

GC-MS/MS 法测定乳制品中 52 种脂肪酸含量

GCMSMS-331

摘要： 本文使用 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪建立了乳制品中 52 种脂肪酸的定量方法。样品经乙酰氯甲醇溶液衍生后上机测试。结果表明：在线性范围内，52 种脂肪酸标准曲线线性相关系数均大于 0.999。对浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ （以丁酸甲酯为例）的脂肪酸标准溶液进行重复性试验，峰面积 RSD% 均在 6.22% (n=6) 以下。该方法重复性好，准确度高，可用于乳制品中脂肪酸含量的准确测定。

关键词： 三重四极杆气相色谱质谱联用仪 乳制品 脂肪酸

技术特点：

- ❖ 使用 SH-Rt-2560 专用柱测试，52 种顺式和反式脂肪酸能够有效分离。
- ❖ 通过甲酯化衍生和 MRM 模式测试，提高了方法灵敏度，减少了样品基质对脂肪酸测定的干扰。

乳脂是乳制品的重要营养成分之一，与乳制品的口味、品质密切相关。乳脂主要是甘油三酯，由众多不同的脂肪酸构成。脂肪酸是膳食脂肪的主要组成部分，是人体最重要的营养素之一，具有广泛的生理活性和生物学效应。

目前乳制品中脂肪酸含量的测定方法主要有分光光度法、色谱法和近红外法等。分光光度法只能测试脂肪酸总量，无法定量单体脂肪酸。色谱法可对单体或脂肪酸总量进行定量，但乳制品基质复杂，色谱法往往会有基质干扰。近红外法检测速度快，成

本低，但定量准确性较差。而使用三重四极杆气相色谱质谱联用仪既能准确分析乳制品中脂肪酸组成，也能利用多反应监控（MRM）模式有效降低基质干扰。

本文参考 GB 5009.168-2016《食品安全国家标准 食品中脂肪酸的测定》中的前处理方法，使用乙酰氯甲醇溶液对样品中脂肪酸进行甲酯化，然后用 MRM 模式测试脂肪酸甲酯的含量。方法重复性好，准确度高，可用于乳制品中脂肪酸含量的准确测定。

■ 实验部分

1.1 仪器

GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气质联用仪

1.2 分析条件

色 谱 柱	: SH-Rt-2560(100m × 0.25 mm × 0.2 μm)		
柱 温 程 序	: 40°C (2 min) _ 10°C /min _ 180°C _ 1°C /min _ 200°C (14 min) _ 15°C /min _ 240°C (15 min)		
进 样 口 温 度	: 250°C	离 子 源 温 度	: 230°C
载 气 控 制	: 恒线速度模式, 21.6 cm/s	接 口 温 度	: 250°C
进 样 方 式	: 分流, 分流比 2	检 测 器 电 压	: 相对调谐结果 +0.7 kV
进 样 量	: 1 μL	采 集 方 式	: MRM, 见表 1

