

文章编号 :1009 - 038X(2001)01 - 0072 - 05

番茄红素油树脂中脂肪酸组成的分析

张连富 , 丁霄霖

(无锡轻工大学食品学院 , 江苏无锡 214036)

摘 要 :番茄红素油树脂是以番茄皮渣为原料、以非极性溶剂为介质来进行抽提而得到的油溶性成分的混合物 , 其中除含有番茄红素外 , 还含有一定数量油脂及脂肪酸、维生素 E、甾醇及磷脂等类脂性成分。本研究通过对皂化后所得脂肪酸经 AMP 衍生化所产生衍生产物的 GC/MS 法 , 对其中的脂肪酸组成及其含量进行了分析。结果表明 , 番茄红素油树脂中脂肪酸组成包括 14:0 , 16:0 , 18:0 , 18:1 , 18:2 , 18:3 等几种 , 以饱和脂肪酸为主 , 约占脂肪酸总量的 75% , 而不饱和脂肪酸仅占 25% , 并且所有脂肪酸的碳链均较短。

关键词 :番茄红素油树脂 ; 脂肪酸 ; GC/ MS

中图分类号 : TS201.22

文献标识码 : A

Analysis on the Content of Fatty Acids in Lycopene Oleoresin

ZHANG Lian-fu , DING Xiao-lin

(School of Food Science & Technology , Wuxi University of Light Industry , Wuxi 214036 , China)

Abstract : Lycopene oleoresin is a mixture of some kinds of oil-soluble compounds extracted from tomato puree using lipophilic solvents as a medium. It may contain many kinds of lipid such as fats and fatty acids , Vitamin E , sterol and phospholipid besides lycopene. The author analyzed the type and content of fatty acids in the lycopene oleoresin through the GC/MS of the AMP derivatives of them. The results show that the fatty acids in the lycopene oleoresin include 14:0 , 16:0 , 18:0 , 18:1 , 18:2 , and 18:3. The contents of saturated fatty acids and the unsaturated are about 75% and 25% respectively , and all of the fatty acids are no more than 18 C.

Key words : lycopene oleoresin ; fatty acid ; GC/MS

番茄红素油树脂是以番茄皮渣为原料、以非极性溶剂为介质来进行抽提而得到的油溶性成分的混合物 , 其中除含有番茄红素外 , 还含有一定数量油脂及脂肪酸、维生素 E、甾醇及磷脂等类脂性成分 , 其中油脂所占比重最大 , 约为 60% .

油脂主要为脂肪酸甘油酯及各种游离脂肪酸的混合物 , 脂肪酸是组成油脂的主要成分 , 其种类、组成和数量 , 特别是人体必需脂肪酸的含量 , 在很大程度上决定着油脂的贮藏、加工等工艺性能及营

养价值 , 因而了解油脂中脂肪酸的组成及含量对掌握油脂的各种性质具有非常重要的意义^[1 2].

1 材料与仪器

1.1 材料

番茄红素油树脂 自制 , 以新疆产番茄皮渣为原料 , 其中番茄红素含量为 8.1% .

1.2 试剂

无水乙醇、氯仿、正己烷、无水硫酸钠、氯化钠、

收稿日期 2000 - 03 - 06 ; 修订日期 2000 - 09 - 26 .

作者简介 : 张连富 (1967 -) 男 , 河北唐山人 , 工学博士 , 讲师 .

万方数据

KOH、乙醚、HCl、2-氨基-2-甲基丙醇(2-Amino-2-MethylPropanol AMP),以上试剂均为分析纯.

1.3 仪器

Finnigan MAT4610 色谱质谱联用仪.

2 试验方法

2.1 样品处理

按照 GB5535-85 测定油脂中不皂化物含量的方法对样品进行皂化处理,分离出皂化物,在所得皂化物中滴加 2 mol/L 盐酸,至 pH 1.5,此时脂肪酸会析出于上层,加入乙醚 10 mL,用医用注射器吸取乙醚相,减压浓缩去除乙醚,即得脂肪酸样品.将此样品转移到 3 mL 具塞试管中,加入 4 ~ 5 倍质量的 AMP,在 180 ℃ 液态石蜡浴中反应 1 h,水洗去杂,再加入无水硫酸钠去除残余水分,备用.

