

柑橘中主要类胡萝卜素及其生物活性研究进展

田明 徐晓云 范鑫 潘思轶

华中农业大学食品科技学院/环境食品学教育部重点实验室, 武汉 430070

摘要 我国柑橘资源丰富,在柑橘加工过程中产生大量的皮渣及果肉残余等副产物,其中含有丰富的类胡萝卜素,是提取类胡萝卜素的主要原料。柑橘中的类胡萝卜素除起到呈色作用外,还参与人体的代谢、免疫应答以及激素分泌等生理活动。本文介绍不同品种柑橘中的主要类胡萝卜素种类,对柑橘中主要类胡萝卜素的生物活性及其作用机制进行综述,并对今后的研究趋势进行了展望。

关键词 柑橘;类胡萝卜素;生物活性

中图分类号 TS 255.36 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2015)05-0138-07

类胡萝卜素(carotenoids)属于萜类化合物,主要由植物合成,一些光合生物,例如细菌、酵母和霉菌同样具有合成类胡萝卜素的能力^[1]。类胡萝卜素是C₄₀的碳氢化合物(胡萝卜素)和它们的氧化衍生物(叶黄素)两大类色素的总称。类胡萝卜素不溶于水,溶于脂肪和脂肪溶剂,亦称脂色素。1817年人类首次分离到β-胡萝卜素,1937年在落叶中又鉴定出叶黄素,迄今为止已有700多种类胡萝卜素被分离鉴定出来^[2]。动物不能合成类胡萝卜素,必须通过摄取富含类胡萝卜素的食物,并经过消化吸收后,才能利用其发挥重要的生理功能。人类主要通过摄食水果和蔬菜来获取类胡萝卜素。呈色类胡萝卜素在水果蔬菜中属于微量元素,主要起上色作用。柑

橘是类胡萝卜素含量最丰富的水果之一,我国是柑橘的原产地,蕴藏丰富的柑橘资源。柑橘的加工过程会产生大量的含有丰富类胡萝卜素的皮渣及果肉残余,因此,柑橘加工的副产物可以作为类胡萝卜素的提取原料。

类胡萝卜素属于异戊二烯类化合物,一般是由2分子的双香叶基双磷酸尾尾连接构成,其基本结构骨架是由40个碳原子组成,含有很多的共扼双键,故吸光性很强,在400~500 nm范围内呈现出红、橙、黄色且有较强吸收。常见的类胡萝卜素主要包括β-胡萝卜素、α-胡萝卜素、番茄红素、β-隐黄质、叶黄素、角黄素和虾青素^[3](图1)。

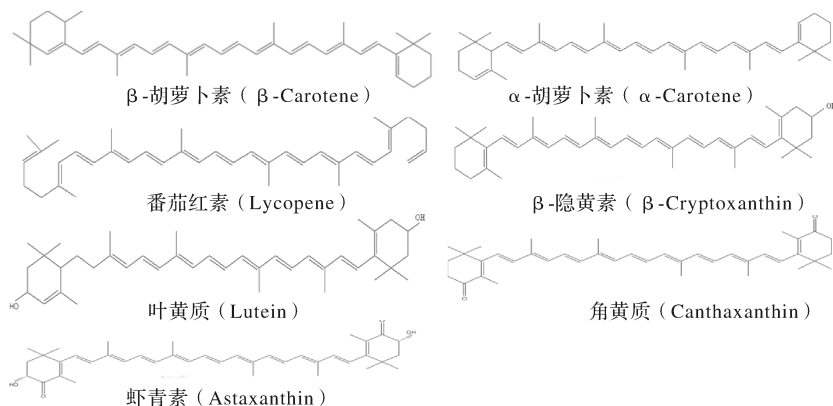


图1 食物中常见类胡萝卜素的结构

Fig.1 Structure of some major dietary carotenoids

收稿日期: 2014-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(30972044); 现代农业(柑橘)产业技术体系岗位科学家项目(CARS-27)

田明, 博士研究生. 研究方向: 食品科学. E-mail: tianming@webmail.hzau.edu.cn

通信作者: 潘思轶, 博士, 教授. 研究方向: 植物性农产品加工. E-mail: pansiyi@mail.hzau.edu.cn

1 柑橘中的主要类胡萝卜素

柑橘是类胡萝卜素含量最丰富的水果之一。研究发现,柑橘中的类胡萝卜素主要包括 α -胡萝卜素 (α -carotene)、黄金素 (auroxanthin)、 β -阿朴-8'-胡萝卜素醛 (β -apo-8'-carotene aldehyde)、 β -胡萝卜素 (β -carotene)、 β -柠乌素 (β -citraurin)、 β -隐黄质 (β -cryptoxanthin)、叶黄质 (lutein)、黄体黄质 (luteoxanthin)、番茄红素 (lycopene)、二羟基柠黄质 (mutatoxinthin)、新黄质 (neoxanthin)、八氢番茄红素 (phytoene)、六氢番茄红素 (phytofluene)、紫黄质 (violaxanthin)、玉米黄素 (zeaxanthin) 以及 ζ -胡萝卜素 (ζ -carotene)^[4]。

