

评价基于RADIANT ASAP数据的多变量校正法定量食用调和油的性能

Daniel Ng

Waters Corporation

这是一份应用简报，不包含详细的实验部分。

摘要

在食品生产过程中，食用油经调和后功能特性、稳定性和感官特性得到改善。另外，使用廉价替代品掺假高品质食用油的问题也屡见不鲜。因此，需要借助快速分析检测判定食用油真伪，以及在食用调和油制备期间进行质量控制。在本研究中，我们评估了直接分析质谱仪RADIANT ASAP结合多变量校正法用于定量特级初榨椰子油和大豆油调和油的性能。我们构建了正交偏最小二乘法(OPLS)回归模型($n = 130$)，展示了实际调和油配比与预测调和油配比之间的线性响应($R^2 = 0.985$)。此模型经盲样($n = 57$)验证，每个技术重复样的预测调和油配比平均值与实际值差异在 $\pm 5\%$ 内。

优势

- 快速简便的指纹图谱分析工具，适用于生产质量控制
- 快速测定食用调和油配比

简介

油和脂肪是烹调、油炸和食品配方中的常用原料。大多数植物油因理化性质独特，如功能、稳定性和抗氧化特性

，其原形态适合的技术应用有限。为提升植物油的商业化应用，通常使用以下四种方法将其改性：氢化、交换酯化、分馏和混合¹。通过混合不同类型的植物油，可以改变调和油的脂肪酸组成，提高天然抗氧化物和生物活性脂质含量，从而改善营养价值和稳定性。例如，特级初榨椰子油与大豆油在调和后，饱和脂肪酸与多不饱和脂肪酸的比例发生变化，调和油的保质期因此得以延长，相关油炸产品的风味也有所改善²。还有一些制造商为谋取经济收益，在调和油中掺杂相对廉价的种子油假冒高级产品。因此，快速检测方法的应用不仅包括调和油生产过程中的质控环节，还涉及调和油产品贴标的法规执行环节。

RADIAN ASAP是一款紧凑的常压电离质谱仪，采用大气压固相分析探头(ASAP)离子源。此仪器无需样品前处理或色谱分析步骤，结合简单的结果面板，数秒内即可获取结果，加快决策进度。利用RADIAN ASAP生成的质谱图创建多变量统计模型，包括多变量校正模型，即通过多个变量预测目标物质的理化特性，从而创建校准曲线的数学模型^{3,4}。

在本应用简报中，我们评价了基于RADIAN ASAP数据的多变量校正法定量食用调和油的性能。

结果与讨论

本研究通过主成分分析(PCA)评估了数据可靠性，即是否能构建关注变异上限的稳健模型。PCA结果显示，特级初榨椰子油和大豆油样品（图1）成功分离，不同组分清晰可见。在该模型中，三大主分量的变异共计98.6%（PC1~96.0%、PC2~1.4%和PC3~1.3%）。

