

海藻中类胡萝卜素的研究综述*

刘晓妹 范 晓 韩丽君

(中国科学院海洋研究所)

海藻中的色素大致可分为三部分:叶绿素(Chlorophyll)、类胡萝卜素(Carotenoid)和藻胆蛋白(Phycobiliprotein),海藻中除含有与高等植物共有的一些色素外,还含有进化较为低级的特殊色素。类胡萝卜素是海藻中分布最广泛、最重要的一类色素。据有关专家保守估计,每年全球天然类胡萝卜素的总产量约为 10^8 t(Zechmeister, 1958),而褐藻黄素是最丰富的一种类胡萝卜素,且是许多海藻的特征色素。由于类胡萝卜素功能的多样性、分布的广泛性和性质的独特性,因而使之成为化学、生物化学、生物学、药物学和物理学,以及其它分支学科交叉研究的一个重要课题。本文根据国内外有关研究结果,较全面、系统地综述了各种海藻中类胡萝卜素的结构、分类、性质和功能等,并对其在食品、医疗等方面的应用进行了展望。

一、结构与分类

类胡萝卜素是一类碳氢化合物及其衍生物的总称,多为由八个异戊二烯单位结合而成的四萜,以首尾相连,只有在分子的中心尾尾相对,以使 C_{40} 骨架成为一个对称的整体(Weedon, 1971)。通常认为开链化合物番茄红素是类胡萝卜素的主要前体,而其他的类胡萝卜素可通过加氢作用、脱氢作用、环化作用及氧化作用,或这些作用方式的任意组合衍生而来(Weeks *et al.*, 1972)。

海藻中的类胡萝卜素通常分为三类:胡萝卜素、叶黄素(或氧化胡萝卜素)和类胡萝卜素酸。所有这些色素都含有相同的生色团,且都具有较弱的荧光,特别是在稀溶液中。

胡萝卜素是一类不饱和的碳氢化合物,分子通式为 $C_{40}H_{56}$,不溶于水,但溶于苯、 CS_2 、丙酮和石油醚(纪明侯, 1997),吸收蓝光和绿光,且传送黄光和红光,它们吸收光是由于其长的、多分支的碳链上一系列不稳定的单键或双键的存在,且随着双键数目的增多,色素的颜色变红、变深。在海藻中发现的胡萝卜素分子的碳链末端通常卷曲成环状。

叶黄素在海藻色素中为数最多,它是胡萝卜素氧化的衍生物,与后者在光谱吸收特性

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 3478 号。

收稿日期:1998 年 3 月 18 日。

上相似,能溶于有机溶剂(石油醚、丙酮和乙醇)(纪明侯,1997)。叶黄素含有1—8个氧原子,所有氧原子均以—OH形式存在,可通过化学组成,或通过在不相溶的溶剂中相对溶解度的不同来与胡萝卜素区分。如在胡萝卜素的石油醚溶液中加入90%的乙醇振荡,叶黄素溶解在乙醇中,而胡萝卜素则留在石油醚中。若加入85%的磷酸,叶黄素会从石油醚溶液中析出,而胡萝卜素仍留在里面,但是这两种色素在强酸的作用下会慢慢地分解。

类胡萝卜素酸由含不稳定的单键或双键的碳链组成,和胡萝卜素、叶黄素相似。这种碳链末端是两个酸性羧基。

海藻中的天然类胡萝卜素几乎都是最稳定的反式构型,偶尔会有不太稳定的顺式异构体,这些不稳定的异构体是从稳定形式衍生而来的,通过在其名称前加“新”来命名(Strain,1951)。

二、分 布

1. 绿藻门

绿藻门的藻类通常含有和高等植物叶绿体中相同的主要类胡萝卜素,有 β -胡萝卜素、叶黄素、三色堇黄素、新叶黄素(Goodwin,1971;Strain,1968)和玉米黄素(Hager *et al.*, 1970)。玉米黄素是一种在高等植物叶绿体中偶尔含有的少量组分,但在绿藻门中却分布广泛。通常也可以检测到少量的 α -胡萝卜素, α -胡萝卜素: β -胡萝卜素的比值约为1:20,然而*Chlamydomonas agloeformis*中却含有较多 α -胡萝卜素。叶黄素和胡萝卜素的比值在*Chlamydomonas reinhardi*中是1:3,而在*Nannochloris atomus*中却达到5.5:1。

