

表面解吸常压化学电离质谱法快速筛查劣质食用油

方小伟¹ 张丽丽^{1,2} 贾滨¹ 张兴磊¹ 陈焕文^{1*}

(¹ 东华理工大学 / 江西省质谱科学与仪器重点实验室 江西南昌 330013; ² 吉林大学化学学院 长春 130021)

摘要 采用自行研制的表面解吸常压化学电离源 (SDAPCI), 在无需样品预处理的前提下用质谱法直接分析不同品质油品 (地沟油、市售品牌食用油), 获得其化学指纹图谱, 并通过主成分分析 (PCA) 方法, 对指纹谱图信息进行数据分析, 进而对不同品质油品进行筛查。结果表明: (1) 地沟油与品牌食用油的指纹谱图间存在差异; (2) SDAPCI-MS 结合 PCA 方法, 能较好地将地沟油样品与正常的食用油样品进行区分; (3) 本方法无需前处理、灵敏度高, 分析速度快 (单个样品分析时间约 1.0 min), 实现了高通量油样的快速筛查, 为食品安全中快速筛查地沟油提供了一种快速、高效、灵敏的分析方法。

关键词 表面解吸常压化学电离源; 质谱法; 主成分分析方法; 地沟油; 食品安全
中图分类号 O657.63

Rapid Screening of Inferior Quality Oils by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry

Fang Xiaowei¹, Zhang Lili^{1,2}, Jia Bin¹, Zhang Xinglei¹, Chen Huanwen^{1*}

(¹ East China Institute of Technology, Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, Jiangxi Nanchang 330013; ² College of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130021)

Abstract By using a home-made surface desorption atmospheric pressure chemical ionization source, illicit cooking oils and normal edible oils were directly analyzed by mass spectrometry without any sample pretreatment. The MS data were further analyzed using principal component analysis (PCA). The SDAPCI-MS fingerprints of illicit cooking oils were different from those of normal edible oils. With the application of PCA, illicit cooking oils were successfully differentiated from normal oils. The method developed here is attractive by showing the advantages of no need for sample pretreatment, high sensitivity and high analytical speed (1.0 min per sample), and thus provides a fast and effective method to screen illicit cooking oils for the sake of food safety.

Key words Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization; Mass spectrometry; Principal component analysis; Illicit cooking oil; Food safety

近年来,劣质食用油涌入餐桌的事件不断发生,引起了群众、媒体和工商部门的高度重视。长期摄入地沟油^[1-3]会使细胞功能衰竭,诱发多种疾病,甚至致癌。地沟油一直是食品卫生领域备受关注的焦点。掺兑了地沟油的食用油,从感官上很难分辨,对食品安全和民众健康危害极大。为有效鉴别地沟油,目前发展了高效液相色谱法^[4]、薄层色谱法^[5]、电导率测定法^[6,7]、气质联用法^[8]和电感耦合等离子体质谱法^[9]等,这些方法鉴别效果较好,但都存在操作步骤繁琐、费时等不足。近年新兴的快速质谱分析方法^[10-12]具有灵敏度高、分析时间短、操作简单等优点,本文利用表面解吸常压化学电离质谱法(SDAPCI-MS),对地沟油和品牌食用油进行分析,获得不同油品的SDAPCI-MS指纹谱图,并结合主成分分析(PCA)对数据进行处理。该方法对探索在无需样品

预处理的条件下,对各油样品进行直接化学电离质谱检测和鉴别,研究结果对建立食品安全中劣质食用油的快速检测与筛查具有现实意义。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司);Xcalibur数据处理系统(美国Finnigan公司);表面解吸常压化学电离(SDAPCI)源(实验室自制)^[13-17]。

