番茄红素分析方法的研究进展

摆玉芬, 刘玉梅*

(新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 番茄红素是一种红色的、脂溶性的类胡萝卜素, 广泛存在于各种蔬菜水果中。流行病学研究、组织培养及动物实验的结果均表明其具有很强的抗氧化活性, 能显著地降低心血管、癌症等疾病的发病率, 被广泛应用于医药、保健食品、食品添加剂、化妆品等行业。番茄红素含量的测定是评价各种番茄制品以及番茄红素为主要成分的保健品和药品质量的重要指标, 也是深入研究番茄红素在人体组织和器官中的活性作用机理和代谢机制的前提。本文综述各种含番茄红素的果实、番茄制品、番茄红素提取物、食品及血清和组织中番茄红素分析方法的研究进展。

关键词: 番茄红素; 分析; 类胡萝卜素; 光谱法; 色谱法

Research Advances in Analytical Methods for Lycopene

BAI Yu-fen, LIU Yu-mei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Ürümqi 830046, China)

Abstract: Lycopene, a red, fat-soluble carotenoid, is widely distributed in a variety of fruits and vegetables. Epidemiological, tissue culture and animal studies provide convincing evidence supporting the anti-oxidant capacity of lycopene and its role in reducing the risk of cardiovascular diseases and cancers. Therefore, lycopene is widely used in medicines, health foods, food additives and cosmetics. Lycopene is an important indicator in the evaluation of the quality of a variety tomatoes, tomato products, health care products and medicines. Meanwhile, determination of lycopene will be essential prerequisite to further study the mechanisms of action and metabolism of lycopene in human tissues and organs. In this paper, we review the recent progress in the determination of lycopene in a variety of fruits, tomato products, lycopene extracts, lycopene-containing foods serum and tissues.

Key words: lycopene; analysis; carotenoid; spectroscopy; chromatography

中图分类号: TS201.6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2014)03-0264-05

doi:10.7506/spkx1002-6630-201403052

随着人们对健康、绿色食品的不断追求, 饮食习惯与人体健康之间的重要联系已被人们广泛认同。大量流行病学的研究表明, 水果蔬菜中所含有的丰富的类胡萝卜素类物质, 能够有效地减少或减缓诸如各种癌症、眼部疾病等的发生和发展^[1], 因而类胡萝卜素也被认为在预防人类疾病和维持人体健康状态方面起着重要的作用^[2]。目前, 已鉴定出的类胡萝卜素有700多种, 其中含量丰富, 分布广泛, 且具有重要生理功能的主要为番茄红素、 β -胡萝卜素、 α -胡萝卜素、叶黄素等^[3]。番茄红素作为一种功能性色素, 具有营养强化剂和天然色素的双重作用, 广泛存在于自然界中, 尤其在成熟的植物果实中含量较多, 如番茄、西瓜、葡萄、胡萝卜等^[4]。番茄红素还是良好的抗氧化剂及自由基清除剂, 能预防前列腺癌^[5]、心血管疾病^[6]、骨质疏松症^[7]、高血压^[8]的发生、对男性

不育^[9]、老年痴呆^[10]等也有一定的防护作用, 已成为目前食品和医药领域的研究热点, 在医药、功能食品、化妆品等行业得到了广泛应用^[11]。

番茄及其制品(如番茄酱、番茄汁等)是人体通过饮食获得番茄红素的主要来源, 此外, 作为膳食补充剂, 番茄红素也被制成液体、番茄红素片、番茄红素软胶囊及微胶囊等。近年来, 随着人们的保健意识增强, 以番茄红素为主要活性成分的保健食品逐渐受到人们的欢迎, 但这些保健品质量参差不齐, 严重影响了其保健功效, 对番茄红素的含量测定是评价这类产品或商品质量的一个重要指标^[12]。国内外很多学者对番茄红素含量的分析方法进行了广泛的研究, 但由于番茄红素活性很强, 且总是与其他类胡萝卜素一同存在于生物体内, 结构性质也十分相似, 不同的分析方法往往会得到差异很

收稿日期: 2013-01-29

基金项目: 新疆维吾尔自治区高新技术研究发展项目(200915125)

作者简介: 摆玉芬(1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事番茄红素稳定性研究。E-mail: shjbyf@163.com

