

# 亚麻酸异构体的气相色谱-质谱分析

楼乔明<sup>1,2</sup>, 李来好<sup>3</sup>, 陈胜军<sup>3</sup>, 杨文鸽<sup>1</sup>, 张进杰<sup>1</sup>, 薛长湖<sup>2</sup>

(1. 宁波大学海洋学院, 浙江宁波 315211) (2. 中国海洋大学食品科学与工程学院, 山东青岛 266003)

(3. 中国水产科学研究院南海水产研究所, 农业部水产品加工重点实验室, 广东广州 510300)

**摘要:** 本文采用气相色谱-质谱法对亚麻酸异构体的出峰顺序和质谱特征进行了分析研究。结果表明: 脂肪酸在强极性毛细管柱 BPX-70(120 m×0.25 mm×0.25 μm)上的出峰顺序具有一定的规律性, 所测亚麻酸异构体中, 出峰顺序依次为 C18:3 9t, 12t, 15t, C18:3 9c, 12t, 15t, C18:3 9t, 12c, 15t, C18:3 9t, 12t, 15c, C18:3 9c, 12c, 15t, C18:3 9c, 12t, 15c, C18:3 9t, 12c, 15c 和 C18:3 9c, 12c, 15c。根据断裂规律和质谱特征分析, α-亚麻酸甲酯和γ-亚麻酸甲酯的特征离子分别为 m/z 79、108(ω离子)、236(α离子)、261、292 和 m/z 79、150(ω离子)、194(α离子)、261、292。在 8 种 α-亚麻酸顺反异构体中, 当 12 位双键为顺式时, 基峰离子为 m/z 79, 并具有明显的ω离子(m/z 108)和 α 离子(m/z 236); 而当 12 位双键为反式时, α 离子消失, ω离子强度减弱, 并表现出离子强度 m/z 107>108, 且同时当 15 位双键为反式时, 基峰离子为 m/z 95; 而当 15 位双键为顺式时, 基峰离子为 m/z 67。双键位置和顺反构象对亚麻酸的质谱特征产生显著影响, 且 12 位顺反异构的影响大于 9 位和 15 位的顺反异构。

**关键词:** 亚麻酸; 异构体; 气相色谱-质谱法

文章编号: 1673-9078(2016)3-300-305

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2016.3.046

## Analysis of Linolenic Acid Isomers by Gas Chromatography - Mass Spectrometry

LOU Qiao-ming<sup>1,2</sup>, LI Lai-hao<sup>3</sup>, CHEN Sheng-jun<sup>3</sup>, YANG Wen-ge<sup>1</sup>, ZHANG Jin-jie<sup>1</sup>, XUE Chang-hu<sup>2</sup>

(1.School of Marine Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China) (2.College of Food Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266003, China) (3.Key Laboratory of Aquatic Product Processing, Ministry of Agriculture South China Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences, Guangzhou 510300, China)

**Abstract:** The elution order of peaks and the mass spectral features of linolenic acid isomers were studied by gas chromatography-mass spectrometry. The results indicated that there were certain patterns in the elution order of peaks of fatty acids using a strong polar capillary column BPX-70 (120 m × 0.25 mm × 0.25 μm). For the analyzed linolenic acid isomers, the elution order of peaks were C18:3 9t,12t,15t; C18:3 9c,12t,15t; C18:3 9t,12c,15t; C18:3 9t,12t,15c; C18:3 9c,12c,15t; C18:3 9c,12t,15c; C18:3 9t,12c,15c; and C18:3 9c,12c,15c. According to the analyses of fragment patterns and mass spectral features, the characteristic ions of α-linolenic acid methyl ester were m/z 79, 108 (ω ion), 236 (α ion), 261, and 292 and those of γ-linolenic acid methyl ester were m/z 79, 150 (ω ion), 194 (α ion), 261, and 292. Among the eight *cis* and *trans* isomers of α-linolenic acid, when there was a *cis* double-bond at the 12 position, the base-peak ion was m/z 79, and was accompanied by an apparent ω ion (m/z 108) and an α ion (m/z 236). When there was a *trans* double-bond at the 12 position, the α ion disappeared, the ω ion intensity was weakened, and the ion intensity of m/z 107 was greater than that of m/z 108. Additionally, when there was a second *trans* double-bond at the 15 position, the base-peak ion was m/z 95; however, when there was a second *cis* double-bond at the 15 position, the base-peak ion was m/z 67. The double-bond positions and *cis-trans* isomers of linolenic acid have significant impacts on mass spectral features, and the *cis* and *trans* isomers at the 12 position show greater influences than those at positions 9 or 15.

