

番茄红素提取的工艺研究*

★ 万屏南 万春凌 (江西中医学院 南昌 330006)

★ 熊丽萍 何忠义 (华东交通大学基础科学学院 南昌 330013)

摘要:研究了从天然番茄中提取番茄红素粗产品,并进一步纯化的工艺条件。考察了丙酮/石油醚的混合比例、浸提时间、浸提温度对番茄红素提取量的影响,确定了以番茄糊为原料的最佳萃取工艺条件,并重结晶纯化番茄红素。

关键词:番茄红素;纯化

中图分类号:TQ 028 S 641.201 **文献标识码:**A

研究发现番茄中有一种对人体健康很有益处的物质——番茄红素(Lycopene),该物质是类胡萝卜素的一种,近年来的研究表明番茄红素具有预防癌症和心血管疾病等作用^[1~3]。

番茄红素为针状深红色晶体,熔点为 174 ℃,在 472 nm 处有一强吸收峰^[4],是一种脂溶性不饱和碳氢化合物,可溶于脂肪、油脂、乙醚、石油醚、己烷和丙酮,并且其溶解度随温度升高而明显增大;易溶于二硫化碳、氯仿、苯等有机溶剂;不溶于水;难溶于甲醇、乙醇。它对氧化反应十分敏感,凡能导致类胡萝卜素氧化的因素(如光、温度、氧气、PH 等)均能影响番茄红素^[5],导致番茄红素的损失。

番茄红素的提取方法主要有溶剂浸取法和超临界萃取法。溶剂浸取法操作简单。超临界萃取法工艺复杂,技术和设备要求高。在溶剂浸取法中大都采用的是单一溶剂,但由于番茄中还含有其它成分,而且有机溶剂会有痕量残留,单采用溶剂萃取,得到的产品一般纯度不高,番茄红素含量约在 5%~15% 左右,而且通常不会产生番茄红素晶体,而是一种呈油状物质,即番茄红素树脂。

本文采用混合溶剂提取法从番茄中提取番茄红素,试验了不同的提取温度、时间、料液比等条件下的提取效果,确定了最佳的提取工艺条件,为进一步工业化提供了实验室数据。并且利用双氧水初步考察了其抗氧化性能。

1 材料与工艺

1.1 试剂和设备 丙酮、石油醚、无水乙醇、氢氧化钠、盐酸均为分析纯,上海化学试剂公司。选用产地为南昌,新鲜成熟无伤番茄。上海第三仪器厂的 722 型分光光度计,Perkin Elmer 公司 spectrum 傅立叶交换红外光谱仪,上海光学仪器厂的 44X-II 型生物显微镜。

1.2 提取前的预处理 将新鲜番茄洗净,打浆,离心分离出水分,称取番茄浆 500 g,加 500 mL 0.5 mol/L 的氢氧化钠,40 ℃ 加热搅拌 1 小时后,离心分离出碱液,加盐酸使番茄浆成中性,然后加 95% 的乙醇搅拌 30 分钟除去水分,再离心分离,得到经过处理后的番茄浆。采用皂化法主要是破坏番茄细胞组织,同时可以除去 β-胡萝卜素以及各种游离脂肪酸的影响。番茄红素易氧化、见光易分解,所以整个过程在密

闭避光的条件下进行。

2 实验结果与讨论

2.1 萃取溶剂的确定 番茄红素是一种非极性亲脂性物质,易溶于极性较小的有机溶剂中,选择丙酮、石油醚及其混合溶液为浸取溶剂。

以 150 mL 的锥形瓶 11 只,分别加入 2 mL 的番茄浆,再分别加入丙酮、石油醚以及不同配比的丙酮/石油醚溶液各 30 mL,封口,避光,于室温下放置过夜。在 722 型分光光度计上,在最佳吸收波长 472 nm 处测定吸光度,实验结果如表 1。

表 1 不同配比的溶剂提取番茄红素的吸光度表

溶剂	丙酮	石油醚	丙酮/石油醚								
			3:1	2.5:1	2:1	1.5:1	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5	1:3
吸光度	0.210	0.213	0.454	0.347	0.385	0.464	0.191	0.215	0.056	0.110	0.277

