

利用 UPLC-QTOF-MS 研究番茄籽成分

杨文江^{1,2}, 赵鹏宇^{1,2}, 焦利卫^{1,2}, 王欢欢^{1,2}, 额尔敦巴雅尔^{1,2*}

¹河北省植物天然色素产业技术研究院; ²晨光生物科技集团股份有限公司, 邯郸 057250

摘要:为了更好的利用番茄籽, 本文采用超高效液相-串联四级杆飞行时间质谱(UPLC-QTOF-MS)分别对三种溶剂浸提番茄籽得到的提取物成分进行分析比较。研究结果表明, 此方法可有效地将各种化合物分离开来, 其中番茄籽正己烷提取物中鉴定出 10 种化合物, 番茄籽乙醇提取物中鉴定出 16 种化合物, 番茄籽丙酮提取物中鉴定出 9 种化合物。

关键词:超高效液相-串联四级杆飞行时间质谱; 番茄籽; 提取物; 化学成分

中图分类号: Q946-3

文献标识码: A

DOI: 10.16333/j.1001-6880.2018.S.018

Chemical Composition of Tomato Seed by UPLC-QTOF-MS

YANG Weng-jiang^{1,2}, ZHAO Peng-yu^{1,2}, JIAO Li-wei^{1,2}, WANG Huan-huan^{1,2}, Eerdunbayaer^{1,2*}

¹Hebei Industrial Technology Institute of Plant Natural Pigments;

²Chenguang Biotech Group Limited Corporation, Handan 057250, China

Abstract: The chemical compounds of tomato seed extracts were studied by the ultra-performance liquid chromatography quadrupole time of flight mass spectrometry (UPLC-Q-TOF-MS). Three different extraction solvents were used to produce tomato seeds extracts. Research results showed that this method can separated the various compounds effectively. The result showed that it had 10 compounds in n-hexane extract, 16 compounds in ethanol extract and 9 compounds in acetone extract.

Key words: UPLC-QTOF-MS; tomato seed; extract; chemical composition

番茄又名西红柿、洋柿子, 原产于美洲, 因其果实营养丰富, 风味独特, 在我国南北方广泛种植。番茄除鲜食外, 主要用于加工制成番茄酱。加工制成番茄酱过程中产生了大量的副产物—番茄渣, 其中主要是番茄籽^[1,2]。目前番茄籽的主要用途是番茄籽油, 但番茄籽含油量仅 20% 左右, 1 吨新鲜番茄只含有不到 3 kg 番茄籽, 最多只能压榨出 300 ~ 500 mL 番茄籽油, 导致纯番茄籽油售价高^[3,4]。为了更大限度的开发利用番茄籽, 增加番茄加工工业副产值以降低番茄籽油的价格, 本文分别对三种溶剂浸提番茄籽所得提取液成分进行研究, 为番茄籽资源的充分利用打下理论基础。

番茄籽提取物中成分较多, 采用高效液相色谱(High performance liquid chromatography, HPLC)分析技术很难将多种成分分离开, 而 UPLC-QTOF-MS 技术在化学成分分析上有着举足轻重的作用, 其中超高效液相色谱(Ultra performance liquid chromatog-

raphy, UPLC) 有着强大的分离作用, 是目前分离复杂成分最有效的方法之一, 与传统的 HPLC 相比, UPLC 的速度、灵敏度及分离度分别是 HPLC 的 9 倍、3 倍及 1.7 倍。而超高效液相色谱与四级杆飞行时间质谱(Quadrupole time of flight mass spectrometry, QTOF-MS) 联用对天然产物成分分析起到极大的推动作用, QTOF-MS 可在宽质量范围内实现高分辨, 得到物质准确的分子量; 能够获得真实的同位素峰形分布, 得到未知物的分子式, 具有高灵敏度、高选择性以及高效快速的特点^[5]。因此本文采用 UPLC-QTOF-MS 技术对三种样品进行化学成分分析。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

新疆番茄籽、乙醇、正己烷、丙酮、异丙醇(HPLC 级), 乙腈(HPLC 级), 超纯水。DK-98-2 型水浴锅: 天津泰斯特公司; CF41 型结晶器: 北京优莱博公司; JJ-1 型搅拌器: 常州国华公司; R201L + W2—100 旋转蒸发仪: 上海申生科技公司; SAgilentPoroshell 120 SB-C₁₈ 色谱柱(4.6 mm × 150 mm, 2.7 μm), Acquity

UPLC 与 G2 QTOF 联用系统:美国 Waters 公司。甲醇:色谱纯;天津市永大化学试剂公司。

1.1.1 样品制备

将番茄籽粉碎,进行正己烷提取 3 h,料液比 1:3,300 目滤布过滤得正己烷提取物;用 70% 乙醇进行提取 3h,料液比 1:3,300 目滤布过滤得乙醇提取物;利用 70% 丙酮提取 3h,料液比 1:3,300 目滤布过滤得丙酮提取物;将上述提取液浓缩,进行 UPLC-QTOF-MS 分析。

