

介质阻挡放电氦等离子体-气相色谱测定 绿豆中脂肪酸含量

贾鹏禹^{1,2}, 孙蕊¹, 赵晶晶¹, 冯乃杰¹, 郑殿峰^{1,2,*}

(1. 黑龙江八一农垦大学农学院, 黑龙江 大庆 163319; 2. 国家杂粮工程技术研究中心, 黑龙江 大庆 163319)

摘 要: 基于介质阻挡放电氦等离子体-气相色谱结合微型样品前处理方式, 建立绿豆中脂肪酸含量的快速测定方法, 采用石英毛细管柱HP-88 (100 m×0.25 mm, 0.25 μm) (88%-氰丙基/芳基-聚硅氧烷固定液), 载气为超纯氦气 (纯度99.999 9%), 载气流量为1.5 mL/min, 柱温为程序升温, 进样口温度250 ℃, 隔垫吹扫流量为3 mL/min, 分流比为1:60, 检测器温度为280 ℃, 等离子体放电气体流量为40 mL/min, 进样体积为1 μL; 样品中目标物采用异辛烷萃取, 氢氧化钾-甲醇甲酯化后上机分析。实验结果表明, 绿豆样品中8种脂肪酸甲酯检测灵敏度在0.105~0.196 μg/mL之间, 相对标准偏差在1.04%~1.35%之间。所建方法所需样品量及化学试剂少, 样品前处理简单快速, 重现性好, 能够精确测定绿豆中脂肪酸含量。

关键词: 气相色谱; 介质阻挡放电氦等离子体检测器; 绿豆; 脂肪酸甲酯

Determination of Fatty Acids in Mung Bean by Gas Chromatography with Dielectric Barrier Discharge Ionization Detector

JIA Pengyu^{1,2}, SUN Rui¹, ZHAO Jingjing¹, FENG Naijie¹, ZHENG Dianfeng^{1,2,*}

(1. College of Agronomy, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing 163319, China;

2. National Coarse Cereals Engineering Research Center, Daqing 163319, China)

Abstract: A rapid method for the determination of the fatty acid content in mung bean was established based on gas chromatography (GC) with a dielectric barrier discharge ionization detector combined with micro sample pretreatment. The chromatographic column adopted in this method was HP-88 (100 m × 0.25 mm, 0.25 μm) (88% cyanopropyl/aryl polysiloxane stationary liquid), and the carrier gas was super pure helium (purity 99.999 9 %) with a flow rate of 1.5 mL/min. The column temperature was programmed. The inlet temperature was 250 ℃, septum purge flow rate 3 mL/min, and split ratio 1:60. The detector temperature was 280 ℃ and plasma discharge gas flow rate 40 mL/min. The sample injection volume was 1 μL. The target compounds in samples were extracted with isooctane and esterified with potassium hydroxide/methanol before analysis. The results showed that the sensitivity for 8 fatty acids in mung bean samples ranged from 0.105 to 0.196 μg/mL, with relative standard deviations ranging from 1.04% to 1.35%. The established method required very small amounts of samples and chemical reagents, and the sample pretreatment was simple, rapid and reproducible, and thus this method could accurately measure the content of fatty acids in mung bean.

Keywords: gas chromatography; dielectric barrier discharge ionization detector; mung bean; fatty acid methyl esters

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180430-392

中图分类号: S515

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630 (2019) 08-0119-05

引文格式:

贾鹏禹, 孙蕊, 赵晶晶, 等. 介质阻挡放电氦等离子体-气相色谱测定绿豆中脂肪酸含量[J]. 食品科学, 2019, 40(8): 119-123. DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180430-392. <http://www.spkx.net.cn>

JIA Pengyu, SUN Rui, ZHAO Jingjing, et al. Determination of fatty acids in mung bean by gas chromatography with dielectric barrier discharge ionization detector[J]. Food Science, 2019, 40(8): 119-123. (in Chinese with English abstract)

DOI:10.7506/spkx1002-6630-20180430-392. <http://www.spkx.net.cn>

收稿日期: 2018-04-30

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (31571613; 31271652); 中央引导地方科技发展项目 (ZY16C07; ZY17B03); 黑龙江八一农垦大学“校内培育课题资助计划”项目 (XZR2015-15)

第一作者简介: 贾鹏禹 (1983—) (ORCID: 0000-0003-4060-3896), 男, 副研究员, 博士研究生, 研究方向为仪器分析及样品前处理。E-mail: jiapengyu@126.com

