

# 番茄红素在体内代谢中的几何异构体组成变化

李京<sup>1</sup>, 惠伯棣<sup>2,\*</sup>

(1.首都师范大学生命科学学院, 北京 100037; 2.北京联合大学应用文理学院, 北京 100083)

**摘要:**目的: 探索天然番茄红素分子在大鼠体内吸收、转运和贮存过程中的几何异构体组成的变化。方法: 用天然番茄红素萃取物一次灌喂雄性SD大鼠后, 收集其粪便、小肠壁、血清及肝脏, 萃取其中的类胡萝卜素组分, 用C<sub>30</sub>-HPLC-PDA检测萃取物中番茄红素几何异构体的组成。结果: 天然番茄红素在大鼠体内吸收、转运和贮存过程中几何异构体组成发生了显著变化, 顺式异构体的比例大幅度上升。这一变化被证实发生在血清中。这一结果对天然番茄红素在体内的代谢研究具有重要意义。

**关键词:** 番茄红素; 几何异构; 代谢

## Variation in Geometrical Isomer Composition of Lycopene in Rat Body

LI Jing<sup>1</sup>, HUI Bo-di<sup>2,\*</sup>

(1. College of Life Science, Capital Normal University, Beijing 100037, China;

2. College of Arts and Science, Beijing Union University, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Objective: This study aimed at investigation into variation in geometrical isomer composition of natural lycopene in absorption, transportation and storage in rat body. Method: Experimentally, after a single gastric administration of nature lycopene extract, the feces, the wall tissues of small intestine, serum and liver of male SD rats were collected. Total carotenoid fraction was extracted from those and detected by C<sub>30</sub>-HPLC-PDA. Results: Data of HPLC analysis suggested that the isomer composition of lycopene fraction varies drastically during its absorption, transportation and storage in rat body. The total amount of Z-isomers increases significantly. It was proved that this change takes place in serum. This result shows an importance in study on lycopene metabolism *in vivo*.

**Key words:** lycopene; geometrical isomerisation; metabolism

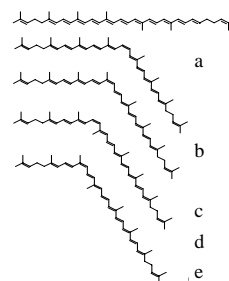
中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)09-0591-04

已有研究证明, 番茄红素具有多种防、治疾病的功能, 如防治前列腺疾病<sup>[1-2]</sup>。因此, 被越来越多地考虑应用在药品和功能性食品中<sup>[3]</sup>。番茄红素分子中的11个共轭及两个非共轭C-C双键赋予其形成多种几何异构体的可能性(图1)。并且, 不同的几何异构体所执行的生物学功能不同, 有着不同的生物学效价<sup>[4]</sup>。因此, 对番茄红素异构体的研究在探讨其防治疾病功能方面具有显著的意义。

目前, 已知的番茄红素在动物和人体内的吸收、转运和贮藏方面的研究结果可概括为: 番茄红素从消化道被摄入后经小肠吸收进入血清, 然后被转运到肝脏贮



a.全反式异构体; b.15-顺式异构体; c.13-顺式异构体; d.11-顺式异构体; e.9-顺式异构体

图1 番茄红素几何异构体分子结构

Fig.1 Molecular structures of lycopene geometrical isomers

收稿日期: 2008-05-22

基金项目: 北京市自然科学基金对外合作项目(SZ200511417020)

作者简介: 李京(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为番茄红素生物学功能。E-mail: bodi\_hui@ygi.edu.cn

\* 通讯作者: 惠伯棣(1959-), 男, 教授, 博士, 研究方向为类胡萝卜素生物化学。E-mail: bodi\_hui@ygi.edu.cn

存(图2)。当需要时,番茄红素可从肝脏中调出,再经血清运输至靶器官(如前列腺等)。

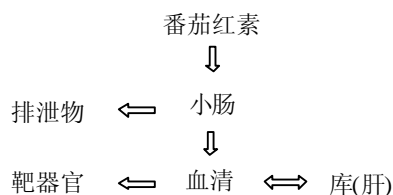


图2 番茄红素在体内的吸收和转运过程示意图

Fig.2 Diagram of lycopene absorption and transportation *in vivo*

在本研究中,采用 C<sub>30</sub>-HPLC-PDA 分析技术<sup>[5-9]</sup>,以大鼠为研究对象,追踪检测番茄红素分子在粪便、消化道、血液、肝脏的几何异构体组成,以发现番茄红素分子从摄入、吸收、运输以及储存过程中分子构型的变化。找出构型变化发生的位点。旨在对揭示番茄红素在体内的代谢机理提供理论基础。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