由表 1 可见,混合溶剂的效果较单一溶剂好,并且在丙酮/石油醚为 1.5:1 时提取效果最好。

2.2 萃取温度的确定 量取 2 mL 番茄浆 5 份,分别加入 30 mL 丙酮/石油醚=1.5:1 的混合溶剂在不同温度的恒温水浴中搅拌萃取,1 小时后取浸取液在 472 nm 处测吸光度如表 2 所示。

表 2 温度对浸提效果的影响

浸取温度/℃	25	30	35	40	45	50
A	0.494	0.701	0.827	0.889	0.561	0.582

由表 2 可知,温度是影响提取效果的一个重要因素,当温度低于 40 ℃,吸光度随温度的升高而增大,40 ℃ 时达最大值,温度再高吸光度下降,可能是因为温度太高使番茄红素分解,造成番茄红素的损失,为了减少溶剂的挥发,提取温度也不能太高,因此最佳浸取温度是 40 ℃。

2.3 萃取时间的确定 番茄红素的提取是一个扩散传质的过程,番茄浆内部番茄红素浓度高,外部溶剂中番茄红素浓度低,二者之间的浓度差构成了传质推动力,促使内部的番茄红素不断向外部溶剂中扩散,直至内外番茄红素的浓度达到平衡为止,这时提取液中番茄红素的浓度达到最大值。为了确定番茄红素达到溶解平衡的时间,分别量取 2 mL 的番茄浆,放在 30 mL 丙酮/石油醚=1.5:1 的浸取液中,在 40

* 江西省卫生厅科技计划项目(No. 20052025)

℃下浸取不同时间,同法测定,结果见表3。

表3 浸提时间对浸提效果的影响

浸提时间(h)	1.0	2.0	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5
A	0.469	0.467	0.501	0.505	0.512	0.518	0.515	0.511

表3的数据表明,随着浸取时间的增加提取率也随着增加,4.5小时后提取率开始逐渐减小,是因为时间长了使番茄红素发生了氧化降解,4.5小时为最佳浸取时间。

2.4 正交实验 综合以上单因素(混合溶剂的比例、温度、时间)实验,考虑影响番茄糊中番茄红素提取的各种因素,设计了正交表 $L_9(3^3)$,通过正交实验来确定最佳提取工艺,相关的因素水平表见表4。分别取2 mL的番茄糊,然后再按正交实验安排的顺序进行实验,结果如表5。

表4 $L_9(3^3)$ 因素水平表

水平	因素		
	丙酮/石油醚	温度(℃)	时间(h)
1	3:1	35	2
2	1.5:1	40	3
3	2:1	50	4.5

表5 正交实验结果

编号	混合溶剂比例(A)	温度/℃(B)	时间/h(C)	吸光度
1	3:1	35	2	0.460
2	3:1	40	3	0.389
3	3:1	50	4.5	0.368
4	1.5:1	35	3	0.575
5	1.5:1	40	4.5	0.445
6	1.5:1	50	2	0.540
7	2:1	35	4.5	0.196
8	2:1	40	2	0.296
9	2:1	50	3	0.341
k^1	0.406	0.410	0.432	
k^2	0.520	0.377	0.435	
k^3	0.278	0.416	0.336	
R	0.242	0.039	0.099	

由表5可以看出,以丙酮和石油醚的混合溶液为溶剂时,它的影响因素是 $A > C > B$,最佳表现组合是 $A_2C_2B_1$,即溶剂比1.5:1、时间3小时、温度35℃,极差分析最佳组合为 $A_2C_2B_3$,即溶剂比1.5:1、时间3小时、温度50℃,由于有机溶剂一般都比较挥发,温度高也容易使番茄红素分解,又考虑到单一因素时浸取温度为40℃,所以提取温度仍采用40℃;单一因素时溶剂比1.5:1,这与正交实验的结果相符;单一因素时浸取时间是4.5小时,而正交实验的结果是3小时,由于实验的环境以及设备的问题,实验时间太长容易使番茄红素氧化分解,故采用正交实验的结果3小时。由以上可以确定出提取工艺,即溶剂比为1.5:1、浸取时间3小时、浸取温度40℃。

