

# 超临界 CO<sub>2</sub> 法分离番茄中番茄红素的研究

姜红, 张坤生\*, 任云霞

(天津市食品生物技术重点实验室, 天津商业大学食品工程系, 天津

300134)

**摘要:** 本实验研究了超临界 CO<sub>2</sub> 工艺参数对成熟番茄中番茄红素、β-胡萝卜素和叶黄素溶解度的影响。提取压力范围为 10~45MPa, 温度范围为 40~80℃。操作参数不同, 番茄红素、β-胡萝卜素及叶黄素在超临界流体中的溶解度不同。实验证明, 在 35MPa、70℃时, 提取物中番茄红素含量可达 80.25%, 从而省去了番茄红素的纯化过程。

**关键词:** 番茄红素; β-胡萝卜素; 叶黄素; 超临界 CO<sub>2</sub>; 分离

## Separation Lycopene of Tomatoes by Supercritical Carbon Dioxide

JIANG Hong, ZHANG Kun-sheng\*, REN Yun-xia

(Tianjin Key Laboratory of Food and Biology Technology, Department of Food Engineering,

Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

**Abstract:** This work described the influence of some operative parameters of supercritical carbon dioxide extraction employed for the separation of lycopene and β-carotene, lutein from the pulp and skins of ripe tomatoes. The extractions were conducted at pressures and temperatures ranging from 10 to 45 MPa and 40 °C to 80 °C, respectively. Lycopene and β-carotene, lutein showed a different solubility in the supercritical fluid depending on processing parameters. With a proper choice of operative parameters, it has been possible to obtain a product that contained 80.25% lycopene. Therefore, purification processing can be avoided.

**Key words** lycopene; β-carotene; lutein; supercritical carbon dioxide; separation

中图分类号: TS201

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2007)09-0207-04

超临界流体在工业上有广泛的应用, 包括香精香料的提取、棕榈油的分离、大豆异黄酮的提取等<sup>[1-4]</sup>。近年来, 天然色素备受青睐, 因此开发天然色素已成为当前研究的热点。

本实验研究了用超临界二氧化碳, 从成熟番茄中提取类胡萝卜素, 并通过控制操作条件, 将提取物中的

番茄红素与β-胡萝卜素、叶黄素进行分离。

大量研究<sup>[5]</sup>已证明类胡萝卜素具有抗氧化性, 并且是VA的前体物质。近年来更多的研究报道了这些成分的重要功能, 包括抗氧化活性、调节免疫系统、清除自由基和抑制脂肪的过氧化<sup>[6]</sup>。尽管类胡萝卜素比植物中的其它色素, 如叶绿素和花青素稳定, 但它们在有

收稿日期 2007-07-03

\*通讯作者

基金项目: 天津市科技攻关计划培育项目(06YFGPNC03000); 天津市教委科研专项(2006ZH91);

天津市高等学校科技发展基金项目(2004BA02)

作者简介: 姜红(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为食品科学与工程。

- 1951, 193: 264-275.
- [8] LEE Shih-young. Structural and functional properties of caseinate and whey protein isolates as affected by temperature and pH[J]. Food Science, 1992, 57(5): 1210-1213.
- [9] PEARCE K N, KINSELLA J E. Emulsifying properties of proteins: Evaluation of a turbidimetric technique[J]. J Agric Food Chem, 1978, 26(3): 716-723.

- [10] 张宏, 谭竹钧. 四种邻苯三酚自氧化法测定超氧化物歧化酶活性方法的比较[J]. 内蒙古大学学报, 2002, 33(6): 677-680.
- [11] JOST R, MONTI J C. Partail enzymatic hydrolysis of whey protein by trypsin[J]. Dairy Science, 1997, 60: 1387-1393.
- [12] SLATTERY H, FITZGERALD R J. Functional properties and bitterness of sodium caseinate hydrolysates prepared with a bacillus proteinase[J]. Food Science, 1998, 63(3): 418-422.

氧的情况下往往会降解。

番茄红素是番茄中主要的类胡萝卜素,在完全成熟后,番茄红素含量最高,占总类胡萝卜素总量的64%~76%<sup>[7]</sup>。它的浓度变化范围为30~200mg/kg新鲜果实或 $430 \times 10^{-6}$ ~ $2950 \times 10^{-6}$ /kg干物质<sup>[8-9]</sup>。

目前提取番茄红素的主要问题是它的溶解和分散性,因为它不溶于水,而易溶于有机溶剂,例如苯、氯仿和亚甲基氯化物等,溶剂残留是个主要技术障碍。为获得无溶剂残留的产物,我们采用超临界流体萃取的方法提取和制备含番茄红素的制品。