2.2 GC/MS 操作条件

色谱条件:色谱柱为 50 m FFAP 毛细管柱,ID 0.25 mm,高纯氦为载气,体积流量 1 mL/min;色谱程序为 5(1)→21(50)/5 (即 50 ℃ 保温 1 min,然后以 5 ℃/min 的速度升温至 210 ℃ 并保持 50 min).汽化室温度 230 ℃,分流比为 1:20.

质谱条件:电子轰击离子化(EI),电子能量 70 eV,灯丝发射电流 0.25 mA,电子倍增器电压为 1 050 V,接口温度 220 ℃,离子源温度 190 ℃,质量扫描速率为 100 ~ 450 AMU/s.

3 结果与讨论

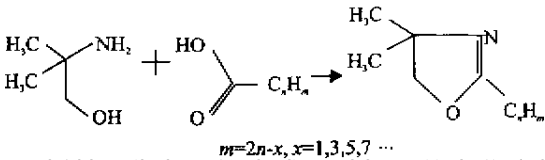
3.1 图谱解析原理及方法

过去的质谱方法难以鉴定长链脂肪酸的结构特性,如双键位置、支链连接点等,因为脂肪酸的甲脂化、三甲基硅烷化衍生物的位置相近,在电子轰击影响下,双键沿着脂肪链明显漂移,将末端羧基

衍生为 N-酰基-吡咯烷或者 β-吡啶甲脂,杂环可以在很大程度上抑制双键的漂移,从而为在质谱图中确定脂肪酸链中双键的位置提供依据.

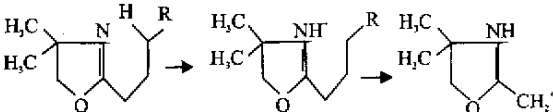
J. Y. Zhang 等在此基础上做了进一步的研究,将脂肪酸转化为不同的 2-链烯基替代杂环,从而提高电荷的稳定性,减少氢键干扰,使样品的 GC/MS 分析呈现规范的图谱^[3,4].

本研究采用 2-氨基-2-甲基丙醇与脂肪酸进行衍生化,生成 2-烯基-4,4-二甲基恶唑,即

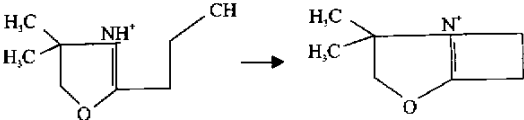


2-烯基取代杂环的生成可以加强放电稳定性,减少生成氢键的可能.对于 18:0 脂肪酸,有如下反应:

1) 基峰 m/z113 是通过重排产生的.



2) 第二大峰 m/z126 则是通过环化反应生成的.



其它脂肪酸也都是如此,图谱中各个重要的峰均含有此杂环部分,因而每种脂肪酸的图谱均按 m/z113 + 14 分布,每断裂一个饱和键加上 14,每断裂一个双键则加上 12 (当 n - 1 碳和 n 碳之间质量峰间距为 12 时,则在 n - 1 碳和 n 碳之间有一个双键).

3.2 试验结果

脂肪酸经 AMP 衍生化后所得衍生物的质量色谱图及总离子流色谱图如图 1 所示,各种脂肪酸衍生物的质谱图如图 2 所示.

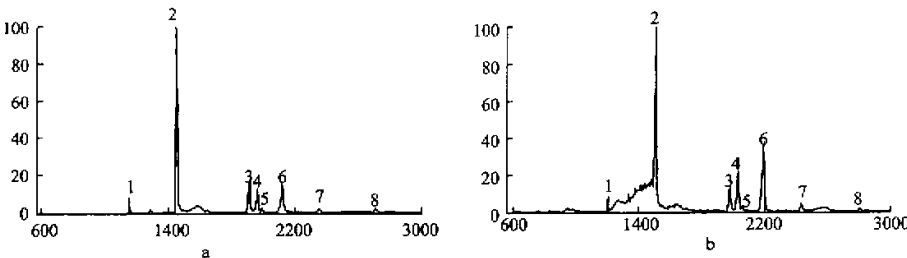


图 1 脂肪酸衍生物总离子流色谱图(右)及质量色谱图(左)

万方数据 Fig.1 TIC chromatography(upper) and mass spectra(lower) of fatty acid derivatives

