

# 基于 GC 和 GC-MS 技术检测果酒中的脂肪酸

王儒珍, 陆燕, 曹建平, 唐丽婷

(广东石油化工学院环境与生物工程学院, 广东茂名 525000)

**摘要:** 脂肪酸对于果酒的风味具有重要意义。为建立一种准确分析果酒中脂肪酸的方法, 采用有机溶剂液-液萃取法提取果酒中的脂肪酸, 用硫酸-甲醇法进行甲酯化处理, 优化了前处理条件, 比较了两种前处理方法, 确定了脂肪酸甲酯化最佳温度为 80 °C、最佳甲酯化时间为 40 min。采用 GC-MS 配合标准品对 8 种果酒中的脂肪酸进行定性分析, 以内标法结合外标法用 GC 进行定量分析, 共检出脂肪酸组分 28 种, 各果酒中所含脂肪酸的种类相近, 其中, 软脂酸的含量相对较高, 其含量在各果酒脂肪酸总量中所占比例皆在 25% 左右。桑椹酒中检出的脂肪酸总量在 8 种果酒中最高, 达 78.21 mg/L。研究表明, 该方法分析各脂肪酸含量的 RSD 均在 5.0% 以下, 回收率均大于 87%, 该方法有较好的准确度及精密性, 满足分析要求。

**关键词:** 脂肪酸; GC; GC-MS; 液-液萃取; 甲酯化

文章编号: 1673-9078(2018)07-266-272

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.7.039

## Determination of Fatty Acids in Fruit Wine by GC and GC-MS Technologies

WANG Ru-zhen, LU Yan, CAO Jian-ping, TANG Li-ting

(School of Chemical and Environmental Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming 525000, China)

**Abstract:** The fatty acids (FAs) play a significant role in the flavor of fruit wine. In order to establish an accurate analysis method for them, organic solvent liquid-liquid extraction was utilized to extract the fatty acids in fruit wine followed by methyl esterification with sulfuric acid-methanol. After comparing with two different pretreatment conditions, the optimum temperature for methyl esterification was set at 80 °C for 40 min. Eight types of fruit wine were qualitatively characterized based on the standard fatty acid samples with GC-MS and quantitatively tested via internal and external standard method. 28 kinds of FAs were discovered, which varied little among different wines. Palmitic acid was the most abundant in all kinds of wines, reaching round 25% of the total FAs. Mulberry wine was demonstrated to contain the highest FAs concentration of 78.21 mg/L among 8 types of wines. The RSD of all FAs concentrations obtained by this method was below 5%. In addition, this method showed more than 87% recycling efficiency, high accuracy and precision of the analysis.

**Key words:** Fatty acids; GC; GC-MS; liquid-liquid extraction; methyl esterification;

果酒中游离脂肪酸对于其风味具有非常重要的影响<sup>[1,2]</sup>。近年来, 由于果酒越来越受到重视, 有关果酒中香气成分的研究也较多, 但是针对酒中脂肪酸检测分析的研究较少<sup>[3-5]</sup>。目前, 常用的脂肪酸提取方法有固相萃取和液-液萃取, 其中液液萃取法因可通过改变 pH 环境来控制被萃取酸的去向被广泛应用<sup>[6,7]</sup>。

收稿日期: 2018-01-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21777034); 广东省普通高校特色创新项目 (650465); 茂名市科技计划项目 (2014038); 广东石油化工学院人才引进项目 (513036)

作者简介: 王儒珍 (1987-), 女, 助理实验师, 硕士研究生, 研究方向: 仪器分析

通讯作者: 陆燕 (1978-), 女, 博士, 副教授, 研究方向: 食品、环境微生物研究

脂肪酸是热敏性物质, 沸点高, 在高温下易发生脱酸、裂解、聚合等副反应造成损失, 需将其衍生为甲酯后进行检测。常用的甲酯化方法有碱处理法、酸处理法、重氮甲烷法、三氟化硼法、等方法<sup>[8]</sup>。其中硫酸-甲醇酯化法因甲酯化效果较好被广泛应用<sup>[9]</sup>。近年来, 用于脂肪酸检测方法主要有气相色谱法 (GC)<sup>[10]</sup>和气质联用法 (GC-MS)<sup>[11]</sup>。气相色谱法有分离度好、检测灵敏度高、分析速度快等优点, 但对相对分子质量大、不易挥发的脂肪酸分析存在局限性, 且要购买昂贵的标准品对比分析, 大大限制了其应用。GC-MS 的优势在于有成熟的商品化标准谱图数据库, 可对未知化合物进行快速检索和鉴定, 但用于定量时步骤较为繁琐耗时。这两种测试方法各有利弊, 根据需要选择 GC-MS 法定性, GC 法定量分析, 对果酒中

