

食品中脂肪酸的分析方法研究进展

谢璇洁¹, 程煜², 方小伟¹, 张兴磊^{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. 西北农林科技大学水利与建筑工程学院, 陕西杨凌 712100)

摘要: 脂肪酸是食品质量控制中的重要指标, 快速对其测定对于食品品质鉴定具有重要意义。分析脂肪酸的传统方法如色谱法及色谱质谱联用法的定量准确性较高, 但前处理繁琐、费时, 消耗大量有机试剂且对样品具有破坏性。近年来, 我国对食品安全极为重视, 高通量、无损、快速的检测方法在食品检测领域快速发展, 因此, 有必要对其进行总结综述。快检法如近红外光谱、核磁共振光谱及拉曼光谱与化学计量学、高光谱成像结合被广泛用于脂肪酸快速定量检测及可视化研究。直接质谱分析技术由于具有几乎无需样品前处理的特点, 检测脂肪酸时在灵敏度、选择性、高通量及分析速率等方面具备很大优势。该研究介绍了脂肪酸的传统检测方法, 并着重综述了光谱分析和直接质谱分析技术在食品脂肪酸检测中的应用进展, 进而为食品安全检测、真伪鉴别等提供新思路。

关键词: 脂肪酸; 色谱; 光谱; 直接质谱

文章编号: 1673-9078(2023)05-329-339

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2023.5.0677

Analytical Methods to Investigate Fatty Acids in Food

XIE Xuanjie¹, CHENG Yu², FANG Xiaowei¹, ZHANG Xinglei^{1*}

(1. Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

(2. College of Water Resources and Architectural Engineering, Northwest A&F University, Yangling 712100, China)

Abstract: Fatty acids are important indicators that can be used to rapidly determine food quality, which is of great significance. Traditional methods, such as chromatography and chromatography-mass spectrometry, used in the analysis of fatty acids have high quantitative accuracy. However, the required pretreatments are cumbersome, time-consuming, and destructive, and need large numbers of organic reagents. In recent years, food safety has become of great concern in China, and the rapid development of high-throughput, non-destructive, and expeditious detection methods for testing food renders it necessary to summarize novel approaches that are under development. Rapid detection methods such as near-infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, and Raman spectroscopy are widely combined with chemometrics and hyperspectral imaging for the rapid quantitative detection and visualization of fatty acids. Ambient mass spectrometry requires almost no sample preparation, meaning that the method has significant advantages in terms of sensitivity, selectivity, high-throughput, and speed in fatty acid detection. Both the traditional methods and the application progress of spectral analysis and ambient mass spectrometry in detecting food fatty acids are focused upon in this paper, providing new ideas for food safety detection and authenticity identification.

Key words: fatty acids; chromatography; spectrometry; ambient mass spectrometry

引文格式:

谢璇洁,程煜,方小伟,等.食品中脂肪酸的分析方法研究进展[J].现代食品科技,2023,39(5):329-339.

XIE Xuanjie, CHENG Yu, FANG Xiaowei, et al. Analytical methods to investigate fatty acids in food [J]. Modern Food Science and Technology, 2023, 39(5): 329-339.

脂肪酸是最简单的一种脂, 分类较多, 短链脂肪

收稿日期: 2022-05-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22164002); 江西省自然科学基金项目 (20212BAB20213003)

作者简介: 谢璇洁 (1996-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向: 有机质谱分析, E-mail: xxj961009@163.com

通讯作者: 张兴磊 (1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向: 直接质谱分析, E-mail: leizi8586@126.com

酸($C \leq 6$)、中链脂肪酸(C_7-C_{13})、长链脂肪酸($C_{13}-C_{21}$)及超长链脂肪酸($C \geq 22$)是碳链差异性的表现, 饱和脂肪酸、单不饱和脂肪酸及多不饱和脂肪酸是双键数目不同的呈现, 羟基、羧基、氧基、卤化基、硝基和氨基^[1]是区别不同共轭基团的体现。小麦等谷物产品^[2-5]及食用油^[6]等众多食品中都存有脂类, 脂类被视为食品加工中的重要原料, 成为人类获取能量和营养的来源之一。食品安全问题关乎国家经济与人民安全, 脂

脂肪酸是生物体内重要的营养物质和代谢产物^[7], 食品中脂肪酸的测定对分析食品的化学特性和进行食品质量监管具有很大价值。

脂肪酸在食品中经常以甘油三酯 (Triglyceride, TG) 方式呈现^[8]。色谱法及色谱质谱联用法测定脂肪酸有选择性好、精确性高的优势, 但它们需经过样品提取、纯化、衍生化等精细步骤, 显著增长了样品制备时间, 具有特异性低、适用范围受限等不足, 未能实现食品等复杂基质高通量分析的需求^[6]。近年来, 由于我国对食品安全领域的愈加重视, 一些快速检测技术在食品检测领域得到了广泛应用。近红外光谱、核磁共振光谱及拉曼光谱与化学计量学、高光谱成像结合可对食品进行快速准确、绿色无污染、无损检测分析, 同时还实现了脂肪酸的可视化研究。电喷雾解吸电离、电喷雾萃取电离及内部萃取电喷雾电离等直接离子化技术与多元统计学方法 (主成分分析、人工神经网络等) 结合在分析食品时具备几乎无需样品预处理、选择性强、灵敏度高、高通量分析的优势, 已为食品产地的溯源及食品真假的鉴别提供技术支撑。本文着重综述了快速检测技术在食品脂肪酸分析中应用进展, 以便为食品中脂肪酸的快速检测提供新思路。

1 传统检测法

1.1 色谱法

1.1.1 气相色谱法 (Gas Chromatography, GC)

GC 法作为检测脂肪酸的国家标准方法^[9], 它基于不同的基质和色谱柱分离特性^[8]的差异性, 利用高温使物质气化^[10], 按照理化性质不同的脂肪酸在气相色谱柱上保留时间的区别, 进而分离并检测结构差异的脂肪酸。脂肪酸是热敏性化合物, 高温的气相色谱容易引发分析物的裂解、聚合、脱羧等不良反应^[11], 因此, 一般在使用 GC 时需进行样品提取及甲酯化处理, 以降低分析物极性和挥发性, 促进色谱分离。GC 通常与配有火焰离子化检测 (Flame Ionization Detector, FID)^[12]、质谱检测器 (Mass Spectrometry Detector, MSD)^[2,13,14] 等不同的检测方法结合应用于食品分析。

前人通过传统的样品制备步骤, 用 GC-FID 研究了谷物^[12]、乳制品^[15-17]、食用油^[18] 等不同食品样品中的脂肪酸组成。随着前处理技术的发展, 多重顶空固相微萃取 (Multiple Headspace Solid-Phase Microextraction, MHS-SPME) 代替了传统的提取方式与 GC-FID 结合来定量检测奶酪中的挥发性游离脂肪酸 (FFA), 该方法检测限已经降低至 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ^[19]。此外, 现代气相色谱也在朝着高速和高分辨方向发展,