番茄果实萃取物(新疆红帆生物科技有限公司) 为番茄果皮的超临界 CO<sub>2</sub> 流体萃取物,其总类胡萝卜素含量为 92.0%(W/W)。

正己烷、甲醇、乙醇、丙酮(分析纯) 北京化工厂;乙腈和乙酸乙酯等(色谱纯) 迪马公司。

### 1.2 仪器

岛津 Multispec-1501 型紫外-可见光分光光度计和 Waters 1525 系统 HPLC, 配备 PDA-2996 二极管阵列检测器。

### 1.3 实验动物

SD 雄性大鼠,体重 350 ± 10g,购自北京大学医学部动物实验中心。

### 1.4 方法

#### 1.4.1 灌喂剂量和采样时间选择

在本研究中,选用的番茄红素摄入剂量为在番茄红素血清动力学研究中使用的剂量,即番茄红素在血清中含量达到最高水平所需要的最小剂量,为 5.25mg/次·只,折合人体标准体重摄入量 60kg 的成人 60mg/人·次。番茄红素在血清中 3h 达到最高水平。因此,血清样品和肝脏样品的采集时间为灌喂后 3h。

#### 1.4.2 灌喂液配制

番茄红素油树脂的浓缩纯化:将番茄红素油树脂在丙酮中溶解,过滤除去不溶物,真空蒸发掉部分溶剂,常温放置 6h,即可看到番茄红素晶体析出。得到的晶体用正己烷重结晶一次,收集晶体充氮避光-16℃保存。

称取一定量的番茄红素样品,定溶于 100ml 豆油中。用分光光度计测量其 475nm 处吸光度,并根据下面的郎比定律计算其番茄红素含量<sup>[4]</sup>,并最终配制成为 5.25mg/ml 的浓度。

$$x = (A \times y) / A_{1cm} \times 100$$

式中, x 为样品中所含组分的含量(g); y 为样品溶液的体积(ml); A 为样品的组分 475nm 吸光度(mV); A<sub>1cm</sub> 为吸光系数,定义为在 1cm 光程长的比色杯中 1%(W/V) 浓度溶质的理论吸收值,在此采用值为番茄红素 e=3400。

#### 1.4.3 实验动物灌喂与检测样品的收集

雄性 SD 大鼠 10 只,每只灌喂 1ml 灌喂液。灌喂 3h 后将大鼠麻醉立刻将其股动脉放血,取大鼠全血约 8ml,新鲜血液经冰冻离心机 4℃ 6000r/min 离心 6min,取上层血清 4ml。

处死大鼠后,取肝脏 2g。取约 10cm 长小肠,用眼科剪顺着肠道方向剪开小肠,将剪开后的小肠放入生理盐水中用镊子夹注肠壁一端小心清洗,反复清洗去除肠内食糜等内容物,直至肠壁为白色,洗出液澄清。注意清洗过程方法要柔和,以免因用力过猛使小肠内壁绒毛脱落。将大鼠肝脏和肠壁组织用组织匀浆器,加入约 5ml 生理盐水,进行细胞破碎。分别收集组织匀浆液 4ml,准备提取番茄红素。

另取雄性 SD 大鼠 10 只,每只灌喂 1ml 样品。收集大鼠 24h 的粪便 2g,加入 5ml 生理盐水,用研钵磨碎后,收集 4ml 研磨液待用。

#### 1.4.4 番茄红素的萃取与浓缩

本研究中所采用萃取大鼠器官中总类胡萝卜素的方法参照 Khachik F 于 1992 年的报道<sup>[10]</sup>,并优化。其中,第一萃取试剂乙醇换为甲醇,以提高番茄红素的萃取率。实验中,向大鼠血清、肝脏匀浆液、肠壁匀浆液以及粪便研磨液中加入 4ml 甲醇后振荡 30s 沉淀蛋白。再向带有蛋白沉淀的悬浊液中加入 6ml 正己烷,振荡 10min 对番茄红素进行萃取。后以 4600r/min 离心 10min,取正己烷层上清液 3ml。最后用 N<sub>2</sub> 吹干至 0.5ml,准备用于高效液相分析。

