

doi:10.16055/j.issn.1672-058X.2021.0002.016

类胡萝卜素结构及在动植物中的功能与生理活性

任建敏

(重庆工商大学 环境与资源工程学院,重庆 400067)

摘要:类胡萝卜素广泛合成于所有光合生物与一些非光合原核生物、真菌和少数动物;在光合生物光合器官,类胡萝卜素与叶绿素一样,是光合成与光保护必需色素;在非光合器官,充当光保护剂、抗氧化剂、颜色引诱剂和植物激素合成的前体,有利于光合生物正常的生命活动;对大多数动物与人,类胡萝卜素是经食物链传递、积累,代谢改性,呈现复杂多样的结构,在机体内具有清除自由基、抗氧化、生成维生素 A、调控细胞信号通路上调抗氧化酶等特性,以预防疾病促进健康;其颜色用于动物性引诱、伪装、光保护、种间与社会关系的识别等。

关键词:类胡萝卜素;功能;生理活性

中图分类号:TS201.2

文献标志码:A

文章编号:1672-058X(2021)02-0102-06

0 引言

类胡萝卜素在自然界生物中分布广泛,结构和功能多种多样,是最重要的天然色素之一^[1-2],在 19 世纪初最先被发现存在于红辣椒、藏红花、红木、胡萝卜和秋天落叶。1906 年,Zwet 等使用柱层析法从绿叶成功分离胡萝卜素、叶黄素和叶绿素。在 1930 年,Karrer 等阐明了 β -胡萝卜素和番茄红素的结构,并认知 β -胡萝卜素是维生素 A 的前体。至 2018 年,约有 800 多种类胡萝卜素已经从自然界分离鉴定^[2]。

类胡萝卜素是迷人的类异戊二烯化合物,可以转化为许多其它化合物,包括类维生素 A,在动植物生理过程中起重要作用。

1 类胡萝卜素的结构

类胡萝卜素是四萜烯色素,表现出黄、橙、红和

紫色^[3],所有植物与一些非光合原核生物、真菌和少数动物,可从头生物合成,但大多数动物与人只能经食物链传递、积累于机体中^[4-5]。

类胡萝卜素一般由 9 个共轭双键多烯链与两端基结合,分为胡萝卜素和叶黄素两大类^[4-5]。胡萝卜素是碳氢化合物,如 α 、 β 、 γ 、 ϵ 、 ϕ 、 κ 胡萝卜素和番茄红素,自然界约有 50 多种胡萝卜素。叶黄素是氧化的胡萝卜素,分子中有一个或多个羟基、羰基、甲氧基、环氧和呋喃氧等含氧基团,如 β -隐黄质、黄体素、玉米黄质、虾青素、墨角藻黄素和多甲藻素,含氧基团使类胡萝卜素分子结构发生复杂多样的变化,极性的改变易于与机体脂肪酸、糖和蛋白等结合,形成不同功能的活性分子^[1]。大多数类胡萝卜素由 C40 骨架的 8 个异戊二烯单元构成,有些类胡萝卜素含 C45 或 C50 骨架,称为高类胡萝卜素。碳骨架少于 C40 的类胡萝卜素,被称为脱辅基类胡萝卜素。脱辅基类胡萝卜素作为 C40 类胡萝卜素代谢降解产物,约 120 多种存在于某些植物和动物。类胡萝卜素基本结构与常见胡萝卜素和叶黄素结构如图 1 所示。

收稿日期:2020-05-08;修回日期:2020-07-10.

