

文章编号 :1009-038X(2000)02-0177-04

番茄籽油的脂肪酸及甘油酯组成分析^①

肖 刚, 孙庆杰, 杨利齐

(无锡轻工大学食品学院, 江苏无锡 214036)

摘要 采用柱层析、气相色谱法和薄层层析法,研究了国内常见的几种番茄籽中油脂含量、脂肪酸组成和甘油酯的结构.番茄籽油含油率为 20%~23%,不饱和脂肪酸质量分数在 70%以上,其中必需脂肪酸——亚油酸质量分数为 50%以上.番茄籽油是一种优质食用油.

关键词 番茄籽 脂肪酸 甘油酯结构 柱层析 气相色谱 薄板层析

中图分类号 :TS207.3 ;TS225.19

文献标识码 :A

Composition of Fatty Acids and Glycerides in Tomato Seed Oil

XIAO gang, SUN Qing-jie, YANG Li-qi

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

Abstract :The composition of fatty acids and glycerides in tomato seed oil were studied by column chromatography, gas chromatography and thin-layer chromatography. The results showed that the oil in tomato seeds was 20%~30%. The unsaturated fatty acids comprised over 70% tomato fatty acids. The main unsaturated fatty acids was linoleic acid(about 50%). Tomato oil was a high quality food oil.

Key words :tomato seeds ; fatty acids ; glycerides ; column chromatography ; gas chromatography ; thin-layer chromatography

油脂不仅是生命能源的主要来源之一,而且具有多种重要的生理功能.植物油脂中富含亚油酸、 γ -亚麻酸等成分,是人体不能合成的必需脂肪酸.缺乏亚油酸会使婴儿产生皮肤干燥及生长迟缓等症状. γ -亚麻酸能防治多种疾病,如老年性痴呆、高血脂、冠心病等^[1].

近年来世界油脂消费总量普遍高于生产量,新油源的开发应引起重视.番茄籽中含有较多的油脂,但是国内外目前尚未工业化生产番茄籽油.由于番茄籽品种不同,番茄籽油的脂肪酸组成也不同,如国外加工用番茄中番茄籽的主要脂肪酸是油

酸(80%以上),不太适合作为食用油^[2].作者对我国番茄籽中脂肪酸的组成及其甘油三酯结构进行分析,探索其是否可以成为新的植物油资源.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

1.1.1 材料 研究中共收集试验 8 个番茄籽品种.其名称与来源如下:

新疆 87-1 新疆番茄酱厂;锡杂 84-2,早杂 003,中蔬四号 江苏省无锡市种籽公司;毛粉 802

① 收稿日期:1999-06-25 修订日期:1999-12-05.

作者简介:肖刚(1958年3月生),男,河南濮阳人,工程师.
万方数据

西安市德赛兴农开发公司 ;佳粉十五 河北省大名县种苗公司 ;Pink king (粉王) 辽宁省种子公

司.
1.1.2 仪器 气相色谱仪 HP-5880A 上海分析仪器厂(组装) 旋转蒸发器 索氏抽提器.

1.2 试验方法

1.2.1 不同品种番茄籽出油率 番茄籽油提取采取索氏抽提法^[3].

1.2.2 番茄籽油脂肪酸测定 采用气相色谱法测定脂肪酸组成. 分别精密称取 0.2 g 油, 经水解、甲酯化后进行气相色谱分析.

1) 甲酯化

精密称取约 0.2 g 油样于 20 mL 的试管中, 加入 0.5 mL 的 NaOH 甲醇溶液 2 mL, 60 °C 水浴加热直至油珠完全溶解 (30 min), 冷却后加入 25% 的 BF_3 甲醇溶液 2 mL, 60 °C 水浴酯化 20 min, 冷却后加入 2 mL 的正己烷, 振摇, 加入 2 mL 饱和的 NaCl 溶液 (盐析) 振摇, 离心取上层有机相于另一试管中并加入少量干燥的无水硫酸钠以除去微量的水, 供分析用^[4].

2) GC 色谱条件

色谱仪 HP-5880A, 具 FID 检测器, 色谱柱 AC-20 (D 0.32 mm $\times$ 30 m) 载气 N_2 , 体积流量 3 mL/min, 尾吹 25 mL/min 燃烧气 H_2 , 30 mL/min 助燃气 O_2 , 50 mL/min 分流比 60:1, 汽化温度 260 °C, 检测器温度 260 °C, 柱程序升温, 起始温度 120 °C 保持 1 min, 然后以 8 °C/min 升到 220 °C, 保持 15 min, 纸速 0.5 cm/min 衰减指数 4, 进样量 0.2 μL .

