

# 番茄不同成熟时期品质变化及可利用性研究

马璐璐<sup>1</sup>, 杨成<sup>1</sup>, 张建<sup>2</sup>, 王陈强<sup>3</sup>, 马自强<sup>3</sup>, 张连富<sup>\*1,2</sup>

(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技术中心, 新疆 库尔勒 841000)

**摘要:** 加工番茄在机械采收过程中混有约 10%~20% 的未成熟果, 由于未达到番茄酱等加工所要求的成熟度而被废弃, 造成资源浪费。为了将这部分资源合理利用, 作者对其品质特性进行系统性研究。选取 IVF3535、8210、金番 11、331 共 4 个加工番茄品种, 分别探究其在青熟期、变色期、坚熟期和完熟期等阶段成熟过程中与风味、营养相关的品质变化。结果表明, 在成熟过程中, 4 种加工番茄干物质呈先降低后升高趋势, 可溶性固形物与可溶性糖无明显变化, 其中品种 IVF3535 的干物质、可溶性固形物和可溶性糖质量分数均优于其他 3 个品种。番茄红素、六氢番茄红素、八氢番茄红素和  $\beta$ -胡萝卜素的积累量显著上升, 变色期时已有一定积累, 而可滴定酸、番茄碱明显下降, 且变色期后番茄碱质量分数与完熟期无显著性差异 ( $P>0.05$ ), 因而处于变色期及变色期之后阶段的废弃番茄可挑选出再利用。该研究可为番茄加工产业对未成熟番茄的高效利用提供参考。

**关键词:** 加工番茄; 成熟度; 品质; 番茄红素; 六氢番茄红素; 八氢番茄红素; 番茄碱

中图分类号: TS 255.1 文章编号: 1673-1689(2022)02-0058-09 DOI: 10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.02.008

## Study on Quality Characteristics and Processing Availability of Immature Tomatoes in Different Ripening Stages

MA Lulu<sup>1</sup>, YANG Cheng<sup>1</sup>, ZHANG Jian<sup>2</sup>, WANG Chenqiang<sup>3</sup>, MA Ziqiang<sup>3</sup>, ZHANG Lianfu<sup>\*1,2</sup>

(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)

**Abstract:** Due to the mechanical harvesting, about 10%~20% of the harvested tomatoes which did not reach the required maturity of product processing such as tomato paste would be screened out and discarded, resulting in a waste of resources. In order to make rational use of these resources, their quality characteristics were systematically studied. Four processing cultivars, i.e., IVF3535, 8210, Jinfan-11 and 3311, were selected to investigate the quality changes related to flavor and nutrition during four ripening stages, including mature green stage, turning stage, firm ripe stage and ripe stage. The results showed that the dry matter of four processed tomatoes decreased at first and then increased during ripening, while the soluble solid and soluble sugar contents showed insignificant changes. And among them, IVF3535 was superior to the other three cultivars in dry matter, soluble

收稿日期: 2020-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目 (31901654); 新疆维吾尔自治区科技攻关项目 (2019E0273); 新疆生产建设兵团科技项目 (2019DB008); 新疆昌吉州科技项目 (2019G02)。

\* 通信作者: 张连富 (1967—), 男, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要从事食品功能与营养方面的研究。E-mail: lianfu@jiangnan.edu.cn

solid and soluble sugar contents. The contents of lycopene, phytofluene, phytoene and  $\beta$ -carotene increased significantly during ripening and have accumulated at the turning stage, while the titratable acid and tomatine decreased significantly, and there was insignificant difference between the mass fraction of tomatine after the turning stage and that at the ripening stage ( $P>0.05$ ). Therefore, the discarded tomatoes in turning and post-turning stages were qualified to be reused. This study could provide a reference for the efficient utilization of immature tomatoes in the tomato processing industry.

**Keywords:** processed tomato, maturity, quality, lycopene, phytofluene, phytoene, tomatine

番茄作为全球栽培最为广泛的农作物之一,含有丰富的类胡萝卜素、维生素、糖类、有机酸等<sup>[1]</sup>,具有较高的营养价值<sup>[2]</sup>。我国的加工番茄主要种植于西北地区,而新疆加工番茄产量占全国的70%左右<sup>[3]</sup>。由于新疆番茄种植品种较多、成熟期不一致、机械采收等导致收获的番茄成熟度不一,其中掺杂10%~20%的未成熟番茄<sup>[4-5]</sup>,这些未成熟番茄对番茄酱、番茄汁等产品的色泽、风味等造成不良影响,一般在加工前会被筛选出来并废弃,造成资源浪费,同时还会对环境造成污染。

根据 NY/T 1517-2007《加工用番茄标准》<sup>[6]</sup>,自然成熟番茄须色泽鲜红、新鲜完好。与番茄外观有关的品质主要包括果质量、果径及颜色;风味相关的特征品质主要包括可溶性固形物、糖和酸的质量分数;营养品质主要包括番茄红素(Lycopene LYC)、六氢番茄红素(Phytofluene PTF)、八氢番茄红素(Phytoene PT)、 $\beta$ -胡萝卜素、番茄碱(tomatine TMT)等。番茄在成熟过程中品质不断发生变化,TMT的质量分数逐渐降低,类胡萝卜素逐渐积累<sup>[7]</sup>。其中TMT较多是未成熟番茄难以利用的主要原因。TMT大量存在于番茄的茎叶及未成熟的果实当中,保护番茄植株免受昆虫、细菌等的侵害<sup>[8]</sup>,但会使番茄具有一种苦涩味,大量食用后有可能导致呕吐、腹泻等症状<sup>[9-11]</sup>。但TMT对乙酰胆碱酯酶的抑制作用较弱,毒性较低<sup>[12]</sup>,成熟番茄中因含量较少因而更安全。同时类胡萝卜素作为番茄中的主要功能性成分,长期食用有利于抑制胆固醇的合成、预防心血管疾病<sup>[13-14]</sup>,降低前列腺癌、乳腺癌等多种疾病的发病风险<sup>[15-16]</sup>,其中PTF、PT存在天然顺式结构,生物可给率高<sup>[17]</sup>,共轭双键较少,主要在紫外区吸收,可降低紫外对皮肤的伤害,防止皮肤光老化<sup>[18]</sup>。