一种高等植物中不存在的色素——绿藻黄素少量地存在于绿藻门的绿藻纲和羽藻纲的四个不同目中,该色素的特点是C-19上的一个链内甲基被氧化成羟甲基。

另外,管状绿藻的叶绿体还能合成一种在C-8上含有酮基的特殊叶黄素——管藻黄素,由Walton等(1970)确定为3,19,3'-三羟基-7,8-二氢- β , ϵ -胡萝卜素,并首次由Strain等(1971a)描述,管藻黄素连同它的酯-管藻素最常出现在蕨藻纲(管藻素由管藻黄素酯化而来)。有的管状绿藻还含有环氧叶黄素(Kleinig,1969),并且 α -胡萝卜素的含量比 β -胡萝卜素要多。偶尔还会有少量的 β -隐藻黄素、 β -隐藻黄素环氧化物和蒲公英黄质等存在。

2. 红藻门

碳氢化合物 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素,以及它们相应的3-羟基衍生物叶黄素和玉米黄素(Strain,1958,1966)是红藻中普遍存在的类胡萝卜素形式,都具有与高等植物相应色素相同的手性。它们一般在含量上有很大的区别,如玉米黄素通常超过叶黄素,而在绿藻门中却很少有这种情况。在*Polysiphonia collinsii*,*Porphyridium aerugineum*,*P. cruentum*和*Asterocytis ramosa*中叶黄素似乎不存在。 α -胡萝卜素经常在量上超过 β -胡萝卜素,特别是在红叶藻科中 β -胡萝卜素往往缺乏,甚至不存在。通常,红藻中叶黄素类的含量高于胡萝卜素类。

在红藻中类胡萝卜素有相对较简单的定性分布,如 α -胡萝卜素和 β -胡萝卜素、叶黄素和玉米黄素,虽然在某些地区分布很广泛,但却并不普遍。在夏威夷的*Acanthophore spicifere*和*Gracilaria lichenoides*中,环氧叶黄素花药黄质为主要色素(Aihara *et al.*, 1968),然而在美国加利福尼亚州的*G. sjoesledtii*(Strain,1958)和澳大利亚的*G. edulis*

(Strain, 1966)中却没有检测出该色素。据报道,在 *Halosaccion glandiforma* 中曾发现过三色堇黄素(Strain, 1958), *Nemalion multifidum* 中有可能存在新叶黄素,但这些尚需确证。

红藻门的类胡萝卜素有一个明显区别于其他海藻的性质,即很少出现环氧化物。

3. 褐藻门

褐藻门的主要色素通常是褐藻黄素、 β -胡萝卜素、三色堇黄素和微量的呋喃色素,其中袍藻黄素(Jensen, 1966)是主要的。世界海洋中,每年海藻中类胡萝卜素的全部产量为 1.2×10^7 t 或 360 mg/m^2 ,其中有 6.8×10^6 t 是褐藻黄素,数量是丰足的。从所得到的褐藻门的海藻中没有发现 α -胡萝卜素。通常,胡萝卜素类的含量高于叶黄素类,而褐藻黄素含量比胡萝卜素和叶黄素的总和都要多,这是褐藻的特点。

天然存在的褐藻黄素都是反式构型,偶尔报道有微量的顺式形式可能是人工产物。在一些褐藻中可检测到微量的硅藻黄素和硅甲藻黄素(Jensen, 1966; Strain, 1966),并且它们不是硅藻污染的结果。硅藻黄素和硅甲藻黄素在褐藻门中出现的频率比在金藻门中更高些。

4. 甲藻门

甲藻门的特征色素为多甲藻素(Strain *et al.*, 1971b)。多甲藻素的结构与褐藻门的特征色素——褐藻黄素有所不同,它失掉了三个链内碳原子(曾被当作褐藻黄素的 C-12, 13 和 20),这在天然存在的类胡萝卜素中是惟一的形式。有许多关于褐藻黄素在甲藻门中存在的报道(Riley, 1965),如在 *Gymnodinium veneficium*, *Peridinium foliaceum*, *P. balticum* 中都曾分离出顺式异构体——新褐藻黄素。在 *Peridinium foliaceum* 和 *P. balticum* 中褐藻黄素的存在比多甲藻素更令人感兴趣,因为前者都含有两个核,一个是腰鞭核,一个是特征的真核。

在甲藻门所合成的全部类胡萝卜素中多甲藻素占 38%—84%,在大多数甲藻中与多甲藻素相伴存在的还有 β -胡萝卜素、硅藻黄素、甲藻黄素、硅甲藻黄素、吡咯黄素和多甲藻醇等。这些色素的特性包括呋喃的键合(硅甲藻黄素、甲藻黄素)和乙酰基团的存在(多甲藻素、吡咯黄素、甲藻黄素)。

