

黄龙沙棘果实中油精的分离及结构鉴定

焦新群 王清莲 龚报森

(西北农业大学基础课部)

摘 要

为了解沙棘压榨汁内漂浮物中脂溶性有色物质的成分,以黄龙沙棘鲜果为试样,用提取色素法;经溶剂提取和薄层色谱分离,得到8种有色物质,其中有一种对光比较稳定的黄色油状液体,经IR及H—NMR鉴定,谱图与有机物物理常数和光谱谱图册中油精的数据一致。又用UV测试,200~400nm无吸收峰;400~500nm有两处最大吸收峰。测定结果与相应谱图表明,经提纯的这种黄色油状液体是油精。

关键词: 沙棘; 色素; 油精; 红外光谱(IR); 核磁共振谱(H—NMR); 紫外吸收光谱(VU)

关于从沙棘果实中提取沙棘果油及对沙棘果油物理常数的测定,苏联学者自30年代迄今做了很多工作^[2,3],但从黄龙沙棘果油中用薄层色谱法分离提纯油精及其结构的鉴定,尚未见报道。近年来我们对陕西黄龙沙棘果实中的脂溶性成分进行了初步研究,旨在了解沙棘果实压榨汁中漂浮物及沉淀物里脂溶性色素的主要成分,以便进一步开发利用。

1 试样提取

1984~1986年三次从陕西黄龙采集成熟带枝的新鲜沙棘果实。

称取鲜果研碎,经丙酮浸提、过滤,残渣用丙酮萃取2次,其后的残渣再用石油醚(30~60℃)萃取3次,合并萃取液,连续萃取可将丙酮和水除去,然后将此液移入减压蒸馏瓶中,在水浴锅上浓缩至一定体积,作为待测液。

如果是沙棘果实的风干样品,仅分离和提纯油精,用索氏提取器提取粗脂肪。

2 分离提纯

用薄层色谱法,吸附剂为硅胶G,展开剂为石油醚(b.p30—60℃):苯:丙酮:乙酸:水(80:20:2:Ⅳ/Ⅴ)展开约1小时,即有8条色带,见图1。取中部黄色比较集中的色带,溶于丙酮,并洗至无色,将洗脱液在水浴中减压浓缩至干,用四氯化碳溶解之,再用薄层色谱法提纯,以石油醚(b.p60~90℃):丙酮:丙醇(30:8:0.1)为展开剂,展开约1小时,又出现3条色带,见图2,取中间一条黄色带溶于丙酮,按上述方法,洗脱、浓缩至

本文于1986年10月29日收到。

干, 用光谱纯四氯化碳溶解之将此溶液置于样品管中封闭, 即可做红外光谱和核磁共振谱测试。

3 测试结果

提纯后的物质为黄色油状液体, 比重0.915 (20/4°) 不溶于水, 微溶于乙醇, 易溶于丙酮、氯仿、乙醚、四氯化碳等。

经紫外吸收光谱仪测试, 在200~400nm处无吸收峰, 表示不含共轭双键, 不属于类胡萝卜素; 在400~500nm最大吸收峰有两处, 分别为442, 471 (溶剂为甲醇)。更换溶剂乙醇、丙酮、石油醚最大吸收峰差异不大。由于油精在可见吸收光谱区域有吸收峰, 所以说油精是黄色油状液体 (见谱图1)。

在红外吸收光谱仪〔MODEL 260⁻¹⁰ HITACHI INFRARED SPECTROPHOTOMETER〕MODEL 260—10 HTACHI INFRARED SPECTROPHOTOMETER上测定

该物质的红外吸收光谱 (见谱图2): γ 溴化钾 高峰 (cm^{-1}) 3020, 2930, 2859 (C—H伸) 1746 (C=O伸), 1465、1376 (C—H弯) 1240, 1160, 1114 (C—O—C), 720: 3020

为双键碳氢 ($=\text{C}-\text{H}$) 的伸缩振动峰, 1746为基羰的伸缩振动峰, 1240, 1160, 1114为 C—O—C 的伸缩振动峰由红外光谱谱图说明, 此黄色油状液体为不饱和脂肪酸的酯。