■ 样品前处理

样品前处理流程如下图 1 所示。

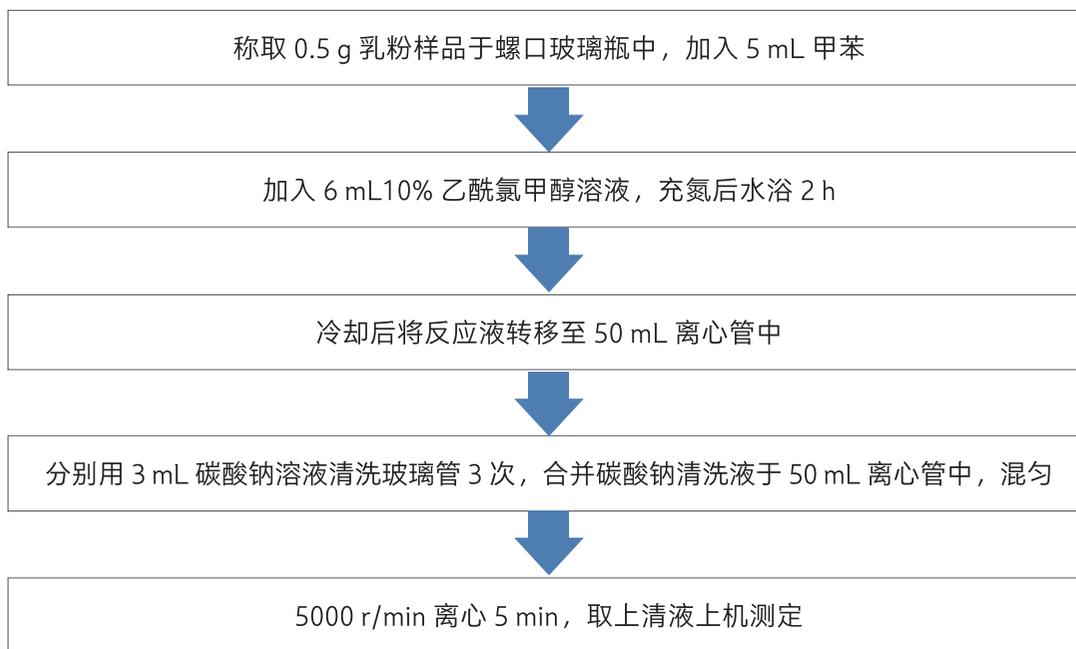


图 1 样品前处理流程图

■ 结果与讨论

3.1 标准样品色谱图

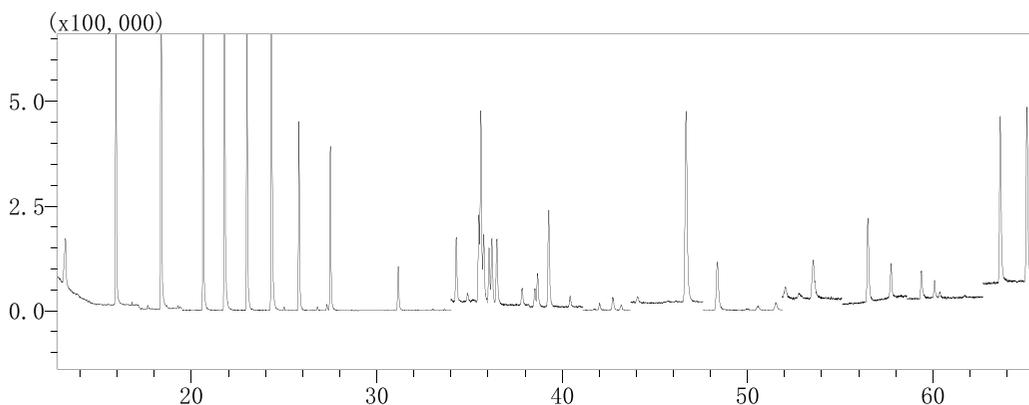


图 2 52 种脂肪酸甲酯色谱图

表 1 脂肪酸甲酯保留时间及 MRM 参数

No.	化合物名	CAS No.	简称	保留时间 (min)	定量离子对	CE (V)	定性离子对 1	CE (V)	定性离子对 2	CE (V)
1	丁酸甲酯	623-42-7	C4:0	13.169	87.00>55.00	6	87.00>59.00	6	74.00>59.00	9
2	己酸甲酯	106-70-7	C6:0	15.929	87.00>55.00	9	99.00>71.10	3	87.00>59.00	9
3	辛酸甲酯	111-11-5	C8:0	18.377	87.00>55.00	9	127.00>57.10	6	127.00>109.10	3
4	癸酸甲酯	110-42-9	C10:0	20.646	87.00>55.00	9	143.00>55.10	15	143.00>83.10	6

