

文章编号:1673-1689(2005)05-0098-04

番茄红素水溶性包合物的研究

杨 坤, 丁霄霖

(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 制备了番茄红素-2-羟丙基- β -环糊精包合物, 测定了包合物的溶解度、稳定性, 比较了包合物及番茄红素的紫外吸光光谱变化, 差示扫描量热图谱. 结果表明: 番茄红素与 2-HP- β -CD 以摩尔比 1 : 4 混合, 经研磨法包合处理后, 2-羟丙基- β -环糊精与番茄红素形成一种新的物相, 包合后番茄红素在水中的溶解度增大到 0.5 mg/mL, 包合物在 4 °C 下放置两个月番茄红素基本不损失, 稳定性好.

关键词: 番茄红素; 2-羟丙基- β -环糊精; 水溶性

中图分类号: O 629.4

文献标识码: A

The Study of Water-Soluble Lycopene Inclusion Product

YANG Kun, DING Xiao-lin

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

Abstract: The inclusion complex of 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin (2-HP- β -CD) with lycopene was prepared. The solubility and stability of the inclusion complex were tested and the difference between inclusion complex and raw lycopene was compared using UV-visible spectra DSC. The results showed that after kneading lycopene and 2-HP- β -CD (molar ratio 1 : 4 respectively), lycopene solubility increased to 0.5mg/ml. The inclusion process increased the lycopene stability and reduced the loss during 2 months storage time at 4 °C.

Key words: lycopene; 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin; solubility

番茄红素(lycopene)是类胡萝卜素的一种, 具有重要的生理功能^[1~6]. 近来流行病学研究表明, 与其它类胡萝卜素相比, 番茄红素在治疗和预防多种慢性疾病(如肿瘤、癌症、心血管疾病、动脉硬化等)以及提高机体免疫力方面表现出更显著的疗效, 有关番茄红素的研究引起了人们的重视^[2,3]. 然而番茄红素是一种油溶性类胡萝卜素, 不溶于水, 这限制了其应用范围. 目前番茄红素主要添加到油性产品中来发挥其生物活性, 国内外番茄红素产

品主要为油树脂或油溶性胶囊. 随着人们对番茄红素生理功能研究的深入, 对番茄红素制品的需求与日俱增^[7], 急需水溶性番茄红素产品的问世. 番茄红素水溶性的提高, 能使番茄红素更好的应用于饮料、化妆品、复合维生素制品等, 发挥其生物活性.

环糊精是一系列由若干葡萄糖单元以 α -1,4-糖苷键连接而成的环状低聚糖, 由环糊精转葡萄糖酶作用于淀粉产生. 目前生产、研究最多的是由 6, 7, 8 个葡萄糖单元以 α -1,4-糖苷键连接而成的环状

收稿日期: 2004-09-13; 修回日期: 2004-10-31.

作者简介: 杨坤(1981-), 女, 河北保定人, 食品科学与工程硕士研究生.

万方数据

分子,其名称分别为 α 、 β 、 γ 环糊精。环糊精分子外部边缘是亲水的羟基,内部为一定尺寸的疏水腔,可以结合有机分子、生物小分子、无机离子乃至气体,形成不同稳定度的复合体,使这些被结合进去的分子(客体)表现出新的物理、化学性质。环糊精包合技术在医药、食品、化妆品和分析化学等领域有广泛应用,如提高客体的水溶性和稳定性,强化药物的生物利用率,减少不良反应,掩盖不良气味等^[8]。环糊精包合物制备方法有饱和水溶液法、研磨法和超声法^[9]。2-羟丙基- β -环糊精(2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin, 2-HP- β -CD)是 β -环糊精的羟烷基化的衍生物,是目前研究最多、对客体增溶性和提高稳定性效果较好的环糊精衍生物^[10]。

作者对采用研磨法制备番茄红素与 2-羟丙基- β -环糊精(HP- β -CD)包合物的工艺、产品的水溶性、储藏稳定性等进行了研究,并检测了番茄红素包合前后紫外-可见吸收光谱变化情况。

