

板栗仁的脂溶性成分及其特征

陈德经¹, 孟仟祥²

(1. 陕西理工学院 陕西省资源生物重点实验室, 陕西 汉中 723001;
2. 中国科学院地质与地球物理研究所兰州油气中心, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 板栗仁的脂溶性部分(乙醚提取物), 通过硅胶和氧化铝柱分离出非极性(0.79%)、弱极性(0.85%)和极性馏分(98.36%), 检出68种有机化合物, 且以脂肪酸系列(82.65%)和脂肪酸酯系列(16.09%)相对丰度最高为特征, 其中亚油酸(酯)、豆甾烯醇、角鲨烯、黄酮及 β -生育酚对人体具有一定的保健作用。

关键词: 板栗仁; 脂溶性成分; GC-MS; 分析; 特征

Study on Fat-soluble Constituents and Charactersistics of Chestnut Kernels

CHEN De-jing¹, MENG Qian-xiang²

(1. Shaanxi Key Laboratory of Bio-resources, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China
2. Lanzhou Oil Center, Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: By separating fat-soluble substances extracted from chestnut kernel with ether in column of silica gel and alumina, the non-polarity compounds(0.79%), weak polarity compounds(0.85%), and polarity compounds(98.36%), were found in 68 organic compounds by GC-MS. Among them fatty acids(82.65%) and fatty acid ester(16.09%) are of high relative abundance in quantity, among which linoleic acids, stigmastans, squalenes, dimethoxys, and beta-tocopherols are good to human health.

Key words chestnut kernel; fat-soluble constituent; GC-MS; analysis; characteristics

收稿日期: 2006-09-19

作者简介: 陈德经(1961-), 男, 副教授, 研究方向为食品生物技术。

改变分子的极性方向, 导致膜的流动性增大, 极性基团松弛, 通过静电作用和疏水键作用, 使结合在膜上的蛋白质发生位移和脱离, 从而造成钙离子通道的打开, 促进细胞通透性的增加导致钙离子内流^[8-9]。当前国内外许多学者通过不同的方式研究了微波对特定对象菌的作用机理, Im-Sun Woo等^[10]利用微波处理大肠杆菌和枯草芽孢杆菌, 扫描电镜观察的结果显示大部分大肠杆菌的细胞壁受到了严重的破坏, 而枯草芽孢杆菌的细胞形态则无明显变化。傅大放^[11]对生物固体的微波杀菌及机理的研究指出, 微波通过抑制或破坏细胞内乳酸脱氢酶、辅酶 I I 与细胞色素氧化酶等与生物氧化、呼吸代谢及能量产生有关的酶的活性, 导致细菌死亡。

参考文献:

- [1] NOTT K P, HALL L D. Advances in temperature validation of foods[J]. Trends in Food Science and Technology, 1999(10): 366-374.
- [2] 虞泽鹏, 施用晖, 黄红宇, 等. 锌源及锌水平对体外培养胸腺细胞凋亡的影响及其机制[J]. 食品科学, 2005, 26(2): 202-206.
- [3] JAY J M. 现代食品微生物学[M]. 5版. 徐岩, 等译. 北京: 中国轻工出版社, 2001.
- [4] Anonymous. Kinetics of microbial inactivation for alternative food processing technologies microwave and radio frequency processing[R]. US. Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition, June 2, 2000.
- [5] WATANABE K, KAKITA Y, KASHIGE N, et al. Effect of ionic strength on the inactivation of micro-organisms by microwave irradiation[J]. Applied Microbiology, 2000, 31: 52-56.
- [6] FUJIKAWA H, USHIODA H, KUDO Y. Kinetics of *Escherchia coli* destruction by microwave irradiation[J]. Applied and Environmental Microbiology, 1992(3): 920-924.
- [7] 余恺, 胡卓炎, 黄智洵, 等. 微波杀菌研究进展及其在食品工业中的应用现状[J]. 食品工业科技, 2005, 26(7): 185-189.
- [8] 曹晓哲. 微波辐射对细胞影响的研究现状[J]. 西北国防医学杂志, 2003, 24(2): 132-135.
- [9] ALBANESE R A, BLASCHAK J, MEDINA R, et al. Ultra-shorelectromagneticsignals:biophysicalquestions, safetyissuesandmedical opportunities[J]. Aviat Space Envrion Med, 1994, 65(5, suppl): 116-120.
- [10] WO I S, RHEE I K, PARK H D. Differential damage in bacterial cells by microwave radiation on the basis of cell wall structure[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2000, 66(5): 2243-2247.
- [11] 傅大放, 周涛, 钱科. 生物固体微波杀菌及机理研究[J]. 微波学报, 2003(12): 70-74.

