

# 番茄红素在模型系统中的氧化降解研究

郑云<sup>1,2\*</sup>, 张卫强<sup>1</sup>, 赵京城<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北京丰德天元药业科技有限公司, 北京 100088; <sup>2</sup>中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 本文研究了番茄红素在大豆油模型系统中不同温度下的氧化降解情况。番茄红素大豆油溶液分别在 60, 70, 80 °C 加热, 在不同时间使用高效液相色谱二极管阵列检测器检测番茄红素的浓度变化。实验结果表明, 番茄红素的氧化降解过程符合一级动力学模型, 其降解速率常数随温度上升而升高, 氧化降解活化能为 69.53 kJ/mol; 氧化降解活化焓为 65.56 kJ/mol; 氧化降解活化熵为 187.97 J/mol·K。

**关键词:** 番茄红素; 动力学; 活化能; 活化焓; 活化熵

**中图分类号:** Q946.91; R285; TS202.3

**文献标识码:** A

## Study on the Oxidative Degradation of Lycopene in Model System

ZHENG Yun<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Wei-qiang<sup>1</sup>, ZHAO Jing-cheng<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Beijing Fengde Purinatural Pharmaceuticals Co., Beijing 100088, China;

<sup>2</sup>Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The oxidative degradation of lycopene in oil model system was studied. In the experiment, lycopene was separately heated at 60, 70, 80 °C, the concentration of lycopene was analysed by HPLC with photodiode array detector. The result showed that the degradation during heating follows the first-order reaction kinetic model. The degradation rate constant of lycopene enhanced with increasing temperature, and the activation energy of degradation was 69.53 kJ/mol; activation enthalpy was 65.56 kJ/mol; activation enthalpy was 187.97 J/mol·K.

**Key words:** lycopene; kinetics; activation energy; activation enthalpy; activation enthalpy

番茄红素是一种脂溶性的碳氢类胡萝卜素, 分子中含有 11 个碳碳共轭双键和两个非共轭双键。番茄红素的结构如下图 1。

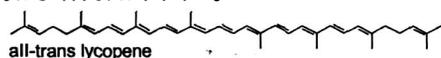


图 1 番茄红素的全反式结构

Fig. 1 Structure of all trans lycopene

在 1989 年, 德国科学家 Paolo Di Mascio 实验认为番茄红素是类胡萝卜素中最强的抗氧化剂, 其抗氧化能力是胡萝卜素的 2 倍, 是维生素 E 的 100 倍还多<sup>[1]</sup>。此后流行病学的研究还发现, 番茄红素具有很强的猝灭单线态氧和清除自由基的能力, 番茄红素的摄入量 and 人体中的某些癌症和慢性病的发病率之间呈负相关, 番茄红素可以明显降低前列腺癌的发病率, 而且具有在一定的氧化损伤和辐射条件下保护组织和皮肤的作用<sup>[2-6]</sup>。番茄红素正逐渐

成为生命科学领域研究的热点。

作为一种高不饱和的共轭多烯, 番茄红素易于氧化降解, 像温度、光照、氧气、酸性条件和一些活性表面均会加速番茄红素的破坏<sup>[7,8]</sup>。番茄红素的降解破坏包括两个方面内容, 首先是进行异构化反应达到异构平衡, 王罗新的文章中详细报道了异构化动力学的数据<sup>[9]</sup>, 文中认为大豆油中的番茄红素异构化符合一级反应动力学模型, 番茄红素在大豆油中 70 °C 加热时前 40 min 主要属于异构化过程; 其次是番茄红素的氧化降解过程, 目前国内还没有相关报道, 国外有一些报道<sup>[10]</sup>, 但主要研究的是番茄红素在番茄酱中的氧化降解动力学内容。

本文主要研究番茄红素在大豆油中的氧化降解的内容, 即番茄红素在大豆油模型系统中在不同温度条件下降解情况; 然后根据不同温度条件下的反应速率常数求解番茄红素氧化降解活化能; 最后根据经典过渡态理论, 求解番茄红素氧化降解的活化焓和活化熵, 为番茄红素油树脂的产品保存和使用提供相关的动力学和热力学数据。