1 材料与方法

1.1 主要设备

LGJ0.5 型冷冻干燥机:北京四环科学仪器厂产品;UV2102PCS 型紫外分光光度计:尤尼柯(上海)仪器有限公司产品;755B 紫外可见分光光度计:上海精密科学仪器有限公司产品;681 型磁力搅拌器:中国南汇电讯器材有限公司产品。

1.2 实验材料

番茄红素样品:作者所在实验室自制;2-羟丙基- β -环糊精:陕西礼泉化工有限公司产品;其它试剂均为分析纯

1.3 实验方法

1.3.1 包合物的制备 取番茄红素与 2-HP- β -CD(摩尔比 1:4)适量放于研钵中,研磨均匀。加入极少量水,继续研磨,得红色膏状物,抽气静置过夜。次日加入适量水,于 50℃ 在磁力搅拌器上搅拌 30 min,以醋酸纤维素滤膜(0.45 μ m)过滤,滤液通氮气驱氧,然后将其冷冻干燥,最终得到黄色晶体粉末,干燥备用^[11,12]。

1.3.2 包合前后番茄红素的变化及包合物中番茄红素含量的测定

1) 包合物中番茄红素的提取:称取 lycopene-2-HP- β -CD 0.2 g 于锥形瓶中,加水溶解后,加入石油醚与丙酮的混合物(V (石油醚): V (丙酮)=1:1),振荡,使番茄红素转移至有机相中,如此反复提取,直至水相变为无色为止。将有机相合并,以无水

硫酸钠脱水。

将从包合物中提取出来的番茄红素溶液,用紫外分光光度计在 190~600 nm 范围内扫描,测定提取液的紫外-可见吸收光谱。

2) 包合物中番茄红素的提取方法同前,然后于 502 nm 处比色测定^[13]。

1.3.3 包合效率的评价

1) 包合率=(包合物实际含番茄红素质量/加入番茄红素质量) $\times 100\%$

2) 包合产率=(包合物质量/((2-HP- β -CD 加入质量+番茄红素加入质量)) $\times 100\%$

1.3.4 包合物溶解度的测定 取过量包合物于水中(25℃)磁力搅拌 5 h 后过滤,取滤液适当稀释,然后按 1.3.2 方法测定番茄红素含量^[14]。

1.3.5 包合物稳定性的测定 将包合物分别装于 50 mL 棕色广口试剂瓶中,每瓶装 10 g,盖上盖子。按 1.3.2 方法,分别测定 4℃ 放置 1,10,20,30,40,60 d 的包合物中番茄红素含量。

1.3.6 包合物水溶液紫外吸收峰的测定 取 2-HP- β -CD 及番茄红素包合物适量溶于水中,用紫外分光光度计在 190~600 nm 范围内扫描,测定紫外-可见吸收光谱。

2 结果与讨论

2.1 包合物中番茄红素的验证结果

以正己烷萃取包合物(B),测定萃取液的紫外-可见吸收光谱,如图 1 所示,特征光谱与番茄红素溶于正己烷的完全一致(番茄红素 A 在正己烷中的特征吸收波长为 444 nm,470 nm 及 502 nm),表明包合物中所包含的是番茄红素。而 2-HP- β -CD 在这 3 个波长处无吸收,不干扰测定。

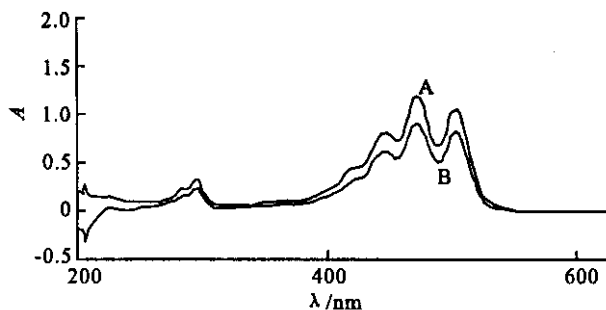


图 1 番茄红素及其 2-HP- β -CD 包合物的正己烷萃取物的紫外可见吸收光谱图

Fig. 1 UV-Vis spectra of lycopene and inclusion complex in hexane

2.2 包合效率的评价

番茄红素在正己烷中的最大吸收波长在 470 nm,但考虑到 β -胡萝卜素(其在正己烷中的吸收在 426,450,478 nm)可能对结果造成的影响,选

取 502 nm 作为测定波长. 包合物中番茄红素的测定方法同 1. 3. 2. 作者得到的番茄红素包合物质量分数大于 4%.