目前,国外有关柑橘中主要类胡萝卜素种类的研究大多集中于甜橙和温州蜜柑等少数品种。相较于国外的研究工作,国内研究人员对不同品种柑橘及同种柑橘不同部位中的类胡萝卜素进行了深入研究。陶俊等^[5]分析了我国 53 个柑橘品种中主要类胡萝卜素的含量,结果表明,不同品种柑橘的果皮和果肉中都含有 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、玉米黄素、叶黄素、 β -隐黄质,其中,叶黄素、玉米黄素、 β -隐黄质的含量较高, β -胡萝卜素和 α -胡萝卜素的含量较低。高慧颖等^[6]比较了茂谷橘橙和其他 6 个柑橘品种之间的类胡萝卜素含量差异,结果表明,茂谷橘橙

中类胡萝卜素含量明显高于红西柚、澳橘、新骑士橙、蜜橘以及葡萄柚。宽皮柑橘类的果皮和果肉相较于柚类其类胡萝卜素含量较高,表明宽皮柑橘是较好的类胡萝卜素来源物。宽皮柑橘果肉中主要积累 β -隐黄质,果皮中的叶黄素、玉米黄素、 β -隐黄质的单位鲜质量约为果肉的 2.5~15 倍,由此可见,柑橘果皮是柑橘果实主要类胡萝卜素的库存部位^[5]。孙明奇等^[7-8]通过 HPLC 从宽皮柑橘果皮中分离出 32 种类胡萝卜素,并且初步鉴定出 12 种主要类胡萝卜素,分别为紫黄素、黄体黄质、cis-紫黄素、叶黄素、玉米黄素、5,6-环氧叶黄素、叶黄素异构体、 α -隐黄质、 β -隐黄质、 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、13-cis- β -胡萝卜素。胡建中等^[9]以早熟品种宽皮柑橘大叶尾张为材料,从柑橘汁中萃取分离得到了 18 种类胡萝卜素,其中黄体素、玉米黄质、 β -隐黄质、番茄红素、 α -胡萝卜素以及 β -胡萝卜素含量相对突出。不同产地牛肉红朱橘的大部分品种中含有紫黄质、花药黄质、叶黄素、 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、八氢番茄红素,极少量品种中含有 β -隐黄质和番茄红素,且同一品种在不同的生长环境其含量也会有显著差异^[10]。Lee 等^[11]从皂化后的早金甜橙中分离出紫黄质、 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、叶黄素、玉米黄质、 β -隐黄质等 25 种类胡萝卜素。不同品种的柑橘中主要类胡萝卜素的种类见表 1。

表 1 不同品种柑橘中类胡萝卜素的种类¹⁾

Table 1 Carotenoids species in different varieties of citrus

品种 Species	叶黄素 Lutein	玉米黄质 Zeaxanthin	β -隐黄质 β -Cryptoxanthin	α -胡萝卜素 α -Carotene	β -胡萝卜素 β -Carotene
满头红 Mantouhong	✓	✓	✓	✓	✓
衢橘 Quju	✓	✓	✓	✓	✓
克里曼丁 Clementine	✓	✓	✓	—	✓
砂糖橘 Shatangju	✓	✓	✓	✓	✓
四川大红袍 Shichuandahongpao	✓	✓	✓	✓	✓
本地早 Bendizao	✓	✓	✓	✓	✓
椪橘 Manju	✓	✓	✓	✓	✓
早橘 Zaoju	✓	✓	✓	✓	✓
乳橘 Ruju	✓	✓	✓	✓	✓
柑 Ponkan	✓	✓	✓	—	✓
太田柑 Otaponkan	✓	✓	✓	—	✓
瓯柑 Ougan	✓	✓	✓	✓	✓
南丰蜜橘 Nanfengmiju	✓	✓	✓	✓	✓
宫川 Miyagawawase	✓	✓	✓	✓	✓
兴津 Okitsuwase	✓	✓	✓	✓	✓
立间 Tachimawase	✓	✓	✓	✓	✓
松山 Matsuyamawase	✓	✓	✓	✓	✓
尾张 Owari	✓	✓	✓	✓	✓
南柑 20 号 Nangan20	✓	✓	✓	✓	✓
改良橙 Gailiangcheng	✓	✓	✓	—	✓

