

# 气相色谱 - 质谱联用法测定鱼油中的 EPA 与 DHA 含量

GCMS-092

**摘要：**本文建立了气相色谱 - 质谱联用仪测定鱼油中 EPA 与 DHA 两种不饱和脂肪酸含量的分析方法。样品经衍生后，由 GCMS 进行检测。样品添加回收率在 85.3~97.8% 之间，标准曲线的相关系数均大于 0.999，线性良好，鱼油样品连续 5 次进样，峰面积 RSD 值均小于 5.0%，精密度良好。

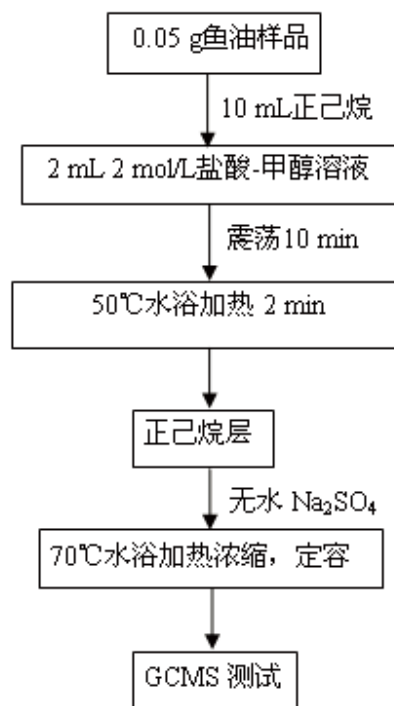
**关键词：**气相色谱 - 质谱联用仪 鱼油 EPA DHA

鱼油是一种从海洋鱼类的脂肪中精炼而成的天然健康品，主要成分是 EPA (二十碳五烯酸)、DHA (二十二碳六烯酸)，是组成磷脂、胆固醇酯的重要脂肪酸。EPA、DHA 的体内来源是  $\alpha$ - 亚麻酸。 $\alpha$ - 亚麻酸进入人体后，在同一种去饱和酶的作用下，在人体中衍生为 EPA 和 DHA， $\alpha$ - 亚麻酸和 EPA 与 DHA 均属于 Omega-3 脂肪酸，是人体自身不能合成但又不可缺少的重要营养素。有科学证明：DHA 主要存在于人体大脑的灰质部，它能有效活化脑细胞，提高脑神经信息传送速度，增强记忆力，延缓衰老。EPA 和 DHA 一起可以发挥营养功能，对降低血脂血压、防止心脑血管粥样硬化、保护大脑和心脏都具有奇效。鱼油中因富含具有重要生理功能的 DHA (二十二碳六烯酸)、EPA (二十碳五烯酸)，近年来引起国内外广泛重视。一般天然鱼油产品，每 1000 mg 中含有 DHA 120 mg，EPA 180 mg；标准鱼油中 DHA+EPA 的含量通常都在 30% 左右，而浓缩鱼油的 DHA+EPA 的含量更是高达 50%。随着消费者需求量的不断增加，市场上鱼油制品层出不穷，但其有效成分 EPA、DHA 含量存在较大差异，因此，建立鱼油制品中 EPA 与 DHA 的快速检测方法，识别假冒产品，具有一定的意义。

本文参考中华人民共和国国家标准 GB5009.168-2003《食品中 EPA 和 DHA 的测定》，使用 GCMS 对鱼油中 EPA 和 DHA 含量进行检测，能够有效的监控鱼油产品中 EPA、DHA 的含量。

## 实验部分

### 1.1 样品前处理



### 1.2 仪器条件

仪器：岛津 GCMS-QP2010 Ultra 气质联用仪  
色谱柱：Rtx-5MS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm  
柱温：100°C (1 min) 30°C /min 240°C (5 min)  
20°C /min 280°C (1 min) 30°C /min 290°C (2 min)

柱流量：1.0 mL/min  
 流速控制方式：恒线速度方式  
 进样口温度：260℃  
 进样方式：分流  
 分流比：50:1  
 离子源温度：250℃  
 接口温度：280℃  
 扫描质量范围：50 ~ 500 amu  
 定量采用 scan 方式

## 结果讨论

### 2.1 EPA 与 DHA 衍生物标准谱图

EPA 与 DHA 衍生物 (EPA 甲酯与 DHA 甲酯) 标准溶液扫描总离子流图及质谱图如图 1、图 2 及图 3 所示。

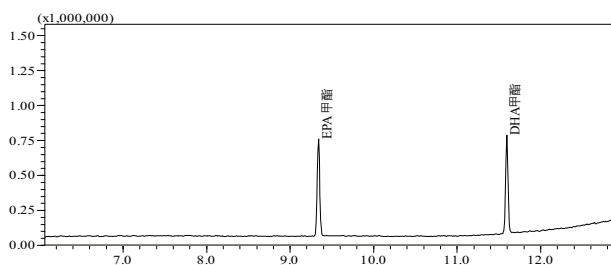


图 1 EPA甲酯与DHA甲酯TIC图

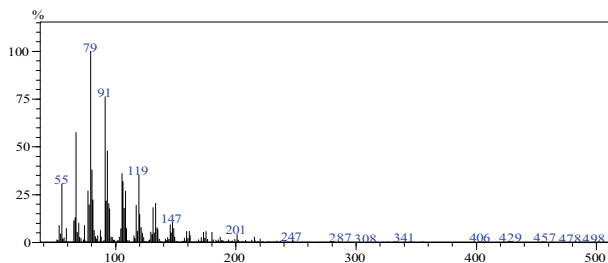


图 2 EPA甲酯质谱图

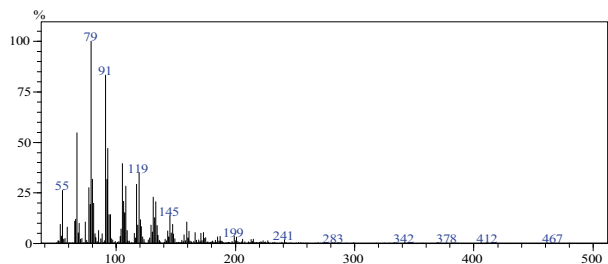


图 3 DHA甲酯质谱图

### 2.2 标准曲线

配制 EPA 甲酯与 DHA 甲酯 浓度分别为：50、100、200、400  $\mu\text{g/mL}$ ，取 0.2  $\mu\text{L}$  进样，得到标准曲线如下图 4、图 5 所示，相关系数 R 值均在 0.999 以上。

