

Application News

No. B80

MALDI-TOF 质量分析法

应用台式 MALDI-TOF MS 简便、快速检测食用油老化成分

基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪 (MALDI-TOF MS) 具有可以简便、迅速地得到涵盖从低分子到高分子的大范围样品分子量信息的特点。MALDI-TOF MS 在开展研究开发工作的研究室以及质量管理的现场被广泛应用于合成品、天然品的分子量鉴别等用途。此外,利用 MALDI-TOF MS 可在一个比较宽的质谱范围对多种成分单电荷离子 (1 种成分 = 1 个谱峰) 进行检测的特征,可以开展对食品、生物标本的性状变化进行分析的尝试。

在这里为您介绍使用台式 MALDI-TOF MS,对由于食用油的加热而产生的老化成分进行简便、快速检测的实例。

K. Shima

■ 台式 MALDI-TOF MS MALDI-8020

MALDI-8020 虽然是一款体积紧凑、占地面积小的线性 MALDI-TOF MS,其线性检测模式 (正离子) 的性能与传统机型该模式的性能相比毫不逊色。通过采用 200 Hz 固态激光器以及在保持检测部位真空度的情况下更换样品靶板 (加载锁定室),可进行快速检测。

■ 材料和方法

加热老化的食用油模型样品由市售的橄榄油样品 180°C 加热 8 小时而来。将加热与非加热的橄榄油 (1 mg/mL、90% 己烷/10% 乙醚溶液) 分别和等量的基质溶液、阳离子试剂一起,滴到 MALDI 测定用不锈钢靶板上进行干燥。

基质溶液使用的是将 2,5-二羟基苯甲酸 (DHB、10 mg/mL) 溶解到甲醇中的溶液,阳离子试剂使用的是将碘化钠 (1 mg/mL) 溶解到四氢呋喃中的溶液。样品分析使用的是台式 MALDI-TOF MS (MALDI-8020 (图 1))

另外,为了更多的检测出食用油的老化成分,使用柱层析用的硅胶 60 (粒径 42 ~ 105 μm) 进行了加热食用油的简易分离。通过 90% 己烷/10% 乙醚溶液进行非极性分离、通过 100% 乙醚进行极性分离,使用 MALDI-TOF MS 对两类成分进行了测定。

■ 结果

未分离的加热/非加热食用油的质谱如图 2 所示。加热/非加热样品在 m/z 900 左右 (m/z 881、905、907 等) 均检测到了源于甘油三酯 (TAG) 的钠离子加合物。在加热食用油的质谱中,检测到了由于 TAG 的氧化而产生的 m/z 923、939 (图 2 箭头所示) 新谱峰。



图 1 台式 MALDI-TOF MS MALDI-8020

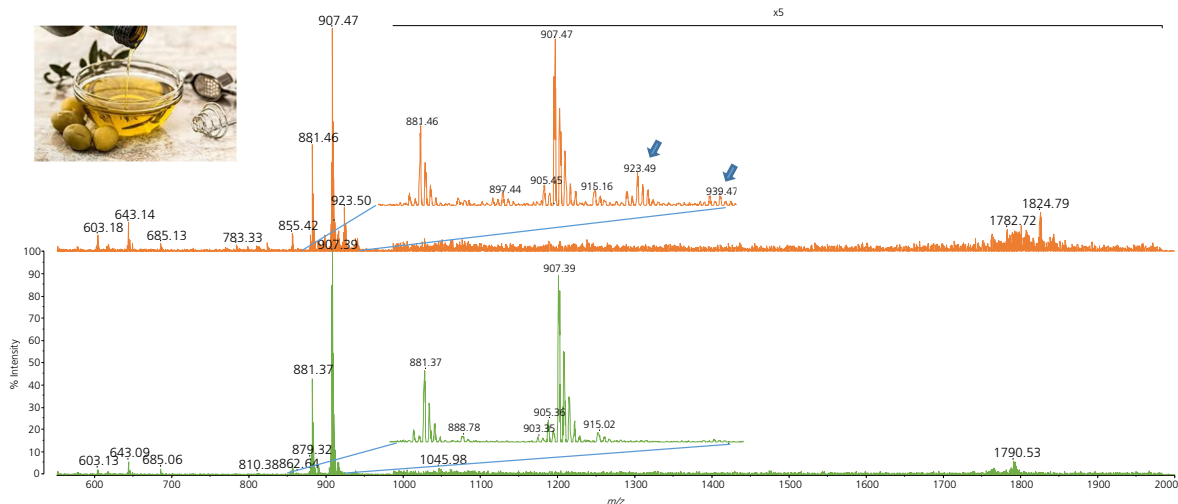


图 2 橄榄油的质谱图
上: 加热品; 下: 非加热品

图3所示为加热后橄榄油的极性分离质谱图。依据参考文献,对检测出的主谱峰化合物成分进行推测的结果如表1所示。在加热的橄榄油中,除了TAG的氧化物之外,推测m/z 783、797、823是由于TAG的断裂(β -scission)而产生的碎片;m/z1800附近是因为TAG的交联而进行二聚化并进一步氧化的成分。图3所示为主要老化成分的推测结构例。如上所述,通过简易分离,可以检测出更多的因加热而产生的食用油的氧化成分。另外,在观测到的各谱峰中,除了表1所示的内容之外,还可能包含构成脂肪酸以及氧化位置不同的多个成分。

总结

结果表明,使用台式MALDI-TOF MS MALDI-8020可以简便、快速地检测出因加热而产生的食用油的氧化成分。本次是以脂肪作为测定对象,但相同的分析还可以适用于蛋白质、糖链、合成品、生物标本等的各种成分。