实验测得番茄红素-2-HP-β-CD 包合物的包合产率为 89.66%, 包合率为 82.32%. 与以 β-环糊精包合产品比较(见表 1), 可以看出以 2-HP-β-CD 为壁材的包合产率和包合率都比较高, 包合效果好.

表 1 不同壁材包合结果的比较

Tab. 1 Comparison of different wall materials

壁材	摩尔比	包埋产 率/%	包埋 效率/%
2-羟丙基-β-环糊精	4 : 1	89.66	82.32
	50 : 1	78.22	34.61
	100 : 1	81.74	52.39
β-环糊精	150 : 1	75.83	67.56
	200 : 1	86.34	79.60

2.3 番茄红素的溶解度

番茄红素不溶于水, 经包合后番茄红素的溶解度达到 0.5 mg/mL, 这表明番茄红素经 2-HP-β-CD 包合后溶解度得到较大提高(20 ℃ 时, 番茄红素在水中几乎不溶). 据报道^[16], 人体每天摄入约 5 mg 番茄红素油树脂胶囊就能显著提高人体血浆中番茄红素的含量. 水溶性的提高拓宽了番茄红素的应用范围.

2.4 番茄红素稳定性

测定结果表明, 包合后的番茄红素在 60 d 内相对稳定, 结果见图 2.

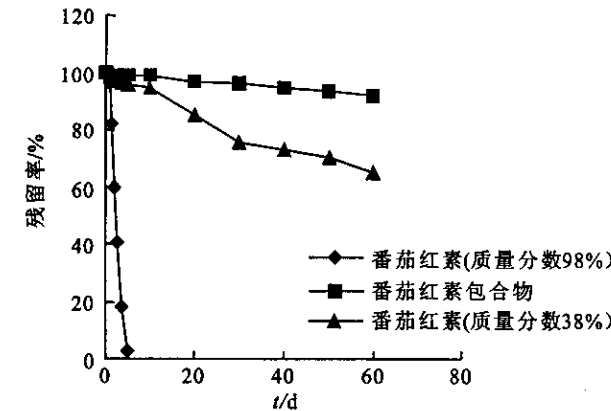


图 2 不同形式番茄红素稳定性比较

Fig. 2 The stability of lycopene in different forms

番茄红素经 2-HP-β-CD 包合后稳定性好, 以晶体形式存放时的稳定性差. 从图中可以看出, 在 4 ℃ 下储存的不同形式的番茄红素稳定性情况不同, 质量分数为 98% 的番茄红素放置 2.5 h, 番茄红素就已经损失过半, 6 h 后, 番茄红素几乎全部降

解, 保留率仅有 2.6%; 而质量分数为 38% 的番茄红素晶体在同样环境下放置, 降解速率低, 包合后的番茄红素在同样环境下放置两个月, 番茄红素基本不损失. 分析原因认为, 番茄红素镶嵌在 2-HP-β-CD 的疏水空穴内, 2-HP-β-CD 阻断了番茄红素和氧气的直接接触, 改善了番茄红素储存的稳定性.

2.5 番茄红素与 2-HP-β-CD 形成包合物的光谱特征

番茄红素被包合后, 由水不溶性变水溶性, 表明番茄红素与 2-HP-β-CD 间存在相互作用. 图 3 是番茄红素-2-HP-β-CD 包合物的水溶液的紫外-可见吸收光谱.