图1为番茄红素、 $\beta$ -胡萝卜素和叶黄素的分子结构。

番茄红素是一种天然红色素,可在多种食品制造中应用。特别是由于欧盟(EU)提倡使用天然色素,使得番茄红素在食品、化妆品和制药工业中的重要性日益增加。

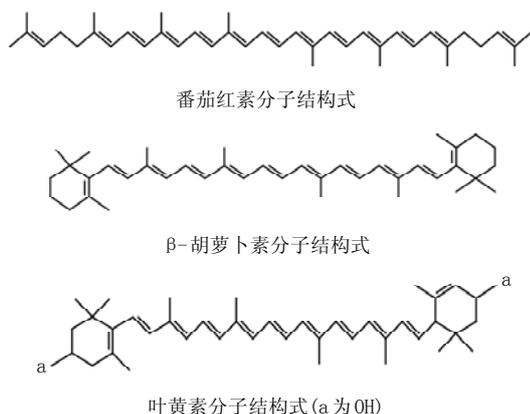


图1 番茄红素、 $\beta$ -胡萝卜素和叶黄素分子结构式

Fig.1 Molecular structures of lycopene,  $\beta$ -carotene and lutein

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料、仪器与设备

番茄 市售。

95%乙醇,AR级。

超临界萃取装置(SFE<sup>TM</sup>220, ISCO); UV-2102 PCS紫外可见分光光度计 尤尼柯(上海)仪器有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 样品预处理

将整个番茄捣烂,3000r/min离心15min,除去液体。整个处理过程尽量避光和避氧气,以防止番茄红素的氧化降解。原料除番茄浆外,还包括干燥的番茄皮,因为番茄皮中番茄红素的含量比番茄浆中的要高<sup>[8]</sup>。

番茄浆和番茄皮在35℃真空干燥箱中干燥24h,然后储藏在-18℃条件下备用。原料在提取之前要研磨。

#### 1.2.2 超临界CO<sub>2</sub>提取番茄红素

取1.0g左右经研磨后的干燥番茄样品于萃取釜中,调节不同压力(10~45MPa)和温度(40~80℃)提取1h,从收集釜中提取的提取物收集后,用薄层层析进行分析。

#### 1.2.3 薄层层析

以硅胶G为固定相,用倾倒法制备10cm×10cm薄层板,于105℃活化1h,以石油醚:二氯甲烷:三氯甲烷=18.5:1.3:0.2(V/V/V)为展开剂,在规格为21×16×32展开槽中采用上行法展开。展开后观察各斑点的大小,从而确定提取的最佳条件。

## 2 结果与分析

### 2.1 压力对不同类胡萝卜素提取的影响

为避免色素降解,将温度控制在40℃,控制压力在10~45MPa,对提取物进行紫外可见光谱扫描,并进行薄层层析,以检测色素种类及含量。压力对番茄红素及 $\beta$ -胡萝卜素、叶黄素提取的影响结果如图2所示,1→5分别为10、15、20、25、30MPa时提取物扫描图。

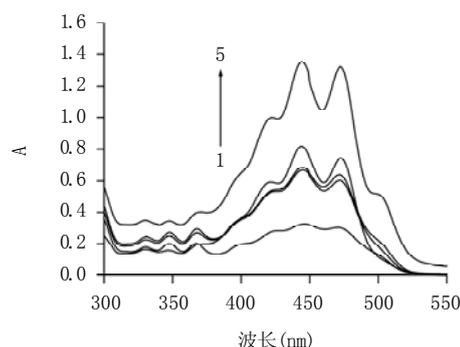


图2 不同压力下提取物的紫外可见扫描图

Fig.2 UV-vis detection of extractions at different pressures

由图2可见10~30MPa提取物具有三个特征吸收峰,其峰值分别为421~423nm,447~449nm,475~477nm。这与 $\beta$ -胡萝卜素和叶黄素的标准品的特征吸收

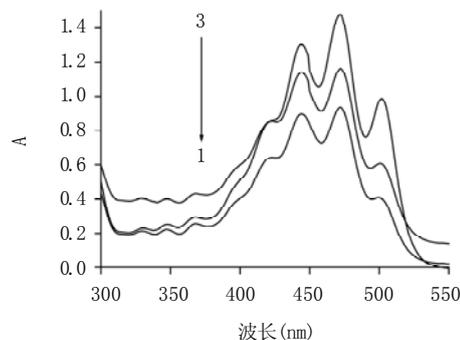


图3 35~45 MPa 提取物紫外可见扫描图

Fig.3 UV-vis detection of extractions at 35 to 45 MPa

峰一致<sup>[9]</sup>, 因此可判断出此压力范围的提取物主要是β-胡萝卜素与叶黄素的混合物, 且30MPa时含量最大。

在图3中, 1→3分别为35、40和45MPa提取物扫描图, 由图3可见35~45MPa提取物具有三个特征吸收峰, 其峰值分别为445~447nm, 472~475nm, 501~503nm, 这与番茄红素标准品的特征吸收峰一致<sup>[9]</sup>。因此判断出该压力范围内的提取物主要是番茄红素。随着压力增大, 番茄红素浓度增大。这是因为萃取压力增加时, CO<sub>2</sub>密度增加, 其溶解番茄红素的能力增加, 因而番茄红素萃取率随之增加; 同时, 萃取压力增加还会减少分子间的传质距离, 增加溶质和溶剂的传质效率, 有利于番茄红素的萃取。

