

中图分类号: R917; R284.1

文献标志码: A

文章编号: 1006-4931(2026)14-0107-04

doi:10.3969/j.issn.1006-4931.2026.14.022



气相色谱串联三重四极杆质谱法测定薏苡仁中 4 种脂肪酸含量

孙大赢, 李坤全[△], 杜 攀

(山东省聊城市检验检测中心, 山东 聊城 252000)

摘要:目的 建立同时测定薏苡仁中 4 种脂肪酸含量的气相色谱串联三重四极杆质谱法(GC-QQQ/MS)法。方法 GC 条件, 色谱柱为 Agilent HP-5MS 毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm); 载气为高纯氦气(He); 流速为 1.0 mL/min; 进样体积为 1 μL; 分流进样恒流模式, 分流比 10:1(V/V), 柱流量 1 mL/min; 进样口温度为 250℃; 程序升温。MS 条件, 电子轰击(EI)离子源, 传输线温度为 280℃, 离子源温度为 280℃; MS 接口温度为 280℃, MS¹和 MS²温度均为 150℃; 离子源轰击能量为 70 eV; 扫描方式为多重离子反应监测(MRM); 溶剂延迟时间为 3.0 min, 碰撞气为高纯氮气(N₂), 碰撞气压力为 1.5 mTorr。结果 油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯质量浓度在 5~200 μg/mL, 硬脂酸甲酯质量浓度在 1~20 μg/mL 范围内与峰面积线性关系良好($r>0.998$); 检测限为 0.004 9~0.027 5 μg/mL, 定量限为 0.016 2~0.091 0 μg/mL; 精密性、稳定性、重复性试验结果的 RSD 均小于 4.0%, 平均加样回收率为 96.90%~98.92%, RSD 为 1.91%~3.32%($n=6$)。结论 所建方法专属性强, 精密性、准确度高, 可用于检测薏苡仁中脂肪酸含量。

关键词: 薏苡仁; 脂肪酸; 气相色谱串联三重四极杆质谱法

Determination of Four Fatty Acids in Coicis Semen by Gas Chromatography - Tandem Triple Quadrupole Mass Spectrometry

Sun Daying, Li Kunquan[△], Du Pan

(Liaocheng Inspection and Testing Center, Liaocheng, Shandong 252000, China)

Abstract: Objective To establish a gas chromatography - tandem triple quadrupole mass spectrometry (GC - QQQ / MS) method for the simultaneous determination of four fatty acids in Coicis Semen. **Methods** GC conditions: the chromatographic column was Agilent HP - 5MS capillary column (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm), the carrier gas was high - purity helium (He), the flow rate was 1.0 mL / min, the injection volume was 1 μL; split injection with constant flow mode, split ratio was 10:1 (V / V), the column flow rate was 1 mL / min; the injector temperature was 250 °C; programmed temperature ramping. MS conditions: electron ionization (EI) ion source, the transfer line temperature was 280 °C, ion source temperature was 280 °C, MS interface temperature was 280 °C; both MS¹ and MS² temperatures were 150 °C, ion source bombardment energy was 70 eV; scanning mode was multiple reaction monitoring (MRM) mode; solvent delay was 3.0 min, collision gas was high - purity nitrogen (N₂), with pressure of 1.5 mTorr. **Results** The linear ranges of methyl oleate, methyl linoleate, and methyl palmitate were 5 - 200 μg / mL, and methyl stearate was 1 - 20 μg / mL ($r > 0.998$). The limits of detection were 0.004 9 - 0.027 5 μg / mL, and the limits of quantitation were 0.016 2 - 0.091 0 μg / mL. The RSDs for precision, stability, and repeatability tests were all lower than 4.0%. The average recoveries were 96.90% - 98.92%, with RSDs of 1.91% - 3.32% ($n = 6$). **Conclusion** The established method is specific, precise, and accurate, and can be used for the determination of fatty acids in Coicis Semen.