5	十一碳酸甲酯	1731-86-8	C11:0	21.795	157.00>55.10	15	157.00>101.10	6	169.00>57.10	9
6	十二碳酸甲酯	111-82-0	C12:0	23.009	143.00>55.10	15	143.00>83.10	9	171.00>101.10	6
7	十三碳酸甲酯	1731-88-0	C13:0	24.331	143.00>55.10	15	143.00>83.10	9	185.00>101.10	9
8	十四碳酸甲酯	124-10-7	C14:0	25.814	143.00>55.10	15	143.00>83.10	9	199.00>101.10	9
9	反-十四碳烯酸甲酯	72025-18-4	C14:1 t	26.801	208.00>97.10	12	208.00>111.10	9	208.00>55.10	27
10	十四碳烯酸甲酯	56219-06-8	C14:1	27.324	208.00>97.10	12	208.00>111.10	9	208.00>55.10	27
11	十五酸甲酯	7132-64-1	C15:0	27.510	143.00>55.10	15	143.00>83.10	9	143.00>101.10	9
12	反十五碳烯酸甲酯	90176-51-5	C15:1 t	28.667	180.00>67.10	21	180.00>82.10	6	180.00>96.10	6
13	10-十五碳烯酸甲酯	90176-52-6	C15:1	29.257	180.00>67.10	21	180.00>82.10	6	180.00>96.10	6
14	十六碳酸甲酯	112-39-0	C16:0	29.466	227.00>101.10	9	227.00>73.10	21	227.00>55.10	24
15	反十六碳烯酸甲酯	10030-74-7	C16:1 t	30.622	194.00>67.10	24	194.00>82.10	9	194.00>96.10	6
16	十六碳烯酸甲酯	1120-25-8	C16:1	31.168	194.00>67.10	24	194.00>82.10	9	194.00>96.10	6
17	十七碳酸甲酯	1731-92-6	C17:0	31.720	241.00>101.10	9	241.00>73.10	21	241.00>69.10	18
18	反十七碳一烯酸甲酯	369657-02-3	C17:1 t	33.053	83.00>55.10	6	166.00>67.10	21	166.00>82.10	6
19	十七碳一烯酸甲酯	75190-82-8	C17:1	33.665	83.00>55.10	6	166.00>67.10	21	166.00>82.10	6
20	十八碳酸甲酯	112-61-8	C18:0	34.304	143.00>55.10	12	143.00>83.10	9	143.00>101.10	9
21	反-6-十八碳一烯酸甲酯	14620-36-1	C18:1 t6	35.517	111.00>69.10	6	111.00>55.10	12	111.00>83.10	3
22	反-9-十八碳一烯酸甲酯	1937-62-8	C18:1 t9	35.632	111.00>69.10	6	111.00>55.10	12	111.00>83.10	3
23	反-11-十八碳一烯酸甲酯	6198-58-9	C18:1 t11	35.791	111.00>69.10	6	111.00>55.10	12	111.00>83.10	3
24	顺-6-十八碳一烯酸甲酯	2777-58-4	C18:1 c6	36.074	83.00>55.10	6	97.00>55.10	9	97.00>69.10	3
25	顺-9-十八碳一烯酸甲酯	111-62-9	C18:1 c9	36.232	83.00>55.10	6	97.00>55.10	9	97.00>69.10	3
26	顺-11-十八碳一烯酸甲酯	1937-63-9	C18:1 c11	36.496	83.00>55.10	6	97.00>55.10	9	97.00>69.10	3
27	反-9,12-十八碳二烯酸甲酯	2566-97-4	C18:2 t9,12	37.858	109.00>67.10	12	109.00>81.10	12	109.00>55.10	15
28	反-7-十九碳一烯酸甲酯	NA	C19:1 t7	38.549	111.00>69.10	6	111.00>55.00	12	111.00>83.10	6
29	反-10-十九碳一烯酸甲酯	84675-68-3	C19:1 t10	38.698	111.00>69.10	6	111.00>55.00	12	111.00>83.10	6

