004-4957(2020)09-1131-06

## Determination of 1, 2-Propanediol in Liquid Milk by Nuclear Magnetic Resonance

LI Wei\*, GENG Jian-qiang, XU Hua, LIN Li

(Beijing Municipal Center for Food Safety Monitoring and Risk Assessment, Beijing 100094, China)

**Abstract:** A proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H NMR}$ ) combined with 1D total correlation spectroscopy (1D-TOCSY) and quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy (qNMR) was developed for detection and quantitation of 1, 2-propanediol in liquid milk. The proton signals of methyl of 1, 2-propanediol ( $^1\text{H NMR}$ ) and the methylene and methyne of this molecule (1D-TOCSY) were used for rapid screening and precise detection of 1, 2-propanediol in liquid milk, respectively. Meanwhile, the content of 1, 2-propanediol in liquid milk was detected by the qNMR method, with the signal of 1, 2-propanediol at  $\delta$  1.15 as quantitative peak and 2, 2, 3, 3-D<sub>4</sub>-3-(trimethylsilyl) propionic acid sodium salt (TMSP) at  $\delta$  0.00 as internal standard peak. The detection limit and quantitation limit of the method were 0.002 mg/mL and 0.006 mg/mL, respectively. Comparison of this NMR and gas chromatography method revealed that they were equal within experimental error. Furthermore, the NMR method was simple in operation and had the high specificity, which not only improved the detection efficiency, but also avoided false positive results. It was suitable for batch and rapid detection of 1, 2-propanediol in liquid milk.

**Key words:** proton nuclear magnetic resonance ( $^1\text{H NMR}$ ); 1D total correlation spectroscopy (1D-TOCSY); quantitative nuclear magnetic resonance spectroscopy (qNMR); liquid milk; 1, 2-propanediol

近年来中国奶业市场迅猛发展, 液体乳产品所占市场份额巨大, 特别是巴氏杀菌乳和灭菌乳以其营养价值高、便于携带和保存等特性占据了大片市场。国家标准中明确规定<sup>[1-3]</sup>, 巴氏杀菌乳和包装上标有“纯牛(羊)奶(乳)”字样的灭菌乳仅以生牛(羊)乳为原料, 不得添加任何辅料。但还是有不法厂商, 为平衡奶源质量参差不齐, 掩盖纯羊奶的特殊味道, 以及满足消费者长期被误导的对纯奶口味“香”、“浓”的追求, 违规向纯奶产品中添加奶味香精等食品添加剂。奶味香精配方多样, 所含成

收稿日期: 2020-05-22; 修回日期: 2020-07-02

基金项目: 北京市优秀人才培养资助项目(2018000027174G302); 国家市场监督管理总局技术保障专项项目(2019YJ003)

\* 通讯作者: 李 玮, 博士, 教授级高工, 研究方向: 食品营养与安全, E-mail: liwei5220139@163.com

分从几种到上百种不等<sup>[4-5]</sup>, 对所有成分进行一一检测, 难度较大, 而且还会受纯奶原本含有的风味物质的干扰, 实际可操作性不强。1, 2-丙二醇(1, 2-Propanediol)是食品添加剂标准<sup>[3]</sup>中规定的一种食品合成香料, 同时也是食品工业中食用香精、香料常用的一种优良溶剂, 常态下无色近乎无味, 奶味香精多用其作为载体溶剂<sup>[5-6]</sup>。因此, 对纯奶产品中的 1, 2-丙二醇进行测定, 可在一定程度上间接反映产品中奶味香精的添加情况, 对打击不法厂商的违规添加行为具有现实意义。