特级初榨椰子油 vs 大豆油

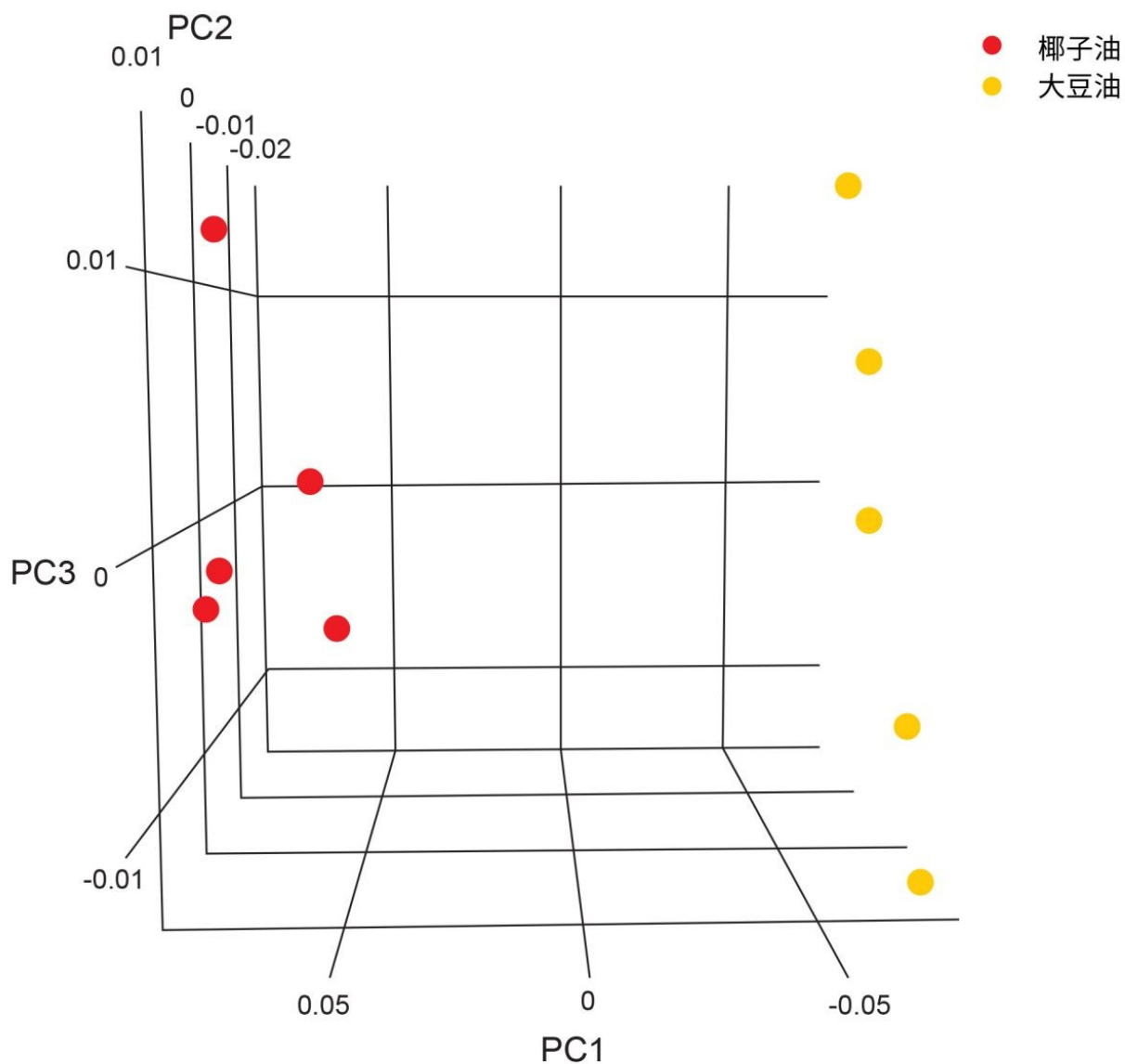


图1.由LiveID 2.0得到的特级初榨椰子油和大豆油3D-PCA得分图

使用正交偏最小二乘法(OPLS)回归模型，以1个预测分量和2个正交分量($n = 130$)，构建调和油掺杂物的多变量校正建模模型（表1）。此建模模型中捕获和预测的变异分别为98.6% ($R^2\text{Cum} = 0.986$)和97.0% ($Q^2\text{Cum} = 0.97$)。在模型捕获的总变异中，预测分量占51.7% ($R^2X = 0.517$)。图2中的建模模型OPLS得分图显示，从预测分量 $t[1]$ 来看，调和油中的特级初榨椰子油所占配比从左至右表现出逐渐增加的趋势。图3中的多变量校正曲线显示了模型中特级初榨椰子调和油实际配比与预测配比之间的线性响应($R^2 = 0.9853$)。