中图分类号 TS207.3

文献标识码 A

文章编号 1002-6630(2007)11-0130-04

板栗(*Castanea Mollissima* Blume)属山毛榉科植物,原产我国,已有3000余年栽培历史。我国现在板栗栽培面积达123万亩,总产量达60多万吨,占世界总产量的60%,为我国四大干果之一。中医研究认为,板栗具有益气、补肾等功效。板栗的化学成分研究中,板栗的营养成分含蛋白质7%~10%,脂肪4%~5%,总糖10%~15%,淀粉35%~50%,以及VA、VB、VC,矿物质Ca、P、Zn、Fe、K等营养物质^[1],板栗仁衣成分有17种化合物,主要含量32甲基222丁醇,和邻苯二甲酸二乙酯及衍生物^[2],板栗花化学成分有22种化合物^[3],板栗花挥发油的化学成分有12种化合物^[4],板栗油脂肪酸组成有7种脂肪酸^[5]。板栗壳化学成分主要含有酚类、有机酸、糖、多糖、内酯、香豆素、鞣质、甾体(或三萜)和黄酮等成分^[6]。板栗的脂溶性成分对板栗营养、风味、色泽、保存具有重要的作用,尚未进行全面分析。

1 材料与方 法

1.1 材料、试剂与仪器

1.1.1 板栗

陕西镇安板栗。

1.1.2 试剂

乙醇、乙醚、硅胶、氧化铝(分析纯)、甲醇、正己烷、二氯甲烷(色谱纯)。

1.1.3 仪器及工作条件

GC6890N/MSD5973N 联用仪 美国安捷伦科技公司; 索氏提取仪 上海申生公司; 5973N 四极矩质谱仪。离子源为EI, 离子源温度为230℃, 四极杆温度为150℃, 离子源电离源为70eV, 接口温度为280℃, 谱库为美国NIST02L。

气相色谱 5890N。进样口温度为280℃, 载气为高纯氮, 载气流量为1.2ml/min, 载气线速度为40cm/s, 美国J&W弹性石英毛细柱(H-P5, 30m × 0.25mm × 0.25μm), 程序升温: 80℃开始, 以4℃/min升至290℃, 恒温30min。

1.2 方 法

1.2.1 板栗仁脂溶性成分的提取

称取50g粉碎的板栗仁, 用乙醚溶剂在索氏提取仪中, 在35℃回流提取24h, 回收乙醚, 真空干燥, 得到提取物, 称量。

1.2.2 板栗仁脂溶性物质的柱层析成分分离

对板栗仁的脂溶性部(乙醚萃取物)进行了柱层析成分分离。柱层为硅胶:氧化铝=3:1。共分离为三个馏

分: 正己烷做冲洗剂为非极性馏分; 二氯甲烷作冲洗剂为弱极性馏分, 甲醇作冲洗剂为极性馏分。三个馏分的相对含量为0.77%、0.85%和98.38%, 其中98%以上为极性馏分, 非极性馏分和弱极性馏分仅占1.62%。三个馏分分别做GC-MSD分析。

1.2.3 极性馏分化化合物的甲酯化

对板栗仁的乙醚提取物的极性化合物甲酯化, 用20%三氟化硼的甲醇溶液, 温度50℃, 甲酯化24h, 后经分离BF₃, 萃取脂肪酸甲酯化合物待分析。

2 结果与分析

2.1 板栗仁乙醚提取物

在索氏提取仪中用乙醚溶剂提取, 蒸馏乙醚得提取物, 真空干燥得到1.4g, 脂溶性成分含量为2.8%。

2.2 GC-MS 分析

2.2.1 板栗乙醚提取物非极性馏分化化合物

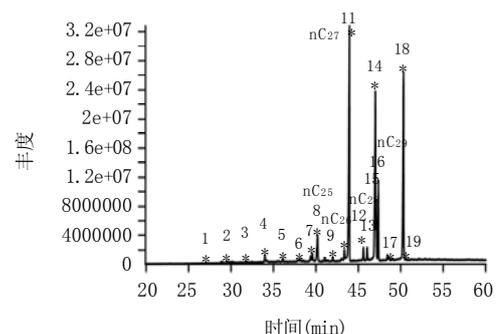


图1 板栗仁乙醚提取物非极性馏分化物质谱图

Fig.1 Mass spectra of non-polarity compounds extracted from chestnut kernels with ether