30	顺-9,12-十八碳二烯酸甲酯	112-63-0	C18:2 c9,12	39.295	95.00>67.10	9	95.00>55.10	12	109.00>67.10	9
31	二十碳酸甲酯	1120-28-1	C20:0	40.454	143.00>83.10	9	143.00>101.10	9	143.00>55.10	24
32	顺-6,9,12-十八碳三烯酸甲酯	16326-32-2	C18:3 n6	41.748	93.00>77.10	12	93.00>91.10	6	93.00>51.00	27
33	反-11-二十碳烯酸甲酯	62322-84-3	C20:1 t11	42.047	97.00>55.10	12	97.00>69.10	3	97.00>79.10	12
34	顺-11-二十碳烯酸甲酯	2390-09-2	C20:1 c11	42.773	97.00>55.10	12	97.00>69.10	3	97.00>79.10	12
35	顺-9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	301-00-8	C18:3 n3	43.200	93.00>77.10	9	108.00>79.10	9	93.00>91.10	9
36	二十一碳烷酸甲酯	6064-90-0	C21:0	44.100	143.00>55.00	18	143.00>83.10	3	143.00>101.10	3
37	顺-11,14-二十碳烯酸甲酯	2463-02-7	C20:2	46.715	95.00>67.10	9	95.00>55.10	15	95.00>93.10	6
38	二十二碳烷酸甲酯	929-77-1	C22:0	48.416	143.00>55.10	12	143.00>83.10	12	143.00>101.10	12
39	顺-8,11,14-二十碳三烯酸甲酯	21061-10-9	C20:3 n6	50.028	121.00>93.10	6	121.00>79.10	15	135.00>93.10	6
40	反-13-二十二碳烯酸甲酯	7439-44-3	C22:1 t13	50.591	111.00>69.10	6	111.00>55.00	12	236.00>68.00	12
41	顺-13-二十二碳烯酸甲酯	1120-34-9	C22:1	51.558	111.00>69.10	6	111.00>55.00	12	236.00>68.00	12
42	顺-11,14,17-二十碳三烯酸甲酯	55682-88-7	C20:3 n3	52.082	108.00>79.10	6	95.00>67.10	6	108.00>93.10	9
43	顺-5,8,11,14-二十碳四烯酸甲酯	2566-89-4	C20:4 n6	52.818	79.00>77.10	12	79.00>51.00	24	119.00>91.10	9
44	二十三碳烷酸甲酯	2433-97-8	C23:0	53.599	143.00>83.10	8	143.00>101.10	8	143.00>55.10	15
45	顺-13,16-二十二碳二烯酸甲酯	61012-47-3	C22:2	56.517	109.00>67.10	9	81.00>53.00	12	109.00>81.10	9
46	二十四碳烷酸甲酯	2442-49-1	C24:0	57.713	143.00>128.10	9	119.00>91.10	12	79.00>51.00	24
47	顺-5,8,11,14,17-二十碳五烯酸甲酯	2734-47-6	C20:5 n3	57.765	87.00>55.00	9	199.00>101.10	9	199.00>55.00	18
48	顺-15-二十四碳烯酸甲酯	2733-88-2	C24:1	59.400	111.00>69.10	6	111.00>83.10	3	152.00>134.10	3
49	7,10,13,16-二十二碳四烯酸甲酯	13487-42-8	C22:4	60.397	79.00>77.10	9	79.00>51.00	21	150.00>79.10	18

50	顺-4,7,10,13,16,- 二十二碳五烯酸 甲酯	31930-67-3	C22:5 n3	61.730	91.00>65.10	15	91.00>65.10	15	91.00>51.00	27
51	顺-7,10,13,16, 19-二十二碳五 烯酸甲酯	108698- 02-8	C22:5 n6	63.659	91.00>65.10	15	119.00>91.10	12	119.00>65.10	24
52	顺-4,7,10,13,16, 19-二十二碳六 烯酸甲酯	2566-90-7	C22:6	65.108	117.00>115.10	12	79.00>77.10	12	79.00>51.00	21

3.2 标准曲线及仪器检出限

用正庚烷配置浓度为 20、40、100、400、1000、2000 $\mu\text{g/L}$ (以丁酸甲酯为例) 的混合标准溶液。取 1 μL 标准溶液进样, 以各组分浓度为横坐标, 峰面积为纵坐标, 绘制标准曲线, 如图 3 所示; 以 20 $\mu\text{g/L}$ (以丁酸甲酯为例) 混合标准溶液的信噪比计算出仪器检出限 ($S/N=3$), 标准曲线信息及检出限见表 2。

