

# 气相色谱结合主成分分析和聚类分析用于裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱的建立

王超群, 张 晖\*, 钱海峰, 王 立, 齐希光  
(江南大学食品学院, 江苏无锡 214122)

**摘要:**采用气相色谱(GC)技术结合主成分分析(PCA)对62个不同产地及不同品种的燕麦样品脂肪酸进行分析鉴定。以PCA得分散点图区分出14个皮燕麦样品。对其余48个裸燕麦样品通过聚类分析优选46个样品,采用共有模式法筛选出它们含有的11种共有特征峰,并构建裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱。通过方法学考察,11种共有脂肪酸精密度、重复性和稳定性的RSD分别小于3.069%、4.249%和4.900%,符合指纹图谱的检测要求。相似度分析得出46个样品的相似度均大于0.99,表明所建立的标准指纹图谱具有高度的特征性、唯一性和准确性。本研究弥补了裸燕麦指纹图谱信息的空白,进一步完善了谷物脂肪酸数据库,为谷物营养性脂质体鉴别技术体系构建奠定了基础。

**关键词:**气相色谱,主成分分析,聚类分析,燕麦,脂肪酸,指纹图谱

## Establishment of fatty acids standard fingerprints of naked oats by GC combined with cluster analysis and principal component analysis

WANG Chao-qun, ZHANG Hui\*, QIAN Hai-feng, WANG Li, QI Xi-guang

(School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Fatty acids profile of 62 oat samples from different locations and species were analyzed through gas chromatography (GC) combined with principal component analysis (PCA). 14 leather oat varieties were distinguished through PCA scores scatterplot. Then 46 naked oat varieties were selected from the remaining 48 naked oat varieties by cluster analysis and 11 characteristic peaks in these naked oats were identified by total pattern method. Then characteristic and accuracy fatty acids standard fingerprint of naked oats was constructed and the similarities of the 46 samples were more than 0.99. Results of methodological study showed that RSD of precision, reproducibility and stability of the 11 kinds of fatty acids were good, respectively less than 3.069%, 4.249% and 4.900%. It was in line with fingerprint testing requirements. This study filled the vacancy of naked oat fingerprint information, replenished grain fatty acid database, and laid the foundation of building a grain nutritional liposome identification technology system.

**Key words:** gas chromatography; principal component analysis; cluster analysis; oat; fatty acids; fingerprint

中图分类号: TS207.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2016)10-0082-07

doi: 10.13386/j.issn1002-0306.2016.10.007

燕麦(*Avena sativa* L.)是世界第六大粮食作物,一般分为带稃型和裸粒型两种,即皮燕麦(*A. sativa* L.)和裸燕麦(*A. nuda* L.)<sup>[1]</sup>。在我国裸燕麦种植广泛,品种繁多,一般作食用,皮燕麦则主要用作牲口饲料<sup>[2]</sup>。燕麦被誉为药食同源的粮食作物,脂肪、蛋白质、维生素和矿物质含量居谷物之首,并且其中富含的膳食纤维和多种抗氧化活性类物质赋予了燕麦更多的医疗价值、保健作用和美容功效<sup>[3]</sup>。

市场上以裸燕麦为原料的产品层出不穷,包括燕麦面条、燕麦面包、燕麦饮料、燕麦膨化食品等<sup>[4]</sup>。

在经济利益的驱使下,市场上的掺杂掺假及品质劣变现象不仅会影响消费者的身心健康和经济利益,也会对整个食品产业链产生很大的影响<sup>[5]</sup>。但是目前尚没有对燕麦及燕麦产品品质评价的质量标准,因此建立燕麦的品质鉴定和质量控制方法迫在眉睫。

指纹图谱技术是国际上公认的中药质量控制的最有效手段,现已被广泛应用于食品分析领域,并且所建立的食品中一些成分的指纹图谱对食品掺假和质量控制都具有重大的意义<sup>[6]</sup>,但其在谷物特别是燕

收稿日期: 2015-09-14

作者简介: 王超群(1990-),女,硕士研究生,主要从事粮食深加工方面的研究, E-mail: 125643657@qq.com。

\* 通讯作者: 张晖(1966-),女,博士,教授,主要从事粮食深加工方面的研究, E-mail: zhanghui@jiangnan.edu.cn。

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划(2012BAD37B08)。

麦中的应用尚未可见。目前仅有翟旭光等<sup>[7]</sup>研究了燕麦麦谷蛋白 SDS-PAGE 电泳图谱作为燕麦指纹图谱,但分析方法复杂且结果仅可用来辅助鉴定燕麦属植物,应用范围较窄。研究报道骆姗等<sup>[8]</sup>建立了花生 GC 指纹图谱并应用于花生油的品质评价中;Tian H 等<sup>[9]</sup>采用 GC-MS 构建小白杏仁脂肪酸指纹图谱并成功应用于小白杏仁油的鉴定与质量控制中;吴卫国等<sup>[10]</sup>也成功构建了 5 类食用植物油的标准指纹图谱以用于相应产品的质量控制和掺假检测。借鉴中药指纹图谱的研究理念及上述研究成果,结合燕麦中脂肪酸含量丰富<sup>[11]</sup>,且气相色谱分析技术成熟简便的客观基础,本文采用气相色谱技术分析多个产地及品种燕麦中的脂肪酸,利用 PCA 分析判别皮燕麦和裸燕麦,通过聚类分析、共有模式法结合相似度分析构建裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱,并对现有的燕麦品种资源进行脂肪酸的研究与分析,为进一步了解燕麦品种品质特性,筛选优良品种以及后期燕麦产品掺杂鉴定、品质监测及生产研究提供技术参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与仪器

