

番茄红素在食品加工中的应用及其稳定性研究

陈利忠¹, 孟岳成¹, 邵斌², 徐新德²

(1. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江杭州 310035;

2. 浙江医药股份有限公司新昌制药厂, 浙江新昌 312500)

摘要:对 10% 番茄红素水溶性粉剂的稳定性影响因素进行了研究, 并考察了其应用于饮料、面包、果冻等食品的贮藏稳定性。结果表明, 光照、温度都直接影响番茄红素的稳定性, 避光低温保存是保持其稳定性的关键。

关键词:番茄红素, 稳定性, 橙汁饮料, 面包, 果冻

Study on the stability of lycopene and application in food

CHEN Li-zhong¹, MENG Yue-cheng¹, SHAO Bin², XU Xin-de²

(1. Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China;

2. Zhejiang Medicine Co., Ltd., Xinchang Pharmaceutical Factory, Xinchang 312500, China)

Abstract: This article discussed some influencing factors to the lycopene cold water suspend (CWS) power quantity, such as sunlight, temperature and pH degree ect. The application in beverages, bread, jelly could also be studied. The result showed: light, temperature directly affect the stability of lycopene, dark cold preservation of such products was the key to maintaining its stability.

Key words: lycopene; stability; orange juice; bread, jelly

中图分类号: TS264.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2009)02-0271-04

番茄红素是一种存在于番茄、西瓜、藻类等植物或真菌、酵母菌等微生物产物中的天然色素, 因最早发现于番茄而得名。1910 年 Wilatatterbe 和 Echer 提出了番茄红素的分子式为 $C_{40}H_{56}$, 分子量 536.85, 是胡萝卜素的异构体^[1]。1930 年 Karrer 等人公布了番茄红素的分子结构^[2]。因其具有类似胡萝卜素的结构, 但不能作为维生素 A 的前体物质而一度被人们忽视。近年来的研究发现番茄红素具有比胡萝卜素更好的保健功能, 是防病治病的重要因子, 因此日益被人们重视。番茄红素具有抗氧化、防癌、预防心血管疾病、抗衰老和保护皮肤等功能^[4]。除保健功能外, 番茄红素还是一种天然的色素, 可广泛应用于食品加工。纯品番茄红素不溶于水, 难溶于甲醇、乙醇, 可溶于乙醚、石油醚、己烷、丙酮, 易溶于氯仿、二硫化碳、苯等有机溶剂。因此作为食品添加剂应用于食品中时, 需要将其制成水溶性粉剂或者水分散性乳液。微胶囊化的番茄红素具有很好的水溶性, 水溶液颜色纯正鲜艳, 着色力强。由于番茄红素以微胶囊的形式存在于饮料等食品中, 食品加工、贮

藏、运输、销售等过程都会影响其稳定性, 一旦微胶囊体系被破坏, 番茄红素将游离出来对产品品质造成影响。因此, 研究番茄红素水溶性粉剂在食品中的稳定性具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

10% 番茄红素水溶性粉剂 (CWS) 浙江医药股份有限公司新昌制药厂出品。

FA25 型高剪切分散乳化机, GYB60-6S 型高压均质机, 烤箱, 722 型可见光分光光度计, CR-10 色差计。

1.2 实验方法

1.2.1 番茄红素吸收光谱的测定 精确称量 0.02g 水溶性番茄红素粉剂 (10% 番茄红素 CWS) 定容于 100mL 容量瓶中, 配成浓度为 20.0mg/kg 的水溶液, 用紫外分光光度计在 200~700nm 范围内紫外扫描分析测定番茄红素水溶液的吸收光谱。

1.2.2 标准曲线的确定 精确称量 0.02g 10% 番茄红素粉剂 CWS 定容于 100mL 容量瓶中, 配成浓度为 20.0mg/kg 的水溶液。因测定番茄红素吸光度值时需要将 10.0mg/kg 的水溶液稀释 10 倍, 所以将 20.0mg/kg 的番茄红素水溶液依次稀释为 3.0、2.0、1.6、1.2、1.0、0.8、0.6、0.4、0.2、0mg/kg 等浓度梯度。