Perez-Palacios 等^[18]通过一步甲基化法和 (Fast Gas Chromatography-Flame Ionization Detector, FGC-FID) 在 10 min 内实现了肉类样品中脂肪酸的快速分离和定量检测。同时, 气相色谱结合化学计量学方法可用于食品的掺假鉴别^[19]。

1.1.2 高效液相色谱法 (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

HPLC 以液体为流动相, 于低温或常温条件下即可对物质进行分离^[10], 对高温易分解、不饱和度较高的脂肪酸及短链脂肪酸 (如乙酸、丙酸、丁酸等水溶性脂肪酸) 的分离效果较好。紫外线检测器 (Ultraviolet Detector, UVD)、带电气溶胶检测 (Charged Aerosol Detector, CAD)^[22,23]、荧光检测 (Fluorescence Detection, FD)^[24,25]、二极管阵列检测器 (DAD)^[22]、蒸发光散射检测 (Evaporative Light-scattering Detector, ELSD)^[26]及质谱检测 (MSD)^[27,28] 等不同的检测系统与经常液相色谱结合检测脂肪酸。

HPLC 法分析脂肪酸大多都运用了特殊的萃取方式, 如超临界流体萃取 (Supercritical Fluid Extraction, SFE)、超声波辅助提取 (Ultrasound Assisted Extraction, UAE) 等^[23,29], 这些方法避免了复杂的样品预处理, 检测限和灵敏度都较好, 同时, HPLC 还能实现长链不饱和脂肪酸顺反异构体的分离^[30]。由于传统的液相色谱分离参数的优化方式比较复杂, 有学者通过中心组合设计 (Central Composite Design, CCD) 模拟显著影响脂肪酸分离的参数, 以此来优化反相液相色谱分离长链不饱和脂肪酸的最佳方法, 结果表明: 该方法的灵敏度和精密度都较高^[31]。

1.2 色谱-质谱联用法

1.2.1 气相色谱-质谱联用法 (Gas Chromatography Mass Spectrometry, GC-MS)

GC-MS 具有比气相色谱高的灵敏性, 且质谱可根据特征碎片离子与质谱库^[8]进行待测物的结构分析与定量测定, 被称为分析复杂基质中挥发性和半挥发性化合物的金标准平台。GC-MS 分析前, 需进行样品的提取、纯化、衍生化等程序^[32]。索氏提取 (Soxhlet Extraction, SE)^[33,34]、Folch 法^[35]、液液萃取 (Liquid-Liquid Extraction, LLE)^[36]、固相微萃取 (Solid Phase Micro Extraction, SPME)^[19]、SFE^[37]、UAE^[38]、微波辅助提取 (Microwave Assisted Extraction, MAE) 等常被用于脂肪酸的制备。样品的衍生化主要包括酸或碱催化下的衍生化, 常用的酸衍生试剂有盐酸、硫酸、乙酰氯和三氟化硼, 碱衍生化试剂甲醇钠、氢氧化钾-甲醇^[11,33,36,39]。此外, 还有其

它衍生化法如三甲基氢氧化硫 (TMSH)^[5]、四甲基氢氧化铵 (TMAH) 等^[40]。

国内外已有文献报道^[2,5,14,41]用正己烷溶剂提取、TMSH 衍生为脂肪酸甲酯 (Fatty Acid Methyl Ester, FAME) 后,再结合 GC-MS 与化学计量方法对谷物中的脂肪酸进行检测与辨别。绿色提取剂提取脂质^[42]、原位酯交换法^[43]及 TMSH 的线衍生化法^[44]等都是 在样品制备方面做出的改进,结果发现大多脂肪酸的重 现性较好^[45]。

1.2.2 液相色谱-质谱联用法 (Liquid Chromatography Mass Spectrometry, LC-MS)

尽管 GC-MS 被认为是检测脂肪酸的金标法,但 样品制备过程较复杂,检测灵敏度有限^[1],而 HPLC 具备低温和减小脂肪酸双键异构化风险的优势,特别 适合于痕量挥发性高、热不稳定性的脂肪酸分析。HPLC-MS 能确定多不饱和脂肪酸碳链中的双键位 置^[46]及定量检测未衍生的脂肪酸^[3,27,28],具有简单便 捷、分离效果佳等特性。

综上,气相色谱及其与质谱联用技术对分子量较 小及饱和度较高的脂肪酸具备分离效果好、检测准确

度高、重现性好的优势,对热稳定性差、不易挥发、 极性高的化合物检测有限制,在分析前需经过样品提 取与衍生化步骤,容易引发脂肪酸的氧化而造成样品 损失。液相色谱的相关技术正在取得重大进展,较多 制备技术只有提取与纯化,未涉及到脂肪酸的衍生化。 液相色谱及其与质谱联用测得的准确性、精密度在方 法学允许范围内,但仍不能实现复杂食品中高通量分 析的要求。表 1 列举了 2015 年以来传统检测法在食品 脂肪酸分析中的应用。

2 光谱分析

传统的色谱及色谱质谱联用技术表征食品时准确 性较高,但它们一般需经过提取、净化、衍生化等繁 琐步骤,消耗了大量人力、物力,样品的破坏性较大。 而光谱分析可被视为一种快速、绿色无污染且无破坏 性的食品分析技术。下文将对食品中最常见的光谱检 测法展开综述。表 2 主要对本文综述的三大类检测方 法如传统检测方法、光谱分析方法及直接质谱方法进 行了比较总结。

表 1 2015 年以来传统检测法在食品脂肪酸分析中的应用

Table 1 Application of traditional detection methods in food fatty acid analysis since 2015

食品样品	分析物	提取溶剂/衍生化	检测技术	文献
茶油	月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸	正己烷提取, KOH-MeOH 酯化	GC-FID	[19]
乳制品	丁酸、戊酸、己酸、辛酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸	用乙醚/庚烷 (1:1, V:V) 提取, SPE 纯化, TMAH 甲酯化	GC-FID	[16]
羊奶	棕榈酸、硬脂酸、油酸	氯仿/甲醇/水 (2:1:1, V:V:V) 提取, MeOH-NaOH 衍生化	GC-FID	[17]
茶藨子叶片	油酸、亚油酸、亚麻酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸	石油醚超声提取脂肪酸, 2-(4-氨基) 苯基-1-氢-菲[9,10-d]衍生化	HPLC-FD	[25]
种子油	棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸	乙腈超声波辅助提取	HPLC-CAD	[23]
小麦粉、核桃粉 及榛子粉	棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸	正己烷提取, TMSH 衍生化	GC-MS	[14]
咖啡	棕榈酸、硬脂酸	甲醇提取, N-甲基-N-(三甲基硅基)-三氟乙酰胺衍生化	GC-MS	[32]
果浆	油酸、亚油酸、棕榈酸、棕榈油酸	CO ₂ 超临界流体萃取, MeOH-NaOH 衍生化	GC-MS	[37]
核桃油	亚油酸、亚麻酸、油酸、棕榈酸	正己烷萃取	HPLC-ESI/MS	[47]
小麦	亚油酸、油酸	甲醇/二氯甲烷 (7:3, V/V) 超声提取	UHPLC-MS/MS	[3]
小麦粉	α -亚麻酸、亚油酸、棕榈酸、油酸、硬脂酸	正丁醇水溶液为提取	UHPLC-HRAM-MS ⁿ	[27]