2.5 番茄红素的提取工艺 新鲜番茄→清洗→切块→搅碎→预处理→番茄糊→加入溶剂萃取→静置→分液→浸取液减压浓缩→重结晶法纯化→析出晶体。

由以上实验确定的工艺路线制备番茄红素油脂并将其纯化,具体步骤如下:

- (1)新鲜的番茄,清洗、切块、搅成糊、离心分离出水分;
- (2)取150 g离心后的番茄糊,加入150 mL 0.5 mol/L

的氢氧化钠溶液在40℃的恒温水浴中加热搅拌40分钟,使细胞壁充分被破坏,同时消除 β -胡萝卜素对测定的影响,加盐酸中和,然后再离心分离出碱液;

(3)在第二步得到的番茄糊中加入50 mL的95%无水乙醇脱水30分钟,然后再离心分离制得经过处理的番茄糊;

(4)取100 g经过预处理的番茄糊,按前面实验所得的工艺条件(即浸取液丙酮/石油醚=1.5:1、浸取时间3小时、浸取温度40℃)加入100 mL的混合溶剂提取番茄红素;

(5)浸取完毕,静置、分液,将浸取液进行减压浓缩,得到深红色的番茄红素油脂;

(6)第五步所得的番茄红素油脂加入50 mL的无水乙醇,在温度为40℃的恒温水浴中加热搅拌30分钟,然后放入冰箱静置过夜,第二天将析出的晶体取出,干燥,称重得12 mg番茄红素晶体。

2.6 番茄红素产品的检测 经过浓缩制得的番茄红素油脂再通过用无水乙醇进行重结晶后,得到分离纯化后的番茄红素产品。番茄红素标准品,其形态成红色针状,纯化后的番茄红素晶体,可能是由于未干燥完全,部分溶剂还存在其中,所以只能看[电子显微镜(400倍)]到部分的晶体形状与标准品相似。其红外光谱图结果显示番茄红素样品表现为典型的共轭多烯结构,其中 2928 cm^{-1} 处的吸收峰为饱和C-H键的伸缩振动, 1720 cm^{-1} 处的峰为C=C骨架伸缩振动的吸收峰, 1077 cm^{-1} 处为反式单烯双取代的CH=CH剪切振动吸收峰,而且在 $760\sim 730\text{ cm}^{-1}$ 范围内没有吸收峰,而这一范围内往往出现顺式单烯双取代的CH=CH剪切振动吸收峰,可能由于干燥未完全在 3436 cm^{-1} 处出现了杂质峰,由以上分析可知所制得的番茄红素样品中没有顺式结构存在,这些特征都表明所制得的样品是全反式番茄红素。

3 结论

通过实验可知,采用丙酮与石油醚的混合溶剂比单一溶剂提取番茄红素的效果要好;

通过实验确定了一套简单实用的番茄红素提取的工艺以及各个工艺参数(丙酮/石油醚=1.5:1、浸取温度40℃、浸取时间3小时);

在以混合溶剂为提取液时该混合溶剂的比例成为影响提取的最重要因素。

参考文献

- [1] Beecher G R. Nutrient content of tomatoes and tomato products[J]. Pro Soc Exp Biol Med. 1998, 218 (2): 98~100
- [2] Weisburger J H. Evaluation of the evidence on the role of tomato products in disease prevention[J]. Pro Soc Exp Biol Med. 1998, 218 (2): 140~143
- [3] 王业勤, 李勤生. 天然类胡萝卜素[M]. 北京, 中国医药科技出版社. 1997, 245~292
- [4] 李增光, 吴骥陶. 番茄浆中番茄红素的测定[J]. 食品与发酵工业, 1991, 16(2): 82~84
- [5] 韩美清, 赵致. 番茄红素研究进展及应用前景[J]. 山地农业生物学报, 2003, 22(5): 456~461
- [6] Agatwal, S. and Rao, A. V. Tomato lycopene and low density lipoprotein oxidation: a human dietary intervention study [J]. Lipids, 1998, 33: 981~984

(收稿日期: 2006-02-27)