目前,对于番茄不同成熟时期品质探究主要集中在糖、酸的种类与含量<sup>[19-20]</sup>以及番茄红素、 $\beta$ -胡萝卜素<sup>[21]</sup>的变化,而对生长过程中类胡萝卜素前体物

质PTF、PT及负营养物质TMT的报道较少。作者选取IVF3535、8210、金番11、3311等4种常用加工品种,将其划分为青熟期、变色期、坚熟期和完熟期4个阶段,分别测定其果质量、果径、表皮颜色、干物质、可溶性固形物、可溶性糖、可滴定酸、类胡萝卜素,建立TMT检测方法并探究其变化,旨在监测番茄在成熟过程中品质变化,从而筛选出适宜成熟度的废弃番茄再进行加工利用。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料与试剂

供试番茄为加工用番茄品种,分别为IVF3535、8210、金番11、3311共4个品种,由新疆冠农果茸公司提供,每个品种在成熟过程中分为4个成熟时期。1)青熟期:番茄外部果皮白青色,果实坚硬;2)变色期:番茄果皮外表开始变色,有青黄色;3)坚熟期:果实表面大部分为红色,但较为坚硬;4)完熟期:果实完全变红且变软,为正常的番茄加工原料,见图1。

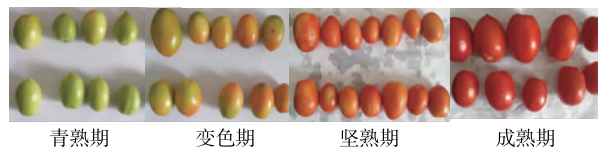


图1 不同成熟时期的加工番茄

Fig. 1 Processed tomatoes at different ripening stages

番茄红素标品(纯度96%):购于华北制药厂; $\beta$ -胡萝卜素标准品(纯度96%):购于上海阿拉丁有限公司;番茄碱标品(纯度98%):购于上海甄准生物有限公司;乙腈、甲醇、甲基叔丁基醚:均为色谱纯;正己烷、丙酮、甲醇、氨水等:为分析纯。

### 1.2 仪器与设备

Alliance e2695 高效液相色谱仪、2998 二极管阵列检测器,配有Empower3 色谱工作站:美国Waters公司;1525 高效液相色谱仪(蒸发光检测

器): 美国 Waters 公司; YMC Carotenoids C30 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 日本 YMC 株式会社; ODS-2 C<sub>18</sub> 色谱柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm); 赛默飞世尔科技有限公司; UV-2802 型紫外可见分光光度计; 尤尼柯(上海)科学仪器有限公司。

### 1.3 实验方法

**1.3.1 番茄果重质量、果径及表面颜色的测定** 将挑选出番茄分类后进行清洗, 每个品种、每个成熟度选取 8 个果实样品, 记录果实的果质量、横径和纵径。使用色度仪沿果实赤道面一周均匀取 3 点进行测定, 色泽采用 CIE-L\*a\*b 色空间表示方法, 得到 L\*、a\* 和 b\* 3 个参数。

**1.3.2 可溶性固形物及干物质的测定** 番茄可溶性固形物直接用糖度仪进行测定, 结果以 °Brix 表示; 干物质质量分数按照国标 GB5009.3-2016《食品中水分的测定》<sup>[22]</sup>进行测定, 结果以质量分数(以鲜质量计)表示。

**1.3.3 可溶性糖及可滴定酸的测定** 可溶性糖: 硫酸-蒽酮法进行测定<sup>[23]</sup>; 可滴定酸: 酸碱滴定法测定<sup>[24]</sup>; 结果以 g/100 g(以鲜质量计)表示。

**1.3.4 类胡萝卜素的测定** 类胡萝卜素提取参考文献[25]的方法。将番茄匀浆冻干, 取适量冻干粉末加入 20 mL 正己烷-甲醇-丙酮(体积比为 2:1:1), 磁力搅拌提取 20 min, 抽滤收集上清液, 滤渣重复上述步骤 2 次直至滤渣颜色褪尽, 合并上清液。上清液中加入 5 mL 水, 于分液漏斗中静置分液, 取正己烷层, 45 °C 旋转蒸干后乙酸乙酯溶解, 并用甲醇-甲基叔丁基醚(体积比 1:1)定容, 置于 -20 °C 冰箱中待测。

类胡萝卜素检测: 采用高效液相色谱-二极管阵列检测器(HPLC-PDA)分离检测, 根据保留时间和光谱特征进行定性鉴定<sup>[26]</sup>, LYC 和 β-胡萝卜素用外标法定量, PTF 和 PT 利用各自摩尔吸光系数与全反式 LYC 的比值, 得出相对斜率定量<sup>[27-29]</sup>。色谱柱: C30 柱 (5 μm, 250 mm×4.6 mm); 液相条件: 柱温 30 °C; 流速 1 mL/min; 进样量 20 μL<sup>[28]</sup>; 流动相 A 为甲醇-甲基叔丁基醚-水(体积比为 450:25:25), 流动相 B 为甲基叔丁基醚-甲醇(体积比为 400:100), 采用梯度洗脱的方法, 流动相 B 梯度变化为 0~20 min, B 相由 45% 变为 50%; 20~28 min, B 相由 50% 到 95%; 28~32 min, B 相维持 95%; 32~34 min, B 相由 95% 到 100%; 34~37 min, B 相维持 100%; 37~40

min, B 相由 100% 变为 45%, 总共运行 45 min。检测波长: PT 286 nm, PTF 348 nm, LYC 471 nm, β-胡萝卜素 452 nm。结果以 μg/g(以干质量计)表示。

