

# 大麦籽粒油脂脂肪酸成分分析

郑敏燕<sup>1</sup>, 魏永生<sup>1</sup>, 宁建刚<sup>2</sup>, 耿薇<sup>1</sup>, 张君才<sup>1</sup>

1. 咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西咸阳 712000

2. 青海师范大学民族师范学院化学系, 西宁 810008

**摘要** 测定、分析大麦籽粒油脂的质量分数及其脂肪酸组成。分别采用索氏抽提法和酸水解法提取大麦籽粒中的粗脂肪油, 再经过氢氧化钾/甲醇碱催化甲酯化法进行衍生化处理, 通过气相色谱/质谱联用技术分析脂肪酸的组成。结果显示, 两种方法大麦籽粒粗脂肪的提取量分别为 1.87g/100g 和 1.98g/100g, 分别鉴定出 12 种和 14 种脂肪酸成分, 主要成分为亚油酸 (52.20%, 53.27%)、棕榈酸 (22.75%, 22.15%)、油酸 (16.35%, 14.63%) 和亚麻酸 (4.65%, 5.48%), 油脂中不饱和脂肪酸的质量分数都超过 75%。研究结果可为大麦类食品的相关研究提供基础数据。

**关键词** 大麦; 脂肪酸; 气相色谱/质谱法; 甲酯化

**中图分类号** O629.9

**文献标识码** A

**文章编号** 1000-7857(2010)15-0075-04

## Analysis of Fatty Components from the Seed of Barley

ZHENG Minyan<sup>1</sup>, WEI Yongsheng<sup>1</sup>, NING Jiangang<sup>2</sup>, GENG Wei<sup>1</sup>, ZHANG Juncai<sup>1</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, Shaanxi Province, China

2. Department of Chemistry, Normal College of Nationalities, Qinghai Normal University, Xining 810008, China

**Abstract** The amount of fatty and the compositions of fatty acids in the seeds of barley were determined and analyzed. Rude fatty acids from the seeds of barley were extracted by Soxhler extractor and the acid-hydrolysis method. After being methyl-esterified with the presence of KOH/MeOH, the components of fatty acids were analyzed by GC/MS. The results show that the extracting amounts of rude fatty acids using these two methods are 1.87g/100g and 1.98g/100g, respectively. 12 and 14 kinds of fatty acids were obtained from the two methods. The main components are linoleic acid (52.20%, 53.27%), palmitic acid (22.75%, 22.15%), oleic acid (16.35%, 14.63%), and linolenic acid (4.65%, 5.48%). Most of the fatty acids are polyunsaturated fatty ones, which constitute more than 75% of the total mass. The results could offer some basic data to the food research related with barley.

**Keywords** barley; fatty acids; GC/MS; methyl-esterifying

### 0 引言

自然界中天然油脂广泛存在于动、植物体内,它是生物机体代谢所需能量的储存形式和运输形式<sup>[1]</sup>。油脂的主要化学组成为三羧酸甘油酯,各类天然油脂中已鉴定出的脂肪酸有 500 多种<sup>[2]</sup>,脂肪酸的组成及其在三酰甘油酯分子中的位置决定了油脂的性质和营养价值。天然油脂的提取方法主要有机械压榨法、低沸点有机溶剂萃取浸出法、水溶剂提取法、表面活性剂提取法、酶促进提取法以及超临界 CO<sub>2</sub> 萃取提取法等。对于天然产物中油脂质量分数的分析,则主要采用低沸点有机溶剂索氏提取法、酸水解法以及皂化法等<sup>[3]</sup>。目前,关于脂肪酸组成的分析,主要有气相色谱(GC)、气相色谱-质

谱联用分析(GC-MS)、液相色谱(HPLC)、液相色谱-质谱联用分析(HPLC-MS)、薄层色谱(TLC)以及毛细管电泳(CE)等方法<sup>[3-4]</sup>。其中,以气相色谱-质谱联用技术最为成熟、可靠。