收稿日期: 2008-09-26

作者简介: 陈利忠 (1983-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 现代食品制造技术。

分别在 358nm 处测定吸光度值。

$$\text{番茄红素保存率} = A_s / A_0 \times 100\%$$

式中: A_s 为对照样品的吸光度值; A_0 为测定样品的吸光度值。

1.2.3 光照对番茄红素的影响 精确配制浓度为 10.0mg/kg 的番茄红素水溶液。置于阳台光照、室内光照和避光三个光照条件下,以蒸馏水为参比液,用分光光度计测定 10 倍稀释后番茄红素水溶液在 358nm 处的吸光度值随保存时间的变化。

1.2.4 温度对番茄红素的影响 精确配制浓度为 10.0mg/kg 的番茄红素水溶液。分别置于 4、25(室温)、37℃ 三个温度条件下避光保藏,每隔 7d 取样一次。以蒸馏水为参比液,用分光光度计测定 10 倍稀释后番茄红素水溶液在 358nm 处的吸光度值随保存时间的变化。

1.2.5 pH 对番茄红素的影响 用 HCl 和 NaOH 溶液将蒸馏水调节到 2.0、4.0、6.0、8.0、9.9、12.0 等六个不同 pH 梯度,精确称量番茄红素粉剂,分别用上述蒸馏水定容到 100mL 容量瓶中,配成浓度为 10.0mg/kg 的水溶液,避光保存 1d。以蒸馏水为参比液,用分光光度计测定番茄红素水溶液在 358nm 处的吸光度的变化。

1.2.6 均质等其它条件对番茄红素的影响 配制浓度为 10.0mg/kg 的番茄红素水溶液,在压力为 20kPa 的条件下进行二次均质,以蒸馏水为参比液,用分光光度计测定 10 倍稀释后溶液在 358nm 处的吸光度均质前后的变化。

1.2.7 番茄红素的应用实验

1.2.7.1 在橙汁中的应用 配方为白砂糖 8%,6 倍浓缩果汁 2%,HM 果胶 0.1%,乳化剂 0.08%,异 V_c 钠 0.08%,10% 番茄红素粉剂 0.01%,柠檬酸 0.15%。含有番茄红素的橙汁饮料室内常温保存,每隔一定时间以空白橙汁 10 倍稀释液为参比液,358nm 处测定橙汁饮料中番茄红素含量随保存时间延长吸光度值的变化^[4]。

1.2.7.2 在面包中的应用 配方为高筋粉 100%,酵母 1%,改良剂 1%,全脂奶粉 10%,奶油 5%,白砂糖 20%,食盐 1%,番茄红素粉剂 0.018%,水 40%。添加番茄红素的面包用保鲜袋包装后置于 -18℃ 冰箱中冷藏。每天用色差计测定 L, a, b 值,根据面包颜色的改变反映番茄红素的含量变化,以 a 值作为判断番茄红素含量变化的主要指标。测定前先将样品置于微波炉中加热 2min 再冷却至室温,以刚出炉冷却后产品的 L, a, b 值为基准。

1.2.7.3 在果冻中的应用 配方为果冻胶 8%,白砂糖 20%,乳酸钙 0.1%,柠檬酸 0.15%,水 88.5%,番茄红素粉剂 0.005%。将含有番茄红素的果冻置于室内常温保存,一定时间用色差计测定其颜色变化。以 a 值作为判断番茄红素含量变化的主要指标。以刚做好产品的 L, a, b 值为基准。

$$\text{番茄红素损失率} = a_s / a_0 \times 100\%$$

其中: a_s 表示每天测定产品的红值; a_0 表示刚生产产品的红值。

2 结果与讨论

2.1 番茄红素吸收光谱分析

番茄红素粉剂在水溶液中紫外扫描图谱有两个吸收峰如图 1,主峰在 358nm,另一侧峰在 272.5nm,最大吸收波长为 358nm,在番茄红素紫外吸收范围内,与文献报道有差异可能是由于仪器及溶剂的差异造成的。