作者简介:任建敏(1964—),男,重庆市南岸区人,博士,教授,从事天然药物化学及药物制剂研究。

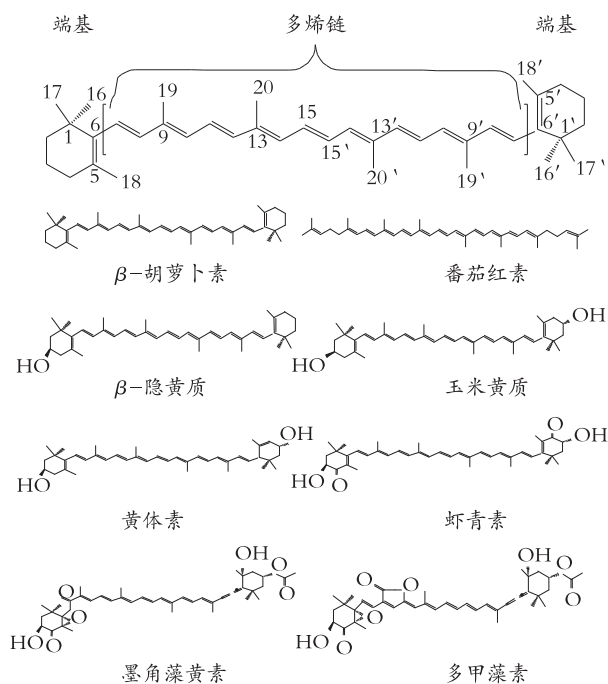


图 1 类胡萝卜素的基本结构、末端基与典型的胡萝卜素和叶黄素

Fig. 1 Basic structure, terminal group and typical carotene and lutein of carotenoids

2 生物合成

植物与一些非光合原核生物等合成类胡萝卜素,首先由乙酰辅酶 A 或丙酮酸甲羟戊酸与丙酮酸非甲羟戊酸途径,形成二甲丙烯焦磷酸。后经香叶基焦磷酸与香叶基香叶基焦磷酸,合成类胡萝卜素 C40 骨架的八氢番茄红素^[5]。

八氢番茄红素是含 3 个共轭双键的无色类胡萝卜素,通过番茄红素脱氢酶逐步脱氢,经六氢番茄红素、 ζ -胡萝卜素、链孢红素,形成番茄红素;番茄红素在环化酶作用下,生成如 α 、 β -端基类胡萝卜素,后经胡萝卜素羟化酶、酮醇酶与环氧酶催化,在生物体不同介质与外在条件,生成不同含氧基团的叶黄素^[6],如图 2 所示。

3 类胡萝卜素的功能与生理活性

3.1 植物中的类胡萝卜素

3.1.1 光合器官

在植物光合器官,类胡萝卜素与叶绿素是参与

光合成与光保护,必不可少的色素。光合器官捕光色素天线蛋白吸收光能,传递给叶绿素,形成高能量单线激发态叶绿素,用于反应中心的光化学反应;当光合器官获取光能超过光合反应利用光能时,光能过剩,易引起氧化损伤与光合抑制,甚至机体死亡^[6-7]。