特级初榨椰子油(% v/v)	大豆油(% v/v)
100	0
80	20
60	40
40	60
20	80
0	100

表1.多变量校正建模组的特级初榨椰子油和大豆油调和油样品

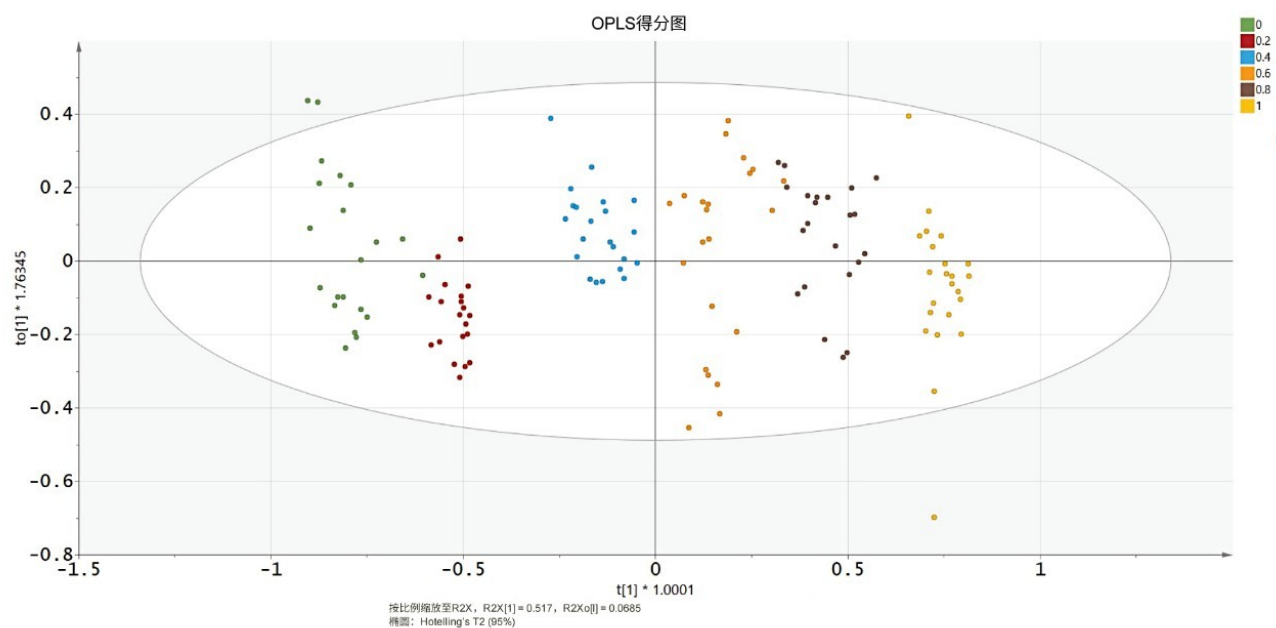


图2.使用SIMCA®得到的OPLS得分图，显示了预测分量 $t[1]$ 和第一个正交分量 $to[1]$ ，调和油中的特级初榨椰子油占比为0% (0)、20% (0.2)、40% (0.4)、60% (0.6)、80% (0.8)和100% (1)。

