

# 吉林葵花籽的研究

关剑秋 孝延文 张杰

(中国科学院长春应用化学研究所)

佟祥山 刘宝琦 林永齐

(吉林大学化学系)

葵花籽含油量高, 油脂品质好 (亚油酸含量约67%, 略低于红花籽油), 是近年来世界上发展很快的一种新兴油料作物<sup>[1]</sup>。

我国近几年葵花的种植有很大发展, 东北三省的种植面积较大。为了更好的利用葵花籽, 我们对吉林省几个主要产区的葵花籽, 特别是近几年引进的新品种——油葵花籽, 进行了油脂脂肪酸组成、蛋白质分布、蛋白质的氨基酸组成的测定和评价。

葵花油脂的脂肪酸含量的测定采用核磁共振 (NMR)。<sup>13</sup>C-NMR 方法不仅快速, 而且重现性好<sup>[4,7]</sup>。本工作的实验方法论证见文献 [2], 测得的数据与GC方法一致。

## 实验与结果

### 1. 油葵花籽组成分析

种仁水分、灰分、含油量、蛋白质含量均用常规方法测试。结果见表1。

表1 油葵花籽与普通葵花籽组成的比较

名称	种仁重(%)	油(占种仁%)	蛋白质	水分	灰分
油葵花	75	51—52	27—29	5.9	2.8
普通葵花	58	43.9	30.0	7.9	4.7

油葵花仁中含氮量为4.3—4.7。

### 2. 油脂的脂肪酸组成

吉林省植物油厂提供原料。

#### (1) 核磁共振法

采用 JEOL-FX-100 NMR 谱仪, 25.05 MHz,  $\Phi 10$  mm 样品管,  $\text{CDCl}_3$  作溶剂 (TMS 内标), 样品浓度 30% (W/V), 谱宽 5000 Hz。

为选择最佳的实验条件, 用参照标样进行方法论证。当采用反转门控去偶方式, 加入弛豫试剂乙酰丙酮络  $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$  0.04 M, 脉冲重复时间 5 Sec, 80° 脉冲宽度, 测

得的 <sup>13</sup>C-NMR 各信号峰强度基本恢复正常。经用亚麻酸甲酯和亚油酸甲酯混合标样, 测得的实验值与实际配比值比较相对误差约为 0.7%。

油葵花与普通葵花油脂的脂肪酸组成

葵花油脂主要以甘油三酸酯形式存在。

偶碳不饱和脂肪酸主要有: 油酸 (18:1)、亚油酸 (18:2)、亚麻酸 (18:3); 饱和脂肪酸主要有棕榈酸 (16:0)、硬脂酸 (18:0)。在测定脂肪酸前, 要用化学方法将油中不皂化物 (蜡类等) 除去, 否则影响结果。

<sup>13</sup>C 质谱化学位移值与文献报道一致<sup>[8]</sup>。

图1中13、14峰分别为游离羧基碳及甘油三酸酯的脂基碳贡献峰, 从各信号峰的面积积分值可以直接测得相对含量。

从吉林省几个主要产地的成品油 (机榨) 与油葵花油 (乙醚提取) 测定数据来看, 它们的甘油三酸酯与游离脂肪酸含量略有差异, 前者在72%左右, 后者在28%左右。

关于油脂组份测定, 样品要经甲酯化处理。由于采用乙醚提取, 样品中残留乙醚将在 <sup>13</sup>C-NMR 谱  $\delta$  15.2 ppm 和 65.98 ppm 处出现信号峰。

各峰碳原子归属及峰面积积分值列于表2。其中C符号下标与甘油三酸酯分子示意图各碳标号一致, 上角注明组份。组份计算可以选表2中几个指定峰积分值进行, 为方便起见, 以1峰积分值为1.0000, 其余各峰与1峰面积比较归一化处理, 积分值由计算机打印给出。表3列出油葵花与普通葵花油