地沟油(工商部门、检测中心);品牌食用油(芝麻油、玉米油);甲醇(色谱纯)。

1.2 实验方法

负离子模式:设置LTQ-MS为负离子检测模

收稿日期:2011-09-16

基金资助:国家基础性科技工作专项(2008IM040400)资助6

作者简介:方小伟(1987-),男,江西广丰人,硕士研究生,有机质谱分析

通信作者:陈焕文(1973-),男,江西兴国人,教授,从事分析化学研究

式,质谱检测扫描范围为 m/z 50 ~ 1000; 电离电压 3.5kV; 离子传输管温度为 275℃。其它参数由 LTQ-MS 系统自动优化得到。

正离子模式: 设置 LTQ-MS 为正离子检测模式, 质谱检测扫描范围为 m/z 50 ~ 1000; 电离电压 3.5kV; 离子传输管温度为 275℃。其它参数由 LTQ-MS 系统自动优化得到。

实验过程: 无须任何样品预处理, 直接在干净的载玻片上涂抹薄薄的一层经过摇匀处理过的油膜, 再进行质谱分析, 每种油样品平行测试 10 次。将实验得到的质谱数据导入到 Excel 中, 自变量为质荷比, 因变量为质谱指纹谱图 (MS^1 , 质量范围 m/z 50 ~ 1000) 的绝对丰度。再将数据直接导入 Matlab 里面进行 PCA 计算并作图。

2 结果与讨论

2.1 油类样品的 SDAPCI-MS 指纹谱图

在优化的实验参数下, 记录负离子模式下食用油和地沟油的指纹谱图 (图 1)。由于地沟油成分比较复杂, 且在非法加工及存放过程中, 容易变质, 从而形成较多的小分子有毒物质。因此, 具有显著强度的信号主要集中在质量范围 m/z 50 ~ 300。因为油类样品中的大分子具有较高的粘性, 不易被解吸, 在负离子模式下具有显著信号强度的待测物可能归因于待测物的高浓度和相对高的气相酸度。食用油和地沟油的 SDAPCI-MS 指纹谱图既有相同之处 (均有较明显的 m/z 89、101、227、255 和 288 等信号), 又存在明显差异 (共有信号的强弱不同并具有独自的特征)。

在优化的实验参数下, 记录正离子模式下食用油和地沟油的指纹谱图 (图 2)。从图 2 可见, 食用油和地沟油的 SDAPCI-MS 指纹谱图相同之处较多, 而差异较少。说明在正离子模式下两种样品中易质子化的物质比较相似, 从而形成相似的指纹谱图。

2.2 质谱信号的主成分分析

2.2.1 负离子检测模式

PCA 作为一种流行的多变量统计工具, 常用于复杂样品的正确区分^[18-20]。为了揭示两类样品 (食用油和地沟油) 之间的差异和论证实验结果的正确性, 采用 PCA 对四种油的 40 个样品在 m/z 50 ~ 1000 所获得的 SDAPCI-MS 指纹谱图数据进行处理, 得到 PCA 得分结果 (图 3)。