续表 1 Continued from Table 1

品种 Species	叶黄素 Lutein	玉米黄质 Zeaxanthin	β -隐黄质 β -Cryptoxanthin	α -胡萝卜素 α -Carotene	β -胡萝卜素 β -Carotene
冰糖橙 Bingtangcheng	√	√	√	—	√
锦橙 Jincheng	√	√	√	—	—
哈姆林 Hamlin	√	√	√	—	√
新会橙 Xinhui Cheng	√	√	√	—	—
雪柑 Sekken Hayata	√	√	√	√	√
浦市无核橙 Pushiwuhecheng	√	√	√	√	√
朋娜脐橙 Skaggs Bonanza navel orange	√	√	√	—	√
纽荷兰脐橙 Newhall navel orange	√	√	√	—	√
丹下脐橙 Tange navel orange	√	√	√	√	√
红肉脐橙 Cara Cara navel orange	√	√	√	—	√
小红橙 Xiaohongcheng	√	√	√	—	√
代代 Daidai	√	√	√	√	√
枸头橙 Goutoucheng	√	√	√	—	√
朱栾 Zhuluan	√	√	√	—	—
蟹橙 Xiecheng	√	√	√	—	√
刘本橙 Liubencheng	√	√	√	√	√
印早橙 Yinzaocheng	√	√	√	—	√
温岭高橙 Wenlinggaocheng	√	√	√	—	√
红柿柑 Hongshigan	√	√	√	√	√
红玉柑 Hongyugan	√	√	√	√	√
宫内伊予柑 Miyauchi Iyoman	√	√	√	—	—
清见 Kiyomi	√	√	√	—	√
椪大王 Mandawang	√	√	√	—	√
明尼奥拉 Minneola	√	√	√	—	—
默科特 Murcott	√	√	√	—	√
胡柚 Huyou	√	√	√	—	—
玉环柚 Yuhuanyou	√	√	√	—	—
琯溪蜜柚 Guanximiyou	√	√	—	—	—
衢州香抛 Quzhouxiangpao	√	√	√	—	—
北京柠檬 Meyer lemon	√	√	√	—	—
圆金柑 <i>F. japonica</i>	√	√	√	—	—
长寿金柑 <i>F. obovata</i>	√	√	√	—	—
枳壳 <i>P. trifoliata</i>	√	√	√	—	√

1)√:含有 Contain;—:未检测到 Not detected.

类胡萝卜素在柑橘成熟时表现出不同的颜色,外观颜色从柚的浅黄到柑橘的橙黄,果肉颜色从柚的白色到红如番茄的葡萄柚,颜色差异是由不同类型的类胡萝卜素所引起的。研究表明,柑橘果皮的颜色受到橙色基因 Y 和红色基因 R 两对基因的叠加控制^[12]。在柑橘生长过程中,柑橘果皮和果肉的都会发生变化,通过监测发现不同时期同一柑橘中类胡萝卜素的种类和含量也会发生变化。“满头红”、“尾张”和“胡柚”果皮的颜色分别为红、橙和黄色。研究表明^[13],颜色的差异并非是总类胡萝卜素含量的不同引起,而是各种类胡萝卜素比例不同所造成,其中红色的“满头红”以积累红色的 β -柠乌素为主,橙色的“尾张”以积累橙色的 β -隐黄质为主,而黄色的“胡柚”主要是由于积累较少的红色 β -柠乌

素和橙色的 β -隐黄质。除了 β -柠乌素能使柑橘呈红色外,番茄红素同样也是呈红色的主要色素,而且当番茄红素在柑橘内含量不一样时柑橘所呈现的颜色也不一样^[14]。

2 柑橘中类胡萝卜素的稳定性

柑橘果皮和果汁中的类胡萝卜素有 100 多种,其稳定性受到内在因素和外在因素的共同影响。研究表明,氧、光、热等因素会严重影响类胡萝卜素的稳定性,氧和光照是类胡萝卜素降解的重要因素,热处理会破坏类胡萝卜素并使其形成顺式类胡萝卜素异构体^[15]。其中,日光、紫外光对柑橘果皮类胡萝卜素有明显的降解作用,灯光和室内光影响较小,光照促进类胡萝卜素分子中 C=C 键的氧化断裂,同

