热处理对不同颜色番茄中类胡萝卜素异构化和降解的影响

姜 欣[1]，杨 成[1]，马璐璐[1]，张 建[2]，王陈强[3]，张连富[*1,2]

（1. 江南大学 食品学院，江苏 无锡 214122；2. 石河子大学 食品学院，新疆 石河子 832003；3. 新疆冠农果茸股份有限公司，新疆 库尔勒 841000）

摘要：为综合利用彩色番茄资源，对比不同颜色番茄中类胡萝卜素的组成，研究类胡萝卜素热稳定性，阐述其异构化和降解的规律。利用高效液相色谱-二极管阵列检测器（HPLC-PDA）并配备 YMC Carotenoid C30 色谱柱分离类胡萝卜素，并以光谱特征鉴定异构体，系统分析番茄中类胡萝卜素组成，并探究热处理温度和时间对其类胡萝卜素异构化和降解的影响。结果表明，橙色番茄-1 富含顺式番茄红素（主要为 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素），橙色番茄-2 以全反式（all-*E*）*β*-胡萝卜素为主，而常见的红番茄则富含 all-*E*-番茄红素。橙色番茄-1 的顺式番茄红素质量分数分别是橙色番茄-2 和红番茄的 28.79 倍和 12.57 倍，六氢番茄红素和八氢番茄红素质量分数分别是橙色番茄-2 和红番茄的 7.52 倍和 3.20 倍。橙色番茄-1 中的番茄红素质量分数随热处理时间（0~5 h）延长和温度（60~100 ℃）升高，呈明显下降，100 ℃下 3 h 后降至初始值的 1/3；其中，7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z* 构型在 100 ℃时降至未检出，而 all-*E*、5-顺（5*Z*）和其他顺式质量分数分别增至 28.51%、28.73%和 42.76%。热处理对橙色番茄-2 和红番茄中番茄红素和 *β*-胡萝卜素的降解和异构化无显著影响（*P*>0.05）。此外，橙色番茄-1 中六氢番茄红素和八氢番茄红素经 100 ℃处理 3 h 后保留率仍达到 84.32%和 88.76%。以上表明，橙色番茄-1 是高顺式番茄红素、六氢番茄红素和八氢番茄红素的良好来源。7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素热稳定性差于 all-*E*-番茄红素和 all-*E*-*β*-胡萝卜素；六氢番茄红素和八氢番茄红素热稳定性良好。以上信息对综合利用不同颜色的番茄原料和研发高生理活性的番茄产品具有重要意义。

关键词：番茄；类胡萝卜素；异构体；降解；异构化

中图分类号：TS 255.1　**文章编号：**1673-1689（2021）03-0065-09　**DOI：**10.3969/j.issn. 1673-1689.2021.03.008

Effect of Thermal Processing on Degradation and Isomerization of Carotenoids in Colored-Tomatoes

JIANG Xin[1]，*YANG Cheng*[1]，*MA Lulu*[1]，*ZHANG Jian*[2]，*WANG Chenqiang*[3]，*ZHANG Lianfu*[*1,2]

（1. School of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. Food College, Shihezi University, Shihezi 832003, China; 3. Xinjiang Guannong Fruit & Antler Co.,Ltd., Korla 841000,China）

收稿日期：2019-12-17

基金项目：国家自然科学基金项目（31901654）；新疆生产建设兵团重点项目（2019DB008）；昌吉州科学研究与技术开发计划项目（2019G02）；江苏省重点研发计划项目（BE2017374）；北京食品营养与人类健康高精尖创新项目（20171007）。

*通信作者：张连富（1967—），男，博士，教授，博士研究生导师，主要从事功能性食品研究。E-mail：lianfu@jiangnan.edu.cn

Abstract: In order to comprehensively utilize the colored tomatoes, the carotenoid compositions of tomatoes in different colors were compared. The thermal stability of carotenoids was assessed, and the rules of isomerization and degradation were discussed. High-performance liquid chromatography-diode array detector (HPLC-PDA) with YMC Carotenoid C30 column was employed to separate carotenoids from tomatoes, and individual isomers were identified by the spectral characteristics.In addition, the effects of thermal treatment on the isomerization and degradation of carotenoids were investigated. The results showed that orange tomato-1 (OT-1) was rich in *cis*-lycopene (mainly 7,9,7',9'-tetra-*cis*(7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*)), while orange tomato-2 (OT-2) was abundant in all-*trans*- (all-*E*)-*β*-carotene. The red tomato was rich in all-*E*-lycopene. The *cis*-lycopene content of OT-1 was 28.79 times and 12.57 times of that in OT-2 and red tomato, respectively. The total amount of phytofluene and phytoene was 7.52 times and 3.20 times of that in OT-2 and red tomato, respectively. In OT-1, the lycopene concentration decreased with the increment of heat time (0 ~ 5 h) and temperature (60~100 ℃). The value decreased to 1/3 of the initial content after treated at 100 ℃ for 3 h. Meanwhile, the 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z* isomer reduced significantly, which was not detected when treated at 100 ℃. However, the all-*trans* (all-*E*), 5-*cis* (5*Z*) and other *cis*-lycopenes increased to 28.51%, 28.73% and 42.76%, respectively. Heat treatment had no significant effect on the degradation and isomerization of lycopene and *β*-carotene in OT-2 and red tomato (P>0.05). Besides, the retention rates of phytofluene and phytoene in OT-1 after treatment at 100 ℃ for 3 h still reached 84.32% and 88.76%. The results indicated that OT-1 was good source with high contents of *cis*-lycopene, phytofluene and phytoene.7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-lycopene was less thermally stable than all-*E* lycopene and all-*E*-*β*-carotene, while phytofluene and phytoene showed better thermal stability. The above information is of great significance for the comprehensive utilization of tomato sources in different colors and the development of tomato products with high bioactivity.

