

不同产地菜籽油中微量元素的 ICP-MS/MS 法测定及统计比较

杨雯懿¹, 郝婧², 田佳于², 黄建华², 陈林²

(1. 中南大学 计算机学院, 长沙 410083; 2. 湖南省中医药研究院 中药研究所, 长沙 410013)

摘要: 研究菜籽油中微量元素含量的分布规律及其与菜籽油产地之间的关系。采用电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)法测定了 15 种菜籽油中 Be、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Ba、Hg、Pb 16 种微量元素的含量, 将测定数据进行标准化处理后利用 SPSS 主成分分析与聚类分析对微量元素的分布进行评价。结果表明: 菜籽油经煤油稀释后直接进样分析, 在 MS/MS 模式下, 分别选择 O₂ 和 NH₃/He 为反应气, 利用 CRC 技术消除了质谱干扰; Fe、Mn、Cu、Zn、Sr、Ba 在 0~500 μg/kg 范围内相关系数大于等于 0.999 8, 其余 10 种分析元素在 0~50.0 μg/kg 范围内相关系数大于等于 0.999 6, 16 种元素的检出限为 1.05~20.30 ng/kg; 主成分分析结果显示累积方差的 84.487% 来自前 6 个主成分, 菜籽油的特征元素为 Mn、Fe、Cu、Sr, 聚类分析将 15 种菜籽油聚为 3 类, 实现了不同产地菜籽油的初步判别。通过微量元素的主成分分析与聚类分析, 可对菜籽油进行有效的产地溯源。

关键词: 菜籽油; 电感耦合等离子体串联质谱; 微量元素; 主成分分析; 聚类分析

中图分类号: O657.63; TS225.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2020)06-0120-06

Determination and statistical comparison of trace elements in rapeseed oil from different producing areas by ICP-MS/MS

YANG Wenyi¹, HAO Jing², TIAN Jiayu², HUANG Jianhua², CHEN Lin²

(1. School of Computer Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. Institute of Chinese Materia Medica, Hunan Academy of Traditional Chinese Medicine, Changsha 410013, China)

Abstract: The distribution of trace elements in rapeseed oil and the relationship between trace elements and the producing areas of rapeseed oils were investigated. The 16 trace elements of Be, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Ba, Hg and Pb in the 15 rapeseed oil samples were determined by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). SPSS principal component analysis and cluster analysis were applied to evaluate the distribution of trace elements of the determination results after data standardizing. The results showed that the rapeseed oil samples were analyzed after diluted with kerosene. In MS/MS mode, O₂ and NH₃/He were selected as reaction gas, and CRC technology was used to eliminate mass spectrum interference. The correlation coefficients of Fe, Mn, Cu, Zn, Sr and Ba were above 0.999 8 in the range of 0-500 μg/kg, and those of the other ten elements

were above 0.999 6 in 0-50.0 μg/kg. The detection of 16 elements was 1.05-20.30 ng/kg. Principal component analysis showed that 84.487% of the cumulative variances came from the first six principal components. Mn, Fe, Cu and Sr were the characteristic elements in rapeseed oil. Cluster analysis clustered 15 rapeseed

收稿日期: 2019-10-13; 修回日期: 2020-03-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(81603400); 长沙市杰出创新青年培养计划(kq1802017); 长沙市科技计划项目(kq1901067); 湖南省中医药研究院科研项目(201805)

作者简介: 杨雯懿(2001), 女, 在读本科, 专业为数据科学与大数据技术(E-mail) yangwenyi86@163.com。

通信作者: 陈林, 助理研究员(E-mail) lchencs@163.com。

oil samples into three groups, which could realize the preliminary discrimination of rapeseed oil from different producing areas. The principal components analysis and cluster analysis of trace elements could be effectively traced the producing areas of rapeseed oils.

