

番茄红素异构化方法及生物可给率影响因素的研究进展

马永强, 谭振洪, 黎晨晨

(哈尔滨商业大学 食品工程学院, 哈尔滨 150076)

摘要: **目的** 番茄红素具有极强的抗氧化性和出色的生物学功能。相较于全反式番茄红素, 顺式异构体具有不易结晶、熔点低、更易被人体吸收、更强的生理活性等优势。由于番茄红素的脂溶性结构限制了其利用, 需要通过一定的加工方法, 提高番茄红素的顺式异构体占比和生物可给率, 以加快番茄红素从原料中的渗出速度, 促进机体对番茄红素的吸收利用。**方法** 采用热、光、高压、酸等处理手段, 在催化剂的作用下可以降低异构化过程中所需的活化能, 促进全反式番茄红素向顺式异构体的转变。通过研究加工手段对食品原料中番茄红素的影响, 及加工过程中协同番茄红素的异构化方法, 以提高番茄红素的生物可给率。**结果** 番茄红素经热、光、高压、酸等处理后, 获得了大量的活化能, 处于不稳定状态, 容易向顺式异构体转变, 形成了单一或多顺式异构体。在食品加工过程中, 由于细胞壁及叶绿体被破坏, 促进了细胞内番茄红素的释放, 并伴随一定程度的异构化。**结论** 综述了加工手段对番茄红素异构化和生物可给率的影响, 为提高番茄红素生物活性、促进其功能的发挥等方面的研究提供理论支持。

关键词: 番茄红素; 异构化; 催化剂; 加工方法; 生物可给率

中图分类号: TS201.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)23-0089-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.23.011

Research Progress on Isomerization Methods of Lycopene and Influencing Factors of Bioavailability

MA Yong-qiang, TAN Zhen-hong, LI Chen-chen

(College of Food Engineering, Harbin University of Commerce, Harbin 150076, China)

ABSTRACT: Lycopene has strong antioxidant activity and excellent biological function. Compared with all trans lycopene, cis isomer is not easy to crystallize and has low melting point. It is easier to be absorbed by human body and has stronger physiological activity. However, due to the fat soluble structure of lycopene, the utilization of lycopene is limited. Certain processing methods need to be adopted to improve the proportion of cis isomers and bioavailability of lycopene, accelerate the exudation of lycopene from raw materials and promote the absorption and utilization of lycopene by the body. Heat, light, high pressure, acid and other treatment methods were used to reduce the activation energy required in the isomerization process and promote the transformation of all trans lycopene to cis isomer under the action of catalyst. The bioavailability of lycopene was improved by studying the effect of processing methods on lycopene in food raw materials and the synergistic isomerization method of lycopene in the processing process. Lycopene obtained a large amount of activation energy after heat, light, high pressure and acid treatment. It was in an unstable state and easy to transform to cis isomers to form single or multiple cis isomers. During food processing, the destruction of cell wall and

收稿日期: 2022-03-02

基金项目: 黑龙江省教育厅科研项目 (17XN069)

作者简介: 马永强 (1963—), 男, 硕士, 教授, 主要研究方向为农产品加工与贮藏。

通信作者: 黎晨晨 (1984—), 女, 博士, 工程师, 主要研究方向为农产品加工及综合利用。

chloroplast promoted the release of lycopene in cells, accompanied by a certain degree of isomerization. This work reviews the effects of processing on lycopene isomerization and bioavailability, in order to improve the biological activity, promote the function of lycopene and provide theoretical support.

KEY WORDS: lycopene; isomerization; catalyzer; processing method; bioavailability

番茄红素 (Lycopene) 是一种普遍存在于番茄、西瓜、番石榴等果蔬中的天然类胡萝卜素^[1]。对于植物, 番茄红素不仅能吸引动物授粉, 促进种子传播, 而且在植物光合作用过程中会吸收光, 使植物免受可见光和紫外线引起的光敏作用。番茄红素的分子呈直链无环状结构, 具有 11 个共轭双键和 2 个非共轭双键^[2]。番茄红素这种多烯结构, 使其极易氧化分解, 或出现异构化现象。影响番茄红素稳定性的因素有很多, 如氧、光、热、酸、高压、金属离子和氧化剂等。许多研究表明, 虽然番茄红素在天然植物中基本以全反式结构存在, 此构型的耐热性较强, 但在人体的血清和器官组织中 50% 以上的番茄红素以顺式异构体的形式存在^[3]。其中, 在人体血液中 60% 的番茄红素为顺式异构体, 在前列腺中更是高达 80%^[4]。这说明番茄红素顺式异构体更容易被人体吸收, 具有更高的生物利用率。Caco-2 人克隆结肠腺癌细胞模型^[5]和肠系膜淋巴管套管雪貂模型^[6]等的体内、体外实验结果验证了此观点, 因此番茄红素的异构化程度可作为营养评价指标。通过扫描电子显微镜 (SEM)、差示扫描量热仪 (DSC)、X 射线衍射仪 (XRD) 分析可知, 全反式番茄红素多以结晶状态存在, 而顺式番茄红素异构体多以非结晶状态存在, 从结构上也证明了这一观点。

番茄红素是一种有效的抗氧化剂, 比其他类胡萝卜素和维生素 E 具有更强的清除自由基能力^[7]。番茄红素具有有效改善氧化应激的能力^[8]是实现优越生物学功能的初步机制, 它能够延缓衰老^[9]、预防代谢紊乱^[10]、保护肝脏^[11]、预防心血管疾病^[12]、保护中枢神经系统^[13]、预防肥胖^[14]等。目前, 关于番茄红素的食物药品、保健品和化妆品等系列产品的开发成为越来越多学者的研究热点。

人体从食物中获得番茄红素的能力有限, 这归因于番茄红素的溶解性质。由于番茄红素为脂溶性类胡萝卜素, 因此限制了水基系列产品的研发。顺式异构体不易结晶, 其溶解度比全反式番茄红素的溶解度高, 具有更好的生物活性。通过一定的加工手段促进番茄红素从食物中溶出, 提高顺式番茄红素的占比, 促进机体对番茄红素的吸收, 对发挥其生物学功能具有重要意义。