全反式番茄红素标准曲线为:

$$y=271\ 283x-36\ 264, R^2=0.999\ 6 \quad (1)$$

式中: y 为峰面积; x 为样品质量浓度, μg/mL; 线性范围为 0.5~25 μg/mL。

全反式 β-胡萝卜素标准曲线为:

$$y=264\ 021x-294\ 238, R^2=0.998\ 9 \quad (2)$$

式中: y 为峰面积; x 为样品质量浓度, μg/mL; 线性范围为 1~25 μg/mL。

**1.3.5 TMT 的分析检测** TMT 提取: 参考 Suk-Hyun 等人的方法<sup>[20]</sup>, 取适量番茄冻干粉末, 加入体积分数 2% 乙酸-甲醇溶液搅拌提取 40 min, 收集上清液, 滤渣重复上述步骤两次, 合并滤液。滤液旋转蒸发浓缩至 5 mL 左右, 用 0.2 mol/L 的盐酸溶解浓缩液, 再用氨水将 pH 值调至 11。将调好 pH 的溶液置于 65 °C 水浴 50 min 后取出冷却, 于 4 °C 冰箱放置过夜, 取出后在 4 °C 下 10 000 r/min 离心 10 min, 取沉淀, 沉淀氮气吹干后复溶于 2 mL 甲醇中, 置于 -20 °C 冰箱中待测。

TMT 检测方法: 采用高效液相色谱-蒸发光检测器(HPLC-ELSD)进行检测。色谱柱: C<sub>18</sub> 柱 (5 μm, 250 mm×4.6 mm); 液相条件: 柱温 30 °C; 流量 1 mL/min; 进样量 20 μL; ELSD 漂移管温度 80 °C, 载气流速 2.5 L/min。流动相 A 相为体积分数 0.1% 甲酸-水溶液, 流动相 B 为 0.1% 甲酸-乙腈; 采用梯度洗脱的方法, 流动相 B 梯度变化为 0~5 min, B 相由 30% 变为 40%; 5~20 min, B 相保持 40%; 20~22 min, B 相由 40% 变为 30%; 22~25 min, B 相保持 30%, 总运行时间为 25 min。结果以 μg/g(以干质量计)表示。

标准曲线制作: 称取 TMT 标品 2.5 mg, 用甲醇超声溶解定容至 5 mL, 制成 0.5 mg/mL 的标准溶液, 精密吸取 20、16、10、5、1 μL 进样, 每个进样体积重复进样 3 次, 记录峰面积并取平均值, 以对照品进样量为横坐标 x, 以峰面积为纵坐标 y, 绘制标准曲线。

方法学验证: 方法学验证主要从线性范围、检测限、定量限、精密性、稳定性、回收率方面进行验证。

### 1.4 数据处理与分析

以上实验测定指标均重复 3 次, 采用 GraphPad Prism7 作图, 图中数据均为平均值, 误差以平均值

的标准误差表示。实验数据采用统计分析软件 SPSS 18.0 进行统计分析,均值间比较采用Duncan's 多重比较,在 0.05 水平上进行显著性检验。

## 2 结果与分析

### 2.1 番茄果质量、果径及表面颜色

表 1 为 4 个不同加工品种番茄在不同成熟阶

段的果质量、果径及颜色变化。从表 1 可以看出,番茄在成熟过程中质量不断增加,果实不断膨胀,体积增大。从青熟期开始,果形指数逐渐减小。番茄果实表面颜色是对番茄成熟度辨别的最直观指标,从表 1 可以看出, $L^*$  值逐渐减小, $a^*$  值由负到正逐渐增加,番茄在成熟过程中表皮逐渐变暗,颜色由绿转红。

表 1 不同番茄品种各成熟阶段的果质量、果径及表皮颜色

Table 1 Weight, diameter and color of different tomato cultivars at various ripening stages

