

全二维气相色谱 - 质谱法分析不同动物油中脂肪酸成分

GCMS-433

摘要：通过脂肪酸成分的差异区分不同种类的动物油，以四甲基氢氧化铵 (TMAH) 的甲醇液 (体积比 1:50) 对动物油样品进行甲酯化衍生，利用全二维气相色谱 - 质谱法检验不同地区不同种类动物油的脂肪酸成分。结果表明，不同地区同一种类动物油的脂肪酸成分基本一致，不同种类动物油的脂肪酸成分差异明显，从而可对不同动物油进行区分。

关键词：全二维气相色谱 - 质谱联用法 脂肪酸检验 动物油区分

全二维气相色谱 (GC×GC) 是近年来发展起来的一种分析复杂混合物的多维色谱技术，其能够使待测样品实现真正的正交分离，具有峰容量大、分辨率高、定性分析更准确、能够实现族分离等特点，与质谱联用，已被广泛应用于气煤柴等矿物油成分的检验中，而对动物油中脂肪酸成分的检验却鲜有报道。

猪油、牛油、羊油等动物油是人们日常生活中常见的食材，也是凶杀、纵火等刑事案件中常见的物证种类，对其进行检验，可推断遗留者的职业、民族、饮食习惯等人身特点，进而帮助侦查人员判断案件性质、明确侦查方向、缩小侦查范围，具有十分重要的现实意义。

动物油的主要成分为各种高级脂肪酸甘油酯 (甘油三酯)，常温下多呈固态，不溶于水，易溶于乙醚、氯仿等有机溶剂。动物油中的脂肪酸组成与油脂种类紧密相关，根据脂肪酸组成可鉴别不同种类的动物油。目前，有关动物油的检验报道，常见的有气相色谱 - 质谱法、拉曼光谱法、红外光谱法等，但这些方法多用来检测动物油中常见的高含量脂肪酸，且拉曼光谱对动植物油进行检验时易出现荧光干扰，影响检测结果，不利用动物油的进一步鉴别和区分。本实验利用全二维气相色谱 - 质谱法检验了动物油中的脂肪酸成分，分别比较了不同地区同种动物油的脂肪酸组成，提取了其特征组分，并进一步比较了不同动物油的脂肪酸组成，根据脂肪酸成分的不同实现了动物油的初步分类。

■ 实验部分

1.1 仪器

GC×GC-qMS 全二维气相色谱 - 质谱仪
(GCMS-QP2010 Ultra + ZOEX 全二维调制器)

1.2 分析条件

一维色谱柱：DB-5MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm)

二维色谱柱：BP20, 2.5 m×0.1 mm×0.1 μm)

柱温程序：40°C (2 min)_30°C /min_190°C _2°C /min _280°C (15 min)