Key words: Coicis Semen; fatty acids; GC - QQQ / MS

薏苡仁为禾本科植物薏米 *Coix lacryma-jobi* L. var. *ma-yuen* (Roman.) Stapf 的干燥成熟种仁, 有利水渗湿、健脾止泻、除痹、排脓、解毒散结等功效, 常用于治疗水肿、脚气、小便不利、脾虚泄泻、湿痹拘挛、肺癰、肠痈、赘疣、癌肿等^[1]。研究表明, 薏苡仁中油脂含量为 5%~10%, 薏苡仁油中含有丰富的脂肪酸类成分, 如油酸、亚油酸、棕榈酸、硬脂酸等, 且以油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸为主, 约占总脂肪酸的 80%, 高于多数常用植物油, 构成了其脂肪酸组成的关键特征。得益于这种

高不饱和脂肪酸特性, 薏苡仁油的不饱和脂肪酸 / 饱和脂肪酸比值较高。研究表明, 此类油脂能通过调节血清胆固醇起到预防动脉粥样硬化和心脏病的作用。另外, 脂肪酸是人体重要的能量来源之一, 参与细胞膜的结构组成, 维持细胞的正常功能, 对心血管系统、免疫系统、神经系统等均有调节作用^[2-4], 并有降血糖活性及较强的 α -糖苷酶抑制活性^[5]。薏苡仁中含棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸等脂肪酸, 因其极性高、沸点高、难以气化, 无法直接进样检测, 故需采用甲酯化处理, 将

第一作者: 孙大赢, 男, 大学本科, 副主任药师, 研究方向为药品质量控制, (电子信箱)sundaying_1979@163.com。

[△]通信作者: 李坤全, 男, 大学本科, 高级工程师, 研究方向为食品质量控制, (电子信箱)58990331@qq.com。

其转化为对应的脂肪酸甲酯。常用测定脂肪酸甲酯的方法有高效液相色谱(HPLC)法^[6-8]、气相色谱(GC)法^[9-10]和气相色谱串联质谱(GC-MS/MS)法^[11-14]等,其中气相色谱串联质谱法检测范围更广、定性能力更强,但对极性相近、结构相似或同分异构体化合物的定性测定易出现误判,而气相色谱串联三重四极杆质谱(GC-QQQ/MS)法因具有一级质谱数据库和多重反应监测(MRM)模式,可有效降低背景噪声,去除基质干扰,能更精准进行定性和定量测定^[15-16],且凭借其MRM模式,在复杂脂肪酸分析中展现出高分辨率、高灵敏度和低噪声干扰的显著优势,并可通过追踪特定母离子-子离子对,避免假阳性问题。基于此,本研究中拟建立测定薏苡仁中4种脂肪酸含量的GC-QQQ/MS法,以期对薏苡仁中脂肪酸的质量控制提供依据。现报道如下。

1 仪器与试药

1.1 仪器

8890-7000D型气相色谱-三重四极杆质谱联用仪(美国Agilent公司);MS105型电子分析天平(梅特勒-托利多仪器<上海>有限公司,精度为0.01 mg);TGL-16M型台式高速冷冻离心机(湖南湘仪实验室仪器有限公司);UPR-II-15T型纯水/超纯水一体化系统(四川优普超纯科技有限公司);KQ-100BD型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 试药

油酸甲酯标准品溶液(批号为23090610)、亚油酸甲酯标准品溶液(批号为24010428)、棕榈酸甲酯标准品溶液(批号为S142041)、硬脂酸甲酯标准品溶液(批号为21071102),均购于坛墨质检科技股份有限公司标准物质中心,含量均为1 000 μg/mL;甲醇为色谱纯,其余试剂均为分析纯,水为超纯水。7批薏苡仁饮片[大连大仁堂(亳州)药业有限公司,批号为230701、240401、231201;江西弘康中药饮片有限公司,批号为20221202;河北双宁药业有限公司,批号为1800021101;安徽盛海堂中药饮片有限公司,批号为2023120136;聊城利民中药饮片有限公司,批号为240402]均为市售,经本中心李广华主管中药师鉴定为正品,且符合2025年版《中国药典(一部)》标准检验规定。