脂肪酸含量进行测定<sup>[12]</sup>。

本研究采用有机溶剂液-液萃取法提取并富集果酒中的脂肪酸,用硫酸-甲醇甲酯化处理,采用 GC-MS 结合标准品对果酒中的脂肪酸联合定性,并用 GC 法分析脂肪酸含量。以期通过甲酯化处理,减少长碳链脂肪酸在 GC 色谱柱中高温裂解情况,从而更全面的检测出果酒中所含脂肪酸种类及含量,为果酒中脂肪酸含量检测方法的标准化提供参考依据。

## 1 主要材料与方法

### 1.1 主要试剂及仪器

己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸(色谱标准),上海国药;十五烷酸、软脂酸、十七烷酸、硬脂酸、十九酸、二十四烷酸(色谱标准),Fluka; 甲醇、二氯甲烷、正己烷(色谱纯),美国天地; 硫酸、盐酸、无水硫酸钠(优级纯),上海国药; 桑椹酒、樱桃酒、蓝莓酒、青梅酒、枇杷酒、葡萄酒、荔枝酒、龙眼柠檬酒均为自酿。

GCMS-QPZ100 plus 气相色谱质谱联用仪,日本岛津; Agilent 7890B 气相色谱仪,美国 Agilent; MX5 电子天平,美国 METTLER TOLEDO。

### 1.2 标准溶液的配制

#### 1.2.1 工作曲线标液的配制

精确称取一定量的己酸(C<sub>6:0</sub>)、庚酸(C<sub>7:0</sub>)、辛酸(C<sub>8:0</sub>)、壬酸(C<sub>9:0</sub>)、癸酸(C<sub>10:0</sub>)、月桂酸(C<sub>12:0</sub>)、肉豆蔻酸(C<sub>14:0</sub>)、十五烷酸(C<sub>15:0</sub>)、软脂酸(C<sub>16:0</sub>)、十七烷酸(C<sub>17:0</sub>,内标)、硬脂酸(C<sub>18:0</sub>)、十九酸(C<sub>19:0</sub>)、二十四烷酸(C<sub>24:0</sub>)于烧杯中,用正己烷溶解并定容至 50 mL,配成 0.2 mg/mL 的混合酸标准溶液。分别移取 0.05 mL、0.1 mL、0.2 mL、0.5 mL、1 mL、2 mL 混合酸标准于圆底烧瓶,加入 2 mL 正己烷、2 mL 甲醇、1 mL 浓硫酸,恒温回流酯化。冷却后加入 2 mL 正己烷,转入试管并加入 2 mL 去离子水,振摇,静置分层后取上层有机相 1 mL 上机测试。

#### 1.2.2 内标溶液的配制

精确称取一定量十七烷酸,用正己烷溶解并定容至 50 mL,配成 1.0 mg/mL 的内标溶液。准确量取 100  $\mu$ L、1.0 mg/mL 内标溶液入圆底烧瓶,加入 2 mL 正己烷、2 mL 甲醇、1 mL 浓硫酸,恒温回流酯化。冷却后加入 2 mL 正己烷,转入试管并加入 2 mL 去离子水,振摇,转移有机相,水相用 2 mL 正己烷萃取两次,合并有机相过无水硫酸钠,留过滤液,用氮吹仪浓缩,定容至 2 mL。将上述溶液用正己烷依次稀释到 2、4、

8、20、100 倍几个数量级,配制成不同梯度浓度的内标溶液上机测试。

### 1.3 样品处理

#### 1.3.1 脂肪酸的提取

取 10 mL 酒样,加入 30  $\mu$ L 1.0 mg/mL C<sub>17:0</sub> 内标溶液,振荡,用 10%氢氧化钾溶液调 pH 值大于 12,加入正己烷-二氯甲烷(2:1)溶液 6 mL,振荡 5 min,超声辅助分层,弃去有机相,保留水相,重复萃取 3 次。

