

COMMUNICATIONS

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ D'ANKARA

Série B: Chimie

TOME 26

ANNÉE 1980

**Die spektrophotometrische Analyse des aus an dem Gebiet von
Trakya angebauten Colzasamen extrahierten Öls**

by

Şükran GÜMÜŞ

7

Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara
Ankara, Turquie

Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara

Comité de Rédaction de la Série B

A. Olcay C. Tüzün Y. Sarıkaya

Secrétaire de publication

Ö. Çakar

La Revue "Communications de la Faculté des Sciences de l'Université d'Ankara" est un organe de publication englobant toutes les disciplines scientifiques représentées à la Faculté.

La Revue, jusqu'à 1975 à l'exception des tomes I, II, III, était composée de trois séries:

Série A: Mathématique, Physique et Astronomie.

Série B: Chimie.

Série C: Sciences naturelles.

A partir de 1975 la Revue comprend sept séries:

Série A₁: Mathématique

Série A₂: Physique

Série A₃: Astronomie

Série B: Chimie

Série C₁: Géologie

Série C₂: Botanique

Série C₃: Zoologie

En principe, la Revue est réservée aux mémoires originaux des membres de la Faculté. Elle accepte cependant, dans la mesure de la place disponible, les communications des auteurs étrangers. Les langues allemande, anglaise et française sont admises indifféremment. Les articles devront être accompagnés d'un bref sommaire en langue turque.

Adresse: Fen Fakültesi Tebliğler Dergisi, Fen Fakültesi, Ankara, Turquie.

Die spektrophotometrische Analyse des aus an dem Gebiet von Trakya angebauten Colzasamen extrahierten Öls

Şükran GÜMÜŞ

Lehrstuhl für analytischen Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Ankara

(Received 3 April, 1980 and accepted 24 April, 1980)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Zusammensetzung von Rapsöl wurde mit Hilfe von spektrophotometrischen Methoden untersucht. Das Öl wurde durch kaltem Extraktion mit Petroläther (Kp: 60–70°C) gewonnen und durch chromatographischen Wege gereinigt. Es wurde hier festgestellt, daß *Eruca-dilinin* ein wesentlicher Bestandteil dieses Rapsöls ist.

EINLEITUNG

Colza ist die wichtigste Ölpflanze der Welt. Sie gedeiht in kaltem Klima und auf fast allen Böden. In der Türkei wird Colza besonders am Gebiet von Trakta angebaut. Der Rohölgehalt des Rapsamen liegt zwischen 40–50 %

Die Zusammensetzung des extrahierten und ausgepressten Rapsöls ändert sich nach der Bedingung des Wachstumes der Pflanzen. H.R.Sallans(16) berichtete über die Faktoren, welche die Zusammensetzung von Rapsöl beeinflussen, wie Temperatur, Feuchtigkeit und speziell Züchtung und Auslese. C. Amberger(1) hatte schon um 1928 festgestellt, daß *Oleodierusin* ein wesentlicher Bestandteil des Rapsöls ist. H.P.Kaufmann und H.Wessels(10) konnten im Rapsöl über 50 Triglyceride nachweisen. H. Grünberg und M.Beldowicz(3) fanden in polnischen Rapsöl 38–44% *Eruca*säure und 11–13 % *Linolsäure*. Nach der Ermittlung von H.Grünberg und H.Sczzepanska(4) befinden sich die *Eruca*säure vorwiegend in der 1,3 Stellung der Triglyceride. Bis letzten Zeit war *Eruca*säure eine charakteristische Verbindung für Rapsöl. Um der Gehalt an *Eruca*säure von 40 % auf null zu reduzieren, wurde die Forschern über der Rapsamen eingehend untersucht. L.A.Appelqvist(17)

züchtete neue Varietäten von Erucasäurefreien und normalen Rapsarten mit höherem Linol- und geringerem Linolensäuregehalt.

Die Analyse von Colzaöl beruhte auf dem Nachweis von Erucasäure. Um Colzaöl zu analysieren wurde folgende verschiedene Verfahren durchgeführt.

