

番茄红素油树脂挥发性化学成分研究

□郭屹林耕* (中国医学科学院药用植物研究所 北京 100094)

庞克诺 刘沐霖 (新疆红帆生物科技有限公司 新疆维吾尔自治区巴州焉耆 841100)

摘要:为了研究番茄红素油树脂的可挥发性成分及脂溶性成分,利用气相色谱-质谱 GC-MS 连用技术对番茄红素油树脂的挥发性成分及部分可皂化成分和非皂化成分进行了分析。根据经质谱数据库检索、人工分析与标准图谱核对,鉴定 19 种挥发性成分,17 种可皂化成分和 12 种非皂化成分,为了进一步开发天然保健食品及药品的功能因子番茄红素和提高番茄红素油树脂的品质提供了一定的科学依据。

关键词:番茄红素油树脂 挥发性成分 气象色谱-质谱

番茄红素是类胡萝卜素中的一种,呈红色,因最早是从番茄中提取的,故称番茄红素。番茄红素在番茄、西瓜、红色葡萄柚中含量较多。番茄红素在番茄中的含量随品种的不同和成熟度的不同有很大的差异,成熟度越高番茄红素含量越大,我国新疆的成熟番茄中番茄红素含量高达 40mg/g。近年来的研究表明,番茄红素具有优越的生理功能,在类胡萝卜素中它的抗氧化性最强,是 β -胡萝卜素的 2 倍以上,能够有效消除人体中的单线态氧和清除自由基。番茄红素有较强的抗癌防癌作用,对子宫癌、肺癌、乳腺癌细胞的抑制作用非常强。随着人们对番茄红素认识的加深和研究的深入,番茄红素必将成为 21 世纪营养保健品市场中的重要一员。

番茄红素油树脂(lycopene oleoresin)是以番茄为原料,以有机溶剂或超临界状况的二氧化碳为提取溶剂,经过脱水、浸提、浓缩、脱溶等过程得到的油溶性成分的混合物。其功效成分番茄红素是淬灭单线态氧和清除过氧化氢等自由基能力最强的类胡萝卜

素。现在市场上番茄红素的保健品等均选用番茄红素油树脂为原料。但是番茄红素油树脂中除了番茄红素、维生素 E 及部分微量元素之外,其他的化学成分尚鲜见报道。同时,番茄红素油树脂散发着特殊气味,这种特殊气味来自一些特殊的天然产物。其潜在的应用价值有必要研究利用。国内外尚无相同报道。为此,我们对番茄红素油树脂中挥发性成分进行了初步的研究,分离得到 28 种挥发性成分,鉴定了其中 19 种。同时,我们也对番茄红素油树脂的可皂化及非皂化成分进行了研究。

一、材料与仪器

1. 材料

番茄红素油树脂:新疆红帆生物科技有限公司提供;无水硫酸钠、氯仿、正己烷、乙醚、氢氧化钾等试剂均为分析纯。

2. 仪器

气质连用仪:气相色谱部分:Thermoquest 牌 TRACE GC-2000, CE Instruments 公司出产;质谱仪部分:Thermoquest 牌 VOYAGER, Finnigan 公司出产;

收稿日期:2007-08-26

修回日期:2007-10-11

* 联系人:林耕,副研究员,主要研究方向:天然产物化学及其结构修饰, Tel:010-62898523, E-mail: Lingeng-Imp@163.com。

[World Science and Technology/Modernization of Traditional Chinese Medicine and Materia Medica] 93

吹扫捕集仪:Chrompack 公司 CP4010 型。

树脂放置在吹扫捕集仪中,由捕集仪直接捕集,并
进样 GC。(见图 1)

二、实验方法

1. GC-MS 分析条件

色谱柱 DB-17 石英毛细管柱 (30m×0.25mm×
0.25μm);载气:高纯度氮气,气体流量 1mL/min;进样
温度:250℃;柱温:50~220℃,每分钟升温 20℃;220~
290℃,每分钟升温 10℃,保持 15min;气化室温度:
250℃;

质谱条件:电离方式:EI;发射电流:150μA;接口
温度:250℃;离子源温度:190℃;扫描速度:6s/dec;扫
描范围:29~600amu;进样量:1μL。

2. 定性分析

取供试品溶液 1μL,进气相色谱-质谱联用仪进
行分析,经 GC-MS 分析得总离子流图。经质谱数据
库检索、人工分析并与标准图谱核对鉴定出物质的
结构,检索谱库为 Willey6 和 NIST98。对匹配度大于
800 的化合物进行了鉴定。