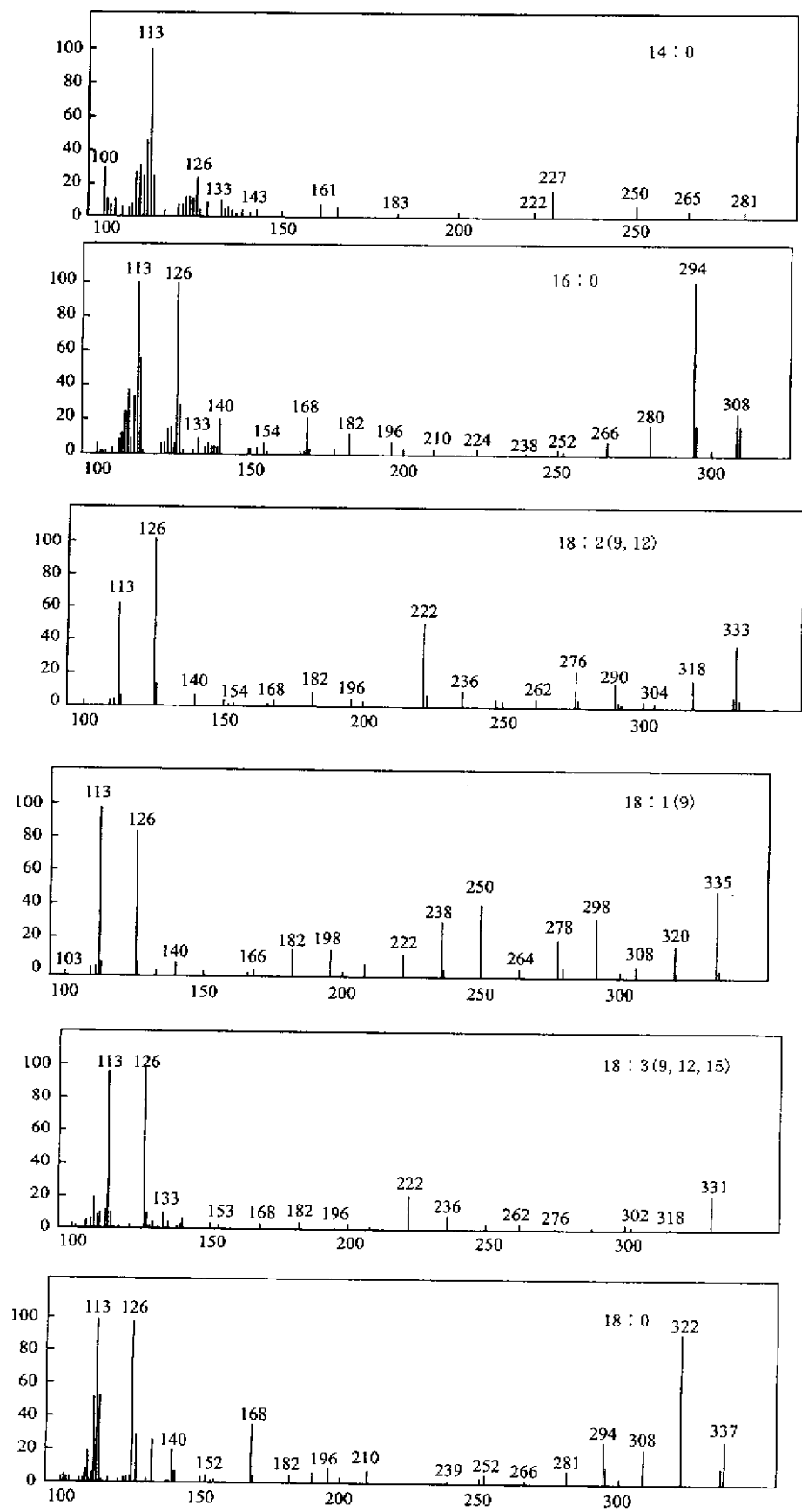


图 2 各种脂肪酸 AMP 衍生物的质量色谱图

Fig.2 Mass spectra of AMP derivatives of each fatty acid

按上述原则对以上质谱进行解析 ,得出番茄皮 渣粗提物中脂肪酸衍生物的组成情况 ,见表 1.