Keywords: tomato, carotenoids, isomers, degradation, isomerization

番茄(*Solanum lycopersicum* L.)是全世界范围内普遍种植的蔬果之一,2018 年全球番茄产量高达 1.8 亿吨,我国产量占世界总量的 1/3[1]。番茄富含维生素 A、抗坏血酸、钾和叶酸,并存在着大量植物化学物,如酚类化合物和类胡萝卜素[2]。番茄是公认的健康膳食重要组成部分,大量研究证实经常食用新鲜番茄或其加工制品对于降低罹患各种疾病的风险具有积极作用,例如肥胖、糖尿病、癌症和心血管疾病等[3],而这些生理功能都与番茄中重要的植物化学物——类胡萝卜素密切相关[4]。

类胡萝卜素是番茄中重要的有色植物化学物,储存在细胞有色体中,使番茄外观呈现红色、粉色、橙色和黄色等。其中,最常见的红色和粉红色番茄含有丰富的 all-*E*-番茄红素,橙色、黄色番茄主要积累 *β*-胡萝卜素[5]。此外,一些橙色西瓜、橙色大白菜,以及 Tangerine 番茄中能大量积累 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素(也称前番茄红素),这是由于类胡萝卜素异构酶 CRTISO 的功能缺失,使得 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素无法转化为 all-*E*-番茄红素,使蔬果呈现橙色[6-8]。

大多数天然存在的类胡萝卜素多以 all-*E* 构型为主,例如番茄及其相关产品中质量分数 80%~97%的番茄红素为 all-*E* 构型。然而,人和动物血液和组织中 50%~88%的番茄红素为顺式构型[9-11]。根据 Yang 等[12]的研究,顺式构型质量分数为 50%的番茄红素样品转移到油相的能力是 all-*E* 构型的 2 倍。并且,当人体摄入红番茄和 Tangerine 番茄汁,两者番茄红素含量相当,但后者的番茄红素生物利用率是前者的 8.5 倍[13]。而目前未被广泛关注的无色类胡萝卜素——六氢番茄红素和八氢番茄红素,具有重要的生理功能及较高的生物可给率,具有重要研究意义[14]。

番茄制品如番茄酱、番茄沙司、番茄汁、番茄粉等生产过程中都会涉及热处理。以上番茄产品多采

用红色番茄制得,而近年来,消费者对多元品种的需求日益增强,黄果番茄的栽培面积正逐年扩大[15]。考虑到不同颜色番茄的利用,需要对番茄中不同类胡萝卜素热稳定性做出研究。而不同颜色番茄的类胡萝卜素组成有差异,其异构化和降解的规律也不同,因此研究热处理对成分的影响很有必要。

作者首先对比橙色番茄和红色番茄的类胡萝卜素组成,然后研究不同品种番茄中类胡萝卜素热稳定性,阐述其异构化和降解的规律。这对不同颜色番茄的营养价值的认知、综合利用不同颜色的番茄具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 实验材料

3 种供试番茄品种分别为“黄罗曼”(橙色番茄-1)、“金玲珑”(橙色番茄-2)和“大红”(红番茄),分别购于山东寿光蔬菜基地鲜馥旗舰店、上海西郊国际农产品交易中心、无锡欧尚超市;番茄红素标准品(质量分数≥95%):上海纯优生物科技有限公司产品;β-胡萝卜素标准品(质量分数≥96%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;正己烷、丙酮、甲醇(均为分析纯):国药集团化学试剂有限公司产品;乙腈、甲醇、甲基叔丁基醚(色谱纯):瑞典欧森巴克化学公司产品。

高效液相色谱仪 Waters e2695-二极管阵列检测器 2998:美国沃特世公司产品;RV8 旋转蒸发仪:德国 IKA 公司产品;DF-101S 集热式磁力加热搅拌器:常州迈科诺仪器有限公司产品;MS-H-S10 磁力搅拌器:美国 SCILOGEX 公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 原料处理 每个品种番茄随机选取 15 个外观色泽基本一致的番茄,番茄去蒂、清洗、切块(1~2 cm^3)、打浆(30 s)、过 20 目(850 μm)筛网去除皮和籽,制成番茄浆,用于类胡萝卜素提取和热处理实验。

1.2.2 热处理影响 称取 5 g 番茄浆样品于玻璃试管中,加盖,锡纸包裹避光,于水浴或油浴中分别在 60、70、80、90、100 ℃条件下加热 3 h,于 80 ℃条件下分别热处理 1、2、3、4、5 h,结束后立即放入冷水中冷却,以未加热的样品为对照,用于类胡萝卜素提取。温度和时间均根据商业上生产番茄制品的条件选取[2,16]。

1.2.3 类胡萝卜素提取 番茄样品中类胡萝卜素提取参考文献[16-17]的方法,做少许改变。称取 5 g 番茄样品于锥形瓶中,并包裹锡纸避光,加入正己烷、甲醇、丙酮(体积比为 2:1:1)混合溶剂 20 mL,室温下磁力搅拌 30 min。将样品过滤,收集滤液,残渣再重复提取 2 次至残渣为无色。收集 3 次滤液,利用分液漏斗分离有机相和水相,收集含有类胡萝卜素的有机相,转移至圆底烧瓶中,在 45 ℃、30 kPa 条件下旋转蒸发溶剂后用甲基叔丁基醚(MTBE)和甲醇(体积比为 1:1)溶解后用于HPLC 分析。