文中旨在综述近年来番茄红素异构化的方法及加工手段对番茄红素可给率的影响, 为提高番茄红素生物利用率机制的研究及系列番茄红素产品的开发提供一定的参考。

1 番茄红素异构化方法

一般来说, 番茄红素以不同异构体的形式存在, 每个双键均可以反式或顺式构型存在, 主要为全反式异构体。在一定的条件下, 全反式构型会向顺式构型转变, 这种转变有利于增加番茄红素构型的多样性 (见图 1), 提高人体对番茄红素的生物利用率。文中将对近年来常用的顺式异构化方法及研究成果进行综述、对比, 以顺式番茄红素占比为主要评价指标, 旨在寻找绿色安全的顺式异构化方法。

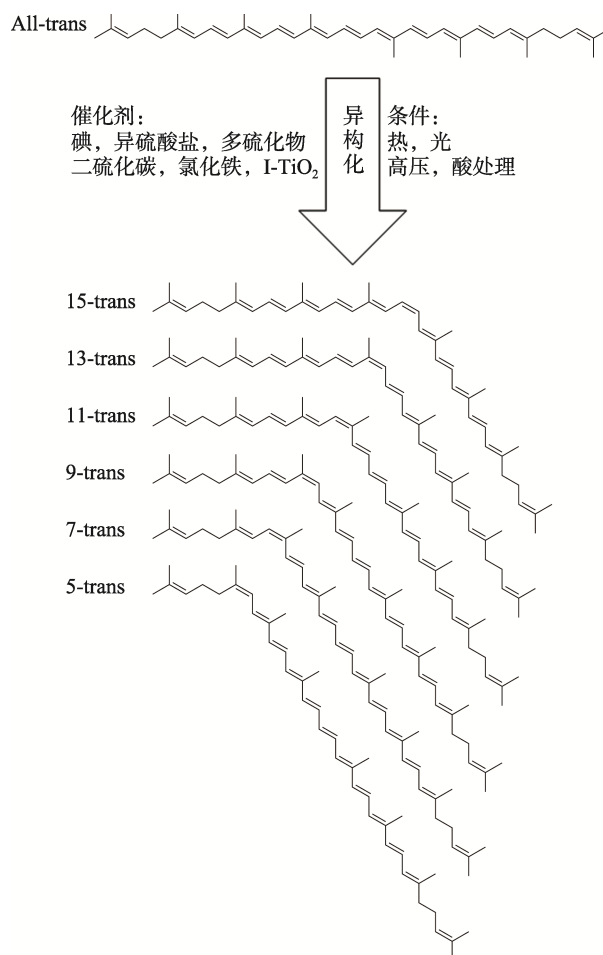


图 1 番茄红素异构化及不同异构体
Fig.1 Isomerization and different isomers of lycopene

1.1 热异构化方法

由于顺式双键的引入, 全反式番茄红素长链拉伸的平面构型会发生扭转、收缩, 并向顺式异构体转变。这

一过程需要大量的活化能,使得顺式异构体具有较高的能量和活性,并导致其处于相对不稳定的状态^[15]。

番茄红素热处理是获得活化能、实现全反式番茄红素构型向顺式番茄红素异构体构型转变的常用方法。由于番茄红素具有水不溶性,以水为载体进行番茄红素热异构化具有得率低、异构化不均衡、异构化不彻底等缺点。由此,更多学者选择番茄红素相容性好的有机溶剂为载体进行热异构化研究。Murakami 等^[16]通过以二氯甲烷为载体,在 80 °C 下水浴加热不同时间,随着加热时间的延长,总顺式异构体的占比逐渐增大,异构体的种类也随之增加。加热至 8 h 后,除了 5Z、9Z、13Z 等主要的顺式异构体外,还出现了少量(9Z, 13'Z)、(5Z, 9'Z)、(5Z, 9Z)、(5Z, 5'Z)和一些未标识的顺式异构体,有待进一步分析鉴定。Phan-Thi 等^[17]在正己烷加热体系中对番茄红素进行了异构化试验,也得出了相似的结论,在 80 °C 下,在加热初期(60 min)得到的主要异构体为 13Z 异构体,其次为 9Z 异构体,随着加热时间的延长,9Z 异构体的占比逐渐增大,在加热 4 h 时 9Z 异构体的占比达到 16%。值得注意的是,在加热 1 h 后,13Z 异构体的色谱峰面积比为 22%,并未随着加热时间的延长而增加,且在加热 3 h 后略有下降。当加热温度降低时(60 °C),仅能检测到 13Z 和 15Z 异构体。由此可见,番茄红素对温度较敏感,在不同温度下会得到不同种类的顺式异构体。这可能是因为在不同温度下顺式双键生成的位点不同,在 80 °C 下顺式双键除了在番茄红素分子中心外,还在远离分子中心处生成了 9Z 异构体。其他以有机溶剂为载体的番茄红素热异构化研究结果如表 1 所示。在加热条件下,番茄红素在不同的溶剂中都发生了不同程度的异构化。邱伟芬等^[18]研究了番茄红素在不同有机溶剂(正己烷、二氯甲烷、乙酸乙酯、四氢呋喃、丙酮)中的异构化,研究表明,异构化程度与有机溶剂的极性有关。番茄红素是一种非极性物质,从溶剂的极性角度考虑,导致番茄红素异构化程度最高的溶剂可能是丙酮。由于二氯甲烷是卤代烃,氯原子的强电负性使得电子发生了较强的偏向,使溶剂的亲脂性减弱,因此番茄红素在二氯甲烷中的异构化程度相对最大,丙酮次之,然