目前, 1, 2-丙二醇的测定多采用气相色谱法<sup>[7-10]</sup>, GB 5009.251-2016《食品安全国家标准 食品中 1, 2-丙二醇的测定》也采用气相色谱法对液体乳中的 1, 2-丙二醇进行测定<sup>[11]</sup>。但气相色谱法在实际样品检测中存在前处理操作繁琐, 环境友好性、经济性差, 难以避免假阳性结果, 仪器检测时间长等缺点。核磁共振(Nuclear magnetic resonance, NMR)是一种基于自旋量子数不为零的原子核的磁性波谱学技术, 与气相色谱法等色谱检测方法相比, 具有前处理过程简单, 取样量小, 专属性强, 无需对照品做参比即可同时定性、定量, 脉冲组合丰富多样, 可设计多种谱编辑手段, 实验方式灵活多变等优点<sup>[12-16]</sup>。定量核磁共振(Quantitative nuclear magnetic resonance, qNMR)是建立在 NMR 基础上的定量方法, 具备 NMR 分析方法的多种优点。鉴于 qNMR 技术的优点, 近年来, 采用该技术对乳制品中糖类、脂类、氨基酸类等多种营养物质进行测定的研究报道逐渐增多<sup>[17-18]</sup>。弛豫过程是 NMR 现象发生后得以保持的必要条件, 为确保 qNMR 实验结果的准确性, 应选取足够长的弛豫延迟时间, 以保证质子信号的充分弛豫<sup>[19]</sup>。但弛豫时间的提升会增加仪器的采样时间, 不利于检测效率的提高。同时, 在食品等复杂混合物体系中仅以定量峰作为 qNMR 法的唯一定性指标, 也会存在假阳性结果风险, 难以满足检测需求。因此, 在充分发挥 qNMR 技术优势的基础上提高检测效率, 同时确保检测结果的准确性, 是当前 qNMR 技术在食品检测领域应用及推广的关键。

鉴于上述问题, 本研究首先采用<sup>1</sup>H NMR 结合选择性一维全相关谱(1D total correlation spectroscopy, 1D-TOCSY)技术, 建立了液态乳中 1, 2-丙二醇的快速、准确定性筛查方法。在此基础上, 采用<sup>1</sup>H NMR 内标定量技术建立了无需对照品的液体乳中 1, 2-丙二醇含量的快速测定方法, 具体流程见图 1。采用上述分析方法, 对市售 10 个品牌、批次的液体乳样品中的 1, 2-丙二醇进行筛查, 并将阳性样品的测定结果与气相色谱检测结果进行比较。结果显示, 本方法具有前处理简单, 可避免假阳性, 检测效率高等优点, 既实现了样品的快速、精准筛查, 又能准确测定目标物含量, 非常适合液体乳中 1, 2-丙二醇的批量、快速检测, 可为乳品的质量监管提供一种快速、准确的检测方法。

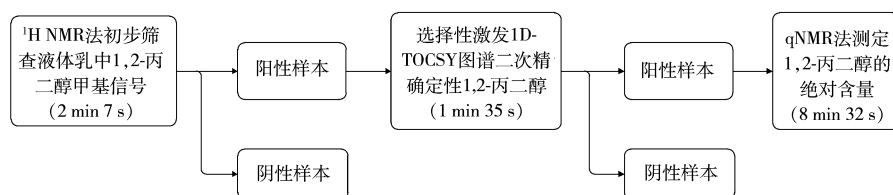


图 1 NMR 法测定液体乳中 1, 2-丙二醇的流程

Fig. 1 Flow chart for determination of 1, 2-propanediol in liquid milk by NMR method

## 1 实验部分

### 1.1 仪器、试剂与材料

Bruker AVANCE 600 MHz 超导傅立叶变换核磁共振仪(配有 CPBBO 探头, Topspin 3.2 处理软件及 60 位自动进样器, 美国 Bruker 公司); XS204 电子天平(瑞士 Mettler Toledo 公司); Centrifuge 5424R 离心机(德国 Eppendorf 公司); 7890B 气相色谱仪(美国 Agilent 公司)。

1, 2-丙二醇标准品(纯度 $\geq 99.5\%$ , 美国 Sigma 公司); 重水( $D_2O$ , 氘代度: 99.8%)、3-(三甲基硅基)氘代丙酸钠(TMSP)(美国 CIL 公司); 磷酸盐缓冲溶液(PBS, pH 7.4)(美国 Thermo Fisher 公司)。超滤离心管(3 kD)(美国 Millipore 公司), Norell 5 mm 核磁管(美国 Norell 公司)。

