

油茶叶中油脂抗氧化成分研究

张建良 裘爱泳

(粮油科学与工程系)

摘要 首次从油茶叶中分离得到了三种黄酮体化合物, 经 UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, EI-MS 及 FAB-MS 等仪器分析, 鉴定为槲皮素(1), 槲皮素-3-O-鼠李吡喃糖甙(2)和槲皮素-3-O-葡萄吡喃糖-(6 $\rightarrow$ 1)鼠李吡喃糖甙(3)。在 Metrohm Rancimat 中测定了它们的诱导时间, 显示这些化合物对于猪油及菜籽色拉油都是良好的抗氧化剂, 尤其是槲皮素对于猪油的抗氧化性在相同添加量时比 BHT 高得多。此外还对这类化合物的抗氧化活性与其结构的关系作了初步探讨。

主题词 油茶叶; 槲皮素; 槲皮素-3-O-鼠李吡喃糖甙; 槲皮素-3-O-葡萄吡喃糖甙; 抗氧化剂

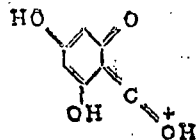
食品的氧化变质是导致食品的品质变劣的重要因素, 尤其对于油脂或含油脂的食品, 氧化致使油脂脂败, 产生异味, 发生变色, 维生素破坏等, 从而导致食品的营养价值降低甚至变质。抗氧化剂的使用, 有效地延长了食品的保藏寿命, 从而保持了食品的营养, 使大量食品得以投放市场。

天然抗氧化剂的研究始于本世纪30年代^[1], 后来曾一度受到人工合成抗氧化剂的冲击, 但近年来由于人工合成抗氧化剂毒性的逐渐发现, 天然抗氧化剂的研究又重新成为一个热点, 尤其是美国和日本, 已对数十种天然植物的抗氧化成分作了研究, 有些已显示很有实用价值。本文报道从我国特有的油料植物油茶的叶子中提取, 分离和鉴定了三种抗氧化活性成分, 并对它们的抗氧化性作了研究。

1 油茶叶提取物的结构分析

油茶叶的甲醇提取物经聚酰胺柱层析及聚酰胺于柱层析分离得到化合物[1]、[2]和[3]。化合物[1], mp>300 $^{\circ}\text{C}$, 可溶于甲醇、乙醇和丙酮, 微溶于氯仿, 难溶于水, EI-MS

m/e302(基峰, M^+ , $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ 分子量302), 301(M-1)285(M-CH), 153



本文1989年1月3日收到。

137 ($\text{O}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$), 134 ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2$), $^1\text{HNMR}$ (CD_3OD , TMS内标)

δ ppm 6.20 (1H, H-6), 6.39 (1H, H-8), 6.89 (1H, H-5') 7.56—7.71 (2H, H-2', H-6'); FT-IR (KBr压片) cm^{-1} 3360, 3400 (OH), 1662 (α , β -不饱和酮), 1602, 1580,

1510 (苯环); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm 255, 269sh, 301sh, 370, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeONa}}$ nm 247rh, 321dec,

$\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3}$ nm 272, 304sh, 333, 458, $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm 265, 301sh, 359, 428, $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}}$

nm 257sh, 274, 329, 390dec, $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm 261, 303sh, 388。鉴定为槲皮素。

化合物(2), mp 185—187°C, 溶于甲醇、乙醇和丙酮, 难溶于氯仿和水, 以酸水解得到化合物(1); $^1\text{HNMR}$ (CD_3OD , TMS内标) δ ppm 0.93 (3H, H-6'' (CH₃)), 3.38 (2H, H-4'', H-5''), 3.85 (1H, H-3''), 4.29 (1H, H-2''), 5.40 (1H, H-1'') 以上为鼠李吡喃糖的8个质子, 6—8 (5H, 为黄酮体骨架质子, 与化合物(1)相似); FT-IR (KBr压片) cm^{-1} 3280 (OH), 1652 (α , β -不饱和酮), 1600, 1582 1506 (苯环), 2975, 2930, 1382

(CH₃); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm 257, 263sh, 308sh, 348, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeONa}}$ nm 269, 327sh, 393,

$\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3}$ nm 272, 303sh, 318sh, 431, $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm 272, 299sh, 352, 397,

$\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}}$ nm 270, 313, 380, $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$ nm 258, 303sh 367。鉴定为槲皮素-3-O-

