

天然类胡萝卜素

—— 研究进展、生产、应用

王业勤 李勤生 编著



中国医药科技出版社

1

Y412.1/10

天然类胡萝卜素

——研究进展、生产、应用

王业勤 李勤生 编著

中国医药科技出版社

登记证号:(京)075 号

内 容 简 介

本书是我国第一本关于天然类胡萝卜素的论著。除绪言外,全书共分十六章,包括类胡萝卜素的类型、特性、化学结构和命名,在生物体内的分布、生物合成途径及其调控机理,以及它们的生理功能等方面研究的最新进展;介绍了类胡萝卜素提取和分析检测方法,产品开发和商业生产现状;类胡萝卜素在人体内的消化吸收、运转和代谢,以及清除自由基、调节机体免疫功能;对肿瘤、心血管疾病和眼病等的医疗保健作用;类胡萝卜素在养殖业中的应用。书后附有类胡萝卜素的中、英文名称对照表。

本书可供动、植物学、微生物学、生物工程、化学和生物化学、医、药学、食品和发酵工业以及养殖业等有关专业的科技人员和大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

天然类胡萝卜素:研究进展、生产、应用/王业勤,李勤生著.
—北京:中国医药科技出版社,1996.7
ISBN 7-5067-1608-9

I. 天… II. ①王… ②李… III. 胡萝卜素 N.Q562

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 16900 号

中国医药科技出版社 出版
(北京海淀区文慧园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)

本社激光照排室 排版
北京昌平精工印刷厂 印刷
全国各地新华书店 经销

*

开本 787×1092mm¹/₃₂ 印张 10¹/₄

字数 220 千字 印数 1—2000

1997 年 3 月第 1 版 1997 年 3 月第 1 次印刷

定价: 20.00 元

序

类胡萝卜素是全球生态系统中的一大类色素，每年天然产生量达亿吨之多。它们不仅赋予各种生物绚丽的色彩，作为光合作用的辅助色素，类胡萝卜素参与执行光能传递和物质转化、抗光敏化作用、猝灭自由基等重要的生理生态功能，还能保护生物体免受不利环境因素的伤害，例如由于臭氧层空洞扩大，紫外线辐射量的增大造成对动、植物有害的影响和人类皮肤癌的增加，类胡萝卜素也能起保护作用。这对于维护生态系统的正常运转意义重大。另一方面，类胡萝卜素作为重要的营养素来源，能增强机体免疫功能、防病保健，在医药工业、食品工业、饲料和养殖业方面用途广泛。

近年来，类胡萝卜素的理论和应用研究异常活跃。本书编著者广泛收集了有关类胡萝卜素的研究报告、评论、综述和专著及大量专利文献，并结合多年研究工作的经验积累，撰写了《天然类胡萝卜素——研究进展、生产、应用》一书，对该领域的研究进展、生产现状和发展动向作了全面系统的论述。提供了类胡萝卜素的化学结构、命名及类型，特性和分布，生物合成和调控机理及生理功能等方面的基础理论知识；介绍了类胡萝卜素分析提取的技术方法，产品开发和商业化生产现状；在人体内消化吸收、代谢，保健防病功能；以及在养殖业中的应用。

这本书是我国第一本关于类胡萝卜素的专著，内容丰富、

取材新颖，理论联系实际，既反映了该领域的最新研究进展和成果，也对生产和应用具有指导意义和实用价值。书末还附有类胡萝卜素中、英文名称对照表，以便检索。我浏览全书后，认为确是佳作，值得向读者介绍和推荐。我深信，此书的出版，必将推动我国类胡萝卜素的研究和相关产业的发展。

刘建康*

一九九六年元月于武汉

* 刘建康先生——中国科学院院士、中国科学院水生生物研究所名誉所长。

绪 言

类胡萝卜素是自然界分布非常广泛和十分重要的色素之一。它们存在于整个植物界所有进行光合作用的植物组织和一些微生物的细胞之中，并通过食物链转化，在动物的不同组织中贮存。据估计，每年天然产生的类胡萝卜素达 1 亿吨，已知结构的类胡萝卜素近 600 种。