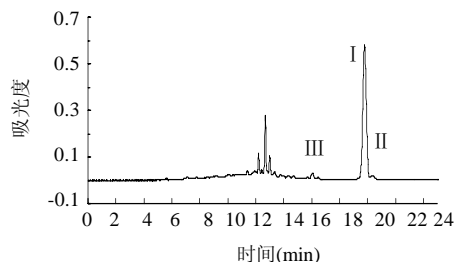
#### 1.4.5 萃取物的 C<sub>30</sub>-HPLC-PDA 分析

在本研究中,对灌喂液、粪便、肠壁组织、血清和肝脏样品的萃取物中番茄红素的异构体组成进行了测定。用于本项研究的 C<sub>30</sub>-HPLC-PDA 设备具有良好的稳定性和重现性(<7%)。HPLC 条件:色谱柱: YMC Carotenoid S-5(4.6 × 50mm); 流动相 A: 乙腈-甲醇(3:1, V/V); 流动相 B: MTBE; 流动相 A 与 B 中分别加入 0.05%(V/V)三乙胺; 线性梯度洗脱: B 在 8min 内由 0 增加至 55%(V/V); 8~25min 内 B 维持 55%; 流速:

1.0ml/min; 检测波长: 475nm; PDA 光谱收集范围 300~600nm; 进样量: 20ml。参照惠伯棣等的报道<sup>[3]</sup>, 根据组分的色谱行为和光谱特征对番茄红素全反式异构体进行鉴定。

## 2 结果与分析

### 2.1 灌喂液中番茄红素几何异构体组成的测定



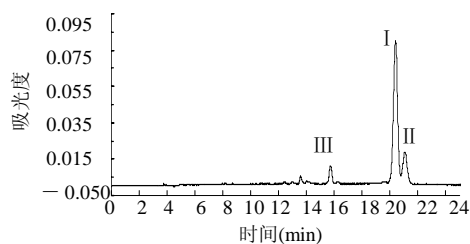
I. 全反式异构体; II. 5- 顺式异构体; III. 9- 顺式异构体。

图3 番茄红素样品 C<sub>30</sub>-HPLC-PDA 色谱图  
Fig.3 HPLC chromatogram of raw material extract

图3为番茄红素灌喂样品 C<sub>30</sub> 分离柱高效液相色谱图。其中 I 为番茄红素全反式异构体; II 为 5- 顺式异构体; III 为 9- 顺式异构体。色谱图显示原料中 99% 的番茄红素为全反式构型。只含有极少数的顺式异构体。

### 2.2 粪便中番茄红素几何异构体组成的测定

为检验异构化现象是否发生在消化系统中, 本实验首先对消化后(即粪便)中的番茄红素组分进行分离、测定。对粪便进行测定的结果表明: 其中的番茄红素组分中见有明显的顺式异构体生成。图4为粪便萃取物高效液相色谱图。峰 I 是全反式异构体; II 为 5- 顺式异构体; III 为 9- 顺式异构体。与灌喂液中番茄红素异构体比例相似, 说明番茄红素并未在大鼠消化道内发生明显异构化。