收稿日期: 2007-08-27 接受日期: 2008-01-15

\*通讯作者 Tel: 86-10-82034518; E-mail: zhengyun@purinatural.com

## 1 材料和方法

### 1.1 材料与仪器

高纯番茄红素样品由本实验室自制,纯度在95%以上;本公司使用的大豆油为一级大豆油,产地中国黑龙江。

高效液相色谱仪(LC-20A型,日本岛津公司),色谱柱:SHIM-PACK VP-ODS柱(4.6 ×150 mm),高压泵:LC-20AT,检测器:SPD-M20A,色谱工作站:N2000;25 mL西林瓶若干。甲醇,四氢呋喃为HPLC级。

### 1.2 实验方法

取番茄红素冻干样品300 mg溶解于2000 mL的大豆油中,使用超声波超声溶解。然后用砂芯漏斗抽滤,所得滤液澄清透明;在避光、充氮保护状态下将番茄红素大豆油溶液分装于若干个25 mL西林瓶中,密封待用;然后将分装有相同番茄红素溶液的西林瓶分别安放在60、70、80 °C的水浴中加热,在不同时间段,采用分瓶取样法,使用高效液相色谱仪检测番茄红素的浓度,考察番茄红素溶液在加热后番茄红素的浓度变化情况。

### 1.3 分析方法

采用高效液相色谱进行番茄红素含量的测定:自制番茄红素标准品绘制标准曲线,按标准曲线计算番茄红素的浓度。液相色谱条件:柱温:30 °C;流动相:甲醇:四氢呋喃=9:1(V/V);进样溶剂:甲醇:二氯甲烷=1:1;流速:1.2 mL/min。进样量20 μL。

### 1.4 速率常数及活化能的计算

根据番茄红素在大豆油中的浓度变化与时间的关系,首先推断番茄红素氧化降解的反应级数,然后计算番茄红素在不同温度下的反应速率常数,并根据不同温度对应的反应速率常数之间的关系,按照阿累尼乌斯方程 $k = k_0 \exp(-E/RT)$ ,求解反应活化能及其番茄红素降解半衰期。

### 1.5 活化焓和活化熵的计算

通过经典过渡态理论来求解番茄红素氧化降解的活化焓和活化熵。经典过渡态理论最终得到的公式称为艾林方程热力学表达式:

$$\ln(K/T) = \ln(k/h) + S/R - H/RT$$

其中, $K$ 为反应速率常数, $T$ 为热力学温度; $k$ 为玻尔兹曼常数, $1.38066 \times 10^{-23}$  J/K, $h$ 为普朗克常数, $6.62618 \times 10^{-34}$  J/s= $2.3854 \times 10^{-30}$  J/h, $R$ 为理想气体常数, $8.31$  J/(mol·K), $S$ 为活化熵, $H$ 为活

化焓。

## 2 结果与讨论

### 2.1 番茄红素在不同温度条件下的氧化降解情况

在实验中发现番茄红素在大豆油中的稳定性相对较好,所以在实验中考察的时间较长,完成一个实验需要消耗的时间在300 h左右,这样对番茄红素的整个降解过程会有一个比较全面的认识。

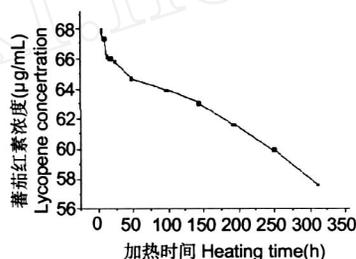


图2 大豆油中番茄红素浓度与加热时间的关系

Fig. 2 Relation between lycopene concentration and heating time

图2是60 °C时大豆油中番茄红素浓度与加热时间的关系图。有该图可知,番茄红素在加热的前25 h浓度变化很快,而在25 h后浓度的变化变慢了很多。主要原因是在加热过程中全反式番茄红素将首先发生异构化,达到异构体平衡,由于番茄红素顺式异构体的百分吸光度值远小于全反式结构,所以在使用PDA检测时总的番茄红素浓度下降很快。然后番茄红素发生氧化降解,其浓度随时间的变化远小于异构化阶段。在本文中主要研究的便是番茄红素氧化降解阶段的内容。