欧阳北亮同志、王英杰同志参加GC测定工作。

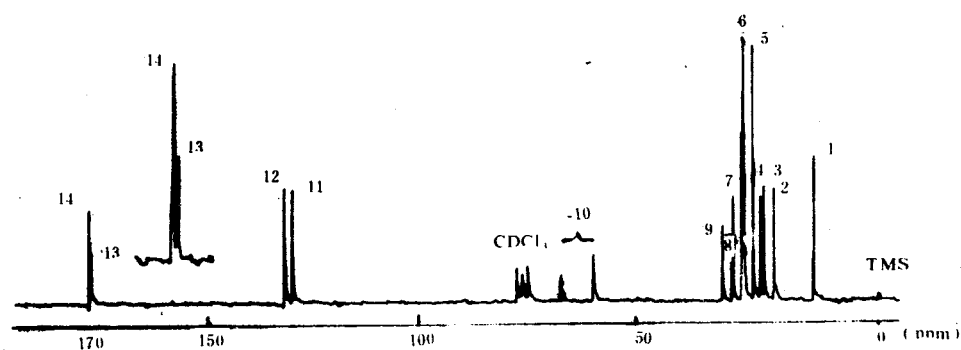


图1 油葵花油脂的 $^{13}\text{C}$ -NMR谱

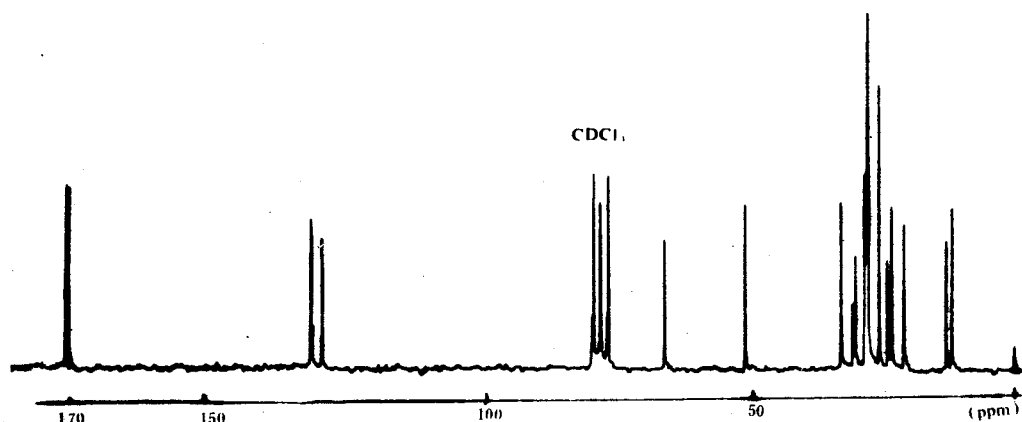


图2 油葵花油脂(甲酯化) $^{13}\text{C}$ -NMR谱

表2 油葵花脂肪酸的 $^{13}\text{C}$ -NMR各峰积分值

峰号	归属碳原子	1	2	3	4	平均值
1	$\text{C}_1$	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000
2	$\text{C}_{17}^{(a-c)}$	0.9880	0.9955	0.9819	0.9932	0.9896
3	$\text{C}_2$	1.0015	1.0013	1.0010	1.0455	1.0123
4	$\text{C}_{11}^{(a)}, \text{C}_{14}^{(b)}$	0.7113	0.6773	0.7312	0.6389	0.6896
5	$\text{C}_8^{(a)}, \text{C}_{14}^{(b)}, \text{C}_{11}^{(c)}$	1.6715	1.6778	1.7454	1.7536	1.7121
6	$\text{C}_7^{(a)}, \text{C}_8^{(b)}, \text{C}_{12-15}^{(c)}, \text{C}_{13}^{(d)}$	6.3355	6.6596	6.9207	6.2518	6.3914
7	$\text{C}_{16}^{(b)}$	0.6888	0.6707	0.6913	0.6627	0.6784
8	$\text{C}_{16}^{(a)}$	0.3478	0.3169	0.3161	0.3703	0.3378
9	$\text{C}_2$	1.0070	1.0081	0.9911	1.0016	1.0015
10	$\text{C}_{12-15}^{(c)}$	不计				
11	$\text{C}_9^{(b)}, \text{C}_{10-13}^{(c)}$	1.4109	1.3513	1.3181	1.3446	1.3583
12	$\text{C}_9^{(c)}, \text{C}_{13}^{(b)}, \text{C}_{14}^{(a)}$	1.8140	1.7840	1.7518	1.7543	1.7703