类胡萝卜素因其种类之多、分布之广和生物合成产量之巨大，曾使人们对其在生物体内的基本功能迷惑不解，并坚持不懈地进行了长期研究。现已阐明这些黄色、橙色或红色的色素不仅赋予动、植物以美丽鲜艳的色彩，而且在生命演化过程中起着重要的不可替代的作用；它们不仅使光合生物更充分有效地利用光能，而且保护生物避免光及氧对生物产生的损伤。类胡萝卜素是单线态氧强有力的猝灭剂和自由基的清除剂。从生物医学和生物技术学角度看，近年来胡萝卜素之所以引人瞩目，不仅仅是因为它们是动物所需的维生素 A 的前体，而且一系列流行病学研究和人体干预试验指出，通过饮食摄入富含类胡萝卜素的食物可以减少人类罹患一些疾病的危险，例如癌症、心血管疾病、眼病等等。今天，类胡萝卜素不再局限于作为食品、饲料、药物、化妆品的着色剂，人们更关注它们对维持人类和动物健康的保健防病功能。因此，各种类型的多种维生素补剂都含有类胡萝卜素就不足为怪了。

从 1831 年首次分离胡萝卜素到本世纪 50 年代，完成了 β -胡萝卜素的化学合成和商业生产，其间经历了 100 余年时间。此后的几十年中，化学合成的类胡萝卜素产品曾一度独占市场，而当今，人们对天然类胡萝卜素制品的需求量日增，开发利用天然类胡萝卜素资源已成为一种引人注目的发展趋势。利用藻类和微生物发酵生产类胡萝卜素早已受到研究者的重视，并对其生产菌株及工艺进行了广泛的研究，有的已实现了商业化。

当今，从事类胡萝卜素合成研究的化学家们不仅考虑其化学全合成，而且已在考虑其生物模拟合成，生物催化剂、发酵和细胞培养了。因为近年来有关类胡萝卜素生物合成途径所涉及的基因，以及在植物和微生物系统之间类胡萝卜素合成基因顺序的同源和差异、基因结构、基因操作及转移等遗传学及分子生物学研究正在迅速发展。有人推测，类胡萝卜素或它们的代谢产物可能是基因表达的调节物。可以预期，通过基因修饰可以提高类胡萝卜素在细胞中的含量，可以人为改变或选择地生产人们所需要的特定类胡萝卜素。利用遗传工程菌株大规模发酵生产类胡萝卜素已为期不远。

类胡萝卜素的研究在国外异常活跃，每二年召开一次专题国际会议，交流基础和应用研究进展，规划研究的前沿领域，探讨未来发展趋势。其内容涉及类胡萝卜素的化学、生物化学、遗传学、微生物学、藻类学、生物工程及生物医学等学科领域，并定期出版其专著。

近年来我国对类胡萝卜素的开发应用日渐引起重视，但对类胡萝卜素的基础和应用基础研究仍十分薄弱，迄今尚未见有这方面的专著出版。编写本书的目的即在于较系统地介

绍类胡萝卜素研究进展、生产和应用研究成果，以推动我国类胡萝卜素研究，加速相关产业的发展及产品的开发和研制，以满足国内外日益增长的需要。

本书共分十六章。取材于国外有关专著、论文、综述及评论，以及各国专利等文献，涉及动、植物、微生物学、化学和生物化学、遗传学及分子生物学、生物工程和医学等学科，限于编著者水平，疏漏乃至错误之处恐在所难免，欢迎读者批评指正。

编著者

1995. 12. 28.