*通信作者: 刘玉梅(1965—), 女, 教授级高级工程师, 博士, 主要从事食品功能因子研究。E-mail: xjdxlym@163.com

大的分析结果。因此,寻找快速有效的番茄红素的分析方法,不仅对进一步研究番茄红素的生理功能及其相关产品的品质具有重要的意义^[13],对促进我国保健品行业的良性发展也具有重要的作用。大量研究表明,番茄红素的顺式异构体比反式异构化产物具有更高的生物活性及医疗效果^[14],而在实际研究中,番茄红素的顺反异构体分离难度较大,如何采用合适的分离手段,将番茄红素分离出并准确测定一直是困扰分析人员的一大难题^[15]。开发快速简便、干扰小、灵敏度高、环境友好的分析方法是未来的研究重点,也是目前的行业发展的需要。本文结合最新的研究资料对番茄红素的分析方法进行了比较与分析,旨在为各类含番茄红素的食物和保健品的研发提供一定的参考。

1 光谱法

光谱法是分析番茄酱及类似产品的主要方法,也是国内生产各种规格番茄红素提取物及番茄红素胶囊的生产厂家所普遍采用的方法,其中最主要的是紫外-可见分光光度法。

1.1 紫外-可见分光光度法 (ultraviolet-visible spectroscopy, UV-Vis)

紫外-可见分光光度法操作简单,用苏丹I代替番茄红素标准品,可直接测定番茄红素的最强吸收峰来进行定量,但不能排除样品中β-胡萝卜素的干扰,导致测定结果往往比真实值高,而且分析速度慢,系统误差较大,采用紫外-可见分光光度测定食物中的番茄红素见表1。

1.2 红外光谱法 (infrared spectroscopy, IR)

在现代工业生产中,质量控制与保证已越来越受到人们的重视^[24]。红外光谱,尤其是近红外光谱分析技术是一种预处理简单,且不破坏样品的技术,近年来,有学者将该技术应用到番茄红素的分析检测。Clement^[25]、Baranska^[26]等用可见-近红外光谱法测定了新鲜番茄中番茄红素的含量及一些质量参数,发现该法能准确的预测番茄红素的含量及颜色指数。Nardo等^[27]用衰减全反射红外光谱法 (attenuated total reflectance infrared

spectroscopy, ATR-IR)快速测定番茄汁中的番茄红素和β-胡萝卜素的含量,其中番茄红素和β-胡萝卜素在红外光谱中的特征吸收峰分别是975、968 cm⁻¹,测定结果与高效液相色谱法进行比较,证实多元变量分析的红外光谱数据与高效液相色谱法 (high performance liquid chromatography, HPLC)的测定值相关系数R²>0.99。

1.3 拉曼光谱法

拉曼光谱是研究物质结构的强有力的工具,番茄红素链式结构中含有大量的C—C键和C=C键,很容易引起分子极化率的变化,因此比较适合用激光拉曼光谱法进行分析检测。刘春宇等^[28]选用波长为532 nm的半导体泵浦导体激发器作为激发光源,使番茄红素的拉曼光谱线从其他类胡萝卜素中分离开,很大的提高了检测的准确度和精密度。在人体的各个器官和组织中,番茄红素主要分布在血液、肝脏等器官,要想了解番茄红素与人体健康之间的关系,就需要对人体内番茄红素进行定量和定性分析。Darvin等^[29]采用共振拉曼光谱法测定了人体皮肤中β-胡萝卜素和番茄红素,使用多行的Ar⁺激光为射线,即可获得两者清晰的拉曼光谱。拉曼光谱技术具有分析速度快,灵敏度高,无需样品预处理,不需破坏样品等优点,将在番茄红素测定方面得到更广泛的应用。

2 色谱法

色谱法是目前在番茄红素研究工作中最常采用的方法,特别是对番茄红素异构体及类胡萝卜素类的分离分析中展示出了非常强的优势。色谱法的研究和应用主要包括对色谱条件的优化、色谱柱的选择等。

2.1 高效液相色谱法

高效液相色谱法用于类胡萝卜素的分析与分离,具有良好的可靠性,常用于番茄红素等天然色素的分析及半制备。采用高效液相色谱法测定植物有效成分含量的关键是色谱条件的选择与优化,表2对主要的高效液相色谱法测定番茄红素的色谱条件及适用范围进行了归纳。