燕麦原料 来自 2014 年全国燕麦 10 个产地共 62 份样品,其中皮燕麦 14 种,裸燕麦 48 种,来源详见表 1,其中各地名分别代表河北张家口农业科学院燕麦研究所、山西农科院品质所、甘肃省定西市旱农中心、青海畜牧兽医科学院草原研究所、新疆农科院作物所、云南昭通农科所、吉林白城农科院、宁夏固原农科所、内

蒙古农科院园艺所、四川凉山州西昌农业研究所;正己烷 国药集团化学试剂有限公司,色谱纯;无水乙醚、三氟化硼乙醚、氢氧化钠、无水甲醇、氯化钠、无水硫酸钠 国药集团化学试剂有限公司,均为分析纯;Supelco37 种脂肪酸甲酯混标(10 mg/mL),十九烷酸标准品(纯度 $\geq 99\%$ ) 美国 Sigma-Aldrich 公司。

GC-2014 气相色谱仪 日本岛津公司;PEG-20M 毛细管柱(30 m  $\times$  0.32 mm, 0.25  $\mu$ m) 北京泰克美科技有限公司;FW100 旋风式粉碎机 天津泰斯特仪器有限公司;TM05C 实验用碾米机 日本佐竹机械有限公司;SOX406 自动索式抽提仪 济南海能仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

1.2.1 样品前处理 裸燕麦籽粒经除杂后粉碎,过 40 目筛,标号,置于阴凉处密封保存;皮燕麦籽粒用脱壳机去壳后进行与上述相同的方法处理。

1.2.2 纯油样品的提取 采用索式抽提法,参照 GB/T5512-2008。

1.2.3 脂肪酸甲酯化处理<sup>[12]</sup> 准确称取 1.2.2 中提取所得的油样 20 mg,置于 10 mL 试管中,加入 2 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH-CH<sub>3</sub>OH 溶液,于 65 °C 水浴中加热皂化至油珠完全溶解(约 30 min,其间取出振荡 2~3 次),静置冷却,加入 25% 的 BF<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 溶液 2 mL,同样在 65 °C 水浴条件下酯化 20 min,静置冷却,加入 2.0 mL 正己烷,充分振摇后加入 2 mL 饱和 NaCl 溶液,然后在 3000 r/min 的转速下离心 15 min,取上层有机相于干燥样品瓶中,加入少量无

表 1 所有燕麦原料信息

Table 1 Information of all the oat samples

编号	产地	品种	编号	产地	品种	编号	产地	品种
1*	河北	坝莜 1 号	22	山西	品燕 2 号	43	青海	青引 3 号
2*	河北	RDYZ-3	23	山西	定莜 9 号	44	青海	青莜 1 号
3*	河北	张燕 8 号	24	山西	白燕 2 号	45*	青海	青引 2 号
4*	河北	坝燕 1 号	25	山西	坝燕 1 号	46	青海	草莜 1 号
5*	河北	RDYZ-5	26	山西	坝莜 14 号	47*	青海	林纳
6*	河北	RDYZ-4	27	山西	晋燕 8 号	48*	青海	青海 444
7*	河北	RDYZ-6	28	甘肃	坝莜 8 号	49*	青海	甜燕麦
8	河北	鉴 44-625	29	甘肃	8652-3	50	青海	青莜 3 号
9	河北	RDYZ-1 号	30	甘肃	花早 2 号	51	新疆	白燕 2 号
10	河北	张燕 7 号	31	甘肃	定莜 8 号	52	新疆	花晚 6 号
11	河北	0801-188	32	甘肃	坝莜 12 号	53	云南	白燕 2 号
12	河北	S20-171-9	33	甘肃	坝莜 13 号	54	云南	昭通
13	河北	坝莜 2 号	34	甘肃	9628-3	55	吉林	白燕 2 号
14	河北	RDYZ-2	35	甘肃	定莜 1 号	56	吉林	白燕 8 号
15*	河北	张燕 9 号	36	甘肃	定莜 6 号	57	吉林	白燕 4 号
16	山西	燕科 2 号	37	甘肃	定莜 2 号	58	宁夏	燕科 1 号
17*	山西	定燕 2 号	38	甘肃	定莜 4 号	59	宁夏	白燕 2 号
18*	山西	冀张燕 4 号	39	甘肃	宁莜 1 号	60	内蒙	内燕 5 号
19	山西	远杂 2 号	40	甘肃	白古 11 号	61	内蒙	草莜 1 号
20	山西	坝燕 6 号	41	甘肃	白燕 2 号	62	四川	白燕 11 号
21	山西	晋燕 14 号	42	甘肃	定莜 7 号			

