

由于钙离子与氨基配合时稳定性较差,故在表征壳聚糖与钙配合物时,所得结果重复性不很理想。

综上所述,壳聚糖与  $\text{Ca}^{2+}$  之间的反应既有配位作用,也有吸附作用。本文所合成的壳聚糖钙配位聚合物有望成为人们所喜爱的医药保健品。

#### 参考文献:

- [1] 鲁道荣. 壳聚糖吸附重金属离子  $\text{Cu}^{2+}$  机理研究[J]. 安徽化工, 1998, (4): 29-30.
- [2] 王爱勤, 赵培庆, 高小军. 壳聚糖与不同金属锌盐配位的红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, (12): 817-820.
- [3] 傅民, 陈妹, 金鑫荣. 壳聚糖对亚铁离子吸附作用的研究[J]. 化学世界, 1998, (2): 79-82.
- [4] 谢志海.  $\text{Fe(II)}$  脱乙酰壳聚糖配位聚合物的合成及其性能表征[J]. 离子交换与吸附, 2002, 18(1): 76.
- [5] 刘艳如, 陈盛, 余萍. 水溶性低聚壳聚糖的制备及其与钙离子的结合[J]. 福建师范大学学报(自然科学版), 1997, 13(3): 67-70.

## 番茄红素在油脂氧化时的稳定性初探

邱伟芬, 王 娟, 徐文蕴

(南京经济学院食品科学与工程系江苏省粮油品质控制及深加工技术重点实验室, 南京 210003)

**摘 要** 对番茄红素在大豆色拉油和猪油光敏氧化过程中的稳定性进行了研究。将  $8, 12, 20 \times 10^{-6}$  浓度的番茄红素分别添加于大豆色拉油和猪油中,  $32^\circ\text{C}$  时, 在光照条件下, 在亚甲基蓝试剂的引发下, 其自身随着光照时间的延长, 其残存率逐渐降低, 稳定性下降; 番茄红素在豆油中的氧化稳定性好于在猪油中的氧化稳定性; 添加  $25, 80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚于大豆色拉油和猪油中, 两种浓度均能明显增加番茄红素在猪油光敏氧化中的稳定性, 使其残存率明显增加; 但不能增加番茄红素在大豆色拉油光敏氧化过程中的稳定性。

**关键词:** 番茄红素;  $\alpha$ -生育酚; 豆油; 猪油; 氧化稳定性

**Abstract:** Lycopene stability during photosensitized oxidation of soybean oil or lard was studied. Concentrations of lycopene of  $8, 12, 20 \times 10^{-6}$  were reduced when it was added into soybean oil or lard, under light at  $32^\circ\text{C}$  and triggered by methylene blue. Lycopene in soybean oil was more stable than that in lard during photosensitized oxidation. The addition  $\alpha$ -tocopherol at  $25, 80 \times 10^{-6}$  increased the stability of lycopene in photosensitized oxidation of lard whereas it had no effect in photosensitized oxidation of soybean oil.

**Key words:** lycopene;  $\alpha$ -tocopherol; soybean oil; lard; oxidative stability

中图分类号: TS202.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2003)01-0039-04

番茄红素(lycopene)是一类重要的类胡萝卜素,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,分子式为  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ , 主要存在于番茄、西瓜、南瓜等果蔬中。番茄红素特殊的化学结构使其具有多种重要功能,如: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。因此,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<sup>[1-4]</sup>。

在 2002 年美国食品工艺学家 (IFT) 年会上,番茄

红素成为学术交流中世界食品界关注的热点之一<sup>[5]</sup>。全球食品添加剂行业提倡大力发展功能性添加剂,我国食品添加剂发展的方向是天然营养多功能且安全可靠。番茄红素重要的营养价值和多功能已使其成为多种功能性食品配料,它可作天然色素、天然抗氧化剂、营养保健剂,番茄红素能用于早餐食品、饮料、快餐汤、低脂调味料等食品中,随着研究的深入,其应用有着广阔的发展空间。番茄红素是一种亲脂性物质,它在油脂中能被更加有效地吸收。本试验主要研究将番茄红素作为一种功能性添加剂用于大色拉油和猪油中,研究