2 方法与结果

2.1 试验条件

GC条件:色谱柱为Agilent HP-5MS毛细管柱(30 m×0.25 mm,0.25 μm);载气为高纯氮气(He);流速为1.0 mL/min;进样体积为1 μL;分流进样恒流模式,分流比10:1(V/V),柱流量为1 mL/min;进样口温度为250℃;程序升温(初始温度为60℃,以10℃/min

的速率升温至180℃、保持7 min,再以2℃/min的速率升温至220℃、保持1 min,最后以10℃/min的速率升温至250℃、保持2 min)。

MS条件:电子轰击(EI)离子源,传输线温度为280℃,离子源温度为280℃;MS接口温度为280℃,MS¹和MS²温度均为150℃;离子源轰击能量为70 eV;扫描方式为MRM;溶剂延迟时间为3.0 min;碰撞气为高纯氮气(N₂),碰撞气压力为1.5 mTorr。化合物的质谱条件参数见表1。

表1 化合物的质谱条件参数

Tab.1 Mass spectrometric parameters of compounds

化合物	分子量	定量和定量离子对(<i>m/z</i>)	碰撞能(eV)	保留时间(min)
油酸甲酯	296.49	69.0/41.1*,74.0/43.1	5*,5	25.65
亚油酸甲酯	294.47	67.0/41.1*,95.0/55.1	5*,5	25.35
棕榈酸甲酯	270.45	227.0/101.0*,87.0/55.0	15*,5	19.15
硬脂酸甲酯	298.50	255.0/73.1*,74.0/43.1	15*,5	26.70

注:*为定量离子。

Note:*indicates quantitative ion.

2.2 溶液制备

系列混合对照品溶液:分别精密量取油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯标准品溶液各1 mL及硬脂酸甲酯标准品溶液0.2 mL,置5 mL容量瓶中,加正己烷稀释并定容,制成每1 mL分别含油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯200 μg和硬脂酸甲酯40 μg的混合标准品贮备液,分别精密移取125,250,625,2 500 μL,分别置5 mL容量瓶中,加正己烷稀释并定容,得油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯质量浓度均分别为5,10,25,100,200 μg/mL和硬脂酸甲酯质量浓度为1,2,5,20,40 μg/mL的系列混合对照品溶液。

供试品溶液:取样品粉碎,过三号筛,取粉末0.1 g,精密称定,置50 mL离心管中,精密加入25 mL正己烷,超声(功率300 W、频率50 kHz,下同)处理20 min,8 000 r/min离心5 min,取上清液5 mL,加0.4 mol/L氢氧化钾-甲醇酯化剂1 mL,超声处理10 min,加水5 mL,静置30 min,取上层液,经0.22 μm微孔滤膜过滤,取续滤液,即得。

空白对照品溶液:不取样品,按供试品溶液制备方法制备,即得。

2.3 方法学考察

专属性试验:分别取2.2项下混合对照品溶液、供试品溶液及空白对照品溶液各适量,按2.1项下试验条件进样测定,记录色谱图。结果各目标组分色谱峰形良好,分离度符合要求,空白对照无干扰,供试品中目标组分的保留时间与标准品一致,专属性良好。详见图1。