从板栗仁的脂溶性成分的非极性馏分化化合物分析出共有19种化合物, 主要是烷烃和烯烃类化合物, 碳数分布在nC₁₉~nC₃₁, 主峰为nC₂₇烷, 相对丰度最高的峰主要集中在nC₂₅~nC₃₁区间, 根据OEP=(nC₂₅+6nC₂₇+nC₂₉)/4(nC₂₆+nC₂₈)计算, OEP=18.7, 且呈强烈的奇碳优势特征, 保持了植物体原生质中烷烃的原始特征。

2.2.2 板栗乙醚提取物弱极性馏分化化合物

从板栗仁脂溶性成分的弱极性馏分中分析出29种化合物, 分为醛类(C₉、C₁₀、C₂₄~C₃₀)、脂肪酸甲(乙)酯类(C₁₆~C₁₈)、甾烯(醇)类(C₂₉)及酰胺和β-生育酚。其中以脂肪酸酯类相对丰度最高为特征, 亚油酸乙酯、油酸、油酸乙酯相对含量分别为19.216%、16.406%、11.976%。豆甾醇类是高等植物中主要分布的固醇类化合物, 这些化合物的检测出表明: 板栗破碎后还未遭受酶-微生物的降解作用, 基本保留了原生质中该类化合

表1 板栗乙醚提取物非极性馏分化合物
Table 1 Non-polarity compounds extracted from chestnut kernels with ether

峰号	分子式	分子量	化合物名称	保留时间 (min)	含量 (%)
1	C ₁₉ H ₄₀	268	正十九烷	27.182	0.034
2	C ₂₀ H ₄₂	282	正二十烷	29.563	0.239
3	C ₂₁ H ₄₄	296	正二十一烷	31.812	0.203
4	C ₂₂ H ₄₆	310	正二十二烷	33.999	0.863
5	C ₂₃ H ₄₈	324	正二十三烷	36.102	0.354
6	C ₂₄ H ₅₀	338	正二十四烷	38.129	0.258
7	C ₂₅ H ₅₂	352	正二十五烷	39.580	1.028
8	C ₂₅ H ₅₂	352	正二十五烷	40.184	4.339
9	C ₂₆ H ₅₄	366	正二十六烷	41.982	0.482
10	C ₂₇ H ₅₄	378	二十七烯	43.364	1.111
11	C ₂₇ H ₅₆	380	正二十七烷	43.961	29.937
12	C ₂₈ H ₅₈	394	正二十八烷	45.599	0.798
13	C ₃₀ H ₆₀	410	角鲨烯	46.051	1.537
14	C ₂₉ H ₅₈	406	二十九烯	47.009	22.196
15	C ₂₉ H ₅₈	406	二十九烯	47.106	3.815
16	C ₂₉ H ₆₀	408	二十九烷	47.370	7.507
17	C ₃₀ H ₆₂	422	正三十烷	48.946	0.148
18	C ₃₁ H ₆₄	436	三十一烯	50.341	23.945
19	C ₃₁ H ₆₄	436	三十一烷	50.570	0.206

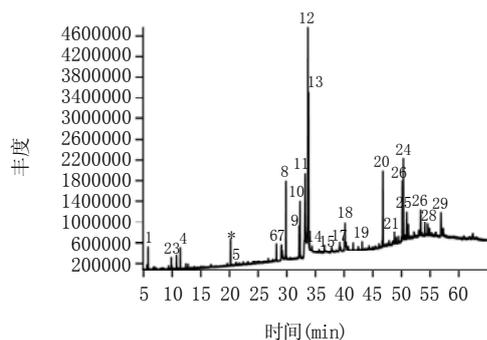


图2 板栗乙醚提取物弱极性馏分化合物质谱图

Fig.2 Mass spectra of weak polarity compounds extracted from chestnut kernels with ether

物的特征。

2.2.3 板栗乙醚提取物极性馏分化合物

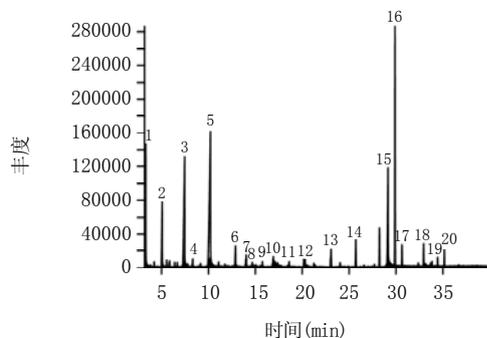


图3 板栗乙醚提取物极性馏分化合物质谱

Fig.3 Mass spectra of polarity compounds extracted from chestnut kernels with ether

表2 板栗乙醚提取物弱极性馏分化合物
Table 2 Weak polarity compounds extracted from chestnut kernels with ether