表1 番茄红素含量的测定采用紫外-可见分光光度法
Table 1 Determination of lycopene by UV-vis spectrophotometry

分类	溶剂	检测波长/nm	结论及计算公式	适用范围	文献来源
紫外-可见分光光度法-外标法	甲苯	485	国标法,方法简单,但测定结果误差较大	番茄酱	[16]
	氯仿	518.8	可避免其他类胡萝卜素的干扰,提高测定的准确度	番茄红素粗提物、纯品	[17]
紫外-可见分光光度法-公式法	含2%二氯甲烷的石油醚	502	在选择的波长下可避免其他胡萝卜素的干扰,方法可靠性强,无需番茄红素标准品	番茄红素粗提物、纯品	[18]
	丙酮	505	避免了其他类胡萝卜素的干扰	番茄皮	[19]
	正己烷	472	番茄红素含量/% = (A × M × 稀释倍数) / (b × ε × m) × 100	番茄酱	[20]
紫外-可见分光光度法-公式法	丙酮-95%乙醇-正己烷 (1:1:2, V/V)	503	番茄红素含量/(mg/kg) = A _{503nm} × 31.2/m	西瓜果实	[21]
	正己烷-丙酮-甲醇 (50:25:25, V/V)	472	番茄红素含量/(μg/mL) = A × 10 ⁷ / (ε × b)	番茄果实	[22]
	环己烷	476	番茄红素含量/% = 1 000 × A / (331 × m)	番茄红素油状样品	[23]

注: A. 样品的吸光度; M. 番茄红素分子质量; b. 比色皿厚度/cm; m. 样品质量/g; ε. 番茄红素在472 nm波长处最大摩尔吸光系数/(L/(mol·cm))。

表2 高效液相色谱法测定番茄红素
Table 2 Determination of lycopene by HPLC

序号	色谱柱	流动相	检测器	检测波长/nm	检测样品	文献来源
1	ACE 5 C ₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	乙腈-甲醇-二氯甲烷-正己烷 (40:20:20:20, V/V), 流速0.45 mL/min	PDA	470	新鲜番茄或番茄皮	[30]
2	Agilent HC-C ₁₈ 柱 (4.6 mm×150 mm, 5 μm)	乙腈-甲醇 (1:1, V/V), 流速0.5 mL/min	UV-Vis	472	保健食品 (番茄红素片、胶囊)	[31]
3	Symmetry C ₁₈ 柱 (150 mm×4.6 mm, 5 μm)	甲醇-乙腈 (70:30, V/V), 流速1.0 mL/min	UV-Vis	472	液体、固体番茄红素保健品	[32]
4	Bondapak C ₁₈ 柱 (300 mm×2 mm, 10 μm)	甲醇-乙腈 (90:10, V/V), 加9 μmol/L TEA, 流速0.9 mL/min	UV-Vis	475	含类胡萝卜素的蔬菜	[33]
5	Inertsil ODS C ₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	甲醇-乙腈-四氢呋喃 (60:20:20, V/V), 加入含0.01%抗坏血酸	UV-Vis	450	血清	[34]
6	Cosmosil ® Cholesterol 柱	乙腈-四氢呋喃 (90:10, V/V), 流速1.0 mL/min	DAD	472	番茄红素晶体	[35]
7	Alltech Alltima C ₁₈ 柱 (4.6 mm×250 mm, 5 μm)	甲醇-四氢呋喃-水 (66:30:10, V/V), 流速1.5 mL/min	UV-Vis	472	番茄红素微胶囊	[36]
8	Nucleosil-300-5 (Macherey-Nagel)	正己烷, 流速1.0 mL/min	DAD	475	番茄红素异构体的分离测定	[37]
9	DIAMONSIL™ C ₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	A 乙腈-水 (9:1, V/V); B 乙酸乙酯; 线性梯度洗脱: 在前15 min 内, B 由0 增至100%, 随后, B 保持100%; 流速0.1 mL/min	ELSD	475	番茄果实	[38]
10	Phenomenex C ₁₈ 柱 (75 mm×2.0 mm, 4 μm)	A 甲醇-水 (95:5, V/V); B 乙腈-二氯甲烷 (90:10, V/V), 梯度洗脱: 0~4 min, 0% B; 4~7 min, 20% B; 7~10 min, 50% B; 流速0.1 mL/min, 10~30 min, 90% B, 流速0.2 mL/min	DAD	470	富含胡萝卜素的烘烤食品 (如面包)	[39]
11	Diamonsil™ C ₁₈ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	A 乙腈; B 乙酸乙酯, 梯度洗脱, 0~10 min, 100% A; 10~15 min, A 由100%~0%; 15~25 min, 100% B; 25~30 min, 100% A; 流速1.0 mL/min	UV-Vis	450	番茄饮料	[40]
12	LiChroCART Alupher Al 100 柱 (250 mm×4 mm, 5 μm)	A 正己烷; B 正己烷-二氯甲烷-二氧六环 (85:12:3, V/V); C 正己烷-二氯甲烷-二氧六环 (37:60:3, V/V), 按一定的程序梯度洗脱, 流速1.0 mL/min	UV-Vis	471	组织与血浆	[41]
13	YMC™ Carotenoid S-5 C ₃₀ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	A 乙腈-水 (90:10, V/V); B 乙酸乙酯; 线性梯度洗脱, 0~15 min, B 由0~100%; 随后 B 保持100%, 流速1.0 mL/min	PDA	450	不含氧的类胡萝卜素顺反异构体分离	[42]
14	YMC C ₃₀ 柱 (4.6 mm×150 mm, 3 μm)	A 甲醇; B 甲基叔丁基醚, 梯度洗脱: 0 min, 70% A; 30 min, 40% A; 45 min, 70% A;	PDA	260~600	番茄红素顺反异构体	[43]
15	YMC C ₃₀ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	A 甲醇; B 甲醇-水 (80:20, V/V); C 甲基叔丁基醚, 梯度洗脱: 0~7 min, 95% A+5% B; 7~32 min, 80% A+5% B+15% C; 32~54 min, 30% A+5% B+65% C; 54~62 min, 95% A+5% C, 流速1.0 mL/min	PDA	472	新鲜番茄或加工的番茄制品	[44]
16	YMC C ₃₀ 柱 (25 cm×4.6 mm, 5 μm)	甲基叔丁基醚-甲醇 (70:30, V/V), 流速1.0 mL/min	PDA	471	番茄果实	[45]
17	YMC Carotenoid S C ₃₀ 柱 (250 mm×4.6 mm, 5 μm)	甲基叔丁基醚-甲醇-乙酸乙酯 (50:40:10, V/V), 流速0.45 mL/min	PDA	470	番茄红素的顺、反异构体	[46]