后是四氢呋喃、乙酸乙酯、正己烷。

虽然有机溶剂对番茄红素有较好的相容性,异构化程度较高,但有机溶剂的引入会带来一定的安全问题,后期有机溶剂的去除也是一大难题。以油脂为载体可以很好地解决这个难题,它具有绿色安全等优点,为天然、无添加剂的高顺式占比番茄红素系列食品药品的研发提供了一定的支持。Honda 等^[24]将橄榄油添加到番茄果肉中,分别在 120 °C 和 150 °C 油浴下进行热异构化处理,并与不加橄榄油组对比,结果如表 2 所示。在同一温度下,加热时间相同时,添加橄榄油的番茄红素顺式异构体的占比高于不添加橄榄油组的占比,这说明橄榄油的添加在一定的程度上促进了番茄红素的异构化。这可能是因油脂的添加,促进了番茄果肉中番茄红素的溶出,使得番茄红素更容易获得异构化所需的活化能。值得注意的是,随着温度的升高,不添加橄榄油组和添加橄榄油组的异构化程度都大幅提升,但在较低温度(120 °C)时番茄果肉中的番茄红素基本不分解,而在较高温度(150 °C)下番茄红素分解了 20%。学者们研究了不同植物油对番茄红素异构化及番茄红素异构体在油脂中的抗氧化能力和稳定性。Honda 等^[25]通过冰水浴超声,促进番茄红素溶解在不同植物油(葵花籽油、红花籽油、油菜籽油、紫苏油、葡萄籽油、玉米油、大豆油、芝麻油、米糠油、橄榄油、亚麻籽油)中,全反式番茄红素在整个预处理过程中基本不发生分解和异构化,保留率高达(99.7±0.9)%。在 100 °C 油浴下避光热处理 1 h,44.8%~58.8%的番茄红素发生了顺式异构化,不同植物油体系中的番茄红素异构化程度顺序为芝麻油>米糠油、葡萄籽油、红花籽油、大豆油、玉米油、亚麻籽油>橄榄油、菜籽油、紫苏油>葵花籽油。除芝麻油组的 5Z 异构体比其他植物油的多 3~5 倍外,其他顺式异构体的组成成分大致相同。芝麻油和玉米油的碘值(IV)、皂化值(SV)、脂肪酸(FA)相同,说明 5Z 异构体的增加与这些值无关。这可能是因芝麻油中催化剂铁的存在降低了异构化所需的活化能。不同植物油脂对异构体的降解具有不同程度的影响,葵花籽油和芝麻油含有的天然抗氧化剂成分(α-生育酚和芝麻酚)抑制了番茄红素异构体的降解,而紫苏

表 1 番茄红素在有机溶剂中的热异构化
Tab.1 Thermal isomerization of lycopene in organic solvents

有机溶剂	加热温度/°C	加热时间/h	主要顺式异构体	顺式异构体占比/%	参考文献
苯	79	19	5Z、9Z、13Z、15Z	70	[19]
乙酸乙酯	75	2	5Z、9Z、13Z	78	[20]
三氯甲烷	50	24	5Z、9Z、13Z、15Z	70	[21]
二氯甲烷	50	12	5Z、9Z、13Z、(5Z, 13'Z)	30	[22]
石油醚	90	8	9Z、13Z、15Z	5.9	[23]

表 2 番茄果肉中番茄红素的热异构化
Tab.2 Thermal isomerization of lycopene in tomato pulp

有机溶剂	加热温度/°C	加热时间/h	主要顺式异构体	顺式异构体占比/%
不添加橄榄油	120	1	5Z、9Z、13Z	10
不添加橄榄油	150	1	5Z、9Z、13Z	56.2
添加橄榄油	120	1	5Z、9Z、13Z	30.4
添加橄榄油	150	1	5Z、9Z、13Z	75.7

油、葡萄籽油、亚麻籽油因脂肪酸中的双键形成了过氧自由基,使得番茄红素降解。谌小立等^[26]对比了植物油(菜籽油)和动物脂肪(猪油、牛肉)对番茄红素异构化的效果,研究发现,菜籽油比猪油、牛油具有更高的顺式异构体转化率。

番茄红素热处理作为目前最常用的异构化手段,具有操作简单、成本低、应用范围广等特点。从溶解度来看,有机溶剂能更大程度地使番茄红素从原材料中浸出,但需要从食品安全角度去考虑后期如何去除有机溶剂等问题。以油脂作为番茄红素热异构化载体的研究,为日常生活通过烹饪吸收高顺式占比番茄红素提供了一定的理论支持。目前,番茄红素在油脂中的热异构化机制尚不明确,油脂的主要成分包括饱和脂肪酸、不饱和脂肪酸、多不饱和脂肪酸和其他成分(如铁等),油脂的成分及油脂自身的碘值、皂化值是否会对番茄红素热异构化程度造成影响,以及这些因素对番茄红素顺式异构体的种类、稳定性的影响,都需要更多的实验支持。值得注意的是,除有机溶剂和油脂作为异构化载体外,探索一种绿色安全、异构化程度更高的载体技术方法(如超临界 CO₂ 技术^[27])也是新的研究方向。

1.2 光异构化方法

光也是一种能量的载体,光异构化是以一定的光源作为能源,在照射一定时间后使番茄红素获得异构化所需的活化能,从而获得顺式异构体的一种方法。Murakami 等^[28]在研究番茄红素在热处理和光照处理条件下的稳定性时发现,番茄红素在光照期间主要发生了异构化,而不是番茄红素的降解。王雪松等^[29]利用高压汞灯(450 W),并滤掉波长短于 283、340、365、378 或 450 nm 的光,将其照射溶有番茄红素的非极性溶剂(石油醚、环己烷、正己烷、异戊烷或正戊烷等)或极性溶剂(四氢呋喃、丙酮或乙酸乙酯等),在 23~30 °C 下光照 3~6 h,得到了 60%~73% 的顺式番茄红素。该光化学反应一般在室温下进行,比传统热处理温和,具有操作安全、转化率高等优点,但存在灯源寿命短、成本高、试验装置要求高和容易生成副产物等缺点。除了高压汞灯,李京等^[30]采用日光灯对溶有番茄红素的二氯甲烷溶液,在碘的诱导下照射