注: \* 为皮燕麦品种,其余为裸燕麦品种。

水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  以除去微量的水,取上清液供气相色谱分析使用。

1.2.4 气相色谱分析条件 PEG-20M 毛细管柱 (30 m×0.32 mm,0.25  $\mu\text{m}$ );载气:高纯  $\text{N}_2$ ,吹扫流量:3 mL/min;进样量:1  $\mu\text{L}$ ;分流比 100:1;进样口温度 250  $^\circ\text{C}$ ;升温程序:初始温度 80  $^\circ\text{C}$ ,保持 3 min,升温速率 15  $^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至 215  $^\circ\text{C}$ ,保持 16 min,溶剂延迟时间 1.5 min。

1.2.5 脂肪酸测定 采用 Sigma 37 种脂肪酸甲酯混标对样品中脂肪酸进行定性分析;以十九烷酸为内标对样品中脂肪酸进行定量分析<sup>[13]</sup>。

1.2.6 数据分析 采用 SPSS19.0 软件进行聚类分析和 PCA 分析。所有数据均进行三次平行实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 主成分分析区分皮燕麦和裸燕麦品种

经气相色谱分析得到 62 个燕麦样品中所含脂肪酸共有 26 种,平均每种燕麦含有 15 种脂肪酸,其中棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、二十碳烯酸为 6 种平均含量高于 1.00% 且含量之和占总 FFA 含量 97.35% 的主要脂肪酸,这与王燕等<sup>[14]</sup>和戚向阳等<sup>[11]</sup>关于燕麦油脂中脂肪酸组成和含量的研究结果一致。

对 62 个样品中这 6 种脂肪酸进行 PCA 主成分分析。原始数据经标准化处理后,由相关矩阵出发,计算相关矩阵的特征值和特征向量,得到特征值和方差贡献率(见表 2)。表 2 中每个主成分的方差特征值对应成分包含原有信息的多少。

通过具有 Kaiser 标准化的正交旋转后得到主成分载荷矩阵,即以每个载荷量来表示主成分与对应变量的相关关系,通过计算得到主成分表达式:

$$F_1 = 0.061X_1 - 0.218X_2 - 0.843X_3 + 0.944X_4 + 0.803X_5 + 0.107X_6;$$

$$F_2 = -0.088X_1 - 0.670X_2 - 0.147X_3 + 0.047X_4 + 0.208X_5 + 0.926X_6;$$

$$F_3 = 0.936X_1 + 0.448X_2 - 0.418X_3 - 0.111X_4 - 0.049X_5 + 0.057X_6。$$

从以上主成分表达式及表 2 可以看出,前 3 个主成分累计得分为 82.659% (>80%),代表 62 种燕麦样品中脂肪酸含量 82.659% 的信息。其中,第一主成分  $F_1$  的贡献率最高为 38.482%,在变量油酸、亚油酸和亚麻酸具有较高的载荷系数,说明它们与  $F_1$  有高

的相关;同理,第二主成分  $F_2$  的贡献率为 23.033%,硬脂酸和二十碳烯酸与  $F_2$  有高的相关;第三主成分  $F_3$  的贡献率为 21.143%,棕榈酸、硬脂酸和油酸与  $F_3$  有高的相关。 $F_1$ 、 $F_2$  和  $F_3$  代表了燕麦脂肪酸的足够信息。

在 SPSS19.0 中根据 62 个燕麦样品中 6 种脂肪酸含量、表 2 中前两个主成分的特征值和 6 种脂肪酸的载荷值计算出 62 个燕麦样品的第一、第二主成分值。以第一主成分值为横坐标,第二主成分值为纵坐标作散点图<sup>[15]</sup>。散点图中每个点分别代表一个样品,点与点之间的距离代表各个样品之间的特征差异程度。由图 1 可知,62 个燕麦样品根据距离远近及聚集程度基本可分为两个部分,图中区域内集中的散点代表裸燕麦样品,区域外散点(1、2、4、6、7、15、17、18、23、38、45、47、48、49、51)代表皮燕麦样品。

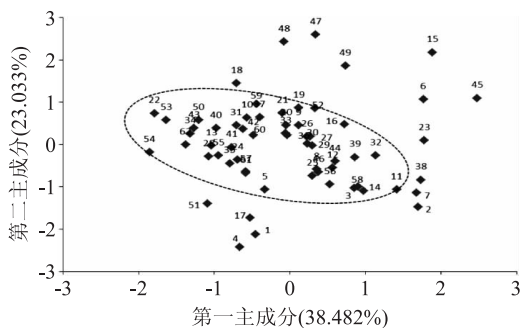


图 1 62 种裸燕麦样品的主成分散点图

Fig.1 PCA biplot for sixty-two oat varieties

由表 1 可知,实际皮燕麦样品编号为 1、2、3、4、5、6、7、15、17、18、45、47、48、49,因此 PCA 散点图中区分与实际基本相符,但皮燕麦样品中 3 和 5 未被区分开来,从图 1 中可以看出两者均在靠近区域外侧边缘部分,可能 3 和 5 的脂肪酸信息与裸燕麦样品较接近,因而未能分开;而区域外侧散点中 23、38 和 51 本是裸燕麦样品,同样也处在靠近区域边缘处,可能是这三个品种中的脂肪酸信息与其他裸燕麦稍有差异,因而未能聚集。由于种植燕麦的地区间气候条件和农业条件相差较大,加之基因及品种差异,各地种植的品种经长期栽培和适应,结果形成了各自的特征特性,在生态学和品质特性方面亦存在较大不同<sup>[16]</sup>。林伟静等<sup>[17]</sup>研究同样发现产地不同对燕麦样品中的脂肪酸含量也有相应的影响。因此产生上述