1.2.4 类胡萝卜素分离与鉴定 使用 Waters 高效液相 e2695 系统搭配二极管阵列检测器 (PDA)和 YMC Carotenoid 色谱柱 (250 mm × 4.6 mm,5 μm)进行分析。进样量为 20 μL,柱温设定为 25 ℃,流量保持 1.0 mL/min, 等度洗脱, 流动相为甲醇:乙腈:MTBE(体积比为 27:23:50),波长设置为 471、452、440、348、286 nm,并对每个峰进行波长扫描(200~600 nm)。利用标准品的保留时间和光谱数据对比文献报道的光谱数据进行鉴别类胡萝卜素异构体。外标法用于定量 all-*E*-番茄红素和 all-*E*-β-胡萝卜素,顺式的番茄红素和β-胡萝卜素也用 all-*E* 的标准曲线定量,但应指出的是,顺式异构体的摩尔吸光系数较 all-*E* 异构体更小, 因此所得结果比实际要小。而其他类胡萝卜素,包括 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素(440 nm)、六氢番茄红素(348 nm)、八氢番茄红素(286 nm)利用光谱数据进行鉴定,利用各自摩尔吸光系数与 all-*E* 番茄红素的比值, 以相对斜率来定量[18]。

1.3 数据统计与分析

以上所有实验至少重复 3 次, 结果用平均值±标准偏差表示。采用 IBM SPSS 22 软件进行数据分析, 统计显著性采用单因素方差分析 (One-way ANOVA analysis), 并进行 Tukey 检验,$P<0.05$ 表示差异显著;采用 Origin9.0、Graphpad 软件处理图像。

2 结果与分析

2.1 不同颜色番茄类胡萝卜素组成

“橙色番茄-1”“橙色番茄-2”和“红番茄”的类胡萝卜素组成如表 1 所示。在橙色番茄-1 中,番茄红素中 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z* 构型的质量分数达 97.19%(即此构型番茄红素的质量占总番茄红素质量的百分比), 且总顺式番茄红素与 all-*E*-番茄红素的质量分数分别为 99.24%和 0.76%,这与 Ishida 测定的

表 1 番茄中类胡萝卜素成分比较

Table 1 Comparison on the carotenoid composition of tomatoes

μg/g

类胡萝卜素		橙色番茄-1	橙色番茄-2	红番茄
八氢番茄红素		36.59±0.98^{a}	7.28±0.09^{c}	12.03±0.89^{b}
六氢番茄红素		18.19±0.22^{a}	–	5.10±0.30^{b}
15*Z*-*β*-胡萝卜素		–	1.09±0.25^{a}	0.16±0.00^{b}
all-*E*-*β*-胡萝卜素		–	31.66±0.15^{a}	4.40±0.24^{b}
9*Z*-*β*-胡萝卜素		–	1.20±0.09^{a}	0.12±0.01^{b}
番茄红素	7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素	58.75±0.98^{a}	–	–
	15*Z*-番茄红素	–	0.05±0.00^{b}	0.27±0.02^{a}
	13*Z*-番茄红素	–	0.33±0.04^{b}	1.63±0.03^{a}
	9*Z*-番茄红素	–	0.30±0.03^{b}	0.84±0.03^{a}
	其他顺式番茄红素	0.80±0.09^{b}	0.97±0.10^{a}	0.29±0.02^{c}
	all-*E*-番茄红素	0.46±0.04^{c}	4.12±0.16^{b}	51.74±0.27^{a}
	5*Z*-番茄红素	0.44±0.07^{b}	0.45±0.04^{b}	1.78±0.22^{a}

注:上述值均为重复实验 3 次,以平均值±标准偏差表示,以质量分数表示,单位为 μg/g(以鲜质量计)。同行上标的不同字母表示差异显著(P<0.05);"–"表示未发现。

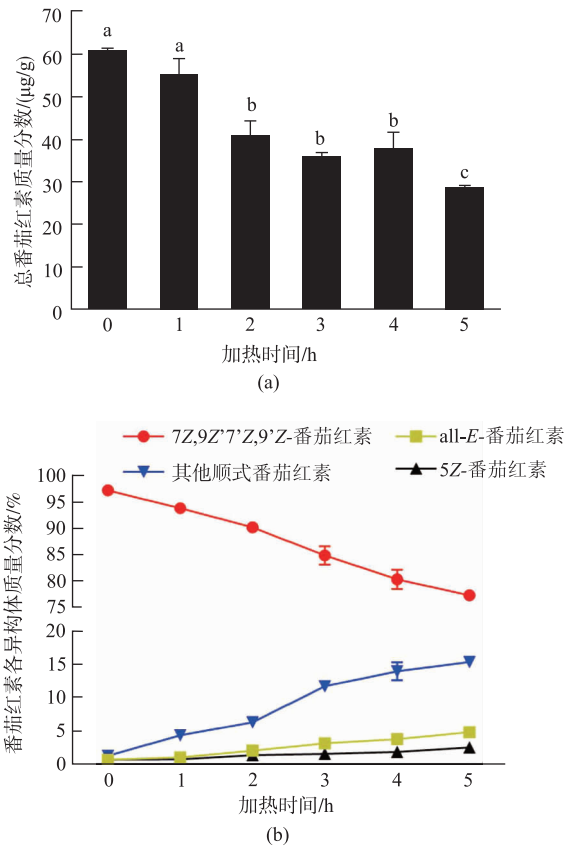
新鲜 Tangerine 番茄一致,其顺式与 all-*E*-番茄红素质量分数分别是 99.69%和 0.31%[19]。此外,橙色番茄-1 含有较高质量分数的八氢番茄红素和六氢番茄红素,分别达到 36.59 μg/g(即番茄中该类胡萝卜素质量与番茄鲜质量之比,全文中单位 μg/g,均以番茄鲜质量计)和 18.19 μg/g,分别是红番茄的 3.04 倍和 3.56 倍,其中八氢番茄红素是橙色番茄-2 的 5.03 倍。