目 录

1. 类胡萝卜素的化学结构、命名及类型	(1)
1.1 类胡萝卜素的化学结构	(1)
1.2 类胡萝卜素的命名	(3)
1.3 类胡萝卜素的主要类型	(5)
2. 类胡萝卜素的一些特性	(54)
2.1 类胡萝卜素的稳定性	(54)
2.2 类胡萝卜素的溶解法	(62)
2.3 顺反异构现象	(63)
3. 类胡萝卜素在生物体中的分布	(67)
3.1 高等植物中类胡萝卜素的分布	(68)
3.2 藻类中类胡萝卜素的分布	(81)
3.3 微生物中类胡萝卜素的分布	(87)
3.4 类胡萝卜素在生物体内的存在形式	(98)
4. 类胡萝卜素的生物合成及其调节	(102)
4.1 异戊烯焦磷酸的形成	(102)
4.2 八氢番茄红素的形成	(104)
4.3 八氢番茄红素的脱氢及衍生物	(105)
4.4 环化反应及环化胡萝卜素的形成	(107)
4.5 藻类、高等植物叶绿体类胡萝卜素的生物合成	(109)
4.6 光合细菌中类胡萝卜素的生物合成	(112)

4.7	欧氏杆菌类胡萝卜素的生物合成·····	(116)
4.8	类胡萝卜素合成的基因工程·····	(121)
5.	类胡萝卜素的功能 ·····	(125)
5.1	类胡萝卜素是光合作用的辅助色素·····	(126)
5.2	类胡萝卜素的光保护作用·····	(132)
6.	类胡萝卜素的分离及检测方法 ·····	(142)
6.1	常规分析方法·····	(142)
6.2	高效液相色谱法分析类胡萝卜素·····	(160)
7.	杜氏藻胡萝卜素的商业生产 ·····	(175)
7.1	商业生产概况·····	(175)
7.2	杜氏藻的基本特征·····	(176)
7.3	杜氏藻大规模生产技术·····	(183)
7.4	杜氏藻的收获方法·····	(194)
7.5	杜氏藻成分的常规检测·····	(196)
7.6	国内外生产杜氏藻胡萝卜素的一些公司及 其产品·····	(197)
8.	天然类胡萝卜素制品的开发利用 ·····	(199)
8.1	高等植物来源的类胡萝卜素制品·····	(200)
8.2	藻类来源的类胡萝卜素产品·····	(205)
8.3	微生物发酵生产类胡萝卜素·····	(207)
8.4	动物来源的类胡萝卜素产品·····	(208)
9.	类胡萝卜素的化学合成 ·····	(209)
9.1	简况·····	(209)
9.2	维生素 A ·····	(210)
9.3	β -胡萝卜素·····	(212)
9.4	β -阿朴-胡萝卜素·····	(215)

9.5	合成的类胡萝卜素的理化特性	(218)
10.	类胡萝卜素的提取、纯化和加工	(220)
10.1	类胡萝卜素的油法提取工艺	(220)
10.2	类胡萝卜素的有机溶剂提取	(224)
10.3	类胡萝卜素的结晶方法	(225)
10.4	类胡萝卜素的柱层析纯化	(228)
10.5	超临界 CO ₂ 提取类胡萝卜素	(229)
10.6	以水作为溶剂提取类胡萝卜素	(231)
10.7	类胡萝卜素的产品加工及应用形式	(233)
11.	人体内类胡萝卜素的消化、吸收、转运和代谢	(245)
11.1	影响类胡萝卜素吸收利用的因素	(246)
11.2	类胡萝卜素在体内的转运和分布	(247)
11.3	类胡萝卜素的代谢	(248)
12.	类胡萝卜素与肿瘤预防	(250)
12.1	流行病学研究	(250)
12.2	细胞培养研究	(253)
12.3	实验动物研究	(254)
12.4	人体干预研究	(257)
12.5	类胡萝卜素预防肿瘤的一种机制——增强 细胞间隙联络通讯	(258)
13.	类胡萝卜素与免疫功能	(264)
13.1	类胡萝卜素抗感染作用的发现	(264)
13.2	β -胡萝卜素与非特异免疫功能	(265)
13.3	类胡萝卜素与特异性免疫功能	(266)
13.4	类胡萝卜素对肿瘤免疫的促进作用	(268)