5. 金藻门

(1)黄藻纲:1930年,首次报道了在 *Chlorobotrys stellata* 中含有叶黄素(Strain *et al.*, 1970),而且它是主要色素,曾被认为是叶黄氧茂素,这种色素也存在于 *Botrydium granulatum* 中。后来的研究还揭示了黄藻纲中所有种类都含有 β -胡萝卜素,并且除一种外,还含有在 7,8 和(或)7',8' 位置上有呋喃的三种特殊叶黄素:硅甲藻黄素、硅藻黄素和杂黄素(Strain *et al.*, 1970)。无隔藻黄素以不完全的酯的形式经常存在,但并不总是存在,新叶黄素只报道过一次。

(2)金藻纲: *Ochromonas* 这个种被仔细地研究过,在 *O. danica* 和 *O. stipitata* 中包含有 β -胡萝卜素、三色堇黄素、褐藻黄素、环氧玉米黄素和玉米黄素,并且 β -隐藻黄素、 β -褐藻黄素-5,6-环氧化物也少量地存在于 *O. stipitata* 中。这一纲的另一种 *Pseudopedinella* sp. 中也合成褐藻黄素(Allen *et al.*, 1960)。

(3)定鞭藻纲:很明显,在除 *Emeliana huxleyi* 以外的所有种类中都存在褐藻黄素(Allen *et al.*, 1960),在 *E. huxleyi* 中它被 19-T-乙酰基-氧化褐藻黄素替代。总之,褐藻

黄素或其衍生物是主要的类胡萝卜素组分。*Isochrysis galbana* 和 *Pavlova lutheri* 中出现了 4-酮海胆酮和角黄素是专家们没有预料到的。

(4)硅藻纲:在纯培养的硅藻中类胡萝卜素的分布与褐藻很相似,主要为 β -胡萝卜素、硅藻黄素、硅甲藻黄素和褐藻黄素(Strain,1951,1958,1966)。少见的 ϵ -胡萝卜素存在于 *Nitzschia closterium* 和 *Navicula pelliculosa* 中。随养殖时间的加长,*Phaeodactylum tricornutum* 中褐藻黄素的含量下降,而硅甲藻黄素却上升, β -胡萝卜素的含量在整个过程中保持不变。

6. 蓝藻门

此门中的特征类胡萝卜素是 β -胡萝卜素、海胆酮和玉米黄素。在 *Aphanizomenon flos-aquae* 中角黄素为主要色素。有一些蓝藻可合成类胡萝卜素糖苷,这种类型的色素主要有蓝藻叶黄素、颤藻黄素和束丝藻素。除个别种外,海胆酮几乎可在所有蓝藻中找到(Hertzberg *et al.*, 1971)。颤藻黄素首次是从 *Oscillatoria rubescens* 中分离出来的(Karrer *et al.*, 1944),为番茄红素的二糖苷衍生物,束丝藻素是从 *Aphanizomenon flos-aquae* 中分离出来的(Goodwin, 1957)。从颤藻中检出微量 γ -胡萝卜素和番茄红素,有时还能检出 β -胡萝卜素氧化物和异隐藻黄素(Francis *et al.*, 1972)。在 *Nostoc commune*, *Calothrix parietina*, *Anacystis nidulans* 和 *Synechococcus elongatus* 中可检测出眉藻黄素和念珠藻黄素(Strain *et al.*, 1970)。

三、性 质

类胡萝卜素是一类脂溶性的黄色色素,大多数都有很明亮的颜色,这是由于分子中含有由共轭双键组成的特征生色团的缘故。在光合作用细胞和细胞器中发现的大多数类胡萝卜素通常位于光合作用膜内,不能自由流动,非共价结合在光合作用反应中心和光捕获复合物上。

类胡萝卜素的内在不稳定性使它们对光、氧、热、酸十分敏感,虾青素、褐藻黄素、多甲藻素等色素甚至对碱都特别敏感,还可以在溶液中自发地形成异构体(Simon *et al.*, 1984)。当直接暴露于阳光或紫外光下时,会引起顺-反光异构化作用,导致类胡萝卜素的光破坏。由于许多类胡萝卜素的热不稳定性,在处理类胡萝卜素的过程中加热只能用在绝对必要时。若需要移走提取和纯化过程中的溶剂,选择低熔点的溶剂是很重要的。通常,在移走溶剂时应避免延长加热类胡萝卜素溶剂的时间,最好采用减压条件下的旋转蒸发,而不是传统的蒸馏(Davis, 1978)。

