

台式 MALDI-TOF-MS 用于食用橄榄油 掺假鉴别

MALDI-012

摘要：本文以 DHB (2,5- 二羟基苯甲酸) 为基质，在橄榄油中分别掺入不同比例的大豆油、玉米油、葵花籽油，配制为掺假橄榄油，应用岛津台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 进行质谱分析，通过多元变量统计分析软件 Simca 对检测结果进行主成分分析 (PCA)，成功实现了掺假橄榄油的鉴别。

关键词：基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 食用油 橄榄油 掺假

橄榄油营养丰富，富含单不饱和脂肪酸，被认为是迄今所发现的油脂中最适合人体营养的食用油，被称为“液体黄金”。由于橄榄油价格相对较贵，一些不法企业为获取不当利益，在橄榄油中掺入大豆油、玉米油、葵花籽油等低价油进行销售，损害了消费者的利益。传统分析食用油的方法有 PCR、色谱、光谱、核磁共振、MALDI-TOF-MS 等。在这些方法中，MALDI-TOF-MS 因其操作简便、分析通量高、灵敏度高而具有显著优势。在本研究中，我们在三种不同品

牌的橄榄油中分别掺入三种不同品牌的大豆油，使成为混合体积分别为 8:2 和 1:1 的掺假橄榄油，使用台式线性 MALDI-TOF 进行质谱分析，并利用多元变量统计分析软件 Simca 对采集到的质谱信号进行主成分分析 (PCA)，成功实现了橄榄油掺入大豆油的掺假鉴别。利用相同的分析方法，亦成功实现了橄榄油掺入玉米油、葵花籽油以及同时掺入三种低价食用油的掺假鉴别。以上结果表明，应用台式线性 MALDI-8020 可以有效进行橄榄油的掺假鉴别。

实验部分

1.1 仪器

MALDI-8020 台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪



图 1. 台式 MALDI-TOF MS : MALDI-8020

1.2 分析条件

调谐模式：线性正离子模式

激光器：355 nm 固态激光器

扫描范围：m/z 500-2000

激光能量：85

样品前处理

于超市分别购买三种不同品牌的橄榄油、大豆油、玉米油、葵花籽油，用于配制掺假橄榄油。分别配制掺入 20%、50% 的大豆油、玉米油、葵花籽油的橄榄油样品，并将四类食用油等比例混合制作为同时掺入三种低价食用油的掺假橄榄油样品，以上样品作为质谱分析的样本。将 DHB 基质溶于四氢呋喃，配成 40 mg/mL 的基质溶液。吸取 1 μ L 基质溶液点靶，干燥后用医用棉签沾取少量食用油样品，涂抹在基质结晶层上。每个样品涂抹三个靶点，每种样品共计涂抹 9 个靶点，涂抹完成后将靶板送入质谱进行分析。

结果与讨论

食用油的主要成分为各类脂肪酸，以 DHB 为基质，应用 MALDI-TOF 进行质谱检测，可知食用油的质谱信号峰主要集中在 m/z 550-650、850-950 之间（见图 2），对应了食用油中二酰基甘油 (DAGs) 样碎片和三酰基甘油钠加合物的分布。但由于不同种类的食用油所含脂肪酸的来源、种类、比例有所不同，将质谱图进行局部放大，可以看到橄榄油与大豆油、玉米油、葵花籽油的图谱存在显著差异（见图 3），每类食用油主要信号峰的分布及信号强度有所不同。例如，橄榄油质谱峰数量相对较少，在 m/z 850-950 区间， m/z 881.7、907.7 具有较高信号强度，并且 m/z 855.7 的信号强度高于 m/z 853.7；大豆油、玉米油、葵花籽油与橄榄油相比，信号峰的数量明显增多， m/z 877.7、879.7、901.7、903.7 等具有较高信号强度， m/z 855.7 的信号强度低于 m/z 853.7。此外，大豆油在 m/z 875.7、899.7 处具有特征峰，葵花籽油中 m/z 853-856、877-885 两个信号峰簇的信号强度相对较低。