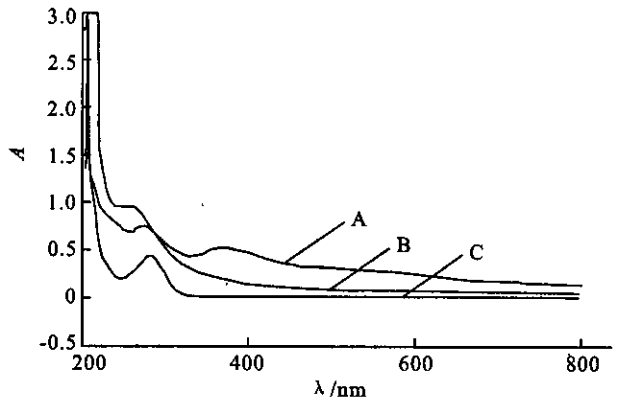


图 3 番茄红素及其 2-HP-β-CD 包合物水溶液的紫外-可见吸收光谱

Fig. 3 UV-Vis spectra of inclusion complex, 2-HP-β-CD and lycopene in water A, compound in solution, B, lycopene in water; C, 2-HP-β-CD

从图中可以看出, A、B、C 的光谱特征有很大差别. 包合物水溶液在可见光区没有表现出番茄红素的特征吸收峰, 而在近紫外区的 365 nm 和紫外区的 275 nm 有两个较明显的峰, 和番茄红素在有机溶剂中的吸收谱线相比, 特征峰有较大的蓝移. 这种光谱的变化表明番茄红素与 2-HP-β-CD 形成了一种包合物.

一般来说, 影响色素及染料光谱特征的主要因素有两个, 其一为色素及染料的超分子聚集方式: 面-面聚集和头-尾聚集, 其二为超分子聚集体的粒径大小. 面-面聚集引起光谱蓝移, 而头-尾聚集引起光谱红移, 超分子聚集体尺寸的增大也会导致光谱红移, 并使长波拖尾方向出现米氏散射效应. 番茄红素与 2-HP-β-CD 形成包合物后, 其特征峰发生了大的蓝移, 说明番茄红素主要以面-面聚集方式存在.

2.6 显微鉴定

分别取番茄红素、2-HP-β-CD 及包合物置显微镜(400 倍)下观察, 结果见图 4.

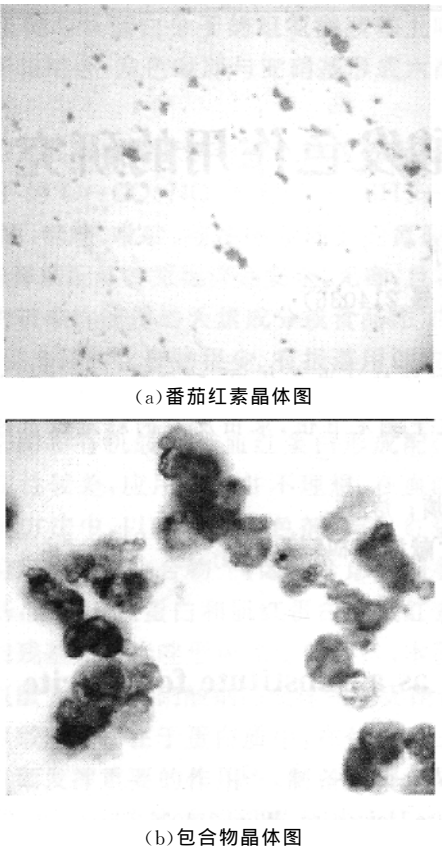


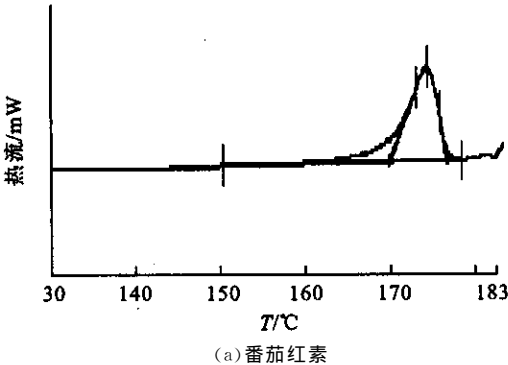
图 4 番茄红素及其包合物的显微镜图

Fig. 4 Lycopene and inclusion complex micrographs

如图 4 所示,番茄红素呈不规则的红色片状结晶,包合物为中间镶嵌红色番茄红素的蜂窝状结晶,包合物晶格发生了变化.