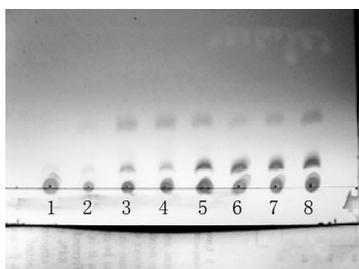


图4 不同压力下提取的提取物的薄层层析图  
Fig.4 TLC of extractions at different pressures

图4为不同压力(10~45MPa)下提取物的薄层层析图, 由图可见展开点1~4的红色较小且颜色浅, 展开点5~8红点较大且颜色变深。由文献可知展开点由下至上其主要成分依次为叶黄素、番茄红素和β-胡萝卜素<sup>[10]</sup>。因此, 结合紫外图谱进一步确定, 低压有利于β-胡萝卜素和叶黄素的提取, 而高压则有利于番茄红素的提取。

### 2.2 温度对不同类胡萝卜素提取的影响

尽管在样品中加入助提剂, 如正己烷、乙醚和氯仿, 可以增加流体的溶解力, 提取的效果有所增加, 但残留的有机溶剂对产品的品质的影响是不容忽视的<sup>[11]</sup>。为此, 我们通过改变提取温度来增加提取效果。温度范围在40~80℃, 压力为35MPa。表1所示为保持压力恒定, 改变温度时超临界CO<sub>2</sub>提取成熟番茄中类胡萝卜素含量的变化。

表1 不同温度下色素提取率  
Table 1 Extracted ratio in different temperatures

温度(℃)	番茄红素(%)	β-胡萝卜素和叶黄素(%)
50	55.70	44.30
60	63.84	36.16
70	80.25	19.75
80	70.11	29.89

尽管三种色素结构上相似, 但在流体中却表现出不

同的溶解度。从表1中的数据可推断, 在恒定压力下升高温度有利于番茄红素的提取, 这与Juan等的研究结果一致<sup>[12]</sup>。实际上, 在50℃、35MPa时, β-胡萝卜素和叶黄素的提取率达到最高。当温度升高时, β-胡萝卜素和叶黄素的提取率不再增加, 而番茄红素含量显著增加。温度对番茄红素提取的影响(图5)是较大的, 这可能是因为番茄红素和β-胡萝卜素和叶黄素在植物中存在于不同的部位, 而番茄红素晶体作为长的针状结构存在, 因此它在低温下不易溶出。为了提取较多的番茄红素, 应适当地提高提取温度, 温度过高可能会造成番茄红素的破坏。从数据中也看出在70℃, 35MPa时, 可提取出80.25%的番茄红素。

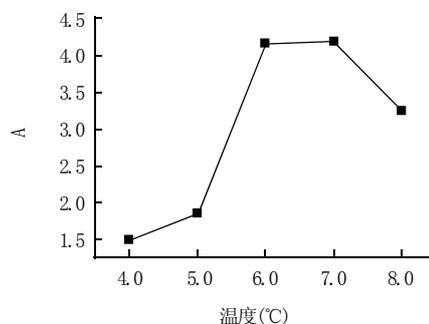


图5 温度对番茄红素提取的影响  
Fig.5 Effects of temperatures on lycopene extraction

### 3 结论

在40℃, 10~30MPa超临界CO<sub>2</sub>提取的类胡萝卜素主要是β-胡萝卜素和叶黄素; 35~45MPa则主要为番茄红素。保持恒定压力35MPa, 番茄红素提取率随温度增加而增加, 70℃时达最大。为了得到最大含量的番茄红素提取物, 采用两步提取法。首先, 原料在40℃、30MPa条件下提取; 然后, 改变温度压力分别为70℃、35MPa继续提取。这样得到的产物中含番茄红素84.23%。

