

油脂组学的分析方法及其在植物油掺假中的应用

薛雯雯, 吴隆坤, 胡盛安, 肇立春, 王丽娟

(沈阳师范大学 粮食学院, 沈阳 110031)

摘要:为探索安全高效的植物油分析方法以及为植物油真伪鉴定提供理论参考,综述了油脂组学的2种主要分析方法及其在植物油掺假检测中的应用。油脂组学是植物油成分分析、标志代谢物的鉴定、植物油掺假判断的重要方法和手段,其测定方法主要包括色谱-质谱法(液相色谱-质谱法、气相色谱-质谱法、超临界流体色谱-质谱法、多维色谱-质谱法)和散弹枪脂质组学。油脂组学的测定方法准确可靠,可有效鉴别出植物油中掺假油,对保障植物油消费安全具有重要意义。将油脂组学结合化学计量学方法(主成分分析、线性判别分析、偏最小二乘法等)从大量复杂数据中提取建模的有效信息是未来鉴定植物油掺假极具潜力的方向之一。

关键词:油脂组学;植物油;分析方法;植物油掺假

中图分类号:TS221;TS225.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2024)12-0138-08

Analytical methods of oil omics and their application in vegetable oil adulteration

XUE Wenwen, WU Longkun, HU Sheng'an, ZHAO Lichun, WANG Lijuan

(College of Grain, Shenyang Normal University, Shenyang 110031, China)

Abstract: In order to explore safe and efficient methods for vegetable oil analysis as well as provide theoretical references for vegetable oil adulteration, two main analytical methods of oil omics and their applications in vegetable oil adulteration were reviewed. Oil omics is an important method and tool for the analysis of vegetable oil composition, identification of marker metabolites, and judgment of vegetable oil adulteration, and its determination methods mainly include chromatography - mass spectrometry (liquid chromatography - mass spectrometry, gas chromatography - mass spectrometry, supercritical fluid chromatography - mass spectrometry, multidimensional chromatography - mass spectrometry) and shotgun lipidomics. Oil omics is an accurate and reliable method to identify adulterated vegetable oils, which is of great significance to ensure the safety of vegetable oil consumption. The combination of oil omics and chemometric methods (principal component analysis, linear discriminant score, partial least squares, etc.) to extract effective information for modeling from a large amount of complex data is one of the most promising directions for identifying adulterated vegetable oils in the future.

Key words: oil omics; vegetable oil; analytical method; vegetable oil adulteration

油脂是人类饮食的重要组成部分,也是能量的

主要来源之一^[1]。食用植物油是一种符合低碳、健康、可持续的油脂,因其可再生性、高质量和无/低胆固醇而受到消费者的欢迎。为了解不同植物油的感官品质,理化性质,加工质量,特征指纹识别和产品质量,以及加工适宜性评价的模型、技术、方法和标准,有必要对植物油的来源、种类和质量进行分析。油脂组学以其强有力的组学研究方法,已成为油脂营养与人体健康相关研究的重要手段,其整合了基

收稿日期:2023-04-01;修回日期:2024-10-04

基金项目:辽宁省应用基础研究计划(2022JH2/101300180);
国家自然科学基金(31571785)

作者简介:薛雯雯(1999),女,硕士研究生,研究方向为粮食、油脂及植物蛋白工程(E-mail)Brown1011@163.com。

通信作者:吴隆坤,副教授,硕士生导师,博士(E-mail)674209515@qq.com。

基因组学、转录组学、蛋白质组学、代谢组学和脂质组学等分析方法,可解释油料作物代谢途径和油脂成分差异的调控机制,分析油脂组分及其挥发性化合物在加工过程中动态变化规律,解释油脂成分及其伴随物的代谢途径和对慢性疾病的调控,并能快速、高效地评估油脂的安全性、真伪性和溯源性,是包含广泛学科的新概念^[2]。因此,油脂组学可以作为培育优良的油料作物、优化油脂加工过程、解析油料代谢途径、调控油脂成分差异的技术手段,在食品营养与健康、质量安全方面有广泛的应用前景。

目前,植物油行业出现个别以次充好、以假乱真现象,例如在山茶油中掺假菜籽油^[3-4],在橄榄油中掺假廉价油^[5],在亚麻籽油、芝麻油、沙棘籽油中掺假价格较低的植物油等^[1,6-7]。不同油料预处理方式、油脂加工工艺和油脂的应用场景均可能影响油脂组成,而油脂组学分析方法可以检测脂质组成,筛选出差异代谢物,从而区分不同品种、不同加工方式的植物油,也可以利用高通量测定挥发性化合物的变化规律判定植物油中是否存在掺假问题。本文综述了2种油脂组学的分析方法及其在植物油掺假检测中的应用情况,以期为植物油的研究提供更为先进的策略,并为高质量植物油的生产提供依据。

1 油脂组学的分析方法

1.1 色谱-质谱法

1.1.1 液相色谱-质谱法(LC-MS)