橙色番茄-2 含有丰富的 *β*-胡萝卜素(33.95 μg/g),其中主要为 all-*E*-*β*-胡萝卜素,质量分数为 93.26%,15-顺(15*Z*)和 9-顺(9*Z*)构型分别是 3.20%和 3.54%。与 Li 等[5]测定的 2 种橙色番茄相似。同时,也含有少量的番茄红素,主要为 all-*E* 构型。

在红番茄中,番茄红素是其主要类胡萝卜素,质量分数达 56.55 μg/g,这与橙色番茄-1 的番茄红素总量相当。但是其番茄红素的顺式构型质量分数仅为 8.48%,而 all-*E*-番茄红素达到 91.52%,这与文献报道相符[2]。

2.2 热处理对不同颜色番茄类胡萝卜素的影响

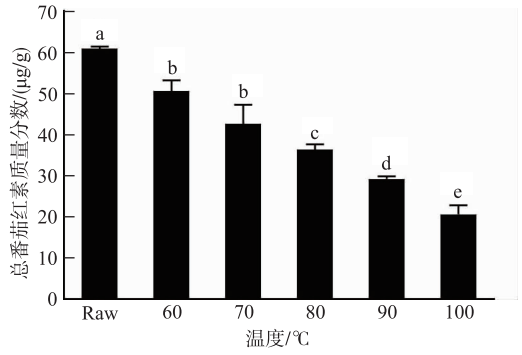
2.2.1 热处理对富含顺式、六氢和八氢番茄红素的橙色番茄-1 的影响 图 1 和图 2 分别展示了橙色番茄-1 在不同热处理时间和温度下,番茄红素质量分数以及异构体组成的变化。随着热处理时间增加和温度升高,番茄红素质量分数呈现明显的下降趋势(见图 1~图 2)。100 ℃、3 h 后总番茄红素质量分数降至 20.64 μg/g,约为初始值的 1/3(见图 2(a))。从异构体组成来看,7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素质量



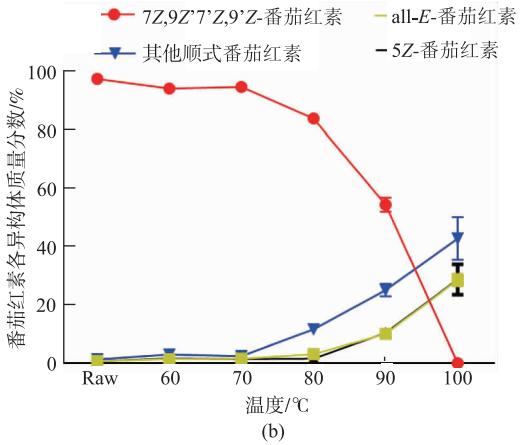
图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05)。

图 1 80 ℃下不同加热时间橙色番茄-1 中番茄红素质量分数及异构体组成变化

Fig. 1 Changes of content of lycopene and the proportion of its isomers during different heating time in orange tomato-1



(a)



(b)

图中标注的不同字母表示差异显著 (P<0.05);Raw 为未加热处理的生鲜番茄。

图 2 不同温度下加热 3 h 橙色番茄–1 中番茄红素质量分数及异构体组成变化

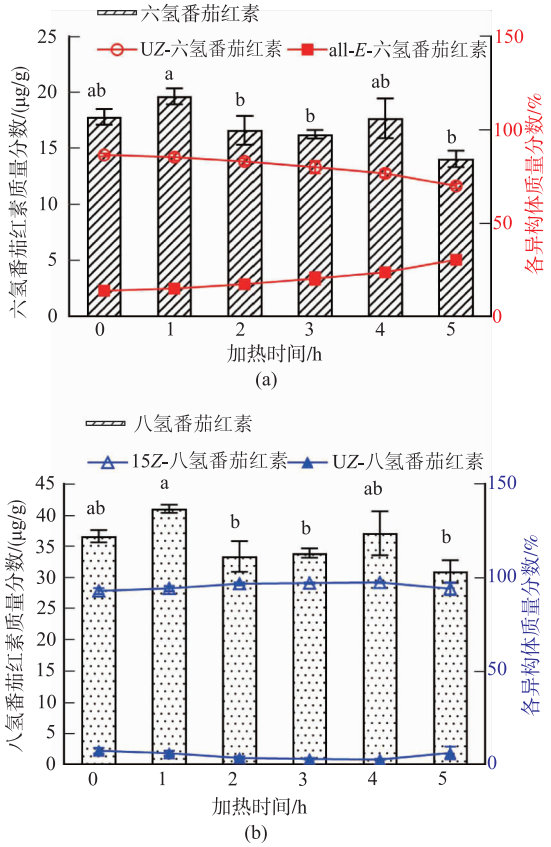
Fig. 2 Changes of content of lycopene and the proportion of its isomers at different temperature in orange tomato–1

分数随加热温度的升高明显减小,到 100 ℃时降至未检出,而 all–*E*、5*Z* 和其他顺式番茄红素的比例均明显增长,100 ℃、3 h 后 all–*E*–番茄红素质量分数达到 28.51%,5*Z*–番茄红素为 28.73%,其他顺式番茄红素达 42.76%(见图 2(b))。

这与 Cooperstone 等[18]以 Tangerine 番茄沙司产品在 100 ℃处理 0~180 min 时现象较相似。并且与新鲜 Tangerine 番茄相比,加工成果汁、浓缩汁和酱的过程中,Tangerine 番茄的番茄红素质量分数显著下降,分别下降了 52%、79%、82%[19]。7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*–番茄红素是番茄红素合成过程中的前体物质,推测后者的增加可能是由于热处理促进了构型转化[20-21]。

因此,通过以上分析,可得出以下结论,热处理过程中 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*–番茄红素逐渐转化为其他顺式和 all–*E* 构型,同时可能异构化为其他构型或氧化为此处未检测到的其他化合物。