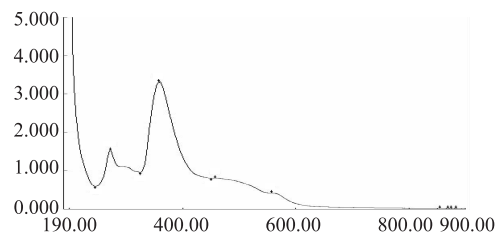


图 1 番茄红素水溶液的可见光光谱图

2.2 标准曲线绘制

根据测定吸光度值对番茄红素浓度绘制标准曲线如图 2,方程为 $y = 6.0774x - 0.0702$, R^2 为 0.9988。

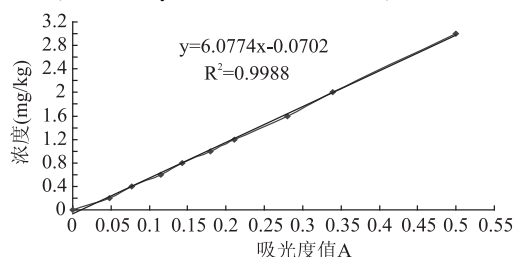


图 2 番茄红素水溶液的标准曲线

2.3 光照对番茄红素影响分析

结果表明,阳光直射会使 10.0mg/kg 的番茄红素水溶液中番茄红素含量在短时间内迅速下降,避光保存能大大减缓其分解的速率。阳台光照条件下前 3d 番茄红素含量明显下降,由 10.0mg/kg 降低到 8.0mg/kg,第 9d 时损失率高达 94.2%;室内光照条件下在前 9d 下降不明显,15d 后快速下降,由 6.6mg/kg 下降到 21d 时的 1.2mg/kg;避光条件下至 21d 含量仍在 6.7mg/kg,损失率仅为 32.3%。这一结论邱伟芬等的研究结果一致。虽然有微胶囊的保护,但番茄红素本身的多不饱和双键使其易受光影响降解变色。适当添加一些抗氧化剂可以减缓番茄红素的降解氧化^[3]。食品作为复杂的复合体系对番茄红素虽然有保护作用,但是添加番茄红素的产品最好能够避光保存或采用不透明的包装材料。

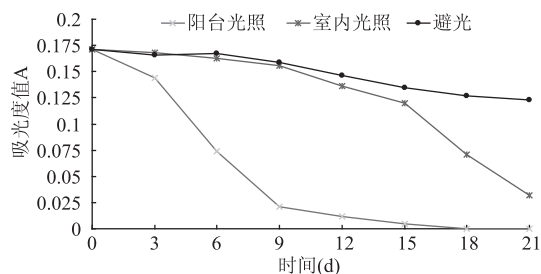


图 3 不同光照条件对番茄红素水溶液稳定性的影响

2.4 温度对番茄红素影响分析

由图 4 可见,保存温度对产品稳定性有显著影响,37℃ 条件下番茄红素含量下降明显,低温条件下

表2 橙汁饮料中番茄红素的物理稳定性

保存时间(d)	0	7	14	30	60	90	180
色泽	鲜艳	鲜艳	鲜艳	鲜艳	轻微褪色	轻微褪色	轻微褪色
沉淀	无	无	无	无	稍许	稍许	些许

番茄红素可以得到很好的保存。37℃条件下番茄红素含量几乎呈直线下降,28d时由10.0mg/kg下降到1.7mg/kg,42d时损失率高达97.3%;4℃和25℃条件下一月内变化趋势基本相同,损失率分别为23.8%和26.8%,25℃条件下一月后下降速率明显快于4℃,42d时其含量分别为6.8mg/kg和5.0mg/kg。为了保证产品品质,食品通常采用低温(4℃)保藏,对于添加番茄红素的食品短时间(35d)内室温下保存也影响不大,若保质期较长的最好能够在低温下保藏。