1.2.3 柱色谱法分离甘油一酯、甘油二酯、甘油三酯 选取不同产地的番茄籽——新疆 87-1、佳粉十五、锡杂 84-2 三种番茄籽油进行柱分离^[5], 分析其甘油一酯、甘油二酯、甘油三酯含量.

1) 硅胶柱制备

将层析柱同接管连接, 称量 30 g 制备好的硅胶于 150 mL 的烧杯中, 加入 50~60 mL 石油醚, 用玻璃棒缓慢搅拌直至赶走气泡. 将均浆通过粉质漏斗倒入层析柱内. 打开活塞使溶剂降至硅胶层上 2 cm, 关闭活塞, 移去粉质漏斗.

2) 分离甘油酯

将样品小心倒入硅胶柱中, 打开活塞, 调节体积流量至 2 mL/min. 再用 5 mL 氯仿冲洗烧杯, 当液面降至硅胶层上 2 mL 时, 将洗涤液倒入柱内. 弃去流出物. 将分液漏斗放置在层析柱上. 加入 200 mL 苯, 并用 500 mL 的圆底烧瓶收集流出液, 流出液含有甘油三酯, 当全部苯都加入柱子中且液面降

至硅胶层上 2 mL 时, 开始加入 200 mL 乙醚与苯体积比为 1/9 的混合物. 用第二只烧瓶收集流出物, 流出物中含有甘油二酯和游离脂肪酸. 当乙醚和苯的混合物全部加入柱中且液面降至 2 cm, 开始加入 200 mL 乙醚, 收集流出物于第三只圆底烧瓶中, 这份流出物为甘油一酯. 将各级收集物减压浓缩去除溶剂. 为了彻底浓缩除去溶剂, 将浓缩后的各级剩余物用少量氯仿溶解并转移至 50 mL 的称量瓶中, 此项步骤重复多次以确保所有油脂彻底转移. 减压浓缩溶剂至干后冷却称重, 再次重复直至前后两次称重差值小于 2 mg.

3) 测定游离脂肪酸

样品中的游离脂肪酸会同甘二酯部分一同流出. 溶解已称重的少许甘二酯, 溶于 25 mL 中性乙醇中, 用 0.05 mol/L 氢氧化钠滴定.

4) 检验分离效果

硅胶色谱法^[6,7]: 分别配制番茄籽油及甘油酯的 30% 氯仿溶液, 在 10 cm $\times$ 20 cm 的硅胶薄板上点样 30 μL , 将薄板放在密闭的盛有 0.5 cm 深的展开剂的玻璃缸中, 展开剂为正己烷-乙醚-甲烷 (体积比为 80:20:2). 当溶剂前沿升至距顶 2 cm 处时, 将板取出, 在通风橱中干燥, 然后将板置于充满饱和碘蒸汽的密闭容器中显色.

比较各级甘油酯及番茄籽油在硅胶板上的斑点, 如果各级甘油酯在胶板上只出现一个斑点, 说明柱层析已分开了各级甘油酯并得到了符合要求的纯度.

5) 各种甘油酯脂肪酸组成的分析

分别精密称取各级甘油酯少许, 采用甲酯化方法^[4], 甲酯化后进行 GC 分析.

2 结果与讨论

2.1 番茄籽的出油率

由表 1 可看出, 几种番茄籽油的含油量 (质量分数) 在 20%~23% 范围之内, 取自河北、辽宁的两种番茄籽的含油量相对较低, 新疆加工用番茄籽含油量较高. 但总的说来不同品种的番茄籽之间含油量差别不大.

2.2 番茄籽油的脂肪酸组成

从表 2 可以看出, 番茄籽品种不同, 其脂肪酸组成有较大差别, 特别是亚油酸含量, 新疆 87-1 亚油酸质量分数在 50%, 而河北佳粉十五的亚油酸质量分数达到 57%, 不饱和脂肪酸总体差别约 5%. 但研究的 8 个品种, 不饱和脂肪酸均由油酸和亚油酸组成, 亚油酸质量分数是油酸的两倍, 其和 (不饱

和脂肪酸含量)都超过 72%。各品种番茄籽油的脂肪酸总体构成均为棕榈酸(C_{16:0})、硬脂酸(C_{18:0})、油酸(C_{18:1})、亚油酸(C_{18:2})和花生酸(C_{20:0})。新疆番茄籽油的脂肪酸气相色谱如图 1 所示。