线性关系考察:取2.2项下系列混合对照品溶液适

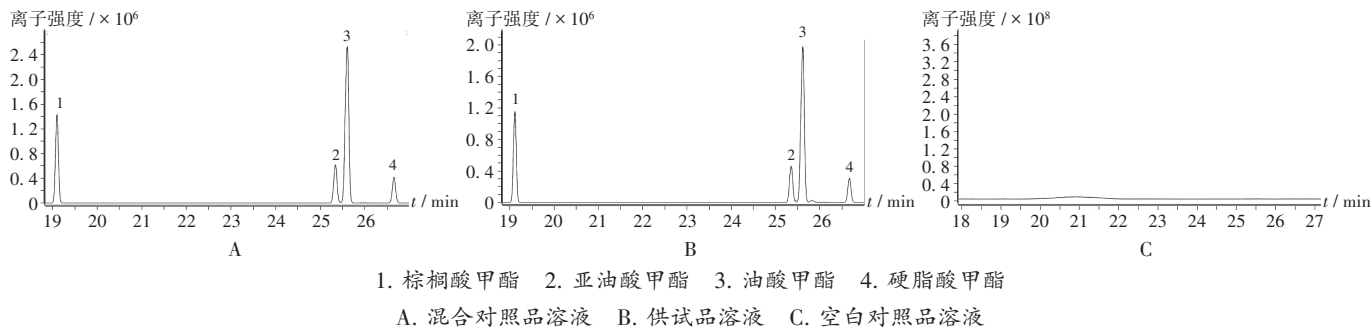


图1 总离子流图

1. Methyl palmitate 2. Methyl linoleate 3. Methyl oleate 4. Methyl stearate
A. Mixed reference solution B. Test solution C. Blank reference solution

Fig. 1 Total ion chromatograms

量,按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积。以待测成分的质量浓度($X, \mu\text{g}/\text{mL}$)为横坐标、峰面积(Y)为纵坐标进行线性回归,结果见表2。分别以各待测成分10倍和3倍信噪比(S/N)时的进样量作为定量限和检测限。结果见表2。

表2 线性关系与定量限、检测限考察结果($n=5$)

Tab. 2 Results of linear relationship, limits of quantitation and limits of detection ($n=5$)

待测成分	线性方程	r	线性范围 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	定量限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	检测限 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)
油酸甲酯	$Y_1 = 69\,679.58X_1 + 145\,327.47$	0.999 0	5~200	0.091 0	0.027 5
亚油酸甲酯	$Y_2 = 43\,908.09X_2 - 5\,842.13$	0.999 3	5~200	0.073 3	0.024 0
棕榈酸甲酯	$Y_3 = 21\,814.17X_3 + 75\,773.38$	0.998 7	5~200	0.061 5	0.019 8
硬脂酸甲酯	$Y_4 = 8\,854.26X_4 + 995.67$	0.999 6	1~20	0.016 2	0.004 9

精密度试验:取2.2项下混合对照品溶液适量,按2.1项下试验条件连续进样测定6次,记录峰面积。结果油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯的 RSD 分别为2.28%,2.49%,2.58%,2.36%($n=6$),表明仪器精密度良好。

稳定性试验:取样品(批号为240401)粉末0.1 g,精密称定,按2.2项下方法制备供试品溶液,分别于室温放置0,1,2,4,8,12 h时按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积。结果油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯峰面积的 RSD 分别为3.17%,3.66%,3.78%和3.87%($n=6$),表明供试品溶液室温放置12 h内基本稳定。

重复性试验:取样品(批号为240401)粉末0.1 g,精密称定,共6份,按2.2项下方法制备供试品溶液,再按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积,并计算含量。结果油酸甲酯、亚油酸甲酯、棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯含量的 RSD 分别为2.74%,2.47%,2.25%和3.33%($n=6$),表明方法重复性良好。

加样回收试验:取已知含量样品(批号为240401)

粉末0.05 g,精密称定,置50 mL离心管中,共6份,分别加入混合对照品溶液适量,按2.2项下方法制备供试品溶液,按2.1项下试验条件进样测定,记录峰面积,并计算加样回收率。结果见表3。

2.4 样品含量测定

取7批样品适量,精密称定,按2.2项下方法分别制备供试品溶液,均平行2份,再按2.1项下试验条件

表3 加样回收试验结果($n=6$)

Tab. 3 Results of the recovery test($n=6$)