表 2 各主成分的特征值及方差贡献率

Table 2 Eigen value and contribution rate of variance of each principal component

成份	初始特征值			提取平方和载入			旋转平方和载入		
	方差特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)	方差特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)	方差特征值	方差贡献率 (%)	累积方差贡献率 (%)
$F_1$	2.585	43.076	43.076	2.585	43.076	43.076	2.309	38.482	38.482
$F_2$	1.528	25.458	68.534	1.528	25.458	68.534	1.382	23.033	61.516
$F_3$	0.847	14.125	82.659	0.847	14.125	82.659	1.269	21.143	82.659
$F_4$	0.545	9.091	91.749						
$F_5$	0.425	7.083	98.832						
$F_6$	0.07	1.168	100						



现象的原因可能是所采集到的这 5 个样品的个体差异、基因及种植区域的影响。

## 2.2 48 个裸燕麦品种脂肪酸聚类分析

由 2.1 可知,62 个燕麦样品中裸燕麦因 6 种主要脂肪酸信息的高度相似性而在 PCA 散点图中聚集。根据这一相似性初步判断可以建立一种用以代表燕麦脂肪酸信息的标准指纹图谱。相对而言,裸燕麦在食品加工中的利用程度远远高于皮燕麦,因此本研究仅针对裸燕麦品种建立其标准指纹图谱。

由于产地、品种及不同批次样本的影响,不同样品中脂肪酸组成及含量存在一定的差异,这将会影响最终标准指纹图谱的构建效果。为了降低差异较大的样本的干扰,得到更为标准化的指纹图谱信息,对这 48 个裸燕麦样品进行了聚类分析<sup>[9]</sup>。采用组间联接法,以欧式距离 (Euclidean distance) 为度量标准,对原始变量采用 Z 得分法进行标准化的预处理,得到裸燕麦脂肪酸的聚类谱系图。谱系图中同一组内的数据对象具有较高的相似度,而不同组中的数据对象是不相同的。

由图 2 可知,case38 和 case51 即 38 和 51 号样品与其他 46 个样品之间存在较大的差异,当取阈值为 14.2 时,样品阈值分割后可分为 3 类,即 G1 (38)、G2 (51)、G3 (其他)。这与 2.1 PCA 图中二者得分散点与其他裸燕麦样品距离较远的结果一致,但 PCA 图中区分出的 23 号样品在聚类分析图上与 G3 中其它样品有差异但未完全分开,这是由于 23 号样品的脂肪酸信息本就与裸燕麦信息相近,加之 PCA 和聚类

分析方式及度量标准的不同而产生的。对于差异较大的样品 38 和 51,若将它们引入指纹图谱的构建,可能会无形中将燕麦脂肪酸特征峰选取的盲目性随机放大,同时降低各谱图与共有模式的相似度,最终影响标准指纹图谱信息的准确性和可靠性<sup>[18]</sup>。因此选取 G3 中 46 个裸燕麦样品进一步实施指纹图谱分析。

## 2.3 裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱的建立

色谱指纹是通过对所有分析样本中大多数共有的化合物通过特定的信息化处理后建立的一种共有模式体系,该体系能够反映样品特有的品质,且对样品信息反馈存在唯一性和针对性,可用于样品真假的识别和产品质量优劣的判别<sup>[19]</sup>。对聚类分析优选的 46 个裸燕麦样品进行标准指纹图谱的构建。典型的裸燕麦脂肪酸指纹图谱见图 3,图 3 中从上至下依次为:白燕 2 号(新疆)、白燕 2 号(吉林)、白燕 2 号(宁夏固原)、内燕 5 号(内蒙古)、青燕 1 号(青海)、定莜 9 号(山西)、9628-3(甘肃)、S20-171-9(河北)。

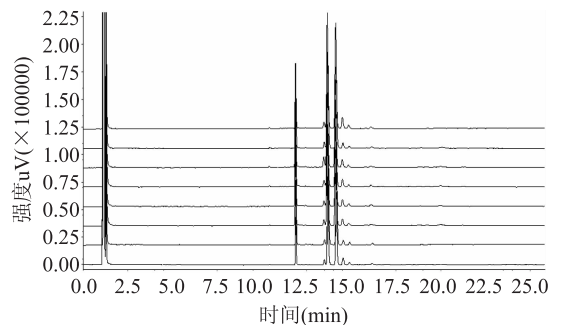


图 3 裸燕麦脂肪酸气相色谱指纹图谱

Fig.3 GC fingerprint of fatty acids of naked oats

本文以 37 种脂肪酸甲酯混标定性燕麦中的脂肪酸组成,并以十九烷酸为内标测定各脂肪酸含量。计算各峰所代表的脂肪酸的保留时间和相对含量(相对总脂肪酸含量的百分比)来对各脂肪酸进行分析。结果得出 46 个裸燕麦样品中所含脂肪酸共有 26 种,其中所有样本中同时存在的共有特征峰为 11 种。将这些共有脂肪酸信息取平均值,作为裸燕麦脂肪酸的标准特征信息(见表 3),并构建其共有模式图,见图 4。