10 个品牌巴氏杀菌乳和灭菌乳样品购于超市, 未开启时常温保存, 保质期内测定; 开启后密闭容器内 4 °C 保存, 48 h 内检测。

## 1.2 实验方法

**1.2.1 溶液的制备** 标准品储备液配制: 精密称取 1, 2-丙二醇标准品适量置于容量瓶中, 用去离子水溶解并定容, 摇匀, 制得 2 mg/mL 的标准品储备液, 4 °C 冰箱中储存备用。使用时放置至室温, 按实际需要去离子水稀释。

样品溶液制备: 吸取 1 mL 液体乳样品于 4 mL 的 3 kD 超滤离心管中, 于 4 °C 下以 12 000 r/min 离心 10 min。取超滤离心得到的样品液体 420 μL 于 5 mm 核磁管中, 加入 60 μL 重水溶液(含 5.00 μg 的 TMSP)和 120 μL 的 PBS(pH 7.4)溶液, 混匀后待测。

**1.2.2 仪器条件** <sup>1</sup>H NMR 定性实验: 使用 Bruker 仪器脉冲程序 noesypr1d, 检测温度 298 K, 谱宽 12 019.230 Hz, 中心频率 2 814.61 Hz, 脉冲延迟时间 1 s, 扫描次数 32。

一维全相关谱(1D-TOCSY)实验: 使用 Bruker 仪器脉冲程序 selcscfdizs, 检测温度 298 K, 谱宽 12 019.23 Hz, 中心频率 690.80 Hz, 混合时间 0.5 s, 扫描次数 16。

<sup>1</sup>H NMR 定量实验: 使用 Bruker 仪器脉冲程序 noesypr1d, 检测温度 298 K, 谱宽 12 019.230 Hz, 中心频率 2 814.61 Hz, 脉冲延迟时间 5 s, 扫描次数 64。

**1.2.3 样品测定及谱图处理** 在“1.2.2”实验条件下, 调整仪器参数、调谐、控温、匀场、采样及傅立叶变换, 得到图谱。测得谱使用 Bruker Topspin3.2 软件处理, 变换点数为 64 K, 线宽因子(LB)为 1.00 Hz, 用指数窗函数处理, 基线和相位校正均采用手动方式进行, TMSP 为内标信号(δ 0.00)。

**1.2.4 定量计算公式** 以 TMSP 为定量内标, 按公式(1)计算样品中 1, 2-丙二醇的绝对含量。

$$W_p = \frac{(A_p/N_p)M_p W_t}{(A_t/N_t)M_t} \quad (1)$$

式中:  $W$  为待测物的质量;  $A$  为定量峰积分面积;  $N$  为定量峰所包含的质子数;  $M$  为物质相对分子质量; 下标  $p$  及  $t$  分别代表 1, 2-丙二醇和 TMSP。

**1.2.5 气相色谱法测定**<sup>[11]</sup> 准确吸取 1, 2-丙二醇标准储备溶液, 用无水乙醇逐级稀释, 配制质量浓度分别为 0.00、2.00、5.00、10.0、20.0、50.0 μg/mL 的 1, 2-丙二醇标准系列溶液。将标准系列工作液分别注入气相色谱仪中, 测定相应的 1, 2-丙二醇的色谱峰面积, 以标准工作液的质量浓度为横坐标, 色谱峰的峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线。准确称取混匀液体乳样品 10 g(精确至 0.01 g)于 50 mL 具塞比色管中, 用无水乙醇定容, 涡旋混匀 2 min, 静置 1 h 后用 0.45 μm 有机相滤膜过滤, 所得滤液进气相色谱仪分析。根据所得标准曲线计算样品中 1, 2-丙二醇的含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 液体乳中 1, 2-丙二醇的 NMR 定性方法

