

# GCMS 法测定橄榄油中脂肪酸烷基酯含量

## GCMS-398

**摘要：** 本文使用岛津气质联用仪 GCMS-QP2020 NX，建立了橄榄油中脂肪酸烷基酯含量的检测方法。样品加入内标后用正己烷溶解，经硅胶固相萃取柱净化后，采用选择离子监测模式（SIM）进行检测。在 0.1~8.0 mg/L 浓度范围内，8 种脂肪酸烷基酯线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液，连续进样 6 次，各目标物和内标物峰面积比的相对标准偏差均小于 7%。在 10 mg/kg 加标水平下，8 种脂肪酸烷基酯的加标回收率均在 89.9%~113.3% 之间。本方法重复性好，灵敏度高，满足橄榄油中脂肪酸烷基酯含量检测的要求。

**关键词：** 气相色谱质谱联用仪 橄榄油 脂肪酸烷基酯

橄榄油是由新鲜的油橄榄果冷榨而成的木本植物油。与其它植物油相比，由于压榨过程中不经加热和化学处理，橄榄油含有更高的不饱和脂肪酸，丰富的脂溶性维生素及抗氧化物等营养成分，且不含胆固醇，具有很高的营养价值和保健功效，被越来越多的人青睐，消费市场潜力巨大。

橄榄油尤其是特级初榨橄榄油价格昂贵，不法商家通过勾兑掺假、以次充好等手段牟取利益，已成为普遍的市场现状。如何判断橄榄油是否掺假，是保护消费者权益、维护市场秩序的一个亟待解决的问题。

橄榄油中脂肪酸烷基酯是油中的游离脂肪酸与橄榄果发酵产生的低级醇类物质反应产生的，主要有脂肪酸甲酯和脂肪酸乙酯。研究发现，产于西班牙的特级初榨橄榄油中脂肪酸烷基酯含量均低于 40 mg/kg，

脂肪酸乙酯和脂肪酸甲酯含量的平均比值为 1.0 左右。而在低质量的橄榄油中，脂肪酸烷基酯含量高于 70 mg/kg，并且其中脂肪酸乙酯和脂肪酸甲酯的平均含量比大于 5.0。通过检测橄榄油中脂肪酸烷基酯含量已成为评判橄榄油质量的一个重要依据。因此，国际橄榄油协会标准 COI/T. 15/NC No 3/Rev. 11 规定特级初榨橄榄油中脂肪酸乙酯含量不超过 35 mg/kg。欧盟也规定 2015 年后生产的特级初榨橄榄油中脂肪酸乙酯含量不得超过 30 mg/kg。

本文参照 BJS 202105 《橄榄油中脂肪酸烷基酯含量测定 气相色谱 - 质谱法》，采用岛津 GCMS-QP2020 NX 气相色谱 - 质谱联用仪，建立了橄榄油中脂肪酸烷基酯含量的检测方法。方法操作简单，灵敏度高，适用于测定橄榄油中脂肪酸烷基酯含量。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

气质联用仪：GCMS-QP2020 NX

### 1.2 分析条件

色谱柱：Rxi-5Sil MS, 30 m×0.25 mm×0.25 μm

柱温程序：100 °C (1 min)\_20 °C /min\_200 °C \_5 °C /min\_240 °C (1 min)\_ 20 °C /min\_300 °C (2 min)