2.7 差示扫描量热分析

分别将番茄红素,2-HP-β-CD,两者的物理混合物及包合物进行差示扫描量热分析. 分析条件为升温速率 10 °C/min,升温范围 50~300 °C,载气为氮气,结果如图 5 所示.



(a) 番茄红素

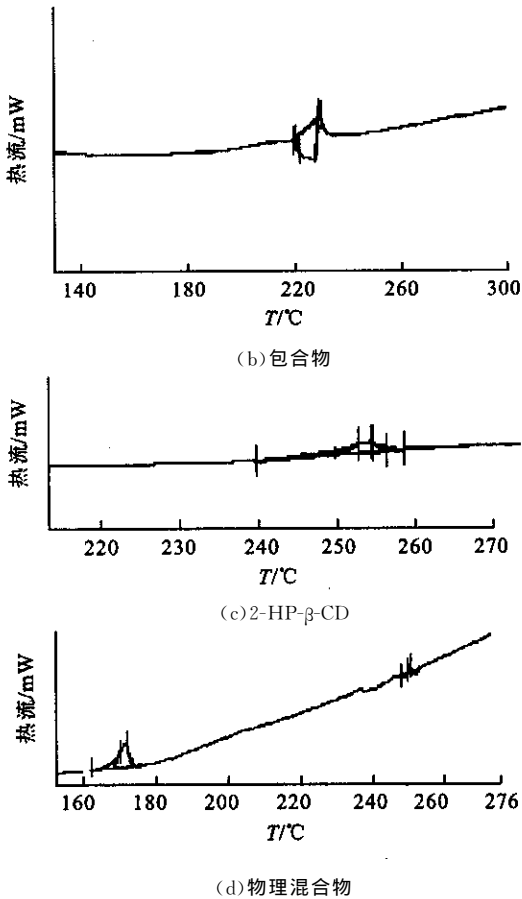


图 5 差示扫描量热分析图

Fig. 5 Four Differential scanning calorimetry (DSC) scans of different samples

由图 5 可见,物理混合物的图谱是番茄红素和 2-HP-β-CD 图谱的叠加,有两个吸热峰;而与包合物的图谱有明显差别. 包合物在 173 °C 没有番茄红素的吸收峰,说明番茄红素与 2-HP-β-CD 已形成一种新的物相.

3 结 论

番茄红素被 2-HP-β-CD 包合后溶解性和稳定性显著改善. 通过包合物及番茄红素紫外扫描图谱的变化及差示扫描量热分析可知,番茄红素溶解性与稳定性的改善是由于番茄红素与 2-羟丙基-β-环糊精形成了一种以面-面聚集方式在的包合物. 溶解性和稳定性的提高,使番茄红素在医药,化妆品,食品添加剂等领域的应用更加方便.

参考文献:

[1] B Velmurugan. Lycopene, an antioxidant carotenoid modulates glutathione-dependent hepatic biotransformation enzymes during experimental gastric carcinogenesis[J]. *Nutr Res*, 2001, 21: 1117—1124.
[2] A V Rao, S Agarwal. Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases; a review [J]. *Nutr Res*, 1999, 19: 305—323.
万方数据

参考文献：

[1] Shahidi F,Pegg R B. Novel synthesis of cooked cured-meat pigment[J]. **Journal of Food Science**,1991,56(3):1205—1212.

[2] 丁之恩. 亚硝酸盐和亚硝胺在食品中的作用及其机理[J]. 安徽农业大学学报,1994,21(2):199—205.

[3] 马美湖,唐进明,陈长龙,等. 亚硝基血红蛋白(HbNO)的合成制取及其应用于香肠中降低 NO₂-残留量的研究[J]. 食品科学,2001,22(7):67—70.

[4] Fuhrhop J H,Smith K M. Porphyrins and Metalloporphyrins[M]. New York:Elsevier Scientific Publishing Co. ,1975.

[5] 剑涛,周思畅. 血红蛋白与一氧化氮的生物化学反应[J]. 生命的化学,2003,23(5):377—378.

[6] 师同顺,赵东源,曹锡章. 二甲胺基尾式卟啉铁与双原子小分子 CO,NO 配位性质的研究[J]. 化学学报,1990,48(10):459—465.