**2.1.1 <sup>1</sup>H NMR 图谱初步定性筛查** 选取不含 1, 2-丙二醇的液体乳作为空白基质样品, 向其中添加一定量 1, 2-丙二醇标准品储备液作为加标样品。按照“1.2.1”操作方法分别制备空白样品、加标样品及标准品的待测溶液, 测定其<sup>1</sup>H NMR 谱, 结果见图 2。1, 2-丙二醇标准品溶液的<sup>1</sup>H NMR 谱质子信号数据归属结果见表 1。通过对比空白样品、加标样品及标准品的<sup>1</sup>H NMR 谱(图 2A~C)可以得出, 在加标样品中, 1, 2-丙二醇 2 位的次甲基、1 位的亚甲基信号峰与液体乳中的乳糖信号峰相重叠, 难以分辨, 仅 3 位的甲基质子 δ 1.15(d, J=6.42 Hz)信号峰与图谱中的其他成分质子信号无重叠, 易于辨识。因此采用 1, 2-丙二醇中甲基质子信号的化学位移值(1.15)、峰形(双重峰)及耦合常数(6.42 Hz)信息作为液体乳中 1, 2-丙二醇的初步定性筛查指标。

**2.1.2 1D-TOCSY 图谱二次精确定性** 由图 2A 可以看出, 液体乳基质是一个复杂的混合物体系, 所含成分多样,<sup>1</sup>H NMR 图谱组成复杂。在实际检测工作中, 仅以一个甲基质子信号作为液体乳中 1, 2-丙二醇的定性指标, 难以避免假阳性结果出现。为提高定性结果的准确性, 需在<sup>1</sup>H NMR 图谱甲基质子信号定性的基础上进一步精确定性。1D-TOCSY 为一维选择性 NMR 实验技术<sup>[20]</sup>, 能够得到激发核及与其在同一自旋体系的质子信号。1, 2-丙二醇的分子结构中含有 1 个甲基, 1 个亚甲基及 1 个次甲基, 共 6 个非活泼氢质子, 且这 6 个质子均在同一自旋体系内。通过对其甲基质子信号的选择性激发, 可得到这 6 个质子的全相关谱。采用一维全相关脉冲对<sup>1</sup>H NMR 检测得到的阳性样品中的 δ 1.15 处的质

子进行选择照射, 得到选择性 1D-TOCSY 图谱。若图谱中的信号数据与 1, 2-丙二醇标准品氢谱数据(表 1)一致, 则证明检测样品中  $\delta$  1.15 处的质子是 1, 2-丙二醇的甲基信号; 若不一致, 则表明检测样品中不含 1, 2-丙二醇成分。图 2D 为加标样品  $\delta$  1.15 处质子选择性激发的 1D-TOCSY 图谱, 该图与标准品图谱(图 2C)中的化学位移、裂分形式和耦合常数完全一致。