大麦(*Hordeum vulgare* L.)为禾本科(*Gramineae*)大麦属(*Hordeum*)谷类植物,是有稃大麦和裸大麦的总称。一般所说的大麦指的是有稃大麦(本文研究对象),也称皮大麦,其特征是稃壳和籽粒粘连;裸大麦的稃壳和籽粒分离,称裸麦,在青藏高原地区称青稞,长江流域称元麦,华北称米麦等。大麦栽培非常广泛,是仅次于小麦、稻谷、玉米的第四大农作物<sup>[5]</sup>。相关文献预测<sup>[6]</sup>,2010年中国大麦种植面积可达 150 万 hm<sup>2</sup>,总产量 500 万 t。中医认为大麦具有和胃、宽肠、利水的功能,可

收稿日期:2009-12-01,修回日期:2010-07-11

基金项目:陕西省科技厅自然科学基金基础研究计划(2009JM2006);咸阳师范学院科研基金(09XSJK208)

作者简介:郑敏燕,副教授,研究方向为天然产物化学和有机功能材料合成,电子信箱:zmy71@126.com

治食滞泄泻,小便淋痛等症。现代研究表明,大麦中除了具有丰富的蛋白质、维生素、膳食纤维以及矿物质等营养物质外,还含有大麦 $\beta$ -葡聚糖、生育三烯酚及黄酮类化合物等生物活性成分<sup>[7]</sup>。因此,大麦除了用于酿造啤酒、食用、饲用外,还可用于营养保健食品。目前,在关于大麦的营养成分研究中,未见有大麦籽粒油脂及其脂肪酸组成的详细文献报道。由于油脂类化合物是影响麦类品质的重要因素之一,与麦类食品的加工品质有密切关系<sup>[8]</sup>,因此,本文拟采用两种国标方法提取大麦籽粒油脂,应用 GC/MS 方法分析鉴定其脂肪酸组成,为大麦的开发应用提供参考数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料和试剂

大麦籽粒,产自陕西省淳化县,自然阴干,食品粉碎机粉碎,过孔径 0.38mm 筛(40 目)备用,为本研究大麦样品。乙醚、正己烷、甲醇、氢氧化钾、盐酸等均为国产分析纯。

### 1.2 仪器和条件

仪器:气相色谱-质谱联用仪(日本岛津 GC-MS/QP2010),超声波清洗器(江苏昆山 KQ5200DE),旋转蒸发器(上海亚荣 RE52),数显恒温水浴(天津泰斯特 DK98-1),离心机(上海安亭 TDL-40B),电热鼓风干燥箱(北京科伟 101 型),食品加工机(飞利浦 HR7625)。

气相色谱条件:J&W DB-17 弹性石英毛细管色谱柱(30m $\times$ 0.25mm $\times$ 0.25 $\mu$ m);载气为纯度 99.999%的氦气;柱初温 180 $^{\circ}$ C,保温 1min,以 10 $^{\circ}$ C/min 升温速率升至 210 $^{\circ}$ C,再以 2 $^{\circ}$ C/min 升温速率升至 230 $^{\circ}$ C,保温 2min;进样口温度 250 $^{\circ}$ C;柱前压 73.0kPa,柱流量 1mL/min,分流比 1:50;进样量 1 $\mu$ L。

质谱条件:EI 离子源,电子能量 70eV,电子倍增器电压 0.97kV,质量扫描范围 29~400m/z,离子源温度 200 $^{\circ}$ C,GC/MS 接口温度 230 $^{\circ}$ C,溶剂峰切除时间 1.5min,质谱检测起测时间 2.0min。

质谱图计算机检索数据库:NIST 147。

### 1.3 大麦中粗脂肪的提取方法

方法 1 索氏抽提法,以无水乙醚为溶剂,参考 GB/T 14772-2008 标准,采用索氏提取器提取;称取制备好的大麦样品 15.00g,加粒度 0.65~0.85mm 洗净纯海砂 15g 拌匀,用滤纸包好后放入仪器内,然后加入乙醚 150mL,43 $^{\circ}$ C 恒温水浴中回流提取 16h,得淡黄色透明萃取液,旋转蒸发器除去乙醚,103 $^{\circ}$ C 恒温干燥 0.5h,得黄色油状液态产物 0.2807g。