- 1- Durch Bestimmung von Molekülgewicht der Erucasäure nach Kristallisation aus der Öllösung.(8)
- 2- Nach der Verseifung des Rapsöls durch Trennung der Erucasäure als Bleisalz.(5)
- 3- Die Löslichkeit von Erucasäure in Alkohol ist größer als die anderen Fettsäure. Trennung die Erucasäure durch lösend in Alkohol.(8)
- 4- Durch Oxydation der Erucasäure zu Behensäure.(13)
- 5- Die Chromatographie auf dem Fettgebiet ist von H.P.Kaufmann und Mitarbeitern(11,12) systematisch erschlossen worden.
- 6- Durch die Trennung der Erucasäure als Methylester mit Hilfe von Gaschromatographie.

In Rohöl enthält der Lipoidanteil Phosphatide (Kephalin, Lecithin u. a.) sowie Phytosterine (im Unverseifbaren) wie Brassicasterin und Campesterin. Etwa die Hälfte des Unverseifbaren besteht aus Sterinen wie E.Fernholz und H.B.Mac Phillamy(2) fanden.

Besonders gute Trennungen für Fettsäuren erhält man bei einer Kombination von Dünnschicht-Gaschromatographie und Gaschromatographie.(15)

MATERIAL

Colzasamen: Es wurde die Samen von dem Institut für Industriepflanzen von Fakultät für Landwirtschaft der Universität Ankara geschaffen.

Lipophilische Lösungsmitteln: CHCl_3 p.a., Petroläther (Kp:60-70)
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ p.a. CH_3OH p.a. CCl_4 p.a.
 % 98 ige H_2SO_4 p.a. Eisessig p.a.

Aktivierter Kieselgel G Platten,

Das Öl wurde aus Rapssamen auf dem Wege der Tieftemperatur-Extraktion gewonnen.

Anfärbungslösung: Vanillin-Schwefelsäure, 1 g Vanillin wird in 100 ml kons. H_2SO_4 gelöst. Nach der Besprühen wird 2 min. auf $110^\circ C$ erwärmt.

Trogkammer: Kammersättigung

UV-VIS-Spektrophotometer (Beckman DU)

IR-Spektrophotometer (Perkin-Elmer 377)

NMR-Spektrophotometer (Varian T.60)

METHODEN

Ursprünglich aus Deutschland stammende, heute auch in grossen Teil von Trakya angebaute, getrocknete Rapssamen wurden durch einer Kaffemühle zerkleinert und vermahlen. Zu allen physikalischen und chemischen Untersuchungen wurde das Öl in klarem und wasserfreiem Zustande gewonnen. Die Ausbeute des Öls war 42,3 %.

Rohöl wurde auf aktivierten Kieselgel G-Schichten (2h $110^\circ C$) chromatographiert. An Kieselgel G-Platten erhält man eine adsorptionschromatographische Auftrennung von Triglyceride und freie Fettsäuren mit dem Laufmittel Petroläther: Diethyläther: Eisessig (90:10:1). Das Chromatogramm wurde unter der kurzwelligen UV-Lampe betrachtet. Nachdem die Lage der Flecke festgestellt wurde, wurde der Substanz, der auf dem Chromatogramm mehr als die Anderen liegt (Abb.1), mit Petroläther (K_p : $60-70^\circ C$) eluiert. Eluat wird mit 25 ml H_2O dann viermal mit 10 ml Äther extrahiert, um der Substanz von Kieselgel G frei zu werden. Die vereinigten Ätherextrakte werden mit Wasser gewaschen über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockne eingedampft und bald NMR-IR Spektren aufgenommen (Abb. 3 und 4).