注: SPE 为固相萃取。

表 2 传统检测方法、光谱分析及直接质谱方法的比较

Table 2 Comparison of traditional methods, spectroscopic analysis, and ambient mass spectrometry

检测方法	优势	劣势
传统检测方法	GC/GC-MS 分辨率较高, 选择性与灵敏度较好, 定性和定量准确性较高	脂肪酸需甲基化为脂肪酸甲酯, 这一步骤繁琐且耗时, 损失许多有毒试剂, 容易导致脂肪酸氧化
	LC/LC-MS 大多数的样品制备稍简单, 无需衍生化, 检测结果在方法学允许范围内	柱前衍生化时间较长, 检测成本高于 GC-MS
光谱分析方法	NIRS 对样品无破坏性, 分析速度快, 高通量定性和定量准确度较好, 尤其与 HIS 结合可进一步提高检测的精确性, 还能实现物质含量的可视化探究	可能出现信号峰重叠, 样品数据量较大, 建模成本较高, 尤其对于不同种类的样品, 需分别构建样品中待测物含量的 NIRS 预测模型, 消耗大量时间
	NMR 样品制备简单, 检测速度快、无损及高通量分析	灵敏性较低, 可能出现信号峰重叠
	RS 迅速、无损检测, 便携式 RS 还能完成现场检测	可能出现信号峰重叠
直接质谱方法	DESI-MS 几乎不需要样品预处理, 灵敏性高、选择性强、分析速度快、响应时间短, 能够实现复杂基质的原位、在线、高通量分析	由于样品基质较复杂, 直接质谱在定量检测样品中痕量的待测物时, 需考虑基质效应、方法学验证(线性关系、回收率、准确性与精密度)等因素
	EESI-MS	
	iEESI-MS	

注: NIRS 为近红外光谱; NMR 为核磁共振光谱; RS 为拉曼光谱; DESI-MS 为电喷雾解吸电离质谱; EESI-MS 为电喷雾萃取电离质谱; iEESI-MS 为内部萃取电喷雾电离质谱。

2.1 近红外光谱 (Near-infrared Spectroscopy,

NIRS)

近红外光谱即有机物中的某些含氢化学键如 C-H、O-H、N-H、C=O 在红外光谱区发生伸缩振动, 当这些化学键的振动频率和红外光的频率相同时, 物质会通过吸收红外线而产生谱图。脂肪酸中含有大量含氢基团, 由此, 利用 NIRS 快速检测食品中的脂肪酸值是可行的。NIRS 与化学计量学、定量建模分析结合实现了食品中脂肪酸定性与定量的在线检测, 它以不损害样品、分析效率高、应用范围宽、不引入有毒有害化学物质、检测准确度好等特性成为食品分析中的一种快速检测方法。

NIRS 被广泛运用于食用油、坚果、谷物及肉类等食品分析中, 一般在检测之前需构建与优化脂肪酸的近红外光谱定量分析模型^[48], 此步骤通常需较多的样本数据作为支撑。莫欣欣等^[49]通过原始光谱预处理、选择特定波段及定量建模法等方式来优化反式脂肪酸含量的预测模型, 进而快速测定了食用油中的反式脂肪酸含量; 马文强等^[50]比较了最小二乘支持向量机 (Least Squares-Support Vector Machine, LS-SVM) 与偏最小二乘回归 (Partial Least Squares Regression, PLSR) 所构建的核桃仁脂肪含量的预测模型分析结果, 表明特征波段构建的 LS-SVM 模型显著减小建模难度, 预测集决定系数可实现 0.88, 均方根误差是 1.371 6%; 撒苗苗等^[51]采纳光谱预处理与间隔随机蛙跳法建立了油酸和亚油酸含量的 PLSR 模型, 实现了

滩羊肉中功能性脂肪酸含量的快速测定; Wan 等^[52]构建了近红外与油酸、亚油酸及亚麻酸含量之间的预测模型并进行外部验证, 从而对油菜籽中这三种不饱和脂肪酸含量进行测定, 发现油酸、亚油酸和亚麻酸的验证系数分别为 0.995、0.929 和 0.907, 相对误差分别为 0.001、0.13 和 0.32; Lastras 等^[53]使用改进的偏最小二乘回归方法构建了脂肪酸的近红外预测模型, 实现了对扁豆中各种脂肪酸含量的测定; Barragán-Hernández 等^[54]将遗传算法和径向最小二乘支持向量机回归建模法与近红外光谱联用, 测定了牛肉中脂肪酸的含量, 发现该模型预测脂肪酸的性能较好, 平均决定系数实现了 0.92, 比率性能偏差达到了 4.8; Merce 等^[55]通过构建棕榈酸、油酸、亚麻酸及亚油酸的 PLSR 近红外模型来测定三文鱼油中的脂肪酸含量, 发现 PLS-NIRS 具有良好的预测能力, 预测相对均方根误差值低于或等于 1.8%。

由于传统的近红外分析法仅对原始光谱信息进行预处理, 通过筛选特征波段光谱检测和构建模型来测定脂肪酸含量, 因而准确度相对较低, 有学者在传统方法的基础上, 进一步研究了及高光谱成像技术 (Hyperspectral Imaging, HSI) 的应用, 即通过样品主成分图像信息获取特征图像纹理信息, 从而构建特征光谱与图像信息联合的定量分析模型, 进而测定了样品中的饱和脂肪酸含量。该方法不仅实现了对羊肉中饱和脂肪酸含量的在线、无损、迅速测定, 还直观表示了羊肉样品中饱和脂肪酸含量的空间分布^[56], 同时, 该技术还用于羊肉中不饱和脂肪酸 (油酸) 含量的测定及含量变化分布探究^[57,58]。此外, 还有文献报

道了嗅觉可视化传感器与近红外光谱的特征融合技术,并建立了基于融合特征的脂肪酸含量的反向传播神经网络(Backpropagation Neural Network, BPNN)模型,进而对大米贮藏过程中的脂肪酸含量进行快速测定,研究结果发现,特征融合模型预测能力较高,检测的精度优于单一技术,数据模型相关系数实现了0.926 5,均方根误差值可达到1.100 5 mg/100 g^[59]。

2.2 核磁共振光谱 (Nuclear Magnetic Resonance, NMR)

核磁共振^[40]是由某些原子核的特定磁性产生,它能够实现待测物的定性和定量分析。由于脂肪酸具备氢核,由此,NMR应用于脂肪酸的分析行之有效。核磁共振氢谱(¹H-NMR)和碳谱(¹³C-NMR)以样品制备所需的有毒化学品少等特性已成为食品中脂肪酸含量的迅速、无损检测方法。