收稿日期: 2002-10-12

基金项目: 国家留学基金科研资助项目的部分内容(留金法[1999]5003)

作者简介: 邱伟芬(1965-),女,副教授,在职博士生,食品科学与工程专业。

在光照条件下,在抗油脂光敏氧化过程中番茄红素的氧化稳定状况,以残存率作为衡量番茄红素在油脂光敏氧化过程中的稳定性指标,并揭示它在抗油脂光敏氧化过程中所起的作用,对于开发番茄红素作为一种功能性食品添加剂提供一些有益的借鉴。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

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,购于农贸市场);豆油 大豆色拉油(新鲜,购于农贸市场);猪油 新鲜板油湿法煎制;DL- $\alpha$ 生育酚 Replaces Meeerck KCaA, Darmstadt, Germany;乙醇、正甲烷、丙酮、乙醚、亚甲基蓝、二氯甲烷等试剂均为分析纯。

培养皿 直径 10cm;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;HITACHI 557 Double Wavelength Double Beam Spectrophotometer;GC-7AG 型气相色谱仪。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 番茄红素的提取

试验用的番茄红素在实验室快速提取:用正乙烷、丙酮、乙醇(2:1:1)溶液提取一定量的已捣碎的番茄,用磁力搅拌器搅拌,加入水、搅拌、静置,取极性层,再过滤,将多次提取的溶液用旋转蒸发器浓缩备用<sup>[6]</sup>。

#### 1.2.2 试验用食用油脂的脂肪酸组成

用快速甲脂化法<sup>[7]</sup>对大豆色拉油和猪油进行前处理,然后进行气相色谱分析,分析其脂肪酸的组成状况。

#### 1.2.3 番茄红素在两种油脂体系中氧化稳定性的测定

##### 1.2.3.1 试样的配制

称取一定量番茄红素在 100ml 容量瓶中,加入 2ml 二氯甲烷,再加入正己烷定容,取 1ml 稀释 100 倍,用摩尔消光系数法测得原液的浓度为  $199.55 \mu\text{g}/\text{ml}$ ,称取 20.00g 油样于培养皿中,分别加入一定体积的番茄红素原液,使添加的番茄红素含量分别为 8、12、 $20 \times 10^{-6}$ <sup>[8]</sup>,再分别加入 0.2ml 浓度为  $1.0 \times 10^{-5} \text{mol}/\text{L}$  的甲基蓝试剂(光敏氧化引发剂),充分摇匀,同时做对照试验,所有式样均做 3 份。同时在做添加一定浓度的  $\alpha$ -生育酚的试验。

##### 1.2.3.2 抗氧化试验条件及稳定性测定方法

将式样置于自制箱中恒温  $32 \pm 1^\circ\text{C}$ ,光源为四盏 18w 的荧光灯,灯管与试样的垂直距离为 15.5cm,隔时搅拌,并交换试样在箱中的位置,每隔一段时间取出油样,测定其中番茄红素吸光度的变化。每次称得 0.6g 左右(精确到 0.001g)的油样,溶解于 4ml 二氯甲烷中,充分摇匀,再用分光光度计测定其吸光度,所用波长是根据紫外扫描图得到的最大吸收波长,将此吸光值与对照吸光值相比,计算番茄红素的残存率(以百分数表示),以此残存率来衡量番茄红素在油脂光敏氧化过程中的稳定状况,重复 3 次试验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 番茄红素的紫外图谱

提取的番茄红素经紫外扫描分析(溶剂为正己烷),有 3 个吸收峰,主峰在 472nm,两个肩峰在 446nm 和 504nm,最大吸收波长为 472nm。

### 2.2 油脂脂肪酸组成

经气相色谱(快速甲脂化)分析可知受试豆油的脂肪酸百分组成为:软脂酸:10.84%、硬脂酸 3.78%、油酸 23.15%、亚油酸 54.86%、亚麻酸 7.37%;受试猪油的脂肪酸百分组成为:豆蔻酸 1.57%、软脂酸 28.05%、棕榈油酸 2.21%、硬脂酸 18.71%、油酸 36.02%、亚油酸 11.80%、亚麻酸:1.25%。