3. 供试样品的制备

在 100mL 的单口圆底烧瓶中,加入 6.12g 番茄红
素油树脂,加入 60mL20%氢氧化钾-乙醇溶液,在电
磁搅拌下,皂化反应液为红色悬浊液,升温至回流。
皂化反应保持回流 18h。
自然冷却至室温后减压
过滤。滤渣用蒸馏水洗 3
遍,干燥后为番茄红素油
树脂的不可皂化部分。滤
液及滤渣水洗液合并,减
压浓缩除去乙醇,用 3.6N
盐酸调 pH 值至 3,均分
成两份,分别用正己烷和
石油醚萃取至水层近无
色,有机相层为红色。减
压回收溶剂,分别得到番
茄红素油树脂正己烷萃
取物和石油醚萃取物。

番茄红素油树脂挥
发性成分,将番茄红素油

三、实验结果

四、讨 论

1. 从 GC-MS 的初步结果看来,一些含硫、含氮
类及醛类的化合物对番茄红素油树脂的特殊气味

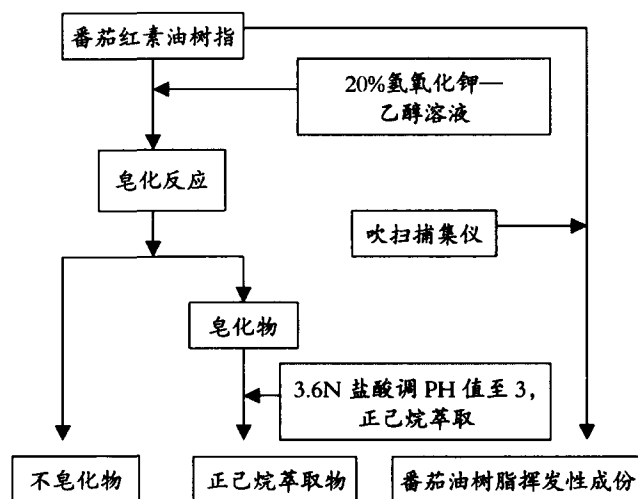


图 1 供试样品制备流程

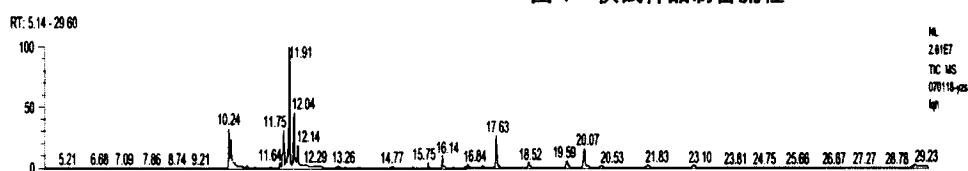


图 2 番茄红素油树脂 GC/MS 图

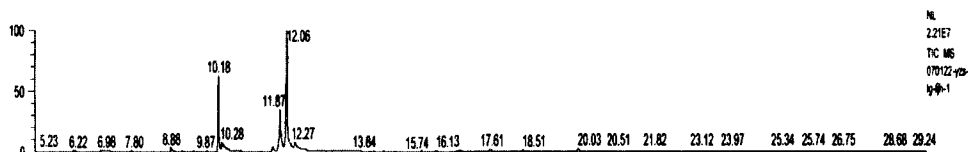


图 3 番茄红素油树脂可皂化部分的——正己烷萃取部分 GC/MS 图

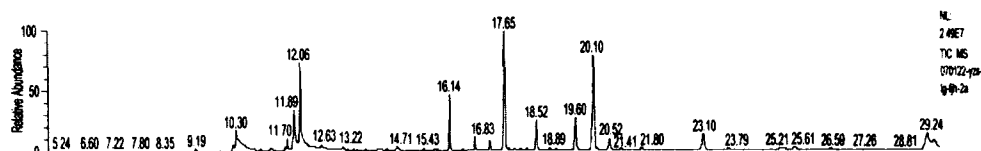


图 4 番茄红素油树脂可挥发性成分——吹扫捕集仪 GC/MS 图

表 1 番茄红素油树脂挥发性成分

No.	化合物	分子式	分子量	保留时间
1	acetic acid,ethyl ester 乙酸乙酯	C ₄ H ₈ O	88	5.32
2	methoxyacetaldehyde 甲氧基乙醛	C ₃ H ₆ O ₂	74	5.72
3	glycolic acid 羟基乙酸	C ₂ H ₄ O ₃	76	5.86
4	alcohol 乙醇	C ₂ H ₆ O	46	6.03
5	propanoic acid,1-ethyl ester 丙酸乙酯	C ₅ H ₁₀ O ₂	116	6.29
6	acetic acid,butyl ester 乙酸丁酯	C ₆ H ₁₂ O ₂	116	6.88
7	benzothiazole 苯并噻唑	C ₇ H ₅ NS	135	7.72
8	2-methyl-N-phenyl-2-propenamide	C ₁₀ H ₁₁ NO	161	8.60
9	1,1-diphenyl-hydrazine	C ₁₂ H ₁₂ N ₂	184	9.41
10	acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60	10.50
11	n-caproaldehyde	C ₆ H ₁₂ O	100	11.46
12	6-methyl-tridecane	C ₁₄ H ₃₀	198	12.87
13	6,10-dimethyl-2-undecanone	C ₁₃ H ₂₆ O	198	13.77
14	1,2-benzenedicarboxylic acid,butyl 8-methylnonyl ester	C ₂₂ H ₃₄ O ₄	362	13.99
15	2,2'-dithiobis-benzothiazole	C ₁₄ H ₈ N ₂ S ₂	332	14.46
16	2,4,6-octatriene,3,4-dimethyl	C ₁₀ H ₁₆	136	15.22
17	(z)-9-octadecenamide	C ₁₈ H ₃₅ NO	281	15.81
18	2-butyl-1-octanol	C ₁₂ H ₂₆ O	186	20.78
19	decadidic acid,bis(z-ethylhexyl)ester	C ₂₆ H ₅₀ O ₄	426	20.91

表 2 番茄红素油树脂可皂化部分化合物

No.	化合物	分子式	分子量	保留时间
1	hexadecanoic acid 棕榈酸	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256	10.20
2	trans-9-octadecenoic acid	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294	11.68
3	octadecenoic acid, 硬脂酸	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	11.82
4	9-octadecenoic acid,(E) 油酸	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	282	11.98
5	9,12-octadecadienoic acid,(Z,Z)- 亚油酸	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	12.07
6	7-methyl-2-tetradecen-1-ol acetate	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	13.84