对于番茄中重要的无色类胡萝卜素——六氢番茄红素和八氢番茄红素,如图 3 和图 4 所示。随热处理时间延长和温度升高,两者质量分数均保持比较稳定。橙色番茄–1 中的六氢番茄红素和八氢番茄红素经 100 ℃加热 3 h 后,保留率分别为 84.32% 和 88.76%。这与 Graziani 等[22]将去皮和不去皮的番茄在100 ℃下处理 4 h 得出的结论一致。Lu 等[23]对血橙汁进行热处理(100 ℃、600 min)后,发现六氢和八氢番茄红素依旧无明显变化。八氢番茄红素的 2 种异构体的质量分数保持稳定,但是对于六氢番茄红素,未知顺式(U*Z*)构型会逐渐转化为 all–*E* 构型,100 ℃、3 h 后两者质量分数分别从 86.40%和 13.60%转变为 51.12%和 48.88%。有学者研究发现,



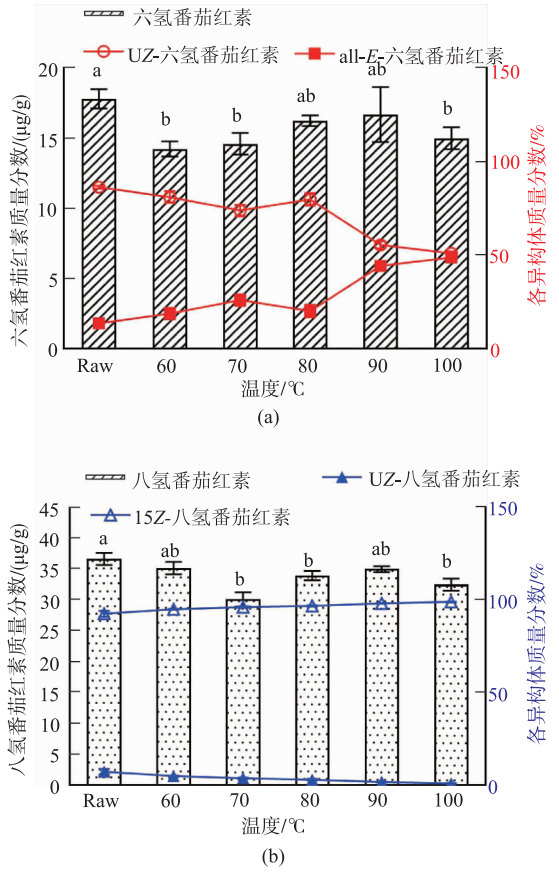
(a)

(b)

图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05)。

图 3 80 ℃下不同加热时间橙色番茄–1 中六氢番茄红素和八氢番茄红素质量分数及异构体组成变化

Fig. 3 Changes of content of phytofluene and phytoene and the proportion of their isomers during different heating time in orange tomato–1



图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05);Raw 为未加热处理的生鲜番茄。

图 4　不同温度下加热 3 h 橙色番茄-1 中六氢番茄红素和八氢番茄红素质量分数及异构体组成变化

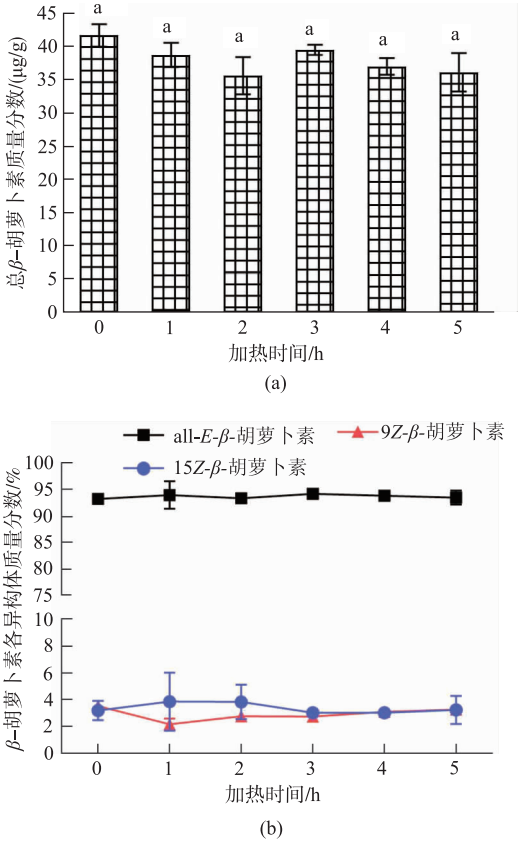
Fig. 4　Changes of content of phytofluene and phytoene and the proportion of their isomers at different temperatures in orange tomato-1

八氢番茄红素和六氢番茄红素在碘的催化下,前者异构化不明显,后者存在明显的异构化现象[24]。以上结果说明,六氢、八氢番茄红素总量在此条件下保持稳定,且未观察到八氢番茄红素的明显构型转化,而六氢番茄红素 2 种异构体存在明显的转化现象。

2.2.2　热处理对富含β-胡萝卜素的橙色番茄-2 的影响　对于橙色番茄-2,如图 5 所示,80 ℃处理 0~5 h 时,β-胡萝卜素质量分数稍有下降,但 5 h 后保留率仍达 86.86%,且各异构体无显著变化。图 6 为 60~100 ℃下处理 3 h 后降解和异构化情况。其中 100 ℃处理 3 h 后β-胡萝卜素质量分数与未处理时相比,下降了 10.28%。Kourouma 等[25]对比了煮、蒸、微波(1 150 W)、焙烤(190 ℃)、油炸(160 ℃)5 种方式处理后的橙色甘薯中β-胡萝卜素的变化,发现煮(15~35 min)、蒸(15~45 min)、微波(15 min)后保留率为 66.30%~82.19%,而焙烤(45 min)和油炸(2.5 min)后保留率仅为 49.74%和 12.59%。以上表明,在食品基质中,100 ℃及以下温度能够极大地保留β-胡萝卜素。对于β-胡萝卜素纯品,闫红晓等[26]使用催化剂在 75 ℃条件下催化 all-E-β-胡萝卜素时,90 min 后降解率为 12.6%。