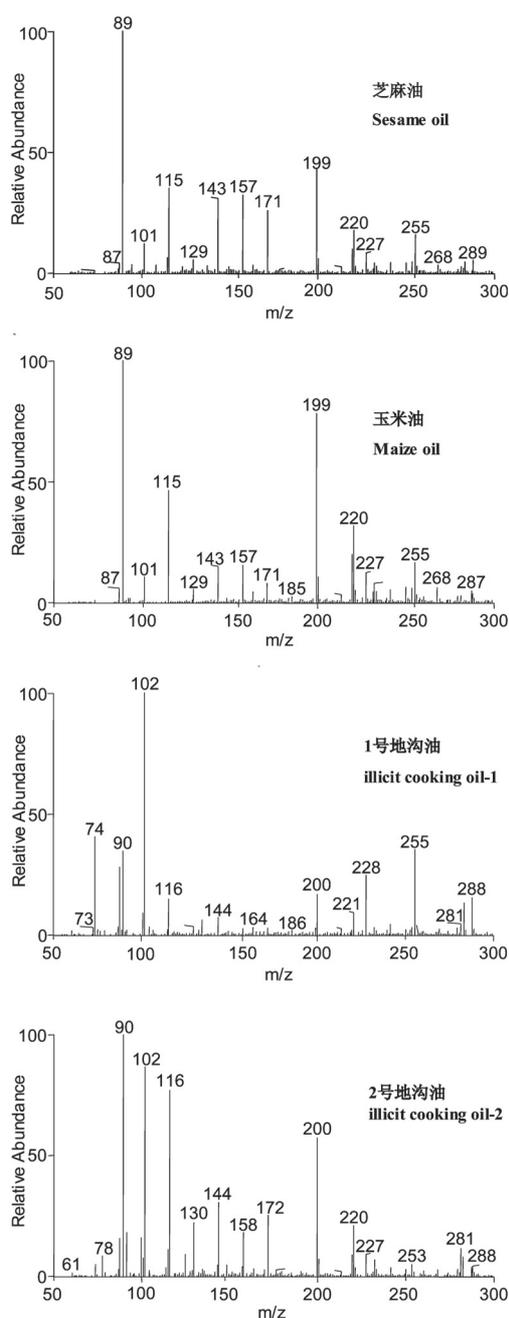


图 1 负离子检测模式下食用油与地沟油的 SDAPCI-MS 指纹谱图

Fig. 1 SDAPCI-MS spectral fingerprints of oil samples in negative ion detection mode

在负离子模式下, 如图 3 所示, 选择前三个主成分用于构建模型, 用来说明变量的 PC1、PC2 和 PC3 的百分数分别为 55.0%、12.6% 和 7.7%。其中, PC1 描述了数据集合中最大变量的方向, 并且 PC1 对于样品之间的差异具有最好的区分能力, 正确地表示了种类的差异。图 3 所示, 相同品质样品均集中分布在相同的区域内, 不同品质样品可被有效区分, 其中食用油和地沟油的差异更为显著。由于地沟油的

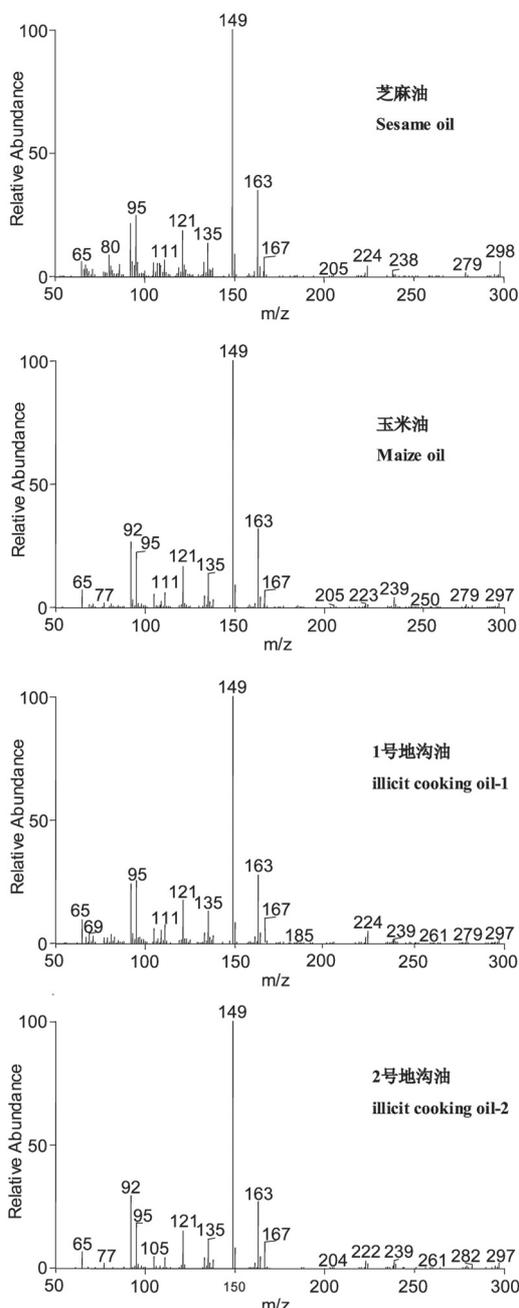


图2 正离子检测模式下食用油与地沟油的SDAPCI-MS指纹谱图

Fig. 2 SDAPCI-MS spectral fingerprints of oil samples in positive ion detection mode