表 1 不同品种番茄籽的出油率

Tab.1 Grude oil Content of seeds of different tomato varieties

品种	番茄籽质量/g	粗油/g	出油率/%
新疆 87-1	6.1397	1.3559	22.08
锡杂 84-2	7.2546	1.5361	21.17
早杂 003	6.5380	1.4292	21.86
中蔬四号	8.4316	1.8745	22.23
锡粉一号	6.6016	1.4375	21.78
毛粉 802	5.7872	1.15923	20.03
佳粉十五	5.3627	1.0706	19.96
Pink King(粉王)	5.4703	1.0825	19.79

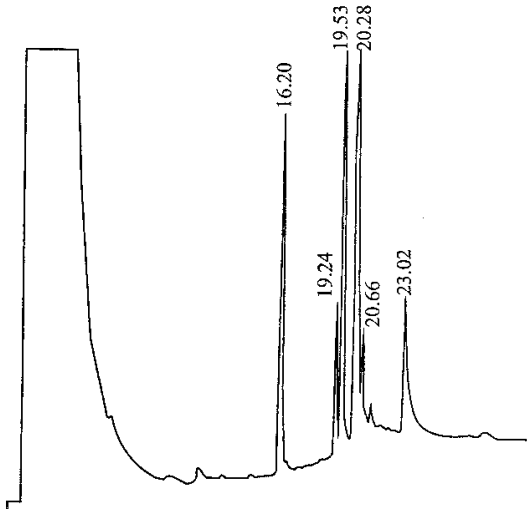


图 1 新疆番茄籽油的脂肪酸 GC 图

Fig.1 Gas chromalograms of fatty acids in tomato seeds

表 2 不同品种番茄籽油脂肪酸组成

Tab.2 Fatty acid composition in different varieties of tomato seed oil

品种	饱和脂肪酸质量分数/%				不饱和脂肪酸质量分数/%		
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	合计	C _{18:1}	C _{18:2}	合计
新疆 87-1	18.40	6.74	2.66	27.80	22.27	49.93	72.20
锡杂 84-2	14.83	5.22	2.04	22.09	22.39	55.52	77.91
早杂 003	16.79	4.67	2.22	23.68	19.63	56.69	76.20
中蔬四号	17.41	4.40	1.94	23.75	22.36	53.89	76.25
锡粉一号	19.72	4.52	1.92	26.16	20.24	53.60	73.84
毛粉 802	18.33	5.84	2.00	26.17	22.98	50.85	73.83
佳粉十五	15.23	4.93	2.22	22.38	20.26	57.36	77.62
Pink King(粉王)	16.42	5.33	2.05	23.80	24.44	51.76	76.20

2.3 番茄籽油的甘油酯组成

通过柱层析(液固吸附色谱)分析了 3 种不同产地的番茄籽油的甘油酯组成,由于在甘二酯馏分中包含有游离脂肪酸,作者用稀 NaOH 溶液滴定,测定出番茄籽油中游离脂肪酸质量分数,从而得出番茄籽油各种油酯和游离脂肪酸的质量分数,其结果见表 3、表 4,游离脂肪酸质量分数由(1)式计算得到。

表 3 甘油二酯中游离脂肪酸的质量分数

Tab.3 The content of free fatty acids in diglyceride.

品种	甘油二酯质量/g	NaOH 溶液/mL	ω/%
新疆 87-1	0.0082	0.11	19.08
河北佳粉十五	0.0092	0.13	20.1
锡杂 84-2	0.0084	0.11	18.63

表 4 番茄籽油经柱色谱分离所得各种甘油酯的质量

Tab.4 The amount of three kinds of glycerides in tomato seed oil seperated by column chromatograpy

品种	上柱油量/g	甘油三酯质量/g	甘油二酯质量/g	甘油一酯质量/g
新疆 87-1	1.501 3	1.241 0	0.145 1	0.078 1
河北佳粉十五	1.500 0	1.285 5	0.154 8	0.082 5
锡杂 84-2	0.642 5	0.564 7	0.045 1	0.023 5

$w = (V \times N \times M) / (10 \times G)$ (1)

式中：

w ——甘油二酯中游离脂肪酸质量分数；

V ——滴定用去的 NaOH 溶液体积(mL)；

N ——浓度 0.5 mol/L 的 NaOH 甲醇溶液；

M ——游离脂肪酸摩尔质量(以油酸计 $M = 284.47 \text{ g/mol}$)；

G ——甘二酯馏分(含游离脂肪酸)取样量(g).

