

- 对细胞免疫功能的保护作用[J].上海医科大学学报,1995,22(5):363-366.
- [4] 史以菊,邢国庆,邱玉芳,等.胶股兰对小鼠脑血流量及耐氧能力的影响[J].现代康复,2001,5(5):117.
- [5] 商业部茶叶备产局.杭州茶叶加工研究所.茶叶品质理化分析[M].上海:上海科学技术出版社,1989.
- [6] 王宝.中成药质量标准与标准物质研究[M].北京:中国医药科技出版社,1994.378-379.

天然番茄红素在不同环境条件下的稳定性研究

邱伟芬, 汪海峰

(南京财经大学食工系 江苏省粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 江苏 南京 210003)

摘 要: 研究了番茄中的色素——番茄红素在不同环境下的稳定性。实验结果表明: 天然番茄红素对光敏感; 酸性条件下($\text{pH} < 6$)不稳定; Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 引起番茄红素的损失较大; 氧化剂、还原剂、防腐剂、糖对番茄红素的稳定性影响不显著。

关键词: 番茄红素; 稳定性

Stability of Natural Lycopene under Different Conditions

QIU Wei-fen, WANG Hai-feng

(Nanjing University of Finance and Economics, Jiangsu Provincial Key Lab of Quality Control and Further Processing of Food and Oils Food Science and Engineering Department, Nanjing 210003, China)

Abstract: The effects of different factors on the stability of lycopene were studied. Results showed that it was sensitive to light and unstable when $\text{pH} < 6.0$ and presence of Fe^{3+} and Cu^{2+} could lead to its loss. However, lycopene was stable when oxidants, reducing agents, preservatives or saccharides were applied to its solutions respectively.

Key words: lycopene; stability

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2004)02-0056-05

食用色素是食品添加剂的重要组成部分, 它不仅广泛应用于饮料、酒类、糕点、果酱等食品中, 改变食品的外感品质, 还可应用于医药、化妆品来满足不同的需求。食用色素可分为天然色素和合成色素, 随着医学、毒理学和生物学研究的不断深入, 人们越来越倾向于应用安全性高的天然色素, 随着对天然色素的某些生理活性作用的揭示, 人们越来越青睐天然色素, 国内外都在大力开发天然色素。

番茄红素是一种功能性食用天然色素, 90年代后番茄红素已成为国内外营养学、医学、食品学研究的热

点^{[1,2] [5,6]}, 它具有极强的清除自由基、抗氧化、抗衰老、诱导细胞间连接通讯、调控肿瘤增殖等, 对维持人体的健康, 特别是预防消化道癌、前列腺癌、结肠癌和子宫癌有显著效果, 它已是多种功能性食品的新原料, 可作天然色素、天然抗氧化剂、营养保健剂, 随着研究的深入, 其应用有着广阔的发展空间, 番茄红素在食品工业中推广和使用急需解决的主要问题之一就是其稳定性。

本研究用正己烷-丙酮-乙醇为混合溶剂, 从番茄中提取番茄红素, 然后测试番茄红素在不同的环境条件

收稿日期: 2003-08-26

基金项目: 国家留学基金科研资助项目(留金法[1999]5003)

作者简介: 邱伟芬(1965-), 女, 副教授, 在职博士生, 研究方向为食品科学与工程。

下的稳定状况,并分析它稳定性变化的机理,本研究可为番茄红素作为功能性食品添加剂(天然色素、天然抗氧化剂)的研究开发提供依据。

1 材料、试剂和设备

1.1 原料

番茄:新鲜成熟深红(总固形物为 $7.0\% \pm 0.5\%$,大小为5个500g左右,横切面为30~50cm,色泽一致,长圆形,质地坚实,表面光滑)。

1.2 试剂

乙醇、正己烷、丙酮、柠檬酸、氢氧化钠、氯化钠、盐酸、氯化钾、磷酸氢二钠、过氧化氢、亚硫酸钠、氯化铁、氯化亚铁、氯化镁、氯化铝、氯化锌、氯化铜、抗坏血酸、酒石酸、葡萄糖、蔗糖、阿斯巴甜、甜菊糖、可溶性淀粉、山梨酸钾、苯甲酸、石油醚等试剂均为AR级。