通常提取所用的天然生物材料必需尽可能的新鲜和未受损,如果不能立即使用新鲜组织,应在 -10°C 保存。大多数类胡萝卜素都是不稳定的,极易受到破坏,对其进行的所有操作应在下列条件中进行:(1)惰性气体(N_2 或真空)中;(2)低温(室温 $\sim -20^{\circ}\text{C}$);(3)黑暗或漫反射光中;(4)非酸性条件和使用新提纯的无过氧化物的溶剂。类胡萝卜素应在 N_2 和冷冻条件下以固体形式保存,从天然物质中分离类胡萝卜素的方法主要由生物材料的性质、溶剂提取的容易性,以及类胡萝卜素的性质和相对重量来决定(Liaaen-Jensen, 1971)。

四、功能

1. 在光合作用组织中的功能

类胡萝卜素在植物中的功能与其吸收可见光的能力有关。在光合作用组织中,它们有两个很明确的作用:a. 参与光合作用过程本身,作为辅助性的光捕获色素,能延长驱动光合作用的光的光谱范围,这个功能依赖于类胡萝卜素的三重线态;b. 保护光合作用组织免受光敏氧化作用,这依赖于类胡萝卜素激发的单线态。

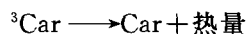
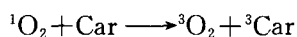
(1)光合作用中的光吸收和能量转移:Warburg 等(1923)最早做了关于类胡萝卜素吸收的光可被光合作用利用的实验,实验结果表明,在绿藻和高等植物中类胡萝卜素吸收光的能量转移效率较低,约有 50%,而在含有特殊类胡萝卜素——褐藻黄素的褐藻和硅藻中,这种能量转移效率和叶绿素的一样。相比较,红藻和蓝、绿藻中类胡萝卜素吸收的光用于光合作用的效率最低。

类胡萝卜素的光收集和能量转移的功能与光系统Ⅱ有关,它能有效地将其吸收的光传递给叶绿素,但并不是作为光合作用的功能成分。

虽然植物和其他有机体的光合作用反应中心对光能到化学能的转化起作用,但反应中心色素分子实际上仅吸收一小部分光,天线色素系统的单线态-单线态能量转化的 99%都用于反应中心。有机体的天线色素有多种,但类胡萝卜素多烯吸收的光占大部分,且被广泛地用于多个反应中。通常,类胡萝卜素的单线态将兴奋传给叶绿素分子,然后再由叶绿素分子将激发能传递给反应中心(Devens *et al.*, 1993)。

(2)光保护作用:类胡萝卜素在光合作用组织中的作用是保护其免受光动力敏化作用的破坏,这是由于它有足够的浓度能在开始形成叶绿素时稳定质体。若植物缺乏有色的类胡萝卜素时将会在光和氧的联合作用下被破坏,甚至死亡。这个功能依赖于它们的单线激发态。

在某些条件下,如暴露在光下,大多数光合作用有机体不可避免地会产生叶绿素的三重激发态。对于由基态三重线态的氧形成单线态的氧,叶绿素的三重线态是很好的敏化剂。单线态氧的能量比基态高,是一种高反应性的分子,可和双层脂膜反应,并破坏脂膜和机体其他的关键组成部分,如蛋白质的失活、DNA 的损伤等,因此,单线态氧的产生有很大的潜在性危害。类胡萝卜素可通过一个三重线态-三重线态的能量传递过程消除单线态氧的产生,这样就可以淬灭叶绿素的三重线态,或者类胡萝卜素自身通过能量传递或化学反应来淬灭单线态氧。类胡萝卜素从三重线态无害地回到基态,并放出热量(Devens *et al.*, 1993)。



光保护作用的主要机制如下:a. 类胡萝卜素对三重线态敏化剂的淬灭;b. 类胡萝卜素对 $^1\text{O}_2$ 的淬灭;c. 类胡萝卜素对自由基反应的抑制。也就是类胡萝卜素作为光保护剂抵抗光、氧和光敏色素的有害作用,或作为化学反应物抵抗细胞所产生的化学物质引起的氧

化损伤。

类胡萝卜素的光保护效率与其分子中共轭双键的数目之间有重要联系,含有 9 个或更多个共轭双键的类胡萝卜素是单线态氧($^1O_2$)的有效淬灭剂,而含有 7 个或更多个共轭双键则是三重线态氧的有效淬灭剂(Goodwin,1988)。