方法 2 酸水解法,参考 GB/T 5009.6-2003 标准,称取大麦样品 10.00g 于 250mL 具塞锥形瓶中,加水 40mL、浓盐酸 50mL,加塞后放入 75 $^{\circ}$ C 水浴中,间歇搅拌、摇动,1h 后消化完全。加乙醇 50mL 混匀,冷却后转入 500mL 试剂瓶中,用 125mL 乙醚分次洗涤锥形瓶后倒入试剂瓶中,用于萃取脂肪酸,静置 20min 后取上清液,再加入 25mL 乙醚重复萃取,重复两次,合并乙醚液,蒸干乙醚后,103 $^{\circ}$ C 恒温干燥 0.5h,得黄色油状液态产物 0.1983g。

### 1.4 脂肪酸的甲酯化处理

由于脂肪酸的沸点较高,不宜直接采用 GC 法进行分析。一般都是将其进行甲酯化衍生化降低沸点后,再通过 GC 分离测定。常用的脂肪酸甲酯化方法主要有酸催化法和氢氧化钾/甲醇碱催化法,其中后者具有快速、操作步骤少、反应条件温和、可避免多不饱和脂肪酸的氧化或异构化等优点,同时也是国际油脂中心网站发布的最新版本的油脂分析方法<sup>[9]</sup>。本研究采用氢氧化钾/甲醇碱催化法进行脂肪酸的甲酯化处理。分别取两种方法得到的大麦粗脂肪 30mg 置 25mL 具塞试管中,加入正己烷-乙醚(体积比 2:1)5mL,0.5mol/L KOH-甲醇溶液 3mL,60 $^{\circ}$ C 恒温反应 30min,加水 10mL 后摇匀,超声波处理 1min,取出移至离心管中,4000r/min 离心 2min,吸取上层脂肪酸甲酯,进行 GC-MS 分析。

### 1.5 鉴定和定量分析

应用 Shimadzu GCMSsolution Release 2.10 专业分析软件对 GC-MS 谱图进行鉴定和定量分析。成分定性鉴定根据 GC-MS 联用测定所得到的质谱信息,应用 NIST 147 数据库进行检索,通过数据库软件给出的 MS 标准谱图检索对照结果,并结合质谱碎片峰的人工分析,确定每一个成分的化学结构。按峰面积归一法进行定量分析,分别求得各组成化合物的质量分数,具体组成由系统程序根据总离子流(TIC)谱图对每一个脂肪酸甲酯峰进行积分后自动算出。

$$\text{大麦籽油脂收率} = \frac{\text{大麦粗脂肪油产物质量}}{\text{大麦样品质量}} \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 大麦籽油脂收率

索氏抽提法收率为 1.87g/100g;酸水解法提取收率为 1.98g/100g。

### 2.2 大麦脂肪酸的组成

按上述实验方法和条件,对大麦脂肪酸的成分进行 GC-MS 分析,取得满意的分离效果。大麦脂肪酸甲酯 GC-MS 分析 TIC 见图 1,主要脂肪酸成分的 MS 谱图见图 2。脂肪酸组成和相对含量的鉴定分析结果分别见表 1、表 2。

### 2.3 讨论

索氏抽提法提取的主要是游离脂肪,对结合态的脂肪采用此法通常不能提取出来;而酸水解法既可以提取游离态的脂肪,又可以提取结合或保藏在组织里的非游离态脂肪<sup>[3]</sup>。采用这两种方法从大麦中提取脂肪类成分,酸水解法收率稍高,二者相差不大,说明大麦中的非游离态脂肪很少。从其所含脂肪酸成分看,两种提取方法所得到大麦脂肪油中的脂肪酸成分基本一致,索氏法得到 12 个脂肪酸成分,而酸水解法得到 14 个(多出的成分为含量甚微的十七烷酸和二十二碳酸)。两种方法测定所含主要成分相同,质量分数超过 1%的成分分别为亚油酸、棕榈酸、油酸、亚麻酸以及硬脂酸。其中不饱和脂肪酸的质量分数超过 75%,而且不能由人类机体自身合成的必需脂肪酸——亚油酸和亚麻酸的质量分数较高,