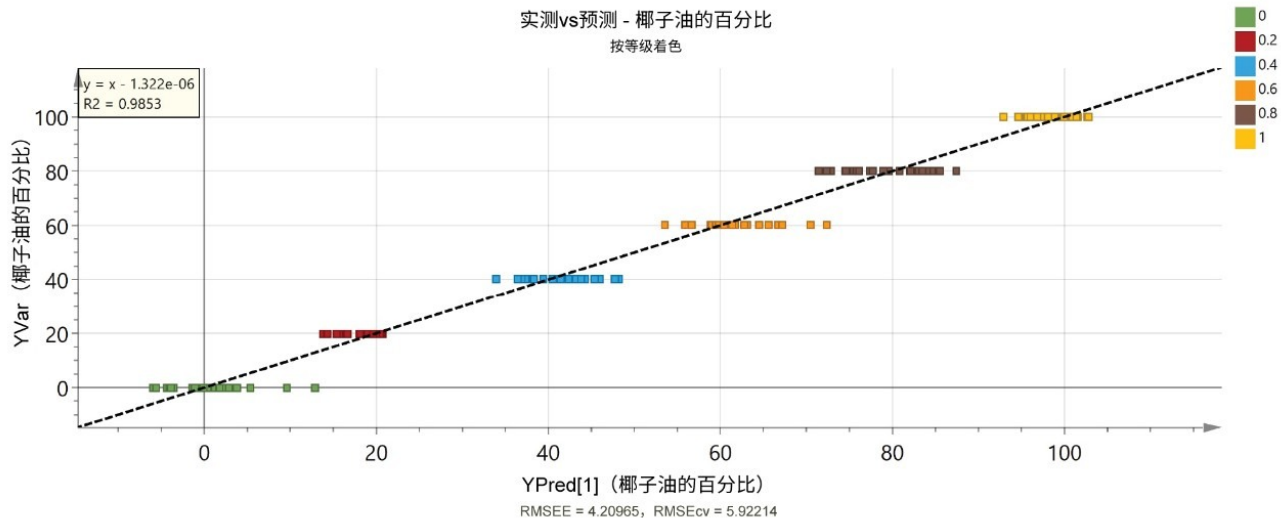


图3.使用SIMCA®得到的多变量校正曲线，调和油中的特级初榨椰子油占比为0% (0)、20% (0.2)、40% (0.4)、60% (0.6)、80% (0.8)和100% (1)。

在图4的OPLS Loadings plot中突出显示的质谱区域中， m/z 390–530和 m/z 610–750区域表示特级初榨椰子油配比较高， m/z 850–920区域表示大豆油配比较高。其中， m/z 390–530可能包含二酰基甘油⁵； m/z 610–750包含带有癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸和油酸脂肪酸侧链的甘油三酯^{6,7}； m/z 850–920包含带有棕榈酸、亚油酸、油酸和硬脂酸侧链的甘油三酯^{6,7}。通过液相色谱与高分辨率质谱联用(LC-HRMS)等互补技术，进一步分析鉴别这些脂质。

我们使用建模模型预测独立验证测试组中的调和油掺杂物（表2）。每种调和油2个技术重复样，采集4至6次重复进样结果，验证该模型($n = 57$)。比较每个技术重复样的平均值与实际调和油配比（图5）。总体而言，每个技术重复样的调和油配比平均预测值与实际值的差异在5%以内。

结论

RADIAN ASAP是一款设计紧凑的快速分析工具，有助于在更短的时间内作出决策。在本研究中，我们使用RADIAN ASAP数据创建并验证了一个多变量校正模型，用于测定特级初榨椰子油和大豆油在调和油中的单油占比。OPLS Loadings plot提供的质谱信息有助于推断性鉴定潜在标志物，并通过高分辨率质谱仪的直接分析进行确认。

参考资料

1. Senanayake SPJN, Shahidi F. Modification of Fats and Oils via Chemical and Enzymatic Methods. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. 2005.
2. Srivastava Y, Semwal AD, Sajeevkumar VA, Sharma GK. Melting, Crystallization and Storage Stability of Virgin Coconut Oil and Its Blends by Differential Scanning Calorimetry (DSC) And Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *J Food Sci Technol*. 2017 Jan; 54(1):45–54.
3. Bro R. Multivariate Calibration: What Is in Chemometrics for the Analytical Chemist? *Anal Chim Acta*. 2003; 500(1):185–94.
4. Forina M, Lanteri S, Casale M. Multivariate Calibration. *J Chromatogr A*. 2007; 1158(1–2):61–93.
5. Ferreira JA, Santos JM, Breitzkreitz MC, Ferreira JMS, Lins PMP, Farias SC, *et al*. Characterization of the Lipid Profile From Coconut (*Cocos nucifera* L.) Oil of Different Varieties by Electrospray Ionization Mass Spectrometry Associated With Principal Component Analysis and Independent Component Analysis. *Food Res Int*. 2019; 123:189–97.
6. Bataglion GA, da Silva FMA, Santos JM, Dos Santos FN, Barcia MT, de Lourenço CC, *et al*. Comprehensive Characterization of Lipids From Amazonian Vegetable Oils by Mass Spectrometry Techniques. *Food Res Int*. 2014 Oct; 64:472–81.
7. Pizzo JS, Galuch MB, Manin LP, Santos PDS, Zappiello CD, Santos Junior O, *et al*. Direct Infusion Electrospray Ionisation Mass Spectrometry Applied in the Detection Of Adulteration of Coconut Oil With Palm Kernel Oil. *Food Addit Contam Part A, Chem Anal Control Expo risk Assess*. 2019 Nov; 36(11):1597–604.

特色产品

- [RADIAN ASAP直接质谱检测器 <https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135073413>](https://www.waters.com/waters/nav.htm?cid=135073413)
- [LiveID软件 <https://www.waters.com/134939519>](https://www.waters.com/134939519)

720007437ZH, 2021年11月



© 2022 Waters Corporation. All Rights Reserved.