

## 固态(膏状)番茄红素产品稳定性研究\*

张连富

(江南大学食品学院, 无锡 214036)

**摘 要** 番茄红素油树脂是从西瓜、番茄及番茄制品等中分离出来的含有番茄红素的混合物。由于分子中有 11 个共轭双键及 2 个非共轭双键, 因而具有很强的抗氧化能力, 在贮存过程中极易发生顺反异构化及氧化破坏, 进而丧失生理活性, 甚至产生有害成分。文中研究了固态(膏状)番茄红素在不同条件下存放时被氧化破坏或发生顺反异构化的规律, 依据 SAS 软件的处理结果给出了其残留率计算公式, 并提出了适宜的产品存放条件。

**关键词** 番茄红素, 氧化, 稳定性

类胡萝卜素是由 8 个  $C_5$ -异戊二烯头尾相连(在中心部位是尾尾相连)所组成的具有对称结构的类异戊二烯, 其中的一系列共轭双键使其所处的色素细胞能够吸收不同波长的光, 进而显现特征的从黄到红的颜色<sup>[1]</sup>。番茄红素是直链型无环结构的类胡萝卜素, 是类胡萝卜素生物合成过程的中间体, 分子中含有 11 个共轭双键和 2 个非共轭双键。由于番茄红素没有  $\beta$ -胡萝卜素那样的  $\beta$ -苡香酮环结构, 不具有  $V_A$  源活性, 所以人们以往对它研究较少<sup>[2~4]</sup>。然而最近研究表明, 番茄红素具有淬灭单线态氧和清除过氧自由基、诱导细胞间连接通讯(gap junctional communication, GJC), 调控肿瘤细胞增殖等多种生理功能<sup>[5~8]</sup>, 番茄红素产品也因此成为保健品市场上的新宠。

目前市场上的番茄红素多是通过溶剂浸提、超临界  $CO_2$  萃取等方法从番茄或者番茄加工制品中分离得到的含有 1% ~ 6% 番茄红素的油树脂, 其中同时还含有磷脂、单或者多不饱和脂肪酸等组分<sup>[9, 10]</sup>。如前所述, 番茄红素是一种具有很强的抗氧化能力的类胡萝卜素, 在一般存放条件下, 番茄红素很不稳定, 容易发生顺反异构化及氧化降解, 降解后的产物多为醛、酮类化合物, 可能会对人体有

害。本文重点对番茄红素产品的稳定性进行了研究。

## 1 试验方法

### 1.1 番茄红素测定方法

见参考文献 [11]。

### 1.2 试验设计

取一定量的番茄红素粗提物样品, 分别在空气/氮气环境中、在散射光/避光等不同光照条件下、在 -20、5、25 及 37℃ 存放, 定期检测其中番茄红素吸光变化情况并进行分析。考虑到各种不同条件下存放样品的初始浓度不同, 因而含量变化以测定浓度占初始浓度百分数的形式来表示, 以试验初始含量为 100%。

散射光是指将样品存放在室内无太阳光直接照射的地方; 避光是指将样品放入黑色容器后, 置于暗处存放。

氮气环境是指以氮气置换出容器中的空气后, 密封存放; 而空气环境则是指容器未充氮气且未经密封而直接在空气中放置。

使用 SAS Institute Inc. 的 SAS 6.12 For Windos™ 软件对测定结果进行统计学分析<sup>[12]</sup>, 以找出影响番茄红素样品呈色稳定性——这实质上是顺反异构化及氧化降解共同