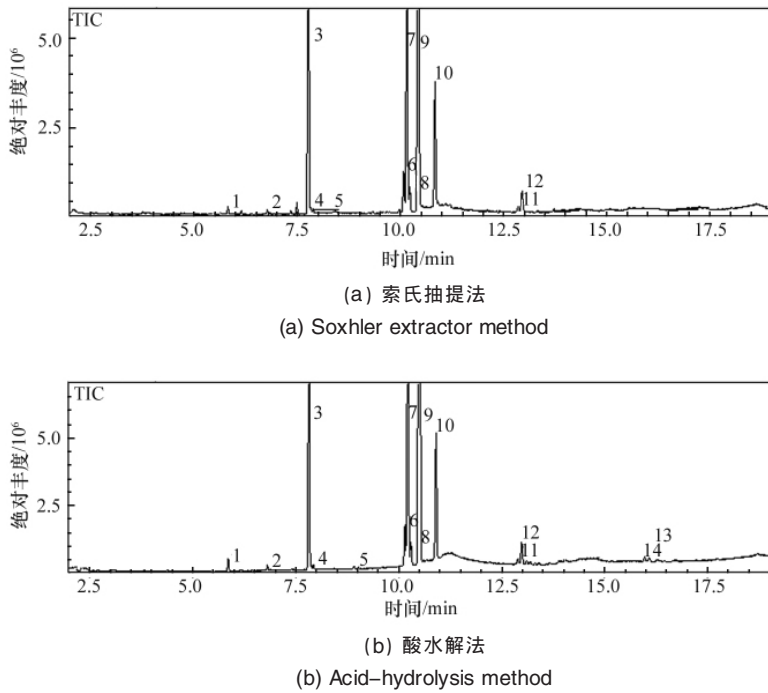


图 1 大麦脂肪酸甲酯 GC/MS 分析总离子流图  
Fig. 1 TIC of GC/MS of fatty acid methyl esters from barley