[7] 王远明. 无硝血红蛋白着色剂的研制[J]. 华东理工大学学报,1998,24(6):655—658.

[8] 杨胜科,张威. 咪唑—血红蛋白显色体系的研究及应用[J]. 长安大学学报(自然科学版),2002, 22(5):103—105.

[9] 叶林奇. 组氨酸在蛋白质结构功能中的作用[J]. 涪陵师专学报,2000,16(4):74—76.

[10] 倪春林,姚中荣,许登清. 单取代色氨酸卟啉铁(Ⅲ)与咪唑轴向配位反应热力学研究[J]. 黄淮学刊,1995,11(3):67—69.

[11] 陈晓元,张啸,孟庆金. N—甲基咪唑与氯高铁血红素取代反应动力学[J]. 无机化学学报,1995,11(2):192—197.

[12] 陈红卫,朱志昂. 氯间取代四苯基卟啉铁与咪唑类配体配位反应的热力学研究[J]. 高等学校化学学报,1996,10(4):1608—1612.

[13] 朱志昂,阮文娟,江冬青,等. 铁(Ⅲ)卟啉轴向配位反应热力学研究[J]. 高等学校化学学报,1993,14(8):1055—1057.

[14] 黄宇彬,武冈真司,土田英俊. 多糖蛋白质聚合物的合成[J]. 应用化学,1999,16(3):109—111.

[15] 宁正详. 食品成分分析手册[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.

[16] 杨频,高飞. 生物无机化学原理[M]. 北京:科学出版社,2002.

[17] 杨频. 化学键理论在配合物中的应用[M]. 太原:山西高校联合出版社,1992.

[18] 游效曾. 配位化学进展[M]. 北京:高等教育出版社,2000.

(责任编辑:朱 明)

(上接第 101 页)

[3] Krinsky N I. Overview of lycopene, carotenoids, and disease prevention[J]. **Proc Soc Exp Biol Med**,1998,218:95—97.

[4] Mohitpal Singh, R Krishanappa. Efficacy of oral lycopene in the treatment of oral leukoplakia[J]. **Oral Oncology**,2004, 40:591—596.

[5] Humberto R Matos. Lycopene inhibits DNA damage and liver necrosis in rats treated with ferric nitrilotriacetate[J]. **Archives of Biochemistry and Biophysics**,2001,396 :171—177.

[6] Van Den Berg. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemmic effects[J]. **J Sci Food Agric**,2000,80:880—912.

[7] Albrecht M. Metabolic engineering of the terpenoid biosynthetic pathway of Escherichia colifor production of the carotenoids b-carotene and zeaxanthin[J]. **Biotechnol Lett**,1999,21:791—795.

[8] 陆斌,药物新型剂与技术[M]. 北京:人民卫生出版社,1998.

[9] 谢伯泰,杨国武,谢薇梅. 羟丙基-β-环糊精特性及其在医药领域中的应用与安全性[J]. 国外医药合成药、生化药、制剂分册,2002,23(5):302—306.

[10] Andrea Mele, Raniero Mendichi, Antonio Selva. Non-covalent association of cyclomaltooligosaccharides (cyclodextrins) with trans-β-carotene in water:evidence for the formation of large aggregates by light scattering and NMR spectroscopy [J]. **Carbohydrate Res**,1998,310:261—267.

[11] Andrea Mele, Raniero Mendichi, Antonio Selva, *et al.* Non-covalent association of cyclomaltooligosaccharides (cyclodextrins) with carotenoids in water . A study on the α- and β-cyclodextrin/ψ,ψ-carotene (lycopen) system by light scattering ionspray ionization and tandem mass spectrometry[J]. **Carbohydrate Res**,2002,337:1129—1136.

[12] 张连富. 番茄红素开发及生理功能研究[D]:无锡:无锡轻工大学,2000.

[13] Rosenberg M. Microencapsulating properties of whey protein; Microencapsulating of anhydrous milk fat[J]. **J of Dairy Sci**, 1993,76(10):2868—2885.

[14] Böhm V. Intestinal Absorption of Lycopene from Different Types of Oleoresin Capsules[J]. **J Food Sci**,2002,67:1910—1913.

(责任编辑:朱 明)