LC-MS因分辨率高、灵敏度高、重复性好成为迄今为止应用最广泛的油脂组学分析方法之一^[8-9]。最常用的3种液相色谱技术是反相液相色谱(RPLC)、亲水相互作用液相色谱(HILIC)和正相液相色谱(NPLC)。RPLC基于化合物疏水性的差异实现分离,可以很好地分离除高极性代谢物外的化合物^[10]。与普通LC相比,超高效液相色谱(UPLC)是一种分离能力与灵敏度更高的液相色谱分析技术,UPLC与四极杆-飞行时间质谱(Q-TOF-MS)、四极杆-静电场轨道阱高分辨质谱(Q-Exactive Orbitrap-MS)串联对植物油进行分析,可揭示不同植物油中脂质特征及甘油酯的分布,对比不同植物油在脂质和微量代谢物方面的差异,是食品科学和技术领域的脂质成分表征、掺假和可追溯性鉴定的有力工具^[11-12]。Wei等^[13]采用UPLC-Q-TOF-MS对18种常见食用植物油中的甘油三酯(TAG)组成、脂肪酸(FA)组成和分布情况进行了分析,结果表明,不同类型植物油的FA组成有显著差异,大多数植物油中主要的脂肪酸是棕榈酸(16:0)、硬脂酸(18:0)、油酸(18:1)和亚油酸

(18:2),在甘油骨架的分布上,sn-2位饱和脂肪酸(SFA)含量通常低于sn-1位和sn-3位的。此外,18种食用植物油中共鉴定出48种TAG,总体而言,同一类型(以FA组成为分类依据)的植物油显示出相似的TAG特征,而不同类型的植物油TAG组成存在显著差异。该项研究提供了一种可靠的分析方法来建立常见植物油中TAG和FA的成分数据库,这对于食用油的掺假研究和新结构脂类的开发具有重要意义。Kozub等^[1]采用LC-Q-TOF-MS对亚麻籽油、大麻籽油和亚麻籽油中甘油二酯(DAG)和TAG进行了评估,建立了一个由27种脂质(包括DAG和TAG)组成的标记面板,用于油脂的质量验证和真实性保证。研究人员向试验样品油中加入了3种油脂(葵花籽油、菜籽油和大豆油)作为掺假油,根据不同植物油中的DAG和TAG数目不同,选择掺假油中存在而亚麻籽油、大麻籽油和亚麻籽油中不存在的DAG和TAG进行脂质标记,最终确定出6个脂质标记物(DAG 34:6、35:2、40:1、40:2、42:2和TAG 63:1),使用这些脂质标记物成功鉴定出掺假油中的葵花籽油、菜籽油和大豆油,这一分析方法可以用于市售掺假食用油的鉴定。Bakhytkyzy等^[14]采用分散固相微萃取(D- μ -SPE)结合LC-Q-TOF-MS成功鉴定了7种植物油料(亚麻籽、奇亚籽、大麻、黑孜然、白芝麻、黑芝麻和罂粟)脂质概况及特征,该方法扩大了植物油料样品的脂质组覆盖率,可以显著增加对样品脂质组成的认识。

1.1.2 气相色谱-质谱法(GC-MS)

GC-MS是一种精密度高、灵敏度高和稳定性强的分析技术,可以根据电子电离(EI)产生的分子、碎片离子的质荷比(m/z)和相对丰度来识别化合物,该技术在代谢组学中早有应用,可用于植物油中FA、TAG、挥发性化合物和甾醇的定性^[15]。有研究将常压化学电离(APCI)源与GC以及Q-TOF-MS结合使用,测定出橄榄油中的挥发性成分^[16]。不同植物油中微量成分的含量和种类不同,赋予植物油不同的营养价值和保健功能,是衡量食用油品质的重要指标。Wu等^[17]建立了基于固相萃取、皂化和GC-MS同时测定食用油中角鲨烯、生育酚和甾醇等14种微量成分的方法,测定时间仅需20 min。Kamatou等^[18]采用全二维气相色谱-飞行时间质谱(GC \times GC-TOF-MS)测定棕榈油中的FA及其甲酯(FAME),采用多维GC方法,可以明显区分不同棕榈油样本中的主要FAME,这对于植物油的鉴定具有重要意义。

1.1.3 超临界流体色谱-质谱法(SFC-MS)