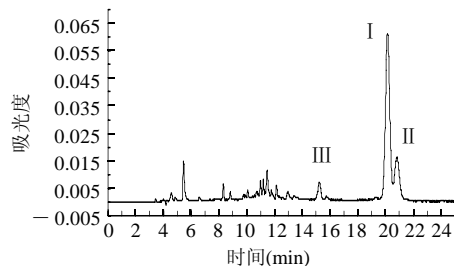


I. 全反式异构体; II. 5- 顺式异构体; III. 9- 顺式异构体。

图4 粪便萃取物高效液相色谱图  
Fig.4 HPLC chromatogram of feces extract

### 2.3 肠壁组织番茄红素的测定

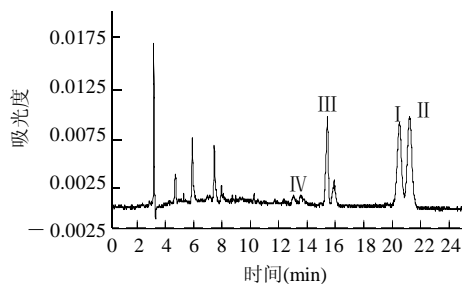
图5为大鼠肠壁组织萃取物 C<sub>30</sub> 分离柱高效液相色谱图。其中 I 为番茄红素全反式异构体; II 为 5- 顺式异构体; III 为 9- 顺式异构体。从图5中可以看出: 与灌喂液相比, 番茄红素顺式异构体的比例并没有显著增加,



I. 全反式异构体; II. 5- 顺式异构体; III. 9- 顺式异构体。

图5 肠壁萃取物高效液相色谱图  
Fig.5 HPLC chromatogram of small intestine extract

### 2.4 血清中番茄红素的测定



I. 全反式异构体; II. 5- 顺式异构体; III. 9- 顺式异构体 IV. 13- 顺式异构体。

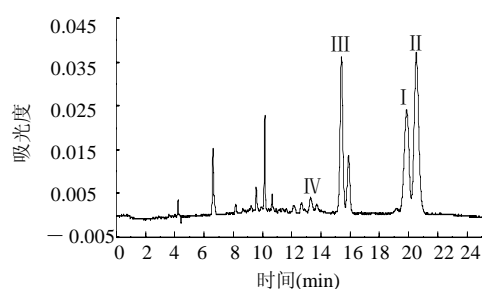
图6 血清萃取物高效液相色谱图  
Fig.6 HPLC chromatogram of serum extract

图6为血清萃取物高效液相色谱图。其中 I 为全反式异构体; II 为 5- 顺式异构体; III 为 9- 顺式异构体; IV 为 13- 顺式异构体。结论很明显: 相当数量的全反式番茄红素分子在血清中发生了顺式异构化。三种顺式异构体之和达到 68% (总顺式异构体峰面积 / 总番茄红素组分峰面积)。实验结果表明: 血清为番茄红素被吸收后首先发生异构化的部位。这可能与血清中存在的番茄红素运输载体有关。番茄红素由消化系统进入血液输送系统后需要通过血液输送到全身各靶器官, 而这段过程是一段较长距离的位移。文献报道顺式异构体溶解性要好于全反式异构体, 因此可以推测血液中的某种蛋白使番茄红素顺式异构化, 这从能量的角度更便于目标分子的“长途”运输。

### 2.5 肝组织中番茄红素几何异构体组成的测定

图7为大鼠肝脏萃取物高效液相色谱图。其中 I 为全反式异构体; II 为 5- 顺式异构体; III 为 9- 顺式异构体; IV 为 13- 顺式异构体。从图7中可以明显看出: 相当数量的全反式番茄红素分子发生了异构化现象。顺式异构体和全反式异构体的比例为 76:24。与血清检测结果相比, 顺式异构体的比例又有所上升。

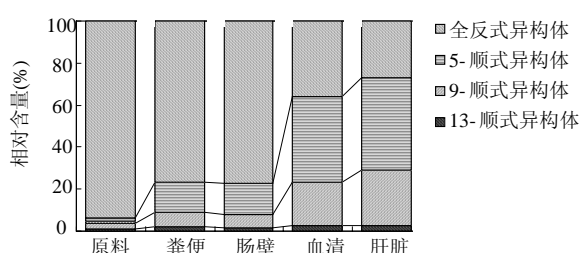
### 2.6 番茄红素在体内吸收、运输过程中的几何异构体组成变化



I.全反式异构体; II.5-顺式异构体; III.9-顺式异构体; IV.13-顺式异构体。

图7 肝脏萃取物高效液相色谱图

Fig.7 HPLC chromatogram of liver extract



番茄红素异构体相对含量(%)= 各异构体峰面积 / 总异构体峰面积 × 100。

图8 体内代谢过程中番茄红素几何异构体的组成变化

Fig.8 Variation in geometrical isomer composition of lycopene during metabolism *in vivo*

