番茄红素的提取与合成工艺研究进展

李士雨, 李子颖

(天津大学化工学院, 天津 300072)

番茄红素 (lycopene) 是成熟番茄的主要色素, 是一种不含氧的类胡萝卜素。1873年 Hartsen 首次从浆果薯蓣 *Tamus communis* L. 中分离出这种红色晶体^[1]。1913年 Schunk 发现这种物质和胡萝卜素的的不同, 将其首次命名为 lycopene, 使用至今。长期以来, 番茄红素一直作为一种普通的植物色素, 并未引起太多的关注。近些年来, 由于番茄红素在防治癌症, 特别是前列腺癌、胃癌、皮肤癌、宫颈癌等方面的功效不断被发现和证实, 才引起了人们的广泛关注。近年的研究证实, 番茄红素不仅分布在番茄中, 还存在于西瓜、南瓜、李子、柿子、胡椒果、桃、木瓜、芒果、番石榴、葡萄、葡萄柚、红莓、云莓、柑橘等的果实, 茶的叶片及萝卜、胡萝卜、芜菁甘蓝等的根部。番茄及其制品中的番茄红素是西方膳食中的类胡萝卜素最主要的来源, 人体从番茄中获得的番茄红素占总摄入量的 80% 以上。

研究表明, 番茄红素除提供鲜艳的红色外, 还具有许多生物学活性, 如淬灭单线态氧、清除自由基、诱导细胞间连接通讯、调控肿瘤增殖等。在所有发现的类胡萝卜素中, 番茄红素是最有效的单线态氧淬灭剂^[2]。胰腺癌、前列腺癌、膀胱癌及消化道癌的发生均受番茄红素的制约。哈佛大学的研究表明, 摄入番茄及其制品会大大降低患前列腺癌的几率。研究发现, 血清中番茄红素含量较高时, 人体患消化道癌和胃癌的机率较小。此外, 番茄红素还有防止核糖核酸和脂蛋白氧化的作用, 能减缓动脉粥样硬化, 阻止 LDL-胆固醇的氧化, 防止冠心病的发生, U SDA 人体营养研究中心的约翰逊指出, 番茄红素较 β 胡萝卜素更能抵抗酒精和尼古丁。

1 番茄红素的制备

国内外对番茄红素制备方法和工艺的研究很活跃, 新的方法不断出现。目前主要有以下几种:

1.1 浸提法: 番茄红素不溶于水, 难溶于甲醇、乙醇, 可溶于乙醚、石油醚、己烷、丙酮, 易溶于氯仿、苯、二硫化碳等有机溶剂。利用这一性质, 可利用亲油性有机溶剂浸提番茄红素。一般工艺为: 番茄皮进行干燥后用有机溶剂提取; 过滤后滤渣继续用有机溶剂进行二次浸提; 滤液部分浓缩后成为粗产品, 精制可得番茄红素。研究表明^[3]乙醇、正己烷、丙酮及其混合液是有效的萃取剂。

在提取过程中, 为了分离叶黄素与番茄红素, 一般先用有机溶剂洗去叶黄素, 再加另一有机溶剂提取番茄红素, 常常使用不止一种有机溶剂, 给最后的精制带来一定麻烦。为

此又有人对此工艺进行改进。改进一为^[4]利用皂化反应使晶体析出, 其工艺为: 将番茄皮或制品进行干燥; 加入一定量的植物油, 研磨成细小颗粒; 加入丙二醇、氢氧化钾, 水使之发生皂化反应; 加水并静止搁置使晶体析出。这一过程关键是皂化反应时控制提取物、丙二醇、氢氧化钾与水的比例在 4 ~ 5: 3 ~ 4: 1: 1 皂化反应原料添加顺序灵活, 最佳为将碱液缓缓加入番茄红素油溶脂与丙二醇的均相液中, 以保证晶粒的最好析出。

改进二为^[5]利用有机溶剂在不同浓度、温度下对不同物质的溶解度不同, 采用单一溶剂二次萃取。工艺为: 番茄及制品进行洗涤, 破碎等预处理; 加入 72% 的酒精加热沸腾 15 min; 过滤后的不溶物继续用 94% 的酒精在 72 °C 下浸提 3 ~ 4 次每次 10 min; 将滤液合并, 在 10 °C 下静止 2 ~ 12 h 晶体析出。该工艺以含水 20% ~ 30% (最好 28%) 的酒精进行预处理即可洗脱极性物质如叶黄素、胡萝卜素及农药, 又可避免溶解番茄红素。

1.2 超临界萃取法: 具有工艺简单, 能耗低, 萃取剂便宜、无毒、易回收, 可低温处理, 适于番茄红素等热敏性成分的优点。

Enzo 等^[6]研究了温度在 40 °C ~ 80 °C, 压力在 $1.8 \times 10^5 \sim 2.88 \times 10^5$ Pa, 操作参数对 β 胡萝卜素与番茄红素分离的影响, 日本一专利^[7]报道了超临界流体萃取精制番茄红素。将粗番茄红色粉末和己烷 (1: 2) 放入抽提罐, 形成均质混合系, 使原料中的色素从己烷中溶出, 在 35 °C ~ 50 °C 300 kg/cm² 的条件下, 接触超临界 CO₂, 用减压法进行色素回收, 在分离罐中得到精制番茄红素 (含量 13.7%)。孙庆杰^[8]等报道了此方面的研究, 并建立了一套实验装置。该装置可取得 90% 以上的番茄红素, 经超临界萃取的番茄红素无异味, 无溶剂残留。

1.3 酶反应法: 日本一些专利^[9]介绍了利用番茄皮自身酶反应来提取或制备番茄红素的方法。在微碱条件下 (pH = 7.5 ~ 9), 使番茄皮中的果胶酶和纤维素酶反应, 分解果胶和纤维素, 使得番茄红素的蛋白质复合物从细胞中溶出。所得色素为水分散性色素。