¹H-NMR谱图中,可根据不同的吸收峰推断含有不同种氢原子的功能团信息,依据“吸收峰面积与氢原子数呈现正比”这一规律可计算出不同脂肪酸的相对含量。¹H-NMR只能对脂肪酸含量进行测定,而¹³C-NMR还能辨别食品中脂肪酸的异构体(碳原子数相同而双键位置不同及双键位置相同而碳原子数不同的不饱和脂肪酸)。NMR与化学计量学方法结合也被广泛用于食用油、坚果及乳制品等食品分析中。肖坤等^[60]用定量核磁共振碳谱¹³C-NMR对食用油中的不饱和脂肪酸含量进行检测并区分其位置分布。苏美丞等^[61]采用¹H-NMR定量检测了不同种牛乳中的脂肪酸含量,从而可对牛乳的品质进行评估;杨登辉等^[62]用¹H-NMR迅速分析了食用油中的脂肪酸,检测结果表现出与国标GC法高度的关联性,决定系数约等于1。国外利用NMR分析也有类似文献报道:Hama等^[63]采用¹³C-NMR不仅精确测定了核桃中不饱和脂肪酸的含量,还成功区分了油酸(C18:1Δ9)和异油酸(C18:1Δ11)异构体及异油酸(C18:1Δ11)和刚烯二酸(C20:1Δ11)异构体;Ahmmed等^[64]采用¹³C-NMR及³¹P-NMR研究了鱼类中不同组织部位的脂肪酸组成的位置分布。Lolli等^[65]利用¹H-NMR实现了动物源性食品中环丙烷脂肪酸含量的迅速检测,发现高频¹H-NMR(600 MHz)方法的检测限与全扫描GC-MS方法相当。此外,NMR与主成分分析(Principal Component Analysis, PCA)结合还能实现不同来源食品样品的区分,如Schievano等^[66]通过对¹H-NMR和¹³C-NMR谱图结果进行PCA分析,成功区分了阿尔卑斯农场生产的奶酪与低地和山地工业化工厂生产的

奶酪,这是因为阿尔卑斯农场奶酪的不饱和脂肪酸和共轭亚油酸含量较高,工厂产品的短链脂肪酸含量较高。在一维核磁共振氢谱(1D¹H-NMR)中,由于每个¹H原子都会产生共振而使样品的信号峰重叠,从而使NMR检测的灵敏性较差,有学者就此探究了二维核磁共振光谱技术(2DNMR)在羊奶中脂质成分的检测中的运用^[67]。

2.3 拉曼光谱 (Raman Spectroscopy, RS)

拉曼光谱即指^[68]含有某些官能团如C=C、C-C、N=N和S-S的物质在某种情况下具有拉曼活性。具体原理为:这些物质在受到光子的激发后,将发生非弹性碰撞和能量交换的过程,进而改变了光子频率。一般依据光子频率变化的差异来鉴别样品中的特定物质,RS以良好的信噪比在迅速、无损、在线分析食品时具有较好的应用前景。

RS已被用于食用油、肉类等食品真伪辨别。张凤娟等^[69]通过便携式激光拉曼光谱检测了牛油果与其它食用油中的脂肪酸,发现在牛油果油在1 115 cm⁻¹和1 523 cm⁻¹处有两个特征拉曼峰,进而可对牛油果的真假进行辨别;Fowler等^[70]通过手持拉曼光谱仪测定牛腰肉中的脂肪酸来预测肉的嫩度及多汁性,发现光谱预测值和观察值之间的相关性分别为0.42和0.47。基于RS与化学计量学方法联用构建模型完善了拉曼光谱检测技术,蒋雪松等^[71]将通过优选特征波段等方式来优化构建的PLS定量预测模型,进而通过RS精确检测了食用油中的反式脂肪酸含量,优化后模型的校正集及预测集的相关系数分别可实现0.949、0.953,均方根误差分别实现了0.188%、0.191%;Oliveira等^[72]通过建立傅里叶拉曼光谱和偏最小二乘判别分析(Partial Least Squares Discriminant Analysis, PLS-DA)联用的模型来检测蛋黄提取物中的脂肪酸,从而区分了传统鸡蛋和富含omega-3脂肪酸的鸡蛋;Bin等^[73]通过选择拉曼光谱波长及竞争自适应加权采样来优化PLS预测模型,从而准确测定了植物油中不饱和脂肪酸的含量,发现单不饱和脂肪酸和多不饱和脂肪酸总量的外部相关系数分别增加到0.955 5和0.996 3,预测均方根误差分别减少到0.020 7和0.005 4,表明便携式拉曼光谱与竞争自适应加权采样相结合的PLS定量建模分析法为植物油的表征提供了一种迅速、准确的方法。

综上,近红外光谱、核磁共振光谱及拉曼光谱与化学计量学相结合都实现了食品中脂肪酸的快速、无损检测。它们具备样品制备简单、短时间内在线检测大量样品中不同成分的优点,对监测食品的质量安全

及营养学评价具备关键意义。但它们都可能会出现信号峰重叠等缺点,因此,近红外光谱分析时务必与化学计量学结合进行光谱预处理、特征波段优选及定量建模优化,同时还能与高光谱成像结合提高检测的灵敏性,核磁共振光谱发展了二维核磁谱图,它在物质定量检测方面准确性相对有提高,拉曼光谱可评估食品品质,尤其与化学计量学结合构建模型在食品分析中应用较多。

3 直接质谱分析

传统分析方法如 GC-MS、LC-MS 等虽实现了食品等复杂基质中特定目标物的分析,但样品的提取、分离、纯化和衍生化等步骤对传统的检测法必不可少^[74],它们耗时且损失许多溶剂,从而产生大量废物,

污染样品及富集分析物,增加分析成本,影响分析结果的精确性^[75],对食品中痕量脂肪酸的分析具有较大挑战。而几乎无需样品预处理的快速质谱法因其灵敏度高、选择性强、分析速度快、响应时间短等优势可对样品进行原位质谱分析,已成为食品工业高通量迅速检测的新工具。下文主要用于分析食品中脂肪酸的快速质谱法如电喷雾解吸电离质谱(Desorption Electrospray Ionization Mass Spectrometry, DESI-MS)、电喷雾萃取电离质谱(Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry, EESI)、内部萃取电喷雾电离-质谱(Internal Extractive Electrospray Ionization Mass Spectrometry, iEESI-MS)展开概述。表3列出了不同检测技术的重要指标对比。

表3 不同检测技术的重要指标对比

Table 3 Comparison of important indicators of different detection techniques

检测技术	食品样品	检测限	定量限	平均回收率/%	精密性/%	文献
GC-FID	奶酪	7~43 ng/g	9~149 ng/g	>81.2	RSD<13	[19]
GC-FID	食用油	$\leq 1.91 \times 10^3$ ng/g	$\leq 3.92 \times 10^3$ ng/g	≥ 99.2	CV ≤ 3.6	[18]
GC-MS	葡萄籽	<0.584 μ g/mL	<14 μ g/g	/	RSD ≤ 10.2	[42]
GC-MS	食用油	10~20 ng/g	20~70 ng/g	90~119	RSD<9	[45]
HPLC-FD	茶藨子叶片	0.20~0.58 ng/mL	1.26~3.94 ng/mL	84.3~103.4	/	[25]
HPLC-CAD	种子油	0.368~1.985 μ g/mL	1.080~6.800 μ g/mL	94.88~105.00	RSD<3	[23]
HPLC-ELSD	油样	0.01~0.03 mg/mL	/	/	RSD<1.95	[30]
1H-NMR	动物源性食品	0.0025 mg/mL	0.01 mg/mL	/	CV<3	[65]
SG-ESI	大米	0.11~1.30 ng/g	/	77.68~91.52	RSD ≤ 9.54	[76]