*通信作者简介: 郑殿峰 (1969—) (ORCID: 0000-0002-2820-2953), 男, 教授, 博士, 研究方向为作物栽培与生理。E-mail: byndzdf@126.com

绿豆是我国重要的杂粮作物之一,可简单蒸煮食用或加工成多种产品,作为良好的药食同源食材深受大众喜爱^[1]。绿豆品质关系到原粮加工性能及其营养价值,绿豆中的脂肪酸组成是绿豆品质形成的重要指标,因此脂肪酸含量及其分析方法研究对绿豆等杂粮生产及科学研究具有指导意义^[2-4]。

粮食中脂肪酸含量分析主要采用气相色谱法,多采用不同极性的石英毛细管柱进行组分分离^[5-6],结合氢火焰离子化检测器(flame ionization detector, FID)或质谱进行检测^[7-8],其中FID是文献报道中最为常见的检测器。在样品前处理方面,主要采用溶剂萃取、索氏提取或超临界萃取等方法提取脂肪^[9-11],经浓缩后再由氢氧化钾-甲醇等方法进行甲酯化后上机分析。虽然目前的脂肪酸组分测定方法较为成熟,但在样品前处理方面存在样品量需求大,有机溶剂消耗多及流程繁琐等不足。与此同时,在作物逆境生理或化学调控研究领域,受环境胁迫或化学调控下的原粮品质受到关注,而在上述特定研究中,供试样品量较少的问题给分析方法的灵敏度及重现性带来新的挑战,因此有必要创新分析方法。近年来,日本岛津公司推出介电阻挡放电氦等离子体检测器(dielectric barrier discharge ionization detector, BID),是一种通用型检测器,利用高纯氦气在绝缘介质上产生氦等离子体,释放出高能量光子(17.7 eV)用以离子化目标组分,可测定除氦和载气氦以外的全部化合物,包括无机气体和可挥发有机物^[12-17]。目前该检测器的应用多集中在永久性气体(H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CH_4 和 CO_2)等组分的分析检测,如高炉煤气、水煤气、化工气、合成气、填埋气的检测分析中^[18-23],对有机化合物的检测鲜有报道。本课题组在预实验中通过对37种脂肪酸甲酯混合标准品测试发现BID对脂肪酸甲酯类化合物具有较高的灵敏度及良好的线性范围,有望能通过此检测器提升或改进原有方法,因此本实验拟在深入比较BID和FID对脂肪酸检测性能的基础上,结合实际样品的检测要求,采用BID建立绿豆中脂肪酸组成分析方法,实现通过少量样品即可满足脂肪酸快速分析的目标。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

实验所用绿豆品种为‘绿丰2号’,该品种为农业部审定的黑龙江省适种品种,于2017年5月种植于黑龙江省农业科学院耕作栽培研究所冷害试验基地并于当年收获,收获样品在自然干燥后清除杂质,并置于网袋内于阴凉干燥处保存,测试前采用3100型实验室锤式旋风粉碎磨于16 800 r/min粉碎处理10 min,过100目筛待用。

异辛烷、甲醇(色谱纯) 天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钾(优级纯) 天津市科密欧试剂公司;

无水硫酸钠(优级纯) 天津光复精细化工研究所; 37种脂肪酸甲酯混合标准品(序列号: 965931N2190083) 上海安谱科学仪器有限公司; 色谱标准物质(正十二烷、正十四烷、正十六烷,质量浓度100 ng/ μ L,瓶号: BW3093) 中国计量科学研究院; 超纯氦气(纯度99.999 9%,瓶号: 00020654) 吴江梅塞尔工业气体有限公司。

1.2 仪器与设备

Nexis GC-2030气相色谱仪(配有BID、FID、150位自动进样器、LabSolutions色谱工作站)、GCMS-QP2010 Ultra气相色谱-质谱联用仪(配有12位自动进样器, GCMS solution质谱工作站) 日本岛津公司; ML104电子分析天平(感量为0.000 1 g) 瑞士梅特勒-托利多公司; TGL-16B小型台式离心机 上海安亭科学仪器厂; 3100型实验室锤式旋风粉碎磨 瑞典波通公司。

