

应用台式 MALDI-TOF-MS 鉴别橄榄油与大豆油

MALDI-011

摘要：本文以 DHB (2,5-二羟基苯甲酸) 为基质，应用岛津台式基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 MALDI-8020 分析多种橄榄油和 大豆油样品，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)，成功实现了橄榄油与大豆油的鉴别。

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 大豆油

食用油的安全一直是公众关注的话题。传统分析食用油的方法有 PCR、色谱、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。传统 MALDI-TOF 质谱体积大，价格昂贵，不易普及。在本研究中，我们使用一种小型的台式线性 MALDI-TOF 分别分析五

种不同品牌的大豆油和橄榄油，将采集到的质谱图中的相对信号强度导入多元变量统计分析软件 Simca 进行主成分分析 (PCA)，结果表明，5 种大豆油与 5 种橄榄油的所有分析图谱全部得到有效区分，表明应用台式线性 MALDI-TOF 可以实现食用油的分析。

* 主成分分析：英文名称为 Principal Component Analysis，简称 PCA，是一种统计方法。通过正交变换将一组可能存在相关性的变量转换为一组线性不相关的变量，转换后的这组变量叫主成分。在实际课题中，为了全面分析问题，往往提出很多与此有关的变量（或因素），因为每个变量都在不同程度上反映这个课题的某些信息。信息的大小通常用离差平方和或方差来衡量。

■ 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

1.2 分析条件

调谐模式：线性正离子模式

扫描范围：m/z 500-2000

激光器：355 nm 固态激光器

激光能量：85

■ 样品前处理

超市分别购买五种不同品牌的大豆油和橄榄油，作为质谱分析的样本。将 DHB 基质溶于四氢呋喃，配成 10 mg/mL 的基质溶液。吸取 2 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，共计涂抹 30 个靶点，涂抹完成后将靶板送入质谱进行分析。质谱分析时每个靶点重复采集三次。

■ 结果与讨论

五种橄榄油 15 个靶点共计采集 45 张质谱图，45 张质谱图的信号峰分布高度相似，质谱图示例（1 号橄榄油）见图 1-3 中的上图。同样，五种大豆油 15 个靶点共计采集 45 张质谱图，这 45 张质谱图中的信号峰分布也是高度相似，质谱图示例（1 号大豆油）见图 1-3 中的下图。从质谱图上来看，橄榄油和 大豆油的信号峰的整体分布相似，主要集中在 m/z 550-650, 850-950 之间，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。将这两个区域的质谱图局部放大（见图 2 及图 3），可以看到橄榄油与大豆油的图谱存在显著差异。橄榄油的峰主要集中在 m/z 575-579, 601-606, 879-883, 905-910 等区域，其中 m/z

577, 603, 604, 881, 907, 908 等具有较高信号强度。大豆油的峰主要集中在 m/z 573-579, 595-606, 853-855, 875-883, 899-909 等区域, 其中 m/z 599, 601, 603, 877, 879, 901, 903, 905 等具有较高的信号强度。橄榄油和大豆油中特征峰的信号强度有较大不同, 可能与两者所含脂肪酸种类及比例不同有关。

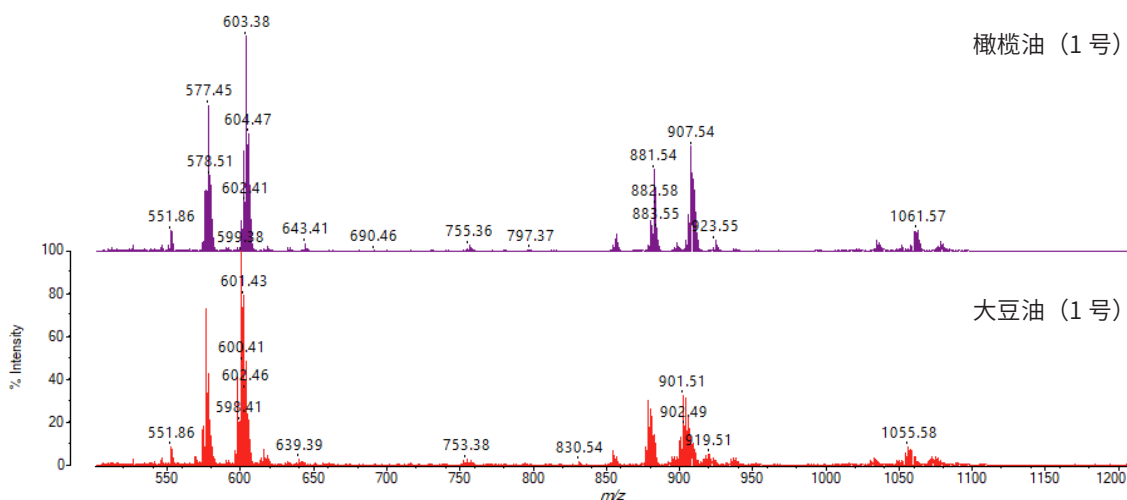


图 1 橄榄油和大豆油的一级质谱图示例 (1号橄榄油与1号大豆油)

