

沙棘种子油中不皂化物的分离与分析

上海医科大学临床医学系(200032)

李玉珑*

北京师范大学化学系

赵立虹 李 和

摘 要 采用制备型高效液相色谱法,将沙棘种子油不皂化物分离为甾醇、4-甲基甾醇、三萜醇和烃类。采用气相色谱法分析测定甾醇、4-甲基甾醇、三萜醇中各组分的含量。

关键词 沙棘 不皂化物 甾醇 三萜醇

沙棘 *Hippophae rhamnoides* L. 开发研究在我国已有十多年历史。沙棘在生态环境治理、医药、食品等方面的开发应用已获得许多成果和效益^[1,2],关于沙棘的化学成分也有不少报道^[3,4],但有关不皂化物的报道甚少,本文采用制备型高效液相色谱法分离沙棘种子油不皂化物为甾醇、4-甲基甾醇、三萜醇、烃类 4 个主要部分,并计算各部分的含量。然后采用气相色谱法对各部分中所含组分进行分析。

1 实验部分

1.1 材料与标准样品:沙棘种子由山西省中阳县白名臣同志提供。各种甾醇、4-甲基甾醇、三萜醇的标准样品均由实验室提供,其纯度在 99.5% 以上^[5]。

1.2 种子油的提取与皂化:沙棘种子经粉碎后,用大型油脂提取器以乙醚为溶剂提取,提取液经旋转蒸发器除去乙醚得沙棘种子油。

油的皂化采用氢氧化钾的乙醇溶液法。9 g 氢氧化钾溶于 100 mL 乙醇(95%),可皂化油 30 g。皂化完全后,将皂化液用蒸馏水稀释两倍,用乙醚提取不皂化物 5~6 次,合并醚提取液,用蒸馏水洗 1 次,再用 5% 氢氧化钾水溶液洗 1 次,然后用蒸馏水洗 2~3 次至洗涤液呈中性。醚液用无水硫酸钠干燥,除去乙醚后得不皂化物。

1.3 不皂化物的 HPLC 分离:采用制备型高效液相色谱法分离沙棘种子油不皂化

物^[6],分离条件见表 1,样品溶剂为乙醚,进样量每次 0.5 g 不皂化物。

表 1 制备 HPLC 分离条件

仪器	沃特斯 PrepLC500A 型高效液相色谱仪
加压腔压力	3 242.4 kPa
固定相	硅胶
流动相	体系 石油醚-乙酸乙酯(9:1)
	流速 50 mL/min
检测器	示差折射检测器(相对响应 5)
纸速	2 mm/min

1.4 气相色谱分析:采用气相色谱法分析测定甾醇、4-甲基甾醇和三萜醇中各组分的含量,分析条件见表 2。

表 2 气相色谱分析条件

仪器	岛津 GC-9A 气相色谱仪
色谱柱	玻璃柱长 1.5 m、内径 2 mm
担体	Chromosorb WAW DMCS 80~100 目
固定液	OV-17 1.5%
载气	N ₂ 40 mL/min
气化室温度	280℃
柱温	250℃
燃气	H ₂ 50 mL/min 686.07 Pa
助燃气	空气 500 mL/min 686.07 Pa
FID 温度	280℃
纸速	1 cm/min

2 结果与讨论

2.1 沙棘种子油不皂化的组成:沙棘种子油中不皂化物的含量为 2.1%。

经硅胶薄层层析分析,在展开剂为石油醚-乙醚(7:3)时,沙棘种子油的不皂化物展开后可显示 6 个斑点(见图 1)。经与 β -香树

• Address: Li Yulong, Shanghai University of Medical Sciences, Shanghai
• 412 •

精、柠檬二烯醇、 β -谷甾醇等标准样品对照可以确定斑点 A、C、D 分别为甾醇类、4-甲基甾醇类和三萜醇类。

经制备型 HPLC 分离,得到的各部分样品分段收集,除去溶剂后,用质量归一法计算各部分含量(见表 3)。

2.2 甾醇部分的组成:甾醇是沙棘种子油不皂化物的主要成分,含量占不皂化物的一半以上。在甾醇中,以 Δ^5 -甾醇为主。其中 β -谷甾醇含量最高。几种 Δ^7 -甾醇的含量很少。