SFC-MS 是一种精确且敏感的分析技术,可有效分离中性和可皂化脂类、游离脂肪酸(FFA)、FAME 以及种子油中次要成分[如 DAG 和甘油一酯(MAG)]^[19],还可用于检测食用油中黄曲霉毒素以及 3-氯丙烷-1,2-二醇(3-MCPD) 脂肪酸酯^[20-22]。Lee 等^[23]采用 SFC 结合三重四极杆质谱法分析棕榈油和菜籽油中的 TAG,通过优化 SFC 分离条件(色谱柱、流速、改性剂),成功分析了 70 个 TAG (C46:0 ~ C60:2),并很好地分离了 20 对 TAG 异构体。与高效液相色谱法(HPLC)相比,该方法在短时间(50 min)内实现了 6 对 TAG 区域异构体[PPLn/PLnP, PPL/PLP, PPO/POP, SPLn/SLnP, SPO/SOP, SSO/SOS, 其中 S 为硬脂酸(18:0)、O 为油酸(18:1)、L 为亚油酸(18:2)、Ln 为亚麻酸(18:3)、P 为棕榈酸(16:0)]的快速高分辨率分离,充分证明 SFC 用于分析食用油中 TAG 区域异构体的实用性。此外,与 GC 和 HPLC 相比,SFC 分析 FFA 时样品无需进行前处理和衍生化即可进行分析。Qu 等^[20]采用 SFC 结合电喷雾三重四极杆质谱法(ESI-MS)分离和定量各种食用油中的饱和或不饱和脂肪酸,并结合主成分分析(PCA)检测和分离不同食用油中的脂肪酸谱。该方法可以很容易地对 GC 或 HPLC 等传统色谱技术无法直接检测到的 FFA 进行色谱分离和定量,可成功地将不同类型的食用油进行分类。Tang 等^[24]建立了一种基于 SFC 和单四极杆质谱法(SFC-MS)的分析方法,从选择性、峰形和灵敏度 3 个方面对色谱和质谱条件进行了优化,用于分析特级初榨橄榄油(EVOO)中的酚酸,结果表明,SFC-MS 对大多数酚酸具有很高的检测灵敏度,所建立的 SFC-二极管阵列检测法(DAD)在 20 min 内就可以完成所有酚酸的基线分离,检测速度是 HPLC-DAD 的 2.5 倍,且选择性更好。通过仪器和固定相的改进,基于二氧化碳的分离技术已经从 SFC 发展到了超高效超临界流体色谱(UHPSFC)^[19],UHPSFC 具有分析时间短、流速高、色谱效率高、成本低、流动相毒性低等特点。有研究^[25]采用超高效超临界流体色谱-串联质谱法(UHPSFC-MS/MS)检测椰子油和棕榈油中的甾醇,结果显示,两种食用油均含有大量的 β -谷甾醇,且与早期的甾醇分析方法相比,该方法的分析过程更快、更灵敏、更有选择性,但是目前该方法在植物油中的应用较少。

1.1.4 多维色谱-质谱法

一维(1D)色谱因其操作简单而成为食用油分

析的常用方法,但其在检测和鉴定复杂样品中的 TAG 时存在检测数量有限、分辨率不高等缺点,研究人员开发出多维色谱,包括多维气相色谱(MDGC)^[26]、多维液相色谱(MDLC)^[10]以及液相-气相二维色谱联用(LC-GC)^[27]。在植物油的研究中,MDGC 可以提供优异的分选效率。Waktola 等^[28]研究表明,采用中心切割多维气相色谱法(H/C MDGC)检测到的 TAG 数量与一维气相色谱法(1DGC)相比显著增加。但人们对使用 MDGC 进行 TAG 分析的关注较少^[28]。MDLC 有广泛的覆盖范围和较强的分辨率,可以提高植物油中特定脂类或所有脂类的分离度^[10]。Tranchida 等^[27]采用 LC-GC 分析了 18 种商业植物油中含有的矿物油饱和烃,并从线性、精密度、检出限、定量限、准确度等方面对该方法进行了验证,结果显示,该方法分析速度快,具有创新性,可以应用于精炼和非精炼的市售植物油产品的检测。多维色谱技术的进步极大地扩展了其应用领域,其因高分辨率和大峰值容量被认为是分析复杂样品的有力技术,预计在未来会有更广泛的应用^[10, 29]。

1.2 散弹枪脂质组学

散弹枪脂质组学^[11],又名鸟枪法,是将有机提取物直接注入离子源进行分析的方法。该方法是利用每种脂类独特的化学和物理性质,直接从生物样品的有机提取物中对细胞脂质组进行大规模、高通量分析^[30]。与 LC-MS 相比,散弹枪脂质组学是通过直接的 MS 扫描和/或特定的前体离子扫描(PIS)、中性损失扫描(NLS)、选择离子监测(SIM)或数据依赖的串联质谱(MSⁿ)扫描来检测不同的脂质种类,非常灵活和快速^[31]。Capriotti 等^[32]采用散弹枪脂质组学对 EVOO 储存期间极性脂质和 FA 种类的降解进行了分析,实现了 EVOO 中磷脂和 FFA 的同时表征,同时,该方法首次初步鉴定了几种痕量的超长链 FA,这些 FA 对 EVOO 样品的溯源性和掺假研究具有重要意义。

电子喷雾电离(ESI)-MS 也可以用于对植物油中简单脂类进行散弹枪脂质组学分析,该方法是基于脂质在溶液中电离时获得正电或负电的能力进行分析的^[33]。EI 与 GC-MS 相结合,经常被用来分析中性脂类,如胆固醇、胆固醇酯和 TAG,而 ESI-MS 通常用于分析极性较强的脂质^[34]。Lv 等^[35]应用 ESI-MS 的散弹枪脂质组学研究了我不同地区的 6 个品种菜籽油(属于甘蓝型、白菜型和芥菜型 3 种类型),共鉴定出 59 种 TAG、10 种 DAG、5 种 MAG 和 6 种 FFA,发现芥酸主要以 TAG 62:4 (22:1/18:2/22:1)、TAG 62:3 (22:1/18:1/22:1)和