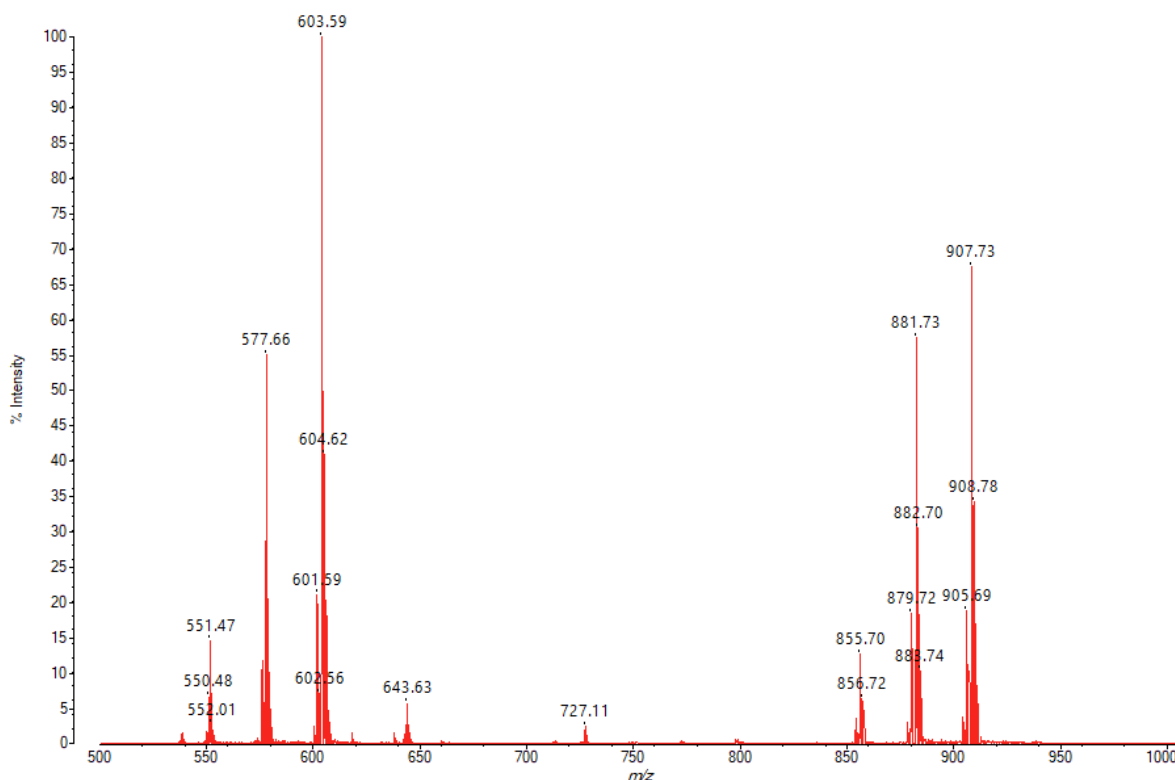


图 2. 食用油一级质谱图示例（橄榄油）

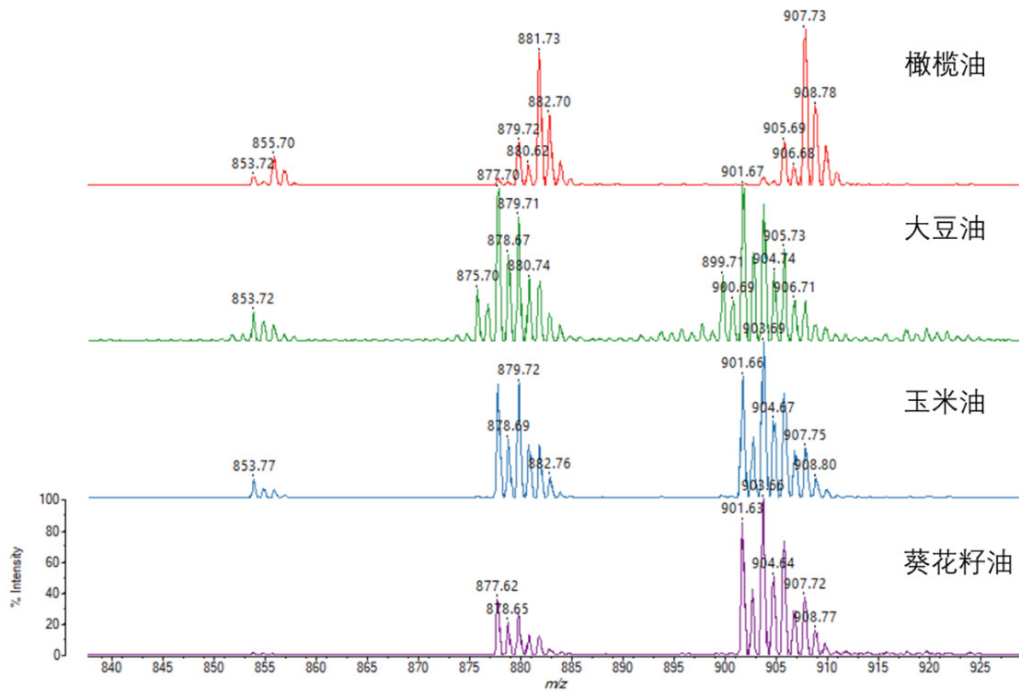


图 3. 橄榄油、大豆油、玉米油以及葵花籽油的一级质谱局部放大图示例 (m/z 840-925)