1.3 仪器

PHS-25型pH计 上海雷磁仪器厂;HG75-3电热恒温两用水箱 南京实验仪器厂;H.H.S11-2B电热恒温水浴锅 上海医疗器械五厂;CDEL-23D多功能食品粉碎机 京达电器制造公司;721型分光光度计 上海第三分析仪器厂;79-1型磁力加热搅拌器 江苏城东教学科研设备厂;R-201旋转蒸发器 上海中科机械研究所;Shimadzu UV-2401PC US-VIS Recording Spectrophotometer。

2 方法

2.1 番茄红素的提取

试验用的番茄红素用有机溶剂快速提取:称取一定量的已捣碎的番茄,加入正己烷、丙酮、乙醇(2:1:1)溶液,用磁力搅拌器搅拌,加入适量水,搅拌,过滤,将多次提取的溶液用旋转蒸发器浓缩备用^[1]。

2.2 不同环境条件下番茄红素的稳定性研究

食用色素使用过程中的稳定性是很重要的一个指标,作为天然食用色素来说,稳定性更为重要。因此,我们根据番茄红素在实际应用中可能遇到的情况,研究它在不同的环境条件下的稳定状况。

根据紫外扫描图得到番茄红素的吸收波长,在此波长条件下测定番茄红素在各种环境条件下的吸光值,以吸光值大小变化来衡量番茄红素浓度的变化,重复3次试验。

2.2.1 番茄红素的光谱特性

取一定量提取的番茄红素,溶解于正己烷溶液中,在200~700nm范围内进行紫外扫描分析。

2.2.2 光对色素稳定性的影响

将番茄红素粗提液溶解于沸程为60~90℃的石油醚中,设计2组浓度,用摩尔消光系数法测得浓度分别为 $3.05 \mu\text{g/ml}$ 和 $1.41 \mu\text{g/ml}$,各取50ml,分别置于室内暗处、室内散射光、日光下一定的时间,定时取样测定吸光度。

2.2.3 加热对色素稳定性的影响

将番茄红素粗提液溶解于沸程为60~90℃的石油醚中,设计2组浓度,分别为 $2.55 \mu\text{g/ml}$ 和 $1.44 \mu\text{g/ml}$,各取25ml,分别置于不同的水浴锅中保温,定时取样,用自来水冷却后测定。

2.2.4 pH对色素稳定性的影响

将番茄红素粗提液溶解于一定量丙酮溶液中,用柠檬酸、氢氧化钠、磷酸氢二钠配制pH为1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、7.0、9.0、11.0、12.0的缓冲液,准确移取5ml缓冲液于5ml番茄红素丙酮溶液中,用pH计测pH值,室温暗处放置2d,定时取样测定吸光度,对照液为5ml的蒸馏水加5ml番茄红素丙酮溶液,参比液为5ml的蒸馏水加5ml丙酮溶液,此时番茄红素浓度均为 $0.95 \mu\text{g/ml}$ 。

分别取5ml柠檬酸溶液和酒石酸溶液加入5ml番茄红素丙酮溶液中混匀,测得pH值分别为2.1、2.4,设计2组浓度,分别为 $2.26 \mu\text{g/ml}$ 与 $0.92 \mu\text{g/ml}$,在室内暗处放置2.4h,定时测定。

2.2.5 氧化剂对色素稳定性的影响

选用 H_2O_2 作为氧化剂,配制0.1%、0.5%、1.0%的 H_2O_2 溶液,各吸1ml加入一定浓度的10ml番茄红素丙酮溶液中,设计2组浓度,分别为 $2.32 \mu\text{g/ml}$ 和 $0.70 \mu\text{g/ml}$,在室温暗处放置5h后,定时测定。

2.2.6 还原剂对色素稳定性的影响

选用抗坏血酸和亚硫酸钠作为还原剂,配制0.1%、0.5%、1.0%的溶液,然后吸1ml抗坏血酸溶液加入一定浓度的8ml番茄红素的丙酮溶液,浓度分别为 $2.38 \mu\text{g/ml}$ 和 $0.72 \mu\text{g/ml}$,在室温暗处放置4h后,定时测定,再分别加入1ml亚硫酸钠溶液,在室温暗处放置4h后,再测定。