水相用 10%盐酸溶液调 pH 值小于 2,再加入正己烷-二氯甲烷(2:1)有机溶液 6 mL 萃取,振荡 5 min,超声辅助分层,收集有机相,如此萃取 3 次,合并有机相。

#### 1.3.2 脂肪酸的酯化

在上述收集的有机相中加入 5 mL 去离子水,反萃取 2 次,弃去水相,有机相过无水硫酸钠(500  $^{\circ}$ C 煅烧 2 h)柱,转入圆底烧瓶(加沸石),加入 2 mL 甲醇、1 mL 浓硫酸于水浴回流酯化处理一点时间后,取下烧瓶,冷却后转入 50 mL 分液漏斗,加入 2 mL 去离子水,振摇,弃水相,保留有机相,如此重复两次,有机相过无水硫酸钠柱后,用氮吹仪浓缩至 0.5 mL,备 GC 和 GC-MS 进样。

### 1.4 仪器分析条件

#### 1.4.1 GC 分析条件

色谱柱 HP-5 (30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m); 进样口温度: 280  $^{\circ}$ C; 检测器 FID 温度: 310  $^{\circ}$ C; 起始柱温 50  $^{\circ}$ C (保持 2 min),以 10  $^{\circ}$ C/min 的速率升至 200  $^{\circ}$ C 后;再以 5  $^{\circ}$ C/min 升至 290  $^{\circ}$ C (保持 5 min); 载气: N<sub>2</sub>, 流量 1.0 mL/min; 空气流量: 400 mL/min; 氢气流量: 30 mL/min; 尾吹流量: 20 mL/min。

#### 1.4.2 GC-MS 条件

色谱柱 Rxi-5siLMS(30 m $\times$ 0.25  $\mu$ m $\times$ 0.25  $\mu$ m); 无分流进样; 无分流时间 0.8 min; 进样口温度 280  $^{\circ}$ C; 起始柱温 50  $^{\circ}$ C,以 10  $^{\circ}$ C/min 的速率升至 200  $^{\circ}$ C 后;再以 5  $^{\circ}$ C/min 升至 290  $^{\circ}$ C (保持 5 min)。离子源温度 200  $^{\circ}$ C; 接口温度 250  $^{\circ}$ C; 溶剂切割时间 2 min; EI 电离源; 能量 70 eV; 扫描方式 Scan。

### 1.5 游离脂肪酸的测定

#### 1.5.1 定性分析

在最佳仪器条件下,采用 GC-MS 测试经甲酯化处理后的脂肪酸标准品或果酒样品,根据脂肪酸标准的总离子流谱图,结合 GC-MS 谱库检索对测试酒样

中的脂肪酸组分进行定性分析。

### 1.5.2 定量分析

在最佳仪器条件下,采用 GC 测试经甲酯化处理后的脂肪酸标准混合样品系列,绘制工作曲线。结合 GC-MS 定性分析结果,采用外标法结合内标法对果酒样品进行定量分析,利用工作曲线进行相应脂肪酸的含量计算。

### 1.6 数据统计分析

实验数据采用 origin 8.0 作图, Excel 2016 处理分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前处理条件的优化

#### 2.1.1 甲酯化温度

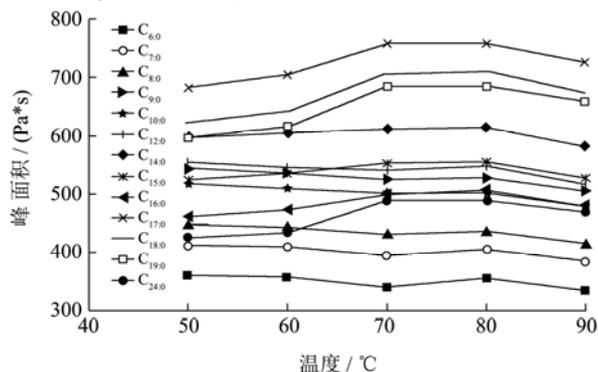


图 1 甲酯化温度对果酒中脂肪酸分析结果的影响

Fig.1 Effect of methyl esterification temperature on the analysis of FAs in fruit wine

取混合酸标准溶液 1 mL (共 5 份),在不同甲酯化温度条件下,按“1.3”进行样品前处理;在最佳仪器条件下,采用 GC 进行测试,考察甲酯化温度对检测结果的影响。结果见图 1。