时伴随促羟基化和环氧化反应的发生,促使柑橘中金黄质、紫黄素以及 β -隐黄质等类胡萝卜素的同分异构体含量增加^[16]。低温条件下类胡萝卜素稳定,高温易导致其分解。酸性环境对类胡萝卜素有破坏作用,碱性条件对其影响较小。高温和酸性环境的降解作用源于类胡萝卜素的异构化,高温条件下柑橘果皮类胡萝卜素重组异构化程度较高,主要为反式向顺式的异构化,但程度仍不如氧化降解,其中cis- α -隐黄质和13-cis- β -胡萝卜素含量增加。酸性环境容易引起柑橘果皮类胡萝卜素的环氧化重组,促使紫黄素和顺式紫黄素分别转化为黄体黄质a和黄体黄质b。氧化剂对类胡萝卜素的不饱和双键起破坏性作用,使其氧化分解。类胡萝卜素对 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 等金属离子的稳定性较差,但对其他金属离子则较为稳定;氧化剂、酸味剂明显降解柑橘果皮类胡萝卜素,还原剂、防腐剂则有一定的保护效果^[17]。研究表明^[18],贮藏温度对红肉脐橙果皮和果肉类胡萝卜素含量存在明显组织特异性,红肉脐橙果皮在常温(20℃)着色的积极作用只维持在贮藏的前5周,随着贮藏时间延长果皮总类胡萝卜素含量基本保持不变,常温贮藏10周时除了 β -胡萝卜素、叶黄素、 α -隐黄素含量小幅增加外,红肉脐橙果肉类胡萝卜素总体影响不大;在低温(4℃)条件下,贮藏初期果皮类胡萝卜素含量基本保持不变,但总含量低于常温贮藏。低温贮藏1周的红肉脐橙果肉类胡萝卜素含量达到峰值,随后含量基本保持稳定。当有乙烯气体存在时,柑橘中类胡萝卜素在5℃比20℃的累积量更多^[19]。郑平等^[20]对温州蜜柑热烫过程中营养成分和感官品质变化的研究表明,随着热烫温度和时间的增加,橘肉中类胡萝卜素含量降低。

3 柑橘中类胡萝卜素的生物活性

3.1 转化为维生素A的活性

维生素A是人体必需的微量营养素,具有维持视觉功能、促进细胞分裂、胚胎发育以及提高免疫力的功能。维生素A为脂溶性维生素,过量摄入不能随尿液排出,在人体内大量蓄积,可能发生骨骼脱钙、关节疼痛、皮肤干燥、食欲减退等中毒症状。类胡萝卜素是维生素A的重要来源^[21],例如, β -胡萝卜素在人和动物的肝脏与肠壁中胡萝卜素酶的作用下,能转变成维生素A。在已发现的600多种类胡萝卜素中,只有不到10%的类胡萝卜素在动物体内

可以转化成维生素A。表2列举了一些柑橘中具有维生素A原活性的类胡萝卜素。在这些具有维生素A原活性的类胡萝卜素中,大约只有10种被认为是在动物体内具有营养学意义。 β -胡萝卜素、 α -胡萝卜素以及 β -隐黄质被认为是动物体内最主要的维生素A原。

表2 柑橘中具有维生素A原活性的类胡萝卜素^[22]

类胡萝卜素种类 Carotenoids classification	维生素A原活性/% Provitamin A activity
β -胡萝卜素 β -Carotene	100
13-cis- β -胡萝卜素 13-cis- β -Carotene	53
α -胡萝卜素 α -Carotene	50~54
3,4-脱氢- β -胡萝卜素 3,4-Dehydro- β -carotene	75
γ -胡萝卜素 γ -Carotene	42~45
2,2'-二甲基- β -胡萝卜素 2,2'-Dimethyl- β -carotene	50
柠黄质 Citraxanthin	50
β -隐黄质 β -Cryptoxanthin	50~60
隐黄质异构体 Cryptoxanthin isomer	48
4-酮- β -胡萝卜素 4-Ketone- β -carotene	44~50
3-酮- β -胡萝卜素 3-Ketone- β -carotene	52
β -阿朴-8'-胡萝卜素醛 β -apo-8'-Carotene aldehyde	66~72
β -阿朴-12'-胡萝卜素醛 β -apo-12'-Carotene aldehyde	120