1.3 方法

1.3.1 气相色谱仪系统校正

为保证BID检测方法的可靠性及BID与FID性能比较的系统一致性,本实验在测试前进行仪器系统的校正,所用载气为超纯氦气以消除气源影响^[23]。依据日本岛津公司标准安装报告书(QMS-2021)要求,在待机状态下,利用系统自检模式扫描一段BID背景信号,计算信号噪声及基线漂移。在噪声及漂移值达标后,平行采集5次色谱标准物质(正十二烷、正十四烷、正十六烷)的出峰时间及峰面积,进行灵敏度及精密度考察;利用色谱标准物质分别通过BID及FID系统进行测试并记录组分保留时间,通过仪器气体流量增益校正使BID和FID各组分出峰时间保持一致。

1.3.2 仪器检测条件

1.3.2.1 BID

色谱柱: HP-88石英毛细管柱(100 m \times 0.25 mm, 0.25 μ m) 88%-氰丙基/芳基-聚硅氧烷固定液; 载气: 超纯氦气(纯度99.999 9%); 载气流量: 1.5 mL/min; 程序升温: 由120 $^{\circ}$ C起始保持1 min,以10 $^{\circ}$ C/min升至175 $^{\circ}$ C保持10 min,以5 $^{\circ}$ C/min升至210 $^{\circ}$ C保持5 min,再以5 $^{\circ}$ C/min升至230 $^{\circ}$ C保持10 min; 进样口温度: 250 $^{\circ}$ C; 隔垫吹扫流量: 3 mL/min; 分流比: 1:60; 检测器温度: 280 $^{\circ}$ C; 等离子体放电气体流量: 40 mL/min; 进样体积: 1 μ L。

1.3.2.2 FID

色谱进样口程序升温测试条件与BID相同。检测器温度: 280 $^{\circ}$ C; 氢气流量: 25 mL/min; 空气流量: 250 mL/min; 尾吹气流量: 30 mL/min。

1.3.2.3 气相色谱-质谱联用组分定性条件

色谱进样口程序升温测试条件与BID相同。质谱接口温度: 250 $^{\circ}$ C; 离子源温度: 230 $^{\circ}$ C; 四极杆温度:

150 ℃；电子电离源：70 eV；扫描模式：SCAN；扫描范围： m/z 29~550；溶剂延迟时间：8 min。

1.3.3 FID与BID对组分信号响应能力的比较

参考Franchina等^[15]的方法。在最佳仪器条件下，对37种脂肪酸甲酯混合标准品分别采用FID与BID进行检测，每种检测器平行进样5次采集峰面积及峰面积归一化数据，分别计算峰面积及峰面积归一化平均值，以平均值比较2种检测器对各组分信号响应强度及响应能力。利用SPSS 19.0数据处理软件进一步对FID和BID两种检测器对各脂肪酸甲酯组分峰面积及峰面积归一化数据进行单因素方差分析，考察2种检测器对各目标组分的灵敏度及准确性差异。

1.3.4 样品前处理

参考田甜等^[24]研究方法并重新设计。准确称取样品50.0 mg于1.5 mL离心管中，依次加入1.00 mL异辛烷、30.0 μ L氢氧化钾-甲醇溶液和10.0 mg无水硫酸钠，封盖振摇60 s，静置5 min后再次振摇60 s，12 000 r/min离心10 min，取上层清液加入样品瓶中上机检测。

1.3.5 组分定性与定量方法学考察

实际样品组分定性采用标准品保留时间定性，并采用气相色谱-质谱联用仪电子电离源（70 eV）结合NIST谱库检索辅助定性^[25]。在方法学考察前，将混合标准品溶液逐级稀释并分别进样采集目标组分峰面积，将各组分质量浓度对应峰面积进行线性回归计算得出回归方程及相关系数，依据回归方程及3倍信噪比计算检测限。对同一样品按六边形分布划分等距取样点，于6个取样点平行取样进行样品前处理并分别上机检测，以各组分峰面积计算相对标准偏差考察方法重现性。标准品及样品获得的色谱图在数据处理前通过相同的背景基线文件消除程序升温产生基线漂移的影响，积分方法采用峰底连线及双峰谷点中心切割方式，采用外标法及峰面积归一化法对实际样品定量。

1.4 数据统计及图像处理

数据统计采用SPSS 19.0（IBM SPSS Statistics）统计分析软件对BID组和FID组数据进行统计学分析。图像处理采用LabSolutions 5.90（Shimadzu Corporation）色谱处理软件和Origin 8.5图形处理软件（OriginLab）对采集色谱数据进行峰面积积分、峰标记及谱图成像处理。

