

Application News

No. C108

LC/MS
Liquid Chromatography Mass Spectrometry

直接离子化法 DART 的应用 (I) 使用 LCMS-2020 对食品中的脂肪酸和氨基酸 进行快速分析

Application of Direct Analysis in Real Time (Part 1)
Rapid Analysis of Fatty Acids and Amino Acids in Food Using LCMS-2020

DART (Direct Analysis in Real Time) 是一种对样品进行直接离子化的方法。通过与质谱仪组合使用, 可省略预处理步骤, 从而快速分析目标化合物。只要样品能被 DART 离子源释放的气体离子化, 可忽略样品的形态, 即可对气体、液体、固体中的任意一种形态进行分析。

通常, 分析固态样品中特定化合物的前处理 (如提取) 比较繁琐、耗时。使用 DART 则可简单进行筛选, 提高了分析效率。

本文以预处理繁琐的固态样品为例, 来介绍无需样品前处理直接分析固态鲣鱼干中游离脂肪酸和氨基酸。

鲣鱼干是 2013 年加入世界非物质文化遗产的日本料理中必不可少的材料。它是经过煮熟、烘干、发霉等工序制造而成。通过发霉的工序, 风味更加浓郁。发霉前的鲣鱼干称为“荒节”, 发霉后的称为“本枯节”。我们还对荒节和本枯节间的特性进行了分析。

■ 鲣鱼干的分析条件

Analytical Conditions Used for Katsuobushi

将二种鲣鱼干 (图 1) 即荒节和本枯节分为表面和内部后切片。得到的一小片鲣鱼干用镊子夹住, 举在 DART 前进行测定。

本次分析中使用了 DART-SVP (IonSense 公司, MA, USA) 离子源和单四极杆质谱仪 LCMS-2020 (图 2)。LCMS-2020 配置了最高速度达 15,000 u/sec 的超快速扫描功能和 15 msec 的超快速极性切换功能, 在 m/z 50~1,500 的大范围, 一秒钟以内可进行正负双极性多次扫描, 由此可同时检测到氨基酸 (正离子模式) 和脂肪酸 (负离子模式) 的双极性质谱。另外, 由于只需要将样品举在仪器前即可分析, 因此一个样品的测定时间仅需 10 秒左右, 是一种高通量的测定方法。

表 1 分析条件
Analytical Conditions

DART 加热温度	: 100, 200, 300, 400, 500 °C
扫描模式	: m/z 50-1500 (正/负)
雾化气流速	: 1.5 L/min.
干燥气流速	: 5.0 L/min.
接口温度	: 350 °C
DL 温度	: 250 °C
加热模块温度	: 400 °C



图 1 鲣鱼干样品 (A: 荒节, B: 本枯节)
Katsuobushi Samples (A: Arabushi, B: Hongarebushi)

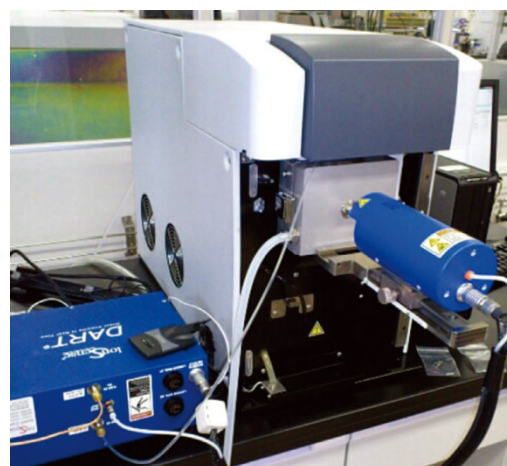


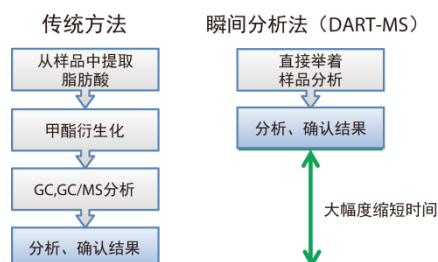
图 2 连接 DART 离子源的 LCMS-2020
DART-SVP Ion Source Coupled with
LCMS-2020 Single Quadrupole Mass Spectrometer

■ 对鲣鱼干中脂肪酸的分析

Analysis of Fatty Acids in Katsuobushi

通常, 从样品中提取脂肪酸后, 经甲酯化处理再用 GC 或 GC/MS 分析。以前, 为进行脂肪酸分析而进行的提取预处理耗时间, 但此次我们使用直接扫描样品的分析方法, 大幅度缩短了分析时间。