1.1.2 色谱条件

色谱柱为 ACQUITY UPLC BEH C₁₈ 色谱柱(2.1 × 150 mm,1.7 μm);柱温 40 °C;梯度洗脱溶剂 A 为异丙醇:乙腈(1:1),B 为 0.2% 甲酸水溶液,梯度洗脱程序如下:60% A(0 ~ 2 min),60% (2 ~ 35 min),84% ~ 100% A (35 ~ 85 min),100% A (85 ~ 95

min),100% ~ 84% A(95 ~ 100 min),84% ~ 60% A (100 ~ 115 min),60% A(115 ~ 120 min);流速为 0.2 mL · min⁻¹;进样量为 10 μL。

1.1.3 质谱条件

电喷雾电离(ESI)离子源,质量扫描范围(m/z) 100 ~ 2000,毛细管电压为 3 kV(负离子模式),样品锥电压 40 V,提取锥电压 4 V,源温 110 °C,脱溶剂气温度 300 °C,脱溶剂气流速度 700 L/h。

2 结果与分析

2.1 正己烷提取物成分定性分析

结合文献^[6-15]及液质数据对正己烷提取番茄籽所得提取物成分进行定性分析,共分析鉴定出 10 种物质,其中黄酮类 1 种,脂肪酸类 2 种,甘油二酯类 3 种,甘油三酯类 4 种。详细结果见表 1。

表 1 正己烷提取物检出成分

Table 1 The components of n-hexane extract

序号 No.	保留时间 tR (min)	化合物 Compound	[M-H] ⁻	分子式 Molecular formula	分类 Class
1	3.04	甲基补骨脂甲素 Methyl psoraben	337.1423	C ₂₁ H ₂₂ O ₄	黄酮 Flavone
2	20.70	亚油酸 Linoleic acid	279.2330	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	脂肪酸 Fatty acid
3	26.05	油酸 Oleic acid	281.2474	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	脂肪酸 Fatty acid
4	53.08	DG[19:1(9Z)/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	679.5389	C ₄₄ H ₇₂ O ₅	甘油二酯 Diglyceride
5	58.18	DG[19:0/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	681.3093	C ₄₄ H ₇₄ O ₅	甘油二酯 Diglyceride
6	63.24	DG[19:0/22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	683.5653	C ₃₉ H ₇₆ N ₂ O ₇	甘油二酯 Diglyceride
7	63.99	TG[18:3(6Z,9Z,12Z)/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/ 22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	971.7214	C ₆₅ H ₉₆ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
8	67.30	TG[22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/18:2(9Z,12Z)/22:6 (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	973.7363	C ₆₅ H ₉₈ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
9	71.67	TG[22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/18:3(9Z,12Z,15Z)/ 22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	975.7522	C ₆₅ H ₁₀₀ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
10	75.40	TG[22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/18:2(9Z,12Z)/ 22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	977.7623	C ₆₅ H ₁₀₂ O ₆	甘油三酯 Triglyceride

2.2 番茄籽乙醇提取物成分定性分析

结合文献^[6-15]及液质数据对乙醇提取番茄籽所得提取物成分进行定性分析,共分析鉴定出 16 种物质,其中脂肪酸 6 种、磷脂 5 种、甘油二酯 1 种、甘油三酯 4 种,详细结果见表 2。

2.3 番茄籽丙酮提取物成分定性分析

结合文献^[6-15]及液质数据对乙醇提取番茄籽所得提取物成分进行初步的定性分析,共分析鉴定出 9 种物质,其中黄酮 1 种、脂肪酸 1 种、磷脂 2 种、甘油二酯 2 种、甘油三酯 3 种,详细结果见表 3。

3 结论

通过利用 UPLC-QTOF-MS 分析技术,分别对番茄籽正己烷、乙醇、丙酮提取物进行了成分定性分析。其中番茄籽正己烷提取物中检出 10 种化合物,番茄籽乙醇提取物中检出 16 种化合物,番茄籽丙酮提取物中检出 9 种化合物,去除重叠成分,番茄籽提取物中共鉴定出 23 种物质。主要是甘油三酯、甘油二酯、脂肪酸、磷脂、黄酮成分。分析表明番茄籽可以开发高端油脂类物质,剩余渣滓可用做饲料进行综合利用。