Key words: rapeseed oil; inductively coupled plasma tandem mass spectrometry; trace element; principal component analysis; cluster analysis

菜籽油富含人体所需的多种营养活性成分,这些成分是人们日常膳食结构中必不可少的组成部分^[1-2]。食用油脂的总体质量根据有机成分所产生的烹调性能来确定,但其无机成分会影响安全性以及质量稳定性^[3-5]。有研究^[6]表明,食用油脂中的部分无机元素具有自然氧化加速的作用,能改变油脂的口味和保质期。因此,准确测定菜籽油中的无机元素能为其安全性研究和质量控制提供依据。

菜籽油中微量元素取决于油料的生长环境,其含量分布离散且与菜籽油的产地密切相关,即使是相同元素在不同产地的菜籽油中都存在较大的差异。因此,对菜籽油中微量元素分析方法的线性范围和检出限提出了更高的要求。传统的原子光谱分析技术,包括原子吸收光谱(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)虽然具有极宽的线性范围,但检出限达不到微量元素的测定要求;电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)具有线性范围宽、检出限低和灵敏度高的特点^[7-9],却无法彻底消除质谱干扰^[10]。电感耦合等离子体串联质谱(ICP-MS/MS)是在带碰撞/反应池(CRC)的ICP-MS基础上附加一个四极杆质量过滤器(Q₁),与ICP-MS原有的四极杆质量过滤器

(Q₂)组成串联质谱(MS/MS),通过精准控制CRC内的反应历程和反应产物,充分发挥反应模式的最佳潜质,几乎可以消除所有质谱干扰^[11-13]。本研究采用煤油稀释菜籽油样品,应用ICP-MS/MS法测定其中Be、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Ba、Hg、Pb 16种微量元素,在MS/MS模式下,分别选择O₂和NH₃/He为反应气利用CRC技术消除质谱干扰,采用所建立的方法分析了15种菜籽油样品,并利用SPSS主成分分析和聚类分析法探讨菜籽油特征元素和微量元素与菜籽油产地的关系,旨在为菜籽油的质量控制和产地溯源提供科学方法。

1 材料与方法

1.1 实验材料

1 000 mg/kg的Be、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Ba、Hg、Pb标准有机油,美国Spex Certiprep公司;1 000 mg/kg的Li、Sc、Y、In、Bi混合内标元素有机油,美国Spex Certiprep公司;优级纯煤油,美国Spectrum公司;15种一级冷榨菜籽油(分别产于湖南、湖北、重庆),购于大型农贸市场。

Agilent8800 ICP-MS/MS,美国Agilent公司。

优化后ICP-MS/MS的操作条件见表1。

表1 ICP-MS/MS操作条件

操作条件	参数
射频功率/W	1 550
等离子气流速/(L/min)	15
载气(加入20% O ₂)流速/(L/min)	0.60
补偿气流速/(L/min)	0.10
采样深度/mm	8
反应气 O ₂ 流速/(mL/min)	0.40
反应气 NH ₃ /He(体积比1:9)流速/(mL/min)	3.0
雾化室温度/℃	0
八极杆偏置电压	-20 V(NH ₃ /He), -18 V(O ₂)
动能歧视电压	-8 V(NH ₃ /He), -8 V(O ₂)
质量对 Q ₁ →Q ₂	Be. 9→9; Ti. 48→150; Cr. 52→68; Mn. 55→71; Fe. 56→90; Co. 59→93; Ni. 60→111; Cu. 63→97; Zn. 66→83; As. 75→91; Se. 78→94; Sr. 88→88; Cd. 111→111; Ba. 137→137; Hg. 202→202; Pb. 208→208。

1.2 实验方法

1.2.1 菜籽油中微量元素的测定

将菜籽油样品用煤油稀释3倍后直接进样,在

优化的操作条件下利用ICP-MS/MS进行测定,通过内标混合T型接头分别在所有上机测试品中在线加入1 mg/kg的Li、Sc、Y、In、Bi混合内标元素,以

匹配不同基体消除黏度差别。

1.2.2 数据处理

利用 ICP-MS/MS 自带的 MassHunter 工作站软件绘制校准曲线,通过校准曲线得到 15 种菜籽油样品中 16 种微量元素的含量,组成 15×16 的原始数据分析矩阵,应用 SPSS 25 软件进行主成分分析和聚类分析。

2 结果与讨论

2.1 ICP-MS/MS 分析

菜籽油经煤油稀释后直接分析,样品复杂基质所形成的多原子离子对多种分析元素构成严重干

扰,实验采用 ICP-MS/MS 的双四极杆过滤器进行消除。在 MS/MS 模式下,设置 Q_1 的质荷比(m/z),作为单位质量过滤器的 Q_1 只允许与分析离子具有相同 m/z 的离子进入 CRC,阻止来自样品基质和等离子体的大量干扰离子进入 CRC,在 CRC 内通入反应气,使来自 Q_1 的离子与反应气发生质量转移反应,从而使分析离子或干扰离子的 m/z 产生差异,通过设置 Q_2 的 m/z 对来自 CRC 的反应产物离子进行分离,消除 Q_1 无法消除的干扰离子。本实验在 MS/MS 模式下消除质谱干扰的工作原理见图 1。