注: PDA (photo-diode array) 和 DAD (diode array detector) 均是光电二极管阵列检测器; ELSD. 蒸发光散射检测器 (evaporative light-scattering detector, ELSD)。

采用HPLC法分离测定番茄红素时, 固定相的选择主要有硅胶、C₈、C₁₈等, 其中最多的是C₁₈柱, 与之相对应的流动相主要有两种, 一类是含水反向体系 (aqueous reversed-phase, ARP), 另一类是无水反向体系 (non-aqueous reversed-phase, NARP)^[47]。其中, 乙腈-水和乙酸乙酯组合, 是应用最广泛的流动相组合, 适合将番茄及其制品中的番茄红素与其他类胡萝卜素分离开, 虽然C₁₈柱在分离测定番茄红素含量时效果不错, 但对番茄红素异构体的分离能力却有限。C₃₀固定相是最近发展起来一种反相吸附固定相, 该固定相具有许多优异的性能, 对番茄红素异构体的分离效果非常好, 并且能够分离一些成分复杂、结构相似的不含氧的类胡萝卜素的顺反异构体。研究表明, 色谱柱选择构型的能力, 与固定相的性质有关, C₃₀烷基链的长度与类胡萝卜素分子的长度接近, 使得两者的相互作用得到增强, 同时增加了固定相的疏水性, 提高了柱效。所以, 在分离番茄红素异构体时C₃₀柱具有明显的优势, 其在番茄红素顺反异构体的分离鉴定中有很好的应用前景。

2.2 超临界流体色谱法

超临界流体色谱法是以超临界流体作为流动相的一种色谱方法, 具有分析时间短, 分析速度快等优点。常用的超临界流体为二氧化碳, 由于二氧化碳是非极性物质, 比较适合萃取脂溶性的物质。齐国鹏等^[48]研究了以二氧化碳为流动相, 考察了超临界流体的压力、色谱柱温度和携带剂浓度对番茄红素分离的影响, 并确定了最优分离条件, 在优化条件下, 番茄红素的保留时间在