7	8,11,14-eicosatrienoic acid,(z,z,z)-	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	13.96

表 3 番茄红素油树脂不皂化部分

No.	化合物	分子式	分子量	保留时间
1	n-docosane	C ₂₂ H ₄₆	310	11.70
2	n-heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	13.22
3	n-octacosane	C ₂₈ H ₅₈	394	16.14
4	n-tetratetrecontane	C ₄₄ H ₉₀	618	16.83
5	olean-12-en-3-ol	C ₃₀ H ₅₀ O	426	29.41
6	eicosen-1-ol,cis-9-	C ₂₀ H ₄₀ O	296	20.10
7	9,12,15-octadecatriene-1-ol(z,z,z)-	C ₁₈ H ₃₂ O	264	20.52
8	ethanol,2-(9-octadecenyloxy)-(z)-	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	21.41
9	nuatigenin 纽替皂苷元	C ₂₇ H ₄₂ O ₄	430	22.11
10	13-docosen-1-ol,(z)-	C ₂₂ H ₄₄ O	324	23.10
11	lycopene 番茄红素	C ₄₀ H ₅₆	536	26.59
12	betulinicacid 白桦脂酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	456	29.80
13	lupeol	C ₃₀ H ₅₀ O	426	29.24

表 4 番茄红素油树脂化学成分

No.	化合物	分子式	分子量	保留时间
1	ethyl acetate	C ₄ H ₈ O ₂	88	3.14
2	spiro[androst-50ene-17,1'-cyclobutan]-2'-one,3-hydroxy-	C ₂₂ H ₃₂ O ₂	328	6.68
3	hexadecanoic acid,ethyl ester	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284	10.25
4	pentadecanoic acid, ethyl ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	11.73
5	9,12-octadecadienic acid, ethyl ester	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	308	11.91
6	9,12-octadecadienenoic acid (z,z)-	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	280	12.05
7	9,12,15-octadecatrienoic acid ethyl ester	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	306	12.15
8	eicosanoic acid ethyl ester 花生酸乙酯	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340	13.26
9	diisooctyl phthalate	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	390	15.76
10	n-heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	380	16.83
11	n-nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	408	16.13
12	ethyl iso-ablochololate	C ₂₆ H ₄₄ O ₅	436	17.57
13	n-oacosanect	C ₂₈ H ₅₈	394	17.62
14	n-tetratetracontane	C ₄₄ H ₉₀	618	19.61
15	docosen-(13)-ol-(1)	C ₂₂ H ₄₄ O	324	20.07
16	2-cis-9-octadecenyloxyethanol	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312	20.12
17	vitamine E.	C ₂₉ H ₅₀ O ₂	430	21.83
18	tomatidan-3-ol, N-acetyl acetate	C ₃₁ H ₄₆ NO ₄	499	25.64
19	lupeol 羽扇醇	C ₃₀ H ₅₀ O	426	29.21
20	betulinicacid 白桦脂酸	C ₃₀ H ₄₈ O ₃	456	29.44
21	flurandrenolide	C ₂₄ H ₃₃ FO ₆	436	35.46