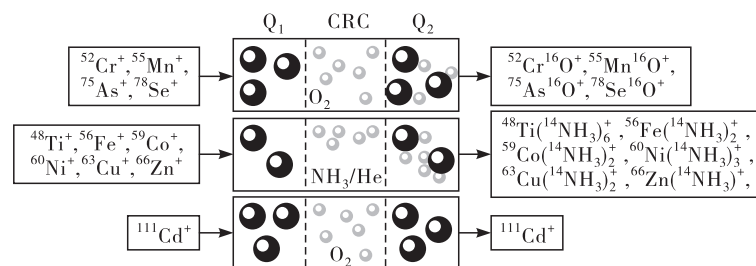


图 1 在 MS/MS 模式下消除质谱干扰的工作原理

2.1.1 数据采集模式

在 MS/MS 的 O_2 反应模式下, $^{52}Cr^+$ 、 $^{55}Mn^+$ 、 $^{75}As^+$ 、 $^{78}Se^+$ 能与 O_2 发生质量转移反应生成相应的氧化物离子,而干扰离子并不能与 O_2 发生反应。本实验采用 O_2 质量转移法通过测定 $^{52}Cr^{16}O^+$ 、 $^{55}Mn^{16}O^+$ 、 $^{75}As^{16}O^+$ 、 $^{78}Se^{16}O^+$ 进行数据采集; $^{111}Cd^+$ 不与 O_2 反应,而 $^{111}Cd^+$ 的干扰离子能与 O_2 反应,本实验采用 O_2 原位质量法采集 Cd 的质谱数据^[14]。在 MS/MS 的 NH_3/He 反应模式下, $^{48}Ti^+$ 、 $^{56}Fe^+$ 、 $^{59}Co^+$ 、 $^{60}Ni^+$ 、 $^{63}Cu^+$ 、 $^{66}Zn^+$ 能与 NH_3 反应生成团簇离子,通过扫描产物离子发现,团簇离子 $^{48}Ti(^{14}NH_3)_6^+$ 、 $^{56}Fe(^{14}NH_3)_2^+$ 、 $^{59}Co(^{14}NH_3)_2^+$ 、 $^{60}Ni(^{14}NH_3)_3^+$ 、 $^{63}Cu(^{14}NH_3)_2^+$ 、 $^{66}Zn(^{14}NH_3)^+$ 丰度高且无干扰,本实验采用 NH_3 质量转移法通过测定这些团簇离子采集分析元素 Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Zn 的

质谱数据。选择 9Be 、 ^{88}Sr 、 ^{137}Ba 、 ^{202}Hg 、 ^{208}Pb 为分析同位素,通过扫描发现,这些同位素几乎不存在质谱干扰,为确保分析灵敏度,不使用 CRC,在单四极杆(SQ, Q_1 仅作为质谱通道)无气模式下采集 Be、Sr、Ba、Hg、Pb 的质谱数据。

2.1.2 校准数据和检出限

分别配制不同浓度梯度的分析元素混合标准有机油,按所建立的方法进行测定,经 Mass-Hunter 工作站软件获取校准数据,结果见表 2。从表 2 可以看出,Fe、Mn、Cu、Zn、Sr、Ba 在 $0 \sim 500 \mu g/kg$ 范围内的线性相关系数大于等于 0.999 8,其余 10 种分析元素在 $0 \sim 50.0 \mu g/kg$ 范围内的线性相关系数大于等于 0.999 6,表明所有分析元素具有良好的线性关系,16 种元素的检出限为 $1.05 \sim 20.30 ng/kg$ 。

表 2 分析元素的校准数据和检出限 ($n = 11$)