3 min之内, 相对标准偏差<6%, 测定结果的平行性和重复性较好。刘玉梅等^[49]利用超临界流体色谱法, 分别测定番茄红素树脂及番茄红素粉末中番茄红素的含量, 摸索出一种新的番茄红素的测定方法, 该法可以作为番茄红素标准品的制备方法, 但其仪器设备昂贵, 不利于推广。

2.3 联用技术

液相色谱法虽然具有许多优点, 但是对未知复杂物质的定性困难, 通常需与其他技术联用, HPLC-质谱联用技术具有很强的结构鉴定能力, 能对目标化合物进行定量、定性分析, 已经用于血清、番茄酱中番茄红素含量的测定。陈冬东等^[50]采用皂化、中性氧化铝净化法净化样品, 有效地将番茄红素保健品中的一些杂质去除, 随后用液相色谱法-串联质谱-大气压化学电离源多反应监测模式测定保健食品中的番茄红素, 该法快捷、准确, 可用于保健食品中番茄红素的定量检测和确证。Pó1等^[51]采用超临界流体萃取番茄红素, 随后用HPLC进行在线检测, 用一个单一的整体柱进行分析物的捕获和分离, 该法线性范围为0.1~2.5 μg, 相对标准偏差为3.9%, 检测时间为35 min, 采用在线分析避免了番茄红素与空气和光的接触, 避免了番茄红素在分析过程中的降解, 分析结果更接近真实值。

3 差示扫描量热法

差示扫描量热法是一种热分析方法, 是在程序控制温度下, 测量输入到试样和参比物的功率差与温度的

表3 番茄红素分析方法的比较
Table 3 Comparison of several analytical methods for lycopene

测定方法	番茄红素标准品	优点	缺点
紫外-可见分光光度法	不需要	仪器简单, 操作方便, 有较高的分析速度, 准确度高, 重现性好	测定时不能排除其他类胡萝卜素的干扰, 系统误差大, 耗时
红外光谱法	不需要	测定速度快, 试样用量少, 特征性强, 是一种非破坏性的分析方法, 且方法简单	定量分析时误差较大, 灵敏度低
拉曼光谱	不需要	分析速度快, 无需样品预处理, 不需要破坏样品, 且灵敏度高	任何一种物质的引入都会对被测体系带来某种程度的污染
高效液相色谱法	需要	分析速度快, 分离效率高, 灵敏度高, 操作自动化, 能将番茄红素从其他类胡萝卜素中分离出来	定量时需要标准品, 价格较昂贵, 且稳定性差
超临界流体色谱法	需要	分离效率高, 分析速度快, 样品保留时间长, 对人体和环境无污染	设备造价昂贵, 不宜推广
差示扫描量热法	不需要	准确度高, 分析速度快, 与其他分析结果相比测定结果更为准确	要求样品的纯度>98%

关系, 该法常用于测定药物纯度及有机化合物分析。李伟等^[52]用该技术对纯化后的番茄红素晶体进行了纯度的测定, 并将测定结果与HPLC和分光光度法的结果进行对比, 表明该法测定结果准确度高, 分析速度快, 且不需要标准品, 与其他分析结果相比更为准确。尽管差示扫描量热法具有试样用量少, 测定时间短, 样品制备简单, 不需要标准品, 并且能测定物质的绝对纯度等诸多优点, 但由于其要求待测试样品的纯度要高于98%, 因此在相当大的程度上限制了其应用。