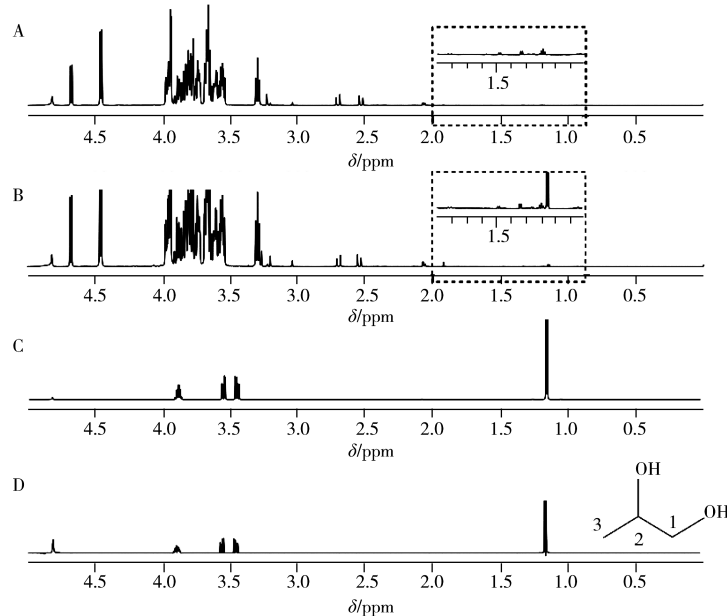


图 2 液体乳及 1, 2-丙二醇标准品的 NMR 图谱

Fig. 2 NMR spectra of liquid milk and 1, 2-propanediol standard solution

A. blank sample; B. spiked sample; C. standard sample; D: 1D-TOCSY spectrum of spiked sample with selective excitation of  $^1\text{H}(\delta 1.15)$

## 2.2 液体乳中 1, 2-丙二醇的 NMR 定量方法

**2.2.1 定量峰与内标物的确定** 对定性方法筛查出的阳性样本进行定量检测。首先, 进行定量峰和定量内标物的选定。qNMR 方法中被测物质的定量特征峰应易于识别, 能与样品基质和内标物信号峰完全分离; 在分子结构中最好化学环境近似(在图谱中表现为化学位移相近)。由于在液体乳基质中, 1, 2-丙二醇只有 3 位的甲基质子信号与其他物质无重叠(图 2B)且化学位移值与 TMS 最为近似。因此, 选定  $\delta$  1.15 处的甲基质子信号作为定量峰, TMS 为定量内标物。

**2.2.2 脉冲延迟时间的确定** 为避免样品信号饱和, 需要的定量实验的脉冲延迟时间(D1)较长。通过设置不同的 D1 时长, 考察定量特征峰面积的稳定性, 最终确定定量实验的 D1 为 5 s。

## 2.3 方法学考察

**2.3.1 检出限与定量下限** 在空白液体乳基质中, 添加一定浓度的 1, 2-丙二醇标准品溶液, 测定检出限和定量下限。以定量质子信号峰积分面积信噪比等于 5 计算检出限; 定量质子信号峰积分面积信噪比等于 15 计算定量下限。结果显示, 本方法的检出限为 0.002 mg/mL, 定量下限为 0.006 mg/mL。

**2.3.2 稳定性** 取同一空白液体乳加入一定量的 1, 2-丙二醇标准品储备液, 按照“1.2.1”条件制备测定样品。分别在制备后 0、2、4、8、12、24、48、72 h, 于“1.2.2”条件下测定  $^1\text{H}$  NMR 图谱, 计算得到各时间点图谱中 1, 2-丙二醇和内标 TMS 定量峰比值( $A_p/A_i$ )的相对标准偏差(RSD)为 1.1%, 确认供试品溶液在 72 h 内稳定性良好。

**2.3.3 线性关系** 准确吸取一定量的标准储备液, 分别置于已加有 60  $\mu\text{L}$ (含 5.00  $\mu\text{g}$  的 TMS)重水和 120  $\mu\text{L}$  缓冲液的 6 支核磁管中, 各加一定体积的去离子水至 600  $\mu\text{L}$ , 配制成质量分别为 400、200、100、50、5、2.5  $\mu\text{g}$  的标准样品, 在“1.2.2”测定条件下进行  $^1\text{H}$  NMR 分析。以积分得到的标准品定

表 1 1, 2-丙二醇的氢谱归属信息表

Table 1  $^1\text{H}$  NMR data of 1, 2-propanediol

Position	$\delta\text{H}(\text{J}/\text{Hz})$
1a	3.45(dd, 6.90, 11.60)
1b	3.56(dd, 4.20, 11.60)
2	3.89(m)
3	1.15(d, 6.42)

量峰面积与内标峰面积比值为  $Y$ , 以加入的标准品质量与加入的内标质量的比值为  $X$  作标准曲线。在标准品与内标质量比为 0.5~80 范围内, 得到回归方程  $Y = 0.7106X + 0.1190$ ,  $r^2 = 0.9994$ , 表明本方法线性关系良好。