Die chromatographisch gereinigte Triglyceride wurden mit 0,5 N Alkohol-Kalilauge in einem Rundkolben von 50 ml verseift. Die unverseifbaren Stoffe wurde mit Äther aus der wässrigen Lösung ausgeschüttelt. Die wässrige Phase wurde mit 0,5 N

H₂SO₄ angesäuert. Um die frei werdenden Fettsäuren in die ätherische Phase zu bringen, wurde die Gemische mit Äther geschüttelt. Um die Fettsäuren zu trennen und um in der ätherischen Lösung am höchsten Gehalt sich befindenden Fettsäure zu identifizieren, wurde die Gemische chromatographisch in seine Bestandteile getrennt (Abb. 2). Am Chromatogramm (Abb. 2) mit e angezeigte Flecke war grösser und intensiver als die andere Flecke. Deswegen wurde sie abgekratzt, aus der festen Phase eluiert und um ihre Struktur zu bestimmen, wurde spektrophotometrisch untersucht.

ERGEBNISSE

Tabelle 1 zeigt die physikalische Eigenschaften von gelben und halbtrocknenden Rohöl.

Tabelle I

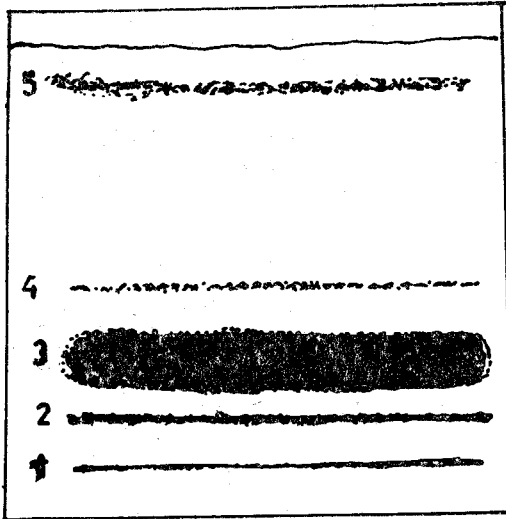
Physikalische Kennzahlen des Rapsöls				
Dichte 20°C	n _D ₂₀	Verseifungszahl	Unverseifbares %	Schp. C°
0.889	1.476	176	0,7	0-(3)

Abb. 1 und 2 zeigen die mit Hilfe von Dünnschichtchromatographie gewinnenden Bestandteile des Öls- und das Product der Hydrolyse. Durch Zusatz einer geringen Essigsäuremenge (z.B. % 1) lässt sich die Elutionswirkung beträchtlich steigern. Dies ist besonders natürlich vorkommender Fette von Bedeutung(18).

Wenn man die IR-Spektren-des an Abb. 1 mit e gezeichneten Flecks und durch Hydrolyse des selben Flecks gewinnenden Komponentens verglichen wird, wird angesehen, daß die drei starken Banden im Bereich zwischen 2960–2850 cm⁻¹ CH₂- Valenzschwingungen zugeordnet werden. Die der Carboxylgruppe benachbarten CH₂- Gruppe wird dem Band bei 1450–1500 cm⁻¹ zugeschrieben. Da die Kohlen-Wasserstoff-Kette eine kontinuierliche Folge mehr als 4 C-Atomen besitzt, wird ein Band bei 720 cm⁻¹ beobachtet. Das breite Band bei 1100–1200 cm⁻¹ wird auf -C-O- Valenzschwingungen zurückgeführt. Das fehlt im Spektrum, das zur Fettsäure gehört (Abb.2).

Abb.1

Dünnschichtchromatographische Trennung von Rapsöl



1. Start

2. Die freien Fettsäuren

3. Triglyceride

4. Sterinester

5. Kohlenhydrat

Fließmittel: Petroläther:

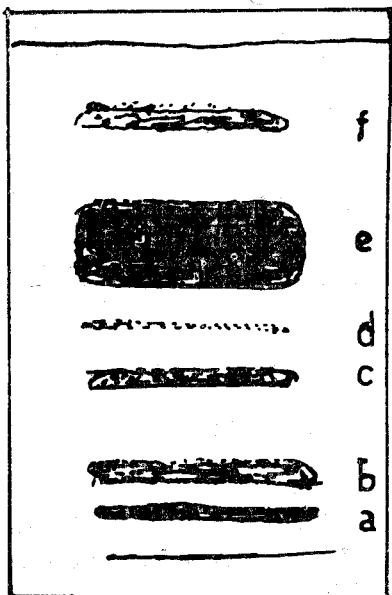
Diethyläther: Eisessig
(90:10:1)