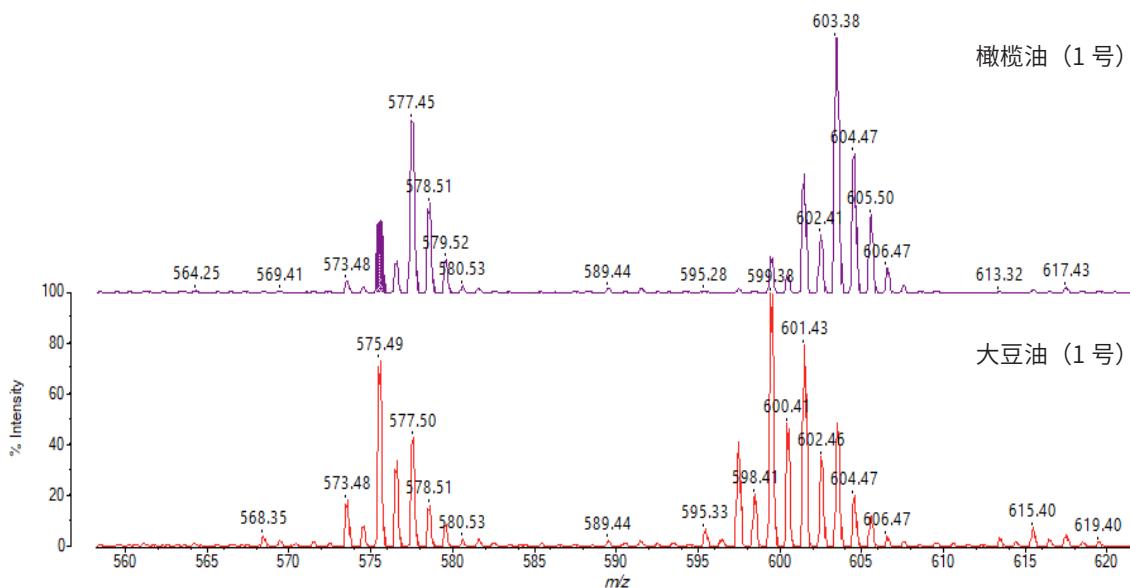


图 2 橄榄油和大豆油的一级质谱局部放大图 (m/z 560-620)

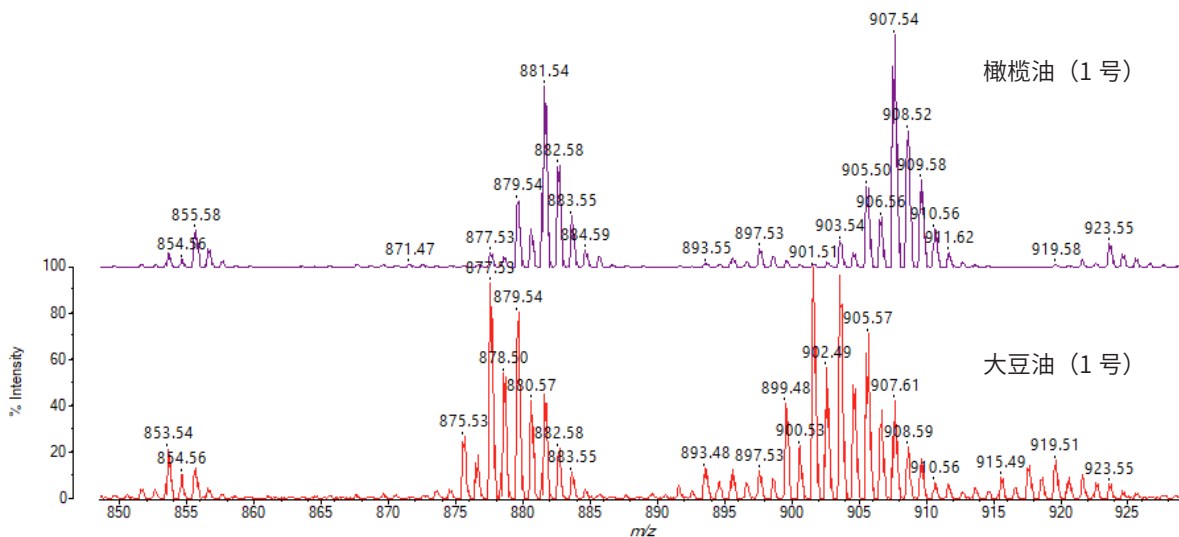


图3 橄榄油和大豆油的一级质谱局部放大图 (m/z 850-930)

将橄榄油和大豆油共计 90 张谱图的相对强度值 (质谱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 4, 橄榄油和大豆油的样品分别聚在一起, 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 17%。通过主成分分析, 成功实现了不同橄榄油和大豆油样品的鉴别。

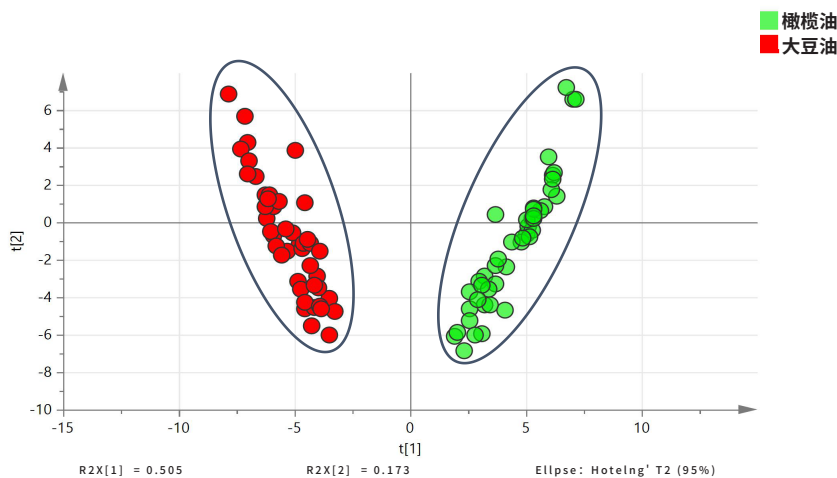


图4 橄榄油和大豆油质谱结果主成分分析图谱

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 检测橄榄油和大豆油样品, 通过质谱检测结果的统计分析, 成功实现了大豆油与橄榄油样品的鉴别。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。