用质子核磁共振仪测试, 以四甲硅为内标, CCl_4 为溶剂, 有以下几种质子, 其化学位移 δ 单位为PPm (见谱图3)。图中: [a] δ 0.88 (变形三重峰) [b] δ 约1.25 (一个宽度大峰非n+1规律); [c] δ 约1.97 (多重峰); [d] δ 3.8~4.4 (多重峰); [e] δ 2.25 (多重峰); [f] δ 5.0~5.5 (多重峰)。由化学位移的范围及位移数据可知油精分子中有六种不同环境的质子, 除 [b] 以外都是多重峰, 其

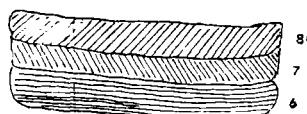


图1 分离油精在第一种展开剂展开的色谱带

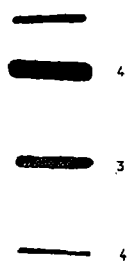
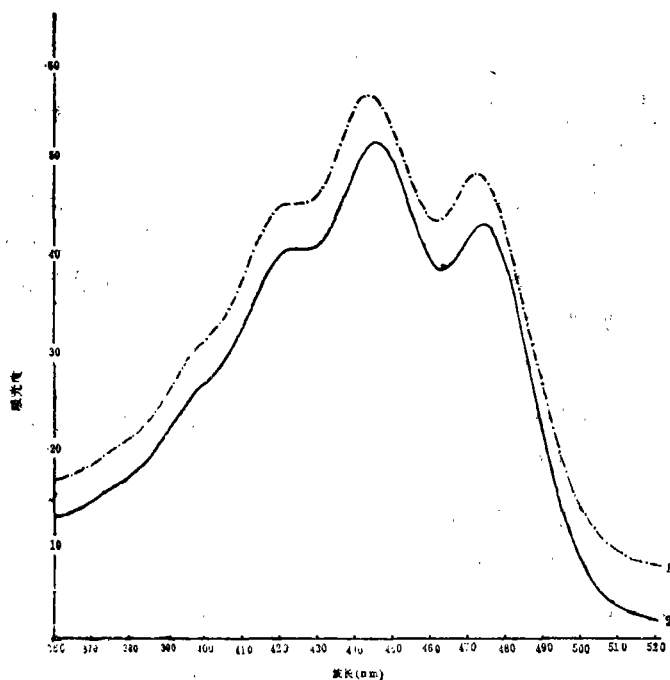


图2 提纯精油在第二种展开剂中展开的图谱带

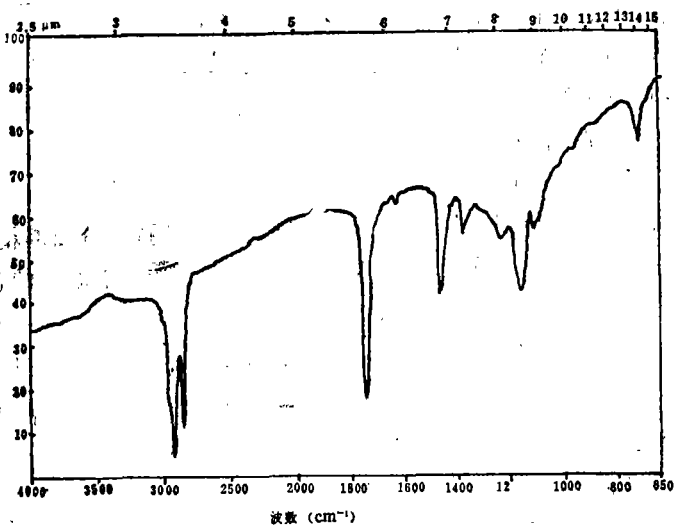
实 [b] 也应是多重峰, 但两组互相偶合的氢, 它们的化学位移相差很小时, 就不能用n+1规律来分析, 因油精分子中有很多—CH₂—, 理论上应有区别, 但它们化学位移在60兆赫的谱图里基本上处于同一位置, 因而也见不到偶合的情况, 只是形成一个宽度大的峰。