15 min,得到了一定量的 13Z 和 9Z 异构体。Heymann 等^[31]用 500 nm 和 420 nm 的滤光片,分别模拟了荷兰或德国等国家温室种植番茄的钠蒸气灯的照明方式和由 PE 箔、PMMA 板或玻璃材料建成的温室(不添加额外光源)照明方式。研究发现,与钠蒸汽灯照射相比,在普通光源模型中,5Z 番茄红素的占比比较高,而 7Z 番茄红素的占比降低。由此可见,5Z 和 7Z 异构体可作为栽培过程中不同波长光照条件划分的有效标记。该研究模型验证了实际种植温室的不同灯源对番茄中番茄红素异构体的影响。为通过调节不同波长光源,针对性地种植富含某种顺式番茄红素异构体的番茄提供了思路。

1.3 高压异构化方法

高压及超高压是食品加工中常用的一种非热加工技术手段,如高压杀菌、超高压杀菌和高压均质等。其中,超高压技术是一种对形成食品风味物质等低分子化合物的影响甚微,能够保持食品原有的色、香、味及营养价值,且不会使食品产生异臭的冷杀菌技术^[32],在加工处理的同时还能引起番茄红素的异构化。邱伟芬等^[33]在 33.5 °C、469.2 MPa 超高压下对番茄汁处理 14 min,由于位于番茄红素两端的双键比中间位置的双键更容易发生异构化,因而 13Z 异构体最先出现,其占比为 2.88%。在此条件下,番茄红素的异构化不明显,可能是由于番茄汁中的其他成分对番茄红素具有保护作用。Knockaert 等^[34]得到了相似的结论。与热处理相比,在超高压处理过程中,压力对番茄红素具有一定的聚集作用,可能会抑制番茄红素向顺式异构体的转变,再加上超高压处理时间较短,只有少量番茄红素向 13Z 异构体转变。纵伟等^[35]在研究超高压对浓缩番茄酱的最佳杀菌工艺时发现,采用 500 MPa 超高压协同 50 °C,以癸二酸二辛酯为传压介质对浓缩番茄酱处理 10 min,在完全杀灭了食品浓缩番茄酱中微生物的同时,其顺式番茄红素的占比高达 43.2%。

不可否认的是,经高压处理后,在一定程度上使得番茄红素向异构化转变,且保证了食品原有的品质。由此可见,在高压处理的基础上进行顺式异构化的工艺优化,有望成为一种兼有杀菌效果的异构化手段。

1.4 体内异构化方法

除常见的热、光和高压等体外试验对番茄红素异构化的研究外,体内异构化也是当前番茄红素研究的一大热点。体内番茄红素异构化的研究,可以更直接地展示番茄红素在体内的吸收转运机制和异构化发生位点。Huang 等^[36]将雄性大鼠的胰液和小肠匀浆,在体外诱导番茄红素异构化处理 2 h 后,顺式异构体的占比增大,主要为 5Z、9Z 和 11Z 异构体。结果表明,全反式番茄红素在大鼠体内发生顺式异构化的位点在小肠壁。Re 等^[37]模拟了胃酸对番茄红素异构化的影响,经热处理后,提高了番茄红素的生物利用率,但不会显著改变番茄红素异构体的组成,而胃酸的存在促进了顺式异构体的形成。

1.5 异构化促进剂

促进剂的存在能够提高番茄红素从果实中的溶出率,降低异构化所需的活化能,提高顺式占比。研究发现,植物体自身含有天然促进番茄红素异构化的成分。Honda 等^[38]研究了蔬菜(葱属和萝卜属)、海藻和香菇中促进番茄红素顺式异构化的主要成分,如碘、异硫氰酸盐、多硫化物和二硫化碳。将它们分别加入混有橄榄油的番茄泥中,在 80 °C 下水浴加热 1 h,在等量的不同天然催化剂下顺式异构化程度的排列结果为:碘(78.5%)>蘑菇香精(69.5%)>二烯丙基三硫化物(64.8%)>异硫氰酸烯丙酯(58.6%)>二硫化碳(53.8%)>二烯丙基二硫化物(52.5%)>异硫氰酸苄酯(46.0%)。

油脂中也含有天然的促异构化成分,如上文所说,芝麻油中的铁促进了 5Z 异构体的生成。了解这些食品中促进番茄红素顺式异构化的成分,不仅能开发天然可促异构化食用添加剂,还能加快富含高生物利用率的番茄红素食品、保健品等的研发速度。同时,在烹饪番茄、番茄泥、番茄汁时,适当加入富含上述成分的食物,可以促进番茄红素的顺式异构化,提高人体对番茄红素的吸收率^[39]。

除了天然的催化剂,Honda 等^[40]用氯化铁催化番茄红素异构化,随着添加剂用量的增加,在溶有番茄红素的丙酮体系中顺式异构体的占比高达 80%。由于

氯化铁和异硫氰酸酯都属于亲电成分,因此促异构化可能与食品中的亲电成分有关。也有研究学者人工合成了促异构化催化剂,Sun 等^[20]采用溶胶-凝胶法制备了碘掺杂二氧化钛(I-TiO₂)的催化剂,在催化剂的作用下番茄红素的总顺式占比高达 78%以上。

催化剂在很大程度上提高了顺式番茄红素的占比,缩短了反应所需的时间,节省了能源,使反应条件更温和。值得注意的是,需要考虑对健康和安全有影响的催化剂分离等问题及纯化顺式异构体的手段。