鼠李吡喃糖甙。

化合物(3), mp 180—182°C, 溶于甲醇、乙醇和丙酮, 难溶于氯仿和水, 以酸水解得到化合物(1); FAB-MS (甘油, m/e) 610 (M), 611 (M+1), 463 (610—鼠李吡喃糖), 302 (463—葡萄糖吡喃糖); $^{13}\text{CNMR}$ (CD_3OD) δ (表1) 与槲皮素比较, 甙元部分仅C-3位向高场位移2.2ppm, C-2位和C-4位分别向低场位移9.8ppm和1.4ppm, 其余碳的位移均与槲皮素一致, 糖基部分则由一分子 α -D-葡萄糖吡喃糖和一分子 α -D-鼠李吡喃糖的共振讯号组成, 且葡萄糖的C-6位向低场位移至 δ 68.1ppm, 而鼠李糖的C-1位向低场位移至 δ 101.9ppm, 可见鼠李糖的C-1位与葡萄糖的C-6位相连接; FT-IR (KBr压片) cm^{-1} 3423 (OH), 1652 (α ,

β -不饱和酮), 1602, 1560, 1503 (苯环), 2980, 2938, 1454, 1370, (CH₃); UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm

259, 266sh, 299sh, 359, $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeONa}}$ nm 272, 327, 410, $\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3}$ 275, 303sh, 432,

$\lambda_{\text{max}}^{\text{AlCl}_3/\text{HCl}}$ nm 270, 300, 362sh, 401, $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}}$ nm 271, 325, 298, $\lambda_{\text{max}}^{\text{NaOAc}/\text{H}_3\text{BO}_3}$

nm 260, 296, 380。鉴定为槲皮素-3-O- α -D-葡萄糖吡喃糖-(6 $\rightarrow$ 1)- α -D-鼠李吡喃糖甙。

结构式

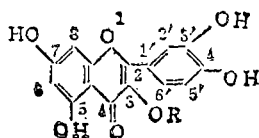


表1 化合物(3)的化学位移(CD₃OD)

甙元部分	(3)	(1)*	糖基部分	(3)	α -D-g ^{1u} **
2	158.0	148.2	g ^{1u} —1	104.4	96.8
3	135.2	137.4	2	75.3	75.2
4	178.9	176.3	3	76.7	76.8
5	158.8	158.4	4	71.8	70.7
6	99.6	99.4	5	77.7	76.8
7	165.5	165.3	6	68.1	61.9
8	94.5	94.5			
9	162.4	162.3			α -D-rha ^{ca}
10	105.2	103.9	rha—1	101.9	94.8
1'	123.1	123.2	2 _c	71.6	71.6
2'	115.6	115.8	3	70.9	70.8
3'	145.3	145.0	4	73.5	73.0
5'	149.3	149.2	5	69.2	69.0
4'	117.3	117.4	6	17.4	17.6
6'	122.7	122.5			

*化合物(1)的¹³CNMR化学位移

**萨特勒光谱数据

(1)R = H

(2)R = rha

(3)R = glu6—rha

2 实验部分

供试材料采自浙江省常山油茶研究所种植的普遍油茶鲜叶, 采摘后于阳光下晒干, 碎成粉末。

熔点用日本产 Yanaca 显微熔点测定仪, UV 用 UV-240 型紫外光谱仪, ¹HNMR及¹³CNMR用FX-90Q核磁共振仪, EI-MS用461OB色质联用仪, FAB—MS系中科院上海有机化学研究所测试中心测试。

层析用聚酰胺粉系西德产

展开剂: 正丁醇: 醋酸: 水 4: 1: 5(上层)即BAW

2.1 提取与分离

取油茶叶干粉100g, 装于索氏抽提器中, 用150ml 甲醇抽提至提出液几乎无色时为止, 甲醇提出液以石油醚除去脂溶性色素, 在旋转蒸发器上浓缩至浓膏状, 将此膏状物拌以50g 聚酰胺粉, 减压抽干, 研细, 加入到预先用水为溶剂填装好的5×60cm 聚酰胺柱柱顶, 以水-乙醇溶剂系统洗脱, 并用聚酰胺薄膜层析检查合并相同部分。

80%的乙醇洗脱液经浓缩后再进行聚酰胺柱层析,得到化合物(1)。

20%的乙醇洗脱液经浓缩后进行聚酰胺干柱层析(周长×柱长为10×80cm),BAW(上层)展层,在紫外光下切割两暗色带,分别以乙醇洗下,再进行聚酰胺柱层析,得到化合物(2)和(3)。