由红外光谱和 H- 核磁共振谱图分析, 溶于四氯化碳的有色物质为油精 (triolein), 分子式为 $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$, 分子量884, 结构式如下式:

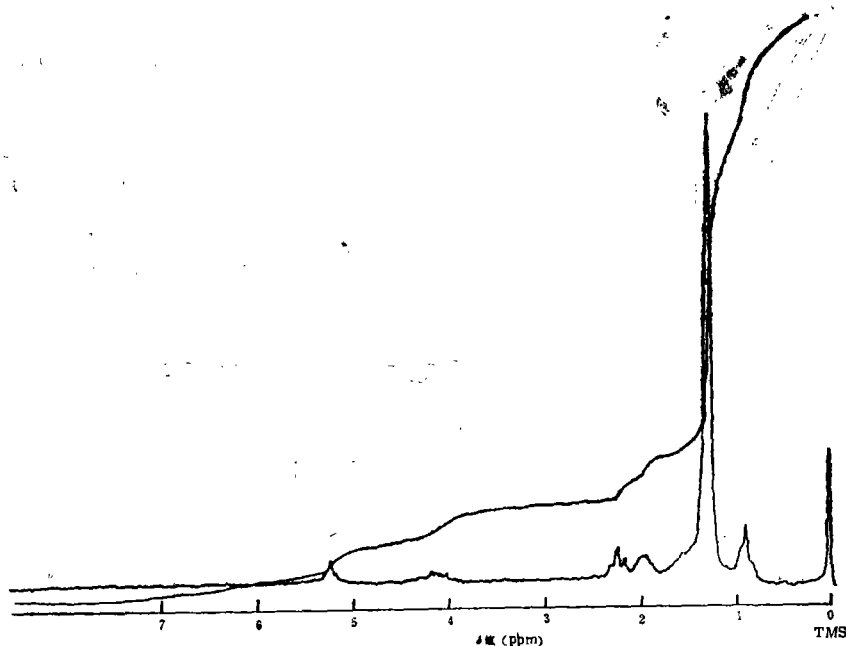


谱图1 甲醇、丙酮为溶剂的可见吸收光谱

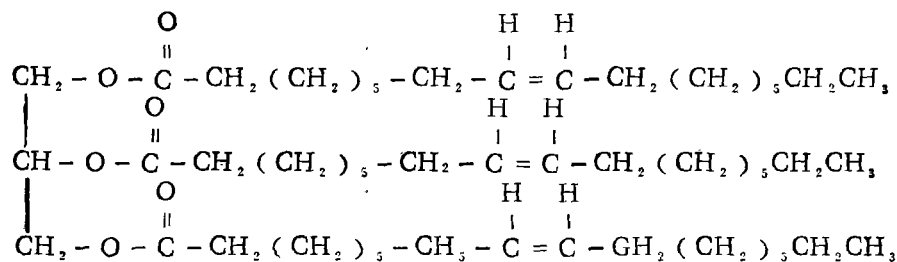
1. 甲醇溶剂; 2. 丙酮溶剂



谱图2 油酒精的红外吸收光谱



谱图3 油精的质子核磁共振谱



4 讨论

4.1 关于油精的颜色

4.1.1 油精的吸收光谱图与叶黄素的吸收光谱谱图相似,但用薄层色谱测定,在同一种展开剂中比移值 R_f 相差较大,经红外吸收光谱检测无羟基的吸收峰,试验结果不是叶黄素。

4.1.2 油精中含有其它色素 沙棘果油中存在着脂溶性色素,油精是否与有些脂溶性色素的 R_f 值相同,曾用第一种展开剂进行薄层色谱,发现油精的 R_f 值为0.47~0.52,与它相邻的一黄色物质 R_f 为0.73~0.74;另一红色物 R_f 值为0.35~0.4,更换第二种展开剂则很容易分开。经质子核磁共振谱鉴定,图内质子化学位移 δ 值与油精相同。