2 番茄红素的鉴定与分离纯化

2.1 异构体的鉴定

选用 C30 柱的高效液相色谱对不同番茄红素异构体进行分离,采用 DAD 检测器对其进行色谱光谱分析^[27]。根据 Q 值(顺式特征吸收峰与最大吸收波长的主吸收峰强度的比值),再结合特征吸收峰波长及保留时间鉴别番茄红素异构体^[41],参考值如表 3 所示^[42]。当番茄红素由反式向顺式转变时,颜色变浅,熔点降低,消光系数减小。随着番茄红素顺式构型占比的增大,最大吸收峰“蓝移”和在 363 nm 处的吸收峰会更明显。

2.2 番茄红素异构体的分离纯化

由于全反式番茄红素和顺式番茄红素的结晶状态不同,随着顺式番茄红素占比的增大,番茄红素由结晶状态向非结晶态转变,番茄红素的溶解度增大,这是顺式异构体容易被吸收的原因。根据全反式番茄红素和顺式番茄红素溶解度的不同,可以用来分离纯化顺式异构体。Kodama 等^[43]将溶有全反式番茄红素的二氯甲烷在 80 °C 下热处理 8 h 后,减压蒸发至干燥,加入乙醇并过滤全反式番茄红素等不溶性成分,减压除去乙醇后,获得了 97.8% 的顺式异构体。Murakami 等^[16]得出了相似的结论,全反式番茄红素与 5Z 异构体存在相似的物理性质,相较于其他顺式异构体,其溶解度更低,基本不溶于乙醇。由此可见,利用该特点,异构化后经乙醇处理过滤,顺式异构体的占比从 75.6% 提高至 98.8%。

表 3 番茄红素异构体的鉴定
Tab.3 Identification of lycopene isomers

番茄红素异构体		参考波长/nm				参考 Q 值
全反式	362	444	470	502		0.06
5Z	362	442	470	502		0.06
9Z	360	438	464	494		0.12
13Z	360	437	463	494		0.55
15Z	360	437	466	494		0.75

有限的证据表明,顺式异构体比反式番茄红素在超临界 CO_2 中具有更大的溶解度。除了利用顺反异构体溶解度的不同进行顺反异构体的分离外,还可尝试使用分子蒸馏技术对番茄红素进行同分异构体的分离。

3 番茄红素生物可给率

番茄红素的生物利用率指番茄红素经人体消化吸收后进入血液循环或组织器官,被人体有效利用部分的量与总摄入量的比值。番茄红素的生物可给率指经人体消化后转移至混合胶束相与总摄入量的比值^[44]。与生物利用率不同,生物可给率直观反应了摄入某种营养成分后人体吸收的量,它影响着后续机体对番茄红素的利用。通过加工手段提高番茄红素生物可给率,对机体充分利用番茄红素并发挥其生物功能有着深远意义。

3.1 番茄红素在人体的吸收途径

人体自身不能合成番茄红素,只能通过外界摄入。食物中的番茄红素经人体初步消化后,从食物基质中释放出来,并溶解在油相中,油相由于与胆汁盐和胰腺脂肪酶相互作用,形成了油滴(囊泡多层状)。随后这些囊泡进入小肠,在胰脂肪酶的作用下番茄红素被转移出来,形成了混合胶束,在特定上皮转运蛋白的参与下,经小肠黏膜细胞掺入乳糜微粒中,由淋巴系统进入血液循环。与其他需要高密度脂蛋白参与的类胡萝卜素不同,番茄红素以血浆中的极低密度脂蛋白和低密度脂蛋白为载体,经门脉系统转运至肝脏中储存,再运送至其他组织靶器官中利用,如图 2 所示^[4]。其中,番茄红素在肝脏、肾上腺、睾丸的浓度是其他组织器官的 10 倍。番茄红素在组织器官中的浓度由大到小排列顺序为人类睾丸、肾上腺、肝脏、前列腺、乳房、胰腺、皮肤、结肠、卵巢、肺、胃、肾脏、脂肪组织、宫颈^[45]。

3.2 加工手段对番茄红素生物可给率的影响

在番茄红素的消化吸收过程中,从食物基质中释放番茄红素,并移至混合胶束,是限制番茄红素可给率的因素。番茄红素存在于植物细胞的叶绿体中。在果实成熟前,叶绿体中绝大部分为叶绿素,呈现绿色。随着果实的成熟,叶绿素逐渐降解,果实的颜色由绿变白。此时,植物开始合成番茄红素,导致其颜色由白变红。在果实成熟的后期,番茄红素在叶绿体中不断积累,呈晶体状。植物的天然结构屏障细胞壁、叶绿体的存在及番茄红素-蛋白质复合物会影响果实中番茄红素的释放^[46]。叶绿体膜由很薄的脂质层组成,在加工和消化过程中容易被破坏。果胶酶常被用来破坏细胞壁,细胞壁空隙会随着细胞壁的降解而增大^[47],从而有利于油相的渗入

和番茄红素的渗出。张玉丹等^[48]使用混合酶(纤维素酶、果胶酶)处理番茄皮渣后,由于细胞壁的破坏,提取到了更多的番茄红素。Hornero-Méndez 等^[49]发现,加工手段(如挤压剪切、烹饪热处理)会使细胞壁膨胀,软化组织,有利于番茄红素向油相的渗入。在烹饪后,胶束化程度从 29%增至 52%。若在热处理过程中加入质量分数为 10%的橄榄油,则胶束化程度高达 80%。这说明热处理和油的添加会促进胶束化,且油的比例越大越明显。除此之外,超高压处理能增加食物基质与油相的剪切及接触,促进番茄红素向油相的渗入^[50]。