进样口温度：280 °C

进样模式：分流进样

分流比：30:1

进样量：1 μL

离子源温度：200°C

色谱质谱接口温度：280°C

采集方式：Scan

扫描范围：71~385 amu

冷气流量：3 L/min

热气温度：370°C

调制周期：5 s

热喷时间：350 ms

■ 样品前处理

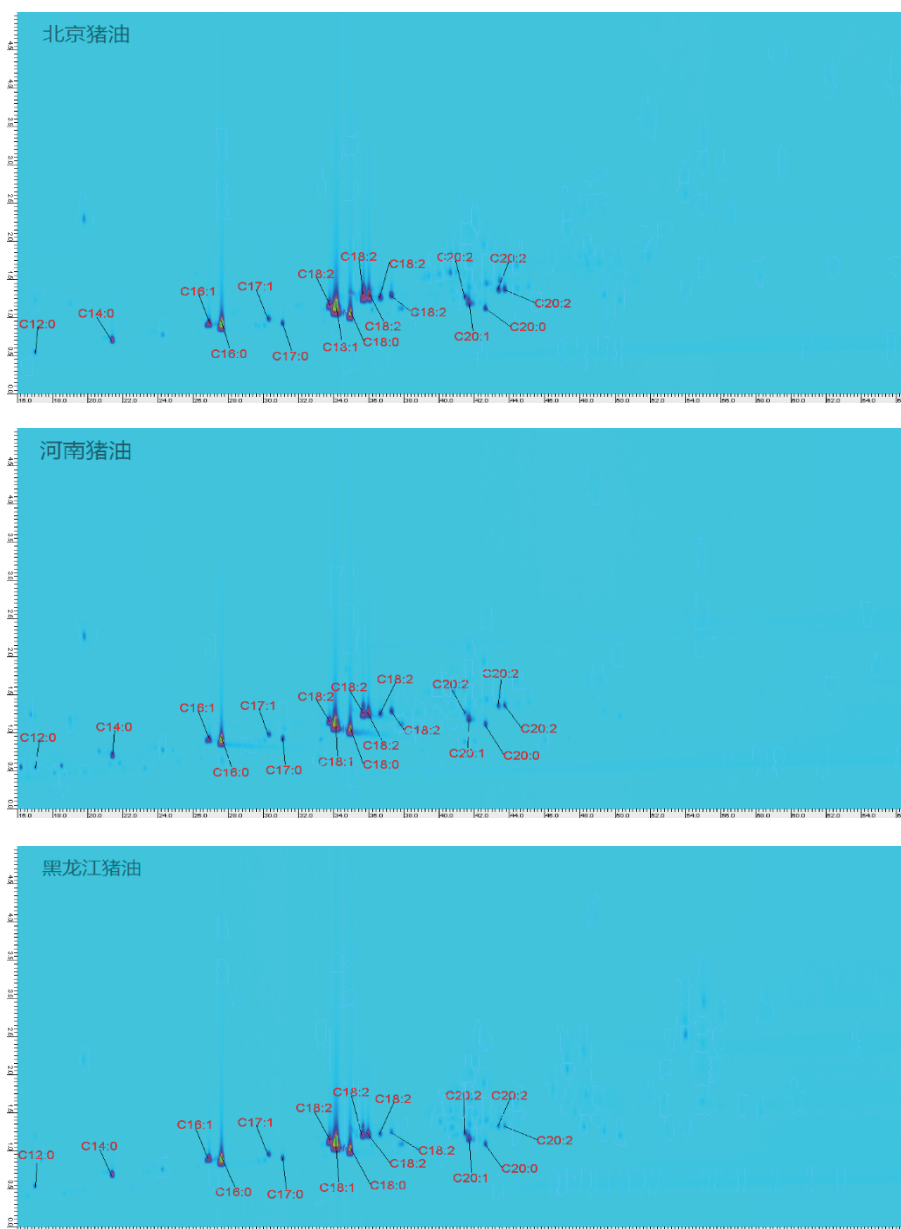
将 25% 的四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液和无水甲醇按照 1:50 (v/v) 配制成甲酯化试剂, 然后准确量取 20 μL 油脂样品溶于 2 mL 乙醚溶液, 摇匀, 最后分别量取制好的油脂样品乙醚液和甲酯化试剂各 400 μL 于样品瓶中, 振摇, 形成铵盐后进样分析。