由于橄榄油与其他种类食用油的质谱图中信号峰的分布存在明显差异，当橄榄油中掺入低价食用油后，质谱峰的分布及信号强度相应发生变化，掺入比例越高，变化越显著（图 4）。以掺入大豆油为例（图 4），当在橄榄油中掺入 20% 大豆油后，在 m/z 901.7 处出现比较明显的信号峰，m/z 903.7 的信号强度显著增高；当掺入 50% 的大豆油后，除 m/z 901.7、903.7 的相对信号强度明显增强外，还可以观察到显著的大豆油的特征峰 m/z 875.7、899.7。

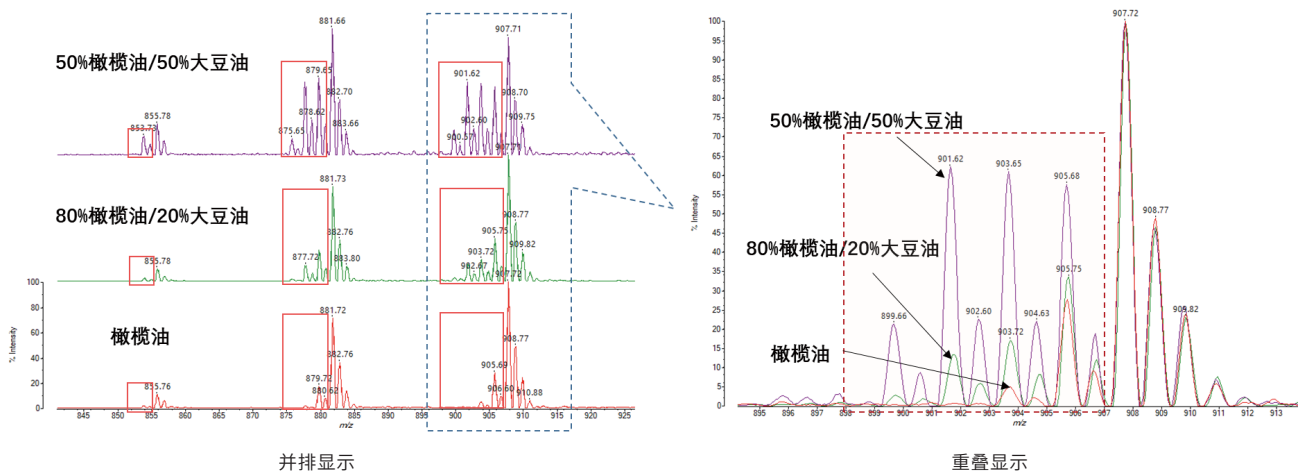


图 4. 分别掺入 20%、50% 的大豆油的橄榄油与纯橄榄油的对比分析质谱图 (m/z 850-930)

将分别掺入 20%、50% 的大豆油的橄榄油以及纯橄榄油质谱图中谱峰的相对强度值（峰信号强度与最高峰的信号强度的比值（百分比））导入 Umetrics Simca 13.0 软件进行主成分分析 (PCA)，结果见图 5A。由图可知，纯橄榄油、掺入 20% 大豆油的橄榄油、掺入 50% 大豆油的橄榄油分别聚在一起，其中第一主成分方差贡献率为 51%，第二主成分方差贡献率为 16%。通过主成分分析，成功实现了掺入大豆油的橄榄油的鉴别。