**2.3.4 回收率与相对标准偏差** 平行称取同一品牌空白液体乳样品 6 份, 各加入 10  $\mu\text{L}$  2 mg/mL 的标准品储备液。按“1.2.1”方法制备供试溶液, 在“1.2.2”定量条件下测定  $^1\text{H}$  NMR 图谱, 计算回收率和 RSD。测得回收率为 103%, RSD 为 1.9%, 说明本方法的准确度和精密度良好。

## 2.4 实际样品测定

称取不同品牌的液体乳样品, 每个品牌样品取 3 份做平行 ( $n=3$ ), 制备供试品溶液。按照上述建立的定性方法对样品中的 1, 2-丙二醇进行筛查, 并按照公式(1)计算阳性样品中 1, 2-丙二醇的含量。同时采用气相色谱法测定 10 个未知样品中 1, 2-丙二醇的含量, 结果见表 2。结果显示, 本方法与气相色谱法的测定结果较为一致, 且无需标准物质作参比, 操作简便, 更适用于液体乳中 1, 2-丙二醇的批量、快速检测。

表 2 10 个液体乳样品中 1, 2-丙二醇的含量  
Table 2 Contents of 1, 2-propanediol in 10 milk samples(NMR & GC)

No.	NMR method( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	GC method( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )
1	456.22 $\pm$ 5.57	496.35 $\pm$ 10.32
2	-*	
3	529.44 $\pm$ 6.90	550.11 $\pm$ 22.00
4	-	
5	-	
6	-	
7	463.13 $\pm$ 6.57	442.89 $\pm$ 16.57
8	186.43 $\pm$ 2.74	199.14 $\pm$ 12.11
9	-	
10	91.05 $\pm$ 1.73	100.16 $\pm$ 9.77

\*: no detected

## 2.5 与现行国标(GC)方法的对比

本文建立的 NMR 法对含有 1, 2-丙二醇的阳性样本的检测时长为 12 min 14 s, 阴性样本仅为 2 min 7 s, 与现行的国标法(GC 法)检测 1 个样品需 19 min 相比, 显著缩短了检测时长, 提高了检测效率。同时,  $^1\text{H}$  NMR 与 1D-TOCSY 技术的结合, 能够实现阳性样本的精确定性, 避免 GC 方法中因存在保留时间类似物引起的假阳性结果, 且无需标准品, 非常适合实际检测中液体乳中 1, 2-丙二醇的批量、快速检测。

## 3 结 论

本研究建立了准确、快速的液体乳中 1, 2-丙二醇的 NMR 定性、定量检测方法。首先, 建立了液体乳中 1, 2-丙二醇的  $^1\text{H}$  NMR 谱快速定性检测方法(检测时长: 2 min 7 s), 适于大批量样品中 1, 2-丙二醇的快速定性筛查; 其次, 针对液体乳基质复杂的特点建立了液体乳中 1, 2-丙二醇的 1D-TOCSY 精确定性方法(检测时长: 1 min 35 s), 可完成对上述步骤中阳性样本的精确定性, 最大程度地避免假阳性结果; 最后, 建立了液体乳中 1, 2-丙二醇的 qNMR 方法(检测时长: 8 min 32 s), 可实现阳性液体乳样本中 1, 2-丙二醇含量的准确测定。 $^1\text{H}$  NMR、1D-TOCSY 及 qNMR 等多种 NMR 方法的有机结合, 在提高检测效率的同时能够避免假阳性结果, 非常适合实际检测中液体乳中 1, 2-丙二醇的批量、快速检测, 为乳品的质量监管提供了一种高效、准确的检测方法。