TAG 62:5(22:1/18:3/22:1)的形式存在于高芥酸菜籽油中,而油酸主要以 TAG 54:2(18:0/18:1/18:1)和 TAG 54:4(18:1/18:2/18:1)的形式存在于高油酸菜籽油中,并认为脂质的主要差异不是由菜籽油的类型导致的,而是直接与品种相关。ESI-MS的散弹枪脂质组学的优点是操作简单、快速、灵敏度高、无需复杂的预处理,且在同一样品中进行脂质检测,无需分离纯化,在较短的时间内即可鉴别出植物油的品种,为植物油的溯源提供了便利;缺点是不适用于样品的大量分析,当样品数量超过30时,可能造成交叉污染,但这并不意味着散弹枪脂质组学不适用于大规模实验。例如:Quintanilla-Casas等^[36]在大规模实验设计的基础上,基于流动注射分析-加热电喷雾电离-高分辨质谱法(FIA-HESI-HRMS)获得散弹枪TAG谱图,开发全面检测含有不同类型的高亚油酸和高油酸植物油掺杂物的非法橄榄油的鉴定模型并进行外部验证,结果证实此方法可以作为一种有价值的筛选工具,总体分类正确率为85.1%。

2 油脂组学分析方法在植物油掺假中的应用

2.1 橄榄油

橄榄油主要由单不饱和脂肪酸组成,被认为是

一种健康植物油,可以降低心血管风险^[37]。Alves等^[38]发现,每种橄榄油似乎都显示出独特的极性脂质特征。因此,极性脂质可作为橄榄油和橄榄油的身份和可追溯性的潜在标记物。液相色谱-高分辨质谱(LC-HRMS)可以鉴定出橄榄油中的82种磷脂,有望在橄榄油掺假检测方面作出贡献。Alves等^[39]报道采用HILIC-ESI-MS鉴定橄榄油中的极性脂质(如磷脂和糖脂),结果表明,橄榄油中主要的甘油磷脂(GPs)是磷脂酰甘油(PG)、磷脂酰乙醇胺(PE)、磷脂酸(PA)和溶血磷脂酸(lyso-PA),具有独特极性脂质组的初榨橄榄油含有丰富的糖脂、甜菜碱脂质和氧化磷脂酰肌醇。此外,在EVOO和初榨橄榄油的磷脂酰胆碱谱中观察到显著差异,有助于区分EVOO和初榨橄榄油。另一项研究利用UPLC-Q-Exactive Orbitrap-MS鉴别出不同方式烹饪的EVOO和原始EVOO之间差异的几个标记物,包括神经酰胺和其他鞘脂、DAG和氧化脂肪酸等脂质,以及更多极性化合物(氨基酸、氧化谷胱甘肽)^[40]。油脂组学分析方法在橄榄油掺假中的应用如表1所示。

表1 油脂组学分析方法在橄榄油掺假中的应用

Table 1 Application of oil omics analysis methods in olive oil adulteration

掺杂油	分析方法	分析方法优势	参考文献
葵花籽油、玉米油、芝麻油和大豆油	GC-MS	可以对橄榄油混合物(橄榄油含量 $\geq 10\%$)进行量化	[5]
高亚油酸植物油、高油酸植物油	FIA-HESI-HRMS	适用于大量样品、快速检测低水平植物油的掺假,即使脂肪酸组成与橄榄油相似	[36]
大豆油	傅里叶变换红外光谱法(FTIR)、可见-近红外光谱法(Vis-NIR)、激发-发射基质荧光光谱法(EEMs)	FTIR和Vis-NIR比EEMs提供更多的信息,操作和建立模型相对简单,更适用于快速鉴别掺假橄榄油	[41]
大豆油、玉米油、菜籽油、葵花籽油	傅里叶近红外光谱法(FT-NIR)	可以区分每个品种的EVOO中7种低浓度的掺杂物,具有很高的特异性和灵敏度	[42]
大豆油	热重-气相色谱/质谱(TGA-GC/MS)	环保,可避免有机溶剂的使用	[43]
葡萄籽油、大豆油、菜籽油、高油酸红花籽油和高油酸葵花籽油	超高效液相色谱-带电气溶胶检测器(UPLC-CAD)	非常适合分析TAG,且只需制备最少的样品,即可快速确定EVOO的真伪	[44]

2.2 山茶油

山茶油富含不饱和脂肪酸和茶多酚,脂肪酸结构和物理化学性质与橄榄油相似,被称为“东方橄榄油”,山茶油脂质组学共鉴定出6大类22亚类共278个脂质分子^[45]。山茶油相较于其他食用油(菜籽油、大豆油和花生油)价格昂贵,易被掺假。Hu等^[12]建立了基于UPLC-Q-TOF-MS技术和化学计量学相结合的脂质组学和代谢组学相结合的方法,对掺入菜籽油、花生油和花生油的山茶油进行鉴

定,分析了山茶油和掺假油中甘油酯的详细分布,结果显示,脂质组学方法并不能鉴别出山茶油、花生油和大豆油的特征甘油酯,但对山茶油的鉴定有帮助,代谢组学方法鉴定出4种食用油的16种特征微量代谢物,所建立的正交偏最小二乘法-判别分析(OPLS-DA)模型能准确、定性测定山茶油样品中的掺假油。另一项研究发现,GC-MS可以检测植物油的脂肪酸、角鲨烯和甾醇,根据不同植物油间脂肪酸、角鲨烯和甾醇含量的不同可以对山茶油和