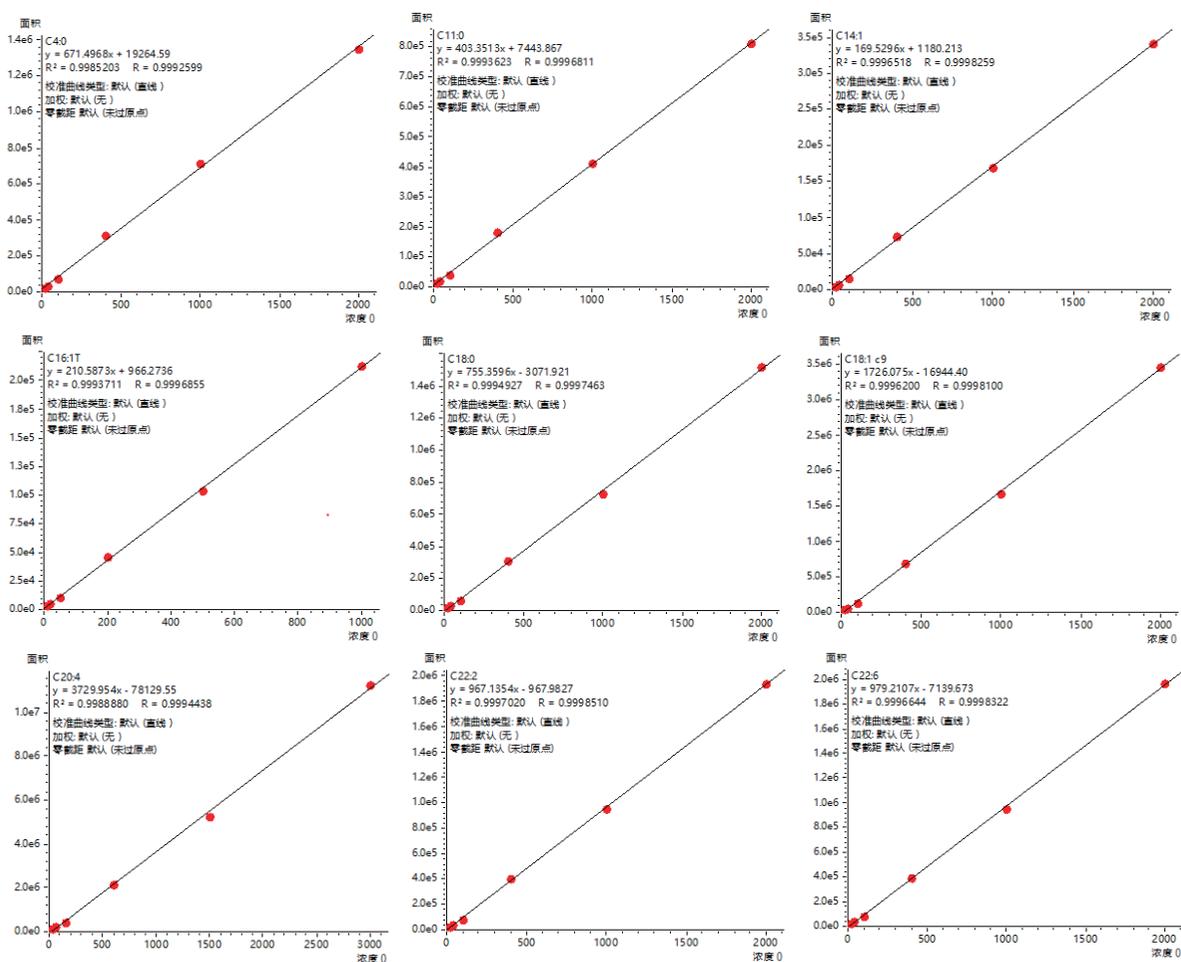


图 4 部分脂肪酸甲酯标准曲线

表 2 各脂肪酸甲酯线性相关系数及仪器检出限

No.	化合物名称	浓度范围 (µg/L)	相关系数 r	检出限 (µg/L)	峰面积 RSD%
1	C4:0	20-2000	0.9992	1.48	1.73
2	C6:0	20-2000	0.9990	0.24	1.09
3	C8:0	20-2000	0.9994	0.16	1.36
4	C10:0	10-1000	0.9994	0.40	1.48
5	C11:0	20-2000	0.9996	0.35	3.45
6	C12:0	10-1000	0.9996	0.50	3.09
7	C13:0	20-2000	0.9998	0.35	1.79
8	C14:0	20-2000	0.9998	0.48	3.93
9	C14:1t	10-1000	0.9997	0.96	3.64
10	C14:1	20-2000	0.9998	1.15	4.20
11	C15:0	20-2000	0.9998	0.70	2.43
12	C15:1t	10-1000	0.9998	0.85	5.46
13	C15:1	20-2000	0.9998	0.88	5.03
14	C16:0	30-3000	0.9998	0.14	1.45
15	C16:1t	10-1000	0.9996	1.50	1.60
16	C16:1	20-2000	0.9995	1.36	1.56
17	C17:0	30-3000	0.9997	0.43	3.71
18	C17:1t	20-2000	0.9998	2.31	2.59
19	C17:1	20-2000	0.9996	2.48	2.39
20	C18:0	20-2000	0.9997	1.14	3.12
21	C18:1 t6	20-2000	0.9994	8.21	5.75
22	C18:1 t9	30-3000	0.9996	7.25	5.30
23	C18:1 t11	10-1000	0.9997	6.41	4.70
24	C18:1 c6	20-2000	0.9997	3.46	4.07
25	C18:1 c9	20-2000	0.9998	2.47	3.04
26	C18:1 c11	20-2000	0.9993	2.14	4.49
27	C18:2 t9,12	20-2000	0.9995	3.21	3.63