元素	线性范围/ ($\mu g/kg$)	相关系数 (R)	检出限/ (ng/kg)	元素	线性范围/ ($\mu g/kg$)	相关系数 (R)	检出限/ (ng/kg)
Be	0 ~ 50.0	0.999 9	11.90	Zn	0 ~ 500	0.999 9	20.30
Ti	0 ~ 50.0	0.999 7	2.85	As	0 ~ 50.0	1.000 0	5.19
Cr	0 ~ 50.0	1.000 0	5.30	Se	0 ~ 50.0	0.999 8	3.60
Mn	0 ~ 500	0.999 8	8.72	Sr	0 ~ 500	0.999 9	11.40
Fe	0 ~ 500	1.000 0	17.60	Cd	0 ~ 50.0	0.999 9	7.65
Co	0 ~ 50.0	0.999 6	1.05	Ba	0 ~ 500	1.000 0	9.58
Ni	0 ~ 50.0	0.999 9	10.20	Hg	0 ~ 50.0	0.999 7	3.40
Cu	0 ~ 500	1.000 0	13.80	Pb	0 ~ 50.0	0.999 9	6.27

2.1.3 菜籽油中微量元素的含量

采用 ICP-MS/MS 对我国 3 个不同产地(湖南、湖北和重庆)的 15 种菜籽油进行测定,其中 8 种产于湖南(样品编号为 HN1、HN2、HN3、HN4、HN5、HN6、HN7、HN8),4 种产于湖北(样品编号为 HB1、HB2、HB3、HB4),3 种产于重庆(样品编号为 CQ1、CQ2、CQ3),每个样品重复测定 6 次,结果见表 3。采用 SPSS 25 的正态性检验对 15 种菜籽油中的 16 种微量元素进行 K-S 检验,

Be、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Sr、Cd、Ba、Hg、Pb 的显著性(双侧) P 值分别为 0.101、0.215、0.149、0.231、0.240、0.127、0.215、0.229、0.097、0.135、0.113、0.185、0.195、0.175、0.128、0.130,均大于显著水平($\alpha = 0.05$),表明 15 种菜籽油中的 16 种微量元素含量数据均服从正态分布。从表 3 可以看出,菜籽油中 Fe、Cu、Zn 的含量相对较高,毒理性元素 Cd、Hg、Pb 的含量远低于 GB 2762—2017 所规定的限量值,食用安全。

表 3 菜籽油中微量元素的分析结果($n=6$)

样品编号	Be	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
HN1	0.93	0.69	1.15	2.16	12.90	1.10	0.82	3.26	3.94	0.75	0.35	0.72	0.75	0.90	0.68	0.58
HN2	1.29	0.72	1.60	1.87	12.20	0.38	0.57	5.30	5.26	0.67	0.44	0.39	0.95	3.07	0.48	1.10
HN3	0.98	1.29	2.52	2.16	13.90	1.03	2.36	6.97	3.30	0.80	0.56	0.36	0.40	2.10	0.50	0.76
HN4	1.78	2.57	3.84	1.90	10.80	1.25	0.67	4.30	3.45	0.91	0.66	0.26	0.70	1.83	0.50	0.35
HN5	0.86	1.55	3.17	0.64	10.70	0.40	0.89	7.06	4.18	1.15	0.30	0.20	0.96	0.34	0.71	0.97
HN6	1.15	0.38	1.25	2.43	11.60	0.64	1.58	10.60	7.19	0.43	0.92	0.38	0.46	0.80	0.31	0.81
HN7	1.34	0.46	1.06	3.68	17.20	0.66	1.02	2.81	2.18	1.20	1.03	0.88	2.43	2.19	0.67	0.83
HN8	0.59	0.62	1.03	3.27	20.10	0.71	1.64	6.18	4.87	0.74	0.96	0.52	2.27	1.25	0.43	0.32
HB1	1.46	0.74	2.39	6.10	54.10	0.80	0.71	16.50	1.23	1.36	0.41	0.84	0.52	3.38	0.20	0.39
HB2	1.05	0.32	1.92	10.50	61.20	0.45	1.10	23.40	0.84	0.28	1.08	1.41	0.38	2.60	0.30	0.47
HB3	0.87	0.67	2.31	5.82	67.10	0.30	0.51	32.30	2.05	0.62	0.87	1.43	2.21	1.22	0.45	1.37
HB4	0.65	0.85	2.71	14.30	75.00	0.93	1.34	20.70	1.70	1.06	0.70	1.49	1.33	0.77	0.55	0.41
CQ1	1.64	0.94	1.78	4.91	41.50	0.97	3.56	25.20	3.08	0.80	0.60	0.62	3.51	0.77	0.39	1.01
CQ2	1.21	0.61	1.40	3.05	36.90	1.05	0.93	21.90	2.72	0.48	0.81	0.57	2.30	2.01	0.40	0.62
CQ3	0.72	1.20	1.33	16.20	44.50	0.82	1.16	26.80	0.63	0.37	1.16	0.60	1.19	0.65	0.34	1.04