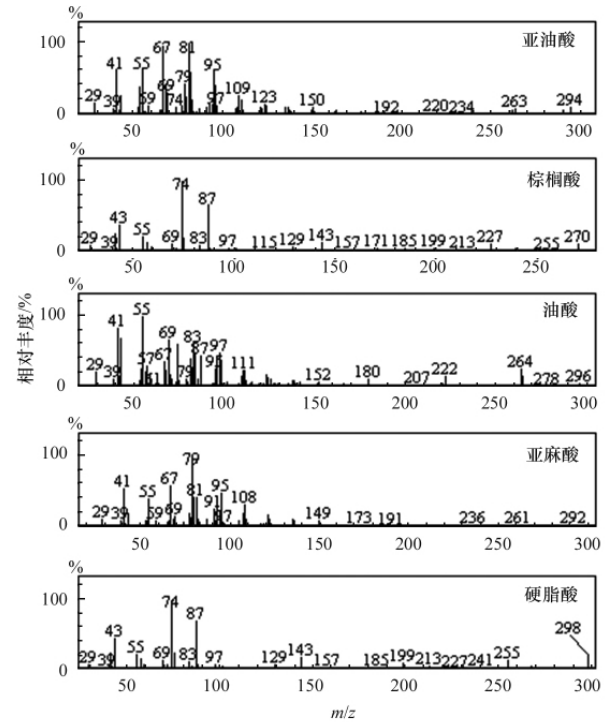


图 2 大麦脂肪酸甲酯主要成分 MS 谱图  
Fig. 2 MS of main fatty acid methyl esters from barley

表 1 索氏抽提法大麦脂肪酸组成分析结果

Table 1 Analysis results of fatty acids from barley by Soxhler extractor method

峰号	保留时间/min	化合物名称	分子式	结构缩写	质量分数/%	相似度/%
1	5.818	十四烷酸 (Tetradecanoic acid)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14:0</sub>	0.20	91
2	6.771	十五烷酸 (Pentadecanoic acid)	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15:0</sub>	0.13	89
3	7.769	棕榈酸 (Palmitic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16:0</sub>	22.75	96
4	7.825	棕榈油酸 (Palmitoleic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16:1(9)</sub>	0.14	87
5	7.883	7-十六碳烯酸 (7-Hexadecenoic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16:1(7)</sub>	0.12	89
6	10.077	硬脂酸 (Stearic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:0</sub>	1.51	91
7	10.156	油酸 (Oleic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:1(9)</sub>	16.35	97
8	10.226	11-十八碳烯酸 (11-Octadecenoic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:1(11)</sub>	0.86	89
9	10.438	亚油酸 (Linoleic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:2(9,12)</sub>	52.20	96
10	10.838	亚麻酸 (Linolenic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:3(9,12,15)</sub>	4.65	88
11	12.851	二十烷酸 (Eicosanoic acid)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20:0</sub>	0.21	86
12	12.954	二十碳烯酸 (11-Eicosenoic acid)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20:1(11)</sub>	0.88	93

超过 62%。从脂肪酸的组成结构看,大麦的营养价值高。

在相同条件下,对产自青海门源县的裸大麦(青稞)中的脂肪酸成分进行分析,青稞中的粗脂肪油采用索氏法时提取收率为 2.60g/100g;酸水解法时提取收率为 3.07g/100g。两种方法所得的青稞脂肪酸主要组成分别为:亚油酸(53.74%, 53.83%)、棕榈酸(20.61%, 21.20%)、油酸(16.99%, 16.26%)、亚麻酸(5.04%, 4.79%)以及硬脂酸(1.13%, 1.32%),其中不饱和脂肪酸的质量分数超过 77%。对比分析可知,皮大麦和裸大麦中的脂肪酸组成完全一致,只是产自高原地区的裸大麦

含粗脂肪油略高。

文献报道小麦籽粒中油脂的质量分数为 3%~4%,而大麦籽粒中油脂的质量分数接近 2%,比小麦要低。相关研究表明,脂类是小麦籽粒中的微量成分,但它也是影响小麦品质的重要因素之一,与面包、糕点、馒头等食品的加工品质关系密切<sup>[8]</sup>。脂类主要通过和蛋白质或碳水化合物的相互作用来影响小麦类食品的加工品质,而大麦籽粒中的脂类与小麦明显不同,是否与其特有的食品加工品质相关,值得深入研究。

表 2 酸水解法大麦脂肪酸组成分析结果  
Table 2 Analysis results of fatty acids from barley by acid-hydrolysis method

峰号	保留时间/min	化合物名称	分子式	结构缩写	质量分数/%	相似度/%
1	5.828	十四烷酸(Tetradecanoic acid)	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14:0</sub>	0.36	92
2	6.776	十五烷酸(Pentadecanoic acid)	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>15:0</sub>	0.13	90
3	7.780	棕榈酸(Palmitic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16:0</sub>	22.15	97
4	7.831	棕榈油酸(Palmitoleic acid)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16:1(9)</sub>	0.13	89
5	8.875	十七烷酸(Margaric acid)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>17:0</sub>	0.08	86
6	10.105	硬脂酸(Stearic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:0</sub>	1.51	96
7	10.181	油酸(Oleic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:1(9)</sub>	14.63	97
8	10.237	十八碳烯酸(11-Octadecenoic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:1(11)</sub>	0.81	93
9	10.506	亚油酸(Linoleic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:2(9,12)</sub>	53.27	95
10	10.441	亚麻酸(Linolenic acid)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18:3(9,12,15)</sub>	5.48	90
11	12.864	二十烷酸(Eicosanoic acid)	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20:0</sub>	0.22	88
12	12.978	二十碳烯酸(11-Eicosenoic acid)	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>20:1(11)</sub>	0.87	94
13	15.929	二十二烷酸(Docosanoic acid)	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>22:0</sub>	0.19	90
14	16.040	二十二碳烯酸(13-Docosenoic acid)	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>22:1(13)</sub>	0.17	89