2 结果与分析

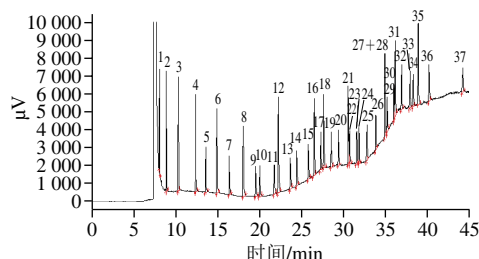
2.1 气相色谱仪系统校正结果

在最终的系统校正条件下，BID基线噪声值为74.00 μ V，漂移值为1 233.36 μ V。色谱标准物质正十二烷、正十四烷和正十六烷平均保留时间分别为2.095、3.234 min和6.024 min，平均峰面积分别为1 648 536、

1 655 980和1 643 613，其中第3个峰正十六烷保留时间相对标准偏差为0.006%，峰面积相对标准偏差为0.405%。BID和FID分别测定正十六烷保留时间偏差为0.018%，上述说明仪器状态符合测试要求。

2.2 系统适应性结果

实验采用37种脂肪酸甲酯混合标准品对BID进行系统适应性考察，在最终测试条件下获得BID气相色谱如图1所示。



峰号对应物质见表1。

图1 37种脂肪酸甲酯混合标准品的BID气相色谱图

Fig. 1 BID GC profiles of mixed standards of 37 fatty acid methyl ester

由图1可知，色谱系统对组分分离状况良好，BID对溶剂和37种脂肪酸甲酯的信号响应正常，对各组分出峰几乎无歧视效应，说明BID作为气相色谱一种通用型检测器对脂肪酸甲酯具有良好的系统适应性。22.5 min后的基线漂移由程序升温引起，可通过扣除空运行获得的背景文件达到平直状态，满足定量要求。

2.3 BID与FID对组分信号响应能力的比较

表1 BID与FID信号响应性能比较

Table 1 Comparison of signal response performance of BID and FID

峰号	化合物	系统缩写	CAS号	保留时间/min	峰面积		峰面积归一化值/%	
					FID	BID	FID	BID
1	丁酸	C _{4:0}	623-42-7	8.055	12 140 ^b	198 898 ^a	2.306 ^c	2.236 ^c
2	己酸	C _{6:0}	106-70-7	8.876	16 347 ^b	242 881 ^a	3.105 ^c	3.033 ^c
3	辛酸	C _{8:0}	111-11-5	10.294	18 380 ^b	328 019 ^a	3.491 ^c	3.097 ^c
4	癸酸	C _{10:0}	110-42-9	12.346	19 116 ^b	350 890 ^a	3.631 ^c	3.382 ^c
5	十一(烷)酸	C _{11:0}	1731-86-8	13.562	9 805 ^b	182 789 ^a	1.862 ^c	2.283 ^c
6	十二(烷)酸	C _{12:0}	111-82-0	14.890	19 659 ^b	366 092 ^a	3.734 ^c	3.572 ^c
7	十三(烷)酸	C _{13:0}	1731-88-0	16.355	9 769 ^b	198 149 ^a	1.855 ^c	1.475 ^c
8	肉豆蔻酸	C _{14:0}	124-10-7	18.017	20 589 ^b	378 618 ^a	3.911 ^c	4.729 ^c
9	肉豆蔻烯酸	C _{14:1,cis-9}	56219-06-8	19.486	10 075 ^b	188 629 ^a	1.914 ^c	2.356 ^c
10	十五(烷)酸	C _{15:0}	7132-64-1	19.974	10 124 ^b	211 450 ^a	1.923 ^c	2.641 ^c
11	十五碳烯酸	C _{15:1,cis-10}	90176-52-6	21.689	10 208 ^b	181 904 ^a	1.939 ^c	2.272 ^c
12	棕榈酸	C _{16:0}	112-39-0	22.189	31 794 ^b	552 068 ^a	6.039 ^c	6.895 ^c
13	棕榈油酸	C _{16:1,cis-9}	1120-25-8	23.610	10 299 ^b	181 259 ^a	1.956 ^c	2.264 ^c
14	珍珠酸	C _{17:0}	1731-92-6	24.369	10 599 ^b	185 626 ^a	2.013 ^c	2.318 ^c
15	十七碳烯酸	C _{17:1,cis-10}	75190-82-8	25.746	10 645 ^b	167 601 ^a	2.022 ^c	2.093 ^c
16	硬脂酸	C _{18:0}	112-61-8	26.451	22 322 ^b	349 177 ^a	4.240 ^c	4.361 ^c
17	反十八碳烯酸	C _{18:1,trans-9}	2462-84-2	27.218	10 884 ^b	157 654 ^a	2.067 ^c	1.969 ^c
18	油酸	C _{18:1,cis-9}	112-62-9	27.584	21 600 ^b	336 404 ^a	4.103 ^c	4.201 ^c
19	反亚油酸	C _{18:2,trans-9,12}	2566-97-4	28.464	11 122 ^b	155 094 ^a	2.112 ^c	1.937 ^c
20	亚油酸	C _{18:2,cis-9,12}	112-63-0	29.339	10 751 ^b	156 420 ^a	2.042 ^c	1.954 ^c
21	花生酸	C _{20:0}	1120-28-1	30.491	22 283 ^b	495 960 ^a	4.232 ^d	6.194 ^c