2.2 主成分分析

采用 SPSS 25 对 15 种菜籽油中微量元素 16 种变量进行主成分分析。

2.2.1 微量元素的相关性分析(见表 4)

从表 4 可以看出,16 种元素两两之间具有较高的相关性,其中大部分显著相关,少数极显著相关。因此,采用主成分分析可用于微量元素的相关性分析。

表 4 微量元素的相关系数矩阵

微量元素	Be	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Sr	Cd	Ba	Hg	Pb
Be	1.000															
Ti	0.306*	1.000														
Cr	0.248*	0.774**	1.000													
Mn	-0.392*	-0.150	-0.056	1.000												
Fe	-0.229*	-0.305*	0.097	0.760**	1.000											
Co	0.299*	0.435**	0.139	-0.019	-0.158	1.000										
Ni	0.114	-0.037	-0.138	0.010	-0.022	0.301*	1.000									
Cu	-0.152	-0.239*	-0.012	0.653**	0.849**	-0.177	0.140	1.000								
Zn	0.056	-0.009	-0.164	-0.699**	-0.725**	-0.078	0.116	-0.582**	1.000							
As	0.231*	0.269*	0.406**	-0.231*	-0.083	0.124	-0.068	-0.394*	-0.094	1.000						
Se	-0.237*	-0.318*	-0.420**	0.511**	0.302*	-0.156	0.032	0.391*	-0.278*	-0.544**	1.000					
Sr	-0.289*	-0.482**	-0.053	0.619**	0.863**	-0.259*	-0.156	0.595**	-0.620**	-0.058	0.349*	1.000				
Cd	0.091	-0.199	-0.324*	-0.015	0.180	0.014	0.417**	0.324*	-0.098	0.053	0.232*	0.133	1.000			
Ba	0.447**	-0.169	0.007	-0.149	0.035	-0.093	-0.306*	-0.153	-0.204*	0.139	-0.080	0.080	-0.261*	1.000		
Hg	-0.185	0.253*	0.138	-0.349*	-0.430**	0.043	-0.144	-0.534**	0.191	0.385*	-0.353*	-0.145	0.103	-0.360*	1.000	
Pb	-0.049	-0.103	-0.139	-0.044	-0.007	-0.529**	0.055	0.324*	0.073	-0.220*	0.020	-0.038	0.297*	-0.238*	0.130	1.000

注: * 显著相关, ** 极显著相关。

2.2.2 微量元素的因子分析(见表5)

表5 主成分分析特征值和总体方差描述

主成分	特征值	方差/%	累积方差/%	主成分	特征值	方差/%	累积方差/%
1	4.696	29.351	29.351	9	0.439	2.744	94.873
2	2.527	15.794	45.145	10	0.335	2.091	96.964
3	1.863	11.647	56.792	11	0.246	1.538	98.502
4	1.738	10.864	67.656	12	0.109	0.679	99.181
5	1.427	8.917	76.573	13	0.100	0.627	99.808
6	1.266	7.914	84.487	14	0.031	0.192	100.000
7	0.765	4.782	89.269	15	1.878E-16	1.174E-15	100.000
8	0.458	2.860	92.129	16	1.505E-17	9.403E-17	100.000

根据主成分累积方差不低于80%且特征值大于1的原则确定主成分个数。从表5可以看出,前6个主成分的累积方差达到84.487%,包含了菜籽油中16种微量元素含量的大部分信息,本实验提取6个主成分来评判菜籽油中微量元素的分布。

总方差的84.487%是由前6个主成分因子所贡献,根据主成分因子成分矩阵(见表6),建立第一主成分 F_1 、第二主成分 F_2 、第三主成分 F_3 、第四主成分 F_4 、第五主成分 F_5 、第六主成分 F_6 得分模型。