2. 在非光合作用组织中的功能

类胡萝卜素在一些非光合作用组织中也同样起到保护膜组织不被光动力破坏致死的作用,但机制和在光合作用组织中有所不同。

3. 其他生物学功能

(1)基因的激活:最近,研究人员发现某些类胡萝卜素可激活基因的表达,这些基因是产生联接蛋白 43 的信息密码,该蛋白是细胞与细胞之间相互联系的缝隙连接上的一种必不可少的组成部分, β -胡萝卜素和角黄素具有这种能力。类胡萝卜素对该基因的激活作用与其抗氧化能力之间没有联系,且其在基因表达上的效果相对独立于任何前 V_A 活性(Adrienne,1993)。

(2)前 V_A 活性:众所周知类胡萝卜素的功能就是它们能通过代谢转变为具有生物活性的化合物视黄酸,通常发生这种转变反应的类胡萝卜素被称为前 V_A 类胡萝卜素。该转变发生的最初部位是在肠壁,转变过程中涉及到由 β -胡萝卜素-15,15'-双加氧酶催化的中心分裂。现在的研究结果表明还有另外的机制,是指非中心分裂途径涉及到 β -脱辅基-类胡萝卜素的形成。以上两种过程都会导致视黄醛的形成,然后再采用不稳定的还原作用生成视黄醇(V_A),或稳定的氧化作用生成视黄酸。对于视黄酸的生成有相当严格的要求,这里的催化酶要求至少含有一个不可替代的 β -紫罗酮环。角黄素不能作为双加氧酶的替代物,不能转换成视黄醇,因此也就不是前 V_A 类胡萝卜素。因为这种代谢的限制,角黄素被广泛地用于细胞和动物研究中,以帮助确定类胡萝卜素的作用是由于它们的前 V_A 活性,还是由于类胡萝卜素分子自身的内在性质。最近,Olson(1989)对类胡萝卜素代谢方面进行了综述。

(3)免疫活性:有一些关于食用类胡萝卜素会使免疫活性发生改变的报告。Seifter 等(1981)报道了口服类胡萝卜素可增强免疫功能。随后,他们又阐述了饮食中的 β -胡萝卜素可延缓移入大鼠体内的肿瘤的生长,另外,他们还得到了由有关病毒引起的肿瘤退化的结果。Moriguchi 等(1985)报道了用类胡萝卜素处理离体的人类淋巴细胞,可抑制促进细胞分裂素的增殖反应。据 Bendich 等(1986)报道,饮食中的 β -胡萝卜素和角黄素可提高分离的 T-和 B-淋巴细胞对各种促细胞分裂素的反应,并且认为这些反应代表了类胡萝卜素一个内在的功能。Tomita 等(1987)提供了非常可信的证据表明口服类胡萝卜素可增强大鼠抵抗同源肿瘤的免疫能力,这种效果在抵抗非同源性肿瘤的动物中不明显,但类胡萝卜素确实能刺激肿瘤特种抗原的产生。

现在仍需解决的是类胡萝卜素是怎样发挥增强免疫功能的?可以肯定的是,由于膜的氧化破坏限制了免疫反应,可能是类胡萝卜素在这种反应中作为膜抗氧化剂在起作用。最近,Bendich(1988)对类胡萝卜素和免疫系统相关领域的研究进行了综述。

五、应用前景

1. 医学上的用途

为了更好地利用类胡萝卜素的功能,有关人员对其在人类健康方面的活性做了许多研究,包括化学保护、心血管疾病、预防白内障以及免疫反应等方面的效果。

(1)化学保护:类胡萝卜素作为化学保护剂可抵抗由植物自身叶绿素的光敏氧化作用引起的有害作用,因而它们可作为某些由光引起的皮肤病的保护剂。类胡萝卜素在生物系统中的保护作用机理包括失活由电激活的单线态氧($^1\text{O}_2$),失活反应性的化学物质如过氧化物自由基和烷氧基,这些物质产生于细胞内,并可能会引起有害的氧化作用。类胡萝卜素的保护功能与直接的抗氧化活性或与对细胞内抗氧化水平的调节有关(Paola *et al.*, 1992b)。

(2)抗癌活性:由于类胡萝卜素自身的抗氧化活性和缺乏毒性,因而可以抗癌。

从大约一百例流行病学研究所积累的数据中得到了一致的结果,即最大量地摄入富含类胡萝卜素的食物患癌症的危险系数最低,包括那些影响肺、口腔、胃和食道的癌症。在最易患癌症的危险人群中,血清 β -胡萝卜素的水平经常很低。 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、叶黄素、番茄红素、玉米黄素和隐藻黄素的高血清水平能降低患癌的危险性,其中 β -胡萝卜素的功能最强。一些研究表明,补充 β -胡萝卜素能减少口内前癌症病灶和防止复发(Adrianne, 1993)。