由图 3 可知, 从荒节、本枯节这两种鲣鱼干中检测到棕榈酸、油酸、硬脂酸等游离脂肪酸。



另外，还检测到鱼类中含量丰富的游离脂肪酸 Docosahexaenoic acid (DHA) 和 Eicosapentaenoic acid (EPA)。

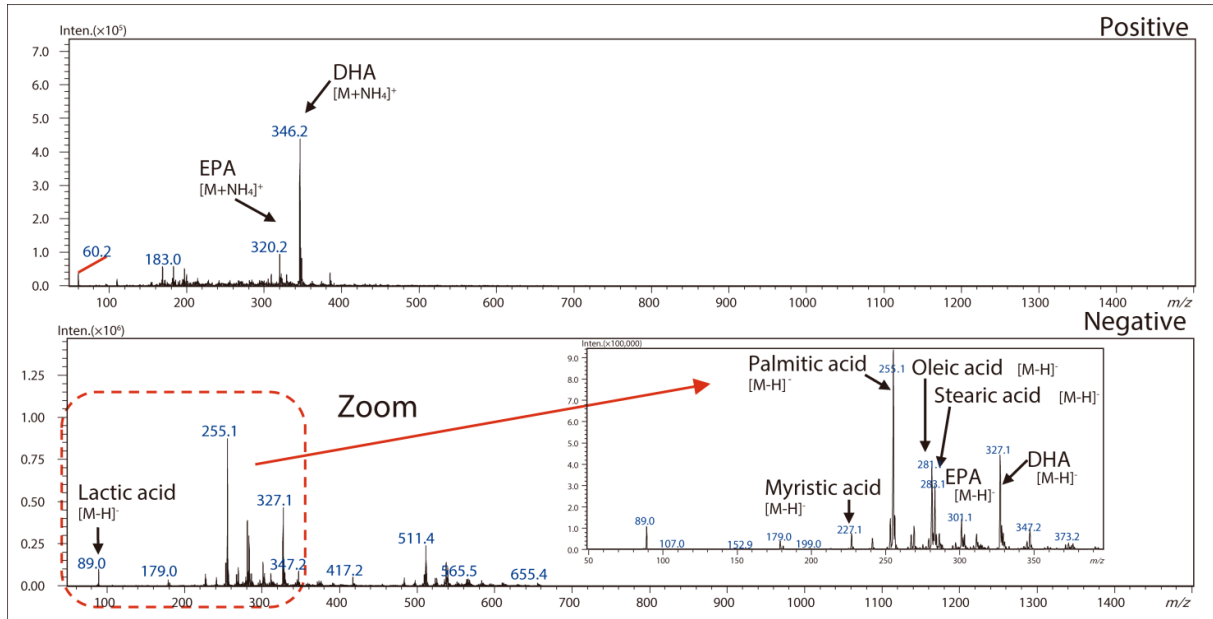


图3 本枯节表面的 MS 光谱
Mass Spectra Obtained from Surface of Hongarebushi; DART Heater Temperature: 200 °C

■ 对鲣鱼干中氨基酸类的分析

Analysis of Amino Acids in Katsuobushi

通常氨基酸类的分析步骤与脂肪酸相同，从样品中提取氨基酸后，经过衍生化处理再用 GC、GC/MS 或 LC、LC/MS 进行分析。但如果使用 DART-MS 则可直接进行检测。由图 4 的正离子质谱图可确认到：检测出氨基酸中的组氨酸质谱峰，这是远洋鱼和洄游鱼特征物质。此外，还检测出普遍存在于大型洄游鱼中的肌肽和鹅肌肽质谱峰。

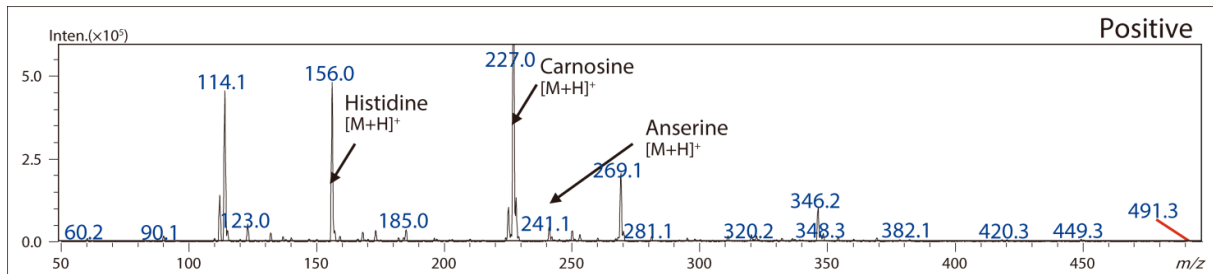


图4 本枯节内部的 MS 光谱
Mass Spectrum from Internal Surface of Hongarebushi; Heater Temperature: 400 °C

■ 鲣鱼干的种类和部位的差别

Katsuobushi Differences According to Type and Sample Site

表 2 为各样品的四种典型脂肪酸的信号强度，由此可确认本枯节和荒节两种鲣鱼干的表面和内侧的脂肪酸含量是否存在差别。由表可知，无论是哪一种脂肪酸，本枯节的表面都是最多的，而本枯节是发霉后的鲣鱼干，因此可以认为游离脂肪酸的增加与发霉有关。

表 2 从各鲣鱼干中检测到脂肪酸
Fatty Acids Detected from Each Katsuobushi

脂肪酸	本枯节表面	本枯节内侧	荒节表面	荒节内侧
Palmitic acid	+++	++	++	+
Oleic acid	+++	++	++	+
EPA	+++	+	+	-
DHA	+++	++	++	-

(+: 多, -: 少)

*DART 是 IonSense 公司的产品。

[参考文献]

Shun Wada et al., High throughput characterization of Katsuobushi using DART-MS with high-speed polarity switching (Poster No.ThP633), ASMS 2014 in Baltimore, June 15-19, 2014.

鲣鱼干样品由公益财团法人日本食品油脂检查协会和田俊先生（国立大学法人东京海洋大学名誉教授）提供，并协助我们进行了数据分析，在此深表感谢。



岛津企业管理（中国）有限公司
岛津（香港）有限公司

http://www.shimadzu.com.cn

用户服务热线电话： 800-810-0439
400-650-0439

免责声明：

*本资料未经许可不得擅自修改、转载、销售；
*本资料中的所有信息仅供参考，不予任何保证。
如有变动，恕不另行通知。

第一版发行日：2015年9月