掺假油进行区分,结果显示,当掺假油掺入率在30%以上时,可对山茶油进行鉴定,鉴定准确率高于92.31%,是一种很有前途的鉴别掺假山茶油的工具^[4]。

2.3 亚麻籽油

亚麻籽油富含必需脂肪酸 α -亚麻酸以及酚类化合物阿魏酸和香草酸等,由于其受欢迎程度和市场需求,亚麻籽油常被掺入不同类型的油脂。高效液相色谱-蒸发光散射法(HPLC-ELSD)是检测亚麻籽油掺假的有潜力的工具,其通过分析亚麻籽油中的TAG谱来检测掺假情况。在TAG判别分析中,当掺假量超过10%时,检测掺假菜籽油、玉米油、花生油、大豆油和芝麻油的准确率达到100%,而检测掺假葵花籽油的准确率为98.75%^[46]。PCA结果表明,TAG指数能有效鉴别亚麻籽油中掺假植物油的种类和特定浓度。该方法不需要样品制备,与其他掺假检测方法相比,分析成本低,浪费少,为检测亚麻籽油掺假提供了有效的工具^[46]。

2.4 大麻籽油

大麻籽油营养丰富,富含必需脂肪酸亚油酸和亚麻酸。Bakhytkyzy等^[14]采用LC-Q-TOF-MS比较了大麻籽油和几种植物油样品中脂质类别的总含量和不同脂质种类的相对含量,以此分析不同植物油之间的差异。结果表明,每种植物油的DAG和TAG的相对含量各有差异,在大麻籽油的DAG谱中,DAG(36:4)含量最高(约60%),且全部由亚油酸(C18:2)组成,而亚麻籽油中的DAG(36:4)是18:2/18:2和18:3/18:1结构的混合物。在TAG谱中,大麻籽油的TAG(54:9)含量相对较少,但TAG(54:5)的比例高于其他植物油样品,TAG(54:6)以两种形式被检测到,分别为18:2/18:2/18:2和18:1/18:2/18:3,且前者含量更高。与其他植物油样品相比,大麻籽油中磷脂酰胆碱(PC,36:4)含量最高(48%),PC(34:1)含量最低(2%),PE(34:3)含量仅为6%。该方法方便、快速,有利于认证标记DAG和TAG谱,实现对掺假植物油的快速鉴定。

2.5 芝麻油

芝麻油是从芝麻籽中提取的可食用植物油,在中国和许多其他亚洲国家常被用作调味剂,含有丰富的亚油酸。芝麻油掺假是一个长期存在的问题。有研究^[7]利用GC将芝麻油与其他植物油(棉籽油、棕榈油、菜籽油、大豆油、葵花籽油)进行区分,当掺假油掺入比例不低于5%时均可进行检测,PCA结果显示,通过GC可以有效地将芝麻油纯品和掺假

品区分,且可根据掺假物的种类对掺假品进行分类,正确率为100%。总的来说,GC是一种自动化方法,准确率高,误差小,满足日常食品检测的要求,为芝麻油掺假的检测和定量提供了一种有价值的工具。

2.6 其他油

椰子是热带地区最重要的油料作物之一,不同品种椰子油中的TAG组成不同。因此,每种椰子油中主要TAG的表征对于其在各种工业和食品中的应用非常重要。ESI-MS可以对不同品种椰子油的脂质特征进行简单、快速的测定,其根据不同品种椰子油的TAG组成有效地表征其脂质特征,从而进行质量控制和掺假筛选^[47]。由于与高亚油酸植物油的掺假物具有类似的脂肪酸组成,核桃油的鉴别具有挑战性。SFC-Q-TOF-MS可在10 min内对高亚油酸植物油样品中的59个潜在的TAG进行定量分析,在掺假量大于或等于5%和20%时,测定的平均正确率分别达到88%和98%^[48]。采用HPLC可以对摩洛哥油中的生育酚异构体(α -、 γ -、 δ -生育酚)的指纹图谱进行检测,从而辨别摩洛哥坚果油的真伪,该方法具有良好的可操作性,可以检测出掺假比例大于5%(葵花籽油、橄榄油和大豆油)和大于15%(玉米油)的摩洛哥坚果油样品^[49]。类似地,张九凯等^[50]采用UPLC-Q-TOF-MS对沙棘油及其不同浓度梯度掺假油的脂质分子组成、甘油酯酰基链组成等进行检测,根据经归一化处理的甘油酯建立PCA、OPLS-DA模型,发现各浓度梯度食用油均有明显差异,证明该脂质组学技术能够对不同种类油的掺假浓度进行推测鉴别。

3 结语

油脂组学的分析方法被证明是植物油加工过程中脂质成分鉴定和安全评估的有力工具,可以从分子水平研究加工过程对油脂组分的影响,为探索绿色健康、安全高效的加工方式提供依据。与此同时,因其具有高灵敏度、高通量、操作简便、样品量少等特点,在油脂成分分析、真伪鉴定、原料溯源、品质控制方面具有应用优势,随着分析技术的逐步发展,其在油脂加工及品质鉴定等方面会得到更广泛的应用。

参考文献:

- [1] KOZUB A, NIKOLAICHUK H, PRZYKAZA K, et al. Lipidomic characteristics of three edible cold-pressed oils by LC/Q-TOF for simple quality and authenticity assurance [J/OL]. Food Chem, 2023, 415: 135761 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem>.