3 结论

参考 GB/T 14772-2008 标准, 采用索氏提取法提取得到大麦籽粒中含粗脂肪油 1.87g/100g; 参考 GB/T 5009.6-2003 标准, 采用酸水解法提取得到大麦籽粒中含粗脂肪油 1.98g/100g。再通过 GC-MS 法分析可知, 两种不同提取方法所得到的大麦籽粒油的主要成分均为亚油酸 (52.20%, 53.27%)、棕榈酸 (22.75%, 22.15%)、油酸 (16.35%, 14.63%) 和亚麻酸 (4.65%, 5.48%)。研究结果可为大麦类食品的相关研究提供基础数据。

参考文献(References)

[1] 张忠, 郭巧玲, 季凤林. 食品生物化学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2009: 44.  
Zhang Zhong, Guo Qiaoling, Li Fenglin. Food biochemistry [M]. Beijing: China Light Industry Press, 2009: 44.

[2] 汪东风. 高级食品化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 105-126.  
Wang Dongfeng. Advanced food chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009: 105-126.

[3] 靳敏, 夏玉宇. 食品检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 30-33.  
Jin Min, Xia Yuyu. Food determination technique [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 30-33.

[4] 刘书成, 章超桦, 洪鹏志. 液质联用技术在油脂分析中应用[J]. 粮食与油脂, 2006(9): 10-13.  
Liu Shucheng, Zhang Chaohua, Hong Pengzhi, et al. Cereals & Oils, 2006(9): 10-13.

[5] 陈海华, 董海州. 大麦在食品工业中开发利用[J]. 粮食与油脂, 2002(2): 30-31.  
Chen Haihua, Dong Haizhou. Cereals & Oils, 2002(2): 30-31.

[6] 杨建明, 汪军妹, 朱靖环, 等. “十一五”我国专用大麦的消费需求与发展目标[J]. 浙江农业学报, 2005, 17(4): 228-230.  
Yang Jianming, Wang Junmei, Zhu Jinghuan, et al. Acta Agriculturae Zhejiangensis, 2005, 17(4): 228-230.

[7] 夏向东, 吕飞杰, 台建祥, 等. 大麦中的生理活性成分及其生理功能[J]. 中国食品学报, 2002, 2(3): 65-68.  
Xia Xiangdong, Lu Feijie, Tai Jianxiang, et al. Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology, 2002, 2(3): 65-68.

[8] 迟晓元, 田纪春. 小麦脂类研究进展 [J]. 麦类作物学报, 2005, 25(1): 120-125.  
Chi Xiaoyuan, Tian Jichun. Journal of Triticeae Crops, 2005, 25(1): 120-125.

[9] 薄海波, 王霞, 翟宗德, 等. 碱催化法衍生化气相色谱/质谱法分析青海湖裸鲤鱼油中的脂肪酸[J]. 色谱, 2006, 24(2): 181-184.  
Buo Haibo, Wang Xia, Zhai Zongde, et al. Chinese Journal of Chromatography, 2006, 24(2): 181-184.

(责任编辑 岳臣)

本期九宫填数答案

九宫 难度系数 ◆◆◆◆◇

1	6	8	9	2	3	4	7	5
3	9	7	4	1	5	6	8	2
2	4	5	6	8	7	3	1	9
6	1	9	3	5	4	7	2	8
5	2	3	1	7	8	9	6	4
7	8	4	2	9	6	5	3	1
8	3	2	5	6	9	1	4	7
9	7	6	8	4	1	2	5	3
4	5	1	7	3	2	8	9	6
5	6	8	7	2	9	3	4	1
3	1	9	8	4	5	6	7	2
4	7	2	3	6	1	8	5	9
9	8	4	6	5	7	1	2	3
6	2	5	1	3	4	9	8	7
7	3	1	9	8	2	4	6	5