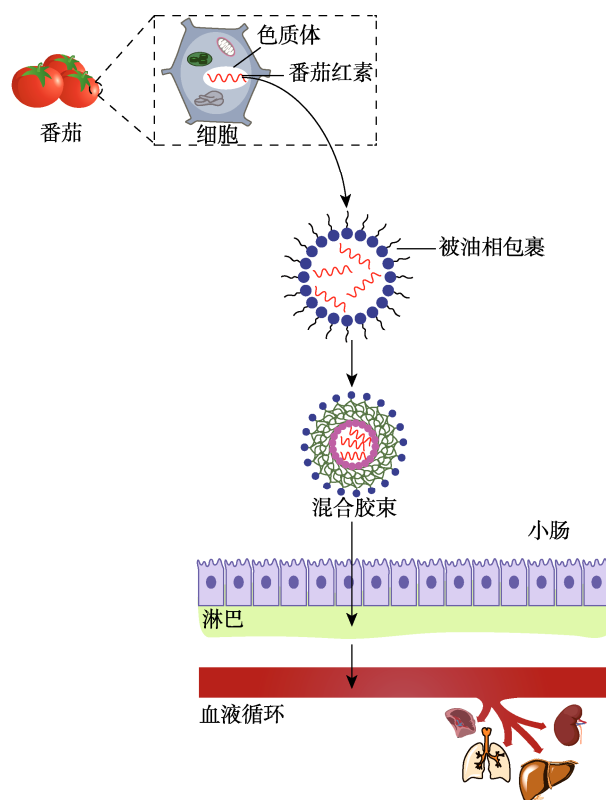


图 2 番茄红素消化吸收过程
Fig.2 Digestion and absorption process of lycopene

食物基质中的其他类胡萝卜素也会影响番茄红素的胶束化。线性结构的番茄红素比含环基团的 β -胡萝卜素的亲脂性高,理论上番茄红素更容易转移至胶束中。研究表明^[51],亲脂性强的番茄红素溶解在油滴的中心,较弱的 β -胡萝卜素则溶解在油滴的外层。 β -胡萝卜素比番茄红素更快地转移到胶束中,从而阻碍了番茄红素的渗入。

食品基质、细胞内位置、理化特性、类胡萝卜素之间的相互作用,膳食脂肪的存在^[50],以及加工手段(特别是机械破坏和热处理)都会影响番茄红素的生物可给率。这些加工处理同时会引起番茄红素的顺式异构化,长度较短,聚集趋势较低,比全反式番茄红素更容易渗入混合胶束中。

4 结语

番茄红素具有强抗氧化性等出色的生物学功能。由于番茄红素的低生物可给率限制了其在机体的作用。经过热、光照、高压等处理, 以及催化剂的作用下, 全反式番茄红素可显著转化为顺式番茄红素异构体。值得注意的是, 通过研究番茄红素顺式异构体的分离纯化方法, 筛选高生物活性的目标顺式异构体, 对发挥番茄红素靶向性作用具有重要意义。通过在体模型法研究番茄红素的异构化, 模拟人体中番茄红素异构化进程, 分析顺式异构体在人体的种类及占比, 寻找适合人体吸收利用的顺式异构体搭配。致力于研究一种条件温和、异构化程度高、不引入有害试剂的异构化方法也是新的方向。通过改良加工手段, 使原材料中的番茄红素充分释放出来, 提高番茄红素的可利用量, 通过对其进行异构化处理, 制备具有高顺式占比的番茄红素。在此基础上, 应深入研究顺式番茄红素在纳米乳液、Pickering乳液、纳米脂质载药系统、自组装纳米颗粒、纳米凝胶等纳米递送系统的应用, 以提高番茄红素的生物可给率。

参考文献:

- [1] PELISSARI J R, SOUZA V B, PIGOSO A A, et al. Production of Solid Lipid Microparticles Loaded with Lycopene by Spray Chilling: Structural Characteristics of Particles and Lycopene Stability[J]. Food and Bioprocesses Processing, 2016, 98: 86-94.
- [2] CARVALHO G C, SÁBIO R M, CHORILLI M. An Overview of Properties and Analytical Methods for Lycopene in Organic Nanocarriers[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2021, 51(7): 674-686.
- [3] HONDA M, NAKAYAMA Y, NISHIKAWA S, et al. Z-Isomers of Lycopene Exhibit Greater Liver Accumulation than the All-E-Isomer in Mice[J]. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2020, 84(2): 428-431.
- [4] 利慧华, 叶成, 李莉莉, 等. 番茄红素的顺反异构化及生物利用率研究进展[J]. 食品研究与开发, 2015, 36(18): 188-191.
LI Hui-hua, YE Cheng, LI Li-li, et al. Research Progress on Isomerization and Bioavailability of Lycopene[J]. Food Research and Development, 2015, 36(18): 188-191.
- [5] ZHONG Si-qiong, VENDRELL-PACHECO M, HESKITT B, et al. Novel Processing Technologies as Compared to Thermal Treatment on the Bioaccessibility and Caco-2 Cell Uptake of Carotenoids from Tomato and Kale-Based Juices[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(36): 10185-10194.
- [6] MUSTRA RAKIC J, LIU Chun, VEERAMACHANENI S, et al. Dietary Lycopene Attenuates Cigarette Smoke-Promoted Nonalcoholic Steatohepatitis by Preventing Suppression of Antioxidant Enzymes in Ferrets[J]. The Journal of Nutritional Biochemistry, 2021, 91: 108596.
- [7] PAUL R, MAZUMDER M K, NATH J, et al. Lycopene - a Pleiotropic Neuroprotective Nutraceutical: Deciphering Its Therapeutic Potentials in Broad Spectrum Neurological Disorders[J]. Neurochemistry International, 2020, 140: 104823.
- [8] CROWE-WHITE K M, PHILLIPS T A, ELLIS A C. Lycopene and Cognitive Function[J]. Journal of Nutritional Science, 2019, 8: e20.
- [9] LIU Xu-xin, DILXAT T, SHI Qiang, et al. The Combination of Nicotinamide Mononucleotide and Lycopene Prevents Cognitive Impairment and Attenuates Oxidative Damage in D-Galactose Induced Aging Models via Keap1-Nrf2 Signaling[J]. Gene, 2022, 822: 146348.
- [10] ALBRAHIM T, ALONAZI M A. Lycopene Corrects Metabolic Syndrome and Liver Injury Induced by High Fat Diet in Obese Rats through Antioxidant, Anti-Inflammatory, Antifibrotic Pathways[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2021, 141: 111831.
- [11] WAN X L, LI N, CHEN Y J, et al. Protective Effects of Lycopene on Mitochondrial Oxidative Injury and Dysfunction in the Liver of Aflatoxin B₁-Exposed Broilers[J]. Poultry Science, 2021, 100(11): 101441.
- [12] XIE Zhi-hong, YANG Feng. The Effects of Lycopene Supplementation on Serum Insulin-Like Growth Factor 1 (IGF-1) Levels and Cardiovascular Disease: A Dose-Response Meta-Analysis of Clinical Trials[J]. Complementary Therapies in Medicine, 2021, 56: 102632.
- [13] CHEN Dong-jian, HUANG Chao, CHEN Zhuo. A Review for the Pharmacological Effect of Lycopene in Central Nervous System Disorders[J]. Biomedicine & Pharmacotherapy, 2019, 111: 791-801.
- [14] UGBAJA R N, UGWOR E I, DOSUMU O A, et al. Lycopene Abrogates Obesity-Provoked Hyperactivity of Neurosignalling Enzymes, Oxidative Stress and Hypothalamic Inflammation in Female Wistar Rats[J]. Neurochemistry International, 2021, 149: 105125.
- [15] 朱倩, 高瑞萍, 雷琳, 等. 番茄红素热异构化机制及其影响因素研究进展[J]. 食品科学, 2018, 39(15): 310-315.
ZHU Qian, GAO Rui-ping, LEI Lin, et al. Mechanism