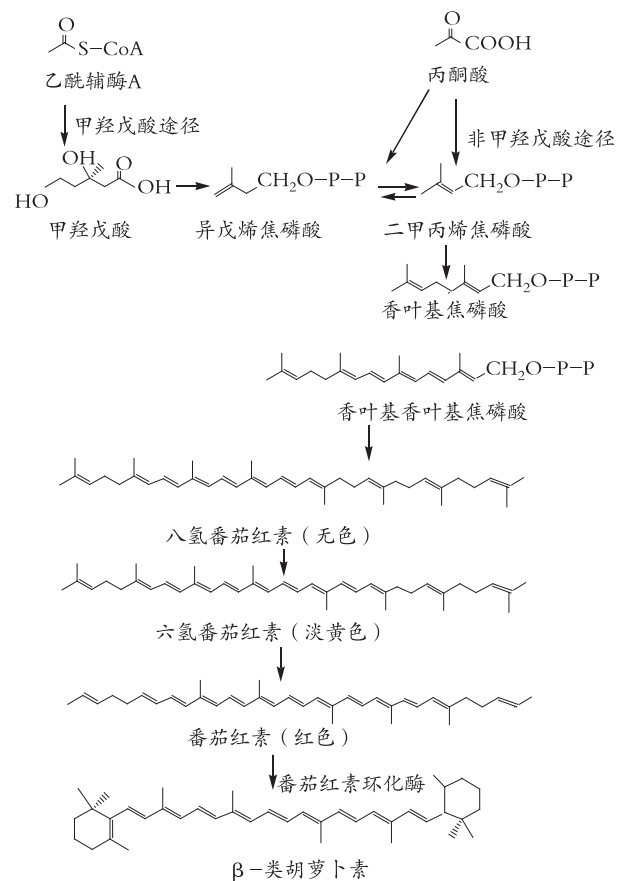


图 2 类胡萝卜素的生物合成途径

Fig. 2 Biosynthetic pathways of carotenoids

植物在长期的进化适应过程中,耗散光能过剩主要以类胡萝卜素清除和叶黄素循环方式^[8]。类胡萝卜素如玉米黄质、黄体素与虾青素,超过 11 个共轭双键,吸收光能过剩以多烯振动释放,直接猝灭单线激发态叶绿素并清除¹O₂^[9]。

光合作用产生的其它活性氧 (ROS) 如¹O₂、 \cdot OH、O₂⁻、HOO \cdot 等,与叶黄素循环的紫黄质反应,生成中间环氧玉米黄质,经紫黄质脱环氧酶催化,产生玉米黄质,保护脂质免受氧化,并促进光捕获天线蛋白内非光化学猝灭,保护光合器官免受光损伤与防止光合抑制^[10],有利于光合生物正常的生命

活动。

3.1.2 非光合器官

类胡萝卜素在非光合器官如植物的果实、果皮、种子、根和花,通过次生代谢反应,如被 ROS 氧化、多烯链裂解、顺反异构化、与脂肪酸、糖和蛋白键合等,伴随结构与颜色变化^[6-11],起光保护剂、抗氧化剂、颜色引诱剂等作用^[2]。

类胡萝卜素也参与细胞信号传导,产生脱落酸、独脚金内酯和胡萝卜内脂等植物激素,调节植物生长、种子休眠、胚胎成熟和萌发、细胞分裂和伸长等^[12]。植物在温度、光颜色和强度、土壤成分、氧化压力等应激响应下,类胡萝卜素也是茶叶等合成重要致香物质的前体^[13-14]。一些果实、果皮、种子、树叶在不同季节呈现不同的颜色,引诱鸟类捕食并被传播的红色种子^[2,15],都与类胡萝卜素化学结构随介质与外在条件,发生复杂变化紧密相关。

3.2 动物中的类胡萝卜素

与光合生物光合作用产生 ROS 一样,动物与人呼吸代谢也会持续产生 ROS,低浓度是细胞参与生命活动重要的信号分子,但高浓度对细胞脂质、蛋白质和 DNA 等生物大分子产生氧化损伤,导致慢性炎症。慢性炎症被证实是动物与人类疾病包括癌症、肺部疾病和自身免疫疾病等引起的主要原因^[16]。

具有至少一个未被取代的 β -环类胡萝卜素,如 β -胡萝卜素、 β -隐黄质与玉米黄质,被称为维生素 A 原^[17],动物与人只能通过食物摄入或类胡萝卜素氧化裂解生成维生素 A,它是动物与人不可或缺的营养素^[18]。

大多数动物与人从食物链传递或代谢转化获得的类胡萝卜素,在维生素 A 生成、基因表达、细胞增殖和分化调控、细胞信号传导、上调抗氧化酶和免疫等方面有重要作用^[19-20]。