待测成分	样品含量(mg)	加入量(mg)	测得量(mg)	回收率(%)	$\bar{X}(\%)$	$RSD(\%)$
油酸	0.922 7	0.80	1.701 1	97.30	98.24	2.03
	0.934 0	0.80	1.700 6	95.82		
	0.926 2	0.80	1.710 6	98.05		
	0.929 6	0.80	1.744 4	101.85		
	0.925 3	0.80	1.712 8	98.44		
	0.926 1	0.80	1.709 9	97.98		
亚油酸	0.604 0	0.50	1.084 4	96.08	97.31	2.38
	0.611 3	0.50	1.090 2	95.78		
	0.606 3	0.50	1.112 1	101.16		
	0.608 4	0.50	1.085 8	95.48		
	0.605 7	0.50	1.086 5	96.16		
	0.606 2	0.50	1.102 2	99.20		
棕榈酸	0.270 2	0.25	0.512 1	96.76	98.92	1.91
	0.273 5	0.25	0.520 7	98.88		
	0.271 2	0.25	0.526 9	102.28		
	0.272 2	0.25	0.518 7	98.60		
	0.271 0	0.25	0.519 4	99.36		
	0.271 2	0.25	0.515 3	97.64		
硬脂酸	0.057 5	0.05	0.106 6	98.20	96.90	3.32
	0.058 2	0.05	0.105 8	95.20		
	0.057 8	0.05	0.108 9	102.20		
	0.058 0	0.05	0.104 9	93.80		
	0.057 7	0.05	0.104 7	94.00		
	0.057 8	0.05	0.106 8	98.00		

进样测定,记录峰面积,并计算样品中4种脂肪酸甲酯的含量,再依据脂肪酸与脂肪酸甲酯的分子量换算系数,折算出样品中4种脂肪酸的实际含量。4种脂肪酸平均含量依次为油酸(19.27 mg/g) > 亚油酸(12.60 mg/g) > 棕榈酸(5.55 mg/g) > 硬脂酸(1.13 mg/g),批次间含量差异明显,RSD为9.26%~13.29%。详见表4。

表4 样品含量测定结果(mg/g, n=2)

Tab.4 Results of the content determination in samples (mg/g, n=2)				
样品批号	油酸	亚油酸	棕榈酸	硬脂酸
230701	17.57	11.49	5.12	1.10
240401	16.43	10.77	4.76	1.03
231201	21.93	14.39	6.52	1.25
20221202	21.38	14.04	5.96	1.23
1800021101	16.58	10.81	4.66	0.98
2023120136	21.70	14.11	6.25	1.18
240402	19.63	13.03	5.81	1.05
$\bar{X}$	19.27	12.60	5.55	1.13
RSD	12.67	12.75	13.29	9.26

3 讨论

3.1 色谱柱选择

预试验中分别考察了Agilent HP-5MS毛细管柱、Agilent VF-1701MS毛细管柱和Thermo Scientific TG-WAXMS毛细管柱(规格均为30 m×0.25 mm,0.25 μm),其中使用Agilent HP-5MS毛细管柱时4种脂肪酸甲酯均表现了更优的保留能力及良好的峰形,且与其他色谱峰之间的分离度良好,故选择。

3.2 GC条件优化

气相色谱条件是在黄娇等^[12]的方法(程序升温条件:初始温度60℃,以10℃/min速率升温至180℃,保持7 min;以1℃/min速率升温至190℃,保持1 min;以4℃/min速率升温至260℃,保持12 min)基础上,对程序升温的速率和保持时间进行了优化。分析时间由58.5 min缩短至43 min,提升了检测效率。

3.3 提取溶剂与甲酯化条件的选择

预试验中对比了正己烷与环己烷的提取效率,发现正己烷提取的脂肪酸含量更高,可能因其极性适中、渗透性强,更利于薏苡仁细胞壁中油脂的溶出。甲酯化反应选用0.4 mol/L氢氧化钾-甲醇酯化剂,在温和条件下(超声处理10 min)即可完成酯化,避免了高温长时间反应导致的不饱和脂肪酸氧化,有助于真实反映薏苡仁中脂肪酸的天然组成。