- and Factors Influencing Thermal Isomerization of Lycopene: A Review[J]. Food Science, 2018, 39(15): 310-315.
- [16] MURAKAMI K, HONDA M, TAKEMURA R, et al. The Thermal Z-Isomerization-Induced Change in Solubility and Physical Properties of (all-E)-Lycopene[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2017, 491(2): 317-322.
- [17] PHAN-THI H, WACHÉ Y. Isomerization and Increase in the Antioxidant Properties of Lycopene from *Momordica Cochinchinensis* (Gac) by Moderate Heat Treatment with UV-Vis Spectra as a Marker[J]. Food Chemistry, 2014, 156: 58-63.
- [18] 邱伟芬, 江汉湖, 汪海峰, 等. 番茄红素在有机溶剂中的异构化[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(6): 1-5.
- QIU Wei-fen, JIANG Han-hu, WANG Hai-feng, et al. Isomerization of All-Trans-Lycopene to Cis-Lycopene in Organic Solvents[J]. Food and Fermentation Industries, 2004, 30(6): 1-5.
- [19] TAKEHARA M, KUWA T, INOUE Y, et al. Isolation and Characterization of (15Z)-Lycopene Thermally Generated from a Natural Source[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2015, 467(1): 58-62.
- [20] SUN Qing-rui, YANG Cheng, LI Jing, 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): C2381-C2389.
- [21] HONDA M, MURAKAMI K, WATANABE Y, et al. The E/Z Isomer Ratio of Lycopene in Foods and Effect of Heating with Edible Oils and Fats on Isomerization of (all-E)-Lycopene[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2017, 119(8): 1600389.
- [22] 王海燕. 富含顺式番茄红素的番茄粉加工工艺及稳定性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2020: 8-20.
- WANG Hai-yan. Study on the Processing Technology and Stability of Tomato Powder Rich in Cis-Isomers of Lycopene[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2020: 8-20.
- [23] 徐媛, 潘思轶. 红葡萄柚番茄红素和色泽热降解动力学及降解机制[J]. 食品科学, 2017, 38(11): 81-88.
- XU Yuan, PAN Si-yi. Thermal Degradation Kinetics and Mechanism of Lycopene and Color in Red Grapefruit[J]. Food Science, 2017, 38(11): 81-88.
- [24] HONDA M, WATANABE Y, MURAKAMI K, et al. Thermal Isomerization Pre-Treatment to Improve Lycopene Extraction from Tomato Pulp[J]. LWT, 2017, 86: 69-75.
- [25] HONDA M, HORIUCHI I, HIRAMATSU H, et al. Vegetable Oil-Mediated Thermal Isomerization of (All-E)-Lycopene: Facile and Efficient Production of Z-Isomers[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2016, 118(10): 1588-1592.
- [26] 谌小立, 黄先静, 杨旭芹, 等. 三种食用油对红酸汤烹调中全反式番茄红素含量影响研究[J]. 中国调味品, 2019, 44(3): 91-94.
- CHEN Xiao-li, HUANG Xian-jing, YANG Xu-qin, et al. Study on Effect of Three Edible Oils on the Content of All-Trans Lycopene in the Cooking of Red Sour Soup[J]. China Condiment, 2019, 44(3): 91-94.
- [27] URBONAVICIENE D, VISKELIS P. The cis-Lycopene Isomers Composition in Supercritical CO₂ Extracted Tomato By-Products[J]. LWT - Food Science and Technology, 2017, 85: 517-523.
- [28] MURAKAMI K, HONDA M, TAKEMURA R, et al. Effect of Thermal Treatment and Light Irradiation on the Stability of Lycopene with High Z-Isomers Content[J]. Food Chemistry, 2018, 250: 253-258.
- [29] 王雪松, 刘颢颢, 程学新, 等. 光化学异构化反应从全反式番茄红素合成顺式番茄红素异构体的方法: 中国, 101314554A[P]. 2011-01-12.
- WANG Xue-song, LIU Yong-yong, CHENG Xue-xin, et al. Synthesis of Cis Lycopene Isomers from All Trans Lycopene by Photochemical Isomerization: China, 101314554A[P]. 2011-01-12.
- [30] 李京, 惠伯棣. 几何异构化对番茄红素淬灭单线态氧功能的影响[J]. 食品科学, 2007, 28(8): 104-107.
- LI Jing, HUI Bo-di. Effects of Geometrical Isomerisation on Singlet-Oxygen Quenching by Lycopene in Vitro[J]. Food Science, 2007, 28(8): 104-107.
- [31] HEYMANN T, RAEKE J, GLOMB M A. Photoinduced Isomerization of Lycopene and Application to Tomato Cultivation[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(46): 11133-11139.
- [32] PATRIGNANI F, LANCIOTTI R. Applications of High and Ultra High Pressure Homogenization for Food Safety[J]. Frontiers in Microbiology, 2016, 7: 1132.
- [33] 邱伟芬, 汪海峰, 陶婷婷. 超高压协同中温处理对番茄汁中番茄红素和总 VC 含量的影响[J]. 食品科学, 2010, 31(23): 93-95.
- QIU Wei-fen, WANG Hai-feng, TAO Ting-ting. Effect of Combinatorial Treatment between Ultra-High Hydrostatic Pressure and Moderate Temperature on Lycopene and Vitamin C in Tomato Juice[J]. Food Science, 2010, 31(23): 93-95.