由图 1 可见,甲酯化温度在 50~90 °C 变化时, C<sub>6.0</sub> 至 C<sub>12.0</sub> 检出的峰面积变化不大;而 C<sub>14.0</sub> 至 C<sub>24.0</sub> 的峰面积在甲酯化温度 70~80 °C 之间明显增大。各个脂肪酸的峰面积都相对较大。这可能是由于脂肪酸的甲酯化反应是一个吸热的可逆反应过程<sup>[13]</sup>。升温有利于提高脂肪酸的甲酯化效率;当反应温度达到 80 °C 时,甲酯化效率最好;此后继续提升反应温度,体系中脂肪酸的脱羧及其它副反应增强,致使正向反应速率降低,甚至发生逆反应。综合分析,选择脂肪酸甲酯化温度为 80 °C。

#### 2.1.2 甲酯化时间

取混合酸标准溶液 1 mL (共 5 份),在不同甲酯化反应时间条件下,按“1.3”进行样品前处理,甲酯化

温度为 80 °C;在最佳仪器条件下,采用 GC 进行测试,考察甲酯化时间对检测结果的影响。结果见图 2。

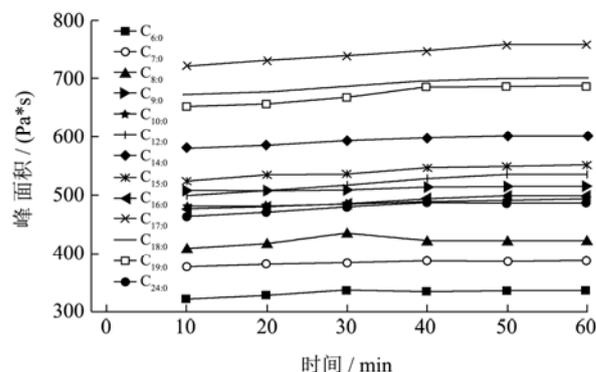


图 2 甲酯化时间对果酒中脂肪酸分析结果的影响

Fig.2 Effect of methyl esterification time on the analysis of FAs in fruit wine

由图 2 可知,当甲酯化反应时间在 10~60 min 范围内变化时, C<sub>6.0</sub> 至 C<sub>10.0</sub> 的脂肪酸的峰面积响应值变化不大,而 C<sub>12.0</sub> 至 C<sub>24.0</sub> 的脂肪酸的峰面积响应值在甲酯化反应时间为 40 min 内,上升幅度较大,此后延长反应时间,各物质的峰面积响应值上升趋势并不明显。这可能是由于反应时间对短碳链脂肪酸的甲酯化效率影响不大,反应时间较少时, C<sub>12.0</sub> 以上脂肪酸甲酯化不完全,因此,选择甲酯化时间为 40 min。

#### 2.1.3 前处理方法的优化

表 1 前处理方法对果酒中脂肪酸分析结果的影响

Table 1 Effect of pretreatment methods on FAs analysis in fruit wine

序号	物质名称	分子式	方法一/(mg/L)	方法二/(mg/L)
1	乙酸	C <sub>6.0</sub>	0.39	0.06
2	辛酸	C <sub>8.0</sub>	0.75	0.09
3	壬酸	C <sub>9.0</sub>	0.19	0.03
4	癸酸	C <sub>10.0</sub>	0.33	0.04
5	月桂酸	C <sub>12.0</sub>	0.25	0.04
6	肉豆蔻酸	C <sub>14.0</sub>	0.82	0.12
7	十五烷酸	C <sub>15.0</sub>	2.95	0.52
8	软脂酸	C <sub>16.0</sub>	2.95	0.52
9	十七烷酸	C <sub>17.0</sub>	1.13	0.16
10	硬脂酸	C <sub>18.0</sub>	0.77	0.17
11	十九酸	C <sub>19.0</sub>	0.11	0.03
12	二十四烷酸	C <sub>24.0</sub>	0.46	0.07

以蓝莓酒为例,方法一见“1.3 样品处理”。

方法二:取 4 mL 酒样,加入 10 μL 1.0 mg/mL 内标溶液,混匀后用 10%盐酸溶液调 pH<2.0,用 6 mL 正己烷-二氯甲烷(2:1)溶剂连续萃取 3 次,振荡 5 min 结合超声辅助分层,留有机相。水相用 10%氢氧化钾