表6 微量元素的因子分析

元素	荷载值						元素	荷载值					
	主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	主成分5	主成分6		主成分1	主成分2	主成分3	主成分4	主成分5	主成分6
Be	-0.375	0.302	-0.016	0.569	0.517	-0.151	Zn	-0.645	-0.585	-0.094	0.048	-0.090	-0.115
Ti	-0.523	0.529	0.413	-0.064	-0.159	-0.405	As	-0.412	0.481	0.092	-0.260	0.368	0.470
Cr	-0.284	0.751	0.208	-0.257	0.057	-0.373	Se	0.636	-0.278	-0.031	0.225	-0.286	-0.037
Mn	0.813	0.272	0.141	-0.063	-0.308	-0.014	Sr	0.801	0.238	-0.106	-0.241	0.112	0.290
Fe	0.878	0.379	0.076	-0.079	0.133	0.048	Cd	0.240	-0.335	0.557	0.139	0.489	0.317
Co	-0.292	0.372	0.426	0.498	-0.360	0.256	Ba	-0.031	0.336	-0.757	0.354	0.349	0.070
Ni	0.020	-0.242	0.630	0.479	0.075	0.101	Hg	-0.488	-0.102	0.265	-0.642	-0.007	0.340
Cu	0.857	0.094	0.263	0.060	0.183	-0.302	Pb	0.147	-0.474	0.193	-0.342	0.500	-0.481

$$F_1 = -0.375X_1 - 0.523X_2 - 0.284X_3 + 0.813X_4 + 0.878X_5 - 0.292X_6 + 0.020X_7 + 0.857X_8 - 0.645X_9 - 0.412X_{10} + 0.636X_{11} + 0.801X_{12} + 0.240X_{13} - 0.031X_{14} - 0.488X_{15} + 0.147X_{16}$$

$$F_2 = 0.302X_1 + 0.529X_2 + 0.751X_3 + 0.272X_4 + 0.379X_5 + 0.372X_6 - 0.242X_7 + 0.094X_8 - 0.585X_9 + 0.481X_{10} - 0.278X_{11} + 0.238X_{12} - 0.335X_{13} + 0.336X_{14} - 0.102X_{15} - 0.474X_{16}$$

$$F_3 = -0.016X_1 + 0.413X_2 + 0.208X_3 + 0.141X_4 + 0.076X_5 + 0.426X_6 + 0.630X_7 + 0.263X_8 - 0.094X_9 + 0.092X_{10} - 0.031X_{11} - 0.106X_{12} + 0.557X_{13} - 0.757X_{14} + 0.265X_{15} + 0.193X_{16}$$

$$F_4 = 0.569X_1 - 0.064X_2 - 0.257X_3 - 0.063X_4 - 0.079X_5 + 0.498X_6 + 0.479X_7 + 0.060X_8 + 0.048X_9 - 0.260X_{10} + 0.225X_{11} - 0.241X_{12} + 0.139X_{13} + 0.354X_{14} - 0.642X_{15} - 0.342X_{16}$$

$$F_5 = 0.517X_1 - 0.159X_2 + 0.057X_3 - 0.308X_4 +$$

$$0.133X_5 - 0.360X_6 + 0.075X_7 + 0.183X_8 - 0.090X_9 + 0.368X_{10} - 0.286X_{11} + 0.112X_{12} + 0.489X_{13} + 0.349X_{14} - 0.007X_{15} + 0.500X_{16}$$

$$F_6 = -0.151X_1 - 0.405X_2 - 0.373X_3 - 0.014X_4 + 0.048X_5 + 0.256X_6 + 0.101X_7 - 0.302X_8 - 0.115X_9 + 0.470X_{10} - 0.037X_{11} + 0.290X_{12} + 0.317X_{13} + 0.070X_{14} + 0.340X_{15} - 0.481X_{16}$$

其中,荷载值大于0.8为 F_1 的 X_4 、 X_5 、 X_8 、 X_{12} ,与对应的Mn、Fe、Cu、Sr有高度正相关性,其余主成分的荷载值均小于0.8。因此,所对应的Mn、Fe、Cu、Sr为菜籽油的特征元素。

2.3 聚类分析

采用SPSS 25对15种菜籽油进行样品聚类分析。原始数据经标准化处理后,选择聚类方法为组间连接,以欧氏距离平方为测量准则进行系统聚类分析,树状图结果见图2。从图2可以看出,按产地15种菜籽油很好地聚为了3类,表明菜籽油中微量元素的含量是菜籽油产地分类的良好指标,可用于