兼具台式的小型化以及充分的分子谱分析性能的MALDI-8020作为可以简便、迅速地检测多种样品的性状变化的产品,今后的推广很值得期待。

表1 根据加热橄榄油性分离质谱中的主要谱峰
m/z 推测的成分例^{1),2)}

观测 m/z	推测的成分例
643.1	甘油二酯(OO)* ¹
783.3	氧化 β -scission 片段: C _{54.4} - C ₁₀ H ₁₈ + O
797.2	氧化 β -scission 片段: C _{54.4} - C ₉ H ₁₆ + O
823.2	氧化 β -scission 片段: C _{54.4} - C ₇ H ₁₄ + O
881.4	TAG(POO)
905.3	TAG(LOO)
907.4	TAG(OOO)
923.4	Oxidized TAG(OOO)
937.4	2Oxidized TAG(LOO)
939.4	2Oxidized TAG(OOO)
953.3	3Oxidized TAG(LOO)
1796.4	2-氧化TAG二聚体: C ₅₄ - C ₅₂ ; n* ² = 5 + 20
1798.4	2-氧化TAG二聚体: C ₅₄ - C ₅₂ ; n = 4 + 20
1808.4	氧化TAG二聚体: C ₅₄ - C ₅₄ ; n = 5 + 0
1822.4	2-氧化TAG二聚体: C ₅₄ - C ₅₄ ; n = 6 + 20
1824.4	2-氧化TAG二聚体: C ₅₄ - C ₅₄ ; n = 5 + 20

*1 括号内O=油酸、L=亚油酸、P=棕榈酸

*2 二聚体中的双键数量

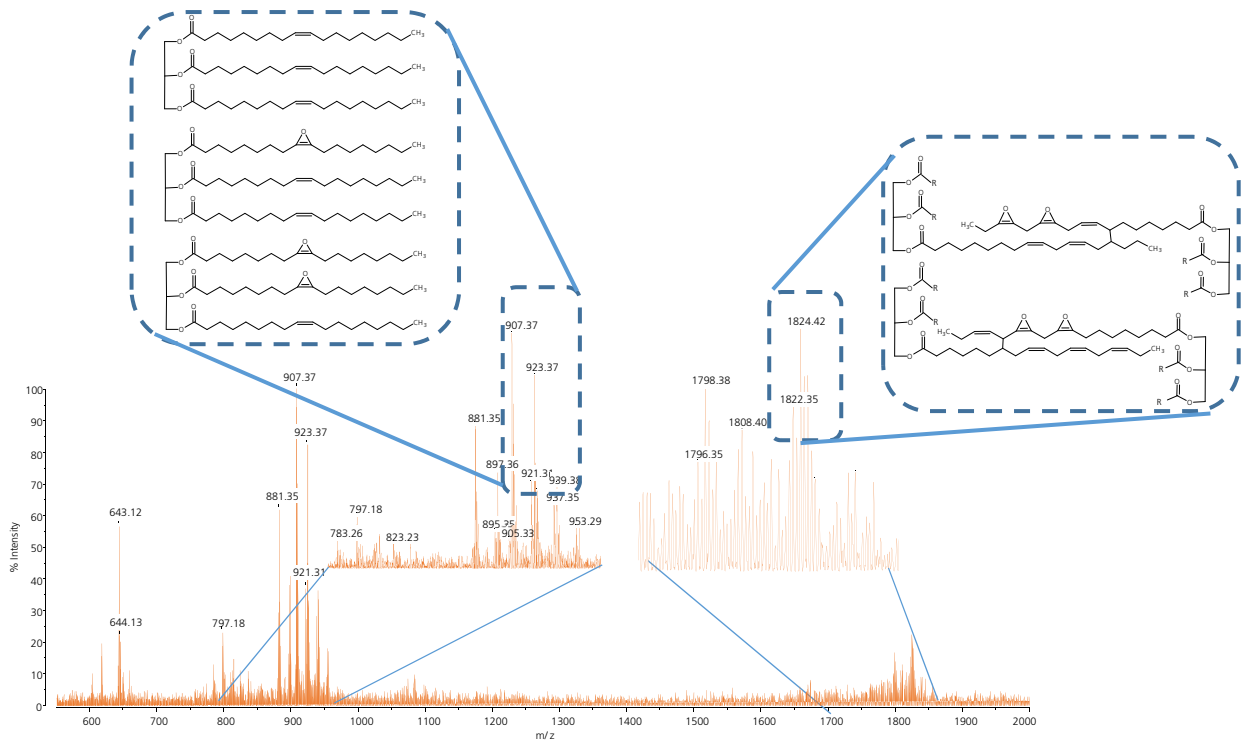


图3 加热橄榄油性分离的质谱图

<参考文献>

- 1) 大谷 肇、山桥 友纪、石田 康行、2010. 通过基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析方法解析干性油的硬化动态. 第58届质谱分析综合研讨会
- 2) Picariello G, Paduano A, Sacchi R, Addeo F, 2009. Maldi-tof mass spectrometry profiling of polar and nonpolar fractions in heated vegetable oils. J. Agric. Food Chem., 57 (12), pp. 5391-5400



岛津企业管理(中国)有限公司
岛津(香港)有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

用户服务热线电话: 800-810-0439
400-650-0439

免责声明:

*本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售;
*本资料中的所有信息仅供参考,不予任何保证。
如有变动,恕不另行通知。

第一版发行日: 2018年4月