**Key words:** linolenic acid; isomers; gas chromatography-mass spectrometry

收稿日期: 2015-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(31201283); “水产”浙江省重中之重学科开放基金项目(xkzsc1531); 农业部水产品加工重点实验室开放基金项目

作者简介: 楼乔明(1981-), 男, 博士, 讲师, 研究方向: 海洋功能性脂质

通讯作者: 薛长湖(1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 水产化学

α-亚麻酸(α-linolenic acid, ALA)为全顺式 9,12,15-十八碳三烯酸(C18:3 9c,12c,15c), 主要来源于陆生植物,如亚麻、大麻、紫苏等; 其在体内经脱氢和碳链延长可合成 EPA 和 DHA 等代谢产物, 是 EPA 和 DHA 等 n-3 型多不饱和脂肪酸的重要前体物质,且其具有降

低胆固醇和血脂,预防心血管疾病以及保护视力和抑制过敏反应等功能<sup>[1-2]</sup>。 $\gamma$ -亚麻酸( $\gamma$ -linolenic acid, GLA)为全顺式 6,9,12-十八碳三烯酸(C18:3 6c,9c, 12c),主要来源于月苋草、微孔草和螺旋藻等,其在体内经氧化酶作用下,可生成活性极高的前列腺素、凝血烷和白三烯等花生酸衍生物,具有调节血脂、抗血栓以及抗炎消炎和防治过敏性炎症等多种生理活性<sup>[3-4]</sup>。

$\alpha$ -亚麻酸和  $\gamma$ -亚麻酸均具有多种保健功能,是人体所必需的多不饱和脂肪酸。近年来,随着人们生活水平的不断提高,对油脂的消费由传统的数量型向质量型、营养型转变;目前,市场上出现了亚麻油、苏子油和月苋草油等富含亚麻酸的新型植物油脂,以及添加了亚麻酸的奶粉和脂质等产品。这些富含亚麻酸的油脂及产品,在高温等条件下,易使亚麻酸上的不饱和双键发生反式异构化,形成反式脂肪酸;而反式脂肪酸又易诱发血栓,加速动脉硬化,增加心脑血管疾病、糖尿病和老年痴呆症等疾病的患病风险,甚至还影响婴幼儿生长发育和神经系统健康<sup>[5]</sup>。随着人们营养和健康安全意识的不断提高,反式脂肪酸作为食品卫生健康领域的焦点问题,日益引起全社会的共同关注。因此,本文采用气相色谱-质谱技术对亚麻酸异构体的出峰顺序和质谱特征进行研究,以期对亚麻酸等脂肪酸异构体的分析鉴定和检测提供一定的理论参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

40种脂肪酸甲酯混标、鱼油脂肪酸甲酯混标、8种反式脂肪酸甲酯混标、4种亚油酸顺反异构体甲酯混标和8种 $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体甲酯混标,均购于美国Sigma公司。6980N型气相色谱仪和5973型质谱仪,美国Agilent公司。

### 1.2 实验方法

色谱条件:BPX-70 弹性石英毛细管柱(120 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m),高纯氦气为载气,采用恒压模式,压力150 kPa,分流比25:1。进样口温度230  $^{\circ}$ C,检测器温度250  $^{\circ}$ C,柱温于140  $^{\circ}$ C恒温10 min,并以3  $^{\circ}$ C/min升至200  $^{\circ}$ C,在200  $^{\circ}$ C下保持8 min;再以5  $^{\circ}$ C/min升至210  $^{\circ}$ C,在210  $^{\circ}$ C下保持10 min,整个分析过程为50 min。