品种	成熟阶段	单果质量/g	纵径/mm	横径/mm	果形指数	$L^*$	$a^*$	$b^*$
金番 11	青熟期	28.7±8.6 <sup>c</sup>	44.0±3.4 <sup>b</sup>	34.3±4.1 <sup>c</sup>	1.28	54.4±1.4 <sup>a</sup>	-2.5±0.5 <sup>d</sup>	18.6±1.7 <sup>b</sup>
	变色期	35.7±12.4 <sup>bc</sup>	45.1±4.1 <sup>b</sup>	36.2±4.4 <sup>bc</sup>	1.26	50.4±1.3 <sup>b</sup>	8.5±2.4 <sup>c</sup>	29.9±4.6 <sup>a</sup>
	坚熟期	43.5±14.9 <sup>ab</sup>	47.3±4.3 <sup>ab</sup>	39.1±4.9 <sup>ab</sup>	1.21	45.9±1.6 <sup>c</sup>	19.3±0.6 <sup>b</sup>	28.8±2.9 <sup>a</sup>
	完熟期	52.6±13.4 <sup>a</sup>	50.5±4.0 <sup>a</sup>	41.5±3.9 <sup>a</sup>	1.22	35.0±0.8 <sup>d</sup>	25.2±4.3 <sup>a</sup>	15.8±1.2 <sup>b</sup>
3311	青熟期	30.4±5.7 <sup>b</sup>	46.8±5.1 <sup>b</sup>	35.2±2.3 <sup>c</sup>	1.33	53.0±3.2 <sup>a</sup>	-6.0±0.9 <sup>d</sup>	23.8±3.3 <sup>ab</sup>
	变色期	40.6±13.3 <sup>b</sup>	48.5±5.6 <sup>b</sup>	37.9±3.8 <sup>bc</sup>	1.28	46.8±3.3 <sup>b</sup>	11.4±2.1 <sup>c</sup>	25.6±2.3 <sup>a</sup>
	坚熟期	40.9±10.0 <sup>b</sup>	47.5±3.8 <sup>b</sup>	39.1±5.1 <sup>b</sup>	1.21	38.6±1.7 <sup>c</sup>	21.7±3.0 <sup>a</sup>	20.7±2.8 <sup>b</sup>
	完熟期	56.8±12.1 <sup>a</sup>	52.1±3.9 <sup>a</sup>	43.2±3.9 <sup>a</sup>	1.21	35.3±1.2 <sup>d</sup>	18.3±2.2 <sup>b</sup>	15.5±2.2 <sup>c</sup>
8210	青熟期	41.3±11.9 <sup>b</sup>	47.9±5.0 <sup>c</sup>	39.0±4.5 <sup>b</sup>	1.23	55.2±2.4 <sup>a</sup>	-6.7±0.8 <sup>c</sup>	25.5±1.6 <sup>a</sup>
	变色期	46.3±13.7 <sup>b</sup>	50.3±6.6 <sup>bc</sup>	39.7±4.3 <sup>b</sup>	1.27	48.5±3.1 <sup>b</sup>	10.2±3.9 <sup>b</sup>	24.7±7.1 <sup>a</sup>
	坚熟期	52.8±13.1 <sup>b</sup>	51.6±5.1 <sup>ab</sup>	41.5±3.7 <sup>b</sup>	1.24	42.5±3.0 <sup>c</sup>	20.6±4.6 <sup>a</sup>	21.7±1.2 <sup>a</sup>
	完熟期	80.3±28.6 <sup>a</sup>	55.8±9.4 <sup>a</sup>	48.4±6.5 <sup>a</sup>	1.15	35.6±0.3 <sup>d</sup>	21.2±0.3 <sup>a</sup>	16.0±0.2 <sup>b</sup>
IVF3535	青熟期	39.7±9.3 <sup>b</sup>	49.0±5.8 <sup>a</sup>	38.0±3.4 <sup>b</sup>	1.29	46.5±1.2 <sup>a</sup>	-4.3±0.8 <sup>d</sup>	26.9±1.1 <sup>a</sup>
	变色期	37.0±11.1 <sup>b</sup>	47.2±4.8 <sup>a</sup>	37.6±5.4 <sup>b</sup>	1.26	48.2±4.3 <sup>a</sup>	7.1±1.6 <sup>c</sup>	29.7±4.8 <sup>a</sup>
	坚熟期	43.1±7.9 <sup>b</sup>	50.3±4.3 <sup>a</sup>	37.6±3.1 <sup>ab</sup>	1.34	40.3±2.6 <sup>b</sup>	18.8±3.9 <sup>b</sup>	22.6±4.4 <sup>b</sup>
	完熟期	54.9±12.2 <sup>a</sup>	52.0±4.8 <sup>a</sup>	41.7±3.4 <sup>a</sup>	1.25	36.8±1.1 <sup>c</sup>	24.4±2.6 <sup>a</sup>	18.7±2.5 <sup>b</sup>

注:每列中标注的不同字母表示差异显著( $P<0.05$ )。

### 2.2 可溶性固形物及干物质的变化分析

由图 2 可知 4 个品种番茄在不同成熟时期可溶性固形物总体变化不大,4 个品种间无明显变化规律。其中品种 IVF3535 的可溶性固形物明显优于其他 3 个品种,在 4 个成熟阶段均大于 6 °Brix。

由图 3 可见,4 个品种的加工番茄在成熟过程中干物质质量分数变化趋势一致,即随着番茄的成熟,其干物质呈先降低后升高趋势,但在成熟后期无显著性差异。番茄在成熟时期通过光合作用积累干物质,前期积累速率较大至成熟后期逐渐减小<sup>[30]</sup>。其中品种 IVF3535 在各成熟阶段的干物质均大于其他 3 个品种,质量分数约为 7.0%~7.5%。

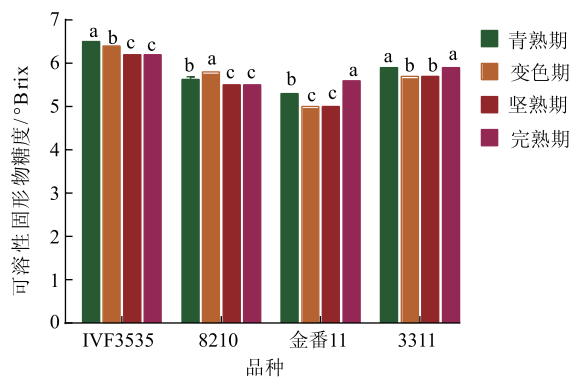


图 2 番茄成熟过程中可溶性固形物糖度变化

Fig. 2 Soluble solid contents changed in tomato during ripening



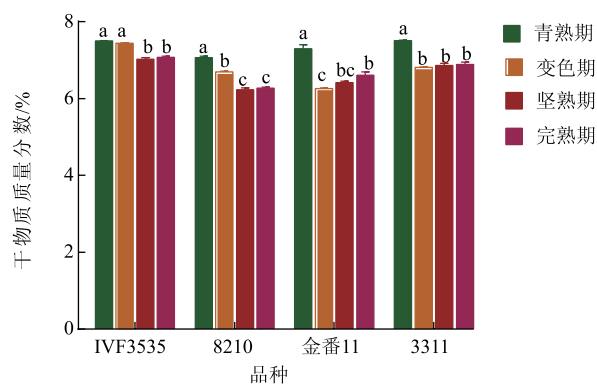


图3 番茄成熟过程中干物质质量分数变化

Fig. 3 Mass fraction of dry matter changed in tomato during ripening

### 2.3 番茄中可溶性糖及可滴定酸的质量分数变化

从图4可以看出,4种番茄在未成熟时可溶性糖与完熟时期差距较小,不同品种之间可溶性糖质量分数存在差异。IVF3535、8210、3311这3个品种在4个成熟阶段中均为先增加后减小趋势,坚熟期达到最大值;其中品种IVF3535可溶性糖质量分数在4个时期均大于其他3个品种。金番11可溶性糖质量分数在4个时期逐渐增加,完熟期为3.58%。除金番11外,其余3种加工番茄在变色期或坚熟期时可溶性糖质量分数均优于完熟期。