类胡萝卜素是一种抗致癌因子,它是通过抑制单线态氧或直接和参与脂类过氧化作用的过氧化物自由基反应来起作用的。许多因素都可以影响这些色素的抗氧化活性。 β -胡萝卜素的抗氧化活性依赖于氧的浓度,在低氧浓度时它是一种有效的抗氧化剂,而在高氧浓度时它能变成一种前氧化物。类胡萝卜素的结构在决定其抗氧化活性上也是很重要的,角黄素和虾青素在 β -紫罗酮环的4-和4'-位置上由氧基团取代了氢原子,而不是在3(3')-位置上对羟基作相同的取代,这增强了含有 β -紫罗酮环的类胡萝卜素对过氧化物自由基的捕获效率,而且它们比不含氧基团的 β -胡萝卜素和玉米黄素能更有效地抑制氢过氧化物的形成。角黄素和虾青素自动催化氧化的速率比 β -胡萝卜素和玉米黄素慢,这些结果表明角黄素和虾青素在稳定捕获的自由基上比 β -胡萝卜素是更有效的抗氧化剂(Paola *et al.*, 1992 a)。另外,它们抗氧化活性的有效性依赖于自由基的产生环境,离体实验证明类胡萝卜素在亲脂环境中对自由基的清除能力比在亲水环境中强,且类胡萝卜素和自由基之间的相互作用受膜结构和脂不饱和度的影响。在相似的实验条件下,肝微粒体膜比红细胞膜能更好地受到类胡萝卜素的保护。膜上抗氧化物之间的相互作用也影响类胡萝卜素的抗氧化活性(Paola *et al.*, 1994)。

(3)抗心血管疾病:补充 β -胡萝卜素可很好地降低心血管疾病的发生机率,因而研究人员对 β -胡萝卜素和其他类胡萝卜素在影响心血管功能方面做了进一步的研究,有发现表明, β -胡萝卜素可改变脂蛋白a的氧化修饰。

类胡萝卜素已显示出可改变巨噬细胞的功能。巨噬细胞可被转运到泡沫细胞中,该细胞是动脉粥样硬化的血小板的必需组分。巨噬细胞也可产生某些形式的氧,并可控制其他免疫细胞的功能。类胡萝卜素保护心血管的其他可能机制包括LDL浓度的升高和(或)血

小板功能及纤维形成的改变(Adrianne,1993)。

(4)抗白内障:高摄入富含类胡萝卜素的饮食和降低白内障发生的危险之间有重要联系。在眼睛里发现的两种类胡萝卜素、叶黄素和玉米黄素可以淬灭单线态氧,并降低晶体蛋白的氧化压力(Adrianne,1993)。

(5)抗光敏作用: β -胡萝卜素和其他缺乏 V_A 活性的类胡萝卜素能淬灭单线态氧,且可保护实验动物免受由 UV 引起的炎症和某些癌症。临床上,补充 β -胡萝卜素被成功地用于治疗遗传性光敏度无序症(Adrianne,1993)。

(6)增强免疫:细菌和细胞的研究表明,类胡萝卜素可作为抗诱变剂或阻止恶性肿瘤转化,大多数动物的研究都证明这个观点,即饮食中的类胡萝卜素能阻止由紫外线或由化学致癌因子和紫外线联合作用引起的皮肤肿瘤的出现,也可以对由致癌因子引起的内部肿瘤起一定的作用。发展迅速的新领域之一就是类胡萝卜素可以作为增强免疫力的试剂,以阻止肿瘤的发展和扩散(Krinsky *et al.*,1986)。

(7)主要的 V_A 资源:类胡萝卜素的传统生物学功能就是 β -胡萝卜素和有着不可替代的 β -紫罗酮环的其他类胡萝卜素作为前 V_A 的功能,人们最早利用类胡萝卜素也就是为了防止和纠正 V_A 的缺乏。人类和其他动物一样不能合成 V_A ,因此饮食中的类胡萝卜素成为人类主要的 V_A 来源(Micheline,1982)。

2. 农业上的用途

类胡萝卜素对于光合作用有机体的生存是必需的,所以类胡萝卜素生长的抑制剂是有效的除莠剂(Richard *et al.*,1993)。

3. 制药业上的用途

类胡萝卜素可用于糖衣药片的染色。根据类胡萝卜素用量的多少,可以得到以下的颜色(Isler,1971):

β -胡萝卜素:黄 $\rightarrow$ 深桔黄

β -脱辅基-8'-类胡萝卜素酸乙酯:黄 $\rightarrow$ 桔黄

β -脱辅基-8'-胡萝卜素醇:桃红 $\rightarrow$ 棕红

角黄素:桃红 $\rightarrow$ 红

4. 其他用途

类胡萝卜素在化妆品的生产中也有潜在用途,如作为悬浊液、乳液、洗液、唇膏和粉饼的固色剂等(Isler,1971)。

参 考 文 献

纪明侯,1997,海藻化学,科学出版社,470—482。

Adrianne Bendich,1993,Biological Functions of Dietary Carotenoids,*Ann. N. Y. Acad. Soc.*,691:61—63.