2.2.7 常见金属离子对色素稳定性的影响

分别配置浓度为0.1%的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Na^+ 离子溶液,各取2ml加入到一定浓度的10ml的番茄红素丙酮溶液中,设计2组浓度,分别为 $2.15 \mu\text{g/ml}$ 和 $1.11 \mu\text{g/ml}$,室温暗处放置20h,定时测定,并观察产生的现象。

2.2.8 常见防腐剂对色素稳定性的影响

选用常用的2种防腐剂苯甲酸钠和山梨酸钾,根据国家食品添加剂使用卫生标准,以上2种防腐剂在食品中限量为0.02%,因此配置浓度为1.0%的苯甲酸钠和山梨酸钾,各取1ml放入一定浓度的50ml番茄红素丙酮溶液中,设计2组浓度的番茄红素溶液,分别为2.26 μ g/ml和0.92 μ g/ml,室温暗处放置24h,定时测定。

2.2.9 糖对色素稳定性的影响

分别配置浓度为2.5%、5.0%、10.0%、20.0%的葡萄糖、蔗糖、可溶性淀粉,各取2ml加入10ml的番茄红素丙酮溶液中,番茄红素的浓度为1.83 μ g/ml,室温暗处放置4d,定时测定。

同时配置浓度为0.0125%、0.025%、0.05%、0.1%的阿斯巴甜溶液,浓度为0.01%、0.02%、0.04%、0.08%的甜菊糖溶液,各取2ml加入10ml的番茄红素丙酮溶液中,番茄红素的浓度为1.35 μ g/ml,室温暗处放置4d,定时测定。

3 结果

3.1 番茄红素的基本性质

番茄红素是由11个共轭及2个非共轭碳-碳双键组成的直链型碳氢化合物,是非VA前体的类胡萝卜素(如图1)。番茄红素的结晶呈暗红色,在显微镜下观察呈长针状或柱状晶体。作为脂肪烃,番茄红素不溶于水,难溶于甲醇等极性有机溶剂,可溶于乙醚、石油醚、己烷、丙酮,易溶于氯仿、二硫化碳、苯、油脂等。番茄红素分子式为: $C_{40}H_{56}$ 。

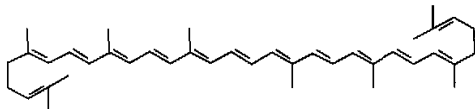


图1 番茄红素的化学结构式

3.2 番茄红素的光谱特性

提取的番茄红素在正己烷中的紫外扫描图谱有3个

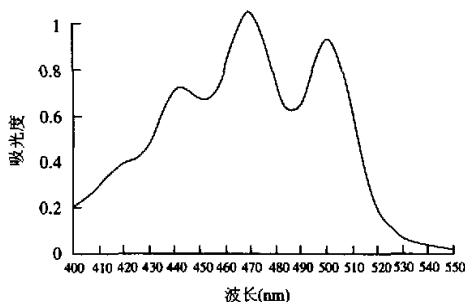


图2 番茄红素紫外可见光光谱图

吸收峰,主峰在469.5nm,两个肩峰在443nm和501nm,最大吸收波长为469.5nm,如图2,它在标准番茄红素的紫外吸收范围之内,442~446nm,468~472nm,499~504nm,与文献报道略有差异可能是由于仪器及溶剂的不同造成的。

3.3 光对色素稳定性的影响

表1 番茄红素在不同加热条件下吸光度变化

温度(℃)	浓度(μ g/ml)	0h	1h	2h	3h
25	1.44	0.496	0.494	0.493	0.493
	2.55	0.880	0.880	0.880	0.870
50	1.44	0.496	0.490	0.489	0.486
	2.55	0.880	0.860	0.850	0.830
80	1.44	0.496	0.488	0.485	0.475
	2.55	0.880	0.860	0.850	0.850
100	1.44	0.496	0.476	0.468	0.460
	2.55	0.880	0.830	0.820	0.790