4 其他方法

近年来, 已发展起来了很多新的方法, 比如用色度计来检测番茄果实及制品中番茄红素的含量, 采用神经元网络模型来预测番茄红素含量等。

Davis等^[53]使用扫描氙气闪光灯色度计测定水果样品中番茄红素的含量, 测定结果与正己烷提取/分光光度法测定对比, 两者线性关系良好, 该法避免了使用有毒溶剂, 适用于快速测定各种食品中番茄红素的含量, 但由于实验设备体积庞大, 目前只限于实验室规模。Cámara等^[54]用神经元网络模型来预测番茄红素和β-胡萝卜素的含量, 测定两者的标准混合液在446、502 nm波长处的吸光度, 来优化基于多层感应器的神经网络, 优化后的神经网络测定番茄红素和β-胡萝卜素的含量, 结果与紫外线 ($R^2 > 0.99$)、HPLC ($R^2 > 0.99$) 进行比较, 证明该法能准确预测食品中番茄红素和β-胡萝卜素的含量, 这一改进, 使得对其定量分析时, 不必使用复杂的分析手段。Fernández-Ruiz等^[55]采用径向基网络分析颜色参数, 来估计番茄水果中的番茄红素含量, 证实该法是一种简单、非破坏性的方法, 重现性好, 结果准确, 对番茄产业可能是一个有用的工具。由于神经网络在系统辨识、模式识别、智能控制等领域有着广泛而诱人的前景, 因此预期将在食品行业的质量与控制中发挥重要作用。

综上所述, 尽管有关番茄红素分析方法的研究方面的文献很多, 但目前还没有一种通用、快速、灵敏的方法, 表3对文中提到的各种方法的特点进行了比较。

5 结语

目前, 番茄红素相关产品的研究开发已成为国际功能性食品和新药研究中的一个热点, 在国外已有以番茄红素为主要成分的针剂类等药物100多种, 主要用于预防紫外线灼伤、保护皮肤及前列腺癌的防治。我国是番茄生产大国, 年产量居世界第三, 其中90%的番茄产于新疆。新疆由于日夜温差大, 日照时间长, 降雨量少, 有利于番茄的生长, 生产的番茄酱营养丰富, 具有独特的地理优势。作为新疆的三大红色产业之一, 新疆的番茄酱、番茄红素提取物及相关产品无论产量还是质量均居全国首位, 但由于传统提取及检测技术的不足, 对该行业的良性发展缺乏推动力和合理的评价体系。寻找快速简便、准确度高、环境友好的分析方法, 特别是能够实现在线检测的分析方法是加快番茄红色产业发展的保障, 也是深入研究番茄红素生物活性、代谢机制、功能及安全性评价的前提。

参考文献:

- [1] KRINSKY N I, JOHNSON E J. Carotenoid actions and their relation to health and disease[J]. *Molecular Aspects of Medicine*, 2005, 26(6): 459-516.
- [2] RAO A, RAO L G. Carotenoids and human health[J]. *Pharmacological Research*, 2007, 55(3): 207-216.
- [3] GODINHO A, BHOSLE S. Carotenes produced by alkaliphilic orange-pigmented strain of microbacterium arborescens: AGSB isolated from oastal sand dunes[J]. *Indian Journal of Marine Sciences*, 2008, 37(3): 307-312.
- [4] 姜雨, 王献仁, 董诗源, 等. 番茄红素的研究及应用[J]. *疾病控制杂志*, 2008, 12(1): 66-69.
- [5] PETERS U, LEITZMANN M F, CHATTERJEE N, et al. Serum lycopene, other carotenoids, and prostate cancer risk: a nested case-control study in the prostate, lung, colorectal, and ovarian cancer screening trial[J]. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 2007, 16(5): 962-968.
- [6] RICCIONI G. Carotenoids and cardiovascular disease[J]. *Current Atherosclerosis Reports*, 2009, 11(6): 434-439.
- [7] RAO L, MACKINNON E, JOSSE R, et al. Lycopene consumption decreases oxidative stress and bone resorption markers in postmenopausal women[J]. *Osteoporosis International*, 2007, 18(1): 109-115.
- [8] TANG Xiangyu, YANG Xiangdong, PENG Yafei, et al. Protective effects of lycopene against H₂O₂-induced oxidative injury and