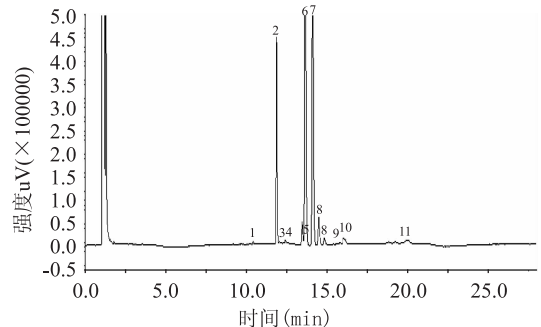


图 4 裸燕麦脂肪酸共有模式图

Fig.4 The common pattern fingerprint of fatty acids of naked oats

## 2.4 方法学考察

2.4.1 精密度实验 取同一燕麦样品,按 1.2.3 方法处理后,在 1.2.4 中的色谱条件下连续进样 6 次。结

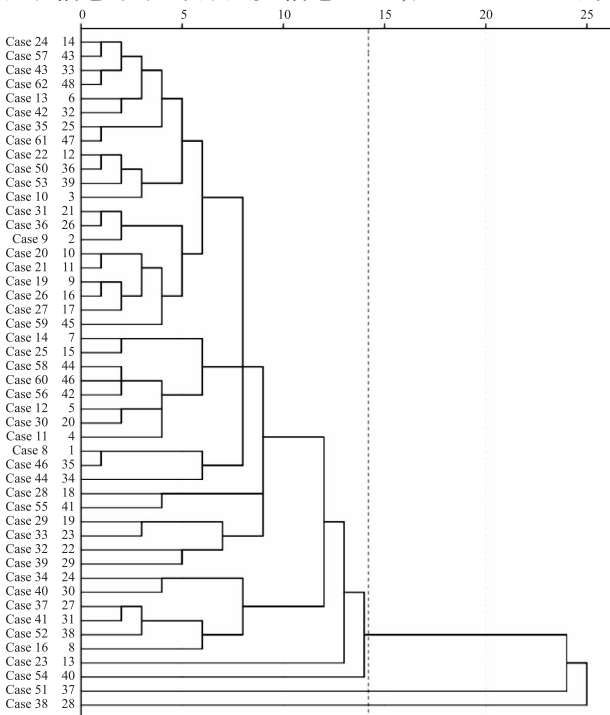


图 2 48 个裸燕麦样品脂肪酸聚类谱系图

Fig.2 Cluster pedigree diagram of fatty acid of 48 oat varieties

注:纵坐标 Case + 数字代表表 1 中的产品编码。

本图使用平均联接(组间)的树状图重新调整距离聚类合并。

表3 裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱信息

Table 3 The information of fatty acids standard fingerprint of of naked oats

NO	保留时间(min)	成分	英文名称	分子式	分子量	含量(%)
1	10.404	肉豆蔻酸(C14:0)	myristic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228	0.30 ± 0.14
2	11.868	棕榈酸(C16:0)	palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256	15.86 ± 0.94
3	12.019	棕榈油酸(C16:1)	cis-9-hexadecenoate	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254	0.20 ± 0.07
4	12.413	反棕榈油酸(C16:1T)	trans-9-hexadecenoate	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	254	0.26 ± 0.05
5	13.456	硬脂酸(C18:0)	stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284	2.31 ± 0.26
6	13.641	油酸(C18:1)	oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282	39.17 ± 2.40
7	14.097	亚油酸(C18:2)	linolic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280	37.73 ± 2.01
8	14.828	亚麻酸(C18:3)	linolenic acid	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278	1.36 ± 0.24
9	15.786	花生酸(C20:0)	eicosanoic acid	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312	0.22 ± 0.07
10	16.092	二十碳烯酸(C20:1)	arachidonic acid	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310	1.00 ± 0.10
11	19.975	芥酸(C22:1)	erucic acid	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	338	0.67 ± 0.57

果得出,特征峰的保留时间 RSD 均小于 0.892%,峰面积 RSD 均小于 3.069%。表明气相色谱法分析精确度较高,符合指纹图谱的检测要求。

2.4.2 重复性实验 取同一燕麦样品 6 份,按 1.2.3 方法处理制成 6 份供试样品溶液后,在 1.2.4 中的色谱条件下进样分析。结果得出,特征峰的保留时间 RSD 均小于 0.756%,峰面积 RSD 均小于 4.249%。表明气相色谱法分析具有较好的重复性,符合指纹图谱的检测要求。

2.4.3 稳定性实验 取同一燕麦样品,按 1.2.3 方法处理后,密封于室温条件下保存,分别在供试样品制备完成后第 0、4、8、12、16、20、24 h 在 1.2.4 中的色谱条件进样分析。结果表明,特征峰的保留时间 RSD 均小于 1.119%,峰面积 RSD 均小于 4.900%。表明气相色谱法分析稳定性良好,符合指纹图谱的检测要求。