■ 结果与讨论

3.1 不同地区同种动物油的检验

3.1.1 猪油的检验

根据 1.2 的实验方法, 对北京、河南开封、黑龙江宾西、江苏徐州、山东济南等地提取的猪油进行检验, 其二维色谱图如图 1 所示。



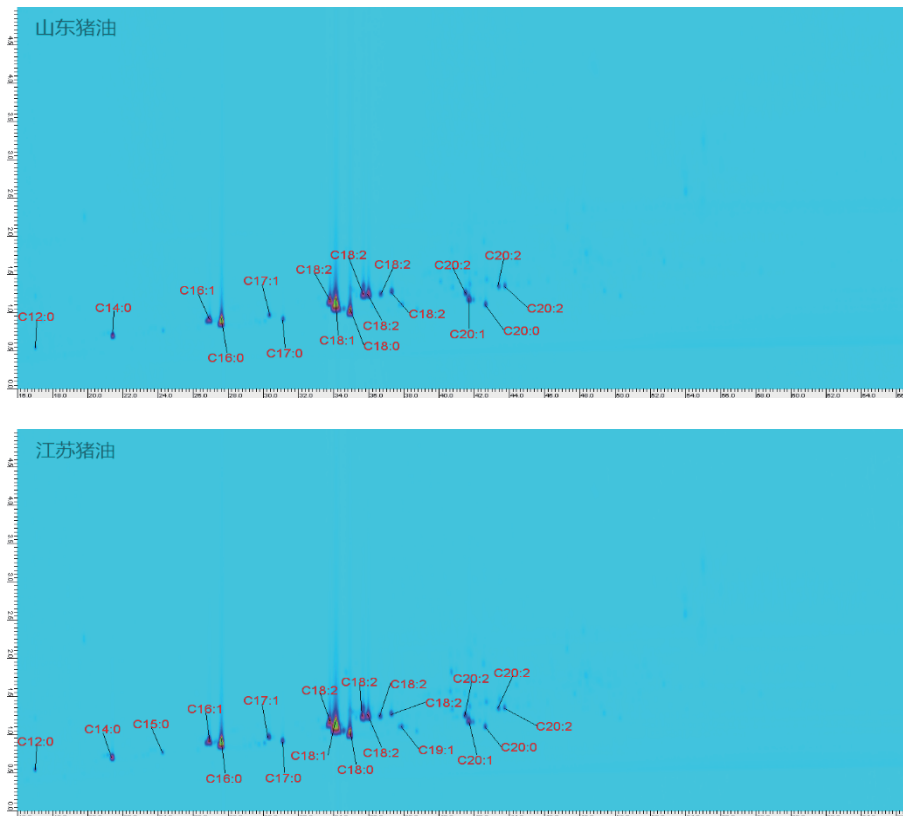


图 1 不同地区猪油的二维色谱图

由图 1 可知，不同地区的猪油样品中均检出了月桂酸 (C12:0)、肉豆蔻酸 (C14:0)、棕榈油酸 (C16:1)、棕榈酸 (C16:0)、十七烯酸 (C17:1)、十七烷酸 (C17:0)，一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸 (C18:2) 的 5 种结构异构体，油酸 (C18:1)、硬脂酸 (C18:0)、花生烯酸 (C20:1)、花生酸 (C20:0)，一维保留时间分别为 41.42 min、43.33 min、43.67 min 的二十碳二烯酸的 3 种结构异构体等脂肪酸成分，且各脂肪酸甲酯的斑点位置稳定，含量接近，可作为猪油的特征脂肪酸。

3.1.2 牛油的检验

根据 1.2 的实验方法，对不同地区的牛油进行检验，并比较了检出的脂肪酸成分，在不同地区的牛油样品中共检出 25 种脂肪酸，其中十二烷酸、12 甲基十三烷酸只在部分牛油样品中检出，而其余 23 种脂肪酸在所有样品中均被检出，因此，确定牛油共有的 23 种脂肪酸作为其特征脂肪酸成分，如下表 1 所示。

表 1 牛油中检出的脂肪酸成分

	一维保留时间 (min)	二维保留时间 (min)	不同地区的牛油			
			北京	河南	黑龙江	湖北
C14:1	21.08	0.72	1.61	0.97	0.81	1.14
C14:0	21.33	0.70	4.06	3.30	3.24	5.70
13 甲基十四烷酸	23.08	0.70	0.79	0.94	0.94	1.39
12 甲基十四烷酸	23.33	0.72	0.95	1.32	0.92	1.64
C15:0	24.25	0.76	1.60	1.56	1.25	2.38
14 甲基十五烷酸	26.25	0.80	0.88	1.23	1.33	1.44
C16:1	26.92	0.92	4.79	3.60	4.44	5.50
C16:0	27.58	0.96	16.03	13.63	13.19	15.51
15 甲基十六烷酸	29.75	0.88	1.25	1.26	1.40	1.43