进样口温度：300 °C

载气控制方式：恒流速，1.0 mL/min

进样方式：不分流进样

进样量：1 μL

离子化方式：EI

离子源温度：230 °C

色谱质谱接口温度：300 °C

检测器电压：调谐电压

采集模式：SIM，具体参数见表 1

## ■ 样品前处理

样品前处理如图 1 所示：

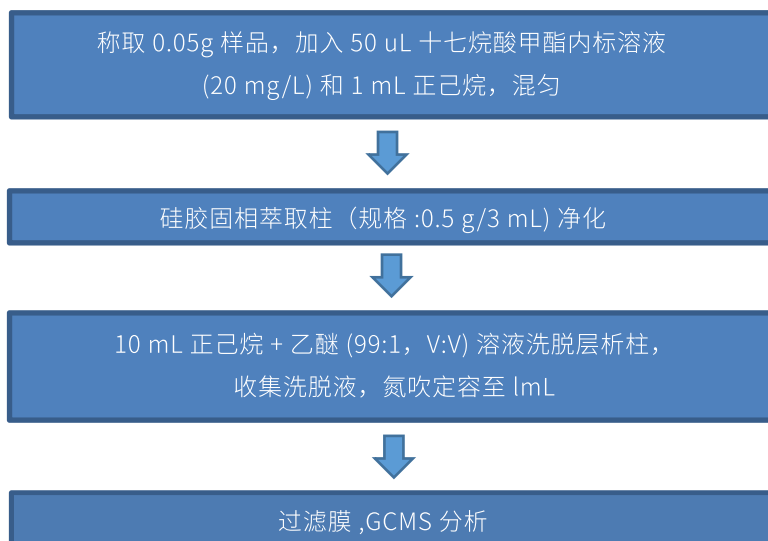


图 1 样品前处理流程图

## ■ 结果与讨论

### 3.1 标准品图谱

8 种脂肪酸烷基酯和十七烷酸甲酯标准品色谱图和质量色谱图分别如图 2 和图 3 所示，各化合物信息见表 1。

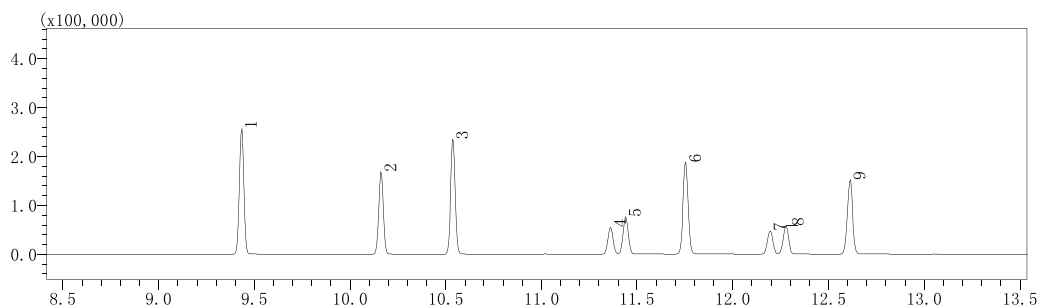
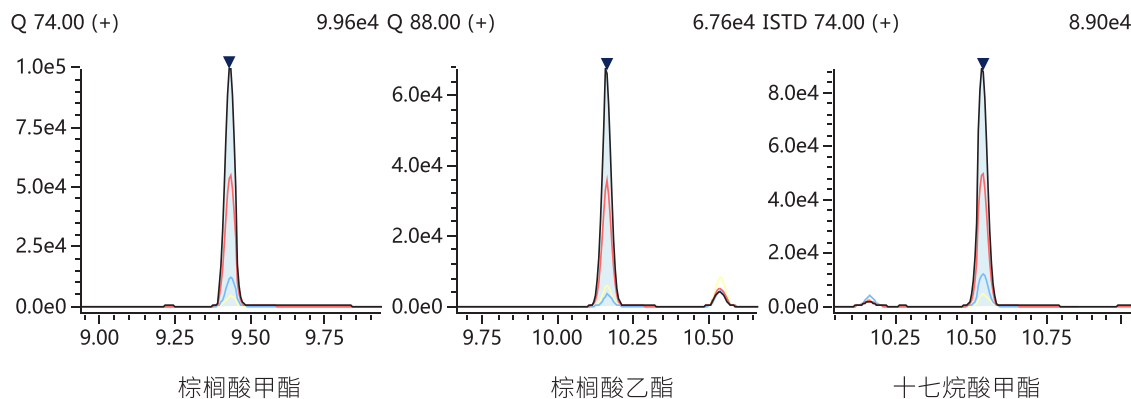


图 2 8 种脂肪酸烷基酯和十七烷酸甲酯混合标准溶液色谱图 (1.0 mg/L)