脂组成。

(2)气相色谱法

葵花油脂脂肪酸甲酯的制备

称取1克葵花油,以0.5N KOH乙醇溶液按常规方法皂化,乙醚提取除去不皂化物,经酸化再用三氯化硼催化剂进行甲酯化处理。

甘油三酸酯示意分子式及标号

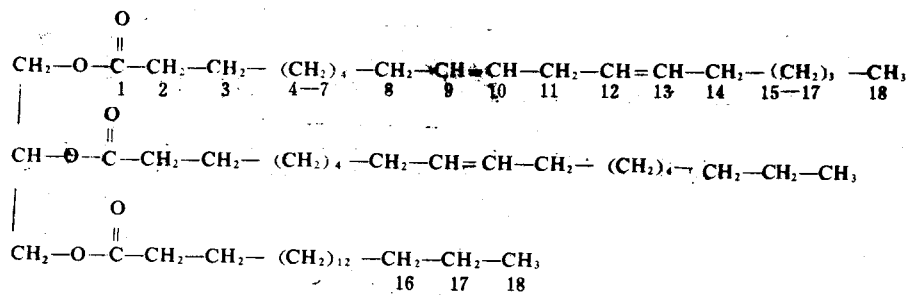


表3 油葵花与普通葵花油脂组成 (NMR 法)

样 品	测定项目	组分 (指定峰)			
		亚麻酸 (1—2)	亚油酸 (7)	油酸 (12或5)	棕榈酸、硬脂酸 (8)
油葵花 (乙醚提取)	平均积分值	0.0104	0.6784	0.2146	0.1232
	百分含量	1.01	66.08	20.42	12.49
公主岭 (机榨)	平均积分值	0.0152	0.6689	0.2132	0.1052
	百分含量	1.52	66.72	21.25	10.50
长 岭 (机榨)	平均积分值	0.0115	0.6751	0.2058	0.1263
	百分含量	1.13	66.61	20.20	12.10
盘 石 (机榨)	平均积分值	0.0126	0.6861	0.2134	0.1242
	百分含量	1.22	66.21	20.59	11.98
农 安 (机榨)	平均积分值	0.0134	0.6778	0.2186	0.1155
	百分含量	1.30	66.10	21.32	11.26

表4 油葵花和普通葵花的脂肪酸的组成 (GC法)

样品	亚麻酸 (%)	亚油酸 (%)	油酸 (%)	棕榈酸 (%)	硬脂酸 (%)
油葵花 (乙醚提取)	1.15	67.11	20.82	7.29	3.58
公主岭 (机榨)	1.52	67.60	22.40	6.10	2.37
长岭 (机榨)	1.50	67.30	20.60	7.20	3.60
盘石 (机榨)	1.40	67.60	20.50	7.10	3.50
农安 (机榨)	1.30	67.50	20.40	7.10	3.80

采用103型气相色谱仪。不锈钢柱(Φ3毫米 长2米), 15%DEGS (二乙醇丁二酸酯) 涂于 Chromosorb W. AW. DMCE 担体 (80—100目)。

3. 油葵花的蛋白质分布与氨基酸组成

(1) 蛋白质提取

精确称量一定量去油干粉, 用水提取 3 次 (每次体积为40、30、30毫升), 离心分离, 保留上清液, 沉淀用10%NaCl提取 3 次 (体

表5 油葵花籽的蛋白分布

蛋白种类	水溶性	盐溶性	碱溶性	醇溶性	总量
含量 (占种仁%)	9.8	10.8	4.6	1.2	26.4
占总蛋白 百分率	35.0	38.6	16.4	4.2	94.3

积同上), 离心, 保留上清液, 沉淀用0.2% NaOH提取 3 次 (体积同上), 最后离心剩下少许残渣。

用上述提取液测定蛋白质含量, 结果见表 5、表 6。

(2) 蛋白质干粉的制备

将提取液pH调至5.5 (等电点), 缓缓加入低温丙酮使其沉淀 (碱溶蛋白调pH5.5可沉淀完全)。离心沉淀并用丙酮洗涤 3 次, 真

表6 几种作物种籽含蛋白质种类比较

作 物	油葵花	普通葵花	大豆	豌豆
总含量	28.0	30.0	38.0	22
清蛋白	35.0	29.5	40.0	/
球蛋白	38.6	53.2	90.0	/