Aihara, M. S. and H. Y. Yamamoto,1968,Occurrence of antheraxanthin in two Rhodophyceae *Acanthophora spicifera* and *Gracilaria lichenoides*,*Phytochem*,7:497—499.

Allen, M. B., T. W. Goodwin and S. Phagpolngarm,1960,Carotenoid distribution in certain naturally occurring algae and in some artificially induced mutants of *Chlorella pyrenoidosa*,*J. Gen. Microbiol.*,23:93—103.

Bendich, A. and S. S. Shapiro,1986,Effect of β -carotene and Canthaxanthin on the Immune Responses of the Rat,*J. Nutr.*,116:2254—2262.

Bendich, A.,1988,A Role for Carotenoids in Immune Function,*Clin. Nutr.*,7:113—117.

- Davis, B. H. , 1978, Carotenoids, In: Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments (Goodwin, T. W. , ed.), Academic Press, London, Vol. 2, 2nd, 38—165.
- Devens Gust, Thomas A. Moore and Ana L. Moore, 1993, The photochemistry of carotenoids, *Ann. N. Y. Acad. Soc.* , 691: 32—47.
- Francis, G. W. and L. N. Halfen, 1972, γ -Carotene and lycopene in *Oscillatoria princeps*, *Phytochem.* , 11: 2347—2348.
- Goodwin, T. W. , 1957, The nature and distribution of carotenoids in some blue-green algae, *J. Gen. Microbiol.* , 17: 467—473.
- Goodwin, T. W. , 1971, Algal carotenoids, In: Aspects of Terpenoid Chemistry and Biochemistry (Stewart, W. D. P. , ed.), Blackwell Scientific Publications, 176—205.
- Goodwin, T. W. , 1988, Plant Pigments, Academic Press, 231—251.
- Hager, A. and Stransky, H. , 1970, Das carotenoidmutter und die Verbreitung des lightinduzierten Xanthophyllcyclus in Verschiedenen Algenklassen, Grünalgen, *Arch. Microbiol.* , 72: 68—83.
- Hertzberg, S. , S. Liaaen-Jensen and H. W. Siegelman, 1971, The carotenoid of bluegreen algae, *Phytochem.* , 10: 3121—3127.
- Isler, O. , 1971, Carotenoids, Birkhauser Verlag, Basel, Switzerland, 762.
- Jensen, A. , 1966, Carotenoids of Norwegian brown seaweeds and of seaweed meals, *Norweg. Inst. Seaweed Res.* , Report No. 13.
- Karrer, P. , and J. Rutschmann, 1944, Beitrag zur kenntnis der carotenoide aus *Oscillatoria rubescens*, *Helv. Chim. Acta* , 27: 1691—1695.
- Kleinig, H. , 1969, Carotenoids of siphonous green algae; a chemotaxonomic study. , *J. Phycol.* 5: 281—284.
- Krinsky, N. I. , M. M. Mathews-Roth and R. F. Taylor, 1986, Carotenoids, Chemistry and Biology, Plenum, New York, 279—291.
- Liaaen-Jensen, S. , 1971, In: Carotenoids (Isler, O. , ed.), Birkhauser, Basel, 63—73.
- Micheline M. Mathews-Roth, 1982, Medical applications and uses of carotenoids, In: Carotenoid Chemistry and Biochemistry (Britton G. , Goodwin, T. W. , eds.), Pergamon Press, Oxford, 297.
- Moriguchi, S. , Jackson, J. C and R. R. Watson, 1985, Effects of Retinoids on Human Lymphocyte Functions in vitro, *Human Toxicol.* , 4: 365—378.
- Olson, J. A. , 1989, Provitamin A Function of Carotenoids; The Conversion of β -carotene into Vitamin A, *J. Nutr.* , 119: 105—108.
- Paola Palozza and N. I. Krinsky, 1992a, Astaxanthin and canthaxanthin are potent antioxidants in a membrane model, *Arch. Biochem. Biophys.* , 297(2): 291—295.
- Paola Palozza and N. I. Krinsky, 1992b, Antioxidant effects of carotenoids in *Vivo* and in *Vitro*: an overview, In: Methods in Enzymology (Colowich, Sidney P. and Kaplan, Nathan O. , eds.), N. Y. Academic Press, Vol. 213, Carotenoids, Part A, 403—420.
- Paola Palozza and N. I. Krinsky, 1994, Antioxidant Properties of Carotenoids, In: Retinoids; From Basic Science to Clinical Application (M. A. Livrea and G. Vidali, eds.), Birkhaeuser Verlag Basel, Switzerland, 35.
- Richard J. Cogdell and Alastair T. Gardiner, 1993, Functions of carotenoids in photosynthesis, In: Methods in Enzymology (Colowick, Sidney P. and Kaplan, Nathan O. , eds.), N. Y. Academic Press, Vol. 214, Carotenoids, Part B, 185—193.
- Riley, J. P. and T. R. S. Wilson, 1965, The use of thin-layer chromatography for the separation and identification of phytoplankton pigments, *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* , 45: 583—591.
- Seifter, E. , Returra, G. and S. M. Levenson, 1981, Carotenoids and Cell-Mediated Immune Responses, In: The Quality of Foods and Beverages (Charalambors, G. and Inglett, G. , eds.), New York, Academic Press, 335—347.
- Simon W. Wright and John D. Shearer, 1984, Rapid extraction and high-performance liquid chromatography of chlorophylls and carotenoids from marine phytoplankton, *J. Chromatogr.* , 294: 281—295.
- Strain, H. H. , 1951, The pigments of algae, In: Mannual of Phycology (Smitch, G. M. , ed.), Ronald Press Co. , New