对于各异构体,100 ℃、3 h 后β-胡萝卜素中 all-E 构型质量分数为 85.28%,15Z 构型为 4.08%,9Z 构型达到 10.64%。这说明在此热处理过程中 all-E-β-胡萝卜素发生了异构化转变,有一部分转化为 9Z 构型。这与 Knockaert 等[27]描述的现象相似,在橄榄油和胡萝卜乳液中,all-E-β-胡萝卜素在热处理时异构化为顺式构型,且随温度升高,顺式比例增加。

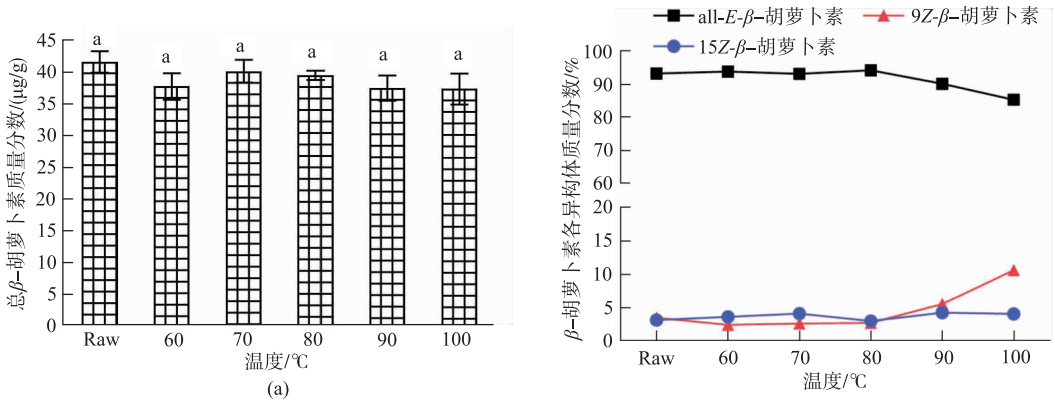
以上说明,番茄基质在以上条件下β-胡萝卜素



图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05)。

图 5　80 ℃下不同加热时间橙色番茄-2 中β-胡萝卜素质量分数及异构体组成变化

Fig. 5　Changes of content of β-carotene and the proportion of its isomers during different heating time in orange tomato-2



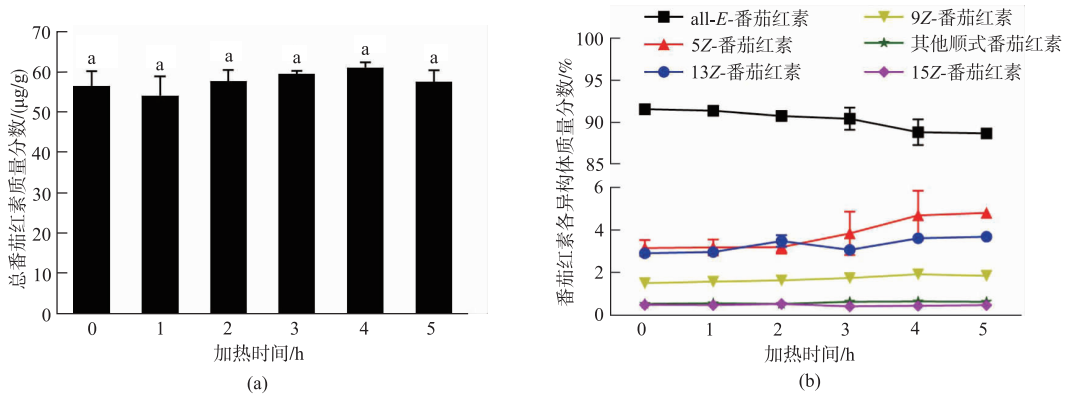
图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05);Raw 为未加热处理的生鲜番茄。

图 6 不同温度下加热 3 h 橙色番茄–2 中 β–胡萝卜素质量分数及异构体组成变化

Fig. 6 Changes of content of β–carotene and the proportion of its isomers at different temperatures in orange tomato–2

具有较好的热稳定性,仅有少量 all–*E* 构型异构化为顺式构型。

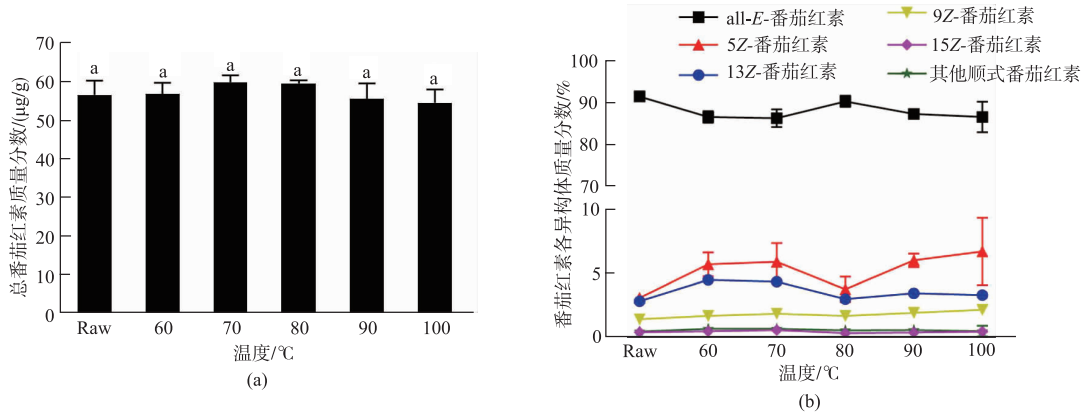
2.2.3 热处理对红番茄的影响 对于红番茄,如图 7 和图 8,番茄红素质量分数保持稳定,100 ℃、3 h 后仍能保留 96%,说明以上条件下,番茄红素未明显降解。在冷破酱的生产过程中,番茄红素质量分数较新鲜番茄仅下降了 4.33%[2]。并且,各个异构体占比也保持相对稳定。这些结果表明,以 all–*E*–番