## 2.5 裸燕麦样品的相似度分析

指纹图谱的相似度是指纹图谱的整体相关性,计算样品的相似度可以复核样品及建立样品的评定标准。常用的评价方法有欧氏距离、相关系数、向量夹角余弦等<sup>[20]</sup>。本实验以根据 46 个裸燕麦样品通过共有模式法建立的标准指纹图谱信息为对照,采用夹角余弦法计算出各图谱与标准指纹图谱的相似度。由表 4 可知,用以建立标准指纹图谱的 46 个燕麦样品与标准指纹图谱的相似度为 0.9958~0.9999,均大于 0.9958,而 23、38 和 51 号样品的相似度分别为 0.9922、0.9952 和 0.9944,均小于 0.9958,与其他样本有明显的差别,而且这与 2.1PCA 散点图和 2.2 聚类分析中的区分结果一致,说明利用主成分分析和聚类分析优选的样本构建的标准指纹图谱能够有效地反映样品的整体性,具有较高的准确度。

表4 不同产地品种裸燕麦脂肪酸信息及相似度分析

Table 4 Information and similarity analysis of fatty acids of different batches of naked oats

编号	C14:0	C16:0	C16:1	C16:1T	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:1	相似度
0	0.30	15.86	0.20	0.26	2.31	39.17	37.73	1.36	0.22	1.00	0.67	1.0000
8	0.27	15.66	0.23	0.32	2.15	38.58	37.54	1.60	0.13	0.83	0.91	0.9999
9	0.22	13.45	0.20	0.23	2.10	40.40	39.35	1.43	0.11	1.17	0.28	0.9987
10	0.24	15.22	0.06	0.23	2.50	41.07	36.12	1.60	0.20	1.19	0.37	0.9989
11	0.36	16.64	0.23	0.20	2.19	36.57	40.24	1.77	0.16	0.76	0.21	0.9978
12	0.25	15.52	0.20	0.19	2.28	38.95	38.93	1.62	0.20	0.91	0.19	0.9998
13	0.28	16.26	0.20	0.23	2.57	40.62	35.60	1.22	0.23	1.01	0.33	0.9989
14	0.23	15.14	0.20	0.30	2.40	37.18	40.09	1.48	0.36	0.86	0.32	0.9984
16	0.69	16.21	0.33	0.17	1.96	37.55	39.55	1.64	0.22	1.06	0.30	0.9990
19	0.22	15.40	0.24	0.27	2.09	39.89	38.66	1.60	0.17	1.19	0.10	0.9998
20	0.29	17.49	0.23	0.31	2.13	37.82	37.98	1.38	0.22	1.02	0.42	0.9993
21	0.19	16.50	0.24	0.30	1.90	38.57	37.29	1.49	0.23	1.05	0.07	0.9998
22	0.30	18.39	0.10	0.19	3.93	36.75	35.05	1.00	0.27	0.94	1.85	0.9972
23	0.27	17.75	0.15	0.29	2.30	33.74	41.81	1.79	0.11	1.05	0.18	0.9922
24	0.24	15.44	0.17	0.27	2.23	41.45	36.63	1.27	0.20	0.90	0.62	0.9991
25	0.28	16.31	0.28	0.29	2.80	37.25	38.91	1.35	0.41	0.96	0.26	0.9991
26	0.26	15.02	0.23	0.29	2.18	39.58	39.16	1.48	0.19	1.07	0.33	0.9997
27	0.21	15.61	0.13	0.29	2.12	39.17	38.06	1.63	0.25	1.02	0.09	0.9999
28	0.40	17.65	0.27	0.30	2.72	38.54	35.26	1.08	0.25	0.93	1.04	0.9987