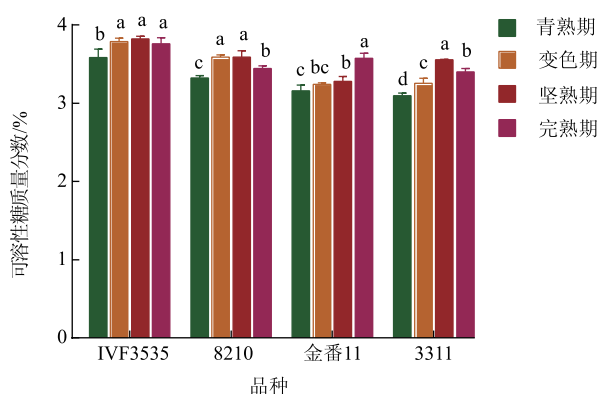


图4 番茄成熟过程中可溶性糖质量分数变化

Fig. 4 Mass fraction of soluble sugar changed in tomato during ripening

番茄果实中的酸大部分为有机酸,主要为柠檬酸和苹果酸,对番茄果实风味品质有重要的影响<sup>[31]</sup>。由图5可见,4个品种的加工番茄的总酸质量分数在4个成熟时期内显著下降。完熟期时,4个品种的质量分数在0.45%~0.48%。

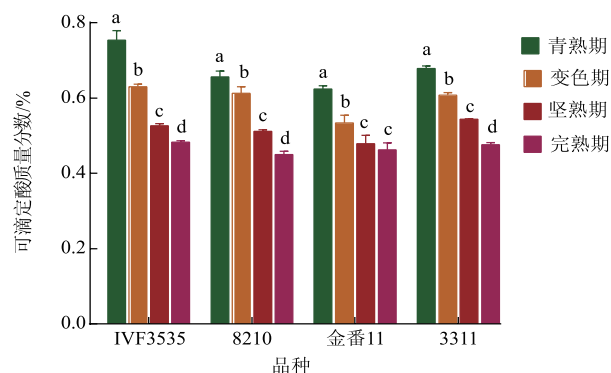


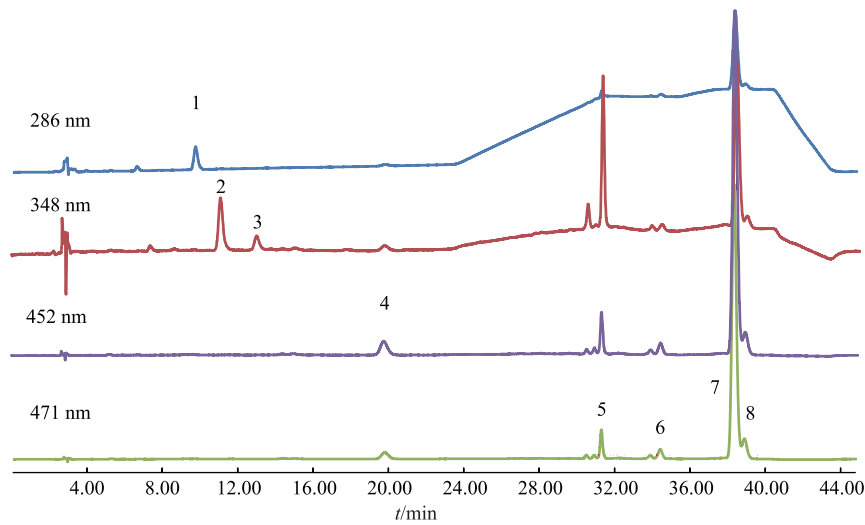
图5 番茄成熟过程中可滴定酸质量分数变化

Fig. 5 Mass fraction of titratable acid changed in tomato during ripening

### 2.4 番茄中LYC、PT、PTF、 $\beta$ -胡萝卜素质量分数变化

LYC、PT、PTF和 $\beta$ -胡萝卜素在其最大吸收波长下的液相色谱见图6。图7分别为4个品种的番茄在不同成熟时期LYC、PTF、PT及 $\beta$ -胡萝卜素的质量分数变化。由图可知,LYC、PTF、PT、 $\beta$ -胡萝卜素在成熟过程中均呈增长趋势,与其他品种番茄中测定结果一致<sup>[32]</sup>。在植物体内类胡萝卜素的合成途径中,PTF和PT是其他类胡萝卜素合成的前体物质,PT经八氢番茄红素脱氢酶(PDS)脱氢形成PTF,PTF再分别由PDS、 $\zeta$ -胡萝卜素脱氢酶、 $\zeta$ -胡萝卜素异构酶脱氢、异构化形成全反式LYC,再由番茄红素环化酶(LCY)催化生成 $\beta$ -胡萝卜素<sup>[33]</sup>。这些关键酶在番茄成熟过程中影响类胡萝卜素的合成与积累。

4个品种加工番茄在变色期后均为LYC质量分数最高,PT次之, $\beta$ -胡萝卜素最少。在青熟期时,LYC积累较少,PTF和PT仅有微量积累, $\beta$ -胡萝卜素的质量分数略高于PTF和PT,青熟期后,LYC、PTF、PT迅速积累,而 $\beta$ -胡萝卜素增长缓慢,远低于LYC。由于番茄在成熟后期PDS表达量显著上升,促进LYC的合成,同时催化LYC异构化形成 $\beta$ -胡萝卜素的LYC表达量则显著下降,抑制了LYC的降解,使得LYC在番茄内大量积累, $\beta$ -胡萝卜素增长缓慢<sup>[34-35]</sup>。变色期和坚熟期时,4个品种番茄已积累了一定量的类胡萝卜素。以品种IVF3535为例,变色期和坚熟期时LYC的质量分数分别为723.36、1888.95  $\mu\text{g/g}$ ,约为完熟期的38.8%和70%,PTF和PT的质量分数分别为490.04  $\mu\text{g/g}$ 和839.70  $\mu\text{g/g}$ ,分别为完熟期的47.4%和81.2%。



峰 1:15-顺式八氢番茄红素;峰 2 和 3:六氢番茄红素;峰 4:β-胡萝卜素;峰 5:13-顺式番茄红素;峰 6:9-顺式番茄红素;峰 7:全反式番茄红素;峰 8:5-顺式番茄红素。