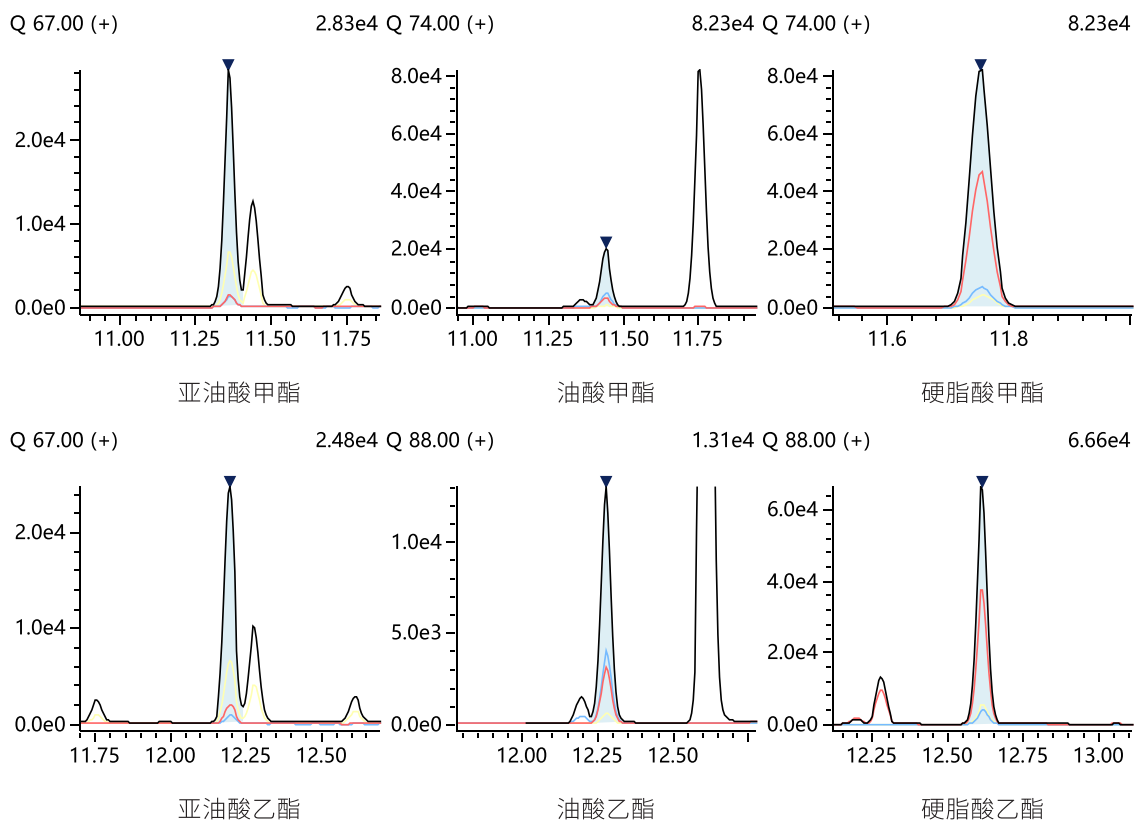


图 3 8 种脂肪酸烷基酯和十七烷酸甲酯质量色谱图

表 1 相关化合物信息

No.	化合物名称	英文名称	CAS 号	保留时间 (min)	定量离子 (m/z)	定性离子 (m/z)
1	棕榈酸甲酯	Methyl palmitate	112-39-0	9.433	74	87、143、270
2	棕榈酸乙酯	Ethyl palmitate	628-97-7	10.161	88	101、241、284
3	十七烷酸甲酯	Methyl linoleate	1731-92-6	10.537	74	87、143、284
4	亚油酸甲酯	Methyl oleate	112-63-0	11.361	67	109、263、294
5	油酸甲酯	Methyl stearate	112-62-9	11.440	74	222、264、296
6	硬脂酸甲酯	Ethyl linoleate	112-61-8	11.753	74	87、255、298
7	亚油酸乙酯	Ethyl oleate	544-35-4	12.194	67	109、263、308
8	油酸乙酯	Ethyl stearate	111-62-6	12.277	88	222、264、310
9	硬脂酸乙酯	Methyl heptadecanoate	111-61-5	12.612	88	101、269、312

### 3.2 标准曲线和检出限

用正己烷作溶剂，配制浓度为 0.1、0.2、0.5、1.0、2.0、4.0 和 8.0 mg/L 的混合标准曲线溶液，内标浓度为 1.0 mg/L，考察 8 种脂肪酸烷基酯的校准曲线回归方程的相关系数。以浓度比为横坐标，峰面积比为纵坐标做标准曲线，各化合物标准曲线如图 4 所示。其中仪器检出限是根据 0.1 mg/L 标准溶液谱图，按 3 倍噪声计算。线性相关系数和检出限见表 2。