溶液调 pH>12.0 后, 用 6 mL 正己烷-二氯甲烷 (2:1) 连续萃取三遍, 超声辅助分层, 水相用 10% 盐酸调 pH<2.0 后, 再用 6 mL 正己烷-二氯甲烷 (2:1) 连续萃取 3 次, 超声辅助分层后合并有机相。其余处理步骤同方法一。采用气相色谱仪检测, 对比两种方法前处理后各脂肪酸的含量 (此处仅取检出的几种脂肪酸进行比较), 结果见表 1。由表 1 可知, 采用方法一萃取的果酒中脂肪酸含量测试结果远高于方法二。这可能是由于水相的 pH 值影响萃取平衡<sup>[14]</sup>。方法一先采用 KOH 碱性溶液萃取, 使更多的脂肪酸呈解离态, 以减缓后续衍生化反应的剧烈程度, 避免剧烈反应放热对游离脂肪酸的破坏。

## 2.2 线性范围及检出限

表 2 果酒中脂肪酸的方法检出限及线性范围

Table 2 Detection limit and linear range of FAs in fruit wine

物质名称	R <sup>2</sup>	线性范围/(mg/L)	检出限/(mg/L)
正己酸	0.9972	1.15~29.64	0.06
庚酸	0.9975	1.20~31.02	0.18
辛酸	0.9981	1.29~31.29	0.10
壬酸	0.9986	1.30~33.76	0.03
癸酸	0.9990	1.09~28.27	0.06
月桂酸	0.9994	1.07~27.72	0.04
肉豆蔻酸	0.9998	1.19~30.74	0.10
十五烷酸	0.9999	1.08~28.00	0.06
软脂酸	1.0000	1.02~27.17	0.30
硬脂酸	1.0000	1.23~31.84	0.09
十九酸	1.0000	1.11~28.82	0.02
二十四烷酸	0.9996	1.06~27.46	0.03

表 3 果酒中脂肪酸的平行试验及回收率

Table 3 Thereplicate measurements and recoveries of FAs in fruit wine

物质名称	加标量/(mg/L)	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4		平均回收率/%	RSD/%
		空白样/(mg/L)	加标样/(mg/L)	空白样/(mg/L)	加标样/(mg/L)	空白样/(mg/L)	加标样/(mg/L)	空白样/(mg/L)	加标样/(mg/L)		
正己酸	2.16	0.06	1.95	0.07	1.95	0.06	1.95	0.06	1.94	0.06	1.94
庚酸	2.26	-	2.17	-	2.16	-	2.15	-	2.18	-	2.18
辛酸	2.28	0.10	2.47	0.12	2.51	0.11	2.47	0.11	2.48	0.11	2.48
壬酸	2.46	0.03	2.60	0.03	2.60	0.03	2.90	0.03	2.90	0.03	2.90
癸酸	2.06	0.06	2.28	0.08	2.33	0.08	2.28	0.08	2.27	0.08	2.27
月桂酸	2.02	0.04	2.14	0.05	2.12	0.05	2.14	0.05	2.13	0.05	2.13
肉豆蔻酸	2.24	0.10	2.32	0.15	2.34	0.16	2.32	0.14	2.33	0.14	2.33
十五烷酸	2.04	0.06	2.18	0.09	2.20	0.09	2.18	0.09	2.19	0.09	2.19
软脂酸	1.98	0.40	2.27	0.40	2.18	0.45	2.27	0.42	2.27	0.42	2.27

转下页

在最佳仪器条件下, 采用 GC 测试“1.2.1”节制备的标准工作溶液, 绘制工作曲线, 并取空白溶液, 连续测定 11 次, 根据 LOD=3\*σ/S 计算检出限。结果见表 2。

## 2.3 精密度与准确度

取 10 mL 果酒样品, 按照方法一进行前处理, 在最佳仪器条件下测试, 以内标法结合外标法进行定量分析 (加入内标的量为 1.0 mg/L, 加标量见表 3), 计算各脂肪酸含量, 并计算相应的标准偏差及回收率。结果表明, 该方法分析各脂肪酸含量的 RSD 均在 5.0% 以下, 平均回收率均大于 87% (87.3%~110.6%), 该方法有较好的准确度及精密度。详细结果见表 3。

## 2.4 果酒中脂肪酸定性定量分析

取 8 种果酒样品, 在最佳前处理条件下, 经过萃取浓缩和甲酯化处理后, 用 GC-MS 和 GC 结合内标法和外标法对其中的脂肪酸进行定性和定量分析 (由于标准品昂贵, 部分脂肪酸参照邻近脂肪酸的定量参数, 采用内标法进行定量分析)。分析结果见表 4。