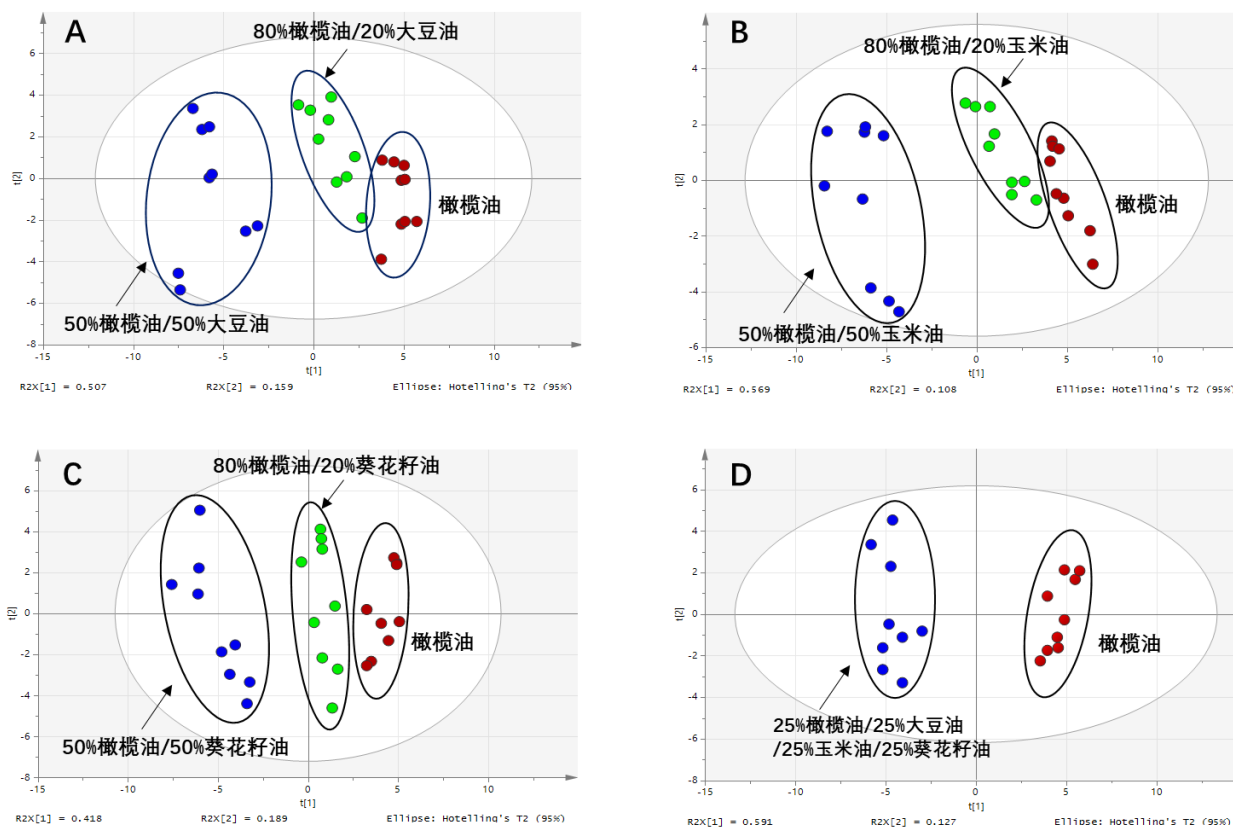


图 5. 橄榄油分别掺入不同比例的大豆油、玉米油、葵花籽油后与纯橄榄油的质谱结果主成分分析图谱

注：A. 分别掺入 20%、50% 大豆油的橄榄油与纯橄榄油的质谱结果主成分分析图谱；B. 分别掺入 20%、50% 玉米油的橄榄油与纯橄榄油的质谱结果主成分分析图谱；C. 分别掺入 20%、50% 葵花籽油的橄榄油与纯橄榄油的质谱结果主成分分析图谱；D. 同时掺入大豆油、玉米油、葵花籽油的橄榄油与纯橄榄油的质谱结果主成分分析图谱。

当橄榄油中分别掺入 20%、50% 的玉米油以及葵花籽油后，应用与掺入大豆油相同的分析方法，同样可以实现掺入不同比例玉米油的橄榄油的鉴别以及掺入不同比例葵花籽油的橄榄油的鉴别（见图 5B、5C）。

考虑到市场上橄榄油掺假可能不止掺入一种低价食用油，而是可能同时掺入 2-3 种低价油，我们在橄榄油中同时掺入了大豆油、玉米油、葵花籽油，配制为四类食用油的等比例混合油，应用相同的方法进行分析，主成分分析结果见图 5D。由图可知，掺入多种食用油的橄榄油与纯橄榄油完全聚为了两类，这说明应用该方法可以有效进行掺入多种低价食用油的橄榄油的鉴别。

结论

本文应用台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 检测分别掺入不同比例的大豆油、玉米油、葵花籽油的橄榄油样品，通过质谱检测结果的统计分析，成功实现了橄榄油的掺假鉴别。MALDI-8020 作为台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱，体积紧凑、分析速度快、仪器维护方便，性能卓越，是食用油分析的有力工具。

岛津应用云