质谱条件:GC/MS接口温度280  $^{\circ}$ C, EI离子源,电离能量70 eV,离子源温度230  $^{\circ}$ C,扫描周期2.84

次/s,质量扫描范围 m/z 50~500 u。

## 2 结果与分析

### 2.1 色谱柱的选择

目前,国内外对于脂肪酸的定性定量分析主要以气相色谱法和气相色谱-质谱法为主,而脂肪酸的定性分析包括脂肪酸的碳数、双键数、双键位置和顺反构象等重要信息;同时,油脂样品来源广泛,组成复杂,存在多种异构体,且这些异构体的极性和沸点等理化性质都较为接近,因此具有良好分离度的毛细管柱是脂肪酸分析的关键所在。

本文对于脂肪酸的色谱分析主要集中于亚麻酸双键位置异构体( $\alpha$ -亚麻酸和 $\gamma$ -亚麻酸)和8种 $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体的色谱分离,其中 $\alpha$ -亚麻酸和 $\gamma$ -亚麻酸分离相对简单,HP-INNOWax(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m)<sup>[6]</sup>和SPB-50(30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m)<sup>[7]</sup>等常规中强极性毛细管柱即可达到满意的分离效果;而对于沸点和极性更为相近的8种 $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体的色谱分离,则需要更高极性与柱效的色谱柱。BPX-70(120 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m),其固定相为90%二氰基丙基-10%氰丙基苯基聚硅氧烷,为一种强极性毛细管色谱柱,其对双键位置异构体和顺反几何异构体等沸点和极性相近的脂肪酸甲酯具有很高的分辨率和选择性,更适合脂肪酸异构体的分析<sup>[8-9]</sup>。因此,本文选用BPX-70毛细管柱用于亚麻酸异构体的色谱分析,并取得了较好的色谱分离效果。

### 2.2 脂肪酸的出峰顺序

在强极性毛细管柱BPX-70(120 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25  $\mu$ m)条件下,对气相升温程序进行优化,多种脂肪酸异构体得到了较好的分离效果,其中 $\alpha$ -亚麻酸的8种顺反异构体的总离子流色谱图见图1; $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体中顺式双键数和顺式双键所处脂肪链位置对出峰顺序产生影响,对8种 $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体的出峰顺序进行了归纳总结,结果列于表1。

(1)双键数目相同而位置不同的异构体:双键位置数小的先出峰,双键位置数大的后出峰(如C18:1 9c先于C18:1 11c出峰);两个及以上双键,其位数之和小的先出峰,位数之和大的后出峰(如C18:2 9c, 12c、C18:3 6c, 9c, 12c和C18:3 9c, 12c, 15c依次出峰);

(2)单烯酸顺反异构体:反式异构体先出峰,顺式异构体后出峰(如C18:1 9t先于C18:1 9c出峰);多烯酸顺反异构体:其顺式位数之和小的先出峰,位数之和大的后出峰(如8种 $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体C18:3

9t, 12t, 15t、C18:3 9c, 12t, 15t、C18:3 9t, 12c, 15t、C18:3 9t, 12t, 15c、C18:3 9c, 12c, 15t、C18:3 9c, 12t, 15c、C18:3 9t, 12c, 15c 和 C18:3 9c, 12c, 15c 依次出峰)。

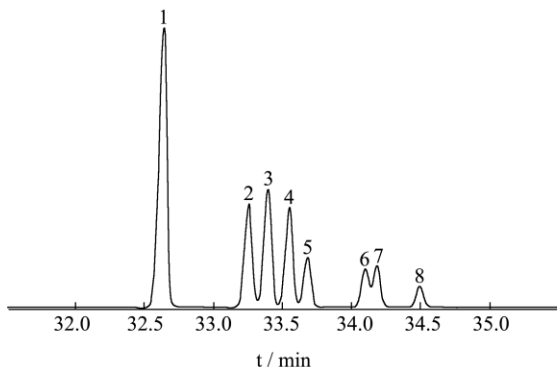


图 1 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体甲酯的总离子流色谱图

Fig.1 Total ion chromatogram of eight *cis-trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid methyl ester

表 1 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体甲酯的出峰顺序

Table 1 Elution order of the peaks of eight *cis-trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid methyl ester