峰号	分子式	分子量	化合物名称	保留时间 (min)	百分含量 (%)
1	C ₉ H ₁₈ O	142	壬醛	5.800	1.144
2	C ₁₀ H ₁₈ O	154	癸烯-2-醛	9.845	0.872
3	C ₁₀ H ₁₆ O	152	癸二烯-2,4-醛	10.766	0.904
4	C ₁₀ H ₁₆ O	152	癸二烯-2,4-醛	11.414	1.328
5	C ₁₅ H ₂₆ O	222	桉叶油醇	21.177	0.136
6	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	棕榈酸甲酯	28.201	1.290
7	C ₁₁ H ₁₀ O ₄	206	黄酮	29.074	2.385
8	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	棕榈酸乙酯	29.851	6.291
9	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	亚油酸甲酯	32.149	2.228
10	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	油酸甲酯	32.302	4.176
11	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	油酸	33.215	16.406
12	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	亚油酸乙酯	33.679	19.216
13	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	310	油酸乙酯	33.815	11.976
14	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	硬脂酸乙酯	34.392	0.543
15	C ₁₈ H ₃₅ O ₂ N	281	十八烯-9-酰胺	37.828	0.406
16	C ₂₁ H ₃₈ O ₄	354	亚油酸甘油酯	9.125	0.379
17	C ₂₁ H ₄₀ O ₄	356	油酸甘油酯	39.229	0.959
18	C ₁₉ H ₃₆ O	280	2-甲基-十八二烯-3,13(2,2)-醇-1	40.150	2.746
19	C ₂₄ H ₄₈ O	352	二十四碳醛	43.130	0.717
20	C ₂₆ H ₅₂ O	380	二十六碳醛	46.766	5.604
21	C ₂₉ H ₄₈	396	豆甾二烯-3,5	48.776	0.728
22	C ₂₉ H ₄₆	394	豆甾三烯-3,5,22	49.985	0.416
23	C ₂₈ H ₅₆ O	408	二十八碳醛	50.153	4.821
24	C ₂₈ H ₄₈ O ₂	416	β-生育酚(去甲基VE)	50.338	7.185
25	C ₂₉ H ₄₈	396	豆甾二烯-3,5	50.922	2.058
26	C ₃₀ H ₆₀ O	408	三十碳醛	53.357	2.372
27	C ₂₉ H ₅₀ O	414	豆甾烯醇	54.556	1.238
28	C ₂₉ H ₄₈ O	412	豆甾二烯醇	54.895	0.589
29	C ₃₁ H ₅₂ O	440	9,19环-24-甲基-羊毛甾醇	57.281	0.888

从板栗仁脂溶性成分的非极性馏分中检测出 20 种化合物, 主要是有机酸系列, 其中壬酸、辛酸、棕榈酸相对含量最高分别为 25.5147%、14.8311%、12.8082%。低碳数 (ΣC_{15}^-) 脂肪酸的含量明显高于高碳数 (ΣC_{16}^-) 脂肪酸的含量, $\Sigma C_{15}^- / \Sigma C_{16}^- = 3.23$, 且未出现强烈的偶数碳优势特征。不饱和酸的含量 (4[#]、6[#]、8[#]、10[#] 峰) 很低, 仅为 3.698%, 主要为低碳数酸。因此板栗极性馏分脂肪酸分布特征为: 以饱和脂肪酸为主、无明显奇偶碳优势、且低碳数酸相对含量大大高于高碳数酸。

3 结论

3.1 板栗仁乙醚提取物的脂溶性部分占板栗仁重量的 2.8%。经柱层析族组成分离为非极性 (0.77%)、弱极性 (0.85%) 和极性馏分 (98.38%) 三个馏分, 板栗仁脂溶性部分主要是极性组分。

3.2 从三个馏分共检出 68 种有机化合物; 其中非极性

表3 板栗仁乙醚提取物极性馏分化合物
Table 3 Polarity compounds extracted from chestnut kernels with ether