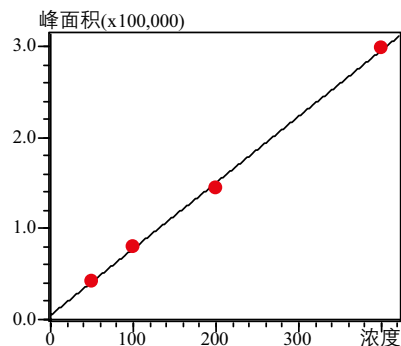


图 4 EPA甲酯标准曲线

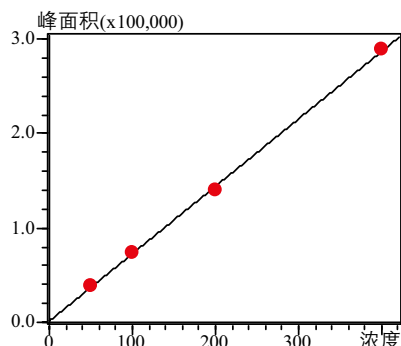


图 5 DHA甲酯标准曲线

### 2.3 重复性测试

取 0.05 g EE 型鱼油，经衍生化后，连续测定 5 次，考察仪器精密性，得到保留时间和峰面积的 RSD 值如表 1、表 2 所示。

表 1 保留时间重复性数据

序号	EPA甲酯	DHA甲酯
1	9.340	11.592
2	9.338	11.592
3	9.338	11.593
4	9.339	11.593
5	9.339	11.592
平均值	9.339	11.592
RSD(%)	0.009	0.005

表2 峰面积重复性数据

序号	EPA 甲酯	DHA 甲酯
1	102,529	51,683
2	107,267	54,693
3	104,470	58,253
4	103,498	53,587
5	103,925	53,265
平均值	104,338	54,296
RSD(%)	1.7	4.5

#### 2.4 回收率测试

各取 0.05 g TG 型与 EE 型鱼油样品，已知样品中 EPA、DHA 添加量分别为 18%、12%，按 1.1 步骤进行样品处理，考察方法回收率，结果见表 3、表 4 所示。

表3 EPA回收率

样品名称	实际值 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)
TG型	18.00	16.11	89.5
EE型	18.00	17.60	97.8

表4 DHA回收率

样品名称	实际值 (%)	测定值 (%)	回收率 (%)
TG型	12.00	10.23	85.3
EE型	12.00	11.05	92.1

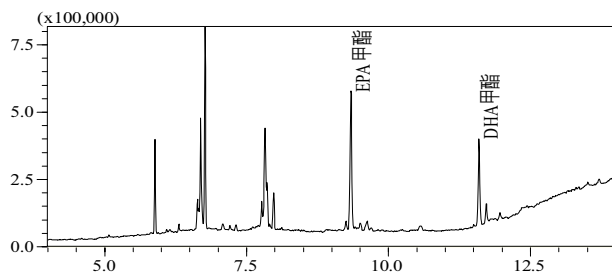


图6 鱼油样品TIC图

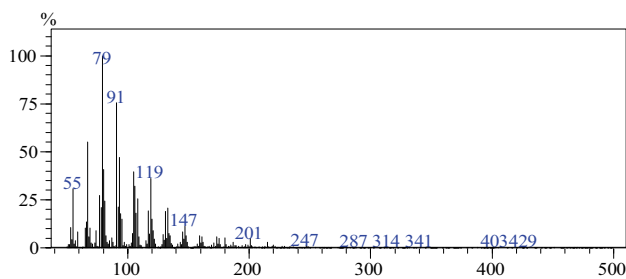


图7 鱼油样品中EPA甲酯质谱图

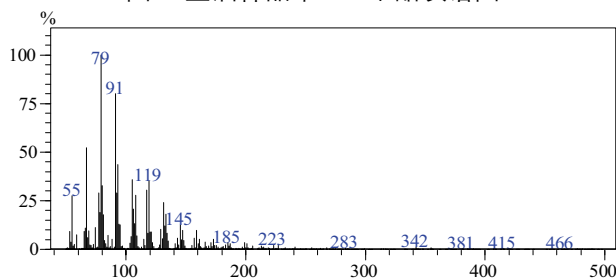


图8 鱼油样品中DHA甲酯质谱图

#### 2.5 检出限

以 0.05  $\mu\text{g/mL}$  标样数据为基础，以 3 倍信噪比计算，EPA 与 DHA 最低检出限分别为 0.013 mg/kg、0.022 mg/kg。

### 结论

本方法使用 GCMS-QP2010 Ultra 检测鱼油中的 EPA 和 DHA，在 50~400  $\mu\text{g/mL}$  范围内标准曲线线性良好，相关系数均在 0.999 以上，方法回收率在 85.3~97.8% 之间，对 EE 型鱼油连续 5 次测定，峰面积的 RSD 值分别为 1.7% 和 4.5%，精密度良好。本方法可有效测定鱼油中的 EPA 和 DHA 的含量。