### 2.3 番茄红素在大豆色拉油光敏氧化过程中的稳定情况

表 1 番茄红素在大豆色拉油光敏氧化过程中  
随时间变化的残存率(%)

番茄红素 ( $\times 10^{-6}$ )	时间(h)									
	0	8	19	28	40	63	85	108	130	
8	100	98.7	92.9	91.1	89.9	74.6	65.0	49.8	35.6	
12	100	97.9	92.8	90.7	90.3	73.4	63.3	48.2	34.0	
20	100	97.8	92.2	90.1	87.8	72.5	62.4	47.8	33.2	

8、12、 $20 \times 10^{-6}$  浓度的番茄红素添加于大豆色拉油中,其残存率变化如表 1。在光照条件下,在亚甲基蓝试剂的引发下,不同浓度的番茄红素均随着光照时间的延长(0~130h),残存率逐渐降低,稳定性下降,相互间无显著差异。同时番茄红素能抑制豆油的光敏氧化<sup>[9,10]</sup>。由于番茄红素不断抑制豆油的光敏氧化而自身不断被消耗,同时光照亦导致其不断分解,因此,番茄红素稳定性下降。

### 2.4 添加 $\alpha$ -生育酚后番茄红素在大豆色拉油光敏氧化过程中的稳定情况

表2 添加 $\alpha$ -生育酚后番茄红素在大豆色拉油光敏氧化过程中随时间变化的残存率(%)

添加物	时间(h)								
	0	8	19	28	40	63	85	108	130
$20 \times 10^{-6}$ 番茄红素	100	97.8	92.2	90.1	87.8	72.5	62.4	47.8	33.2
$20 \times 10^{-6}$ 番茄红素 + $25 \times 10^{-6} \alpha$ -生育酚	100	97.9	92.8	90.9	86.5	71.7	61.2	46.4	31.9
$20 \times 10^{-6}$ 番茄红素 + $80 \times 10^{-6} \alpha$ -生育酚	100	97.8	92.5	90.1	86.7	71.5	60.7	46.2	31.2

取  $20 \times 10^{-6}$  浓度的番茄红素添加在豆油体系中, 添加  $25$ 、 $80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚后, 在光照条件下 ( $0 \sim 130\text{h}$ ), 不断分解, 其残存率变化表 2, 残存率逐渐降低, 与未添加的相比, 残存率变化几乎一致, 无显著差异。两种浓度的  $\alpha$ -生育酚在豆油体系中不能增加番茄红素在光照条件下的稳定性, 本课题组在番茄红素对食用油脂抗光敏氧化作用的研究<sup>[9]</sup>中得到, 在本实验条件下, 添加  $\alpha$ -生育酚并不能提高番茄红素在大豆色拉油中的抗光敏氧化作用, 正是由于生育酚不能提高番茄红素在大豆油中的抗光敏氧化作用, 故番茄红素的残存率也不会因为  $\alpha$ -生育酚的添加而提高,  $\alpha$ -生育酚不能增加番茄红素在大豆色拉油光敏氧化中的稳定性。

## 2.5 番茄红素在猪油光敏氧化过程中的稳定情况

$8$ 、 $12$ 、 $20 \times 10^{-6}$  浓度的番茄红素添加于猪油中, 其残存率变化如表 3。在光照条件下, 在亚甲基蓝试剂的引发下, 其自身随着光照时间的延长 ( $0 \sim 63\text{h}$ ), 其残存率逐渐降低, 稳定性下降;  $12$ 、 $20 \times 10^{-6}$  组残存率差异不显著, 但它们与  $8 \times 10^{-6}$  差异显著, 前者比后者残存率低, 番茄红素能显著抑制猪油的光敏氧化,  $12$ 、 $20 \times 10^{-6}$  两者猪油的阿嬭能够化过程比  $8 \times 10^{-6}$  组大得多, 由于番茄红素能不断抑制猪油的光敏氧化而自身不断被消耗, 同时光照导致其分解, 因此其稳定性下降较快。