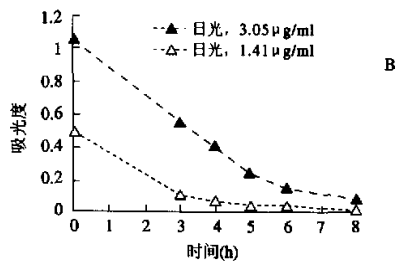
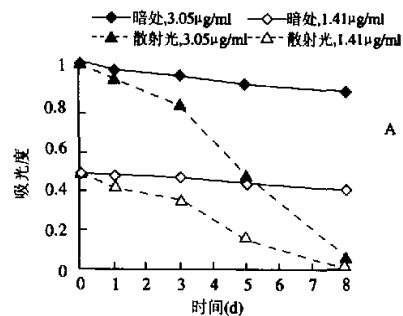


图3 番茄红素在不同光条件下的吸光度

从图3A、B可以看出,番茄红素在暗处损失很少,8d后还能保留90%以上;在室内散射光下损失较大,8d后基本损失;而在日光下很不稳定,8h后全部损失。在室内散射光下,浓度高的和低的损失速率相同,而在日光下,浓度低的损失的较快。番茄红素中含多重不饱和和双键,因而易受光的作用而降解变色,而天然存在于番茄中的番茄红素,相当稳定,可能与番茄中本身存在的抗氧化类物质有关^[4],也可能是番茄原果的细胞结构对胞内番茄红素有保护作用。

3.4 加热对色素稳定性的影响

从表 1 可以看出, 不同浓度的番茄红素在 25、50、80、100℃ 的条件下加热 1、2、3h 后, 吸光度变化很小, 损失很少, 加热对番茄红素稳定性影响不大。

3.5 pH 对色素稳定性的影响

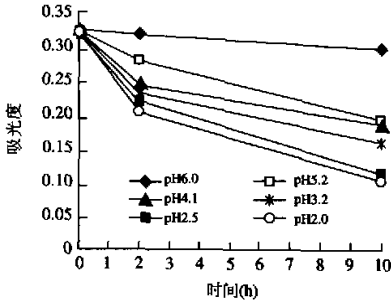


图 4 番茄红素在不同 pH 条件下吸光度

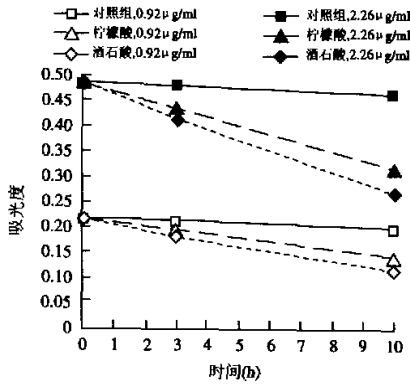


图 5 番茄红素在不同酸溶液中吸光度

从图 4 可以看出, 番茄红素在不同的 pH 值条件下, 其吸光度变化差别大, pH 值越小, 吸光度越小, 这说明酸性越强, 稳定性越差。实验时, 还可看到, 碱性溶液与番茄红素的丙酮溶液混合时立即出现浑浊现象, 可能是生成了其它物质。从图 5 可以看出, 番茄红素在两种常用的有机酸溶液中也不稳定, 在酒石酸中不如在柠檬酸中的稳定性强。番茄红素浓度越高, 损失越大。溶液中 H^+ 浓度的较大变化可能会导致其构型的变化, 番茄红素从反式变为顺式时, 颜色变浅, 番茄红素在具体使用时, 要考虑到所添加的食品本身的基质条件。

3.6 氧化剂对色素稳定性的影响

从表 2 可以看出, 番茄红素溶液中存在不同浓度的氧化剂(H_2O_2)时, 随着时间的推移, 其吸光度变化很小, 氧化剂对番茄红素稳定性影响不显著。

3.7 还原剂对色素稳定性的影响

表 2 番茄红素在不同浓度氧化剂下吸光度的变化

浓度($\mu g/ml$)	时间(h)	对照组	0.1%	0.5%	1.0%
2.32	0	0.800	0.800	0.800	0.800
	1	0.800	0.780	0.780	0.770
	5	0.790	0.760	0.730	0.710
0.70	0	0.242	0.242	0.242	0.242
	1	0.241	0.241	0.241	0.241
	5	0.239	0.240	0.238	0.226