	一维保留时间 (min)	二维保留时间 (min)	不同地区的牛油			
			北京	河南	黑龙江	湖北
14 甲基十六烷酸	30.08	0.90	1.99	2.36	2.26	2.03
C17:1	30.25	0.78	2.34	1.35	1.98	1.99
C17:0	31.08	0.92	2.61	3.10	2.89	3.63
16 甲基十七烷酸	33.42	0.92	0.75	-	1.30	1.32
C18:2	33.75	1.12	2.16	1.69	2.18	1.83
C18:1	34.08	1.18	32.57	28.28	29.85	25.51
C18:0	34.92	1.08	12.92	20.62	19.34	14.74
C18:2	35.67	1.30	3.58	3.51	3.45	2.83
C18:2	36.00	1.30	2.64	2.99	2.73	2.02
C18:2	37.25	1.28	1.57	3.31	0.92	0.89
C19:1	37.67	1.08	1.10	0.92	1.34	1.80
C19:0	38.67	1.02	0.86	1.26	0.72	1.07
C20:1	41.67	1.20	1.43	1.56	1.96	1.33
C20:0	42.58	1.12	0.92	1.17	1.02	0.86

3.1.3 羊油的检验

按照猪油中脂肪酸成分的提取方法,对不同地区羊油中检出的脂肪酸进行了比较,确定肉蔻酸(C14:0),13 甲基十四烷酸,12 甲基十四烷酸、十五烷酸,14 甲基十五烷酸,棕榈油酸(C16:1),棕榈酸(C16:0),十七烯酸(C17:1),十七烷酸(C17:0),16 甲基十七烷酸,一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸(C18:2)的 5 种结构异构体,油酸(C18:1),硬脂酸(C18:0),花生烯酸(C20:1),花生酸(C20:0)为羊油的特征脂肪酸。

3.1.4 鸡油的检验

按照猪油中特征脂肪酸的确定方法,比较不同地区鸡油中检出的 19 种脂肪酸,确定肉豆蔻酸(C14:0)、棕榈油酸(C16:1)、棕榈酸(C16:0),一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、36.58 min、37.25 min 的十八碳二烯酸(C18:2)的 5 种结构异构体,油酸(C18:1)、硬脂酸(C18:0)及花生烯酸(C20:1)为鸡油的特征脂肪酸成分。

3.2 不同动物油中特征脂肪酸的比较

对 3.1 中确定的不同动物油的特征脂肪酸进行比较,发现 4 种动物油中,鸡油的脂肪酸相对简单,仅检出 11 种成分,而牛油的脂肪酸种类最多,达 23 种。同时鸡油检出的肉豆蔻酸(C14:0),棕榈油酸(C16:1),棕榈酸(C16:0),一维保留时间分别为 33.75 min、35.67 min、36.00 min、37.25 min 的 4 种十八碳二烯酸(C18:2),油酸(C18:1),硬脂酸(C18:0)及花生烯酸(C20:1)等脂肪酸成分在其他 3 种动物油中均被检出,为 4 种动物油的共有脂肪酸,不能作为区分不同动物油的依据。但牛油、羊油中检出的十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸的甲基异构体,在猪油、鸡油中并未检出,可作为区分牛油、羊油和猪油、鸡油的依据。同时,在猪油中检出的二十碳二烯酸的 3 种结构异构体在其他 3 种动物油中也并未被检出,由此又可将猪油加以区分,最后,牛、羊油中的特征脂肪酸成分种类虽然不同,但牛油中的 C14:1、C19:1、C19:0 含量较低,不足以将其作为两者区分的依据。由此,牛油、羊油单纯依靠检出的脂肪酸成分无法将其有效区分。综上,根据脂肪酸成分的不同,4 种动物油可被初步分为鸡油、猪油和牛羊油 3 类。不同动物油的二维色谱图如图 2 所示。