- York, 245—246.
- Strain, H. H. , 1958, Chloroplast pigments and chromatographic analysis. 32nd Annual Priestley Lecture. Penn. State Univ. Algal Physiology and Biochemistry (Stewart, W. D. , ed.), Blackwell Scientific Publications, London, 176—205.
- Strain, H. H. , 1966, Fat soluble chloroplast pigments: Their identification and distribution in various Australian plants, In: Biochemistry of Chloroplasts (Goodwin, T. W. , ed.), Vol. 1, Academic Press, 387—406.
- Strain, H. H. , *et al.* , 1970, Heteroxanthin, diatoxanthin and diadinoxanthin from *Tribonema aequale*, *Phytochem.* , 9: 2561—2565.
- Strain, H. H. , *et al.* , 1971 a, Mass fragmentation and structure of siphonaxanthin, siphonein and derivatives, *Org. Mass. Spectrom.* , 5: 565—572.
- Strain, H. H. , *et al.* , 1971b, The structure of peridinin, the characteristic dinoflagellate carotenoid, *J. Chem. Soc.* , 93: 1823—1825.
- Tomita, Y. , *et al.* , 1987, Augmentation of Tumor Immunity Against Synthetic Tumors in Mice by β -Carotene, *JNCI*, 78: 679—681.
- Walton, T. J. , Britton, G. and Goodwin, T. W. *et al.* , 1970, The structure of siphonaxanthin, *Phytochem.* , 9: 2545—2552.
- Warburg, O. and E. , Negelein, 1923, *Z. Physik. Chem.* , 106: 191.
- Weedon, B. C. L. , 1971, Occurrence, In: Carotenoids (Isler, O. , ed.), Birkhauser, Basel, 30—31.
- Weeks, O. B. and A. G. Andrewes, 1972, In: The Chemistry of Plant Pigments (Chichester, C. O. , ed.), Academic Press, New York and London (*Adv. Food Res. Suppl.* 3.), 23—32.
- Zechmeister, L. , 1958, quoted by Karrer, W. , *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe* (Birkhauser, Basle 1958), 716.

REVIEWS OF RESEARCH ON SEAWEED CAROTENOIDS*

Liu Xiaomei, Fan Xiao, Han Lijun

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

Seaweed pigments can be roughly divided into three classes: chlorophyll, carotenoid and phycobiliprotein. The carotenoids are among the most widespread and important ones. Because of their ubiquitous occurrence, different functions and interesting properties, carotenoids are the subject of interdisciplinary research in chemistry, biochemistry, biology, medicine, physics, and many other branches of science. Based on the research results worldwide, this article systematically introduces the structure, classification, properties and functions of each seaweed carotenoid, and makes prospects for their application to the food industry, medical treatment, and so on.

* Contribution No. 3478 from Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.