2023. 135761.
- [2] 杜润峰, 徐勇将, 刘元法. 油脂组学的发展及其应用[J]. 食品科学, 2021, 42(23): 349-354.
- [3] SHI T, ZHU M, CHEN Y, et al. ¹H NMR combined with chemometrics for the rapid detection of adulteration in camellia oils[J]. Food Chem, 2018, 242: 308-315.
- [4] SHI T, WU G, JIN Q, et al. Detection of camellia oil adulteration using chemometrics based on fatty acids GC fingerprints and phytosterols GC-MS fingerprints[J/OL]. Food Chem, 2021, 352: 129422 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.129422>.
- [5] RUIZ-SAMBLÁS C, MARINI F, CUADROS-RODRÍGUEZ L, et al. Quantification of blending of olive oils and edible vegetable oils by triacylglycerol fingerprint gas chromatography and chemometric tools [J]. J Chromatogr B, 2012, 910: 71-77.
- [6] OZULKU G, YILDIRIM R M, TOKER O S, et al. Rapid detection of adulteration of cold pressed sesame oil adulterated with hazelnut, canola, and sunflower oils using ATR-FTIR spectroscopy combined with chemometric[J]. Food Control, 2017, 82: 212-216.
- [7] PENG D, BI Y, REN X, et al. Detection and quantification of adulteration of sesame oils with vegetable oils using gas chromatography and multivariate data analysis [J]. Food Chem, 2015, 188: 415-421.
- [8] THEODORIDIS G A, GIKA H G, WANT E J, et al. Liquid chromatography-mass spectrometry based global metabolite profiling: A review [J]. Anal Chim Acta, 2012, 711: 7-16.
- [9] GIKA H G, THEODORIDIS G A, PLUMB R S, et al. Current practice of liquid chromatography-mass spectrometry in metabolomics and metabonomics [J]. J Pharm Biomed Anal, 2014, 87: 12-25.
- [10] LV W, SHI X, WANG S, et al. Multidimensional liquid chromatography-mass spectrometry for metabolomic and lipidomic analyses [J/OL]. Trac-Trends Anal Chem, 2019, 120: 115302 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.001>.
- [11] 韩梅, 黄有军. 脂质组学分析方法及其应用进展 [J]. 现代园艺, 2022, 45(7): 29-32, 38.
- [12] HU Q, ZHANG J, XING R, et al. Integration of lipidomics and metabolomics for the authentication of camellia oil by ultra-performance liquid chromatography quadrupole time-of-flight mass spectrometry coupled with chemometrics [J/OL]. Food Chem, 2022, 373 (Pt B): 131534 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131534>.
- [13] WEI W, SUN C, JIANG W, et al. Triacylglycerols fingerprint of edible vegetable oils by ultra-performance liquid chromatography-Q-TOF-MS [J/OL]. LWT-Food Sci Technol, 2019, 112: 108261 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.108261>.
- [14] BAKHYTKYZY I, HEWELT-BELKA W, KOT-WASIK A. A comprehensive lipidomic analysis of oilseeds using LC-Q-TOF-MS and dispersive micro-solid phase (D- μ -SPE) extraction techniques [J/OL]. J Food Compos Anal, 2023, 116: 105037 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.105037>.
- [15] NOLVACHAI Y, KULSING C, MARRIOTT P J. Multidimensional gas chromatography in food analysis [J]. Trac Trends Anal Chem, 2017, 96: 124-137.
- [16] SALES C, CERVERA M I, GIL R, et al. Quality classification of Spanish olive oils by untargeted gas chromatography coupled to hybrid quadrupole-time of flight mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization and metabolomics-based statistical approach [J]. Food Chem, 2017, 216: 365-373.
- [17] WU L, ZHAO J, WU L, et al. Simultaneous determination of squalene, tocopherols and phytosterols in edible vegetable oil by SPE combined with saponification and GC-MS [J/OL]. LWT-Food Sci Technol, 2022, 169: 114026 [2023-04-01]. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.114026>.
- [18] KAMATOU G P P, VILJOEN A M. Comparison of fatty acid methyl esters of palm and palmist oils determined by GC \times GC-TOF-MS and GC-MS/FID [J]. S Afr J Bot, 2017, 112: 483-488.
- [19] ASHRAF-KHORASSANI M, ISAAC G, RAINVILLE P, et al. Study of ultrahigh performance supercritical chromatography to measure free fatty acids without fatty acid ester preparation [J]. J Chromatogr B, 2015, 997: 45-55.
- [20] QU S, DU Z, ZHANG Y. Direct detection of free fatty acids in edible oils using supercritical fluid chromatography coupled with mass spectrometry [J]. Food Chem, 2015, 170: 463-469.
- [21] LEI F, LI C, ZHOU S, et al. Hyphenation of supercritical fluid chromatography with tandem mass spectrometry for fast determination of four aflatoxins in edible oil [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2016, 30 (Suppl 1): 122-127.
- [22] HORI K, MATSUBARA A, UCHIKATA T, et al. High-throughput and sensitive analysis of 3-monochloropropane-1,2-diol fatty acid esters in edible oils by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J Chromatogr A, 2012, 1250: 99-104.
- [23] LEE J W, NAGAI T, GOTOH N, et al. Profiling of regioisomeric triacylglycerols in edible oils by supercritical fluid chromatography/tandem mass spectrometry [J]. J