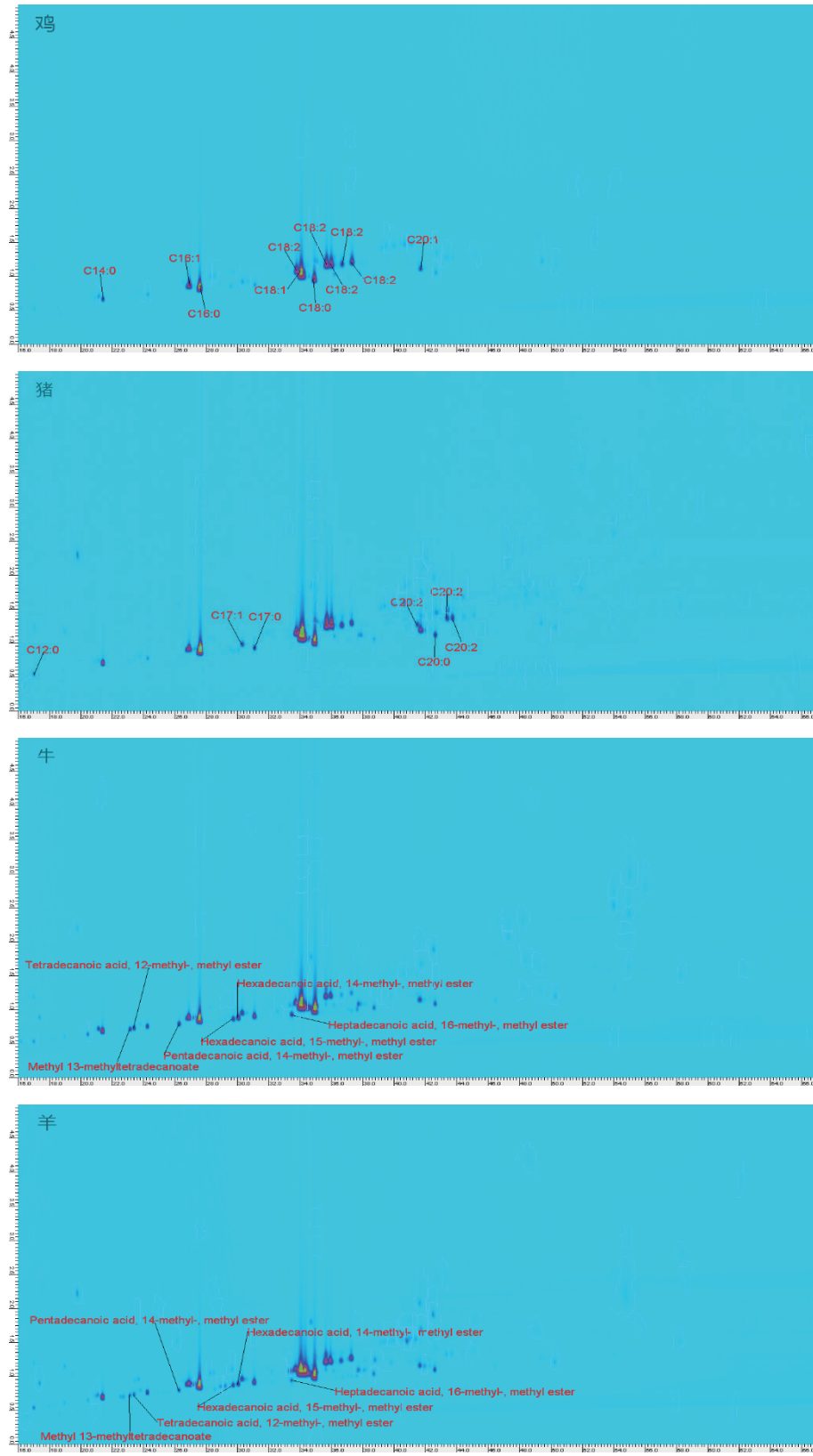


图 2 不同动物油的二维色谱图

■ 结论

利用全二维气相色谱 - 质谱法检验了不同地区不同种类动物油的脂肪酸成分，分别比较了不同地区相同动物油的脂肪酸组成，通过分析，发现不同地区同一种类动物油的脂肪酸成分基本一致，而不同种类动物油的脂肪酸成分差异明显，从而提供了区分猪油、牛羊油、鸡油等不同种类动物油的依据，可应用于公安实践中动物油的检验鉴定，为案件侦查提供帮助。

文章来源：时秋娜，刘占芳，田菲菲. 不同动物油中脂肪酸成分的全二维气相色谱 - 质谱法检验 [J]. 中国刑警学院学报, 2017(4):4.

岛津应用云



岛津企业管理(中国)有限公司 – 分析中心
Shimadzu (China) Co., LTD. – Analytical Applications Center