- apoptosis in human endothelial cells[J]. Cardiovascular Drugs and Therapy, 2009, 23(6): 439-448.
- [9] AGARWAL A, SEKHON L H. The role of antioxidant therapy in the treatment of male infertility[J]. Human Fertility, 2010, 13(4): 217-225.
- [10] WANG W, SHINTO L, CONNOR W E, et al. Nutritional biomarkers in Alzheimer's disease: the association between carotenoids, *n*-3 fatty acids, and dementia severity[J]. Journal of Alzheimer's Disease, 2008, 13(1): 31-38.
- [11] 罗金凤, 任美燕, 陈敬鑫, 等. 番茄红素的生理功能及保持其稳定性方法的研究进展[J]. 食品科学, 2011, 32(19): 279-283.
- [12] 刘沐霖, 惠伯棣, 庞克诺. 番茄及其制品中番茄红素含量的C₁₈-HPLC-PDA定量分析[J]. 食品科学, 2007, 28(7): 453-456.
- [13] 张伟. 番茄红素分析方法研究进展[J]. 新乡医学院学报, 2007, 24(3): 314-317.
- [14] ZHANG Lianfu, ZHANG Huanwei, NDEURUMI K H, et al. Thermally-induced geometrical isomerisation of lycopene and its potential influence on functional activity[J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2112-2117.
- [15] 梁婧婧, 孟宪军, 梅晓岩. 番茄红素分析方法的研究进展[J]. 食品研究与开发, 2006, 27(3): 107-109.
- [16] GB/T 14215—1993 番茄酱罐头[S].
- [17] 侯纯明, 周鑫, 庞常健, 等. 紫外分离测定番茄红素[J]. 粮食与食品工业, 2006, 13(2): 11-14.
- [18] 张连富, 丁霄霄. 番茄红素简便测定方法的建立[J]. 食品与发酵工业, 2001, 27(3): 51-55.
- [19] CUCCOLINI S, ALDINI A, VISAI L, et al. Environmentally friendly lycopene purification from tomato peel waste: enzymatic assisted aqueous extraction[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2013, 61(8): 1646-1651.
- [20] 刘玉梅, 刘奎钊, 刘昱. 番茄红素油树脂中番茄红素的分析方法的建立[J]. 食品工业科技, 2004, 25(12): 127-129.
- [21] DAVIS A R, FISH W, PERKINS-VEAZIE P. A rapid hexane-free method for analyzing lycopene content in watermelon[J]. Journal of Food Science, 2003, 68(1): 328-332.
- [22] 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.
- [23] Pharmacopeia US. USP29-NF24[M]. Rockville, MD: USP; 2005.
- [24] 黄艳, 王锡昌. 近红外光谱分析在食品检测中的最新进展[J]. 食品研究与开发, 2007, 28(7): 137-139.
- [25] CLÉMENT A, DORAIS M, VERNON M. Nondestructive measurement of fresh tomato lycopene content and other physicochemical characteristics using visible: NIR spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008, 56(21): 9813-9818.
- [26] BARANSKA M, SCHÜTZE W, SCHULZ H. Determination of lycopene and β -carotene content in tomato fruits and related products: comparison of FT-Raman, ATR-IR, and NIR spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(24): 8456-8461.
- [27] de NARDO T, SHIROMA-KIAN C, HALIM Y, et al. Rapid and simultaneous determination of lycopene and β -carotene contents in tomato juice by infrared spectroscopy[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 57(4): 1105-1112.
- [28] 刘春宇, 蔡红星, 韩颖, 等. 激光拉曼光谱在类胡萝卜素研究中的应用[J]. 光散射学报, 2008, 20(3): 269-272.
- [29] DARVIN M, GERSONDE I, ALBRECHT H, et al. Determination of beta carotene and lycopene concentrations in human skin using resonance Raman spectroscopy[J]. Laser Phys, 2005, 15(2): 295-299.
- [30] DEMIRAY E, TULEK Y, YILMAZ Y. Degradation kinetics of lycopene, β -carotene and ascorbic acid in tomatoes during hot air drying[J]. LWT-Food Science and Technology, 2013, 50(1): 172-176.
- [31] 张丽薇, 崔勇, 李青, 等. 高效液相色谱法测定保健食品中的番茄红素[J]. 中国卫生检验杂志, 2008, 18(6): 1069-1070.
- [32] 查玉兵, 曾宗强, 罗成玉, 等. 高效液相色谱法测定保健食品中的番茄红素[J]. 食品科技, 2010, 35(6): 291-292.
- [33] BARBA A, HURTADO M C, MATA M, et al. Application of a UV-vis detection-HPLC method for a rapid determination of lycopene and β -carotene in vegetables[J]. Food Chemistry, 2006, 95(2): 328-336.