在本研究中,通过对色谱图的观察发现在顺式异构体比例明显升高的样品中,全反式异构体组分之后的全反式异构体组分随着顺式异构体比例的升高有明显上升(图8),该组分光谱特征与全反式异构体一致。因此可

以设想,该组分有可能是全反式异构体向顺式异构体转化过程中形成的中间体。有必要对其进行深入的探索。

### 3 讨论

在本项研究中发现了全反式番茄红素分子在体内发生顺式异构化的第一部位为血清。这一发现对今后的研究番茄红素在体内的代谢与防治疾病功能具有重要意义。

### 参考文献:

- [1] 惠伯棣,类胡萝卜素化学及生物化学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005: 262-265.
- [2] 李京,惠伯棣,裴凌鹏. 番茄红素—被关注的功能因子[J]. 食品科学, 2005, 26(8): 461-464.
- [3] 惠伯棣,刘沐霖,庞善春,等. 类胡萝卜素膳食补充剂[J]. 食品科学, 2008, 29(2): 444-450.
- [4] 李京,惠伯棣. 几何异构化对番茄红素淬灭单线态氧功能的影响[J]. 食品科学, 2007(8): 104-107.
- [5] 惠伯棣,张西,文镜. 反相 C<sub>30</sub> 柱在 HPLC 分析类胡萝卜素中的应用[J]. 食品科学, 2005, 26(1): 264-270.
- [6] 惠伯棣,李京,裴凌鹏. 应用 C<sub>30</sub>-HPLC-PDA 分离与鉴定番茄红素几何异构体[J]. 食品工业科技, 2006(7): 49-54.
- [7] 惠伯棣,李京,郑康成,等. 蒸发光散射检测器在番茄红素反相 HPLC 定量分析中的应用[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 226-229.
- [8] 李京,惠伯棣,魏建华. 应用 C<sub>30</sub>-HPLC-PDA-ELSD 估算番茄红素顺式异构体吸光系数[J]. 中国食品学报, 2007(1): 125-130.
- [9] 惠伯棣,刘沐霖,庞克诺,等. 食品中类胡萝卜素几何异构体组成的 C<sub>30</sub>-HPLC 检测[J]. 中国食品添加剂, 2007(2): 201-210.
- [10] KHACHIK F, BEECHER G R, GOLIM B, et al. Separation and quantification of carotenoids in human plasma[J]. Meth Enzymol, 1992, 213: 205-219.

## 欢迎订阅 2009 年《食品科技》

### FOOD SCIENCE AND TECHNOLOGY

邮发代号: 2-681  
ISSN 1005-9989  
CN 11-3511/TS

《食品科技》创刊于 1975 年。现被《中国学术期刊综合评价数据库》、《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》、《万方数据库》全文收录;为美国化学文摘《Chemical Abstracts》(CA)收录期刊;美国剑桥科学文摘(CSA)收录期刊;英国食品科学技术文摘(FSTA)收录。

《食品科技》杂志社全力打造为企业服务的平台,与相关专业公司合作可做企业策划、视频报道、网站宣传、会议策划等服务。具有广泛的行业专家资源,可为企事业单位提供技术咨询、科技项目论证和鉴定等服务。与相关大专院校、科研院所具有紧密合作关系,可根据需求,为企业寻求相关科技、专利项目,提供咨询服务。为科技项目的转化和推广提供宣传平台。

2009 年将以专业化的新面孔面对广大读者和客户,全书 300 页,精致印刷,每期单价 25 元,全年 300 元。全国邮政局(所)均可订阅(邮发代号:2-681)。也可直接向本刊编辑部订阅。团体订阅,享受优惠。

欢迎订阅 发布广告

地址:北京市宣武区广内大街 316 号京粮大厦 邮编:100053

编辑部电话:010-67913893(兼传真) 67910343

E-Mail: [shipinkj@vip.163.com](mailto:shipinkj@vip.163.com) 网址: [www.e-foodtech.net](http://www.e-foodtech.net)