峰号	分子式	分子量	化合物名称	保留时间 (min)	百分含量 (%)
1	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	己酸	3.314	8.4346
2	C ₇ H ₁₄ O ₂	130	庚酸	5.064	5.2136
3	C ₈ H ₁₆ O ₂	144	辛酸	7.459	14.8311
4	C ₈ H ₁₄ O ₂	142	辛烯-2-酸	8.333	0.7540
5	C ₉ H ₁₈ O ₂	158	壬酸	10.215	25.5147
6	C ₉ H ₁₆ O ₂	156	壬烯-2-酸	11.089	1.0417
7	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172	癸酸	12.887	1.8434
8	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	170	癸烯-2-酸	14.026	1.7385
9	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186	十一烷酸	15.755	0.2463
10	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184	反式十一烯-2-酸	16.914	1.3776
11	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200	十二烷酸(月桂酸)	18.601	0.2669
12	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214	十三烷酸	20.170	0.9138
13	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228	十四烷酸(肉豆蔻酸)	23.079	2.4516
14	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242	十五烷酸	25.717	2.1767
15	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	十六烷酸	29.146	12.8082
16	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	十六烷酸乙酯 (棕榈酸乙酯)	29.896	15.2833
17	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	十七烷酸	30.646	1.5165
18	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	十八烷酸(硬脂酸)	32.950	1.6599
19	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	十八烷酸乙酯 (硬脂酸乙酯)	34.443	0.6660
20	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	十九烷酸	35.151	1.0766

馏分检测出 19 个化合物，主要是正构烷烃系列化合物和

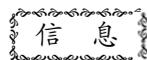
烯烃系列化合物。非极性馏分中检测出的相对丰度明显的角鲨烯(1.537%)为类胡萝卜素的中间产物；弱极性馏分中检测出 29 个化合物，主要是醛系列、脂肪酸系列、甾族系列及脂肪醇、油酸、酰胺和去甲基-VE(β-生育酚)；极性馏分中共检测出 20 个化合物，主要是脂肪酸系列。

3.3 脂溶性部分以脂肪酸系列(82.65%)和脂肪酸酯系列(16.09%)相对丰度最高为特征。

3.4 这些化合物对板栗产生风味、色泽具有重要作用，也会引起板栗的储存变质。亚油酸(酯)、豆甾烯醇、角鲨烯、β-生育酚和黄酮等具有保健作用。

参考文献:

- [1] 章继华, 何永进. 国内外板栗科学研究进展及其发展趋势[J]. 华中农业大学学报, 1999, 12(2): 7-12.
- [2] 许剑平, 梁华正. 板栗仁衣的挥发性成分[J]. 光谱实验室, 2004, 21(2): 335-336.
- [3] 王嗣, 杜成林, 唐文照, 等. 板栗花的化学成分研究[J]. 中草药, 2002, 35(10): 1103-1104.
- [4] 徐启福. 板栗花挥发油的化学成分[J]. 中草药, 1992, 13: 24.
- [5] 于修焯, 李志西, 杜双奎. 板栗油脂脂肪酸组成的分析[J]. 中国油脂, 2003, 28(7): 54-55.
- [6] 赵德义, 高文海, 花成文, 等. 板栗壳化学成分的初步研究[J]. 陕西林业科技, 2003(2): 1-3, 47.



科学家未发现VD有抗癌效果

据国外媒体报道，在此之前，一直有一种说法：服用VD可以抗癌。但大量新研究并没发现VD能降低癌症死亡风险的迹象，这对最近的维生素风潮来说，这无疑起到了警醒作用。但唯一例外的是，人们注射更多VD确实降低了肠癌死亡风险，该结果支持了早期的研究发现。获得足够的阳光维生素(皮肤通过紫外线制造该物质)，对增强骨骼至关重要。但是最近几年，各种媒体大肆宣扬VD，因为有研究表明，它可能是有效的抗癌物质，这促使人们通过饮食或者晒太阳，获得比当前推荐的数量更多的VD。政府进行的第一项研究显示，VD是否能抗癌的问题还远远不能确定。

美国国家癌症研究所的研究人员对近1.7万人进行检查，作为全国性研究的一部分，对这些人的健康状况进行追踪调查，并分析他们的VD水平。大约在登记10年后，已经有536人因癌症死亡。他们在10月30日的《美国国立癌症研究所》杂志的一篇报告中说，无论人们的VD水平的高低，VD一般对癌症的死亡风险没有任何作用。然后这些研究人员对不同类型的癌症进行了检查。发现有66人死于肠癌。研究显示，与体内VD水平较低的人相比，那些体内VD水平较高的人死于肠癌的风险降低了近72%。

美国癌症协会的伦·利彻顿菲尔德博士说，美国国家癌症研究所的研究是第一个将血液中的VD水平与癌症死亡率进行对比的研究，“这是我们在这个方面进行的最好的研究。”但是它存在的一个大缺点是，该研究仅对参与者一生中特定时期的VD水平进行了测量，而该物质的水平可以随饮食和季节的改变而发生很大变化。利彻顿菲尔德表示，大部分研究“似乎都朝着VD起作用的方向前进。”“30日的研究”对所有爆炸性消息和有关VD的鼓吹提出了警告，我们必须谨慎对待此事，我们确实需要进一步的研究来回答这个问题。”