由表 4 可知, 8 种果酒中共检出 28 种脂肪酸, 各果酒中所含脂肪酸的种类相近, 其中, 软脂酸的含量相对较高, 且其含量在各果酒脂肪酸总量中所占比例皆在 25% 左右。

8 种果酒中桑椹酒中检出的脂肪酸总量最高, 达 78.21 mg/L。这可能是由于桑椹果中所含某些功能性成分的量较其他几种水果稍多。此外, 采用原料不同以及酿造过程中, 选用的酵母的微生物种群、生产工艺上的差异, 也是导致各种果酒中脂肪酸含量差别较大的重要因素。

接上页									
硬脂酸	2.32	0.09	2.45	0.11	2.42	0.11	2.45	0.10	2.44
十九酸	2.10	0.02	2.24	0.02	2.24	0.03	2.24	0.03	2.31
二十四 烷酸	2.00	0.03	1.80	0.05	1.80	0.05	1.80	0.05	1.81

表 4 8 种果酒中脂肪酸含量分析结果统计

Table 4 Statistical analysis of the results of FAs content in eight kinds of fruitwine

序号	物质名称	对应脂肪酸	分子式 (脂肪酸)	保留时间/min	果酒中脂肪酸含量/(mg/L)			
					青梅酒	蓝莓酒	枇杷酒	桑葚酒
1	己酸甲酯	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	7.269	1.16	0.39	0.35	4.69
2	庚酸甲酯	庚酸	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	8.756	-	1.11	-	1.83
3	辛酸甲酯	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	10.363	0.81	0.62	0.43	5.23
4	壬酸甲酯	壬酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	11.793	0.77	0.24	0.07	4.70
5	癸酸甲酯	癸酸	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	13.137	0.88	0.39	0.21	3.27
6	辛二酸二甲酯	辛二酸	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	14.692	0.30	0.11	0.05	0.88
7	十二烷酸甲酯	月桂酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	15.612	0.68	0.30	0.11	1.37
8	10-甲基十二烷酸甲酯	10-甲基十二烷酸	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	16.468	0.25	0.19	0.06	0.53
9	13-甲基十三烷酸甲酯	13-甲基十三烷酸	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	17.457	0.32	0.16	0.07	0.78
10	十四酸甲酯	肉豆蔻酸	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	17.877	2.87	0.99	0.39	4.18
11	12-甲基十四烷酸甲酯	12-甲基十四烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18.602	0.12	0.06	0.03	0.36
12	9-甲基十四烷酸甲酯	9-甲基十四烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18.704	0.38	0.18	0.07	1.07
13	十五酸甲酯	十五烷酸	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	19.04	1.18	0.67	0.28	3.16
14	13-甲基十五烷酸甲酯	13-甲基十五烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	19.677	9.70	1.71	0.26	4.06
15	9-十六烯酸甲酯	9-十六烯酸	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	20.00	1.62	1.13	-	3.81
16	十六烷酸甲酯	软脂酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	20.284	11.41	3.55	1.47	21.35
17	14-甲基十六烷酸甲酯	14-甲基十六烷酸	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	20.859	6.68	1.30	0.21	3.79
18	油酸甲酯	油酸	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	22.595	1.35	0.78	0.37	4.17
19	十八烷酸甲酯	硬脂酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	22.932	2.73	0.75	0.37	4.17
20	十九酸甲酯	十九酸	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	24.32	0.22	0.12	0.08	-
21	10,13-二十二烯酸甲酯	10,13-二十二烯酸	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	25.158	0.29	0.16	0.05	0.56
22	二十酸甲酯	二十酸	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	25.737	0.50	0.16	0.07	0.88
23	二十一烷酸甲酯	二十一烷酸	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	28.029	0.52	0.12	0.05	1.78
24	13-二十二碳烯酸甲酯	芥酸	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	28.235	0.84	0.45	0.18	-
25	二十二酸甲酯	山嵛酸	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	28.573	0.64	0.24	0.12	1.78
26	二十三烷酸甲酯	二十三烷酸	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	28.897	1.22	0.48	0.25	3.43
27	二十四烷酸甲酯	二十四烷酸	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	31.332	0.81	0.49	0.24	2.06
28	二十六烷酸甲酯	二十六烷酸	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	33.524	0.78	0.19	0.13	0.84
脂肪酸总量/(mg/L)					47.91	15.54	5.62	78.21