### 参考文献:

- [1] GB 19645-2010. National Food Safety Standard Pasteurized Milk. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 巴氏杀菌乳. 中华人民共和国国家标准).
- [2] GB 25190-2010. National Food Safety Standard Sterilized Milk. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 灭菌乳. 中华人民共和国国家标准).
- [3] GB2760-2014. National Food Safety Standard Standards for the Use of Food Additives. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品添加剂使用标准. 中华人民共和国国家标准).
- [4] Wang B, Xu S, Sun D W. *Food Res. Int.*, **2010**, 43(1): 255-262.
- [5] Ye Z Z, Lu J M, Shen Y. *Flavour Fragrance Cosmetics*(叶之壮, 卢建媚, 沈尧. 香料香精化妆品), **2017**, 8(4): 63-66.
- [6] Zhou Y G, Xiao Z B. *Preparation Technology of Edible Flavor*. Beijing: China Textile & Apparel Press(周耀光, 肖作兵. 食用香精制备技术. 北京: 中国纺织出版社), **2007**: 52-53, 215-217.
- [7] Lü Q, Zuo Y, Mai C H, Ge Y. *Food Res. Dev.* (吕庆, 左莹, 麦成华, 葛宇. 食品研究与开发), **2010**, 31(10): 153-154.

- [8] Gao J M, Li H X, Cao J, Ding H. *Food Saf. Qual. Detect. Technol.* (高家敏, 李红霞, 曹进, 丁宏. 食品安全质量检测学报), **2017**, 8(7): 2407–2413.
- [9] Gao J M, Huang X L, Song Y, Cao J, Zhang Q S. *Food Saf. Qual. Detect. Technol.* (高家敏, 黄湘鹭, 宋钰, 曹进, 张庆生. 食品安全质量检测学报), **2014**, 5(5): 1512–1518.
- [10] Hao P F, Liu D F, Meng H Q, Lü N, Xu Q, Wang Y F. *Food Saf. Qual. Detect. Technol.* (郝鹏飞, 刘东风, 孟慧琴, 吕宁, 徐琴, 王延飞. 食品安全质量检测学报), **2014**, 5(12): 3870–3874.
- [11] GB 5009.251–2016. National Food Safety Standard Determination of 1, 2-Propanediol in Food. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准 食品中1, 2-丙二醇的测定. 中华人民共和国国家标准).
- [12] Li W, Jia J Y, Li L, Zhou R Z, Zhou Y. *Food Sci.* (李玮, 贾婧怡, 李龙, 周瑞泽, 周雅. 食品科学), **2017**, 38(12): 278–285.
- [13] Marti M B, Kristie M A, James H, Jeffrey C, Zhuo H X. *J. Food Compos. Anal.*, **2019**, 78(5): 49–58.
- [14] Leonardo T, Claudio S, Gaia M, Valentina M, Giacomo M, Claudio L. *Food Res. Int.*, **2018**, 113(11): 131–139.
- [15] Li W, Geng J Q, Tu G Z. *J. Instrum. Anal.* (李玮, 耿健强, 涂光忠. 分析测试学报), **2018**, 37(3): 288–293.
- [16] GB/T 20376–2006. National Food Safety Standard. Modified Starch – Determination of Hydroxypropyl Content – Method Using Proton Nuclear Magnetic Resonance(NMR) Spectrometry. National Standards of the People's Republic of China(食品安全国家标准. 变性淀粉中羟丙基含量的测定 质子核磁共振波谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [17] Zhao Y R, Chen H, Feng J H, Cai S H. *Food Chem.*, **2017**, 230: 164–173.
- [18] Marincola F C, Noto A, Caboni P, Reali A, Barberini L, Lussu M, Murgia F, Santoru M L, Atzori L, Fanos V. *J. Matern. – Fetal Neonat. Med.*, **2012**, 25(Suppl 5): 62–67.
- [19] Chen H B. *Application of Nuclear Magnetic Resonance Technology in Quantitative Analysis of Drugs and Structure Identification of Mixtures*. Beijing: PLA Academy of Military Medical Sciences(陈合兵. 核磁共振技术在药物定量分析和混合物结构鉴定中的应用. 北京: 中国人民解放军军事医学科学院), **2010**.
- [20] Li W, Jiang J, Lu Y, He T, Li L, Wang Z. *Food Sci.* (李玮, 姜洁, 路勇, 何涛, 李龙, 王振. 食品科学), **2015**, 36(10): 134–138.

(责任编辑: 盛文彦)