注: CV 为变异系数, RSD 为相对标准偏差。

3.1 电喷雾解吸电离质谱 (DESI-MS)

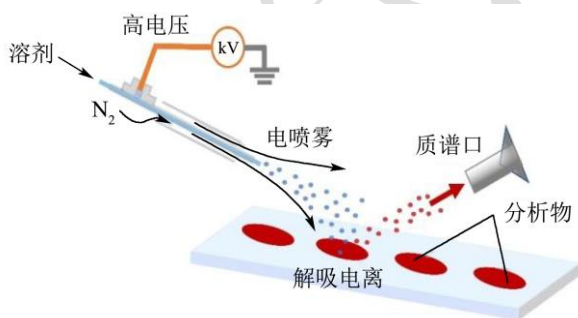


图1 DESI 工作原理示意图

Fig.1 Working mechanism diagram of DESI

DESI 是第一种常压电离技术^[77],它在常压下使用电喷雾电离产生的带电液滴对样品表面进行离解/电离,然后将能荷传递给待测物质,从而去溶剂形成目标物离子进行质谱检测。DESI 的工作原理图参考文献^[78]所作,如图1所示,DESI-MS 以极快分析(几秒钟内)、强灵敏性和高化学特异性相结合的优势能够实

现大多食品基质的原位、快速、在线质谱分析。

Gerbig 等^[79]将油分散在载玻片上或将一段含油组织放置在载玻片上,通过测定脂肪酸的链长和不饱和度,进而用 DESI-MS 研究了食用油和人造黄油样品的甘油三酯组成和氧化行为,并用 PCA 成功区分了不同食用油,与 HPLC 或 GC 方法相比,该方法显著节省了样品制备时间,因此在高通量应用中是一种很有吸引力的检测方法;同时,DESI-MS 还能监测二十二碳六烯酸、二十碳五烯酸及 α -亚麻酸等脂肪酸的氧化^[80]。Suni 等^[81]采纳解吸大气压光电质谱(DAPPI-MS)和 DESI-MS 两种直接质谱法在无需样品预处理基础上研究了喷雾溶剂对鱼油中脂肪酸(棕榈酸、亚油酸)、磷脂及鞘脂分析的影响,结果表明负离子模式下,DAPPI-MS 和 DESI-MS 都检测到了脱质子的亚油酸,此外,DESI 还能检测到亚油酸的氧化物,DAPPI-MS 适合于极性和非极性脂质的解吸和电离,DESI-MS 适合磷脂和鞘脂的分析。

3.2 电喷雾萃取电离质谱 (EESI-MS)

EESI^[82,83]是基于ESI的新电离技术,是为了直接、实时检测复杂液体样品而研发的一种直接离子化技术。EESI的工作原理图参考文献^[83]所作,如图2所示,EESI源由雾化样品溶液和产生带电溶剂微滴两个通道构成,样品液滴与带电液滴在离子源空间内发生液液萃取与电荷转移作用,进而去溶剂化形成待测物离子以供质谱分析。由于液态样品未能和高电压碰触,由此,EESI可以耐受复杂基质的影响。中性解吸电喷雾萃取电离(ND-EESI)在EESI的基础上作了改进,它的采样和电离过程在时空上完全分离,可通过温和的气流或气体(如N₂)将粘附在样品上的目标物解吸出来,然后以气溶胶形式转移到EESI源的样品通道进行直接电离与质谱检测。EESI与PCA结合还能对复杂基质的粗提取物进行检测与区分,被用于不同品质与来源样品的鉴别及目标物的快速分析。

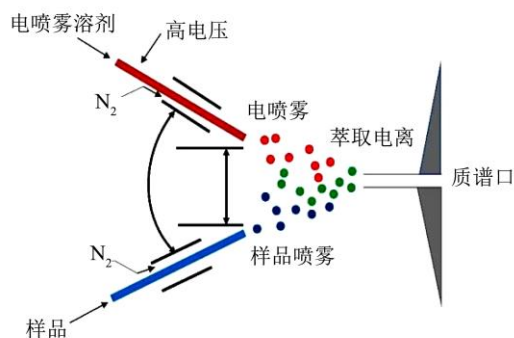


图2 EESI的工作原理示意图

Fig.2 Working mechanism diagram of EESI

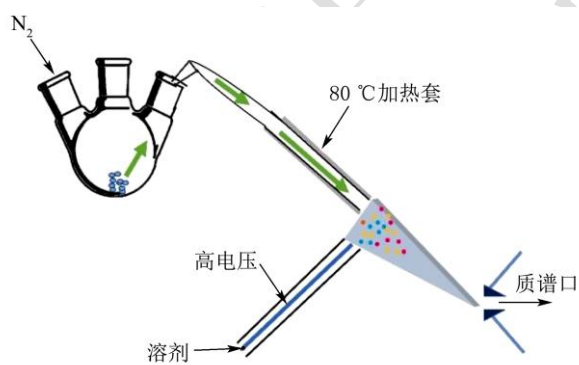


图3 EESI在线分析啤酒中脂肪酸的示意图

Fig.3 Schematic diagram of EESI online analysis of fatty acids in beer

Wang等^[6]基于“相似相溶”原理,以增强分析物的提取和电离效率为目标,对电喷雾通道的溶剂进行优化,然后将油样品与优化后的提取溶剂甲醇/水(1:1, V/V)充分混合于离心管中,静置并搜集上清液进行EESI检测,2 min内成功测定了原油提取物中的油酸、

亚油酸、亚麻酸及棕榈酸,同时与PCA结合实现了非法食用油的快速筛查;Zhu等^[84]无需对啤酒进行脱气和稀释处理,直接在样品中鼓出N₂,从而使气泡破裂产生的中性气溶胶与带电喷雾液滴发生碰撞,再经提取、去溶剂化与电离,运用EESI-MS快速(几秒钟内)测定了啤酒中痕量脂肪酸如己酸、辛酸及癸酸(工作原理图参考文献^[84]所作,如图3所示),同时结合PCA实现了不同品种啤酒的鉴别,此外,该方法已被拓宽到高气体含量复杂液体样品的直接分析。Wu等^[85]使用ND-EESI-MS,通过中性解吸气体N₂解吸奶酪上的中性待测物并引入到样品通道,使之与含有甲醇/乙酸/水(45:10:45, V/V/V)的电喷雾通道发生萃取,后经电离与质谱分析了挥发性脂肪酸如丁酸、戊酸与非挥发性脂肪酸如癸酸(工作原理图参考文献^[85]所作,如图4所示),该技术与PCA结合能对不同类型奶酪样品进行快速鉴别。