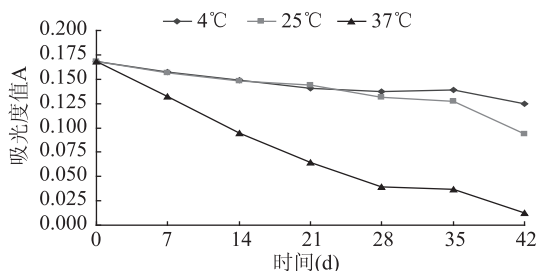


图4 不同温度条件对番茄红素水溶液稳定性的影响

2.5 pH对番茄红素影响分析

结果表明,该类番茄红素在不同的pH条件下都能保持较高的含量,可以广泛应用于各类食品中。该结论和邱伟芬等研究结果不符,原因应该是本实验采用的番茄红素是经过微胶囊化包埋的,包埋材料具有较好的缓冲能力,对番茄红素起到很好的保护作用;另外溶液的溶剂差异、调酸所用的酸味剂不同对实验结果也有影响。

表1 不同pH条件下番茄红素水溶液的吸光度

pH	2.00	4.00	6.00	8.00	9.90	12.00
OD值	1.627	1.519	1.578	1.591	1.669	1.632

2.6 均质及其它条件对番茄红素影响分析

20MPa二次均质对10.0mg/kg番茄红素水溶液稳定性影响很小,均质前后10倍稀释液358nm吸光度值分别为0.1755和0.1752。还原剂、氧化剂、防腐剂等食品添加剂对番茄红素稳定性影响不明显。糖对番茄红素有增色作用,糖溶液中番茄红素更稳定。不同的金属离子对番茄红素稳定性影响不尽相同,加工过程尽量减少或避免与铁或铜材料接触^[3]。

2.7 番茄红素的应用分析

2.7.1 在橙汁中的应用分析

2.7.1.1 橙汁中番茄红素物理稳定性研究 从表2可以看出,添加番茄红素的橙汁饮料最佳的保质期在30d左右,之后颜色变化和沉淀都会影响产品感官。对照实验表明,添加番茄红素对橙汁饮料自身的稳定性没有影响,造成沉淀的主要原因是配料中浓缩果汁的品质和果肉含量,稳定剂及乳化剂的选择也是重要影响因素。

2.7.1.2 橙汁中番茄红素化学稳定性研究 表3结果表明,10%番茄红素添加到橙汁中,在室温、自然光常规条件下30d内产品物理化学稳定性最好,90d

内番茄红素保存率在84.6%,随着时间的延长,番茄红素含量下降的速率减慢。主要是由于开始时番茄红素含量较高,受光照影响较多,后期番茄红素变色为比较稳定的物质,再加上橙汁本身颜色对结果有较大影响。作为着色剂,番茄红素10% CWS干粉能够提高消费者的消费欲望,具有很好的应用前景^[4]。

表3 橙汁饮料中番茄红素的化学稳定性

储存时间(d)	橙汁10倍稀释液358nm处OD值	保存率(%)
0	0.143	100
7	0.126	88.1
14	0.140	97.9
30	0.135	94.4
60	0.120	83.9
90	0.121	84.6
180	0.112	78.3

2.7.2 在面包中的应用分析 添加10.0mg/kg的番茄红素就能使面包具有诱人的淡红色,同时也能显著改变面包的网状结构,孔隙更细密。番茄红素干粉经过130℃高温烘烤10min,保存率为99.5%,说明该产品可以广泛应用于焙烤食品中。