3.2.1 水生动物

水生动物从食物如藻类和其他动物获取类胡萝卜素,主要有 β -胡萝卜素、墨角藻黄素、多甲藻素、硅藻黄素、异黄素和虾青素及代谢物^(2,21)。

双壳类(牡蛎、蛤、扇贝、贻贝和柜壳)和被囊动物(海鞘)是滤食动物。它们以微藻类如硅藻、甲藻、蓝藻、绿藻为食,并从中获取类胡萝卜素。硅藻

中类胡萝卜素主要是墨角藻黄素,其多个官能团如累积二烯烃、环氧、羰基、乙酰基,经代谢转化呈现多样性结构⁽²¹⁻²²⁾。

多甲藻素含 C37 碳骨架(图 1),是鞭毛藻类重要的红色类胡萝卜素。多甲藻素的累积二烯烃、环氧和内酯环,也易代谢转化⁽²¹⁻²²⁾。

虾青素是甲壳类动物(虾、蟹)的一种特征性海洋类胡萝卜素。许多甲壳类动物摄取膳食藻类的 β -胡萝卜素,通过海胆烯酮、3-羟基海胆烯酮、斑蝥黄质、金盏花红素,合成虾青素^[2,22]。鲤科鲤鱼、鲫鱼和金鱼,能将玉米黄质转换成虾青素。一些不能从类胡萝卜素如 β -胡萝卜素和玉米黄质合成虾青素的海洋鱼类如红鲷鱼、鳕鱼、金枪鱼、黄尾鱼和鲑科鱼类(鲑鱼和鳟鱼),只能从食物链中获取虾青素。几种海洋鱼类的鳍和皮肤呈亮黄颜色,是由于虾青素经玉米黄质代谢,生成的胡萝卜二醇所致⁽²¹⁻²²⁾。

许多海洋无脊椎动物如甲壳类动物,将摄入体内的 β -胡萝卜素转化为虾青素,积累在表皮、甲壳、卵和卵巢,颜色由 β -胡萝卜素黄色变成虾青素红色⁽¹¹⁾。海洋无脊椎动物的虾青素,与蛋白结合呈现红色、蓝色或紫色。在海底光条件下,海洋动物用这些颜色伪装,或作为光感受器,或对光可能的伤害提供防范。

海洋动物对食物类胡萝卜素转化并积累在不同器官,提高了其抗氧化和光保护活性。如虾青素猝灭 $^1\text{O}_2$ 、清除 $\cdot\text{OH}$ 、抑制脂质过氧化作用,强于 β -胡萝卜素^[23],其颜色更适应环境变化。

3.2.2 鸟类

鸟类从食物链获取类胡萝卜素,其羽毛大部分呈亮红色、橙色和黄色。红色羽毛,至少含 10 种类胡萝卜素,羽毛鲜艳的颜色是营养丰富与健康状况的重要信号,有利于吸引异性促进交配。操控雄性斑马雀食物类胡萝卜素,可唤起对应的细胞介导免疫功能变化和性吸引力^[11,24]。

3.2.3 陆地动物

陆地动物机体内类胡萝卜素主要有 β -胡萝卜素、 β -隐黄质、玉米黄质和黄体素及代谢物^[6,11],大多来源于植物性食物。

昆虫是陆地上最多样的动物。蚜虫、粉虱通过从真菌或共生细菌基因转移,获取生物合成基因,可从头合成类胡萝卜素^[25]。蓝绿色蚜虫使用共生细菌基因,合成类胡萝卜素和奎宁^[26],用于环境伪装与保护着色。甲虫和蜻蜓通过蚜虫类食物链,在体内积累与代谢类胡萝卜素。

棒虫不同季节呈现不同颜色,是体内积累的类胡萝卜素因环境等因素引起不同代谢,产生的结构变化^[27]。双斑叶螨为适应过冬漫长的夜晚和更低温度,雌性螨虫进入兼性滞育,体色从微弱的黄色到明亮的橙色,源于体内代谢积累的酮基类胡萝卜素,如3-羟基海胆烯酮、金盏花红素与虾青素等。