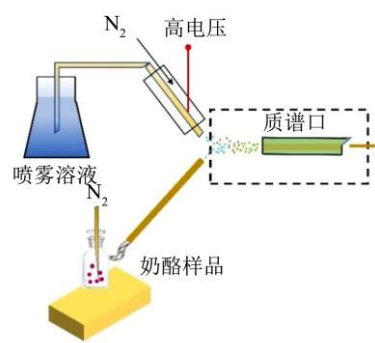


图4 ND-EESI在线分析奶酪中的脂肪酸示意图

Fig.4 Schematic diagram of ND-EESI online analysis of fatty acids in cheese

3.3 内部萃取电喷雾电离-质谱 (iEESI-MS)

iEESI研究的是固态食品样品的内部化学信息,具备了溶剂萃取物质样品内部化学物质和原位电喷雾电离质谱的特性,iEESI-MS原位检测示意图参考文献^[86]所作,如图5所示,具体实施步骤为:将带高电压的萃取液(甲醇、水等)通过毛细管直接插入分析样品内部,选择性萃取样品内部的分析物,然后在电场影响下形成带电的目标物液滴,进而通过去溶剂作用形成目标待测物离子再经质谱检测。申素素等^[87]将甲醇/乙酸/水(4:2:4, V/V/V)作为萃取液,通过iEESI-MS与PCA快速检测了大米中亚麻酸等游离脂肪酸,并成功区分不同类型大米品种。单颗粒电喷雾电离源(SG-ESI)在iEESI-MS基础上作了改进,SG-ESI设计了特殊的样品承载腔体,然后用特定溶剂萃取样品内部或表面的物质信息。有文献报道了无需繁琐的样品预处理(如离线提取、离心和/或分离),

用 SG-ESI 实现了单粒稻米颗粒中庚酸、油酸及亚油酸等脂肪酸的半定量测定, 检测限为 0.11~1.30 ng/g, 回收率为 77.68%~91.52%, 相对标准偏差 \leq 9.54%, 同时还与 PCA、PLS-DA 联合快速区分了不同种植地及不同储藏时间稻米的区别^[76]。

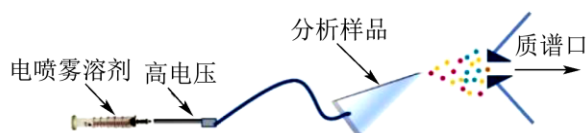


图5 iEESI-MS 原位检测示意图

Fig.5 Schematic diagram of iEESI-MS in situ detection

4 展望

上述文献报道发现, 传统的气相色谱和高效液相色谱结合不同的检测器及化学计量学方法广泛用于检测脂肪酸。色谱技术采用了特殊的提取方式如超临界萃取等, 使用了绿色提取溶剂, 在衍生化方面改进了自动衍生化及直接酯交换法, 实现了脂肪产率高、分辨率高、检测精度高等特性。但它们都需经过复杂的样品前处理步骤, 容易引发脂肪酸的氧化而造成样品损失。

伴随我国对食品安全的高度重视, 快速检测技术在食品分析领域的应用越来越广泛。近红外、核磁及拉曼光谱技术分析脂肪酸时无损、无污染和检测速度等方面具有很大优势, 它们具备样品制备简单、短时间内在线检测大量样品中不同成分的优点, 对监测食品的质量安全及营养学评价具备关键意义。随着数据处理方法及高光谱成像的发展, 光谱法与化学计量学方法结合对光谱图进行预处理与分析, 使光谱检测的准确性相对提高, 同时高光谱成像还能实现脂肪酸含量的可视化探究, 这使得光谱技术变得越来越完备。近年来新兴起的直接质谱分析, 由于具备几乎无需样品预处理、高通量、高效率、高选择性的优势也将成为食品中脂肪酸分析的快检技术, 同时, 直接质谱与多元统计学方法结合可实现食品的真伪辨别, 进而可对食品品质进行评估。未来应加强快检法在食品安全检测与真伪鉴别等方面的研究与应用。

参考文献

- Xiang L, Zhu L, Huang Y, et al. Application of derivatization in fatty acids and fatty acyls detection: mass spectrometry-based targeted lipidomics [J]. *Small Methods*, 2020, 4(8): 1-19.
- Pastor K, Pezo L, Vujic D, et al. Discriminating cereal and pseudocereal species using a binary system of GC/MS data: A pattern recognition approach [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2018, 83: 1-13.
- Jin M, Zheng W, Zhang Y, et al. Lipid compositions and geographical discrimination of 94 geographically authentic wheat samples based on UPLC-MS with non-targeted lipidomic approach [J]. *Foods*, 2021, 10(10): 1-19.
- Bodroza-Solarov M, Vujic D, Acanski M, et al. Characterization of the liposoluble fraction of common wheat (*Triticum aestivum*) and spelt (*T. aestivum* ssp. *spelta*) flours using multivariate analysis [J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, 94(13): 2613-2617.
- Acanski M M, Vujic D N, Psodorov D B. Practical method for the confirmation of authentic flours of different types of cereals and pseudocereals [J]. *Food Chemistry*, 2015, 172: 314-317.
- Wang S, Zhu R, Zhang X, et al. Rapid screening of low-quality cooking oil by extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2021, 49: 43-48.
- Wu Z, Qi Z, Ning L, et al. Comparison of critical methods developed for fatty acid analysis: A review [J]. *Journal of Separation Science*, 2016, 40(1): 288-298.
- 方景泉,迟涛,王菁华,等.食品中脂肪酸分析方法的研究进展[J].*中国乳品工业*,2018,46(9):36-41.
- GB 28404-2012,食品安全国家标准[S].
- 刘书成,章超桦,洪鹏志,等.液质联用技术在油脂分析中应用[J].*粮食与油脂*,2006,9:10-13.
- 邢依.GC-EI/NCI-MS 检测榆菜仁挥发性物质及脂肪酸[D].沈阳:沈阳农业大学,2019.
- 刘小梦,张小华,张义荣,等.不同小麦品种籽粒中脂肪酸组分含量及其相关性研究[J].*麦类作物学报*,2013,33(3):578-583.
- Vujic D N, Acanski M M, Bodroza-Solarov M I, et al. Performance of GC-MS analysis for differentiation of various types of flour by creating dendrogram of liposoluble extract [J]. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 2012, 18(4): 555-561.
- Pastor K, Ačanski M, Vujčić D, et al. A rapid discrimination of wheat, walnut and hazelnut flour samples using chemometric algorithms on GC/MS data [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2019, 13(4): 2961-2969.
- Gómez-Cortés P, Rodríguez-Pino V, Juárez M, et al. Optimization of milk odd and branched-chain fatty acids analysis by gas chromatography using an extremely polar