Nachweis: Vanillin-konz. H_2SO_4

Schicht: aktivierten Kieselgel G

Abb.2

Chromatographische Trennung der Fettsäure von Colzatriglyceriden



Laufmittel : Petroläther: Diethyläther:
Eisessig (90:10:1)

Anfärbung : Eine gesättigte Lösung
von $K_2Cr_2O_7$ in konz. H_2SO_4

Alle NMR-Spektren wurden bei 60MHz mit $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ als innerem Standart aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet. Die Lösungsmittel wird auf die Bande bei 7,25 ppm hingewiesen, die durch Spuren von CHCl_3 im Solvens hervorgerufen wird.

Die Höhe der Integrationsstufe von 9 mm bei $\delta = 0,93$ ppm ist, der darunter liegenden Fläche proportional, sie entspricht neun Protonen, d.h.einem Proton entspricht 1 mm. Infolge experimenteller Schwierigkeiten erhält man nach der Teilung selten eine exakte ganze Zahl, aber es ist immer möglich, bei einer gegebenen Fläche zwischen einem zwei oder drei Protonen zu unterscheiden.(6) Durch Integrations der Resonanz der NMR-Spektrum von Rapsöl bei 530 ppm wurde 8 Protonen anstatt 10 protonen gefunden. Die Signale sind bei $\delta. = 1,48-2,50$ ppm breit und undefiniert. Die Breite entsteht durch ausgedehnte Spin-Spin-Kopplung zwischen Methylenprotonen mit ähnlicher chemischer Verschiebung, wobei sehr große Zahl unaufgelöster Multipletts entsteht.

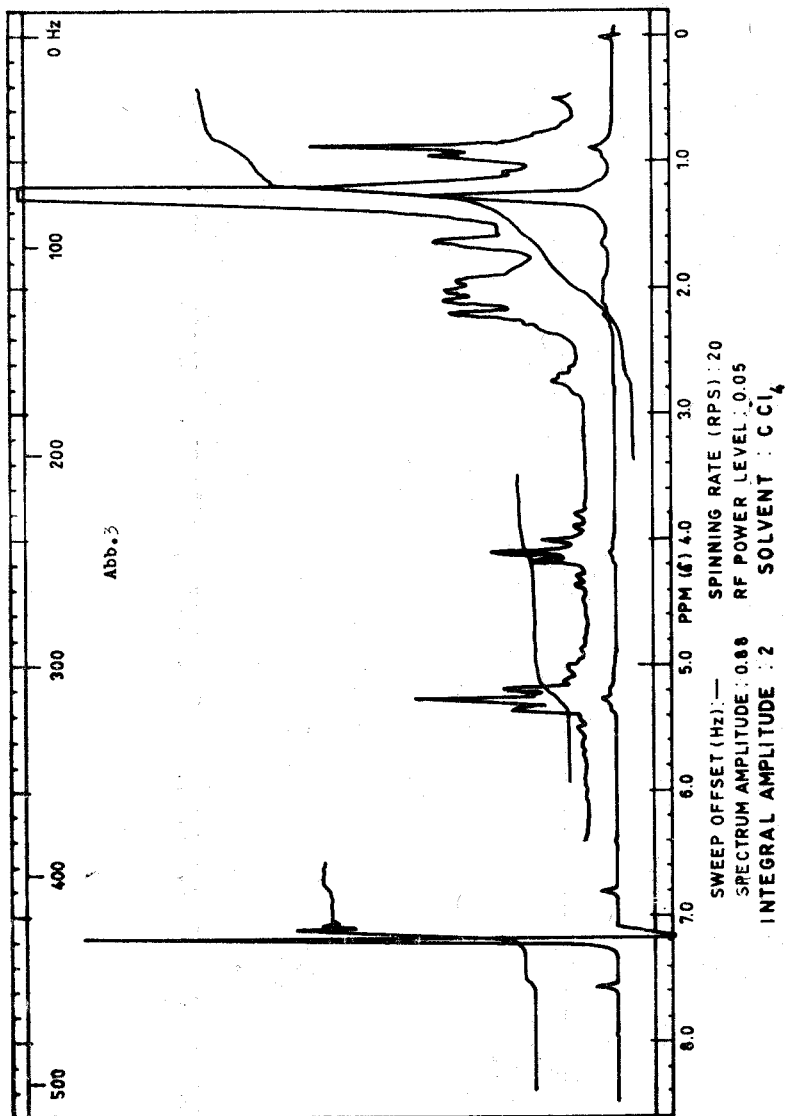
Durch Integration der sechs Resonanzen der NMR-Spektren der Triglyceride des Rapsöls und die Fettsäure von Triglyceride erhält man an Tabelle 2 angezeigten Intensitätsverteilung (Abb. 3 u. 5).