脂肪酸	顺式双键数	顺式双键位置	顺式双键位置之和	出峰顺序
C18:3 9t, 12t, 15t	0	- , - , -	0	1
C18:3 9c, 12t, 15t	1	9 , - , -	9	2
C18:3 9t, 12c, 15t	1	- , 12 , -	12	3
C18:3 9t, 12t, 15c	1	- , - , 15	15	4
C18:3 9c, 12c, 15t	2	9 , 12 , -	21	5
C18:3 9c, 12t, 15c	2	9 , - , 15	24	6
C18:3 9t, 12c, 15c	2	- , 12 , 15	27	7
C18:3 9c, 12c, 15c	3	9 , 12 , 15	36	8

注: -, 表示没有顺式双键。

脂肪酸的双键位置异构体中的双键位置差异不仅影响其在色谱柱上的出峰顺序, 同时对其质谱特征也产生影响。多不饱和脂肪酸(三烯及以上)甲酯中碳链甲基端第一双键位置可以根据 $\omega$ 离子 $[C_{n+5}H_{2n+6}]^+$ 进行判断(n为甲基端到第一双键位置的碳原子数), 因此常规三烯及以上多不饱和脂肪酸可以根据质谱图中

表 2 多不饱和脂肪酸甲酯羰基端双键位置与判断离子

Table 2 Diagnostic ions and double-bond positions of carbonyl group in PUFA methyl esters

羰基端第一二双键位置	$\Delta 4, 7$	$\Delta 5, 8$	$\Delta 6, 9$	$\Delta 7, 10$	$\Delta 8, 11$	$\Delta 9, 12$	$\Delta 10, 13$	$\Delta 11, 14$
$\alpha$ 离子	166	180	194	208	222	236	250	264

从  $\alpha$ -亚麻酸甲酯的质谱图(图 3)可见 $\omega$ 离子为  $m/z108$ , 表明其为 n-3 型脂肪酸;  $\alpha$  离子为  $m/z236$ , 表明羰基端前两个双键位于第 9、12 号碳原子, 因此可以推算出  $\alpha$ -亚麻酸甲酯的三个双键依次位于第 9、12 和 15 号碳原子上, 即  $\alpha$ -亚麻酸为全顺式 9, 12, 15-十八碳三烯酸。从  $\gamma$ -亚麻酸甲酯的质谱图(图 4)可见 $\omega$ 离子为  $m/z150$ , 表明其为 n-6 型脂肪酸;  $\alpha$  离

注: 1. C18:3 9t, 12t, 15t; 2. C18:3 9c, 12t, 15t; 3. C18:3 9t, 12c, 15t; 4. C18:3 9t, 12t, 15c; 5. C18:3 9c, 12c, 15t; 6. C18:3 9c, 12t, 15c; 7. C18:3 9t, 12c, 15c; 8. C18:3 9c, 12c, 15c。

### 2.3 $\alpha$ -亚麻酸和 $\gamma$ -亚麻酸的质谱特征

$\alpha$ -亚麻酸(C18:3 9c, 12c, 15c)和 $\gamma$ -亚麻酸(C18:3 6c, 9c, 12c)为双键位置不同的异构体, 两者甲酯的断裂规律符合多不饱和脂肪酸甲酯的断裂特征, 其断裂机理: 亚麻酸(C18:3)甲酯的分子离子峰为  $m/z 292$ ; 羰基发生  $\alpha$  断裂, 产生  $[M-31]^+$  离子  $m/z 261$ ; 双键迁移进行  $\alpha$  断裂产生环状  $C_6H_7^+$  离子  $m/z 79$ , 此离子为亚麻酸甲酯的基峰离子(形成此基峰离子的条件为脂肪链中至少有三个双键, 且双键之间的间隔不得大于一个亚甲基); 由此可以得到亚麻酸甲酯的基本特征离子:  $m/z 79$ 、 $[M-31]^+$  和分子离子  $M^{+101}$ 。

$\omega$ 离子  $m/z108$  和  $150$  的强弱来判断多不饱和脂肪酸的 n-3 型和 n-6 型; 而多不饱和脂肪酸甲酯中羰基端第一、二双键的位置可以根据  $\alpha$  离子 $[C_{n+6}O_2H_{2n+6}]^+$ 进行判断(n为羰基端到第一双键位置的碳原子数), 具体判断离子列于表 2<sup>[11-13]</sup>; 同时  $\alpha$ -亚麻酸甲酯和 $\gamma$ -亚麻酸甲酯断裂形成 $\omega$ 离子和  $\alpha$  离子的示意图见图 2。