2.2 抗氧化性测定

将化合物(1)、(2)和(3)分别以无水乙醇溶解,添加到猪油及菜籽色拉油中,以BHT为对照,在Metrohm Rancimat中测定不同添加量时猪油和菜籽色拉油的诱导时间,测定结果列于表2和表3。

由表2的实验结果可见,化合物(1)、(2)和(3)对于猪油都具有显著的抗氧化活性,尤其是化合物(1);其抗氧化性在相同添加量时比人工合成抗氧化剂强得多,是猪油的极其理想的抗氧化剂。

表2 110℃时化合物(1)、(2)和(3)在猪油中的诱导时间

抗 氧 剂	诱 导 时 间 (h)			
	0.01%	0.02%	0.05%	0.1%
空 白				
BHT			11.5	
化合物(1)	18.25		62.50	80.50
化合物(2)	5.40	8.25	12.05	
化合物(3)	3.95	4.05	4.50	

注: 空气流量18 l/h

表3 110℃时化合物(1)、(2)和(3)在菜籽色拉油中的诱导时间

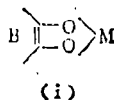
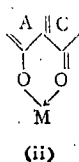
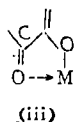
抗 氧 剂	诱 导 时 间 (h)			
		0.01%	0.02%	0.05%
空 白	1.42			
BHT			2.05	
化合物(1)		4.95	5.25	6.55
化合物(2)		4.20	4.50	4.35
化合物(3)		4.05	4.40	4.80

注: 空气流量20 l/h

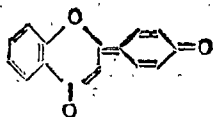
表3的结果表明,对于菜籽色拉油,化合物(1)、(2)和(3)仍不失为良好的抗氧化剂。

这类化合物具有较强抗氧化性,可以通过下列两种机制来说明:

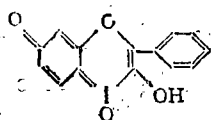
(1) 络合金属离子B环的邻二酚羟基(i), 3-OH与4-C=O(ii)及5-OH与4-C=O(iii)都是对金属离子的络合点,能与金属离子形成稳定的络合物



(2) 形成醌式结构的游离基: 具有4'-OH的黄酮醇典型的游离基形式如下



具有7-OH的黄酮醇, 其稳定的游离基形式为



致 谢

无锡轻工业学院油脂教研室曹栋同志协助测定抗氧化剂, 测试中心有关同志帮助测试,¹HNMR, ¹³CNMR, EI-MS, UR及IR, 在此谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 韩国麒. 油脂科技(增刊), 1981; 191
- 2 天津轻工业学院. 食品添加剂. 轻工业出版社, 1981; 791
- 3 北京医学院等. 中草药有效成分. 人民卫生出版社, 1980
- 4 李敏雄等. 中国农业化学会志(台湾), 1984; 22(1/2): 128
- 5 Hermann J K. Food Technol, 1976; 11: 397
- 6 Loa C H et al. Chem Ind, 1956; 14: 26
- 7 Harborne J B, Mabry T J, Helge Mabry. The Flaronoids. 1975
- 8 中国科学院上海药物研究所. 中草药有效成分提取与分离. 第二版, 上海科学技术出版社, 1983
- 9 Pratt D E. Watts B M. J Food Sci, 1964; 29: 27
- 10 Pratt D E. Ibid, 1965; 30: 737
- 11 Letan A. J Food Sci, 1966; 31: 395
- 12 Ibid, 1966; 31: 518

Studies on the Antioxidants in the Leaves of *Camellia Oleifera* Abel for Edible Oils

Zhang Jianliang Qiu Aiyong

(Dept. of Cereal and Oil Sci. Eng.)

Abstract Three flavonoids, quercetin (1), quercetin-3-O- α -D-rhamnopyranoside (2) and quercetin-3-O-D-glucopyranosyl-(6-1)-O-D-rhamnopyranoside (3), were isolated from the methanol extracts of the leaves of *Camellia Oleifera* Abel, and identified by means of UV, IR, HNMR, CNMR, EI-MS as well as FAB-MS. Induction periods, as a measure of stability toward antioxidants, were determined in a Metrohm Rancimat. It has been shown that these compounds are most active antioxidants for lard (110 °C) or salad oil (from rape seed oil (110 °C)), especially quercetin for lard. Besides, the relationship of the structure of flavonoids and their antioxidative activity was also studied.

Subject words Leaves of *Camellia Oleifera* Abel; Quercetin; Quercetin glycoside; Antioxidant