表 1 番茄皮渣粗提物中脂肪酸衍生物 GC/MS 解析

Tab.1 Analysis on the GC/MS spectra of the AMP derivatives of fatty acids in tomato oleoresin extracted from tomato pomace

峰的编号 *	扫描次数	m/z				脂肪酸种类
1	1217	113(C2)	126(C3)	140(C4)	154(C5)	14:0
		168(C6)	182(C7)	196(C8)	210(C9)	
		224(C10)	238(C11)	252(C12)		
		266(C13)	280(C14)			
2	1513	113(C2)	126(C3)	140(C4)	154(C5)	16:0
		168(C6)	182(C7)	196(C8)	210(C9)	
		224(C10)	238(C11)	252(C12)	266(C13)	
		280(C14)	294(C15)	308(C16)		
3	2028	113(C2)	126(C3)	140(C4)	154(C5)	18:0
		168(C6)	182(C7)	196(C8)	210(C9)	
		224(C10)	238(C11)	252(C12)	266(C13)	
		280(C14)	294(C15)	308(C16)	322(C17)	
4	2082	113(C2)	126(C3)	140(C4)	154(C5)	18:1(9)
		168(C6)	182(C7)	196(C8)	208(C9)	
		222(C10)	240(C11)	250(C12)	264(C13)	
		278(C14)	292(C15)	306(C16)		
6	2257	113(C2)	126(C3)	140(C4)	154(C5)	18:2(9 ,12)
		168(C6)	182(C7)	196(C8)	210(C9)	
		224(C10)	238(C11)	252(C12)	266(C13)	
		280(C14)	294(C15)	308(C16)	322(C17)	
7	2512	113(C2)	126(C3)	140(C4)	154(C5)	18:3(9 ,12 ,15)
		168(C6)	182(C7)	196(C8)	208(C9)	
		222(C10)	236(C11)	248(C12)	262(C13)	
		276(C14)	288(C15)	302(C16)	316(C17)	
		330(C18)				

注 经鉴定 5 # 及 8 # 峰均非脂肪酸的 AMP 衍生物.

按照面积归一化法 ,计算出番茄皮渣粗提物中各种脂肪酸的组成情况 ,如表 2 所示.

表 2 各个质量色谱的基本情况及脂肪酸组成

Tab.2 Basic information of each peak and the percentage of each fatty acid

峰编号	扫描次数	出峰时间/min	峰面积	脂肪酸种类	组成比例/%
1	1217	20.033	10464	14:0	2.30
2	1528	25.450	273509	16:0	60.17
3	2025	33.733	55843	18:0	12.28
4	2082	34.683	39095	18:1	8.60
6	2256	37.583	66541	18:2	14.64
7	2512	41.850	9102	18:3	2.00

由以上试验可知 ,AMP 衍生化法较好地解决了不饱和脂肪酸分子中双键的稳定性问题 ,方法简便易行.经 AMP 衍生化后 ,各种脂肪酸基本保持了其

本身原有的结构特征 ,在质谱图中很易于辨认.

番茄红素油树脂中脂肪酸组成以饱和脂肪酸为主 ,约占脂肪酸总量的 75% ,而不饱和脂肪酸的含量只占 25% ,因而本身很稳定 ,这也是番茄红素油树脂能比较稳定地在室温下存放的原因.另外由于油脂脂肪酸组成中以含碳数较少的低级脂肪酸为主 ,其熔点相对较低 ,因而其低温流动性亦较好 ,这些对番茄红素的加工、存放等都是有好处的.但因其中人体必需的脂肪酸含量较低 ,其营养价值 (仅就脂肪酸而言)并不是很高.所以 ,当产品存放条件较理想时 ,在以油脂调节番茄红素质量分数时 ,可以考虑添加一些不饱和脂肪酸、特别是人体必需脂肪酸含量较高的食用油 ,以进一步增强产物的营养保健功能.

参考文献：

- [1] 崔凯. 苏子油资源的开发利用研究[D]. 无锡 : 无锡轻工大学 , 1997.
- [2] 何照范. 保健食品化学及其检测技术[M]. 北京 : 中国轻工出版社 , 1998.
- [3] 赵亚平. 植物油精炼脱臭物中天然 VE 和植物甾醇的超临界 CO 提取与纯化[D]. 无锡 : 无锡轻工大学 , 1999.
- [4] ZHANG J Y , YU Q T , LIU B N , *et al* . Chemical modification in mass spectrometry-2-alkenyl-4 β -dimethyloxazolones as derivatives for the double bond location of long-chain olefinic acids[J]. **Biochemical and Environmental Mass Spectrometry** , 1988 , 15 : 33 ~ 44.