作者: 博士, 副教授。

\* 江南大学立项课题

收稿时间: 2003-07-01, 改回时间: 2003-08-11

作用的结果的主要因素,并给出表述该变化的数学模型。

### 1.3 指标的检测

试验进行 6 周,期间在不同时间点采样分析,检测样品中番茄红素的残留率及顺式结构占番茄红素总量的百分数。番茄红素顺式异构体的检测采用样品正己烷溶液的紫外扫描法,看其是否在 362 ~ 365 nm 波长出现顺式结构的特征吸收峰来加以判断(该吸收峰只在顺式结构的番茄红素中出现),并以该吸收峰强度与 502 nm 吸收峰(顺、反式结构的番茄红素均含有的吸收峰)强度的相对值作为评价其异构化程度的间接指标进行统计学分析。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 样品中番茄红素残留率变化 SAS6.12 分析的运行结果

不同存放条件下放置不同时间样品中番茄红素残留率变化 SAS6.12 分析(多元线性回归分析)的运行结果如下:

#### 参数估计

变 量	自由度	回归系数	标准误差	T 值	置信度
常数项	1	100.949484	1.39301153	72.649	0.0001
time	1	-0.948075	0.06530752	-14.517	0.0001
light	1	-2.943859	1.63592500	-1.800	0.0799
temp.	1	-0.235638	0.03590601	-6.563	0.0001
gas	1	4.614890	1.31188387	3.518	0.0009

番茄红素残留率 =  $100.9495 - 0.948\text{time} - 2.944\text{light} - 0.2356\text{temp.} + 4.615\text{gas}$

$R^2 = 0.8474$  ( $R = 0.9205$ )

注:time,存放时间(d);light,光照条件(散射光 = 1,避光 = 0);temp.,存放温度(℃);gas,气体环境(空气 = 0,氮气 = 1)。

由 SAS 统计分析结果可以看出,对于以固态(膏状)存放的番茄红素样品而言,时间、温度、气体环境以及光照均会对其稳定性产生显著性的影响,其中以气体环境及光照的影响为最大,氮气可以对样品起到很好的保护作用,光照(散射光)会加速产品的破坏。相比较而言,温度和时间对样品的影响程度则较低。

应该指出的是,这里所得到的的是番茄红

素发生顺反异构化及氧化降解等共同作用的结果,2 种作用形式的影响程度需经对产品成分——顺式番茄红素所占比例及降解产物的成分进行分析后方能确定。

### 2.2 产品异构化分析

产品异构化 SAS 统计分析(多项式回归分析)运行结果:

#### 因变量:Y

参 数	回归系数	T 值	置信度	标准误差
常数项	0.3999496313	2.47	0.0689	0.16186208
$X_1$	-0.0034795123	-0.38	0.7247	0.00920728
$X_2$	0.0047772819	2.50	0.0664	0.00190750
$X_3$	-0.2087657378	-1.05	0.3519	0.19831490
$X_1 \times X_1$	0.0000000000			
$X_1 \times X_2$	-0.0005346422	-2.36	0.0781	0.00022701
$X_1 \times X_3$	-0.0033103667	-0.62	0.5668	0.00531059
$X_2 \times X_2$	0.0001873000	3.10	0.0361	0.00006037
$X_2 \times X_3$	0.0000000000			
$X_3 \times X_3$	0.0704945509	1.41	0.2326	0.05015884

注:Y =  $A_{362\text{nm}}/A_{502\text{nm}}$ ,  $X_1$  = 气体环境(空气 = 0,氮气 = 1);  
 $X_2$  = 存放温度(℃),  $X_3$  = 光照条件(散射光 = 1,避光 = 0)

通过样品的紫外吸收光谱,可以看出,膏状番茄红素样品在不同条件下存放 6 周后,会不同程度地发生顺-反异构化,将 362 nm/502 nm 吸光强度之比用 SAS 6.12 软件进行统计学分析的结果可以看出,样品所处气体环境及光照会显著影响到番茄红素的异构化。在有氧气存在及散射光照射的情况下,更容易发生番茄红素的顺式异构化;而温度对该过程的影响则不显著。这可能是因为顺势结构番茄红素本身就非常容易被氧化降解,而光照则加速了这一过程,因而样品中残存的游离状态的顺势结构番茄红素的量就非常少。