由表3可以看出,经过一周的贮藏实验,面包中番茄红素保存率仍然在90%左右。由于面包个体差异,番茄红素含量变化没有明显的规律性,总体上随保存时间的延长呈下降趋势。面包为快速消费品,其保质期较短且多采用低温保存,光线等不利因素对番茄红素的作用时间较短,因此完全可以满足该类产品的货架寿命要求。

表4 面包中番茄红素的化学稳定性

保存时间(d)	0	1	2	3	4	5	6
保存率(%)	100	90.2	90.6	100.8	93.7	88.5	89.7

2.7.3 在果冻中的应用分析 番茄红素加入果冻中能明显改善产品的色泽。应用天然色素,使产品颜色鲜艳自然。实验中采用番茄红素含量为5.0mg/kg,根据营养强化和着色色度要求,生产中番茄红素的添加量可适当增减。

表5 果冻中番茄红素的化学稳定性

保存时间(d)	0	7	14	30	45	75	105
保存率(%)	100	94.8	94.6	89.0	87.0	81.2	77.4

结果表明,随时间延长番茄红素含量明显下降,75d时番茄红素保存率为81.2%,基本满足货架期的要求。光照是影响番茄红素在果冻中稳定性的主要因素,果冻本身为透明的凝胶状食品,对番茄红素没有保护作用,建议番茄红素用在类似产品中时要注意产品包装采用不透明的材料。

3 结论

研究发现,番茄红素水溶性粉剂对光照、温度比较敏感,阳光直射时番茄红素6d内迅速降解,保存 (下转第258页)

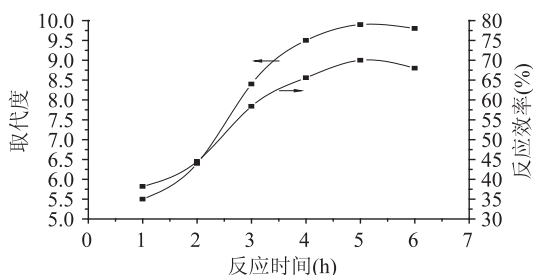
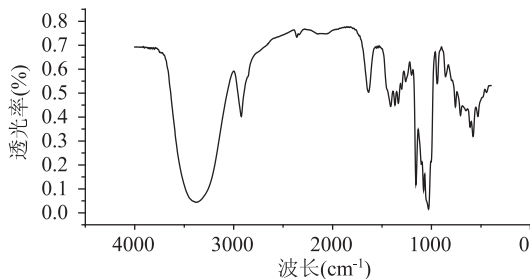
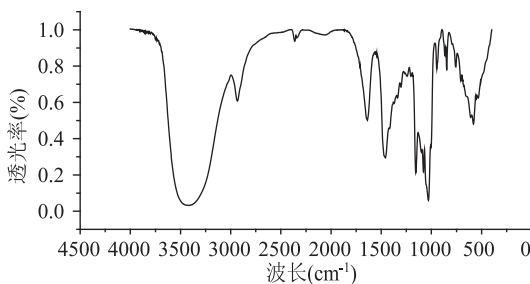


图4 反应时间对醚化反应的影响

2.2 醚化产物的红外光谱分析

通过红外光谱表征醚化 β -CD,证明其与 β -CD不同的结构。

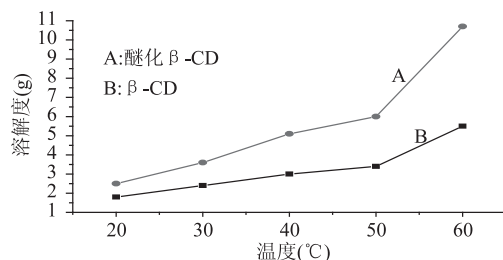
图A和图B分别是 β -CD和醚化 β -CD的IR谱图,两谱图中都出现羟基(—OH)特征峰(3400cm^{-1})。图B中还出现了取代苯环的亚甲基峰 1459cm^{-1} , C—H弯曲振动特征吸收峰 699cm^{-1} , C—Cl伸缩振动峰 531cm^{-1} 。说明 β -CD分子上的羟基已被醚化。