图 6 类胡萝卜素液相色谱图

Fig. 6 Liquid chromatogram of carotenoids

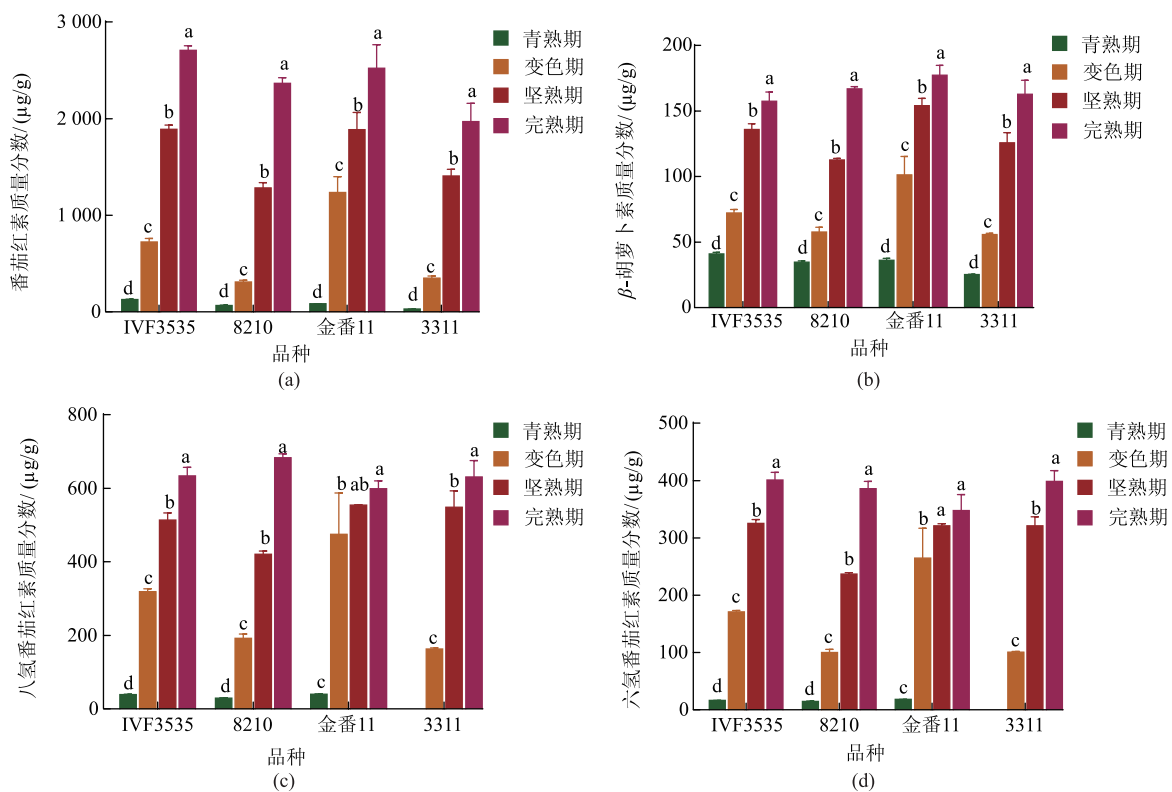


图 7 番茄成熟过程中类胡萝卜素质量分数变化

Fig. 7 Mass fraction of carotenoid changed in tomato during ripening

## 2.5 番茄中番茄碱分析检测

**2.5.1 番茄碱标准曲线绘制** 按 1.3.5 方式制作标准曲线,以标准品进样量为横坐标  $x$ ,以峰面积为纵坐标  $y$  得线性回归方程为  $y=82\ 501x-64\ 517$ ,  $R^2=$

0.995 9,番茄碱在  $0.5\sim 10\ \mu\text{g}$  内线性关系良好。以 3 倍信噪比计算,番茄碱的检出限为  $0.1\ \mu\text{g}$ ,以 10 倍信噪比计算,番茄碱的定量限为  $0.2\ \mu\text{g}$ <sup>[36]</sup>。

### 2.5.2 方法学验证

1) 精密度试验 精密吸取标准品溶液 20  $\mu\text{L}$ , 按照 1.3.5 中检测条件连续重复进样 6 次, 记录番茄碱面积, 计算 RSD 为 4.1%。

2) 稳定性试验 精密吸取标准品溶液 20  $\mu\text{L}$ , 分别在 0、2、4、6、8 h 进样分析, 记录色谱峰面积, 计算 RSD 为 3.1%。

3) 重复性试验 精密称取番茄冻干粉末 1 g, 按

1.3.7 中方法制得供试品溶液 3 份, 分别在 1.3.5 色谱条件下分析测定, 记录色谱峰面积, 计算 RSD 为 1.6%。

4) 回收率试验 精密称取已知番茄碱质量分数的样品 1 g, 各样品中分别加入适量对照品标准液, 按 1.3.5 供试品溶液制备方法平行制备 3 份, 进样分析并记录色谱峰面积, 结果见表 2, 番茄碱的回收率在 84.05%~96.30%, 平均回收率为 89.32%, RSD 为 4.85%。

表 2 番茄碱回收率试验

Table 2 Recovery of tomatine

取样量/g	番茄碱质量/ $\mu\text{g}$	加入量/ $\mu\text{g}$	测定量/ $\mu\text{g}$	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
1.001 2	867.91	500	1 288.15	84.05	89.32	4.85
1.002 4	868.95	500	1 302.86	86.78		
1.001 0	867.73	500	1 298.47	86.15		
0.999 6	866.52	250	1 107.26	96.30		
0.999 4	866.35	250	1 088.53	88.87		
1.001 0	867.73	250	1 102.10	93.75		