表 3 番茄红素在不同浓度的还原剂(VC)下吸光度的变化

浓度($\mu g/ml$)	时间(h)	对照组	0.1%	0.5%	1.0%
2.38	0	0.820	0.820	0.820	0.820
	1	0.820	0.820	0.820	0.820
	4	0.820	0.820	0.810	0.810
0.72	0	0.249	0.249	0.249	0.249
	1	0.249	0.249	0.248	0.248
	4	0.248	0.247	0.245	0.244

表 4 番茄红素在不同浓度的还原剂(亚硫酸钠)下吸光度的变化

浓度($\mu g/ml$)	时间(h)	对照组	0.1%	0.5%	1.0%
2.38	0	0.820	0.820	0.810	0.810
	1	0.810	0.680	0.780	0.800
	4	0.810	0.600	0.710	0.800
0.72	0	0.248	0.247	0.245	0.244
	1	0.247	0.231	0.239	0.243
	4	0.246	0.220	0.230	0.240

从表 3 可以看出, 不同浓度番茄红素溶液中存在不同浓度的还原剂 VC 时, 随着时间的推移, 其吸光度没有变化; 从表 4 可以看出加入低浓度的亚硫酸钠(0.1%、0.5%)后, 吸光度有所下降; 但当亚硫酸钠浓度升至 1.0% 时, 吸光度又回升; 在相同条件下, 番茄红素浓度越高, 所受影响越大, 总体说来, 还原剂对番茄红素稳定性影响不显著。

3.8 常见金属离子对色素稳定性的影响

表 5 反映了番茄红素溶液中加入不同的金属离子后, 溶液吸光度的变化, 番茄红素溶液中加入不同的金属离子, 其稳定性不同。 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 对番茄红素基本无影响, 因此, 实际应用中加入食盐不会引起番茄红素的变化; Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 引起番茄红素的损失较大; Al^{3+} 、 Fe^{2+} 引起番茄红素的损失较小。金属离子可能是通过氧化分解来破坏番茄红素的。实际提取和使用番茄红素中应避免与含铁、铜材料接触。

3.9 常见防腐剂对色素稳定性的影响

表 6 列出了番茄红素中添加了苯甲酸钠和山梨酸钾后, 其吸光度的变化, 可以看出, 苯甲酸钠和山梨酸

表8 不同浓度糖类对番茄红素吸光度的影响(二)

时间(h)	对照	0.0125%	0.025%	0.05%	0.1%	时间(h)	对照	0.01%	0.02%	0.04%	0.08%
0	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465	0	0.465	0.465	0.465	0.465	0.465
阿斯巴甜	2	0.445	0.445	0.442	0.440	2	0.445	0.455	0.452	0.450	0.448
4	0.422	0.415	0.412	0.410	0.422	4	0.422	0.448	0.442	0.439	0.436

表5 番茄红素溶液中加入不同的金属离子后吸光度的变化

离子	现象	浓度($\mu\text{g/ml}$)	0h	5h	10h	20h
对照	无变化	2.15	0.74	0.74	0.73	0.72
		1.11	0.384	0.384	0.382	0.381
Fe^{3+}	呈淡黄色	2.15	0.740	0.321	0.080	0.060
		1.11	0.384	0.102	0.061	0.055
Al^{3+}	色泽变淡	2.15	0.740	0.680	0.650	0.650
		1.11	0.384	0.380	0.378	0.375
K^+	无明显变化	2.15	0.740	0.740	0.730	0.720
		1.11	0.384	0.383	0.382	0.379
Mg^{2+}	无明显变化	2.15	0.740	0.710	0.700	0.680
		1.11	0.384	0.379	0.376	0.374
Cu^{2+}	呈淡黄色	2.15	0.740	0.360	0.091	0.073
		1.11	0.384	0.102	0.082	0.051
Fe^{2+}	呈淡黄色	2.15	0.740	0.680	0.640	0.630
		1.11	0.384	0.376	0.373	0.371
Zn^{2+}	无明显变化	2.15	0.740	0.720	0.700	0.670
		1.11	0.384	0.380	0.380	0.378
Na^+	无变化	2.15	0.740	0.740	0.740	0.730
		1.11	0.384	0.384	0.383	0.383