原料充足、种类多,各地沟油样品间化学成分存在很大差异,所以PCA结果中两种地沟油不仅分布在相同的区域内,而且种间能很好地区分开来。然而,两种食用油虽分布在相同的区域,但却不能得到很好的区分,可能的原因是其化学成分大部分相似,这种情况下,可通过BP神经网络进行进一步识别,本文就不加赘述。

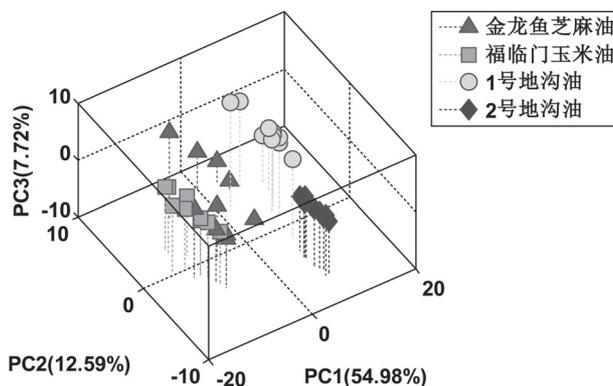


图3 负离子模式下,食用油与地沟油的SDAPCI-MS数据PCA的三维得分结果

Fig. 3 3D plots of PCA score results for oil samples SDAPCI-MS data in negative ion detection mode

2.2.2 正离子检测模式

在正离子模式下,采用相同数据处理方式,利用获得的SDAPCI-MS指纹谱图中m/z 50~1000数据进行PCA分析,结果如图4所示,同一种油的数据分布比较集中,但不同种类油的PCA在一定区域内存在一定重叠,说明四种油中的一些主成分是相似的,表现出PCA分析结果与指纹谱图数据特征保持一致。此外,在正离子模式下也能对四种油进行一定程度的区分,但是不如在负离子模式下有效和明显,原因可能是由于油类样品中含有的大量酸性物质,在负离子模式下更易去质子化形成[M-H]⁻的分子离子,从而更好地反映样品中存在的化学差异;在正离子模式下,这些酸性物质难以获得良好的信号,因而PCA区分效果欠佳。

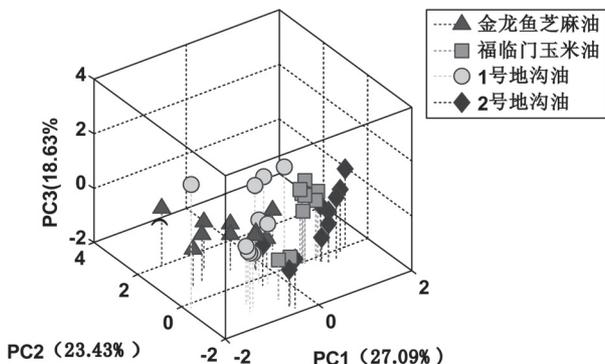


图4 正离子模式下,食用油与地沟油的SDAPCI-MS数据PCA的三维得分结果

Fig. 4 3D plots of PCA score results for oil samples SDAPCI-MS data in positive ion detection mode

2.3 分析速度和稳定性

在LTQ质谱仪中,为提高检测灵敏度和信号稳

定性,本实验设定全谱扫描时间为 100 ms,单个样品的分析时间约为 1.0 min,并计算分析食用油(芝麻油、玉米油)与地沟油(1号、2号)中油酸信号强度的相对标准偏差(RSD)分别为 3.5%、6.5%、8.0%、15.0% (n=10)。食用油的 RSD 较小,而地沟油 RSD 偏大,造成的原因可能是地沟油成分复杂、粘度高、油膜中油酸分布不均。实验表明,SDAPCI-MS 特别适合对批量样品进行快速检测。检测效果较为稳定,符合主成分分析对待处理数据的要求。