28	C19:1 t7	10-1000	0.9994	4.64	4.16
29	C19:1 t10	20-2000	0.9995	10.24	6.22
30	C18:2 c9,12	30-3000	0.9997	3.01	1.43
31	C20:0	20-2000	0.9994	0.41	1.87
32	C18:3 n6	30-3000	0.9996	1.68	2.32
33	C20:1 t11	10-1000	0.9995	3.03	4.24
34	C20:1 c11	20-2000	0.9995	3.13	4.00

35	C18:3 n3	20-2000	0.9996	0.92	2.18
36	C21:0	20-2000	0.9996	1.06	1.45
37	C20:2	30-3000	0.9995	0.86	1.99
38	C22:0	10-1000	0.9997	0.83	5.62
39	C20:3 n6	20-2000	0.9996	8.90	5.92
40	C22:1t13	10-1000	0.9993	4.62	5.60
41	C22:1	20-2000	0.9994	8.57	4.96
42	C20:3 n3	20-2000	0.9994	2.51	4.78
43	C20:4 n6	30-3000	0.9994	2.84	2.21
44	C23:0	20-2000	0.9995	0.64	2.51
45	C22:2	20-2000	0.9998	2.02	4.21
46	C24:0	10-1000	0.9992	0.19	4.75
47	C20:5 n3	20-2000	0.9997	1.92	4.22
48	C24:1	10-1000	0.9996	5.48	4.39
49	C22:4	20-2000	0.9995	1.73	3.08
50	C22:5 n3	20-2000	0.9995	2.03	1.98
51	C22:5 n6	20-2000	0.9995	2.82	5.38
52	C22:6	20-2000	0.9998	1.95	5.90

3.3 重复性实验

考察重复性，对浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ （以丁酸甲酯为例）的混合标准溶液连续进样 6 次，各组峰面积 RSD 均小于 6.22%，重复性良好。结果见表 2。