图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05)。

图 7 80 ℃下不同加热时间红番茄中番茄红素质量分数及异构体组成变化

Fig. 7 Changes of content of lycopene and the proportion of its isomers during different heating time in red tomato



图中标注的不同字母表示差异显著(P<0.05);Raw 为未加热处理的生鲜番茄。

图 8 不同温度下加热 3 h 红番茄中番茄红素质量分数及异构体组成变化

Fig. 8 Changes of content of lycopene and the proportion of its isomers at different temperatures in red tomato

茄红素为主的红番茄中番茄红素比较稳定,在 100 ℃及以下温度处理 3 h 总量只有少量损失，对异构化影响也很小。相似地,Colle 等[28]发现 80 ℃热处理 30 min 后番茄红素仍能保持未处理时的 93.46%,且其 all-*E*、5*Z* 和其他顺式构型的质量分数分别为 88%、5%、7%,与未处理样品无明显差异。

由此可知，红番茄中的番茄红素热稳定性好,在加工常用的温度与处理时间下降解不明显,异构化现象不显著。同时也说明,在单一红番茄基质中,采用热处理得到高顺式番茄红素质量分数制品的方法效果极其有限。

类胡萝卜素的热稳定性受到其化学结构、分子形状、溶解度、疏水性和晶态等因素的影响。在番茄基质中，无论是橙色番茄-2 中的 β-胡萝卜素还是红番茄中的番茄红素都呈现较好的热稳定性,降解和异构化现象不明显。原因分析如下:两者都主要以 all-*E* 构型存在,结合文献[29-31],两者均以针状晶体的形式存在于细胞有色体中，热稳定性较好;并且,番茄红素由于其规则的线性分子结构,可以形成多层的聚集体,从而具有良好的热稳定性[32]。

而对于橙色番茄-1,7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素相对于 all-*E* 构型，在 4 个共轭双键位置发生了全反-顺构型转化,分子的线性结构改变,难以形成多分子层和聚集体,结构刚性减弱,从而使其热稳定性较差。因此,橙色番茄-1 中的 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素较橙色番茄-2 中的 β-胡萝卜素和红番茄中的番茄红素对热更敏感,易于降解和异构化。

此外,由于番茄基质的保护,橙色番茄-1 中的六氢番茄红素和八氢番茄红素也表现出比较好的热稳定性[23]。

3 结 语

作者对比了市场上常见的橙色番茄和红色番茄的类胡萝卜素以及异构体的组成,并探究了热处理对类胡萝卜素的降解和异构化的影响。橙色番茄-1 中顺式番茄红素、六氢番茄红素、八氢番茄红素质量分数均显著高于红番茄和橙色番茄-2,是高生理活性类胡萝卜素的极好来源。热处理的结果表明,对于红番茄和橙色番茄-2,番茄红素和 β-胡萝卜素降解和异构化的影响较小；对于橙色番茄-1,热处理后番茄红素总量损失明显,且 7*Z*,9*Z*,7'*Z*,9'*Z*-番茄红素逐渐异构化为 all-*E*、5*Z* 和其他顺式番茄红素。若要最大限度地保留顺式番茄红素,应该避免高温长时间的处理,或者采用非热加工技术进行处理。同时,两种重要的无色类胡萝卜素——六氢番茄红素和八氢番茄红素热稳定性好,值得日后继续深入研究其功能和加工特性。本研究对于今后不同颜色的番茄品种原料的综合利用和相关生产工艺的优化具有重要意义。

参考文献:

[1] 联合国粮食及农业组织. 联合国粮食及农业组织统计数据库[DB/OL].(2020-03-04)[2020-05-18]. http://www.fao.org/faostat/zh/#data/QC.
[2] KELEBEK H,SELLI S,KADIROGLU P,et al. Bioactive compounds and antioxidant potential in tomato pastes as affected by hot and cold break process[J]. **Food Chemistry**,2017,220:31-41.
[3] CHENG H M,KOUTSIDIS G,LODGE J K,et al. Lycopene and tomato and risk of cardiovascular diseases:a systematic review and meta-analysis of epidemiological evidence[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**,2019,59(1):141-158.
[4] PERVEEN R,SULERIA H A R,ANJUM F M,et al. Tomato (*Solanum lycopersicum*) carotenoids and lycopenes chemistry;metabolism,absorption,nutrition,and allied health claims-acomprehensive review[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**,2015,55(7):919-929.
[5] LI H,DENG Z,LIU R,et al. Carotenoid compositions of coloured tomato cultivars and contribution to antioxidant activities and protection against H_2O_2-induced cell death in H9c2[J]. **Food Chemistry**,2013,136(2):878-888.
[6] 李佩荣,张淑江,章时蕾,等. 大白菜橘红心类胡萝卜素组分及其基因分析[J]. 园艺学报,2014,41(3):469-478.
[7] 王楠. 西瓜果实番茄红素和 β-胡萝卜素积累及其代谢相关酶基因的表达分析[D]. 哈尔滨:东北农业大学,2016.
[8] WATANABE M,MUSUMI K,AYUGASE J. Carotenoid pigment composition,polyphenol content,and antioxidant activities of extracts from orange-colored Chinese cabbage[J]. **LWT - Food Science and Technology**,2011,44(9):1971-1975.
[9] BOILEAU T W M,BOILEAU A C,ERDMAN J W. Bioavailability of all-*trans* and *cis*-isomers of lycopene[J]. **Experimental Biology and Medicine**,2002,227(10):914-919.