续表1

峰号	化合物	系统缩写	CAS号	保留时间/min	峰面积		峰面积归一化值/%	
					FID	BID	FID	BID
22	亚麻酸	C _{18:3, cis-6,9,12}	16326-32-2	30.662	11 634 ^b	138 970 ^a	2.210 ^c	1.736 ^c
23	二十碳烯酸	C _{20:1, cis-11}	2390-09-2	31.513	11 592 ^b	155 168 ^a	2.202 ^c	1.938 ^c
24	亚麻酸	C _{18:3, cis-9,12,15}	301-00-8	31.763	11 832 ^b	156 144 ^a	2.247 ^c	1.950 ^c
25	二十一烷酸	C _{21:0}	6064-90-0	32.711	11 827 ^b	146 253 ^a	2.246 ^c	1.827 ^c
26	二十碳二烯酸	C _{20:2, cis-11,14}	2463-02-7	33.768	11 404 ^b	154 832 ^a	2.166 ^d	4.055 ^c
27	山萘酸	C _{22:0}	929-77-1	34.865	11 616 ^b	164 999 ^a	2.206 ^c	1.208 ^c
28	花生三烯酸	C _{20:3, cis-8,11,14}	21061-10-9	34.865	11 617 ^b	165 001 ^a	2.207 ^c	1.209 ^c
29	芥酸	C _{22:1, cis-13}	1120-34-9	35.115	11 512 ^b	96 746 ^a	2.186 ^c	2.883 ^c
30	花生三烯酸	C _{20:3, cis-11,14,17}	55682-88-7	35.897	10 042 ^b	151 677 ^a	1.907 ^c	1.503 ^c
31	花生四烯酸	C _{20:4, cis-5,8,11,14}	2566-89-4	36.064	23 177 ^b	239 339 ^a	4.402 ^c	3.287 ^c
32	二十三碳酸	C _{23:0}	2433-97-8	36.824	12 045 ^b	159 046 ^a	2.288 ^c	1.986 ^c
33	二十二碳二烯酸	C _{22:2, cis-13,16}	61012-47-3	37.827	11 408 ^b	120 496 ^a	2.167 ^c	1.505 ^c
34	二十四烷酸	C _{24:0}	2442-49-1	38.201	11 239 ^b	166 156 ^a	2.135 ^c	2.075 ^c
35	二十碳五烯酸	C _{20:5, cis-5,8,11,14,17}	2734-47-6	38.806	23 873 ^b	328 445 ^a	4.534 ^c	4.102 ^c
36	神经酸	C _{24:1, cis-15}	2733-88-2	40.096	12 220 ^b	154 847 ^a	2.321 ^c	1.934 ^c
37	二十二碳六烯酸	C _{22:6, cis-4,7,10,13,16,19}	301-01-9	44.090	10 951 ^b	123 319 ^a	2.080 ^c	1.540 ^c