2.5.3 番茄中番茄碱质量分数变化 番茄碱标品与番茄提取物中番茄碱色谱图见图 8, 番茄在不同时期 TMT 质量分数的变化见图 9。随着番茄的成熟, TMT 的质量分数不断降低, 与文献报道一致<sup>[12,20]</sup>。但除了品种 IVF3535, 其余 3 个品种从变色期开始 TMT 质量分数无显著性差异。番茄在成熟过程中 TMT 逐渐降低, 并转化为番茄皂苷<sup>[7]</sup>。4 个品种番茄在青熟期 TMT 积累较多, 不同品种在该时期内差异较大。品种 3311 质量分数最高, 为 910  $\mu\text{g}/\text{g}$ ; 品种金番 11 最低, 为 331  $\mu\text{g}/\text{g}$ 。变色期番茄碱质量分数显著降低, 且 4 个品种间差异减小。从变色期开始, 番茄碱的质量分数变化减小, 趋势平缓, 至完熟期, 4 个加工番茄品种的番茄碱质量分数在 42~44  $\mu\text{g}/\text{g}$ , 且与坚熟期相比无显著性差异 ( $P>0.05$ )。

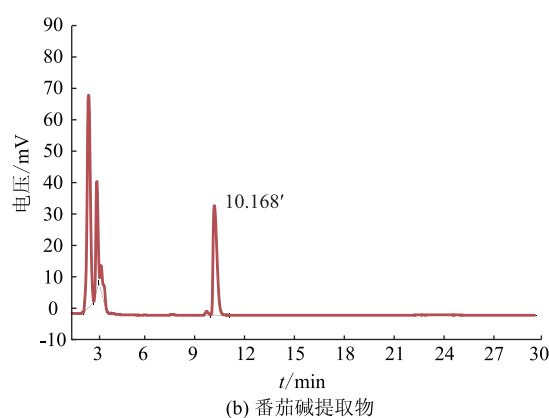
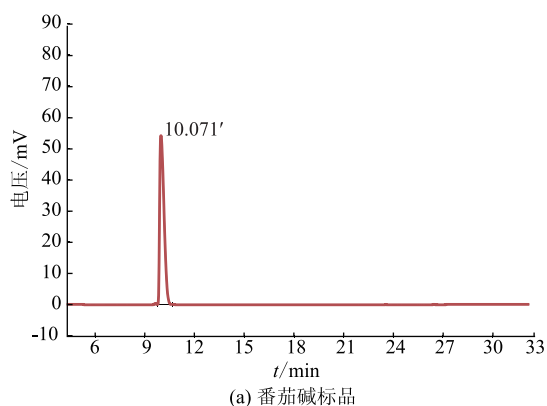


图 8 番茄碱液相色谱图

Fig. 8 Liquid chromatogram of tomatine

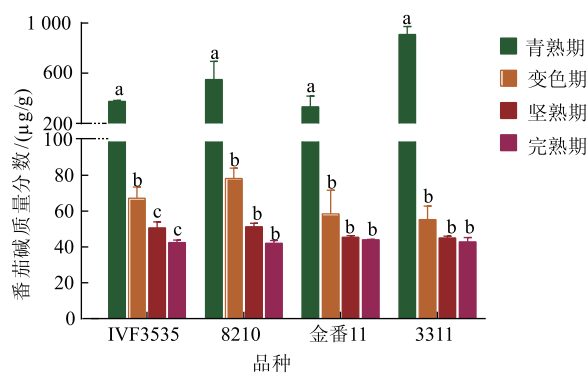


图 9 番茄成熟过程中番茄碱质量分数变化

Fig. 9 Mass fraction of tomatine changed in tomato during ripening

### 3 结 语

番茄在由青熟期到完熟期的成熟过程中其外观、风味及营养方面均发生了变化。随着成熟度的提高,番茄中的 LYC、PTF、PT 和  $\beta$ -胡萝卜素的积累量显著上升,且在变色期时就已有积累,坚熟期时各品种 LYC 的质量分数占完熟期的 54%~75%,PT 和 PTF 占完熟期的 81%~92%, $\beta$ -胡萝卜素占完熟期的 68%~86%,同时可滴定酸及营养物质 TMT 的质量分数均随着番茄的成熟而显著减小,变色期后 TMT 质量分数下降趋势减缓,其中除品种

IVF3535 外,TMT 在变色期和坚熟期时的质量分数与完熟期时均无显著差异( $P>0.05$ ),而可溶性固形物、可溶性糖及干物质在变色期后与成熟期相比差距较小。

因而在番茄加工企业废弃的未成熟番茄中可将处于变色期及变色期之后的番茄再次拣选出来,进一步加工利用。加工利用方式还需进一步研究,例如可将其中的类胡萝卜素 PT、PTF 等进行分离提取添加于食品或化妆品中,或以变色期后的番茄为基料加入其他风味物质制成复合调味酱等。本研究可为番茄的高效利用提供新思路及理论支持。