从图2可知,在25 h之后番茄红素浓度与时间之间具有一定的线性关系,如此看来番茄红素在氧化降解阶段似乎是遵守零级反应动力学的,即 $dC/dt = -K$ ,其中 $C$ 为番茄红素浓度, $t$ 为加热时间, $K$ 为反应速率常数。可理论上这是不合理的,事实上,番茄红素的降解速率还是要受到番茄红素浓度大小的影响。番茄红素的氧化降解不是单分子基元反应,可其总降解反应仍可表现为假一级反应,这在番茄红素降解研究的文献中已有相关的报道<sup>[6,9]</sup>。

根据一级反应动力学方程, $\ln C = \ln C_0 - Kt$ ,半衰期 $t_{1/2} = 0.6932/k$ 。故在本文中,主要研究的是番茄红素大豆油溶液在60、70、80 °C加热条件下番茄红素浓度的自然对数与时间的变化情况,然后对异构化阶段和氧化降解阶段分别进行一元线性回归,

可以得到下图 3。

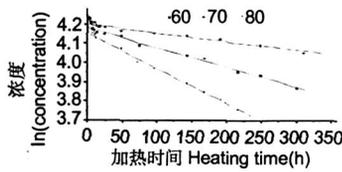


图 3 番茄红素在不同温度时的降解情况

Fig. 3 Degradation of lycopene in different temperature

氧化降解阶段经过回归后得到的斜率为番茄红素在不同温度条件下的反应速率常数。其相关的实验数据列于下表 1 中。

由图 3 和表 1 可知,番茄红素在 60, 70, 80 时的反应速率常数分别为  $4.39 \times 10^{-4}$ ,  $10.21 \times 10^{-4}$ ,  $18.23 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$ 。随着温度的上升,番茄红素的反应速率常数也有较大幅度的升高,每升高 10, 反应速率提高 2 倍左右。而且在进行  $\ln C$  和时间之间

表 1 番茄红素的氧化降解数据

Table 1 Degradation data of lycopene

温度 Temperature	回归方程 Regression Equation	反应速率常数 Reaction velocity constant	半衰期 Half Life	相关系数 <i>r</i>
60	$\ln C = 4.198 - 4.39 \times 10^{-4} t$	$K = 4.39 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$	1579 h	0.9878
70	$\ln C = 4.152 - 10.21 \times 10^{-4} t$	$K = 10.21 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$	679 h	0.9979
80	$\ln C = 4.181 - 18.23 \times 10^{-4} t$	$K = 18.23 \times 10^{-4} \text{ h}^{-1}$	380 h	0.9958

线性回归后发现,两者之间存在很好的相关性,这也说明了番茄红素的氧化降解过程是符合一级反应动力学模型的。

### 2.2 番茄红素氧化降解活化能

由表 1 可知番茄红素在不同温度时的降解速率常数,根据阿累尼乌斯方程  $\ln K = -E_a/RT + \ln A$ ,其中  $E_a$  为活化能 (J/mol),  $R$  是理想气体常数 ( $8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$ )。以速率常数的自然对数对温度的倒数作图,得图 4。

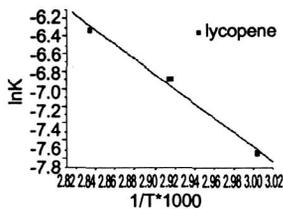


图 4 阿累尼乌斯方程的回归曲线

Fig. 4 Regression curve of arrhenius formula

通过一元线性回归后,得到阿累尼乌斯方程和相关系数及活化能数据如下表 2。

由以上实验数据可知,番茄红素在大豆油中的活化能为  $69.53 \text{ kJ/mol}$ 。在王罗新<sup>[8]</sup>的文章中报道,番茄红素在大豆油中的异构化的活化能为  $93.1 \text{ kJ/mol}$ 。氧化降解活化能小于异构化活化能。由于番茄红素的氧化降解过程是番茄红素和单线态氧和过氧自由基反应,这些物质是在加热过程中不断产生的,番茄红素的氧化降解属于自由基反应,这可能

是导致活化能稍低的原因。

表 2 番茄红素不同条件降解的阿累尼乌斯公式和活化能数据

Table 2 Data of arrhenius formula and activation energy of lycopene in different conditions

物料 Material	阿累尼乌斯方程 Arrhenius equation	相关系数 <i>r</i>	活化能 Activation energy
番茄红素 Lycopene	$\ln k = 17.43 - 8367/T$	0.9964	$69.53 \text{ kJ/mol}$