注：峰27和28由于无法分离采用峰面积平均化处理。同一指标同行不同小写字母表示差异显著 ($P<0.05$)。

如表1所示，经各峰面积均值比较，BID较FID对各组分灵敏度均高出1个数量级，部分组分信号响应比达到15倍以上，为针对少量实际样品采用微型样品前处理方法检测提供前提条件。峰面积归一化结果表明，2种检测器的测试准确性相当，说明BID对各组分响应能力相当，几乎无组分歧视。单因素方差分析结果表明，2种检测器对各组分峰面积数据的差异均显著，对各组分峰面积归一化数据除花生酸和二十碳二烯酸外均差异不显著，对花生酸和二十碳二烯酸2种组分的响应表现为增强，其原因可能在于BID对高碳数脂肪酸甲酯的离子化效率更高^[15]。上述进一步说明BID对各组分响应灵敏度且数据准确性好，证明采用BID建立脂肪酸含量测定方法具有可行性。

2.4 方法学考察结果

表2 目标组分线性方程、相关系数和线性范围

Table 2 Linear equations, correlation coefficients and linear ranges for target components

峰号	组分	回归方程	相关系数 r^2	线性范围/ ($\mu\text{g/mL}$)	检测限/ ($\mu\text{g/mL}$)	相对标准 偏差/%
1	棕榈酸	$Y=920.12X+7.869\ 6$	0.999 9	0.6~599.0	0.105	1.24
2	硬脂酸	$Y=1\ 745.9X-0.173\ 9$	0.999 8	0.2~200.8	0.137	1.26
3	油酸	$Y=1\ 501.1X+0.483\ 1$	0.999 7	0.4~399.0	0.153	1.19
4	亚油酸	$Y=1\ 637.5X-0.147\ 7$	0.999 9	0.4~400.0	0.142	1.04
5	γ -亚麻酸	$Y=989.56X+4.466\ 1$	0.999 8	0.2~200.1	0.196	1.35
6	α -亚麻酸	$Y=1\ 437.1X+5.496\ 5$	0.999 9	0.2~198.2	0.125	1.26
7	山萘酸	$Y=1\ 596.9X-4.369\ 7$	0.999 7	0.2~199.0	0.134	1.28
8	二十碳五烯酸	$Y=896.51X+3.411\ 2$	0.999 6	0.4~399.0	0.159	1.34

由表2可知，BID对目标组分表现出较高的灵敏度和良好的线性响应范围。方法中各组分相对标准偏差在1.04%~1.35%之间，具有较高的重现性，证明采用微型样品前处理方法在BID高灵敏度的线性区间内具有较好的方法适应性。

2.5 样品检测及方法应用结果

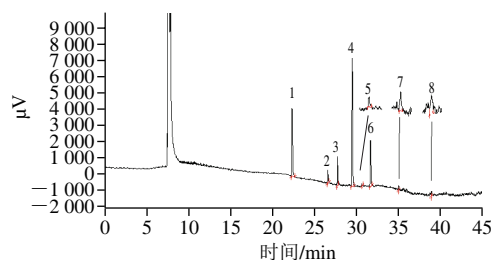


图2 绿豆样品的BID气相色谱图

Fig. 2 BID gas chromatography profile of mung bean sample

由图2可知，以峰面积归一化对各脂肪酸组成进行计算，结果显示被测绿豆样品中棕榈酸相对含量为 $(24.610 \pm 0.305)\%$ ，硬脂酸为 $(3.979 \pm 0.050)\%$ ，油酸为 $(9.010 \pm 0.107)\%$ ，亚油酸为 $(43.865 \pm 0.456)\%$ ， γ -亚麻酸为 $(0.162 \pm 0.002)\%$ ， α -亚麻酸为 $(16.818 \pm 0.212)\%$ ，山萘酸为 $(1.266 \pm 0.016)\%$ ，二十碳五烯酸为 $(0.290 \pm 0.004)\%$ ，其中5种含量较高的脂肪酸组分检测结果与之前的研究报道^[6]相似。与前人研究方法比较，由于BID方法的高灵敏度，能够检测样品中微量组分如 γ -亚麻酸等，可为相关研究提供更多组分信息。在进行大量样品检测应用后，证明所建方法可满足环境胁迫及化学调控下绿豆脂肪酸品质的检测要求，同时样品需求量及实际消耗量仅为常规方法的百分之一，同时由于采用简化的样品前处理方法，样品的检测效率也得到提高。