Tabelle 2

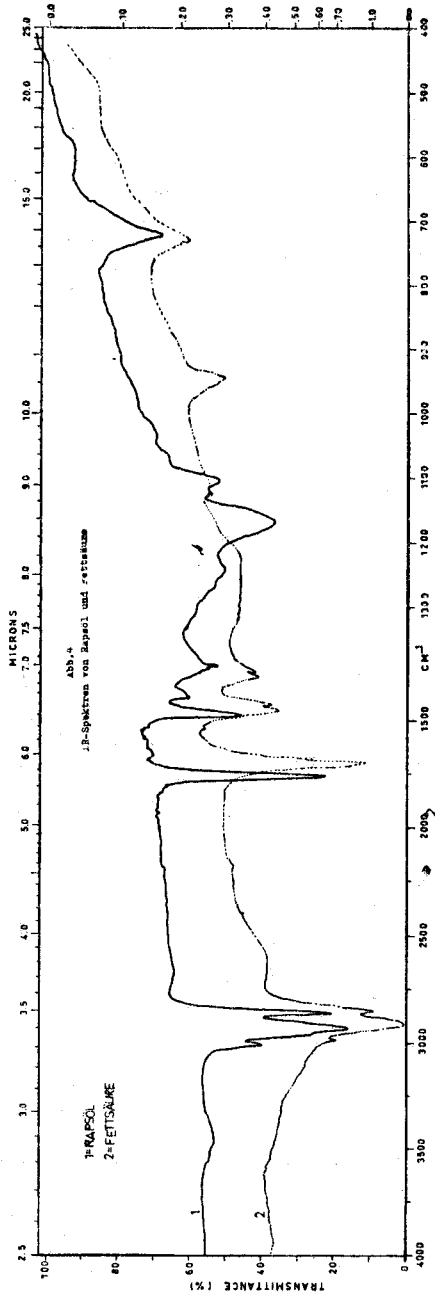
Die Messwerte der NMR-Spektren-von chromatographisch gereinigten Rapsöls-triglyceride und von ihrer Fettsäure