2.3 4-甲基甾醇的组成:在沙棘种子油的不皂化物中,4-甲基甾醇的含量较高,在植物油中是少有的。其主要成分为钝叶大戟甾醇,环桉烯醇、芦竹甾醇和柠檬二烯醇,这 4 种化合物均为常见的几种 4-甲基甾醇。详细结果见表 5。

2.4 三萜醇的组成:在三萜醇类中,为以含环丙烷基的环阿屯醇类四环三萜醇为主。详细结果见表 6。

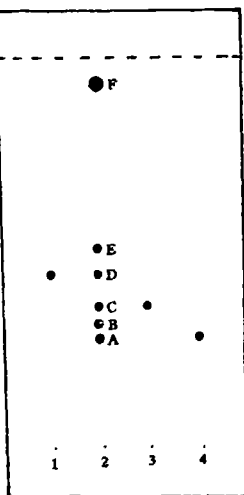
2.5 其它:沙棘种子油的不皂化物为橙红色固体。在沙棘种子油不皂化物中,未发现有不可食用的化合物存在。

表 3 沙棘种子油不皂化物的组成

编号	A	B	C	D	E	F
分类	甾醇	未知	4-甲基甾醇	三萜醇	未知	烃
RRF*	0.63	0.72	0.82	1.00	1.16	2.18
含量%	53.6	微**	16.9	16.9	微	12.5

*RF 为硅胶板上相对 Rf 值,从 β -香树精标准样品的 Rf 值为 1.00 计,展开剂石油醚-乙醚(7:3)

**微——表示含量在 0.1% 以下



展开剂:石油醚-乙醚 7:3

样品:1- β -香树精

2-沙棘油不皂化物

3-柠檬二烯醇

4- β -谷甾醇

图 1 沙棘种子油不皂化物的硅胶薄层分析

表 4 甾醇部分的气相色谱分析

名称	t'_R (min)	RRT**	含量(%)
菜油甾醇	7.3	0.82	3.7
豆甾醇	8.1	0.91	1.5
β -谷甾醇	8.9	1.00	74.5
α -菠菜甾醇	9.2	1.03	微***
Δ^5 -燕麦甾醇	10.0	1.12	19.6
Δ^7 -豆甾烯醇	10.5	1.18	0.3
Δ^7 -燕麦甾醇	11.6	1.30	微

* t'_R ——校正保留时间 $t_0=0.2$ min)

**RRT——相对保留时间,以 β -谷甾醇标准样品的 t'_R 值为 1.00 计

***微——表示含量在 0.1% 以下

表 5 4-甲基甾醇部分的气相色谱分析

名称	t'_R *(min)	RRT**	含量(%)
钝叶大戟甾醇	8.6	0.93	19.5
环桉烯醇	10.2	1.10	24.4
芦竹甾醇	10.2	1.10	
未知	11.7	1.26	11.1
柠檬二烯醇	13.7	1.47	41.0

* t'_R ——校正保留时间($t_0=0.2$ min)

**RRT——相对保留时间,以 β -谷甾醇标准样品的 t'_R 值为 1.00 计

表 6 三萜醇的气相色谱分析

名称	t'_R *	RRT**	含量(%)
环阿屯醇	9.1	1.02	0.1
环阿屯醇	10.9	1.22	20.5
24-亚甲基环阿屯醇	12.2	1.37	24.0
未知	13.9	1.56	9.7
24-甲基环阿屯醇	14.9	1.67	37.1

* t'_R ——校正保留时间($t_0=0.2$ min)

**RRT——相对保留时间,以 β -谷甾醇标准样品的 t'_R 值为 1.00 计

致谢:北京师范大学化学系李佩文副教授为本文提出有益的建议。

参考文献

- 王莹. 中国油脂, 1996, 21(4): 43
- 徐铭渔. 沙棘, 1994, 7(1): 32
- 忻耀年, 等. 沙棘, 1996, 9(1): 32
- 忻耀年, 等. 中国油脂, 1995, 9(1): 32
- 严梅和, 等. 北京师范大学学报(自然科学版), 1985, 6(1): 53
- 李和. 中国油脂, 1997, 22(6): 48

(1998-04-27 收稿)