哺乳动物从食物链吸收类胡萝卜素能力差异大,人与猴子为更好地适应生存,可同时吸收并积累胡萝卜素和叶黄素^[11],在血液和大脑优先积累 β -隐黄质^[28]。

人体类胡萝卜素主要来自水果和蔬菜,也通过食物链包括家畜、家禽与海洋动物(如牡蛎、蛤、扇贝、贻贝、海胆性腺、鲑鱼和虹鳟鱼)等获取^[29]。人类食物链大约50种多类胡萝卜素,在血液中主要有 β -胡萝卜素、 α -胡萝卜素、番茄红素、 β -隐黄质、黄体素和玉米黄质,占类胡萝卜素90%以上^[28-29]。在人血浆中也发现番茄红素、黄体素和玉米黄质的代谢物^[30-31]。

人体从食物摄取的类胡萝卜素经小肠吸收,经代谢与转化由脂蛋白转运到肝脏、肾上腺、卵巢、皮肤、肺、睾丸、前列腺、皮肤等,发挥各自的功能与作用,促进人体健康。在表面的皮肤和皮下组织,类胡萝卜素以酯化形式,吸收紫外线和猝灭 1O_2 ^[32],有利于皮肤健康与预防皮肤癌^[29,33]。在前列腺中积累番茄红素^[29],可预防前列腺癌。在眼睛,黄体素、玉米黄质作为黄斑色素,吸收大部分光化光,阻止光氧化导致视网膜细胞损伤^[34],预防相关黄斑部疾病^[35]。流行病学研究也表明:摄入各种类胡萝卜素丰富的绿黄色蔬菜和水果,可提高免疫力,大大降低患各种慢性疾病如癌症、心血管疾病、糖尿病、肥胖和一些与生活方式有关的疾病的风险^[11,29]。

一些动物类胡萝卜素不同颜色,还用于种内信号(性信号、社会地位与关系信号)和种间(物种、模

仿和保护色)识别^[11,29]。

4 结 论

类胡萝卜素是自然界所有光合生物与动物包括人所需色素与营养素,具有强大的抗氧化、光保护、着色等功能与生理活性,在维持各生物体持续健康的生命活动中,扮演非常重要的角色。随着科学技术的进步与人们对类胡萝卜素认识的不断提高,资源丰富的类胡萝卜素如番茄红素、 β -隐黄质、黄体素、虾青素和玉米黄质等,必将更加广泛应用于食品、保健、护肤与化妆、医药、饲养等行业,以提高人类生活质量与促进人体健康,造福于人类。

参考文献(References):

- [1] 姜建国,王飞,陈倩,等.类胡萝卜素功效与生物技术[M].北京:化学工业出版社,2008
JIANG J G, WANG F, CHEN Q, et al. Carotenoid Efficacy and Biotechnology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008 (in Chinese)
- [2] MAOKA T. Recent Progress in Structural Studies of Carotenoids in Animals and Plants[J]. Arch Biochem Biophys, 2009, 483(10): 191—195
- [3] KAULMANN A, BOHN T. Carotenoids, Inflammation, and Oxidative Stress-implications of Cellular Signaling Pathways and Relation to Chronic Disease Prevention[J]. Nutr Res, 2014, 34(2): 907—929
- [4] MELO V L D, LEERMAKERS E, DARWEESH S, et al. The Effects of Lutein on Respiratory Health Across the Life Course: A Systematic Review[J]. Clin Nutr ESPEN, 2016(13): 1—7
- [5] ZIELINSKA MA, WESOŁOWSKA A, PAWLUS B, et al. Health Effects of Carotenoids during Pregnancy and Lactation[J]. Nutrients, 2017, 9(8): 838—862
- [6] BRITTON G, LIAAEN-JENSEN S, PFANDER H. Carotenoids Volume 3: Biosynthesis and Metabolism[M]. Birkhäuser: Basel, Switzerland, 1998
- [7] 程明,李志强,姜闯道,等.青稞的光合特性及光破坏防御机制[J].作物学报,2008,34(10): 1805—1811
CHENG M, LI Z Q, JIANG C D, et al. Photosynthetic Characteristics and Light Damage Defense Mechanism of Highland Barley[J]. Acta Agronomy Sinica, 2008, 34