3 结论

本研究基于BID气相色谱技术并采用微型样品前处理建立绿豆中脂肪酸组成测定方法，该方法检测器系统适应性强、灵敏度高、色谱柱组分分离选择性好^[26-27]。与以往研究报道相比，由于采用高灵敏度检测器，能够测出原粮中5种常见脂肪酸之外的3种微量组分^[28]，且对微量组分检测的峰面积相对标准偏差均小于1.35%，证明其灵敏度和稳定性与质谱检测器相当^[29]；采用微型样品前处理所需固体样品量达到毫克级，能满足珍贵样品的分析检测^[30]，在实际应用中，本方法可实现单一绿豆植株不同结荚点内绿豆的脂肪酸组成分析，提高研究层次；实验试剂消耗少，所用甲酯化试剂及溶剂约为文献报道所用量5%~20%，且试剂为低值试剂，可节约分析成本^[31]；样品前处理流程简单、快速、通量高，单一样品前处理流程可在15 min内完成，提高了分析效率。本研究建立方法可为作物栽培、种质资源及食品科学研究提供技术保障，可拓宽BID的应用范围，为其在微量或痕量有机物分析方法学领域提供实践基础。

参考文献:

- [1] 林伟静, 曾志红, 钟葵, 等. 不同品种绿豆的品质及饮料加工特性研究[J]. 核农学报, 2012, 26(4): 685-691.
- [2] 蔡晓宁, 张来林, 陶琳岩. 不同储藏条件下绿豆品质变化规律研究[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2016, 37(2): 16-21. DOI:10.16433/j.cnki.issn1673-2383.2016.02.004.
- [3] 马秀杰. 间作对绿豆生物性状、产量和品质的影响[J]. 核农学报, 2014, 28(3): 546-551. DOI:10.11869/j.issn.100-8551.2014.03.0546.
- [4] TIAN Q, ZHANG W L, LI Q, et al. Research progress of quality characteristics and comprehensive utilization of mung beans[J]. Agricultural Science & Technology, 2017, 18(1): 127-133; 136. DOI:10.16175/j.cnki.1009-4229.2017.01.029.
- [5] 谢艳华, 谢靓, 李跑, 等. 豆类脂肪酸分析方法研究现状及进展[J]. 食品与机械, 2016, 32(12): 213-217. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2016.12.046.
- [6] 杨亚琴, 周其芳, 刘进玺, 等. 气相色谱法测定食用豆中主要脂肪酸含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2017, 8(2): 574-578. DOI:10.3969/j.issn.2095-0381.2017.02.035.
- [7] 范胜棚, 李斌, 孙君明, 等. 气相色谱法定量检测大豆5种脂肪酸[J]. 中国油料作物学报, 2015(4): 548-553. DOI:10.7505/j.issn.1007-9084.2015.04.017.
- [8] 田翔, 乔治军, 田琴, 等. 气相色谱-质谱法定性定量测定糜子中的脂肪酸[J]. 食品科学, 2016, 37(14): 128-131. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201614022.
- [9] 雷雨和, 睦玥, 蹇宇, 等. 永川毛霉型豆豉中脂肪酸提取力法比较研究[J]. 中国调味品, 2014(5): 114-117. DOI:10.3969/j.issn.1000-9973.2014.05.030.
- [10] 蒋立文, 郑兵福, 李白玉, 等. 四棱豆油脂、脂肪酸、蛋白质、氨基酸的分析[J]. 食品科学, 2010, 31(10): 231-234.
- [11] 刘俊英, 谢国莉, 危晴, 等. 小米中脂肪酸的GC-MS法测定及营养价值分析[J]. 食品研究与开发, 2012, 33(2): 165-167; 168. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2012.02.049.
- [12] 王新新. 介质阻挡放电及其应用[J]. 高电压技术, 2009, 35(1): 1-11.
- [13] KUNZE K, MICIEA M, FRANZKE J, et al. The dielectric barrier discharge as a detector for gas chromatography[J]. Spectrochimica Acta (Part B), 2003, 58: 1435-1443. DOI:10.1016/S0584-8547(03)00104-6.
- [14] MIRABELLI M F, WOLF J C, ZENOBI R. Atmospheric pressure soft ionization for gas chromatography with dielectric barrier discharge ionization-mass spectrometry (GC-DBDI-MS)[J]. Analyst, 2017, 142: 1909-1915. DOI:10.1039/c7an00245a.