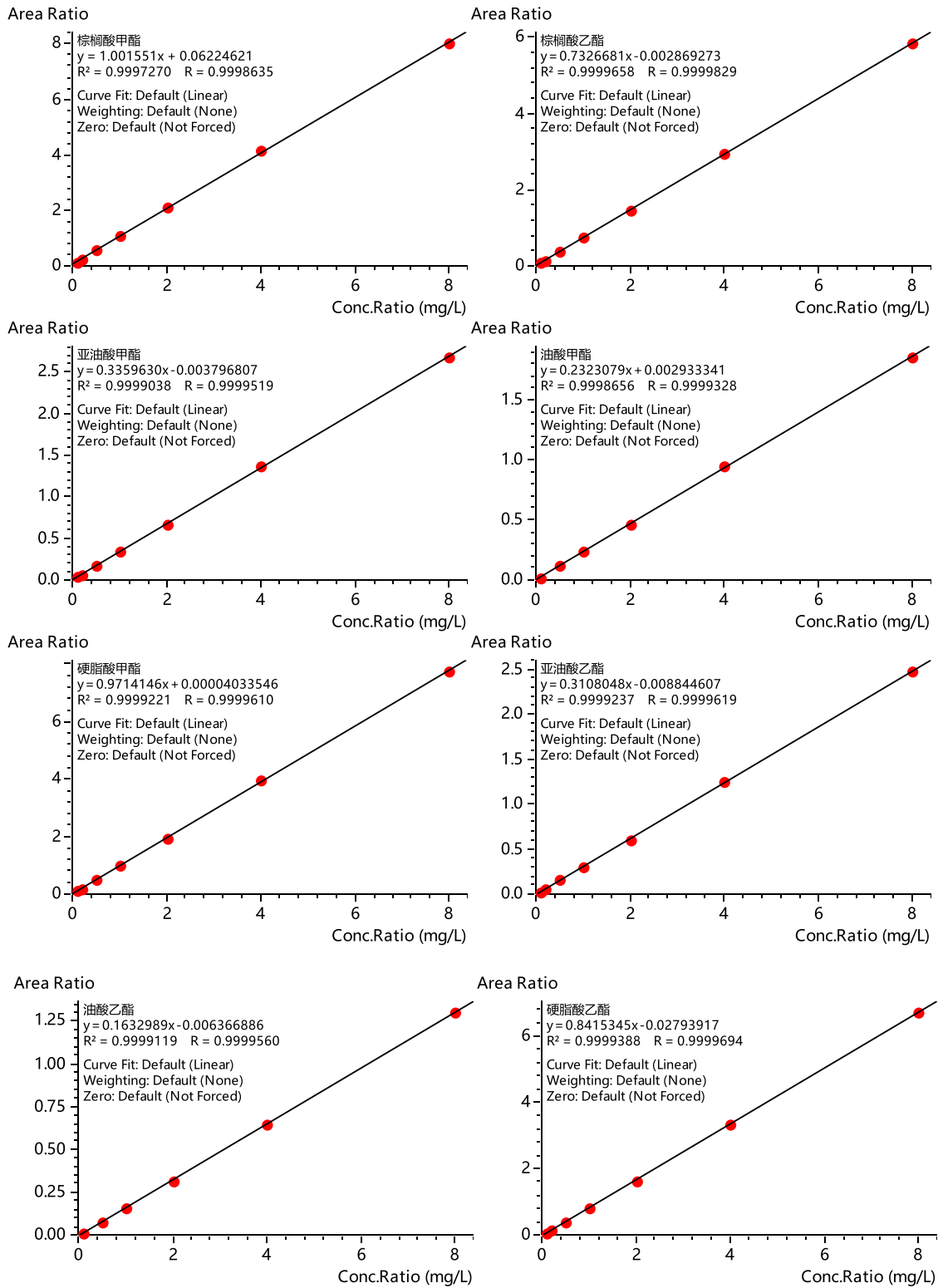


图 4 8 种脂肪酸烷基酯标准曲线

表 2 8 种脂肪酸烷基酯标准曲线信息和仪器检出限

No.	化合物名称	线性相关系数	S/N (0.1 mg/L)	检出限 (mg/L)
1	棕榈酸甲酯	0.9997	194.99	0.0015
2	棕榈酸乙酯	0.9999	402.66	0.0007
3	亚油酸甲酯	0.9999	28.03	0.0107
4	油酸甲酯	0.9998	30.05	0.0100
5	硬脂酸甲酯	0.9999	128.91	0.0023
6	亚油酸乙酯	0.9999	23.69	0.0127
7	油酸乙酯	0.9999	67.98	0.0044
8	硬脂酸乙酯	0.9999	363.71	0.0008