- stationary phase [J]. Food Chemistry, 2017, 231: 11-18.
- [16] Mannion D T, Furey A, Kilcawley K N. Comparison and validation of 2 analytical methods for the determination of free fatty acids in dairy products by gas chromatography with flame ionization detection [J]. Journal of Dairy Science, 2016, 99(7): 5047-5063.
- [17] De Melo Soares E S, I favor C C B F, Carlos L, et al. Comparison of analytical methods for the fatty acid profile in ewes' milk [J]. PloS One, 2022, 17(2): 1-9.
- [18] Ayyildiz H F, Topkafa M, Kara H, et al. Evaluation of fatty acid composition, tocopherol profile and oxidative stability of some fully refined edible oils [J]. International Journal of Food Properties, 2015, 18: 2064-2076.
- [19] Rincón A A, Pino V, Ayala J H, et al. Multiple headspace solid-phase microextraction for quantifying volatile free fatty acids in cheeses [J]. Talanta, 2014, 129: 183-190.
- [20] Perez-Palacios T, Solomando J C, Ruiz-Carrascal J, et al. Improvements in the methodology for fatty acids analysis in meat products: One-stage transmethylation and fast-GC method [J]. Food Chemistry, 2022, 371: 130995.
- [21] 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]. Food Chemistry, 2021, 352: 129422.
- [22] Wu Z, Zhang Q, Li N, et al. Comparison of critical methods developed for fatty acid analysis: A review [J]. Journal of Separation Science, 2017, 40: 288-298.
- [23] Wu Z, Li L, Li N, et al. Optimization of ultrasonic-assisted extraction of fatty acids in seeds of *Brucea javanica* (L.) Merr. from different sources and simultaneous analysis using high-performance liquid chromatography with charged aerosol detection [J]. Molecules, 2017, 22(931): 1-15.
- [24] Lu C, Wu H, Chen S, et al. Simple and sensitive analysis of long-chain free fatty acids in milk by fluorogenic derivatization and high-performance liquid chromatography [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2002, 50: 71-73.
- [25] 邹林有,胡娜,王煜伟,等.HPLC-FLD 法测定青藏高原 4 种茶藨子叶片中游离脂肪酸[J]. 分析实验室,2020,39(10): 1183-1187.
- [26] Topkafa M, Kara H, Sherazi S T H. Evaluation of the triglyceride composition of pomegranate seed oil by RP-HPLC followed by GC-MS [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2015, 92: 791-800.
- [27] Geng P, Harnly J M, Chen P. Differentiation of bread made with whole grain and refined wheat (*T. aestivum*) flour using LC/MS-based chromatographic fingerprinting and chemometric approaches [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2016, 47: 92-100.
- [28] Geng P, Harnly J M, Chen P. Differentiation of whole grain from refined wheat (*T. aestivum*) flour using lipid profile of wheat bran, germ, and endosperm with UHPLC-HRAM mass spectrometry [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2015, 63(27): 6189-6211.
- [29] Wang X, Wang H, Liu Y, et al. Extraction of pollen lipids by SFE-CO₂ and determination of free fatty acids by HPLC [J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2009, 111(2): 155-163.
- [30] Guo H, Hu C, Qian J, et al. Determination of underivatized long chain fatty acids using HPLC with an evaporative light-scattering detector [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society 2012, 89: 183-187.
- [31] Arslan F N, Azak H. Application of central composite design for the optimization of reverse-phase HPLC/DAD separation of the cis- and trans isomers of long-chain unsaturated fatty acids [J]. Food Analytical Methods, 2018, 11: 1163-1179.
- [32] Zayed A, Abdelwareth A, Mohamed T, et al. Dissecting coffee seeds metabolome in context of genotype, roasting degree, and blending in the Middle East using NMR and GC/MS techniques [J]. Food Chemistry, 2022, 373: 131452.
- [33] Hewavitharana G G, Perera D N, Navaratne S B, et al. Extraction methods of fat from food samples and preparation of fatty acid methyl esters for gas chromatography: A review [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13: 6865-6875.
- [34] 常亚丽,黄双杰,刘威,等.光山县县长林系列油茶良种茶籽脂肪含量和脂肪酸组成分析[J].现代食品科技,2019,35(9): 311-316.
- [35] Liu Z, Ezernieks V, Rochfort S, et al. Comparison of methylation methods for fatty acid analysis of milk fat [J]. Food Chemistry, 2018, 261: 210-215.
- [36] Chiu H H, Kuo C H. Gas chromatography-mass spectrometry-based analytical strategies for fatty acid analysis in biological samples [J]. Journal of Food and Drug Analysis, 2020, 28(1): 60-73.
- [37] Dienaitė L, Baranauskienė R, Venskutonis P R. Lipophilic extracts isolated from European cranberry bush (*Viburnum opulus*) and sea buckthorn (*Hippophae rhamnoides*) berry pomace by supercritical CO₂ - Promising bioactive ingredients for foods and nutraceuticals [J]. Food Chemistry, 2021, 348: 129047.

- [38] Chemat F, Rombaut N, Sicaire A G, et al. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 34: 540-560.
- [39] 唐旭晓,张应中,王静,等.GC-MS 法结合酸酯化预处理测定不同地区油茶籽油脂肪酸含量[J].*现代食品科技*,2021,37(12):286-293.
- [40] Amores G, Virto M. Total and free fatty acids analysis in milk and dairy fat [J]. *Separations*, 2019, 6(14): 1-22.
- [41] 胡喜贵,张海惠,吴晓军,等.4 种商品小麦面粉脂肪酸组成的 GC-MS 分析[J].*食品科技*,2018,43(12):317-320.
- [42] Rubio L, Lamas J P, Lores M, et al. Matrix solid-phase dispersion using limonene as greener alternative for grape seeds extraction, followed by GC-MS analysis for varietal fatty acid profiling [J]. *Food Analytical Methods*, 2018, 11(11): 3235-3242.
- [43] Liu Z, Wang J, Li C, et al. Development of one-step sample preparation methods for fatty acid profiling of milk fat [J]. *Food Chemistry*, 2020, 315: 126281.
- [44] Gries P, Rathore A S, Lu Xi, et al. Automated trimethyl sulfonium hydroxide derivatization method for high-throughput fatty acid profiling by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Molecules*, 2021, 26(20): 1-15.
- [45] M Zhang, X yang, H T Zhao, et al. A quick method for routine analysis of C18 trans fatty acids in non-hydrogenated edible vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Food Control*, 2015, 57: 293-301.
- [46] 丁养军,赵先恩,朱芳,等.液相色谱/质谱大气压化学电离源鉴定深海鱼油中中链不饱和脂肪酸[J].*分析化学*,2007,35(3):375-381.
- [47] Qian J, Zhao C, Zhu H, et al. NMR detection of fatty acids content in walnut oil and compared with liquid chromatography [J]. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2021, 15: 2716-2726.
- [48] 汪鑫,田花丽,马卓,等.近红外光谱技术在油料作物快速检测中的应用研究进展[J].*食品研究与开发*,2021,42(22):220-224.
- [49] 莫欣欣,孙通,刘木华,等.基于近红外光谱的食用植物油中反式脂肪酸含量快速定量检测及模型优化研究[J].*分析化学*,2017,45(11):1694-1702.
- [50] 马文强,张漫,李源,等.核桃仁脂肪含量的近红外光谱无损检测[J].*农业机械学报*,2019,50:374-379.
- [51] 撒苗苗,李亚蕾,罗瑞明,等.滩羊肉中油酸和亚油酸含量的近红外预测模型建立[J].*肉类研究*,2020,34(9):39-45.
- [52] Wan L, Zhang G, Zhang J, et al. Models of near infrared spectroscopy of fatty acid contents in rapeseed [J]. *Journal of Food Process Engineering*, 2018, 41(8): 1-5.
- [53] Lastras C, Revilla I, Gonz ález-Mart ín M I, et al. Prediction of fatty acid and mineral composition of lentils using near infrared spectroscopy [J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2021, 102: 104023.
- [54] Barrag án-Hern ández W, Mahecha-Ledesma L, Burgos-Paz W, et al. Using near-infrared spectroscopy to determine intramuscular fat and fatty acids of beef applying different prediction approaches [J]. *Journal of Animal Science*, 2020, 98(11): 342.
- [55] Merce Cascant M, Breil C, Silvie Fabiano Tixier A, et al. Determination of fatty acids and lipid classes in salmon oil by near infrared spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2018, 239: 865-871.
- [56] 王彩霞,王松磊,贺晓光,等.高光谱图谱融合检测羊肉中饱和脂肪酸含量[J].*光谱学与光谱分析*,2020,40(2):595-601.
- [57] 郭建宏,王彩霞,王松磊,等.滩羊肉中特征脂肪酸含量的高光谱检测及可视化[J].*中国食品学报*,2021,21(10):188-196.
- [58] Wang C, Wang S, He X, et al. Combination of spectra and texture data of hyperspectral imaging for prediction and visualization of palmitic acid and oleic acid contents in lamb meat [J]. *Meat Science*, 2020, 169: 108194.
- [59] Lu H, Jiang H, Chen Q. Determination of fatty acid content of rice during storage based on feature fusion of olfactory visualization sensor data and near-infrared spectra [J]. *Sensors*, 2021, 21: 3266.
- [60] 肖坤,龚灿,郭强胜,等.定量核磁共振碳谱同时测定食用油中甘油三酯的 *sn*-1,3 和 *sn*-2 脂肪酸含量[J].*分析化学*,2020, 48(6):802-810.
- [61] 苏美丞,贾曼,张霞,等.基于核磁共振氢谱的超高温灭菌乳和复原乳中脂肪酸含量差异分析[J].*乳业科学与技术*,2020, 43(4):18-22.
- [62] 杨登辉,王鹤达,江秀明,等.核磁共振氢谱法测定食用油中的脂肪酸含量[J].*河南工业大学学报(自然科学版)*,2019,40(5):13-17.
- [63] Hama J R, Fitzsimmons-Thoss V. Determination of unsaturated fatty acids composition in walnut (*Juglans regia* L.) oil using NMR spectroscopy [J]. *Food Analytical Methods*, 2022, 15: 1226-1236.
- [64] Ahmmed M K, Carne A, Ahmmed F, et al. Positional distribution of fatty acids and phospholipid composition in king salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) head, roe and skin using nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Food*