3.4 含量测定结果分析

药典中并未规定薏苡仁中脂肪酸的含量限度。本研究中测定的7批薏苡仁样品中,4种脂肪酸的平均含

量依次为油酸>亚油酸>棕榈酸>硬脂酸,其中油酸和亚油酸等不饱和脂肪酸占比82.7%,与文献报道的薏苡仁油脂组成特征一致,进一步验证了其高不饱和脂肪酸的特性,即该组成模式在薏苡仁中具有普遍性。然而,各批次间含量差异明显,RSD为9.26%~13.29%。这种批间差异可能源于产地气候、土壤条件、品种、采收期及加工储存条件的不同,提示在薏苡仁实际质量控制中需关注这些因素对脂肪酸含量的影响。

综上所述,本研究中所建方法操作简便、专属性好、灵敏度高,可用于薏苡仁中脂肪酸的质量控制。

参考文献

[1] 孙大赢. 高效液相色谱法测定薏苡仁中的脱氧雪腐镰刀菌烯醇[J]. 食品安全导刊, 2024(32):83-86.

[2] 吴静雨,陈晓凡,徐万爱,等. 薏苡仁活性成分研究进展[J]. 中国中药杂志, 2024, 49(6):1474-1484.

[3] 李晓凯,顾坤,梁慕文,等. 薏苡仁化学成分及药理作用研究进展[J]. 中草药, 2020, 51(21):5645-5657.

[4] 沈佳奇,李志,周棱波,等. 薏苡仁油主要成分及其功能性研究进展[J]. 中国油脂, 2020, 45(8):90-95.

[5] 周丽琬,李颖,陈惠琴,等. 薏苡仁脂肪酸的α-葡萄糖苷酶抑制活性[J]. 食品工业, 2022, 43(6):216-220.

[6] 黄乐冉,孙彬,刘博涵,等. HPLC法测定薏苡仁中3种不饱和脂肪酸含量[J]. 人参研究, 2024(3):42-45.

[7] 马振中,李晓琦,黄萌萌,等. 不同产地薏苡仁药材中甘油三酯和脂肪酸含量测定及其质量评价[J]. 中草药, 2020, 51(1):210-215.

[8] 尹权微,王金玲,杨素德,等. 桂枝茯苓胶囊中α-亚麻酸、亚油酸和油酸的含量分析[J]. 药学与临床研究, 2016, 24(2):110-112.

[9] 郑利,陈丹,范世明,等. 薏苡仁油的质量分析[J]. 福建医科大学学报, 2016, 50(4):222-226.

[10] 肖小年,王凡,易孜成,等. 薏苡仁油的提取方法、理化性质及脂肪酸结构分析[J]. 南昌大学学报(理科版), 2020, 44(5):439-443.

[11] 陈超,吕都,唐健波,等. 薏苡仁油脂的提取及其品质分析[J]. 河南农业科学, 2023, 52(4):162-169.

[12] 黄娇,陈丹,熊朝栋,等. 薏苡种皮油与薏苡仁油中脂肪酸与不皂化物组分群的GC-MS联用分析[J]. 福建中医药, 2021, 52(6):18-21.

[13] 黄安香,姬宁,杨守禄,等. GC-MS法分析四种木本油料脂肪酸组成及含量差异性[J]. 贵州林业科技, 2024, 52(4):1-7.

[14] 席海源,梁锁兴,张芳. 不同品种榛子果仁中脂肪酸的成分及含量分析[J]. 果树资源学报, 2024, 5(5):17-21.

[15] 刘敏,王晓伟,崔岩,等. 气相色谱-串联质谱法同时测定粮食中12种有机磷农药残留[J]. 粮食与油脂, 2025, 38(8):142-148.

[16] 罗玥,张慧祺,张媛媛,等. 气相色谱-串联质谱法快速测定三七中56种农药残留[J]. 化学分析计量, 2025, 34(6):67-74.

(收稿日期:2025-09-25;修回日期:2026-03-02)