序号	物质名称	对应脂肪酸	分子式 (脂肪酸)	保留时间/min	果酒中脂肪酸含量/(mg/L)			
					樱桃	龙眼柠檬酒	葡萄酒	荔枝酒
1	己酸甲酯	己酸	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	7.269	1.39	8.16	3.54	-
2	庚酸甲酯	庚酸	C <sub>7</sub> H <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	8.756	-	-	-	2.18
3	辛酸甲酯	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	10.363	2.90	3.56	4.76	2.79
4	壬酸甲酯	壬酸	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	11.793	0.19	0.48	0.41	0.95

转下页

接上页								
5	癸酸甲酯	癸酸	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	13.137	1.02	1.18	1.78	1.42
6	辛酸二甲酯	辛酸	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	14.692	-	0.34	0.28	0.59
7	十二烷酸甲酯	月桂酸	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	15.612	0.20	0.55	0.57	1.18
8	10-甲基十二烷酸甲酯	10-甲基十二烷酸	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	16.468	0.13	0.36	0.27	0.56
9	13-甲基十三烷酸甲酯	13-甲基十三烷酸	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	17.457	0.14	0.38	0.33	0.70
10	十四酸甲酯	肉豆蔻酸	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	17.877	0.66	1.90	1.65	4.73
11	12-甲基十四烷酸甲酯	12-甲基十四烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18.602	0.06	-	-	0.30
12	9-甲基十四烷酸甲酯	9-甲基十四烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18.704	0.14	1.13	0.33	0.75
13	十五酸甲酯	十五烷酸	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	19.04	0.66	1.12	1.50	2.58
14	13-甲基十五烷酸甲酯	13-甲基十五烷酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	19.677	0.41	1.26	0.99	1.00
15	9-十六烯酸甲酯	9-十六烯酸	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	20.00	0.63	2.10	1.48	-
16	十六烷酸甲酯	软脂酸	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	20.284	2.58	9.59	5.76	15.35
17	14-甲基十六烷酸甲酯	14-甲基十六烷酸	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	20.859	0.33	0.76	0.81	1.03
18	油酸甲酯	油酸	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	22.595	0.64	2.06	1.13	0.72
19	十八烷酸甲酯	硬脂酸	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	22.932	0.57	2.87	1.34	3.84
20	十九酸甲酯	十九酸	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	24.32	0.13	0.198	-	0.79
21	10,13-二十二烯酸甲酯	10,13-二十二烯酸	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	25.158	0.12	0.22	-	0.53
22	二十酸甲酯	二十酸	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	25.737	-	0.32	-	0.67
23	二十一烷酸甲酯	二十一烷酸	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	28.029	-	-	-	-
24	13-二十二碳烯酸甲酯	芥酸	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>4</sub>	28.235	0.37	0.61	0.32	1.17
25	二十二酸甲酯	山萘酸	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	28.573	-	0.55	-	-
26	二十三烷酸甲酯	二十三烷酸	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	28.897	-	1.27	1.60	2.20
27	二十四烷酸甲酯	二十四烷酸	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	31.332	0.40	0.67	0.81	2.04
28	二十六烷酸甲酯	二十六烷酸	C <sub>26</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	33.524	0.26	-	-	1.30
脂肪酸总量/(mg/L)					12.56	33.46	26.12	47.19

注：“-”表示没有未检出。

### 3 结论

采用有机溶剂液-液萃取方法提取和富集 8 种果酒中的脂肪酸,并优化了萃取处理方法,用硫酸-甲醇法甲酯化处理。采用 GC-MS 结合部分脂肪酸标准品对 8 种果酒中的脂肪酸进行定性分析,用 GC 测量,内标法结合外标法进行定量分析。结果表明,该方法具有较好的准确与精密度,满足检测要求。此外,样品通过碱性条件萃取,经甲酯化处理后,有效减少了长碳链脂肪酸在高温下裂解的情况,能更全面的检测出果酒中脂肪酸的种类及含量。