### 参考文献:

- [1] MELFI M T, NARDIELLO D, CICCIO N, et al. Simultaneous determination of water- and fat-soluble vitamins, lycopene and beta-carotene in tomato samples and pharmaceutical formulations: double injection single run by reverse-phase liquid chromatography with UV detection[J]. *Journal of Food Composition and Analysis*, 2018, 70: 9-17.
- [2] BAHARE S, RAZIEH S, FARUKH S, et al. Beneficial effects and potential risks of tomato consumption for human health: an overview[J]. *Nutrition*, 2019, 62: 201-208.
- [3] 刘超. 新疆番茄加工产业的现状及发展前景分析[J]. *现代食品*, 2018(13): 4-5.
- [4] 陶永霞. 番茄碱的提取纯化及抑菌活性研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆农业大学, 2006.
- [5] 黄敏, 宋梅, 布卡·欧尔娜, 等. 奎屯垦区加工番茄机械采收优质高产栽培关键技术[J]. *新疆农业科技*, 2020, 57(4): 25-26.
- [6] 中华人民共和国农业部. 加工用番茄: NY/T 1517-2007[S]. 北京: 中国农业出版社, 2007.
- [7] IJIMA Y, WATANABE B, SASAKI R, et al. Steroidal glycoalkaloid profiling and structures of glycoalkaloids in wild tomato fruit[J]. *Phytochemistry*, 2013, 95(6): 145-157.
- [8] FRIEDMAN M. Tomato glycoalkaloids: Role in the plant and in the diet[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(21): 5751-5780.
- [9] LEE KR, KOZUKUE N, FRIEDMAN M, et al. Glycoalkaloids and metabolites inhibit the growth of human colon (HT29) and liver (HepG2) cancer cells[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2004, 52(10): 2832-2839.
- [10] FRIEDMAN M, FITCH T E, YOKOYAMA W E. Lowering of plasma LDL cholesterol in hamsters by the tomato glycoalkaloid tomatine[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2000, 38(7): 549-553.
- [11] CHAUDHARY P, SHARMA A, SINGH B, et al. Bioactivities of phytochemicals present in tomato[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2018, 55(8): 2833-2849. DOI: 10.1007/s13197-018-3221-z.
- [12] MILNER S E, JONES P W, BRUNTON N P. Bioactivities of glycoalkaloids and their aglycones from solanum species[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2011, 59(8): 3454-3484.
- [13] SESSO H D, LIU S, GAZIANO J M, et al. Dietary lycopene, tomato-based food products and cardiovascular disease in women[J]. *The Journal of Nutrition*, 2003, 133(7): 2336-2341.
- [14] SAINI R K, RENGASAMY K R R, MAHOMOODALLY F M, et al. Protective effects of lycopene in cancer, cardiovascular, and neurodegenerative diseases: an update on epidemiological and mechanistic perspectives[J]. *Pharmacological Research*, 2020, 155, 104730.
- [15] MARIANI S, LIONETTO L, CAVALLARI M, et al. Low prostate concentration of lycopene is associated with development of prostate cancer in patients with high-grade prostatic intraepithelial neoplasia[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2014, 15(1): 1433-1440.
- [16] PENG S J, LI J, ZHOU Y, et al. In vitro effects and mechanisms of lycopene in MCF-7 human breast cancer cells[J]. *Genetics and*



- Molecular Research**, 2017, 16(2): 16029434.
- [17] MAPELLI-BRAHM P, DESMARCHELIER C, MARGIER M, et al. Phytoene and phytofluene isolated from a tomato extract are readily incorporated in mixed micelles and absorbed by caco-2 cells, as compared to lycopene, and SR-BI is involved in their cellular uptake[J]. **Molecular Nutrition & Food Research**, 2018, 62(22): 1800703.
- [18] MELENDEZ-MARTINEZ A J, MAPELLI-BRAHM P, STINCO C M. The colourless carotenoids phytoene and phytofluene: from dietary sources to their usefulness for the functional foods and nutraceuticals industries[J]. **Journal of Food Composition and Analysis**, 2018, 67: 91-103.
- [19] 王蓉, 田园, 杨柳, 等. 番茄果实不同发育时期有机酸组分及含量分析[J]. **中国蔬菜**, 2017(10): 58-62.
- [20] SUK-HYUN C, SANG-HWA L, HYUN-JEONG K, et al. Changes in free amino acid, phenolic, chlorophyll, carotenoid, and glycoalkaloid contents in tomatoes during 11 stages of growth and inhibition of cervical and lung human cancer cells by green tomato extracts[J]. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2010, 58(13): 7547-7556.
- [21] 李京, 惠伯棣, 裴凌鹏. 番茄果实在成熟过程中类胡萝卜素含量的变化[J]. **中国食品学报**, 2006, 6(2): 122-125.
- [22] 国家卫生和计划生育委员会. 食品安全国家标准 食品中水分的测定 GB5009.3-2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [23] 周春丽, 钟贤武, 范鸿冰, 等. 果蔬及其制品中可溶性总糖和还原糖的测定方法评价[J]. **食品工业**, 2012, 33(5): 89-92.
- [24] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 食品中总酸的测定 GB/T12456-2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [25] PRABHASHANKAR A B, RAO SOWMYA P R, KARIYAPPA V, et al. An improved method of UPLC-PDA-MS/MS analysis of lycopene isomers[J]. **Food Analytical Methods**, 2015, 8(8): 1962-1969.
- [26] MELENDEZ-MARTINEZ A J, STINCO C M, CHUN L, et al. A simple HPLC method for the comprehensive analysis of cis/trans (Z/E) geometrical isomers of carotenoids for nutritional studies[J]. **Food Chemistry**, 2013, 138(2--3): 1341-1350.
- [27] MAURER M M, MEIN J R, CHAUDHURI S K, et al. An improved UHPLC-UV method for separation and quantification of carotenoids in vegetable crops[J]. **Food Chemistry**, 2014, 165: 475-482.
- [28] 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.
- [29] 惠伯棣. 类胡萝卜素化学及生物化学[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2005: 151-155.
- [30] 王平. 温室番茄干物质积累与养分吸收模拟模型的研究[D]. 哈尔滨: 东北农业大学, 2004.
- [31] 刘静, 霍建勇, 冯辉. 番茄风味品质相关性状研究综述[J]. **辽宁农业科学**, 2004(6): 39-40.
- [32] FRASER P D, BRAMLEY P M, MELENDEZ-MARTINEZ A J. Accumulation of health promoting phytochemicals in wild relatives of tomato and their contribution to in vitro antioxidant activity[J]. **Phytochemistry**, 2010, 71(10): 1104-1114.
- [33] NISAR N, LI L, LU S, et al. Carotenoid metabolism in plants[J]. **Molecular Plant**, 2015, 8(1): 68-82.
- [34] FANTINI E, FALCONE G, FRUSCIANTE S, et al. Dissection of tomato lycopene biosynthesis through virus-induced gene silencing[J]. **Plant Physiology**, 2013, 163(2): 986-998.
- [35] NEGI P S, ARCHANA S N, NAMITHA K K. Expression of carotenoid biosynthetic pathway genes and changes in carotenoids during ripening in tomato (*Lycopersicon esculentum*) [J]. **Food & Function**, 2011, 2(3/4): 168-173.
- [36] 李爽跃. 牧草及草产品中有害生物碱 LC-MS/MS 检测方法及其分布特点研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2013.