表6 不同防腐剂对番茄红素吸光度的影响

	浓度($\mu\text{g/ml}$)	0h	2h	7h	24h
对照	2.26	0.780	0.780	0.780	0.770
	0.92	0.318	0.316	0.315	0.313
山梨酸钾	2.26	0.780	0.780	0.780	0.770
	0.92	0.318	0.315	0.313	0.310
苯甲酸钠	2.26	0.780	0.770	0.770	0.770
	0.92	0.318	0.316	0.315	0.312

表7 不同浓度糖类对番茄红素吸光度的影响(一)

时间(h)	对照	2.5%	5.0%	10.0%	20.0%
0	0.631	0.633	0.634	0.638	0.710
葡萄糖	2	0.585	0.590	0.604	0.612
4	0.552	0.560	0.580	0.585	0.589
0	0.631	0.635	0.641	0.647	0.780
蔗糖	2	0.585	0.595	0.598	0.601
4	0.552	0.578	0.582	0.585	0.593
0	0.695	0.910	1.110	1.480	—
淀粉	2	0.612	0.820	0.910	—
4	0.601	0.710	0.780	0.820	—

钾在正确使用范围之内对番茄红素的稳定性没有影响,番茄红素可与防腐剂在食品中同时使用。

3.10 糖对色素稳定性的影响

表7反映了添加不同浓度的糖后番茄红素溶液的吸光度的变化,可以看出,葡萄糖和蔗糖对番茄红素有增色作用,糖浓度越高,增色作用越明显。表8反映了添加不同浓度的阿斯巴甜和甜菊糖后番茄红素溶液的吸光度的变化,阿斯巴甜和甜菊糖对番茄红素的稳定性没有影响,番茄红素在含糖溶液中很稳定。

4 结论

4.1 天然番茄红素对光敏感,在日光下很不稳定,使用时应避免光;它在酸性条件下($\text{pH}<6$)不稳定,实际使用如添加酸味剂时要考虑损失量;常见的金属离子对番茄红素的稳定性影响不一, Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 引起番茄红素的损失较大; Al^{3+} 、 Fe^{2+} 引起的损失较小,提取和使用番茄红素中应避免与含铁、铜材料接触。

4.2 番茄红素对热较稳定,氧化剂、还原剂、防腐剂、糖对番茄红素的稳定性影响不显著。

4.3 番茄红素可作为一种功能性色素在食品中使用。

参考文献:

- [1] Donald E.Pszczola. 50 Ingredient Hot Spots Highlighted[J]. Food Technology, 2002, 56 (6): 32-70.
- [2] Nguyen M L, Schwartz S L. Lycopene: Chemical and Biological Properties[J]. Food Technology, 1999, 53(2):38-45.
- [3] G Sadler, J Davis, D Dezman. Rapid Extraction of Lycopene and Carotene from Reconstituted Tomato Paste and Pink Grapefruit Homogenates[J]. Journal of Food Science, 55 (5): 1460-1461.
- [4] Amanda J Stewart. Occurrence of Flavonols in Tomatoes and Tomato-Based Products[J]. J Agric Food Chem, 2000, 48, 2663-2669.
- [5] 张连富, 丁霄霖. 番茄红素简便测定方法的建立[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(3):51-55.
- [6] 邱伟芬, 王娟, 徐文蕴. 番茄红素对食用油脂抗光敏氧化作用的研究[J]. 中国粮油学报, 2002, 17(3):14-17.
- [7] 邱伟芬, 王娟, 徐文蕴. 番茄红素在油脂氧化时的稳定性初探[J]. 食品科学, 2003, 24(1):39-42.