子为  $m/z194$ , 表明羰基端前两个双键位于第 6、9 号碳原子, 因此可以推算出  $\gamma$ -亚麻酸甲酯的三个双键依次位于第 6、9 和 12 号碳原子上, 即  $\gamma$ -亚麻酸为全顺式 9, 12, 15-十八碳三烯酸。

通过对  $\alpha$ -亚麻酸甲酯和  $\gamma$ -亚麻酸甲酯的质谱分析, 发现脂肪链上的三烯双键结构使双键在脂肪链上的迁移受到抑制, 并在断裂过程中产生 $\omega$ 离子和  $\alpha$  离

子, 可用于脂肪酸双键位置的有效判断, 这也是三烯及以上多不饱和脂肪酸的双键与单烯酸和二烯酸双键的重要区别所在。

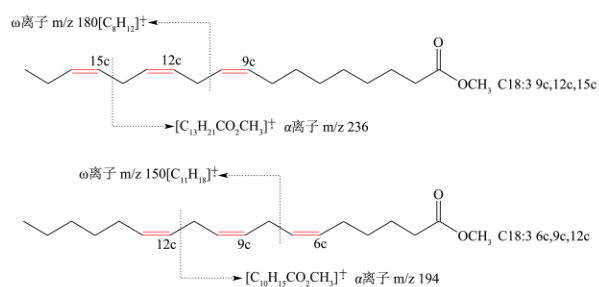


图 2  $\alpha$ -亚麻酸和 $\gamma$ -亚麻酸甲酯断裂示意图

Fig.2 Cleavage diagram of methyl esters of  $\alpha$ -linolenic acid and  $\gamma$ -linolenic acid

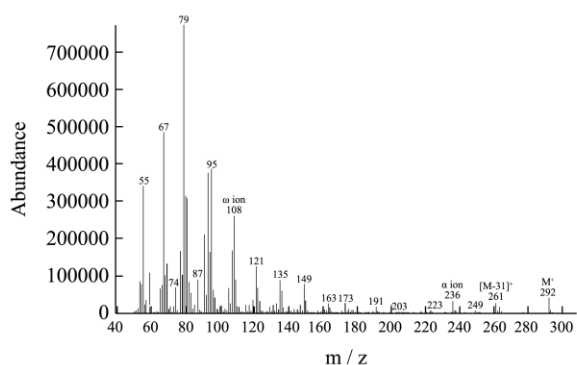


图 3  $\alpha$ -亚麻酸 (C18:3 9c, 12c, 15c) 甲酯的质谱图

Fig.3 Mass spectrum of  $\alpha$ -linolenic acid (C18:3 9c, 12c, 15c) methyl ester

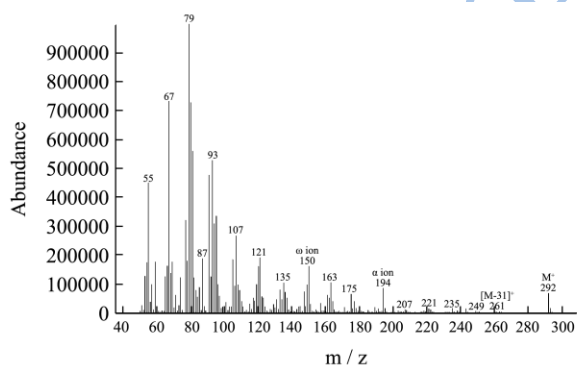


图 4  $\gamma$ -亚麻酸 (C18:3 6c, 9c, 12c) 甲酯的质谱图

Fig.4 Mass spectrum of  $\gamma$ -linolenic acid (C18:3 6c, 9c, 12c) methyl ester

## 2.4 $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体的质谱比较

在  $\alpha$ -亚麻酸和  $\gamma$ -亚麻酸质谱分析的基础上, 进一步对  $\alpha$ -亚麻酸的 8 种顺反异构体的质谱图特征进行分析研究, 其中  $\alpha$ -亚麻酸 8 种顺反异构体的结构示意图和基峰离子流色谱图分别见图 5 和图 6; 并对 8 种异构体的重要离子进行比较归纳, 结果列于表 3。