- (10):1805—1811(in Chinese)
- [8] PINNOLA A, DALL O L, GEROTTO C. Zeaxanthin Binds to Light-Harvesting Complex Stress-Related Protein to Enhance Nonphotochemical Quenching in *Physcomitrella Patens*[J]. *The Plant Cell Online*, 2013, 25(9):3519—3534
- [9] DALL O L, CAFFARRI S, BASSI R. A Mechanism of Nonphotochemical Energy Dissipation Independent from Psbs Revealed by A Conformational Change in the Antenna Protein CP26[J]. *The Plant Cell Online*, 2005, 17(4):1217—1232
- [10] CALIANDRO R, NAGEL K A, KASTENHOLZ B. Effects of Altered α -and β -branch Carotenoid Biosynthesis on Photoprotection and Whole-plant Acclimation of *Arabidopsis* to Photo-oxidative Stress[J]. *Plant Cell & Environment*, 2013, 36(2):438—453
- [11] BRITTON G, LIAAEN-JENSEN S, PFANDER H. Carotenoids Volume 4: Natural Functions[M]. Birkhser: Basel Switzerland, 2008
- [12] TSUCHIYA Y, MCCOURT P, LOHMANN J U, et al. Strigolactones: A New Hormone with a Past[J]. *Curr Opin Plant Biol*, 2009, 12(5):556—561
- [13] 曾晓雄. 茶叶中类胡萝卜素的氧化降解及其与茶叶品质的关系[J]. *茶叶通讯*, 1992(1):31—33
ZENG X X. Oxidative Degradation of Carotenoids in Tea and Its Relationship with Tea Quality[J]. *Tea Newsletter*, 1992(1):31—33(in Chinese)
- [14] 宛晓春, 夏涛. 茶树次生代谢[M]. 北京: 科学出版社, 2015
YUAN X C, XIA T. Secondary Metabolism of Tea[M]. Beijing: Science Press, 2015(in Chinese)
- [15] FUJIWARA Y, HASHIMOTO K, MANABE K, et al. Structures of Tobiraxanthins A1, A2, A3, B, C and D, New Carotenoids from Seeds of *Pittosporum Tobira* [J]. *Tetrahedron Lett*, 2002, 43(11):4385—4388
- [16] HUSSAIN S P, HARRIS C C. Inflammation and Cancer: An Ancient Link with Novel Potentials[J]. *Int J Cancer*, 2007, 121(11):2373—2380
- [17] WEBER D, GRUNE T. The Contribution of β -carotene to Vitamin A Supply of Humans[J]. *Molecular Nutrition&Food Research*, 2012, 56(2):251—258
- [18] 江载芳, 申昆玲, 沈颖, 等. 诸福棠实用儿科学(上册)[M]. 第 8 版. 北京: 人民卫生出版社, 2013
JIANG Z F, SHEN K L, SHEN Y, et al. *Zhufutang Practical Pediatrics* [M]. 8th Edition, Beijing: People's Medical Publishing House, 2013(in Chinese)
- [19] KARADAS F, PAPPAS A C, SURAI P F, et al. Embryonic Development within Carotenoid-enriched Eggs Influences the Post-hatch Carotenoid Status of the Chicken [J]. *Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology*, 2005, 141(2):244—251
- [20] 吴灿杰. β -隐黄质的抑癌与免疫增强作用分子机制研究[D]. 武汉: 华中农业大学, 2013
WU S J. Molecular Mechanism of Anti-tumor and Immune-enhancing Effects of β -cryptoxanthin[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013(in Chinese)
- [21] MAOKA T. Carotenoids in Marine Animals [J]. *Mar Drugs*, 2011(9):278—293
- [22] MATSUNO T. Aquatic Animal Carotenoids[J]. *Fish Sci*, 2001, 67(5):771—789
- [23] MAOKA T, NISHINO A, YASUI H, et al. Antioxidative Activity of Mytiloxanthin: A Metabolite of Fucoxanthin in Shellfish and Tunicates[J]. *Marine Drugs*, 2016, 14(5):93—1470
- [24] BLOUNT J D, Metcalfe N B, Brikhead T R, et al. Carotenoid Modulation of Immune Function and Sexual Attractiveness in Zebra Finches [J]. *Science*, 2003, 300(5616):125—127
- [25] MORAN N A, JARVIK T. Lateral Transfer of Genes from Fungi Underlies Carotenoid Production in Aphids [J]. *Science*, 2010, 328(4):624—627
- [26] TSUCHIDA T, KOGA R, HORIKAWA M, et al. Symbiotic bacterium modifies aphid body color [J]. *Science*, 2010, 330(11):1102—1104
- [27] MATSUNO T, MAOKA T, TORIIMINAMI Y. Carotenoids in the Japanese Stick Insect *Neophyrosea Japonica* [J]. *Comp Biochem Physiol* 1990, 95(2):583—587
- [28] NISHINO A, ICHIHARA T, TAKAHA T, et al. Accumulation of Paptika Carotenoid in Human Plasma and Erythrocytes[J]. *J Oleo Sci*, 2015, 64(12):1135—1142
- [29] BRITTON G, LIAAEN-JENSEN S, PFANDER H. Carotenoids Volume 5: Nutrition and Health [M]. Birkhser: Basel, Switzerland, 2009
- [30] KHACHIK F, BEECHER G R, GOLI M B, et al.