### 2.3 番茄红素氧化降解的活化焓和活化熵

经典过渡态理论的基本假设为:由反应物变成产物的过程是反应系统由反应物状态经过过渡态到达产物状态的过程。在这一过程中,系统处于过渡态时势能最高。过渡态时系统为一活化络合物,它可分解为产物,也可返回反应物状态,活化络合物和反应物之间很快达到化学平衡(称为活化平衡)。由步骤 1.5 提供的公式,将  $\ln(K/T)$  与  $1/T$  之间作图,可以得到图 5。

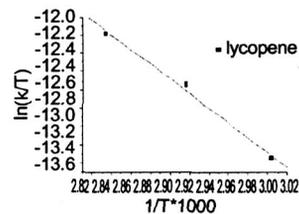


图 5 艾林方程的回归曲线

Fig. 5 Regression curve of Eyring formula

表 3 番茄红素氧化降解时的热力学参量

Table 3 The thermodynamic parameter of lycopene during oxidative degradation

物料 Material	艾林热力学表达式 Eyring the modynamic equation	相关系数 $r$	活化焓 Activation enthalphy	活化熵 Activation enthophy
番茄红素 Lycopene	$\ln(K/T) = 10.56 - 8010/T$	0.9960	66.56 kJ/mol	187.97 J/mol · K

经过线性回归得到番茄红素在氧化降解时的艾林方程热力学表达式及其活化焓和活化熵等活化参量。数据见下表 3。

应用过渡态理论,可以计算出番茄红素在大豆油中氧化降解过程中的活化焓和活化熵,这对于我们了解番茄红素的稳定性和为求解番茄红素氧化降解反应的吉布斯自由能,降解反应平衡常数等方面提供了一些技术参数和方法。

### 3 结论

番茄红素等类胡萝卜素由于其特殊的结构使其很不稳定,所以目前在国际市场上,类胡萝卜素基本上没有直接以其晶体形式进行流通的,绝大部分产品都是将类胡萝卜素按照一定的浓度混合在色拉油中,通过色拉油隔绝空气来提高类胡萝卜素的稳定性,所以本论文的研究具有一定的现实意义。本论文通过研究知道了番茄红素在不同温度条件下的降解速率常数,而且通过分析还了解了番茄红素在不同条件下的活化能以及一些热力学参量,包括活化焓和活化熵等。可以说该文提供了一些重要的番茄红素氧化降解的动力学和热力学参数,但是关于番茄红素氧化降解具体的反应机理和降解产物目前还不是非常清楚,这方面还有大量的工作可做。

#### 参考文献

1 Mascio PD, *et al* Lycopene as the most efficient biological

- carotenoid singlet oxygen quencher *Arch Biochem Biophys*, 1989, 274: 532-538.
- 2 Rao AV, Agarwal S Role of lycopene as antioxidant carotenoid in the prevention of chronic diseases A review. *Nutr Res*, 1999, 19: 305-323.
- 3 Nishino H. Cancer prevention by carotenoids *Nutr Res*, 1998, 402: 159-163.
- 4 Wertz K, *et al* Lycopene: modes of action to promote prostate health *Arch Biochem Biophys*, 2004, 430: 127-134.
- 5 Conn PF, *et al* The singlet oxygen and carotenoid interaction *J Photochem Photobiol, B*, 1991, 11: 41-47.
- 6 Wang WH (王伟华), Han ZJ (韩占江). Study on function qualities of lycopene and its application *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2006, 18: 139-140.
- 7 Goula AM, *et al* Prediction of lycopene degradation during a drying process of tomato pulp. *J Food Eng*, 2005, 38: 56-64.
- 8 Lee MT, Chen BH. Stability of lycopene during heating and illumination in a model system. *Food Chem*, 2002, 78: 425-432.
- 9 Wang LX (王罗新), Du ZL (杜宗良). Isomerization kinetics of lycopene in soybean oil during heating *J Sichuan Univ, Eng Sci* (四川大学学报, 工科版), 2004, 36(3): 43-46.
- 10 Henry LK Oxidative degradation kinetics of lycopene, lutein, and 9-cis and all-trans -carotene *J Am Oil Chem Soc*, 1998, 75: 823-829.