基峰离子是脂肪酸质谱图中最重要的特征离子, 也是脂肪酸甲酯重要信息所在; 在 8 种  $\alpha$ -亚麻酸的顺反异构体中, 顺反构象对  $\alpha$ -亚麻酸异构体的基峰离子产生重要影响<sup>[14]</sup>。当顺反异构体中 12 位双键为顺式时, 基峰离子为  $m/z$  79, 并具有明显的  $\omega$  离子 ( $m/z$  108) 和  $\alpha$  离子 ( $m/z$  236), 且离子强度  $m/z$  80 $\approx$ 81, 如 C18:3 9t, 12c, 15t、C18:3 9c, 12c, 15t、C18:3 9t, 12c, 15c 和 C18:3 9c, 12c, 15c。当 12 位双键为反式时, 其离子强度  $m/z$  67 $>$ 79, 且  $\alpha$  离子消失, 而  $\omega$  离子强度减弱, 并表现出离子强度  $m/z$  107 $>$ 108, 且当 15 位双键为反式时, 异构体的基峰离子为  $m/z$  95, 如 C18:3 9t, 12t, 15t 和 C18:3 9c, 12t, 15t; 而当 15 位双键为顺式时, 异构体的基峰离子为  $m/z$  67, 如 C18:3 9t, 12t, 15c 和 C18:3 9c, 12t, 15c。

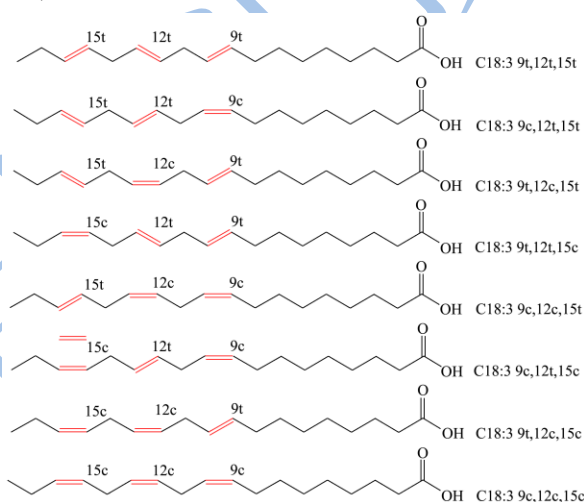


图 5 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体的结构示意图

Fig.5 Chemical structure of eight *cis-trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid

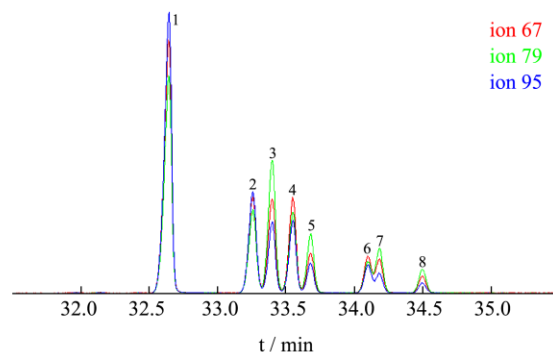


图 6 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体甲酯的基峰离子流色谱图

Fig.6 Base-peak ion chromatograms of eight *cis-trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid methyl ester

注: 1.C18:3 9t, 12t, 15t; 2. C18:3 9c, 12t, 15t; 3. C18:3 9t, 12c, 15t; 4. C18:3 9t, 12t, 15c; 5. C18:3 9c, 12c, 15t; 6. C18:3 9c, 12t, 15c; 7. C18:3 9t, 12c, 15c; 8. C18:3 9c, 12c, 15c。

通过对 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体脂肪酸的质谱特



征比较分析, 可以发现 8 亚麻酸中的三烯双键结构使双键在脂肪链上迁移受到抑制, 进而使双键在脂肪链上固定, 致使双键位置异构体和顺反构象异构体表现

出较为明显的质谱差异, 且 12 位双键顺反异构对质谱图和特征离子的影响大于 9 位和 15 位顺反异构, 即  $\alpha$ -亚麻酸三烯双键结构的中心双键对质谱影响最大。