1.4 生物及化学合成法: 由于番茄红素在天然产物中的含量较低, 提取代价较高, 各国学者又相继在生物及化学合成领域进行了研究, 并取得了一些突破。

由丝状真菌三孢布拉霉 *Blakeslea trispora* 生物合成 β -胡萝卜素的过程中, 通过 pH 控制环化即可合成番茄红素。

* 收稿日期: 2001-11-23

作者简介: 李士雨 (1964-), 男, 教授, 天津大学化工学院院长助理, 化工信息技术中心主任, 研究方向为化工传质与分离工程, 计算机在化工中的应用, 发表论文 30 余篇。

Cavilou 等在三孢布拉霉的生长介质中加入工业番茄废水,发现抑制了 β -胡萝卜素的生产并刺激番茄红素的合成。Obata等^[10]通过对蜂房芽孢杆菌 DC-1在 6~7 klx光照下培养生产番茄红素。Matsmura等^[11]开发了能积聚番茄红素螺旋藻的生产方法,通过发酵并在培养基中加入尼古丁 200~500 mmol/L生产番茄红素,该方法成本较低。

罗氏公司^[12]所采用的合成番茄红素工艺是由三苯基(3,7,11-三甲基-2,4,6,10-十二四烯基)氯化磷与2,7-二甲基-2,4,6-辛三烯二醛用甲醇钠-甲醇在2-丙醇中进行 Wittig 烯化反应,制得番茄红素,收率 63%。此外,Wegner^[13]等也完成了由三苯基(3,7,11-三甲基-2,4,6,10-十二四烯基)-甲磺化磷与2,7-二甲基-2,4,6-辛三烯二醛经 Wittig 烯化反应得到番茄红素的工艺开发,并在欧洲提出专利申请,1999年10月获批准。

1.5 其他方法:在各国学者的不断努力下,又开发出许多高科技的生产技术。日本 Kirin Brewery公司采用代谢工程技术,即通过 DNA重组技术改变细胞的代谢系统生产番茄红素。Kajiwara等从产生虾黄素的酵母 *Pharffiarhosozyma* 和雨生红球藻中分离出 cDNA 编码异戊烯焦磷酸酯 (IPP)异构酶,将编码 IPP异构酶 cDNA 转入 *E. coli* 菌株 JM101 能增加番茄红素的产量 3.6~4.5倍。相信随着科技的发展和研究的深入这些技术会更加完善和成熟。

2 我国番茄红素工业的发展与展望

我国番茄红素工业起步较晚,可喜的是在最近取得了一些重要进展。2000年8月新疆石河子开发区鸿博有限责任公司已正式投入番茄红素的规模化生产,该公司在番茄红素粗加工基础上已生产出番茄红素系列营养食品,产品有番茄红素胶囊、亚油酸番茄红素胶囊等。新疆德隆集团有限公司自主研究开发的“天然番茄红素提取技术”2001年6月获得国家专利。

但总体来说,国内对番茄红素的研究开发还刚刚起步,与国外相比差距还很大。我国是一个农业大国,每年番茄产

量达 1 000多万吨,现在全国许多地方正在进行农作物结构调整,压缩粮食用地,大力发展经济作物。因此,开发番茄红素大有可为,前景可观。

References

- [1] Bianchi M L. Lycopene [P]. Great Britain GB1128440, 1968-9-25.
- [2] Di Mascio P, Kaiser S, Ses H. Lycopene as the most effective biological carotenoid singlet oxygen quencher [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1989, 274: 532-538.
- [3] Taumngbodhitham A K, Jones G P, Wahlqvist Mark L, et al. Evaluation of extraction method for the analysis of carotenoids in fruits and vegetables [J]. *Food Chem*, 1998, 63(4): 577-584.
- [4] Ausich R L, Sanders D J. Process for the isolation and purification of lycopene crystals [P]. USA Patent US005-858700 A, 1999-06-12.
- [5] Bortlik K, Mortezaei L, Saucy F. A process for the extraction of lycopene [P]. Switzerland EP1103579, 2001-05-30.
- [6] Enzo C, Giorgi G R D, Elena M, et al. Supercritical CO₂ extraction of lycopene and β -carotene from ripe tomatoes [J]. *Dyes Pigments*, 2000(44): 27-32.
- [7] Yasumoto mitsumasa production of lycopene oil [P]. Japan JP147929, 1995-06-13.
- [8] Sun Q J, Ding X L. Supercritical CO₂ extraction of lycopene from tomato skins [J]. *Food Ferment*, 1998(1): 3-6.
- [9] Furuguchi M, Fukaya T, Sakamoto hideki production of food material having low viscosity and high lycopene content [J]. Japan JP276707, 1998-10-20.
- [10] Obata H, Kawahara H, Masamuni I, et al. Production of carotenoid analog [P]. Japan JP9000293, 1997-01-07.
- [11] Matsumura H, Kusakabe E. Production of spirulina accumulating lycopene [P]. Japan JP9313167, 1997-12-09.
- [12] Takuma K, Kashiba-shi N, Kakimizu A, et al. Method for producing benzyl bromide derivatives [P]. Japan EP0-908446 A1, 1999-04-14.
- [13] Paust J, John M, Wegner C. Process of the preparation of phosphonium salts [P]. Germany DE1934446, 1997-08-08.

美国 ALPHA 实验室认可

美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素 $\geq 95\%$)

专业生产厂家

电话: 0086-022-26721040; 26723305; 26737125 传真: 0086-022-26721041

网址: <http://www.jf-natural.com>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司

天津北辰科技园科园路