3 结论

采用 SDAPCI-MS 与 PCA 相结合的方法,在无需样品预处理的条件下,可实现对不同品质油样品进行快速的分析。实验结果表明,SDAPCI-MS 与 PCA 相结合的方法是一种区分不同品质样品的功能强大的分析工具,这使得 SDAPCI-MS 有望成为一种高通量、实时、在线区分复杂样品的检测手段。

参考文献

- [1] 焦小鹏. 地沟油鉴别和检测的研究进展. 现代食品科技, 2008, 24(4): 378-380
- [2] Tsai W T, Lin C C, Yeh C W. An analysis of biodiesel fuel from waste edible oil in Taiwan. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(5): 838-857
- [3] 张蕊, 祖丽亚, 樊铁, 等. 测定胆固醇含量鉴别地沟油的研究. 中国油脂, 2006, 31(5): 65-67
- [4] 郭涛, 杜蕾蕾, 万辉, 等. 高效液相色谱法测胆固醇含量鉴别地沟油. 食品科学, 2009, 30(22): 286-289
- [5] 尹平河, 潘剑宇, 赵玲, 等. 薄层色谱法快速鉴别溜水油和煎炸老油的研究. 中国油脂, 2004, 29(4): 47-49
- [6] 朱锐, 王督, 杨小京, 等. 电导率测定在鉴别食用植物油掺伪应用研究. 粮食与油脂, 2008, (11): 42-43
- [7] 彭进, 黄道平, 刘吉星, 等. 电导率的测定在鉴别溜水油中的应用研究. 实用预防医学, 2007, (3): 878-879
- [8] 尹平河, 王桂华, 赵玲, 等. GC-MS 法鉴别食用油和餐饮业中废弃油脂的研究. 分析实验室, 2004, 23(4): 8-11
- [9] 王乐, 胡健华, 战锡林. 微波消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)同时测定地沟油中微量元素. 中国卫生检验杂志, 2007, 17(11): 1993-1994
- [10] Chen H W, Hu B, Zhang X. Principle and Application of Ambient Mass Spectrometry for Direct Analysis of Complex Samples. Chin. J. Anal. Chem., 2010, 38(8): 1069-1088
- [11] Li X, Hu B, Ding J H, et al. Rapid characterization of complex viscous samples at molecular levels by neutral desorption extractive electrospray ionization mass spectrometry. Nature Protocols, 2011, 6(7): 1010-1025.
- [12] Zhang X L, Jia B, Huang K K, et al. Tracing origins of complex pharmaceutical preparations using surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. Anal. Chem., 2010, 82(19): 8060-8070
- [13] Chen H W, Zheng J, Zhang X, et al. Surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry for direct ambient sample analysis without toxic chemical contamination. J. Mass Spectrom., 2007, 42(8): 1045-1056.
- [14] Chen H W, Lai J H, Zhou Y F, et al. Instrumentation and Characterization of Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry, Chin. J. Anal. Chem., 2007, 35(8): 1233-1240
- [15] Yang S P, Ding J H, Zheng J, et al. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. Anal. Chem., 2009, 81(7): 2426-2436
- [16] Chen H W, Liang H Z, Ding J H, et al. Rapid differentiation of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. J. Agric. Food Chem., 2007, 55(25): 10093-10100
- [17] 梁华正, 陈焕文. 表面解吸常压化学电离质谱法快速测定茶叶化学指纹图谱. 应用化学, 2008, 25(5): 519-523
- [18] Della Volpe C, Siboni S. Principal component analysis and multicomponent surface free energy theories. Journal of Mathematical Chemistry, 2008, 43(3): 1032-1051
- [19] Wu Z C, Chingin K, Chen H W, et al. Sampling analytes from cheese products for fast detection using neutral desorption extractive electrospray ionization mass spectrometry. Anal. Bioanal. Chem., 2010, 397(4): 1549-1556
- [20] Wu Z C, Chen H W, Wang W L, et al. Differentiation of Dried Sea Cucumber Products from Different Geographical Areas by Surface Desorption Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry. J. Agric. Food Chem., 2009, 57(20): 9356-9364