- [15] FRANCHINA F A, MAIMONE M, SCIARRONE D, et al. Evaluation of a novel helium ionization detector within the context of (low-) flow modulation comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1402: 102-109. DOI:10.1016/j.chroma.2015.05.013.
- [16] ANSGAR T K, TORBEN L, STEFAN Z. A sensitive gas chromatography detector based on atmospheric pressure chemical ionization by a dielectric barrier discharge[J]. Journal of Chromatography A, 2017, 1483: 120-126. DOI:10.1016/j.chroma.2016.12.071.
- [17] 洪欢欢, 赵鹏, 宁录胜, 等. 基于新型介质阻挡放电离子源的药物快速检测方法研究[J]. 分析化学, 2017, 45(10): 1529-1534. DOI:10.11895/j.issn.0253-3820.170360.
- [18] 李福芬, 古锐帆, 孙赞珑, 等. 气相色谱法BID检测器上TO-14A VOCs标准气体分析方法的研究[J]. 低温与特气, 2014, 32(6): 37-42. DOI:10.3969/j.issn.1007-7804.2014.06.009.
- [19] 刘慧, 时自立, 李峰. DID气相色谱法分析精丙烯中微量永久性气体杂质[J]. 河南化工, 2015, 32: 54-57. DOI:10.14173/j.cnki.hnhg.2015.08.015.
- [20] 方华, 周朋云, 庄鸿涛. 氢离子化检测器(PDHID)与火焰离子化检测器(FID)在高纯气体分析中的性能比较[J]. 低温与特气, 2011, 29(1): 33-42. DOI:10.3969/j.issn.1007-7804.2011.01.010.
- [21] 刘晓红, 于大秋, 任越, 等. 脉冲放电氢离子化气相色谱仪在特种气体分析中的应用[J]. 低温与特气, 2016, 34(1): 32-38. DOI:10.3969/j.issn.1007-7804.2016.01.008.
- [22] 李富勇, 郭东方, 金伟, 等. 气相色谱用氢等离子体离子化检测器研究进展[J]. 分析科学学报, 2012, 28(2): 279-284.
- [23] 田肖丹, 杨文军, 刘森, 等. 气相色谱用氢直流等离子体离子化检测器的研究[J]. 化学学报, 1996, 54(7): 691-696. DOI:10.3969/j.issn.1006-3536.2009.05.023.
- [24] 田甜, 武俊瑞, 岳喜庆, 等. 传统豆酱中脂肪酸酯化方法的选择与组成分析[J]. 食品科学, 2014, 35(18): 78-83. DOI:10.7506/spkx1002-6630-201418015.
- [25] 张耀广, 王玉英, 柴艳兵, 等. GC-MS法测定生鲜牛乳脂肪酸组成及含量的研究[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(13): 99-102. DOI:10.3969/j.issn.1005-6521.2015.13.028.
- [26] 黄丽, 李金林, 王楚芳, 等. 婴幼儿配方粉中多组分反式脂肪酸的同步测定[J]. 食品与机械, 2018, 34(2): 57-57; 137. DOI:10.13652/j.issn.1003-5788.2018.02.012.
- [27] 杨晓琴, 黄元波, 郑云武, 等. 水红木果油的超声辅助提取与脂肪酸组成研究[J]. 西南林业大学学报, 2018, 38(1): 169-174. DOI:10.11929/j.issn.2095-1914.2018.01.026.
- [28] 陈展宇, 常雨婷, 付良帅, 等. 新老大豆品种不同冠层籽粒脂肪酸含量与叶片光合速率研究[J]. 西北农林科技大学学报(自然科学版), 2018, 46(1): 95-102. DOI:10.13207/j.cnki.jnwafu.2018.01.013.
- [29] 钱宗耀, 刘河疆, 张维维, 等. 气质联用-内标法测定豆类中脂肪酸含量及因子分析[J]. 中国粮油学报, 2017, 32(2): 130-134; 139. DOI:10.3969/j.issn.1003-0174.2017.02.023.
- [30] 谢庆方, 张丽霞, 张振山. 不同品种红麻籽油的品质及微量成分分析[J]. 河南工业大学学报(自然科学版), 2018, 39(1): 39-44. DOI:10.16433/j.cnki.issn1673-2383.2018.01.007.
- [31] 庄海旗, 刘江琴, 崔燎, 等. 南海海域8种金线鱼肌肉的脂肪酸分析[J]. 现代食品科技, 2018, 34(3): 218-225. DOI:10.13982/j.mfst.1673-9078.2018.03.032.