由表 3 和表 4 得出表 5,从中可以看出番茄籽油主要以三酯形式存在(质量分数 82% 以上). 游离脂肪酸占 1.5%~2.5%.

表 5 番茄籽油中各种甘油酯的质量分数

Tab.5 The content of glycerides in tomato seed oil

品 种	甘油三酯质量分数/%	甘油二酯质量分数/%	甘油一酯质量分数/%	游离脂肪酸质量分数/%
新疆 87-1	82.66	7.79	5.20	1.84
河北佳粉十五	85.70	8.00	5.50	2.00
江苏锡杂 8-42	87.89	5.55	3.66	1.30

表 6 新疆 87-1 甘油酯脂肪酸组成

Tab.6 Fatty acid composition in glycerides from Xingjiang 87-1

甘 油 酯	饱和脂肪酸质量分数/%				不饱和脂肪酸质量分数/%		
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	合计	C _{18:1}	C _{18:2}	合计
甘油三酯	18.58	4.14	1.15	25.87	22.13	54.00	76.13
甘油二酯	18.56	4.98	1.88	25.42	54.17	74.58	
甘油一酯	30.68	4.64	2.36	37.68	22.99	39.33	62.32

表 7 河北佳粉十五甘油酯脂肪酸组成

Tab.7 Fatty acid composition in glycerides from Hebei Jiafen 15

甘 油 酯	饱和脂肪酸质量分数/%				不饱和脂肪酸质量分数/%		
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	合计	C _{18:1}	C _{18:2}	合计
甘油三酯	19.17	4.36	0.99	24.52	16.27	59.21	75.48
甘油二酯	21.90	4.68	3.00	29.58	16.75	53.67	70.42
甘油一酯	28.13	8.43	3.78	40.34	15.91	43.75	59.66

表 8 江苏锡杂 84-2 甘油酯脂肪酸组成

Tab.8 Fatty acid composition in glycerides from Jiangsu Xizha 84-2

甘 油 酯	饱和脂肪酸质量分数/%				不饱和脂肪酸质量分数/%		
	C _{16:0}	C _{18:0}	C _{20:0}	合计	C _{18:1}	C _{18:2}	合计
甘油三酯	14.22	5.03	1.86	21.11	22.55	56.34	78.89
甘油二酯	23.71	3.96	1.46	29.13	18.99	51.88	70.87
甘油一酯	20.69	9.77	9.64	40.10	18.27	41.63	59.90

(上接第 180 页)

3 结论

我国每年很多番茄酱厂将大量的番茄渣(皮籽)作为下脚料废弃. 通过对番茄籽油的研究, 可以认为番茄籽是一种很有开发和应用价值的油料资源. 番茄皮中含有较多的番茄红素, 最近 6~8 年番茄红素的功能引起国外学者的高度重视, 番茄红素

制品近几年已商品化, 在欧美国家甚为畅销, 从番茄皮中提取番茄红素具有诱人的前景^[8]. 番茄籽油具有大量的必需脂肪酸——亚油酸, 其营养价值与菜籽油类似, 是一种营养价值很高的食用油. 我国目前大多数油厂原料不足, 综合开发番茄皮籽很有实际意义.

参考文献

[1] 关洁雯, 林炜铁, 姚汝华. 被孢霉产 γ - 亚麻酸的补料工艺研究[J]. 食品与发酵, 1998, 24(5) : 18~20

[2] TAKASOVA J, DRDAK M, MINAROVICOVA I. Characteristics of Lipids in tomato seeds[J]. Nahrung, 1995, 39(3) : 244

[3] 宁正祥. 食品成份分析手册[M]. 北京 中国轻工业出版社, 1998, 145~146

[4] 王肇慈. 粮油食品品质分析[M]. 北京 中国轻工业出版社, 1994. 100~103

[5] 杨琳. 改良吕种与柏皮油甘油三酯结构分析及类双脂(CBE)的研制[D]. 无锡 无锡轻工大学, 1992. 2~11

[6] 林志勇. 乌柏皮油酶促定向醛交换剂改性制取代双脂的研究[D]. 无锡 无锡轻工大学, 1996, 36~45

[7] 孙庆杰, 丁霄霖. 番茄红素的保健作用与开发[J]. 食品与发酵工业, 1997, 23(4) : 72~75

[8] 孙庆杰, 丁霄霖. 超临界 CO_2 萃取番茄红素的初步研究[J]. 食品与发酵工业, 1998, 24(1) : 3~6

(责任编辑 秦和平)