图A β -CD的IR谱图图B 醚化 β -CD的IR谱图

2.3 β -CD与醚化 β -CD在水中溶解度的变化

图5为在100mL不同温度的水中 β -CD与取代度为9.5的醚化 β -CD溶解度的变化图,由图可见,醚化 β -CD在不同温度下其溶解度均有提高,作为一种 β -CD的衍生物大大提高了水溶性,从而可以

提高其做为包合材料的包合利用率。

图5 β -CD与醚化 β -CD的溶解度随温度变化曲线

3 结论

实验表明,在碱催化剂的存在下,以GTA作为阳离子醚化剂,实验室用干法制备醚化 β -环糊精,可以制得取代度为9.5的产品。实验室制备醚化环糊精的反应温度为 78°C ,反应时间为5h,反应物料质量比(GTA):(β -CD)=6.5:1,NaOH质量分数为1.6%时,反应所得醚化环糊精产品取代度在9.5以上,反应效率可达到65%。通过红外光谱图可以分析出 β -CD分子中的羟基已被GTA醚化。所得醚化 β -CD的溶解度在相同温度下较 β -CD提高一倍。该方法操作简便、污染小,可以为工业化生产提供依据。

参考文献:

- [1] 黎洪姝,王培玉. β -环糊精衍生物的研究进展及在药学上的应用[J]. 中国药学杂志,1999,34(4):220~223.
- [2] 陈忠祥,罗文. 高取代度阳离子淀粉制备过程的研究[J]. 粮油深加工及食品,2004,24(10):36~37.
- [3] 童林荟. 环糊精化学-基础与应用[J]. 北京:科学出版社,2001.10~20.
- [4] 刘晓婷,董海洲. 碱催化干法制备阳离子淀粉的研究[J]. 中国粮油学报,2004,19(3):39~41.
- [5] 张光华,房瑜红,陈维滕. 一种新型两性淀粉的制备方法[J]. 造纸化学品,2005,16(1):3~5.
- [6] 鹿艳龙,张占柱,于志财. 干法合成阳离子淀粉的研究[J]. 造纸化学品,2007,19(1):17~19.
- [7] 钱锦文,王丽娜,安全福,等. 醚化 β -环糊精的制备及其混合膜对二甲苯异构体的选择性[J]. 高等学校化学学报,2003,24(6):1106~1109.
- [8] Louis L W, Gary J C. Copolymers of polyaspartic acid and polyarboxylic acids and polyamines [P]. US:5408028, 1995-04-18.

(上接第273页)

率为37.8%, 37°C 条件下番茄红素含量几乎呈直线下降,28d时由10.0mg/kg下降到1.7mg/kg,42d时损失率高达97.3%;而pH、高压均质等对番茄红素稳定性影响不大。番茄红素水溶性粉剂应用于饮料、果冻、面包等食品中具有较好稳定性,橙汁30d内物理化学稳定性最好,90d内番茄红素保存率仍在84.6%,应用于面包、果冻中也能满足货架要求。

参考文献:

- [1] Schunck C. A different properties and carotenoid [M].

London:Proc Roy Soc,1903,72:165~168.

- [2] Wodall A A, Lee S W, Weesie R J, et al. Oxidation of carotenoids by free radicals; Relationship between structure and reactivity[J]. Biochem Biophys Acta,1997,1336:33~42.
- [3] 邱伟芬,汪海峰. 天然番茄红素在不同环境条件下的稳定性研究[J]. 食品科学,2004,25(2):56~59.
- [4] 尚德军,王军. 番茄红素研究现状与展望[J]. 检验检疫科学,2004,14(2):59~61.
- [5] 孟岳成,范兴艺. 叶黄素水溶性粉剂在果汁饮料中的应用[J]. 食品工业科技,2007,28(12):181~200.