但番茄红素在猪油体系中变化速率比在豆油体系

中快得多, 残存率迅速降低, 如添加  $12 \times 10^{-6}$  的番茄红素, 在  $28\text{h}$  时, 在豆油中残存率为  $90.7\%$ , 而猪油中的残存率为  $14.7\%$ ;  $40\text{h}$ , 豆油中为  $90.3\%$ , 而猪油中为  $5.58\%$ ; 在  $63\text{h}$  时, 在豆油中残存率为  $73.4\%$ , 而猪油中的残存率  $0\%$ ; 同时比较添加  $8$ 、 $12$ 、 $20 \times 10^{-6}$  后相同时间时两种油脂体系的过氧化值, 猪油的过氧化值比豆油大得多<sup>[9]</sup>, 番茄红素为抑制猪油的氧化, 分解的多, 故残存率低, 番茄红素在猪油体系中氧化稳定性差于在豆油体系中的氧化稳定性。

表3 番茄红素在猪油光敏氧化过程中随时间变化的残存率(%)

番茄红素 $\times 10^{-6}$	时间(h)					
	0	8	19	28	40	63
8	100	79.9	43.8	19.5	7.9	0
12	100	75.7	38.2	14.7	5.5	0
20	100	74.4	36.3	13.3	4.8	0

## 2.6 添加 $\alpha$ -生育酚后番茄红素在猪油光敏氧化过程中的稳定性情况

取  $12 \times 10^{-6}$  浓度的番茄红素添加在猪油体系中, 在添加  $25$ 、 $80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚后, 其残存率变化如表 4。在光照条件下 ( $0 \sim 63\text{h}$ ), 虽然分解, 但残存率比不添加  $\alpha$ -生育酚的高得多, 有显著差异, 如  $12 \times 10^{-6}$  的番茄红素, 光照  $8\text{h}$  时, 残存率为  $75.7\%$ , 但添加  $80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚后, 残存率为  $96.5\%$ , 为前者的  $1.27$  倍; 光照  $28\text{h}$  时, 残存率为  $14.7\%$ , 但添加

表4 添加 $\alpha$ -生育酚后番茄红素在猪油光敏氧化过程中随时间变化的残存率(%)

添加物	时间(h)					
	0	8	19	28	40	63
$12 \times 10^{-6}$ 番茄红素	100	75.7	38.2	14.7	5.58	0
$12 \times 10^{-6}$ 番茄红素 + $25 \times 10^{-6} \alpha$ -生育酚	100	86.4	80.6	69.4	58.8	15.6
$12 \times 10^{-6}$ 番茄红素 + $80 \times 10^{-6} \alpha$ -生育酚	100	96.5	88.7	76.7	72.4	19.4

$\alpha$ -生育酚后为 76.7%, 为前者的 5.21 倍, 随着光照时间的延长,  $\alpha$ -生育酚对番茄红素氧化稳定性所起的作用越大。 $\alpha$ -生育酚添加的越多, 番茄红素的残存率越高。本课题组在“番茄红素对食用油脂体系中的抗光敏氧化作用的研究”中发现,  $\alpha$ -生育酚能明显增加番茄红素在猪油体系中的抗光敏氧化作用, 正是由于  $\alpha$ -生育酚能增加番茄红素在猪油体系中的抗光敏氧化效果, 才使其残存率明显增加, 增加了番茄红素的氧化稳定性。培养皿中添加番茄红素的猪油光照后色泽变化明显, 光照 24h 观察时, 色泽很淡, 而添加  $80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚的猪油色泽明显较前者为深, 29h 观察时, 未添加  $\alpha$ -生育酚的猪油中的番茄红素色泽消失殆尽, 而添加  $\alpha$ -生育酚的油脂中番茄红素色泽依然明显。