[10] SCHIERLE J，BRETZEL W，BÜHLER I，et al. Content and isomeric ratio of lycopene in food and human blood plasma[J]. **Food Chemistry**，1997，59(3)：459-465.
[11] VAN BREEMEN R B，XU X，VIANA M A，et al. Liquid chromatography-mass spectrometry of *cis*- and all-*trans*-lycopene in human serum and prostate tissue after dietary supplementation with tomato sauce [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**，2002，50(8)：2214-2219.
[12] YANG C，LIU H，SUN Q，et al. Enriched *Z*-isomers of lycopene-loaded nanostructured lipid carriers：physicochemical characterization and *in vitro* bioaccessibility assessment using a diffusion model[J]. **LWT – Food Science and Technology**，2019，111：767-773.
[13] COOPERSTONE J L，RALSTON R A，RIEDL K M，et al. Enhanced bioavailability of lycopene when consumed as *cis*-isomers from tangerine compared to red tomato juice，a randomized，cross-over clinical trial[J]. **Molecular Nutrition & Food Research**，2015，59(4)：658-669.
[14] MAPELLI-BRAHM P，CORTE-REAL J，MELENDEZ-MARTINEZ A J，et al. Bioaccessibility of phytoene and phytofluene is superior to other carotenoids from selected fruit and vegetable juices[J]. **Food Chemistry**，2017，229：304-311.
[15] 刘娜，岳冬，鲁博，等. 黄果番茄果实部分风味品质及氨基酸组成分析[J]. 食品与生物技术学报，2016，35(10)：1081-1087.
[16] CHEN J，SHI J，XUE S J，et al. Comparison of lycopene stability in water- and oil-based food model systems under thermal- and light-irradiation treatments[J]. **LWT – Food Science and Technology**，2009，42(3)：740-747.
[17] JAZAERI S，MOHAMMADI A，KERMANI A M P，et al. Characterization of lycopene hydrocolloidal structure induced by tomato processing[J]. **Food Chemistry**，2018，245：958-965.
[18] COOPERSTONE J L，FRANCIS D M，SCHWARTZ S J. Thermal processing differentially affects lycopene and other carotenoids in *cis*-lycopene containing，tangerine tomatoes[J]. **Food Chemistry**，2016，210：466-472.
[19] ISHIDA B，ROBERTS J，CHAPMAN M，et al. Processing tangerine tomatoes：effects on lycopene-isomer concentrations and profile[J]. **Journal of Food Science**，2007，72(6)：307-312.
[20] BELTRAN J，KLOSS B，HOSLER J P，et al. Control of carotenoid biosynthesis through a heme-based *cis-trans* isomerase [J]. **Nature Chemical Biology**，2015，11(8)：598-605.
[21] ENFISSI E M A，NOGUEIRA M，BRAMLEY P M，et al. The regulation of carotenoid formation in tomato fruit[J]. **The Plant Journal**，2017，89(4)：774-788.
[22] GRAZIANI G，PERNICE R，LANZUISE S，et al. Effect of peeling and heating on carotenoid content and antioxidant activity of tomato and tomato-virgin olive oil systems[J]. **European Food Research and Technology**，2003，216(2)：116-121.
[23] LU Q，PENG Y，ZHU C，et al. Effect of thermal treatment on carotenoids，flavonoids and ascorbic acid in juice of orange cv. Cara Cara[J]. **Food Chemistry**，2018，265：39-48.
[24] MELENDEZ-MARTINEZ A J，PAULINO M，STINCO C M，et al. Study of the time-course of *cis/trans* (*Z/E*) isomerization of lycopene，phytoene，and phytofluene from tomato [J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**，2014，62 (51)：12399-12406.
[25] KOUROUMA V，MU T，ZHANG M，et al. Effects of cooking process on carotenoids and antioxidant activity of orange-fleshed sweet potato[J]. **LWT – Food Science and Technology**，2019，104：134-141.
[26] 闫红晓，孙清瑞，李东，等. β-胡萝卜素催化异构化及9-顺式β-胡萝卜素制备工艺研究[J]. 食品与生物技术学报，2016，35(7)：739-746.
[27] KNOCKAERT G，PULISSERY S K，LEMMENS L，et al. Carrot β-carotene degradation and isomerization kinetics during thermal processing in the presence of oil[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**，2012，60(41)：10312-10319.
[28] COLLE I，LEMMENS L，VAN-BUGGENHOUT S，et al. Effect of thermal processing on the degradation，isomerization，and bioaccessibility of lycopene in tomato pulp[J]. **Journal of Food Science**，2010，75(9)：753-759.
[29] SCHWEIGGERT R M，STEINGASS C B，HELLER A，et al. Characterization of chromoplasts and carotenoids of red- and yellow-fleshed papaya(*Carica papaya* L.)[J]. **Planta**，2011，234(5)：1031-1044.
[30] SUN Q，YANG C，LI J，et al. Lycopene：heterogeneous catalytic *E/Z* isomerization and *in vitro* bioaccessibility assessment using a diffusion model[J]. **Journal of Food Science**，2016，81(10)：2381-2389.
[31] SCHWEIGGERT R M，CARLE R. Carotenoid deposition in plant and animal foods and its impact on bioavailability[J]. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**，2017，57(9)：1807-1830.
[32] NGUYEN M，FRANCIS D，SCHWARTZ S. Thermal isomerisation susceptibility of carotenoids in different tomato varieties[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**，2001，81(9)：910-917.