- Chromatogr B, 2014, 966: 193 – 199.
- [24] TANG G, HUANG Y, ZHANG T, et al. Determination of phenolic acids in extra virgin olive oil using supercritical fluid chromatography coupled with single quadrupole mass spectrometry[J]. J Pharm Biomed Anal, 2018, 157: 217 – 225.
- [25] JAYANTHA J B S K, MASHAYEKHY RAD F, VIDANARACHCHI J K, et al. A fast ultra performance supercritical fluid chromatography – tandem mass spectrometric method for profiling of targeted phytosterols [J/OL]. J Chromatogr B, 2023, 1225: 123737[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2023.123737>.
- [26] MARRIOTT P J, CHIN S T, NOLVACHAI Y. Techniques and application in comprehensive multidimensional gas chromatography – mass spectrometry [J/OL]. J Chromatogr A, 2021, 1636: 461788[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461788>.
- [27] TRANCHIDA P Q, ZOCCALI M, PURCARO G, et al. A rapid multidimensional liquid – gas chromatography method for the analysis of mineral oil saturated hydrocarbons in vegetable oils [J]. J Chromatogr A, 2011, 1218(42): 7476 – 7480.
- [28] WAKTOLA H D, KULSING C, NOLVACHAI Y, et al. High temperature multidimensional gas chromatographic approach for improved separation of triacylglycerols in olive oil[J]. J Chromatogr A, 2018, 1549: 77 – 84.
- [29] RASHEED D M, SERAG A, ABDEL SHAKOUR Z T, et al. Novel trends and applications of multidimensional chromatography in the analysis of food, cosmetics and medicine bearing essential oils[J/OL]. Talanta, 2021, 223(Pt 1): 121710[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121710>.
- [30] HAN X, YANG K, GROSS R W. Multi – dimensional mass spectrometry – based shotgun lipidomics and novel strategies for lipidomic analyses[J]. Mass Spectrom Rev, 2012, 31(1): 134 – 178.
- [31] XIE Y, WEI F, XU S, et al. Profiling and quantification of lipids in cold – pressed rapeseed oils based on direct infusion electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Food Chem, 2019, 285: 194 – 203.
- [32] CAPRIOTTI A L, CERRATO A, AITA S E, et al. Degradation of the polar lipid and fatty acid molecular species in extra virgin olive oil during storage based on shotgun lipidomics [J/OL]. J Chromatogr A, 2021, 1639: 461881[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2021.461881>.
- [33] GUAN X L, RIEZMAN I, WENK M R, et al. Yeast lipid analysis and quantification by mass spectrometry [J]. Methods Enzymol, 2010, 470: 369 – 391.
- [34] LOIZIDES – MANGOLD U. On the future of mass – spectrometry – based lipidomics[J]. FEBS J, 2013, 280(12): 2817 – 2829.
- [35] LV X, WEI F, XU S, et al. Shotgun lipidomic analysis of simple lipids in rapeseed oil by electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. Oil Crop Sci, 2018, 3(4): 247 – 257.
- [36] QUINTANILLA – CASAS B, STROCCHI G, BUSTAMANTE J, et al. Large – scale evaluation of shotgun triacylglycerol profiling for the fast detection of olive oil adulteration [J/OL]. Food Control, 2021, 123: 107851[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2020.107851>.
- [37] SCHWINGSHACKL L, HOFFMANN G. Monounsaturated fatty acids and risk of cardiovascular disease: Synopsis of the evidence available from systematic reviews and meta – analyses[J]. Nutrients, 2012, 4(12): 1989 – 2007.
- [38] ALVES E, MELO T, REY F, et al. Polar lipid profiling of olive oils as a useful tool in helping to decipher their unique fingerprint [J]. LWT – Food Sci Technol, 2016, 74: 371 – 377.
- [39] ALVES E, DOMINGUES M R M, DOMINGUES P. Polar lipids from olives and olive oil: A review on their identification, significance and potential biotechnological applications[J/OL]. Foods, 2018, 7(7): 109[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.3390/foods7070109>.
- [40] LOZANO – CASTELLÓN J, ROCCHETTI G, VALLVERDÚ – QUERALT A, et al. New insights into the lipidomic response of CaCo – 2 cells to differently cooked and *in vitro* digested extra – virgin olive oils[J/OL]. Food Res Int, 2022, 155: 111030[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111030>.
- [41] MENG X, YIN C, YUAN L, et al. Rapid detection of adulteration of olive oil with soybean oil combined with chemometrics by Fourier transform infrared, visible – near – infrared and excitation – emission matrix fluorescence spectroscopy: A comparative study [J/OL]. Food Chem, 2023, 405(Pt A): 134828[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134828>.
- [42] VIEIRA L S, ASSIS C, DE QUEIROZ M E L R, et al. Building robust models for identification of adulteration in olive oil using FT – NIR, PLS – DA and variable selection [J/OL]. Food Chem, 2021, 345: 128866[2023 – 04 – 01]. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128866>.