续表

编号	C14:0	C16:0	C16:1	C16:1T	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:1	相似度
29	0.33	16.07	0.26	0.27	2.67	35.86	37.05	1.53	0.24	1.08	1.72	0.9990
30	0.23	16.17	0.17	0.20	2.14	37.89	38.78	1.42	0.29	0.97	0.29	0.9995
31	0.24	14.67	0.16	0.23	2.08	41.53	37.06	1.28	0.16	1.08	0.55	0.9990
32	0.20	15.64	0.21	0.25	2.28	35.98	41.79	1.31	0.13	1.02	1.27	0.9959
33	0.38	15.36	0.15	0.23	2.38	37.74	37.22	1.44	0.12	1.09	1.86	0.9997
34	0.50	15.26	0.14	0.24	2.34	40.21	35.50	0.96	0.20	1.04	2.19	0.9987
35	0.24	16.48	0.14	0.27	2.60	39.58	37.78	0.94	0.20	0.95	0.71	0.9999
36	0.24	14.73	0.11	0.28	2.00	40.05	39.19	1.28	0.14	1.05	0.33	0.9996
37	0.60	16.42	0.22	0.24	1.97	39.08	36.93	1.36	0.33	1.04	1.06	0.9998
38	0.29	16.64	0.17	0.28	2.52	35.29	41.62	1.79	0.22	0.92	0.14	0.9952
39	0.28	16.26	0.27	0.26	2.04	36.15	40.93	1.05	0.27	0.89	1.44	0.9969
40	0.61	15.06	0.16	0.20	1.87	40.85	36.42	1.08	0.34	0.98	1.85	0.9989
41	0.66	16.37	0.26	0.21	2.28	41.13	36.26	1.32	0.34	0.94	0.16	0.9990
42	0.42	15.63	0.16	0.25	2.14	39.85	37.68	1.20	0.26	1.02	0.63	0.9999
43	0.21	16.50	0.16	0.27	2.29	41.19	34.70	1.25	0.17	1.01	1.03	0.9979
44	0.17	13.54	0.18	0.35	2.47	38.66	40.22	1.43	0.15	1.07	0.97	0.9983
46	0.18	15.99	0.20	0.39	2.36	38.02	37.65	1.59	0.14	0.86	0.95	0.9999
50	0.32	15.51	0.15	0.25	2.14	43.23	35.06	1.41	0.22	1.06	0.28	0.9965
51	0.24	15.20	0.12	0.22	2.27	43.90	33.96	1.24	0.23	1.12	0.51	0.9944
52	0.58	14.88	0.16	0.20	1.99	41.50	37.64	1.23	0.35	1.04	0.42	0.9992
53	0.22	15.05	0.10	0.19	2.41	42.58	35.60	0.99	0.22	1.15	0.88	0.9975
54	0.13	15.00	0.42	0.25	2.49	42.67	34.22	0.93	0.19	0.96	1.77	0.9958
55	0.36	17.31	0.28	0.18	2.71	38.63	35.86	1.09	0.29	0.96	1.44	0.9991
56	0.23	16.73	0.26	0.30	2.67	37.62	39.55	1.43	0.19	0.89	0.13	0.9990
57	0.21	15.60	0.20	0.25	2.25	41.48	36.77	1.29	0.18	0.83	0.18	0.9991
58	0.24	16.39	0.12	0.27	2.72	37.88	39.16	1.80	0.21	0.87	0.21	0.9993
59	0.25	17.02	0.13	0.28	2.22	38.51	37.08	1.37	0.31	1.16	1.11	0.9997
60	0.34	15.68	0.73	0.24	2.74	35.72	39.39	1.39	0.31	1.35	0.36	0.9977
61	0.16	16.08	0.18	0.27	2.99	38.83	37.92	1.03	0.28	1.01	0.69	0.9999
62	0.25	16.12	0.14	0.27	2.31	42.94	35.03	1.22	0.14	0.95	0.19	0.9968

注:0 号为标准指纹图谱脂肪酸信息。

### 3 结论

本文采用气相色谱技术结合主成分分析和聚类分析构建裸燕麦脂肪酸标准指纹图谱,筛选出裸燕麦中 11 种共有特征脂肪酸信息,方法学考察及相似度评价表明所建立的标准指纹图谱能从化学成分的整体特征面代表裸燕麦的脂肪酸信息,精密度、重复性、稳定性良好,准确度较高。本文首次将指纹图谱理念应用于谷物中,但仅是针对燕麦复杂营养成分中的脂肪酸信息进行分析,并且基于各不同产地及品种的燕麦样品中脂肪酸信息的相似性而建立的脂肪酸标准指纹图谱,因此所建立的指纹图谱并不能用来鉴别燕麦产地及品种。但研究结果可为燕麦及燕麦产品品质评价及质量监控提供有力的理论依据,具有实际应用价值。

#### 参考文献

- [1] 赵秀芳,戎郁萍,赵来喜.我国燕麦种质资源的收集和评价[J].草业科学,2007,24(3):36-40.  
[2] 白晓雷,刘艳春,生国利,等.35 份皮燕麦种质遗传多样性

的 SSR 和 SRAP 分析[J].内蒙古农业科技,2015,43(4):6-11.

[3] 章海燕,张晖,王立,等.燕麦研究进展[J].粮食与油脂,2009(8):7-9.

[4] 刘翠,巩阿娜,刘丽,等.燕麦营养成分与加工制品现状研究进展[J].农产品加工(下),2015(4):67-70.

[5] Wang N, Zhang X, Yu Z, et al. Quantitative analysis of adulterations in oat flour by FT-NIR spectroscopy, incomplete unbalanced randomized block design, and partial least squares [J]. Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2014, 2014.

[6] 姚云平,李昌模,刘慧琳,等.指纹图谱技术在植物油鉴定和掺假中的应用[J].中国油脂,2012,37(7):51-54.

[7] 翟旭光,潘志芬,商闯,等.燕麦麦谷蛋白 SDS-PAGE 电泳分析[J].西南农业学报,2009,22(1):24-28.

[8] 骆姗,张培,徐月敏,等.基于气相色谱指纹图谱技术的花生油质量评价方法研究[J].食品工业科技,2014,35(8):58-60.

[9] Tian H, Zhan P, Zhang H. Development of a fatty acid (下转第 93 页)

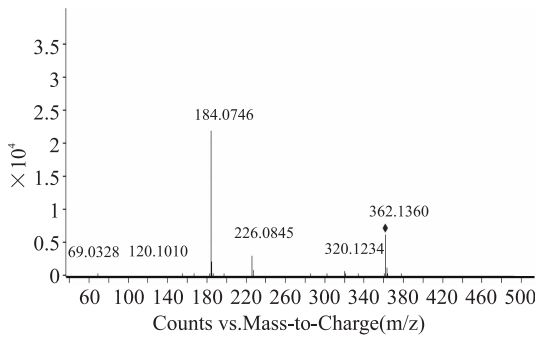


图7 比沙可啶对照品准分子离子的二级质谱图

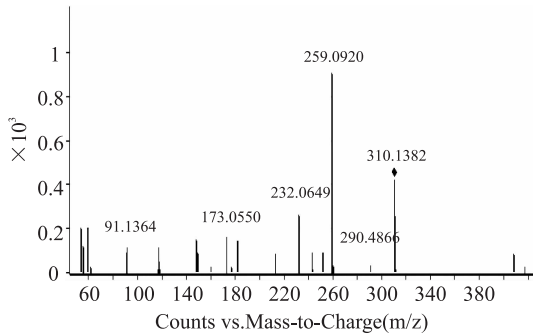
Fig.7 ESI-MS<sup>2</sup> product ion spectra of bisacodyl