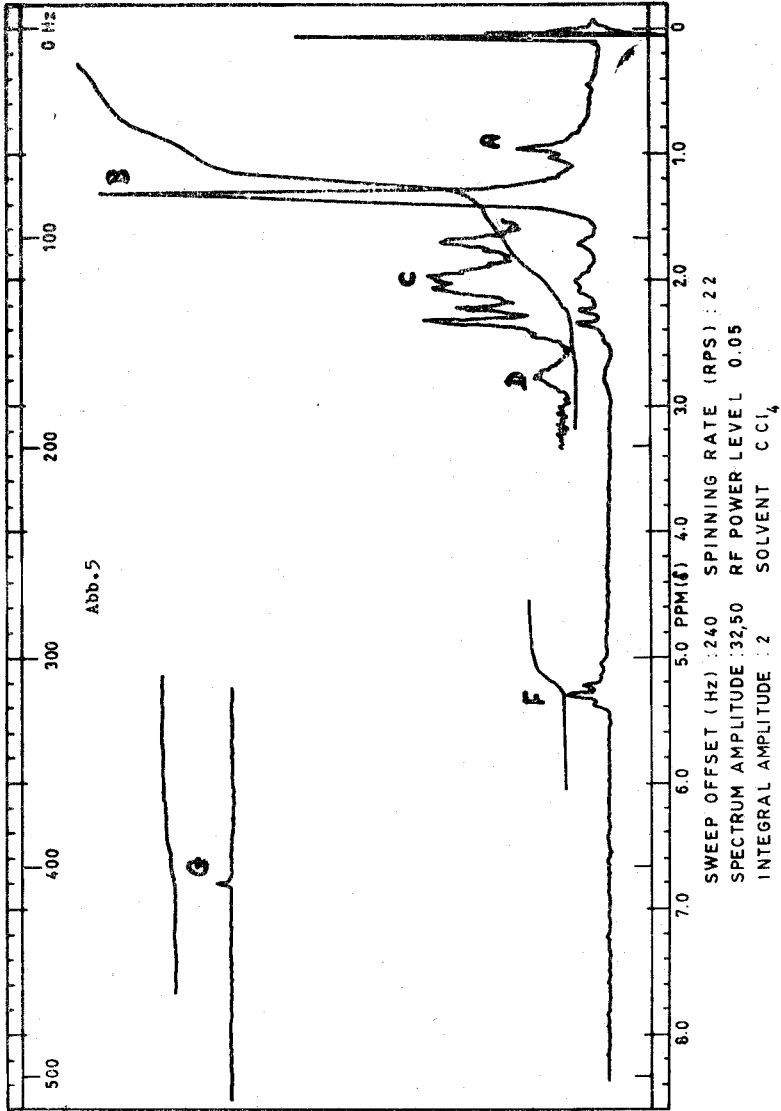
δ (ppm)	Multiplizität	Integrationsstufe(mm)	Signalgruppe	Spektren No: 3 No: 5
0.93	Triplet	9	$-\text{CH}_3$	A A
1.33	Multiplett	62	$-\text{CH}_2$	B B
1.48-2.50	"	18	$-\text{CH}_2$	C C
2.80	"	4	$-\text{CH}_2$	D D
4.17	"	5	$\text{O}-\text{C}-\text{H}$	E —
5.30	"	10	$\text{CH}=\text{CH}$	F F
9.80	Singulett	1	$-\text{COOH}$	— G

Am Spektrum von Fettsäure des Rapsöls (Abb. 5) entsprechen 4 mm einem Proton. Nach der Verseifung des Öls verliert das Band der Estergruppe bei 4,17 ppm.

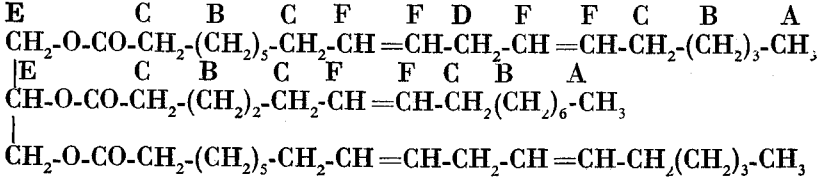


ŞUKRAN GÜMÜŞ





Mit Hilfe von spektrophotometrischen Eigenschaften die es Öls ist es möglich zu zeigen, daß das Spektrum 3 zu folgenden Formel gehört.



Wie ganze natürlichen Lebensmitteln kann die Zusammensetzung von Rapsöl von Land zu Land verschieden. Heute Charakterisiert Erucasäure das Rapsöl nicht. Aus der Analyse des Rapsöls, die durch präperativen Chromatographie und Spektralanalyse durchgeführt wurde, wurde gefunden, daß das Rapsöl 30,6% Erucasäure, 54,4% Linolsäure, 9-10% ölsäure und 2-3% Linolensäure enthält.