13.5	类胡萝卜素增强免疫活性的机制	(270)
14.	类胡萝卜素与自由基的清除	(272)
14.1	自由基与疾病、衰老的关系	(272)
14.2	氧自由基在细胞内的来源	(273)
14.3	氧自由基作用的靶分子及引起的损伤	(275)
14.4	类胡萝卜素的抗氧化作用	(277)
15.	类胡萝卜素与眼病、心血管病的预防	(284)
15.1	类胡萝卜素与白内障的预防	(284)
15.2	类胡萝卜素与眼睛黄斑变性病的预防	(286)
15.3	类胡萝卜素与心血管疾病的预防	(290)
16.	类胡萝卜素与养殖业	(293)
16.1	水产养殖业发展概况	(293)
16.2	水产动物的类胡萝卜素	(294)
16.3	类胡萝卜素在鱼虾体内的生物活性及代谢	(296)
16.4	养殖业用类胡萝卜素的来源	(298)
附录	类胡萝卜素中、英文名称对照表	(300)
	主要参考文献	(310)

1. 类胡萝卜素的化学结构、命名及类型

1.1 类胡萝卜素的化学结构

类胡萝卜素 (carotenoids) 是指胡萝卜素 (carotenes) 和叶黄素 (xanthophylls) 两大类色素的总称。

根据定义, 类胡萝卜素是一类碳氢化合物 (carotenes) 及其它们的氧化衍生物 (xanthophylls)。它们由 8 个类异戊二烯单位组成。这些类异戊二烯单位的连接和排列在分子中心是反向的, 2 个中间的甲基处于 1, 6-位关系, 其余的非末端甲基处于 1, 5-位关系。所有类胡萝卜素形式上都可由有 11 个共轭双键中间碳链的番茄红素 (lycopene) 基础结构 (图 1-1, 非环化 $C_{40}H_{56}$) 通过氧化、氢化、脱氢、环化, 以及碳架的重排、降解而衍生。

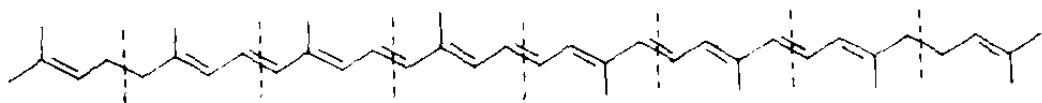


图 1-1 番茄红素基础结构 (非环化 $C_{40}H_{56}$ 结构)

胡萝卜素是以胡萝卜的色素 (carotene) 为代表的一类色素, 一般在分子的两端具有 2 个单位类异戊二烯组成的六节环, 中间由 4 个单位类异戊二烯组成的碳链连接, 分子中间反转排列, 分子中存在共轭双键发色基团。现以 β -胡萝卜素

的结构式 (图 1-2) 表示。分子式 $C_{40}H_{56}$ 。

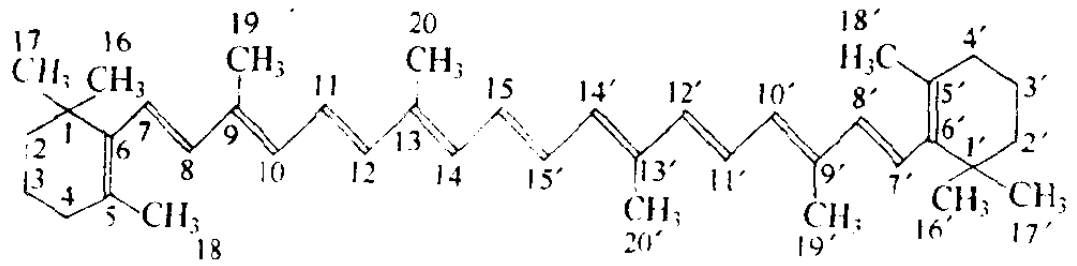
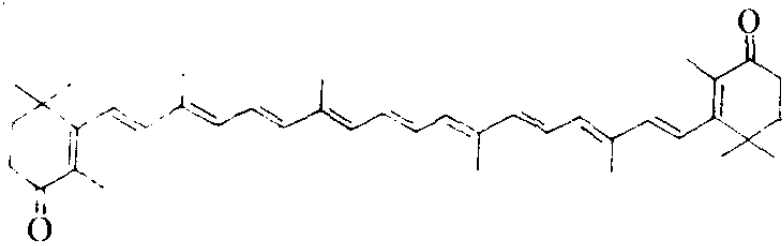
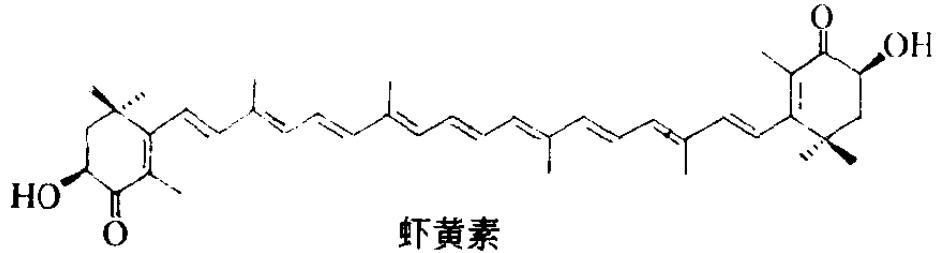