图8 氟西汀对照品准分子离子的二级质谱图

Fig.8 ESI-MS<sup>2</sup> product ion spectra of fluoxetine

### 3 结论

本文建立了一种可以同时测定减肥类保健食品中可能添加的化学药物氟西汀、比沙可啶以及8种蒽醌类中药成分的分析方法。方法学考察发现10种待测物检出限均低于1 μg/mL;线性关系良好( $r \geq 0.995$ );平均回收率位于90.3%~104.7%之间,RSD( $n=6$ )均小于5.0%;各成分在不同柱温、不同流速及不同厂家色谱柱上均达到了基线分离。上述方法

(上接第87页)

fingerprint of white apricot almond oil by gas chromatography and mass spectrometry[J].European Journal of Lipid Science and Technology,2014,116(2):126-133.

[10]吴卫国,彭思敏,唐芳,等.5类食用植物油标准指纹图谱的建立及其相似度分析[J].中国粮油学报,2013,28(6):101-105.

[11]戚向阳,曹少谦,刘合生,等.不同品种燕麦的油脂组成及与其它营养物质相关性研究[J].中国食品学报,2014(5):63-71.

[12]刘国艳,王兴国,金青哲,等.不同地区茶叶籽油理化指标及脂肪酸组成的比较分析[J].中国油脂,2013,38(7):85-88.

[13]Shin E C,Craft B D,Pegg R B,et al.Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis(PCA)[J].Food Chemistry,2010,119(3):1262-1270.

[14]王燕,钟葵,林伟静,等.品种与环境效应对裸燕麦油脂

学验证结果表明方法分离效果好,具有较高的选择性和灵敏度,耐用性较强。在对日常抽样的25种减肥类保健食品检测发现,有2种样品检出氟西汀,1种样品检出比沙可啶,另有1种样品中同时检出中药成分芦荟苷和芦荟大黄素,由此表明方法的针对性较强,适用性良好,可以用于减肥类保健食品中非添药物的测定及蒽醌类中药成分的定性、定量分析。

### 参考文献

[1]孙鑫贵,赵榕,张正,等.2005-2008年全国减肥类保健食品违法添加药物状况调查及分析[J].中国食品卫生杂志,2010,22(5):453-455.

[2]王静文,黄湘鹭,曹进,等.超高效液相色谱法同时测定减肥类保健食品中非法添加的25种药物[J].色谱,2014,32(2):151-156.

[3]国家食品药品监督管理局.药品检验补充检验方法和检验项目批准件2006004[S].2006.

[4]国家食品药品监督管理局.食药监办许[2010]114号文件附件2:减肥类保健食品违法添加药物的检测方法[S].2010.

[5]国家食品药品监督管理局.药品检验补充检验方法和检验项目批准件2012005[S].2012.

[6]肖晶,杨杰,高尚伟,等.HPLC法测定保健食品中蒽醌类成分的含量[J].中国食品卫生杂志,2010,22(1):27-30.

[7]汪风云,李红艳,巩颀.HPLC法测定芦荟保健制品中芦荟苷的含量[J].中国卫生检验杂志,2008,18(11):2238-2239.

[8]莫紫梅,朱斌.高效液相色谱法测定保健食品中番泻苷含量的研究[J].中国卫生检验杂志,2014,24(5):2238-2239.

[9]余翠琴,张凡.慎用泻药[J].中国临床药学杂志,2002,11(5):307-308.

[10]李军生,邹义英.芦荟类保健食品的毒理学安全性评价[J].毒理学杂志,2009,23(3):253-254.

[11]李卫东.长期应用番泻叶对大鼠结肠电及Cajal间质细胞的影响[J].广州中医药大学学报,2005,22(5):408-409.

含量和脂肪酸组成的影响[J].中国油脂,2012,37(7):27-32.

[15]Kim N S, Lee J H, Han K M, et al. Discrimination of commercial cheeses from fatty acid profiles and phytosterol contents obtained by GC and PCA[J]. Food Chemistry, 2014, 143:40-47.

[16]蒋妲.不同栽培条件的燕麦营养与品质的研究[D].北京:中国农业大学,2009.

[17]林伟静,吴广颀,李春红,等.品种与环境对我国裸燕麦营养品质的影响[J].作物学报,2011,37(6):1087-1092.

[18]田洪磊.新疆小白杏杏仁油生物活性物质指纹图谱及生物学功能研究[D].无锡:江南大学,2013.

[19]Tres A, van Ruth S M. Verification of organic feed identity by fatty acid fingerprinting[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(16):8816-8821.

[20]Zhu X, Gao Y, Chen Z, et al. Development of a Chromatographic Fingerprint of Tobacco Flavor by Use of GC and GC-MS[J]. Chromatographia, 2009, 69(7-8):735-742.