$\alpha$ -生育酚对不同油脂体系中番茄红素在光照后的残存率影响相差很大, 由于豆油中本身含有一些天然抗氧化剂, 据 R. Ap. Ferrari 报道<sup>[11]</sup>, 大豆色拉油  $\alpha$ -生育酚含量为  $14.8 \text{ mg}/100\text{g}$ , 即  $148 \times 10^{-6}$ , 故所含的抗氧化剂已足够能增加番茄红素氧化稳定性, 添加  $80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚就不能增加番茄红素的稳定性; 而猪油体系缺少有效的抗氧化剂, 因此一旦  $80 \times 10^{-6}$  的  $\alpha$ -生育酚加入, 就能明显增加番茄红素在猪油氧化过程中的稳定性。

### 3 结 论

3.1 番茄红素添加于大豆色拉油中, 在光照条件下, 在亚甲基蓝试剂的引发下, 其自身随着光照时间的延长, 其残存率逐渐降低, 稳定性下降。 $\alpha$ -生育酚不能增加番茄红素在大豆油光敏氧化过程中的稳定性。由于番茄红素的不稳定性, 添加番茄红素的豆油(功能性油脂)应避免光保存。为增强番茄红素的稳定性, 可考虑同时添加其它天然抗氧化剂。

3.2 番茄红素添加于猪油中, 在光照条件下, 在亚甲基蓝试剂的引发下, 其自身随着光照时间的延长, 其残存率迅速降低, 稳定性下降。 $\alpha$ -生育酚能明显增加番茄红素在猪油光敏氧化中的稳定性, 使其残存率明显增加。所以, 当番茄红素作为功能性色素添加于食品中

时, 可添加一些  $\alpha$ -生育酚。

3.3 番茄红素在豆油体系中氧化稳定性好于在猪油体系中的氧化稳定性。所以, 如考虑主要将番茄红素作为营养剂使用, 则将番茄红素添加于豆油中适宜, 如考虑主要将番茄红素作为抗氧化剂使用, 则将番茄红素添加于猪油中更合适, 具体应用时需综合考虑应用番茄红素的哪一主要特性。

3.4  $\alpha$ -生育酚增加番茄红素氧化稳定性的效果在豆油和猪油体系中不一样, 有关添加的  $\alpha$ -生育酚的剂量大小需进一步探讨。

### 参考文献:

- [1] S K Sharma, M Le Magner. Lycopene in Tomatoes and Tomato Pulp Fractions[J]. Ital Journal Food Science, 1996, (2): 107-113.
- [2] Al - Wandawi Hi, Abdul - Rahman M, Al - Shaikhly K. Tomato Processing Wastes as Essential Raw Materials Source[J]. J Agri Food Chem, 1985, 33: 804.
- [3] T Anguelova, J Warthesen. Lycopene Stability in Tomato Powders[J]. Journal of Food Science, 2000, 65(1): 67-70.
- [4] Nguyen M L, Schwartz S L. Lycopene: Chemical and Biological Properties[J]. Food Technology, 1999, 53(2): 38-45.
- [5] Donald E. Pszczola 50 Ingredient Hot Spots Highlighted [J]. Food Technology, 2002, 56(6): 32-70.
- [6] 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, 1990, 55 (5): 1460-1461.
- [7] 王肇慈, 周瑞芳, 杨惠萍等. 粮油食品分析[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000. 70-71.
- [8] 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.
- [9] 邱伟芬, 王娟, 徐文雄. 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.
- [10] M Y Jung, David Bmin. Effects of Quenching Mechanisms of Carotenoids on the Photosensitized Oxidation of Soybean oil. JAOCS, 1991, 68(9): 653-657.
- [11] R Ap Ferrari etc. Minor Constituents of Vegetable Oils During Industrial Processing. JAOCS, 1996, 73(5): 587-591.

**提供实用技术 促进信息交流**