清蛋白、球蛋白含量均为占总蛋白含量的百分率

表7 油葵花各种蛋白质氨基酸与几种蛋白比较

蛋白种类	水溶性	盐溶性	碱溶性	醇溶性	油葵花全蛋白	参考蛋白	葵花蛋白	大豆蛋白
天门冬氨酸	9.7	10.9	10.1	8.3				
苏氨酸 <sup>*</sup>	3.0	2.3	2.8	3.5	2.7	4.0	3.7	3.9
丝氨酸	2.5	2.2	2.7	2.7				
谷氨酸	22.8	24.1	23.1	19.2				
甘氨酸	6.2	4.9	5.2	6.4				
丙氨酸	5.4	5.0	4.9	12.1				
缬氨酸 <sup>*</sup>	6.7	7.2	7.6	6.9	7.1	5.0	5.1	4.8
异亮氨酸 <sup>*</sup>	4.9	5.9	5.3	4.9	5.4	4.0	4.3	4.5
亮氨酸 <sup>*</sup>	7.2	7.3	7.8	7.6	7.4	7.0	6.4	7.8
酪氨酸 <sup>*</sup>	1.7	0.9	0.8	1.3	1.2	6.0	1.9	3.1
苯丙氨酸 <sup>*</sup>	4.4	6.6	6.0	4.9	5.6		4.5	4.9
赖氨酸 <sup>*</sup>	5.6	2.5	2.3	3.1	3.7	5.5	3.6	6.4
组氨酸	2.8	2.9	2.8	3.0				
精氨酸	7.7	8.7	9.1	7.8				
色氨酸 <sup>*</sup>	1.6	1.1	2.0	1.6	1.5	1.0	1.4	1.3
脯氨酸	7.7	8.1	7.8	7.2				
半胱氨酸 <sup>*</sup>	> 2	> 1	> 1	> 1	> 1.5	3.5	3.4	2.6
总量 <sup>**</sup>	35.0	33.8	34.8	35.6	34.6	32.5	30.9	36.7

<sup>\*</sup> 人体必需氨基酸<sup>\*\*</sup> 为比较未计算含硫氨基酸, 总量是人体必需氨基酸的含量和。

空干燥制成干粉。

### (3) 蛋白质的氨基酸组成

取1毫克样品加入水解管中, 加入2毫升5.7N HCl, 去除空气封管。在110℃水解22—24小时, 去除HCl后, 用6毫升0.02N HCl溶解, 使用日立-835-5 0型氨基酸自动分析仪测定, 结果见表7。计算时已扣除灰分。色氨酸测定按 Blauth 醋酸铁显色法进行。

## 讨 论

采用<sup>13</sup>C-NMR法对葵花油的脂肪酸组成进行定量测定。该法省时、准确。通常测定一份样品, 只需2小时左右。与GC方法比较, 数据较平行, 结果令人满意。从测定结果看, 葵花油脂组成比大豆好, 用它制成, 调和油是大有希望的。

油葵花籽仁含蛋白28%左右。水溶蛋白(清蛋白)、盐溶蛋白(球蛋白)和碱溶蛋白占总蛋白的90%以上。从氨基酸组成来看, 赖氨酸含量虽然没有大豆高, 但缬氨酸、异亮氨酸含量远比大豆高。如果将这两种作

物的蛋白混合制成食品是很有营养价值的。油葵花蛋白中水溶性蛋白氨基酸组成与参考蛋白(联合国粮食组织1973年拟定的必需氨基酸数量)比较更为理想, 除苏氨酸外, 几乎全部超过参考蛋白。鉴于提取方法简便, 用它制成营养蛋白在工艺上是容易实现的。由于含硫氨基酸水解被破坏, 故报道结果偏低, 仅供参考。

## 参 考 文 献

- [1] 刘兴信, 1982, 油脂科技, (4): 5。
- [2] 关剑秋等, 1984, 分析化学, (6): 484。
- [3] 陶慰孙等, 1957, 东北人民大学自然科学学报, (2): 107。
- [4] Collins, F. I., et al., 1967, JAOCS, (44): 708。
- [5] Bitner E., et al., 1980, JAOCS, (7): 20。
- [6] Kaqoulas V. M., et al., JAOCS, (6): 694。
- [7] Shchcri Y., et al., 1972, Sunflower Conference Proc. 5th Int. P 295。
- [8] Shoolory J. N., Progress in NMR spectro., 11: 79。