3.4 样品测试结果

取婴幼儿奶粉样品 0.5 g，按第 2 节流程处理待测样品，用 GCMS-TQ8050 NX 测定，样品谱图如图 5 所示，样品中脂肪酸测定结果见表 3。

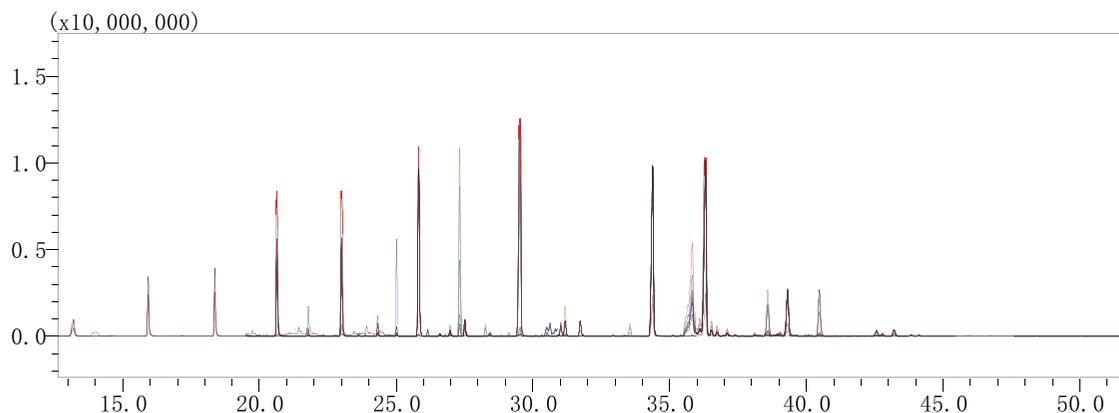


图 5 婴幼儿奶粉样品中脂肪酸甲酯 MRM 谱图

表3 样品测定结果 (mg/kg)

No.	化合物名称	样品含量	No.	化合物名称	样品含量
1	C4:0	5049	27	C18:2 t9,12	N.D.
2	C6:0	2737	28	C19:1 t7	240
3	C8:0	1584	29	C19:1 t10	195
4	C10:0	4012	30	C18:2 c9,12	N.D.
5	C11:0	110	31	C20:0	167
6	C12:0	4233	32	C18:3 n6	55
7	C13:0	183	33	C20:1 t11	N.D.
8	C14:0	11533	34	C20:1 c11	57
9	C14:1t	9	35	C18:3 n3	355
10	C14:1	1282	36	C21:0	29
11	C15:0	1303	37	C20:2	47
12	C15:1t	N.D.	38	C22:0	100
13	C15:1	10	39	C20:3 n6	191
14	C16:0	37598	40	C22:1t13	N.D.
15	C16:1t	100	41	C22:1	14
16	C16:1	2007	42	C20:3 n3	6
17	C17:0	852	43	C20:4 n6	234
18	C17:1t	N.D.	44	C23:0	64
19	C17:1	305	45	C22:2	4
20	C18:0	11203	46	C24:0	77
21	C18:1 t6	N.D.	47	C20:5 n3	35
22	C18:1 t9	2683	48	C24:1	15
23	C18:1 t11	N.D.	49	C22:4	68
24	C18:1 c6	1521	50	C22:5 n3	9
25	C18:1 c9	20923	51	C22:5 n6	75
26	C18:1 c11	985	52	C22:6	5

■ 结论

采用 GCMS-TQ8050 NX 三重四极杆气相色谱质谱联用仪对乳制品中 52 种脂肪酸单体进行测定。在线性范围内, 各脂肪酸甲酯标准曲线线性相关系数均大于 0.999。以 S/N=3 对应的浓度为仪器检出限, 各化合物检出限范围为 0.14~10.24 $\mu\text{g/L}$ 。对浓度为 20 $\mu\text{g/L}$ (以丁酸甲酯为例) 的脂肪酸甲酯标准溶液连续进样 6 次, 各组峰面积 RSD% 均小于 6.22%。此方法定量准确、灵敏度高, 可为乳制品中脂肪酸单体的准确测定提供参考。

岛津应用云