### 参考文献:

- [1] KAZAZI H. Supercritical fluid extraction of flavors and fragrances from *Hyssopus officinalis* L. cultivated in Iran[J]. Food Chemistry, 2007, 104: 1-7.
- [2] ZAIDUL I S M. Separation of palm kernel oil from palm kernel with supercritical carbon dioxide using pressure swing technique[J]. Journal of Food Engineering, 2007, 81: 419-428.
- [3] ARAUJO J M S. Supercritical fluid extraction of daidzein and genistein isoflavones from soybean hypocotyl after hydrolysis with endogenous β-glucosidases[J]. Food Chemistry, 2007, 104: 21-27.
- [4] 周强. 临界萃取技术及其在食品工业中的应用进展[J]. 现代生物医学进展, 2006, 6(5): 49-51.
- [5] 赵文恩. 番茄红素的生物学性质[J]. 生物学杂志, 2000, 17(4): 4-6.
- [6] 唐莉莉. 番茄红素抗癌作用研究现状[J]. 卫生研究, 2000, 29(3): 186-

# 猪骨呈味物质提取的研究( I )

## ——酶解猪骨最佳工艺条件

杨铭铎<sup>1</sup>, 沈春燕<sup>1,2</sup>, 张根生<sup>2</sup>

(1. 哈尔滨商业大学中式快餐研究发展中心博士后科研基地, 黑龙江 哈尔滨 150076

2. 哈尔滨商业大学食品工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150076)

**摘要:** 本实验对猪骨酶解前的热处理和超声波预处理等前处理方法及木瓜蛋白酶和胰蛋白酶双酶水解猪骨工艺进行了研究。结果表明: 猪骨热处理的最佳条件为温度 90℃, 时间 10min; 猪骨超声波预处理最佳反应条件是: 总超声时间为 10min、超声功率为 400W。猪骨酶解前经热处理后, 水解度和氮收率分别提高了 30.84%、10.99%; 经超声波预处理后, 水解度和氮收率分别提高了 84.57%、66.45%; 因此, 超声波预处理要明显比热水预处理好。试验确定最佳的双酶水解工艺条件为底物浓度 15%、E/S 6000U/g、酶解时间 4h、酶解温度 50℃、酶解 pH 值 7.5、木瓜蛋白酶量:胰蛋白酶量 1:1。在确定的最佳条件下对猪骨进行超声波预处理和双酶水解, 水解度为 25.99%、氮收率为 66.35%。

**关键词:** 猪骨; 呈味物质; 酶解工艺

Study on Flavour Components Extraction in Pig Bone (I)

—— Optimum Processing Conditions of Pig Bone Enzymolysis

YANG Ming-duo<sup>1</sup>, SHEN Chun-yan<sup>1,2</sup>, ZHANG Gen-sheng<sup>2</sup>

(1. Postdoctoral Programme Chinese Fast-Food Research and Development Center, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China; 2. College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

**Abstract:** In this paper, heat pretreatment method and ultrasonic pretreatment method of pig bone before enzymatic hydrolysis, and the process of papain and trypsin bienzymatic hydrolyzing pig bone were studied. The result indicated that the optimum conditions of pig bone heat pretreatment are 90 °C and 10 min. The optimum conditions of pig bone ultrasonic pretreatment are as follows: total sonication time 10 min, ultrasonic power 400 W. After the heat pretreatment of the pig bone before enzymolysis, the hydrolysis rate and recycle rate of nitrogen respectively increased by 30.84% and 10.99%. After the ultrasonic pretreatment, the hydrolysis rate and recycle rate of nitrogen respectively raised 84.57%, 66.45%. Therefore, the ultrasonic pretreatment was obviously better than heat pretreatment. The optimum bienzymatic hydrolysis conditions were determined as follows: substrate

收稿日期: 2007-07-05

基金项目: 国家人事部留学人员科技活动择优资助项目(国人部 200306AD);

哈尔滨商业大学研究生创新科研项目(YJSCX2007-0051HSD)

作者简介: 杨铭铎(1956-), 男, 教授, 博士后, 研究方向为食品科学与中式快餐。

- 188.
- [7] 张连富, 丁霄霖. 番茄红素及其生产应用研究[J]. 食品与机械, 1999, 74(6): 14-16.
- [8] 张晓敏. 番茄皮中番茄红素提取工艺的研究[J]. 中国食品添加剂, 2005(5): 30-35.
- [9] 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(1): 167-174.
- [10] 邸进申. 番茄红素的层析分离[J]. 精细化工, 2003, 20(4): 215-217.
- [11] CADONI E. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of lycopene and β-carotene from ripe tomatoes[J]. Dyes and Pigments, 2000, 46: 27-32.
- [12] DE LA FUENTE J C, BERNARDO Oyarzún, NATHALIE Quezada, et al. Solubility of carotenoid pigments (lycopene and astaxanthin) in supercritical carbon dioxide[J]. FluidPhaseEquilibria, 2006, 247: 90-95.