### 参考文献

- [1] 沈颖,刘晓艳,白卫东,等.果酒中有机酸及其对果酒作用的研究[J].中国酿造,2012,31(2):29-32  
SHEN Ying, LIU Xiao-yan, BAI Wei-dong, et al. Organic acids in fruit wine and its effect on fruit wine [J]. China Brewing, 2012, 31(2): 29-32
- [2] Peluso I, Manafikhi H, Reggi, et al. Effects of red wine on postprandial stress: potential implication in non-alcoholic fatty liver disease development [J]. European Journal of Nutrition, 2015, 54(4): 497- 453
- [3] 程拯良,黄佳,苗壮.果胶酶和浸渍处理对苹果酒香气成分的影响[J].西北农业学报,2017,26(1):79-86  
CHENG Zheng-gen, HUANG Jia, MIAO Zhuang. Effect of pectinase and maceration process on aroma composition of apple wine [J]. Acta Agriculture Boreali-occidentalis Sinica, 2017, 26(1): 79-86
- [4] 彭传涛,刘浩,牟含,等.媚丽葡萄酒品种香气成分的气味贡献研究[J].中国食品学报,2015,15(10):230-239  
PENG Chuan-tao, LIU Hao, MOU Han, et al. Odor contributions of varietal aroma compounds in meiliwine to typical aroma characteristics [J]. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2015, 15(10): 230-239
- [5] 周元,贲浩,傅虹飞.酵母菌株对猕猴桃果酒香气成分的影响

- 响[J].现代食品科技,2014,30(12):263-270
- ZHOU Yuan, BEN Hao, FU Hong-fei. Effect of yeast strains on the aromatic composition of kiwifruit wine [J]. Modern Food Science and Technology, 2014, 30(12): 263-270
- [6] Didi M A, Villemin D, Abderrahim O, et al. Liquid-liquid extraction of thorium(IV) by fatty acids: a comparative study [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2014, 299(3): 1191-1198
- [7] Dasilva G, Pazos M, Gallardo J M, et al. Lipidomic analysis of polyunsaturated fatty acids and their oxygenated metabolites in plasma by solid-phase extraction followed by LC-MS [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2014, 46(12): 2827-2839
- [8] 张白曦,宋宇航,杨芹,等.甲酯化方法对甘油三酯和游离型脂肪酸混合物脂肪酸分析的影响[J].中国粮油学报,2016, 31(9):95-99
- ZHANG Bai-xi, SONG Yu-hang, YANG Qin, et al. Comparison of methyl esterification methods in fatty acids determination of the mixture composed of triglycerides and free fatty acids [J]. Journal of the Chinese Cereals and Oils Association, 2016, 31(9): 95-99
- [9] Murad P C, Hamerski F, Corazza M L, et al. Acid-catalyzed esterification of free fatty acids with ethanol: an assessment of acid oil pretreatment, kinetic modeling and simulation [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2018, 123(2): 505-515
- [10] 刘文媛,贾伟,吴婷,等.气相色谱测定牦牛骨中脂肪酸的甲酯化方法比较[J].色谱,2016,34(11):1113-1119
- LIU Wen-yuan, JIA Wei, WU Ting, et al. Comparison of methylation method for the determination of fatty acid in yak bone by gas chromatography [J]. Chinese Journal of Chromatography, 2016, 34(11): 1113-1119
- [11] 梅文泉,汪禄祥,方海仙,等.8种云南植物油脂肪酸的气相色谱-质谱测定[J].分析实验室,2016,35(12):1436-1437
- MEI Wen-quan, WANG Lu-xiang, FANG Hai-xian, et al. Determination of fatty acids in eight kinds of yunnan vegetable oils by gas chromatography-mass spectrometry Chinese [J]. Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(12): 1436-1437
- [12] Arrojo G A, Soldado A, Vicente, et al. Microwave-assisted methodology feasibility for one-step extraction and transmethylation of fatty acids in milk for GC-Mass spectrometry [J]. Food Analytical Methods, 2015, 8(9): 2250-2260
- [13] Chuah L F, Bokhari A, Yusup S, et al. optimisation and kinetic studies of acid esterification of high free fatty acid rubber seed oil [J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2016, 14(7): 2515-2526
- [14] 刘明,魏芳,谢亚,等.基于衍生化技术的游离脂肪酸的色谱-质谱分析方法研究进展[J].分析测试学报,2017,36(10): 1269-1278
- LIU Ming, WEI Fang, XIE Ya, et al. Progress on analysis of free fatty acids by chromatography-mass spectrometry based on chemical derivatization [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2017, 36(10): 1269-1278