- [34] 章清, 沈新南, 刘珊林. 高效液相色谱法测定血清叶黄素, 番茄红素和 β -胡萝卜素[J]. 营养学报, 2009, 31(5): 498-501.
- [35] ZHANG Lianfu, ZHANG Huanwei, NDEURUMI K H, et al. Thermally-induced geometrical isomerisation of lycopene and its potential influence on functional activity[J]. Food Chemistry, 2012, 132(4): 2112-2117.
- [36] 陆晓云, 卢定强, 陆凯丰, 等. 反相高效液相色谱法测定番茄红素微胶囊的含量[C]//第三届全国化学工程与生物化工年会论文摘要集(下), 南宁, 2006.
- [37] 李伟, 孙新虎, 肖刚, 等. 液固相色谱分离番茄红素异构体[J]. 色谱, 2003, 21(1): 13-16.
- [38] 惠伯棣, 李京, 郑康成, 等. 蒸发光散射检测器在番茄红素反相HPLC定量分析中的应用[J]. 食品科学, 2006, 27(2): 226-229.
- [39] RADU G L, LITESCU S C, ALBU C, et al. Beta-carotene and lycopene determination in new enriched bakery products by HPLC-DAD method[J]. Romanian Biotechnological Letters, 2012, 17(1): 7005-7012.
- [40] 朱蕾, 陈敏, 李赫, 等. 番茄饮料中番茄红素的检测及稳定性研究[J]. 食品与发酵工业, 2006, 32(4): 118-121.
- [41] FROESCHEIS O, MOALLI S, LIECHTI H, et al. Determination of lycopene in tissues and plasma of rats by normal-phase high-performance liquid chromatography with photometric detection[J]. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications, 2000, 739(2): 291-299.
- [42] 惠伯棣, 李京, 孙拿拿, 等. 番茄和胡萝卜中类胡萝卜素的C₃₀与C₁₈HPLC分离[J]. 中国食品卫生杂志, 2006, 18(4): 289-292.
- [43] MELENDEZ-MARTINEZ A J, STINCO C M, LIU C, 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, 2012, 138(2/3): 1341-1350.
- [44] STINCO C M, RODRÍGUEZ-PULIDO F J, ESCUDERO-GILETE M L, et al. Lycopene isomers in fresh and processed tomato products: correlations with instrumental color measurements by digital image analysis and spectroradiometry[J]. Food Research International, 2012, 50(1): 111-120.
- [45] KAUR C, WALIA S, NAGAL S, et al. Functional quality and antioxidant composition of selected Tomato (*Solanum lycopersicon* L.) cultivars grown in Northern India[J]. LWT-Food Science and Technology, 2012, 50(1): 139-145.
- [46] MÜLLER L, GOUPY P, FRÖHLICH K, et al. Comparative study on antioxidant activity of lycopene (*Z*)-isomers in different assays[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2011, 59(9): 4504-4511.
- [47] 惠伯棣, 张西, 文镜. 反相C₃₀柱在HPLC分析类胡萝卜素中的应用[J]. 食品科学, 2005, 26(1): 264-270.
- [48] 齐国鹏, 赵锁奇. 超临界流体色谱分析番茄红素[J]. 分析化学, 2002, 30(12): 1477-1480.
- [49] 刘玉梅, 刘奎钊. 超临界CO₂色谱法在分析番茄红素中的应用[J]. 新疆大学学报: 自然科学版, 2002, 19(3): 291-293.
- [50] 陈冬东, 郝存显, 彭涛, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定保健食品中的番茄红素[J]. 食品科学, 2012, 33(20): 206-211.
- [51] PÓL J, HYÖTYLÄINEN T, RANTA-AHO O, et al. Determination of lycopene in food by on-line SFE coupled to HPLC using a single monolithic column for trapping and separation[J]. Journal of Chromatography A, 2004, 1052(1/2): 25-31.
- [52] 李伟, 戴庆平. 差示扫描量热法测定番茄红素的纯度[J]. 食品科学, 2002, 23(9): 87-89.
- [53] DAVIS A R, FISH W W, PERKINS-VEAZIE P. A rapid spectrophotometric method for analyzing lycopene content in tomato and tomato products[J]. Postharvest Biology and Technology, 2003, 28(3): 425-430.
- [54] CÁMARA M, TORRECILLA J S, CACERES J O, et al. Neural network analysis of spectroscopic data of lycopene and β -carotene content in food samples compared to HPLC-UV-Vis[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2009, 58(1): 72-75.
- [55] FERNÁNDEZ-RUIZ V, TORRECILLA J S, CÁMARA M, et al. Radial basis network analysis of color parameters to estimate lycopene content on tomato fruits[J]. Talanta, 2010, 83(1): 9-13.