## 3 固态存放番茄红素样品发生变化的推测

通过顺反异构化程度的统计学分析可以看出,影响番茄红素油脂存放时顺反异构的因素包括光照条件、气体环境及温度,其中光照和气体环境具有显著性影响。在散射光照射条件下,环境中存在氧气存在时,更容易发

生番茄红素的构型转化。

环境中氧气存在时,膏状存放样品会不同程度地发生番茄红素的氧化降解,其降解产物可能包括丙酮及 3,7-二甲基-2,4,6,8,10-五烯-1,14-十四碳二醛等。本研究中也发现了丙酮的存在,而样品生产过程中是没有丙酮引入的。其降解过程可能是:番茄红素分子在其两端的第一个双键首先被氧化形成丙酮和较长链的醛,然后后者又在其中心部位  $-C_{15}=C'_{15}-$  之间断裂而分别形成醛基,这就是前面所检测到的十四碳二醛。由于时间等因素,后面的氧化过程没能进行下去,隔绝氧气可有效避免番茄红素氧化降解反应的发生。

#### 4 结 论

番茄红素粗提物在以膏状形式存放时,番茄红素的变化可能有顺反异构化及氧化降解 2 种形式。有氧气存在或者有散射光的情况下,都会发生氧化降解,在 6 周的观察期内,降解是其呈色能力下降的主要原因(可以观测到丙酮等降解产物);隔绝氧气时,一般不会发生氧化降解,无论有氧与否,都会发生番茄红素的顺式异构化。阳光照射(散射光)及升高温度会加剧以上 2 种变化。为保持产品稳定,膏状样品应在隔绝氧气、低温及无阳光直射场合存放。SAS 统计分析给出了番茄

红素残留率的计算公式为:

$$\text{番茄红素残留率} = 100.9495 - 0.948\text{time} - 2.944\text{light} - 0.2356\text{temp.} + 4.615\text{gas}$$

#### 参 考 文 献

- 1 Nelis H J, De Leenheer A P. J Appl Bacteriol, 1991, 70: 181 ~ 191
- 2 Gross J. Pigments in Vegetables: Chlorophylls and Carotenoid. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991
- 3 Britton G. Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments (Vol. 1). In: Goodwin T W, ed. New York: Academic Press, 1976. 276
- 4 Goodwin T W. Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments (Vol. 1). In: Goodwin T W, ed. London: Academic Press, 1976. 225
- 5 Stahl W et al. Arch Biochem Biophys, 1994, 294: 173 ~ 177
- 6 Gartner C, Stahl W, Sies H. Am J Clin Nutr, 1997, 66: 116 ~ 122
- 7 Clinton S K et al. Cancer Epidemiol Biomarkers Prev, 1996 (5): 823 ~ 833
- 8 Stahl W, Sies H. Carotenoids In Human Health (Vol. 691) New York: New York Academy of Science, 1993. 10 ~ 19
- 9 张连富. 无锡轻工大学学报, 2001(1): 72 ~ 76
- 10 张连富. 无锡轻工大学博士学位论文, 2000: 61 ~ 6711 张连富, 丁霄霖. 食品与发酵工业, 2001, 27(3): 51 ~ 55
- 12 高惠旋等译. SAS 系统 SAS/STAT 软件使用手册. 北京: 中国统计出版社, 1997

## Study on the Stability of Lycopene Oleoresin in Viscoelastic State

Zhang Lianfu

(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

**ABSTRACT** Lycopene oleoresin is a mixture extracted from watermelon, tomato and tomato products. With the 11 conjugated and 2 unconjugated double bonds in its molecular structure, lycopene exhibits strong antioxidant effects. Lycopene itself can be easily oxidized during storage, losing its bioactivity at the same time, and even producing toxic products. The author studied loss and isomerization of lycopene in viscoelastic state. A formula for characterizing this change was based on data processed by SAS software.

**Key words** lycopene, oxidation, stability