表 3 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体甲酯的主要特征离子差异

Table 3 Main differences in the characteristic ions of eight *cis-trans* isomers of  $\alpha$ -linolenic acid methyl esters

脂肪酸	顺式双键数	12位顺反异构	基峰离子	$\omega$ 离子(108)	$\alpha$ 离子(236)	80/81
C18:3 9t, 12t, 15t	0	反	95* > 67 > 79	107 > 108	-	80 < 81
C18:3 9c, 12t, 15t	1	反	95* > 67 > 79	107 > 108	-	80 < 81
C18:3 9t, 12c, 15t	1	顺	79* > 67 > 95	108	236	80 ≈ 81
C18:3 9t, 12t, 15c	1	反	67* > 79 > 95	107 > 108	-	80 < 81
C18:3 9c, 12c, 15t	2	顺	79* > 67 > 95	108	236	80 ≈ 81
C18:3 9c, 12t, 15c	2	反	67* > 79 > 95	107 > 108	-	80 < 81
C18:3 9t, 12c, 15c	2	顺	79* > 67 > 95	108	236	80 ≈ 81
C18:3 9c, 12c, 15c	3	顺	79* > 67 > 95	108	236	80 ≈ 81

注: \*, 表示基峰离子; -, 表示离子消失或强度极弱。

### 3 结论

3.1 强极性毛细管柱 BPX-70 (120 m×0.25 mm×0.25  $\mu$ m) 对脂肪酸异构体具有较好的分离效果, 脂肪酸异构体在 BPX-70 上的出峰顺序具有一定的规律性, (1) 双键数目相同而位置不同的异构体: 双键位置数小的先出峰, 双键位置数大的后出峰; 两个及以上双键, 其位数之和小的先出峰, 位数之和大的后出峰; (2) 单烯酸顺反异构体: 反式异构体先出峰, 顺式异构体后出峰; 多烯酸顺反异构体: 其顺式位数之和小的先出峰, 位数之和大的后出峰。在所测的 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体中, 出峰顺序依次为 C18:3 9t, 12t, 15t、C18:3 9c, 12t, 15t、C18:3 9t, 12c, 15t、C18:3 9t, 12t, 15c、C18:3 9c, 12c, 15t、C18:3 9c, 12t, 15c、C18:3 9t, 12c, 15c 和 C18:3 9c, 12c, 15c。

3.2 脂肪酸碳链上的双键位置和顺反构象均对亚麻酸异构体的特征离子和质谱图产生显著影响, 其中  $\alpha$ -亚麻酸和  $\gamma$ -亚麻酸甲酯的特征离子分别为  $m/z$  79、108 ( $\omega$ 离子)、236 ( $\alpha$ 离子)、261、292 和  $m/z$  79、150 ( $\omega$ 离子)、194 ( $\alpha$ 离子)、261、292。在 8 种  $\alpha$ -亚麻酸顺反异构体中, 当 12 位双键为顺式时, 基峰离子为  $m/z$  79, 并具有明显的  $\omega$  离子 ( $m/z$  108) 和  $\alpha$  离子 ( $m/z$  236), 且离子强度  $m/z$  80 ≈ 81。当 12 位双键为反式时,  $\alpha$  离子消失,  $\omega$  离子强度减弱, 并表现出离子强度  $m/z$  107 > 108, 且同时当 15 位双键为反式时, 基峰离子为  $m/z$  95; 而当 15 位双键为顺式时, 基峰离子为  $m/z$  67。亚麻酸中的三烯双键结构能有效抑制双键在脂肪链上的迁移, 致使双键位置异构和顺反异构均表现出明显的质谱差异, 且 12 位顺反异构对特征离子和质谱图的影响大于 9 位和 15 位顺反异构。

### 参考文献

[1] 赵虹桥, 卢成瑛. 枳椇籽油  $\alpha$ -亚麻酸的富集纯化工艺研究[J]. 现代食品科技, 2011, 27(10): 1225-1229  
ZHAO Hong-qiao, LU Cheng-ying. Enrichment and purification of  $\alpha$ -linolenic acid from H. acerba seed oil [J]. Modern Food Science and Technology, 2011, 27(10): 1225-1229