- Separation and Identification of Carotenoids and Their Oxidation Products in the Extracts of Human Plasma[J]. *Anal Chem*, 1992, 64(7):2111—2122
- [31] KHACHIK F, PFANDER H, TRABER B. Proposed Mechanism for the Formation of Synthetic and Naturally Occurring Metabolites of Lycopene in Tomato Products and Human Serum [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46(10):4885—4890
- [32] WINGERATH T, SIES H, STAHL W. Xanthophyll Esters in Human Skin [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1998, 355(1):271—274
- [33] HEINEN M M, HUGHES M C, IBIEBELE T I, et al. Intake of Antioxidant Nutrients and the Risk of Skin Cancer[J]. *Eur J Cancer*, 2007, 43(10):2707—2716
- [34] ALVES R A, SHAO A. The Science Behind Lutein [J]. *Toxicology Letters*, 2004, 150(11):57—83
- [35] NWACHUKWU I D, UDENIGWE C C, ALUKO R E. Lutein and Zeaxanthin: Production Technology Bioavailability Mechanisms of Action Visual Function and Health Claim Status [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 49(2):74—84

Carotenoid Structure, Function and Physiological Activity in Plants and Animals

REN Jian-min

(School of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: Carotenoids are widely synthesized in all photosynthetic organisms and some non-photosynthetic prokaryotes, fungi and a few animals. In photosynthetic organisms, carotenoids, like chlorophyll, are essential pigments for photosynthesis and photo-protection. In non-photosynthetic organs, they act as photoprotectants, antioxidants, color attractants and the precursors of plant hormone synthesis, which is conducive to the normal life activities of photosynthetic organisms. For most animals and humans, carotenoids are transferred, accumulated and metabolized by the food chain, presenting complex and diverse structures. They have the properties of scavenging free radicals, antioxidants, generating vitamin A, regulating cell signaling pathways to upregulate antioxidant enzymes and so on, so as to prevent diseases and promote the health of the body. Carotenoids' color is used for some animal sexual attraction, camouflage, photo-protector, identification of species and social relations.

Key words: carotenoid; function; physiological activity

责任编辑:田 静

引用本文/Cite this paper:

任建敏. 类胡萝卜素结构及在动植物中的功能与生理活性研究[J]. 重庆工商大学学报(自然科学版), 2021, 38(2):102—107
REN J M. Carotenoid Structure, Function and Physiological Activity in Plants and Animals [J]. *Journal of Chongqing Technology and Business University (Natural Science Edition)*, 2021, 38(2):102—107