Bei Ölanalyse sind möglich, neben die chromatographische Trennung auch mit Hilfe der spektrophotometrischen Methoden die Struktur und die Reinigung von Ölen zu bestimmen.

ÖZET

Bu çalışmada üzerinde geliştirme ve Erusikasit miktarını azaltma uğraşları yapılmış. Kolza tohumlarından soğuk ekstraksiyonla alınan Kolza yağı, kromatografik yöntemle ayrımı yapılmış ve Kolza yağı oluşturan en büyük bileşenin spektrofotometrik yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır. IR- ve NMR-Spektrumlarından, İnce tabaka kromatografisi uygulanarak elde edilen Kolzatrigliseridlerinin % 85'inin Erucadili nolin olduğu anlaşılmıştır.

LİTERATÜR

1. Amberger C., u. E.W Hill, Composition of Oil of oats. Analyst, 53, 227 (1928)
2. Fernholz E. u. H.B.MacPhillamy, Sterols in rapeseed Oil. J.amer. Chem. Soc. 63, 1155-1156 (1941)
3. Grynberg H. u. M.Beldowicz, Composition des acides gras d'huiles de colza d'origine Polonaise. Olagineux 16, 669 (1961)
4. Grynberg H. u. H.Szczepanska., Etude de la Composition des Glycerides de l'huile de Colza. Rev. Franç. Corps Gras 13, 595-602 (1966)
5. Grossfeld J. u. A.Simmer, Über die Abscheidung und Bestimmung der festen Fettsäuren in Speisefetten. Z.Untersuch. Lebensmittel 59, 237-253 (1930)

6. Günther H. NMR-Spektroskopie. Goorg Thieme Verlag Stuttgart (1973)
7. Hilditch T.P. u. W.H.Pedely, Fettsäurekomponenten der Phosphatide von Sojabohne und Rapssamen. *Biochem. J.* 31, 1964-1972 (1937)
8. Hilditch T.P., P.A.Laurent u. M.L.Meare, The mixed insaturated glycerides of liquid fats. Low temperature cristallization of rape oil. *J. Soc. chem. Industr.* 66, 19-22 (1947)
9. Holde D. u. J.Marcusson, Nachweis von Cruciferenölen in Ölgemischen. *Z. angew. Chem.* 23, 1260 (1910)
10. Kaufmann H.P. u. H.Wessels, Struktur der Glyceride, Theorien und Bestimmungsmethoden. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 66, 13-21 (1964)
11. Kaufmann H.P. u. W.H.Nitsch, Weitere Versuche zur Trennung von Fettsäuren. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 56, 154-158 (1954)
12. Kaufman H.P., Z.Makus u. B.Das, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 63, 807 (1961)
13. Kaufmann H.P. u. H. Fiedler, Über die selektive Oxydation ungesättigter Verbindungen I. Der Nachweis von Erucasäure in Fettsäuregemischen. *Fette, und Seifen*, 45, 465-73 (1938)
14. Kofler M. Fluorometrische Bestimmung von Tocopherol, *Helv. chim Acta* 25, 1469-1474 (1942)
15. Malins D.C. u. H.K.Mangold, *J.Amer. Oil Chemists Soc.* 37, 576 (1960)
16. Sallans H.R., Faktors affecting the composition of Canadien Oil seeds. *J.amer. Oil Chem. Soc.* 41, 215-218 (1964)
17. Appelqvist L.A., World Fat Congress, Hamburg 1964
18. Randerath K. Dünnschichtchromatographie, Verlag Chemie GMBH., Weinheim 1962

Prix de l'abonnement annuel

Turquie: 15 TL; Étranger: 30 TL.

Prix de ce numéro: 5 TL (pour la vente en Turquie).

**Prière de s'adresser pour l'abonnement à: Fen Fakültesi
Dekanlığı Ankara, Turquie.**