### 3.3 重复性

取浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液，重复进样 6 次，考察仪器的重复性。重复性结果见表 3。

表 3 8 种脂肪酸烷基酯标准溶液重复性结果 (n=6)

No.	化合物名称	峰面积比						峰面积比 RSD%
		1	2	3	4	5	6	
1	棕榈酸甲酯	0.108	0.107	0.107	0.112	0.115	0.116	3.82
2	棕榈酸乙酯	0.084	0.084	0.087	0.091	0.095	0.098	6.18
3	亚油酸甲酯	0.032	0.032	0.032	0.031	0.031	0.031	1.58
4	油酸甲酯	0.021	0.021	0.020	0.020	0.020	0.020	1.54
5	硬脂酸甲酯	0.086	0.085	0.085	0.085	0.085	0.085	0.50
6	亚油酸乙酯	0.028	0.027	0.027	0.027	0.027	0.026	1.70
7	油酸乙酯	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	1.37
8	硬脂酸乙酯	0.084	0.083	0.086	0.088	0.092	0.094	4.67

### 3.4 样品测定

取 0.05 g 橄榄油样品，按照上述前处理步骤处理并测定。样品测定结果见表 4，样品的色谱图见图 5。

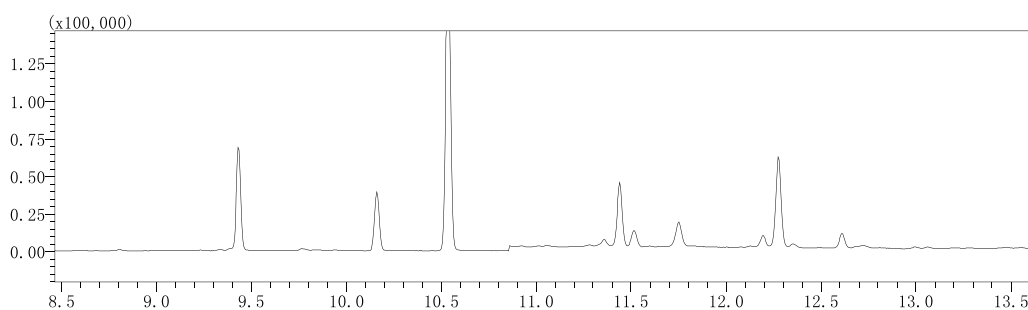


图 5 测试橄榄油样品色谱图

### 3.5 样品加标回收率

对以上橄榄油样品进行加标回收实验，加标量为 10 mg/kg，按图 1 进行前处理平行处理 3 份。加标回收率结果见表 4。

表 4 样品加标回收率结果

No.	化合物名称	样品测定值 (mg/kg)	加标样品测定值 (mg/kg)			平均回收率 (%)
			1	2	3	
1	棕榈酸甲酯	0.00	9.46	8.66	8.86	89.9
2	棕榈酸乙酯	4.89	15.80	15.46	15.45	106.8
3	亚油酸甲酯	3.00	14.32	13.89	13.79	110.0
4	油酸甲酯	11.70	23.28	22.65	22.84	112.2
5	硬脂酸甲酯	0.00	9.92	9.66	9.64	97.4
6	亚油酸乙酯	4.57	16.55	15.57	15.58	113.3
7	油酸乙酯	21.70	32.65	32.87	32.42	109.5
8	硬脂酸乙酯	1.12	11.07	11.03	10.96	99.0

## ■ 结论

采用岛津公司气质联用仪 GCMS-QP2020 NX 建立了橄榄油中脂肪酸烷基酯的检测方法，在 0.1~8.0 mg/L 浓度范围内，各脂肪酸烷基酯线性相关系数均在 0.999 以上。取浓度为 0.1 mg/L 的标准溶液重复进样 6 次，各目标物和内标物峰面积比的相对标准偏差在 7% 以下。在 10 mg/kg 的加标水平下，各脂肪酸烷基酯的加标回收率均在 89.9%~113.3% 之间。方法操作简单，重复性好，满足标准相关要求，适用于测定橄榄油中脂肪酸烷基酯的含量。

岛津应用云