表2 乙醇提取物成分
Table 2 The components of ethanol extract

序号 No.	保留时间 tR (min)	化合物 Compound	[M-H] ⁻	分子式 Molecular formula	分类 Class
1	20.70	亚油酸 Linoleic acid	279.2402	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	脂肪酸 Fatty acid
2	26.05	油酸 Oleic acid	281.2559	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	脂肪酸 Fatty acid
3	38.63	22-羟基二十二碳酸 22-Alkyl twenty-two carbonic acid	355.3290	C ₂₂ H ₄₄ O ₃	脂肪酸 Fatty acid
4	41.74	2-羟基二十三碳酸 2-Alkyl twenty-three carbonic acid	369.3447	C ₂₃ H ₄₆ O ₃	脂肪酸 Fatty acid
5	45.00	3-羟基二十四碳酸 3-Alkyl twenty-four carbonic acid	383.3603	C ₂₄ H ₄₈ O ₃	脂肪酸 Fatty acid
6	46.49	PE[18:3(9Z,12Z,15Z)/18:1(9Z)]	738.5152	C ₄₁ H ₇₄ NO ₈ P	磷脂 Phospholipid
7	49.89	PC[18:2(9Z,12Z)/P-18:1(9Z)]	802.5676	C ₄₃ H ₈₂ NO ₁₀ P	磷脂 Phospholipid
8	51.60	2-羟基二十六碳酸 2-Alkyl twenty-six carbonic acid	411.3916	C ₂₆ H ₅₂ O ₃	脂肪酸 Fatty acid
9	56.94	PC[16:0/15:1(9Z)]	716.5309	C ₃₉ H ₇₆ NO ₈ P	磷脂 Phospholipid
10	57.76	PC[15:1(9Z)/18:1(9Z)]	742.5465	C ₄₁ H ₇₈ NO ₈ P	磷脂 Phospholipid
11	61.25	PS[19:0/20:0]	832.6146	C ₄₅ H ₈₈ NO ₁₀ P	磷脂 Phospholipid
12	63.21	DG[19:0/22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	683.5653	C ₃₉ H ₇₆ N ₂ O ₇	甘油二酯 Diglyceride
13	64.01	TG[18:3(6Z,9Z,12Z)/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	971.7207	C ₆₅ H ₉₆ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
14	71.67	TG[22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/18:3(9Z,12Z,15Z)/22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	975.7520	C ₆₅ H ₁₀₀ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
15	74.22	TG[14:0/18:3(9Z,12Z,15Z)/20:4(5Z,8Z,11Z,14Z)]	882.6588	C ₅₅ H ₉₂ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
16	79.06	TG[18:2(9Z,12Z)/14:0/18:3(9Z,12Z,15Z)]	823.6894	C ₅₃ H ₉₂ O ₆	甘油三酯 Triglyceride

表3 丙酮提取物成分
Table 3 The components of acetone extract

序号 No.	保留时间 tR (min)	化合物 Compound	[M-H] ⁻	分子式 Molecular formula	分类 Class
1	2.99	甲基补骨脂甲素 Methyl psoralen	337.1518	C ₂₁ H ₂₂ O ₄	黄酮 Flavone
2	44.96	3-羟基二十四碳酸 3-Alkyl twenty-four carbonic acid	383.3603	C ₂₄ H ₄₈ O ₃	脂肪酸 Fatty acid
3	48.43	PG[18:1(9Z)/22:4(7Z,10Z,13Z,16Z)]	823.5567	C ₄₆ H ₈₁ O ₁₀ P	磷脂 Phospholipid
4	48.38	PG[P-16:0/22:1(11Z)]	787.5931	C ₄₄ H ₈₅ O ₉ P	磷脂 Phospholipid
5	58.1	DG[19:0/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	679.5380	C ₄₄ H ₇₂ O ₅	甘油二酯 Diglyceride
6	63.21	DG[19:0/22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	683.5653	C ₃₉ H ₇₆ N ₂ O ₇	甘油二酯 Diglyceride
7	64.00	TG[18:3(6Z,9Z,12Z)/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/22:6(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	971.7207	C ₆₅ H ₉₆ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
8	71.73	TG[22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)/18:3(9Z,12Z,15Z)/22:5(7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)]	975.7520	C ₆₅ H ₁₀₀ O ₆	甘油三酯 Triglyceride
9	79.06	TG[18:2(9Z,12Z)/14:0/18:3(9Z,12Z,15Z)]	823.6894	C ₅₃ H ₉₂ O ₆	甘油三酯 Triglyceride

参考文献

- 1 Luo JX(罗家星),Zhang B(张彬),Deng DP(邓丹雯),*et al.* Separation and analysis of unsaponifiable matters in tomato seed oil[J]. *J Chin Cereal Oil Ass* (中国粮油学报),

2015,11:125-128.

- 2 Zhou Q(周琦),Hung FH(黄凤洪),Yang M(杨涓),*et al.* Volatile components of tomato seed oil[J]. *China Oils Fats* (中国油脂),2016,9:46-50.

(下转第206页)