图 1-2 β -胡萝卜素的结构式

叶黄素是氧化了的胡萝卜素，分子中含一个或多个氧原子、形成羟基、碳基、甲氧基或环氧化物 ($\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$) 结构等。氧键的性质决定其光谱吸收带。现以 β -胡萝卜素的 2 个酮基衍生物角黄素 (Canthaxanthin) 和 2 个羟基，2 个酮基衍生物虾黄素 (Astaxanthin) 表示。



角黄素

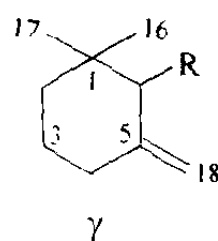
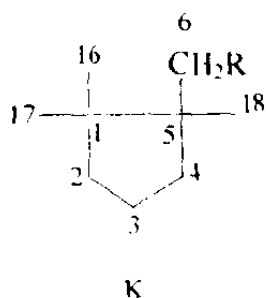
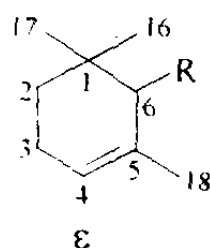
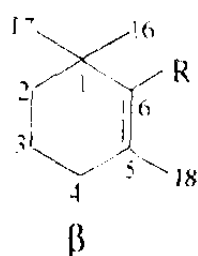


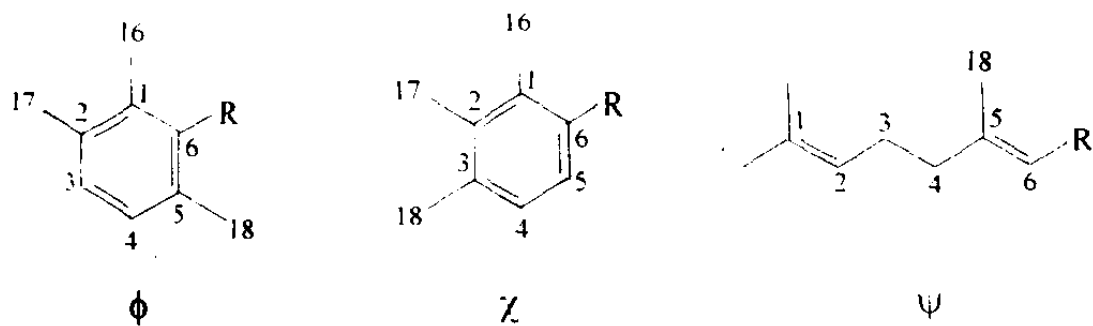
虾黄素

1.2 类胡萝卜素的命名

许多类胡萝卜素有俗名，不同研究者按其来源或特殊性质而命名，如胡萝卜素是由于发现时来源于胡萝卜，玉米黄素来源于玉米，而隐黄素是一种隐藏色素。也有依据其环的有无、多少，而将它们分为无环类（如番茄红素）、单环类（如 γ -胡萝卜素）和双环类（如 β -胡萝卜素）等，但这种命名容易引起混乱，不能反映其特性。

按照国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 的命名规则，类胡萝卜素的名称是在母体名称胡萝卜素之前加上 2 个希腊字母作为前缀说明末端基团。希腊字母分别为 β (beta)、 ϵ (epsilon)、 γ (gamma)、 κ (kappa)、 φ (phi)、 χ (chi)、 ψ (psi)。它们所代表的末端基团如下：