- Chemistry, 2021, 363: 130302.
- [65] Lolli V, Marseglia A, Palla G, et al. Determination of cyclopropane fatty acids in food of animal origin by ¹H NMR [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2018: 8034042.
- [66] Schievano E, Pasini G, Cozzi G, et al. Identification of the production chain of asiago d'allevo cheese by nuclear magnetic resonance spectroscopy and principal component analysis [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56: 7208-7214.
- [67] Scano P, Cagliani L R, Consonni R. ¹H NMR characterisation of the lipid fraction and the metabolite profiles of Fossa (pit) cheese [J]. International Dairy Journal, 2019, 90: 39-44.
- [68] 杨雪凡,张维,顾欣哲,等.拉曼光谱在食品加工及品质控制中的应用[J].食品工业科技,2020,41(19):361-368.
- [69] 张凤娟,黄敏,刘振方.基于激光拉曼光谱快速无损检测牛油果油的研究[J].光散射学报,2020,32(3):288-294.
- [70] Fowler S M, Schmidt H, Van de Ven R, et al. Preliminary investigation of the use of Raman spectroscopy to predict meat and eating quality traits of beef loins [J]. Meat Science, 2018, 138: 53-58.
- [71] 蒋雪松,莫欣欣,孙通,等.食用植物油中反式脂肪酸含量的激光拉曼光谱检测[J].光谱学与光谱分析,2019,39(12): 3821-3825.
- [72] De Oliveira Mendes T, Porto B L S, Almeida M R, et al. Discrimination between conventional and omega-3 fatty acids enriched eggs by FT-Raman spectroscopy and chemometric tools [J]. Food Chemistry, 2019, 273: 144-150.
- [73] Bin J, Ai F, Fan W, et al. Rapid determination of unsaturated fatty acids in vegetable oil by Raman spectroscopy and chemometrics [J]. Analytical Letters, 2016, 49(6): 831-842.
- [74] Carabias-Martinez R, Rodriguez-Gonzalo E, Paniagua-Marcos P H, et al. Analysis of pesticide residues in matrices with high lipid contents by membrane separation coupled on-line to a high-performance liquid chromatography system [J]. Journal of Chromatography A, 2000, 869(1-2): 427-439.
- [75] Beyer A, Biziuk M. Applications of sample preparation techniques in the analysis of pesticides and PCBs in food [J]. Food Chemistry, 2008, 108(2): 669-680.
- [76] Shen S, Zhang H, Huang K, et al. Differentiation of cultivation areas and crop years of milled rice using single grain mass spectrometry [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 5: 1-8.
- [77] Takas Z, Wiseman J M, Gologan B, et al. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization [J]. Science, 2004, 306: 471-473.
- [78] Cooks R G, Ouyang Z, Takats Z, et al. Ambient mass spectrometry [J]. Science, 2006, 311: 1566-1570.
- [79] Gerbig S, Takas Z. Analysis of triglycerides in food items by desorption electrospray ionization mass spectrometry [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2010, 24: 2186-2192.
- [80] West III R E, Marvin R K, Hensley K, et al. Qualitative analysis of omega-3 fatty acid oxidation by desorption electrospray ionization-mass spectrometry (DESI-MS) [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2014, 372: 29-38.
- [81] Suni N M, Aalto H, Kauppila T G, et al. Analysis of lipids with desorption atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry (DAPPI-MS) and desorption electrospray ionization-mass spectrometry (DESI-MS) [J]. Journal of Mass Spectrometry, 2012, 47: 611-619.
- [82] Chen H, Venter A, Graham Cooks R. Extractive electrospray ionization for direct analysis of undiluted urine, milk and other complex mixtures without sample preparation [J]. Chemical Communications, 2006, 19: 2042-2044.
- [83] 贾滨,张兴磊,丁健桦,等.电喷雾萃取电离质谱技术及其应用进展[J].科学通报,2012,57(20):1918-1927.
- [84] Zhu L, Hu Z, Gamez G, et al. Simultaneous sampling of volatile and non-volatile analytes in beer for fast fingerprinting by extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 398: 405-413.
- [85] Wu Z, Chingin K, Chen H, et al. Sampling analytes from cheese products for fast detection using neutral desorption extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2010, 397: 1549-1556.
- [86] Zhang H, Gu H, Yan F, et al. Direct characterization of bulk samples by internal extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. Scientific Reports, 2013, 3: 2495.
- [87] 申素素,方小伟,陈焕文.内部萃取电喷雾电离质谱快速检测大米脂肪酸[J].分析仪器,2016,S1:17-19.