[2] Domenichiello A F, Kitson A P, Bazinet R P. Is docosahexaenoic acid synthesis from  $\alpha$ -linolenic acid sufficient to supply the adult brain? [J]. Progress in Lipid Research, 2015, 59: 54-66

[3] Kavanagh K, Flynn D M, Jenkins K A, et al. Stearidonic and  $\gamma$ -linolenic acids in echium oil improves glucose disposal in insulin resistant monkeys [J]. Prostaglandins, Leukotrienes and Essential Fatty Acids, 2013, 89(1): 39-45

[4] Guil-Guerrero J L, Rincón-Cervera M Á, Gómez-Mercado F, et al. New seed oils of Boraginaceae rich in stearidonic and gamma-linolenic acids from the Maghreb region [J]. Journal of Food Composition and Analysis, 2013, 31(1): 20-23

[5] 刘冬豪. 气相色谱法测定配方奶粉中的脂肪酸和反式脂肪酸[J]. 现代食品科技, 2012, 28(6): 716-719  
LIU Dong-hao. Determination of cis and trans fatty acids in formula powders by GC [J]. Modern Food Science and Technology, 2012, 28(6): 716-719

[6] 陈云锋, 任轩, 张永琴. 气相色谱内标法测定生物柴油中脂肪酸甲酯及亚麻酸甲酯含量[J]. 中国油脂, 2013, 38(11): 75-77  
CHEN Yun-feng, REN Xuan, ZHANG Yong-qin. Determination of fatty acid methyl esters and linolenic acid

- methyl ester contents in biodiesel by GC internal standard method [J]. *China Oils and Fats*, 2013, 38(11): 75-77
- [7] 陈小燕,王友升,李丽萍.3种色谱柱对37种脂肪酸的分离性能比较及鱼油脂肪酸检测[J]. *食品科学*, 2011, 32(22): 156-162  
CHEN Xiao-yan, WANG You-sheng, LI Li-ping. Comparison of three chromatographic columns in separation and analysis of 37 fatty acids in fish oil [J]. *Food Science*, 2011, 32(22): 156-162
- [8] 王婵,张彧,徐静,等.反式脂肪酸的研究及检测技术进展[J]. *食品安全质量检测学报*, 2014, 5(6): 1661-1672  
WANG Chan, ZHANG Yu, XU Jing, et al. Progress of research and detection techniques of trans-fatty acids [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2014, 5(6): 1661-1672
- [9] 宋立华,李云飞,汤楠.食品中反式脂肪酸的分析方法研究进展[J]. *上海交通大学学报(农业科学版)*, 2007, 25(1): 80-85  
SONG Li-hua, LI Yun-fei, TANG Nan. A review on the analytical methods of trans-fatty acid in food [J]. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Agricultural Science)*, 2007, 25(1): 80-85
- [10] 吴惠勤,黄晓兰,林晓珊,等.脂肪酸的色谱保留时间规律与质谱特征研究及其在食品分析中的应用[J]. *分析化学*, 2007, 35(7): 998-1003  
WU Hui-qin, HUANG Xiao-lan, LIN Xiao-shan, et al. Gas chromatographic retention time rule and mass spectrometric fragmentation rule of fatty acids and their application in food analysis [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(7): 998-1003
- [11] Hejazi L, Ebrahimi D, Guilhaus M, et al. Discrimination among geometrical isomers of alpha-linolenic acid methyl ester using low energy electron ionization mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20(7): 1272-80
- [12] Zhang L X, Tan B B, Zeng M M, et al. Establishment of reliable mass spectra and retention indices library: identification of fatty acids in human plasma without authentic standards [J]. *Talanta*, 2012, 88: 311-317
- [13] Mjøs SA, Pettersen J. Determination of trans double bonds in polyunsaturated fatty acid methyl esters from their electron impact mass spectra [J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2003, 105: 156-164
- [14] Hejazi L, Hibbert D B, Ebrahimi D. Identification of the geometrical isomers of  $\alpha$ -linolenic acid using gas chromatography / mass spectrometry with a binary decision tree [J]. *Talanta*, 2011, 83(4): 1233-1238