如果末端基团是不同的，则左边基团名称在前，右边基团名称在后。若母体上反式的双键变为顺式时，用 *cis* 指明位次，如原有末端基团上的 CH_3 、 CH_2 或 CH 去除，在其名称前标以 *nor*，氢化或去氢用 *Hydro*、*dehyclo* 标明，末端存在含氧基团时，按羧酸、酯、醛、酮、醇等次序排列，作为词尾，其它基团作词首，某一碳原子位置上单双键互换时，前面冠以 *retro*，2 个碳原子间的键断裂加上氢原子时，以 *seco* 表示，关于母体名称胡萝卜素的结构及位次编排如图 1-3 所示。

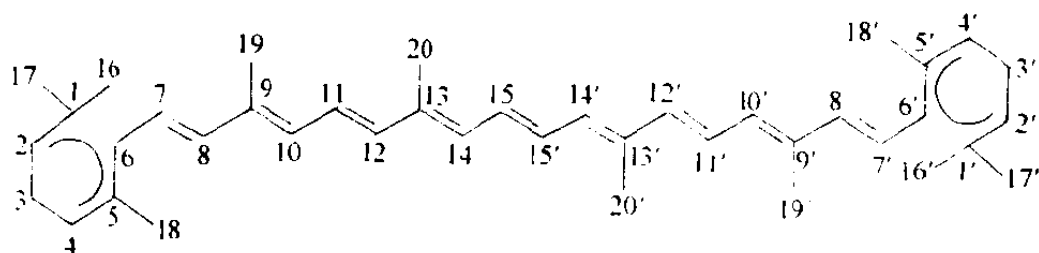


图 1-3 母体名称胡萝卜素的结构及位次编排

因此，根据命名原则， α -胡萝卜素是 β, ϵ -carotene [57]*， β -胡萝卜素是 β, β -carotene [58]， γ -胡萝卜素是 β, ψ -carotene [54]，番茄红素是 ψ, ψ -carotene [1]，玉米黄素是 β, β -carotene -3,3'-diol [64]，黄体素是 β, ϵ -carotene-3,3'-diol [65]，一些类

* [] 中数字为表 1-1 中化合物序号，下同。

胡萝卜素的俗名,半系统命名及结构式见本章末表 1-1。

1.3 类胡萝卜素的主要类型

按类胡萝卜素结构之不同,将其归类为 11 种主要类型,即无环胡萝卜素,无环叶黄素,脂环族胡萝卜素,脂环族叶黄素,芳族类胡萝卜素,环戊基酮类胡萝卜素,环氧类胡萝卜素,丙二烯系类胡萝卜素,呋喃类胡萝卜素,高类胡萝卜素,降解的类胡萝卜素。但这种归类是相对的。例如,环氧类胡萝卜素可以归入脂环族叶黄素中,但这类型的叶黄素都具有环氧基团,因而将其归为一类。又如菌红素〔216〕可以归入无环叶黄素类,但它的碳架上有 C_{50} , 含有不止 8 个类异戊二烯单位,将其归入高类胡萝卜素一类更能反映其特性。

1.3.1 无环胡萝卜素类

此类型胡萝卜素为开链碳氢化合物,番茄红素 (Lycopene)〔1〕是其代表。类胡萝卜素生物合成过程中早期形成的 C_{40} 中间产物,例如八氢番茄红素 (Phytoene)〔2〕,六氢番茄红素 (Phytofluene)〔3〕,ζ-胡萝卜素〔4〕,链孢红素 (Neurosporene)〔5〕,都属于此类型,此外还有单脱氢番茄红素 (Monodehydrolycopene)〔6〕,双脱氢番茄红素 (Bisdehydrolycopene)〔7〕,后者在分子中有 15 个双键。一些末端有异丙基的无环胡萝卜素,例如 1,2-Dihydrolycopene〔9〕以及 1,2-Dihydroneurosporene〔10〕等也属于此类型,但它们在生物体内的分布及含量都是很少的。