- [34] KNOCKAERT G, PULISSERY S K, COLLE I, et al. Lycopene Degradation, Isomerization and *in Vitro* Bioaccessibility in High Pressure Homogenized Tomato Puree Containing Oil: Effect of Additional Thermal and High Pressure Processing[J]. Food Chemistry, 2012, 135(3): 1290-1297.
- [35] 纵伟, 曹益恒, 敬思群, 等. 超高压对番茄酱中微生物及番茄红素的影响[J]. 中国调味品, 2013, 38(7): 63-65.
- ZONG Wei, CAO Yi-heng, JING Si-qun, et al. Effect of Ultra High Pressure on Microbes and Lycopene in Tomato Sauce[J]. China Condiment, 2013, 38(7): 63-65.
- [36] HUANG Jin, HUI Bo-di. Rat Intestinal Homogenate and Pancreatic Juice can Induce the Z-Isomerization of All-E-Lycopene *in Vitro*[J]. Scientific Reports, 2020, 10: 9949.
- [37] RE R, FRASER P D, LONG M, et al. Isomerization of Lycopene in the Gastric Milieu[J]. Biochemical and Biophysical Research Communications, 2001, 281(2): 576-581.
- [38] HONDA M, KAGEYAMA H, HIBINO T, et al. Enhanced Z-Isomerization of Tomato Lycopene through the Optimal Combination of Food Ingredients[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 7979.
- [39] YU Jia-hao, GLEIZE B, ZHANG Lian-fu, et al. Heating Tomato Puree in the Presence of Lipids and Onion: The Impact of Onion on Lycopene Isomerization[J]. Food Chemistry, 2019, 296: 9-16.
- [40] HONDA M, KAWANA T, TAKEHARA M, et al. Enhanced E/Z Isomerization of (All-E)-Lycopene by Employing Iron(III) Chloride as a Catalyst[J]. Journal of Food Science, 2015, 80(7): C1453-C1459.
- [41] DAOOD H G, RÁTH S, PALOTÁS G, et al. Efficient HPLC Separation on a Core-C30 Column with MS2 Characterization of Isomers, Derivatives and Unusual Carotenoids from Tomato Products[J]. Journal of Chromatographic Science, 2021, 60(4): 336-347.
- [42] 竹文礼, 仇丹, 石立芳, 等. 番茄红素异构体的定性分析[J]. 食品科技, 2011, 36(1): 228-232.
- ZHU Wen-li, QIU Dan, SHI Li-fang, et al. Qualitative Analysis of Lycopene Isomers[J]. Food Science and Technology, 2011, 36(1): 228-232.
- [43] KODAMA T, HONDA M, TAKEMURA R, et al. Effect of the Z-Isomer Content on Nanoparticle Production of Lycopene Using Solution-Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids (SEDS)[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2018, 133: 291-296.
- [44] 熊文慧. 番茄红素纳米结构脂质载体工艺优化及生物可给率[D]. 无锡: 江南大学, 2019: 2-3.
- XIONG Wen-hui. Process Optimization and Bioavailability of Lycopene Nanostructured Lipid Carriers[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019: 2-3.
- [45] ADETUNJI C O, AKRAM M, MTEWA A G, et al. Biochemical and Pharmacotherapeutic Potentials of Lycopene in Drug Discovery[M]// Preparation of Phytopharmaceuticals for the Management of Disorders. Amsterdam: Elsevier, 2021: 307-360.
- [46] SHI J. Lycopene in Tomatoes: Chemical and Physical Properties Affected by Food Processing[J]. Critical Reviews in Biotechnology, 2000, 20(4): 293-334.
- [47] LI Fan, FOUCAT L, BONNIN E. Effect of Solid Loading on the Behaviour of Pectin-Degrading Enzymes[J]. Biotechnology for Biofuels, 2021, 14(1): 107.
- [48] 张玉丹, 高应权, 刘蕊, 等. 混合酶处理对番茄红素提取工艺及结构的影响[J]. 中国食品添加剂, 2016(1): 89-94.
- ZHANG Yu-dan, GAO Ying-quan, LIU Rui, et al. Effects of Mixed Enzyme Preparations on Lycopene Extraction and Molecular Structure[J]. China Food Additives, 2016(1): 89-94.
- [49] HORNERO-MÉNDEZ D, MÍNGUEZ-MOSQUERA M I. Bioaccessibility of Carotenes from Carrots: Effect of Cooking and Addition of Oil[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2007, 8(3): 407-412.
- [50] COLLE I J P, LEMMENS L, VAN BUGGENHOUT S, et al. Processing Tomato Pulp in the Presence of Lipids: The Impact on Lycopene Bioaccessibility[J]. Food Research International, 2013, 51(1): 32-38.
- [51] MUTSOKOTI L, PANOZZO A, MUSABE E T, et al. Carotenoid Transfer to Oil Upon High Pressure Homogenisation of Tomato and Carrot Based Matrices[J]. Journal of Functional Foods, 2015, 19: 775-785.