4.1.3 光照对颜色的影响 将沙棘果油分别在阳光下和暗处(室温)放置,用薄层色谱检查,在暗处放置其颜色变化缓慢,一年后仍能检出8种有色物质,在阳光下放置的结果见表1。说明油精的黄色对光是比较稳定的。至于油精为什么显色^[2,5],有待进一步探讨。

表1 沙棘果油在阳光照射下放置

时 间	类胡萝卜色	淡红色	油 精
	(其它物质)		
半 年	蕃茄红素褪色	褪色	黄色
10个月	无色	无色	浅黄色
1 年	无色	无色	无色

4.2 油精与漂浮物的关系

用沙棘果实制作饮料时,经压榨的果汁上有一层乳化层即称漂浮物,它是由果汁、沙棘果油及粉碎的果皮等形成的乳化层,其 $\text{pH}=3$,比水轻,

漂浮物最初呈淡橙黄色,随放置时间的延长,颜色加深。据有的资料记载,油精可作为乳化剂,所以漂浮物的出现与油精的存在是有一定关系的。

4.3 沙棘果油、豆油和菜油含油精的比较

沙棘果油中油精的含量大于食用豆油和菜油,用薄层色谱检验,沙棘果油呈黄色,豆油微黄,菜油检不出,其他色素对菜、豆油而言,在薄板上几乎看不到。

4.4 油精的应用

油精在漂浮物油中含量不太多,但从漂浮物的油中也可分离出8种有色物质,其中油精约占 $1/3$,由于油精颜色比较稳定,同时漂浮物中还含有油脂、磷脂、维生素A、B₁、B₂、C、E、有机酸等,因此可以利用新鲜的漂浮物作为食品的添加剂,不仅颜色橙黄美观,而且营养价值高。可以说沙棘果油是一种珍贵的植物油,而油精又是它的重要组成部分之一。

参 考 文 献

- 1 高俊德. 醋柳(沙棘)果的营养成分. 食品工业科技 1986(2): 31
- 2 王均明、李发编译. 沙棘果实的生物化学成分. 中国水土保持 1986(10)
- 3 陈渐宁译. 发展沙棘的生物生态学基础. 中国水土保持 1986(6)
- 4 Tan B K, Hamilton R J, Berger K G. Glyceride analysis of Soil after Solvent Fractionation. *J Am oil chem soc* 1981(58): 1-5
- 5 Coxon David T, Rigby Neil M, Chan Henry W- Set al. The occurrence of hydrogen peroxide in edible oils; chemical and microbiological consequences. *J Sci Food Agric* 1987(40): 367-379

ISOLATION OF TRIOLEIN FROM FRUITS OF HIPPOPHAE RHAMNOIDES OF HUANGLONG AND IDENTIFICATION OF ITS STRUCTURE

Jiao Xinqun Wang Qinglian Gong Baosen

(*Department of Basic Courses, Northwestern Agricultural University*)

Abstract

In order to understand the compositions of coloured fat soluble substances in the floating matters in the pressed juice of Hippophae Rhamnoides, the fresh fruit of Hippophae Rhamnoides from Huang-Long was used as the materials to be extracted with solution using the pigment method, and with acetone, petroleum and then separated with thinlayer chromatography from which eight coloured substances were obtained, of which one yellowish oily liquid stable to light was identified using IR and H-NMR. The results were in agreement with the data of triolein with "Atlas of Spectral data and physical constant for organic compounds II". Again, the substance was determined using UV, in 200—400 nm there were no absorbance peak values, but in 400—500 nm there were two highest absorbance peaks. The results and the corresponding spectral atlas showed that this yellowish oily liquid through purification was triolein.

Key words: Hippophae Rhamnoides; pigment; triolein (alycetin trioleate acid); Infrared spectroscopy (IR); Nuclear magnetic resonance spectroscopy (H-NMR); Ultra violet spectroscopy (UV)