有一定的影响。而且这些含硫、含氮及醛类化合物是番茄植物本省所具有的,孙莹等也曾报道过,从番茄茎叶的挥发性成分研究中也发现过类似的化合物^[1]。

2. 通过对番茄红素的皂化反应表明:番茄油树脂中含有较多的脂肪酸甘油酯和不皂化物。其中脂肪酸占 65%,非皂化物占 23%。脂肪酸中以不饱和脂肪酸为主,亚油酸含量为所有脂肪酸含量的最大比

重,相对含量为 41%,油酸含量其次,为 22%~23%。

3. 目前,番茄红素作为一个功能因子已经成为世界天然保健食品及药品的开发热点之一。关于番茄的化学成分研究较少。本文采用 GC-MS 连用技术对番茄红素油树脂的挥发性成分进行了分析,经过与标准化化合物的质谱图进行计算机对照检索,并结合有关解析方法和质谱裂解规律,鉴定出 19 种挥发性成分,7 种可皂化成分,12 种非皂化成分,这对进

一步推进番茄红素油树脂的利用,提高其附加值提供了一定的科学依据,为提高番茄红素油树脂的品质开发提供了思路,具有一定的意义。

参考文献

- 1 孙莹,卢志平,高松红等.番茄茎叶挥发性成分的提取与鉴定.中国药物化学杂志; 2001.43(10):43.

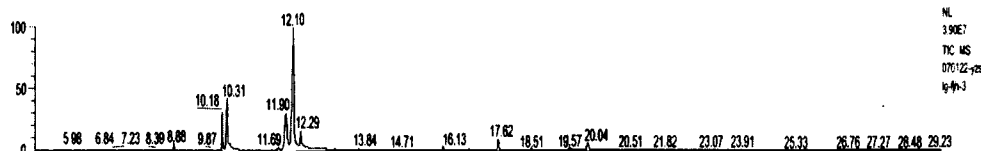


图 5 番茄红素油树脂可皂化部分——石油萃取部分 GC/MS 图

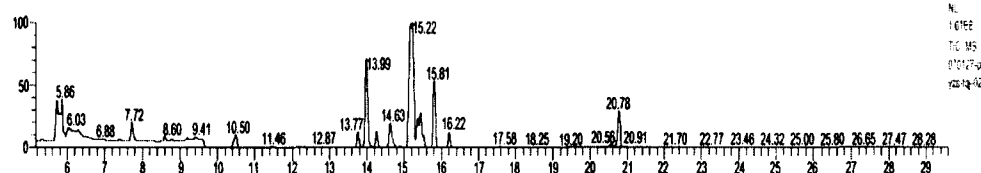


图 6 番茄红素油树脂不可皂化部分 GC/MS 图

Volatile and liposoluble Constituents in Lycopene Oleoresin

Guo Yi, Geng Lin

(Chinese Academy of Medical Sciences, Pekin Union Medical College, The Institute of Medicinal Plant Development (IMPLAD), Beijing 100094)

Pang Shanchun, Liu Mulin

(Xinjiang Hongfan Biotechnology Ltd. YanQi, Xinjiang 841100)

Authors studied the volatile and liposoluble constituents in Lycopene oleoresin. The components were separated and identified using GC-MS, while the chemical compounds were separated and identified through GC-MS-DS. 19 components have been identified and analyzed.

Keywords: Lycopene oleoresin; Volatile components; GC-MS

(责任编辑:张述庆,责任译审:邹春申)

绿茶有助抗超级细菌

埃及科学家在今年三月举行的普通微生物学第 162 次会议上说,饮绿茶可帮助抗菌素杀伤对抗菌素有及强耐受性的超级细菌,使这些抗菌素效力提高 3 倍以上。

报告显示接受抗菌素时喝绿茶使耐药菌,甚至超级耐药菌对几

乎所有受试抗菌素的抵抗力降低。这使许多与会者感到惊奇。

Kassem 博士说,我们的实验表明我们应该更认真地思考我们每天摄取的自然物质。我们还将研究其它的草药看是否有抗耐药菌的活性成分。(文 摘)