菜籽油的产地溯源分析。

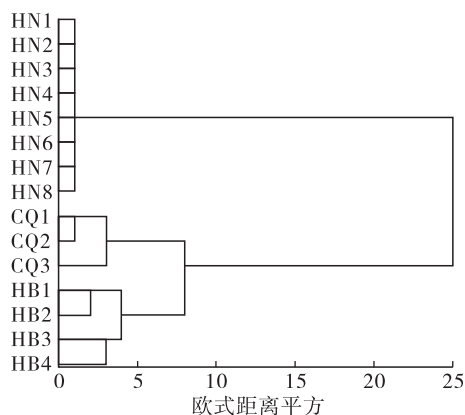


图2 不同菜籽油的聚类分析

3 结论

采用 ICP-MS/MS 测定了 15 种菜籽油中的 16 种微量元素,菜籽油经煤油稀释后直接进样分析,在 MS/MS 模式下,分别选择 O_2 和 NH_3/He 为反应气,利用 CRC 技术消除了质谱干扰。结果表明 Fe、Mn、Cu、Zn、Sr、Ba 在 0 ~ 500 $\mu g/kg$ 范围内相关系数大于等于 0.999 8,其余 10 种分析元素在 0 ~ 50.0 $\mu g/kg$ 范围内相关系数大于等于 0.999 6,16 种元素的检出限为 1.05 ~ 20.30 ng/kg 。将获得的原始数据分析矩阵标准化处理后,利用 SPSS 25 进行了主成分分析和聚类分析,提取 6 个主成分来评判菜籽油中微量元素的分布,确定了 Mn、Fe、Cu、Sr 是菜籽油的特征元素;根据微量元素的含量,聚类分析将 15 种菜籽油聚为 3 类,实现了菜籽油的产地溯源分析。

参考文献:

[1] 张亮,李世刚,曹培让,等. 制油工艺对菜籽油微量成分和氧化稳定性的影响[J]. 中国油脂, 2017, 42(2): 1-6.

[2] 刘阳,王春立,曹培让,等. 7 种食用植物油物性及氧化稳定性评价[J]. 中国油脂, 2017, 42(10): 63-68.

[3] ANTHEMIDIS A N, ARVANITIDIS V, STRATIS J A. On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Anal Chim Acta, 2005, 537(1/2): 271-278.

[4] 邱会东,赵波,张红,等. 食用植物油中重金属分析方

法的研究进展[J]. 中国油脂, 2017, 42(1): 76-79.

- [5] MENDIL D, ULUOZLU O D, TUZEN M, et al. Investigation of the levels of some element in edible oil samples produced in Turkey by atomic absorption spectrometry[J]. J Hazard Mater, 2009, 165(1/2/3): 724-728.
- [6] CHOE E, MIN D B. Mechanisms and factors for edible oil oxidation[J]. Compr Rev Food Sci F, 2006, 5(4): 169-186.
- [7] VEMI E R, LONDONIO A, BAZAN C, et al. REE profiling in basic volcanic rocks after ultrasonic sample treatment and ICPMS analysis with oxide ion formation in ICP enriched with O_2 [J]. Microchem J, 2017, 130: 14-20.
- [8] NARDI E P, EVANGELISTA F S, TORMEN L, et al. The use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of toxic and essential elements in different types of food samples[J]. Food Chem, 2009, 112(3): 727-732.
- [9] MILLOUR S, NOEL L, KADAR A, et al. Simultaneous analysis of 21 elements in foodstuffs by ICP-MS after closed-vessel microwave digestion: method validation[J]. J Food Comp Anal, 2011, 24(1): 111-120.
- [10] 林立,王琳琳. 采用 ICP-MS/MS 对硒和砷检测的质谱干扰[J]. 分析实验室, 2016, 35(3): 344-348.
- [11] WHITTY-LEVEILLE L, DROUIN E, CONSTANTIN M, et al. Scandium analysis in silicon-containing minerals by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry[J]. Spectrochim Acta B, 2016, 118: 112-118.
- [12] VETERE A, PRCFROCK D, SCHRADER W, et al. Quantitative and qualitative analysis of three classes of sulfur compounds in crude oil[J]. Angew Chem Int Edit, 2017, 56(36): 10933-10937.
- [13] NELSON J, HOPFER H, SILVA F, et al. Evaluation of GC-ICP-MS/MS as a new strategy for specific heteroatom detection of phosphorus, sulfur, and chlorine determination in foods[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(18): 4478-4483.
- [14] AMAIS R S, VIRGILIO A, SCHIAVO D, et al. Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for overcoming molybdenum oxide interferences on Cd determination in milk[J]. Microchem J, 2015, 120: 64-68.