从表5可看出,分别采用研磨和万能粉碎机进行粉碎,过0.6 mm(30目)筛后,筛下物的粗蛋白质含量较筛分前提高。折算后粗蛋白质含量可达到70%以上。因此,棉仁中含壳率为5%时,在保证6号溶剂充分萃取的条件下,将残油控制在0.7%以下,甲醇溶液体积分数按照70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%萃取6次,蒸脱烘干控制水分在5%以下,经过粉碎过0.6 mm(30目)筛后,能够产出筛下物质量占比约50%、粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕。

3 结 论

通过调整原料的含壳率、甲醇溶液萃取工艺参数以及成品粉碎筛分等条件进行粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕生产工艺的探究试验。确定了两种制备方法。

方法一:原料棉仁中含壳率为2%时,在保证6号溶剂充分萃取的条件下,控制粕中残油在0.7%以下;每次按照料液比1:3加入甲醇溶液浸泡萃取30 min,其中甲醇溶液体积分数按照60% - 70% - 80% - 90%从低浓度到高浓度加入,共萃取4次,蒸脱烘干控制水分5%以下。

方法二:原料棉仁中含壳率为5%时,在保证6

号溶剂充分萃取的条件下,控制粕中残油在0.7%以下;每次按照料液比1:2加入甲醇溶液淋液萃取,其中甲醇溶液体积分数按照70% - 70% - 70% - 70% - 80% - 90%从低浓度到高浓度加入,共萃取6次,蒸脱烘干控制水分在5%以下,经粉碎过0.6 mm(30目)筛后,能够产出筛下物质量占比约50%、粗蛋白质含量为70%的脱酚棉籽粕。

参考文献:

- [1] 马梦婷,王艺静,王青林,等. 超声波辅助碱法提取棉籽蛋白工艺条件的优化[J]. 食品工业,2017(8):66 - 71.
- [2] 周人楷,张文龙,童惠英,等. 棉籽加工中棉籽粕蛋白质含量和棉籽油色泽的控制[J]. 中国油脂,2017,42(5):149 - 151.
- [3] 严全根,朱晓鸣,杨云霞,等. 饲料中棉籽粕替代鱼粉蛋白对草鱼的生长、血液生理指标和鱼体组成的影响[J]. 水生生物学报,2014,38(2):362 - 369.
- [4] 贾晓锋,李爱科,姚军虎,等. 固态发酵对棉籽粕棉酚脱毒及蛋白降解的影响[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版),2009,37(3):49 - 54.
- [5] 邵会,韩文杰,韩建峰,等. 影响低温棉籽蛋白KOH蛋白质溶解度因素的研究[J]. 中国油脂,2016,41(5):30 - 33.
- [6] FERREIRA J A, SANTOS J M, BREITKREITZ M C, 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[J]. Food Res Int, 2019, 123: 189 - 197.
- [7] ZHANG J J, GAO Y, ZHAO M L, et al. Detection of walnut oil adulterated with high - linoleic acid vegetable oils using triacylglycerol pseudotargeted method based on SFC - QTOF - MS[J/OL]. Food Chem, 2023, 416: 135837[2023 - 04 - 01]. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2023.135837.
- [8] ÇELİK S E, ASFOOR A, ŞENOL O, et al. Screening method for argan oil adulteration with vegetable oils: An online HPLC assay with postcolumn detection utilizing chemometric multivariate analysis[J]. J Agric Food Chem, 2019, 67(29): 8279 - 8289.
- [9] 张九凯,徐冰冰,韩建勋,等. 基于脂质组学的沙棘油及其掺假油的甘油酯组成比较分析[J]. 中国食品学报,2021,21(11):144 - 158.
- [10] ZHOU X, ZHANG Q, CHEN X, et al. In - situ assessment of olive oil adulteration with soybean oil based on thermogravimetric - gas chromatography/mass spectrometry combined with chemometrics[J/OL]. Food Control, 2021, 130: 108251[2023 - 04 - 01]. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108251.
- [11] GREEN H S, LI X, DE PRA M, et al. A rapid method for the detection of extra virgin olive oil adulteration using UHPLC - CAD profiling of triacylglycerols and PCA[J/OL]. Food Control, 2020, 107: 106773[2023 - 04 - 01]. https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2019.106773.
- [12] 李庆杨,沈丹玉,莫润宏,等. 基于脂质组学的油茶籽油脂质轮廓与功能特性分析[J]. 中国粮油学报,2023,38(7):133 - 139.
- [13] WANG J, HAN Y, WANG X, et al. Adulteration detection of Qinghai - Tibet Plateau flaxseed oil using HPLC - ELSD profiling of triacylglycerols and chemometrics[J/OL]. LWT - Food Sci Technol, 2022, 160: 113300[2023 - 04 - 01]. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113300.

(上接第144页)