3.2 清除自由基的功效

类胡萝卜素被作为抗氧化剂而广泛用于食品以及医疗行业。类胡萝卜素的抗氧化机制主要有淬灭单线态氧、消除自由基、防止低密度脂蛋白氧化3种方式。类胡萝卜素通过淬灭单线态氧($^1\text{O}_2$),从而防止单线态氧引起的脂质过氧化^[23]。类胡萝卜素在生物体内保护其免受单线态氧损伤的机制包括物理机制和化学机制2种^[24]。化学机制主要指类胡萝卜素与激发态氧之间的化学反应。物理机制主要指将高能量分子中的能量转移到类胡萝卜素上,之后类胡萝卜素又通过释放热量的形式回到基态。一般来说,1分子的 β -胡萝卜素可以淬灭1000分子的单线态氧。当类胡萝卜素与单线态氧之间发生化学反应的时候,类胡萝卜素会生成氧化产物。但是,这种化学反应是很少发生的,其对类胡萝卜素抗氧化的贡献是微不足道的^[25]。类胡萝卜素通过3种机制与一系列的自由基发生反应,从而消除自由基。

第 1 种机制通过电子转移的方式形成类胡萝卜素自由基阳离子。第 2 种机制通过加和反应生成类胡萝卜素自由基加和物,之后再与另外的一个自由基反应生成非自由基产物。第 3 种机制通过夺氢反应来形成中性的类胡萝卜素自由基。在消除自由基的 3 种机制中,后 2 种被认为是自由基之间的主要作用方式^[26-27]。通过对采收前和贮藏期瓯柑果实中抗氧化物质含量及能力的变化进行检测,发现类胡萝卜素含量与 DPPH· 清除活性极显著相关,而且其抗氧化作用仅次于总酚^[28]。以柑橘果皮为原料,用分光光度法测定清除 DPPH·,结果表明国庆一号和夏橙在清除 DPPH· 时效果最好,血橙效果其次,同时柑橘果皮类胡萝卜素清除 DPPH· 的能力均显著优于 BHT^[29]。

脂蛋白中低密度脂蛋白(LDL)组分可能是血管损伤的主要成分,当 LDL 侵袭内皮细胞,脂类损伤位点为低密度脂蛋白时,将导致心血管疾病^[30]。LDL 的氧化主要是由内皮细胞内的自由基引发,而类胡萝卜素可以消除自由基,因此,类胡萝卜素具有降低 LDL 氧化的作用。Mabile 等^[31]研究表明,具有抗氧化活性的类胡萝卜素可以有效拮抗氧化性低密度脂蛋白刺激 Ca^{2+} 摄入的作用,同时减轻氧化型 LDL 对内皮细胞的毒性作用。研究表明^[32],红葡萄柚果肉中番茄红素和 β -胡萝卜素复合物抗油脂光敏氧化效果最好,在光敏氧化过程中,番茄红素和 β -胡萝卜素均发生了异构化和降解,且对抗氧化效果有一定影响。

3.3 抗癌功效

类胡萝卜素的抗癌功效主要是因为其在体内能以潜在抗氧化剂的形式保护细胞避免氧化损伤,从而减少一些癌症发生的风险。类胡萝卜素对肿瘤免疫细胞的功能增强作用与其抑制自由基和脂质过氧化物的作用密切相关。研究表明^[33],番茄红素和 β -胡萝卜素等能显著调升细胞间隙连接通讯功能、抑制细胞生长,细胞间隙连接这个通道的作用是用来交换营养分子和信号分子,而在癌症的发生过程中,会导致 connexin 蛋白的表达受阻,而类胡萝卜素可促进 connexin 蛋白的表达,进而起到抗癌的作用。类胡萝卜素对机体中的巨噬细胞、自然杀伤细胞和细胞毒 T 淋巴细胞的杀伤功能有明显的增强作用,而且还能促进免疫细胞产生多种肿瘤杀伤因子(如 TNF、IF 等),发挥直接杀伤功能^[34]。类胡萝卜素另外的 2 个抗癌途径包括对致癌剂的基因毒作用有

拮抗效应和促进致癌代谢的酶类有活化作用,通过提高酶的活性加速致癌物在机体内的代谢^[35]。研究表明,类胡萝卜素中具有抗癌活性的主要是 α -胡萝卜素、 β -胡萝卜素、 β -隐黄素、番茄红素、叶黄素和玉米黄质。Giovannucci 等^[36]最先指出了番茄的食用与前列腺癌具有相反的对应关系。随后的研究表明,番茄红素的摄取及血清番茄红素水平与几种癌症的发生呈负相关关系,包括前列腺、乳腺、宫颈、卵巢、肝脏及其他部位的癌症病变^[37]。Ko 等^[38]发现济州岛的宫川早生温州蜜柑、Byungkyool 和 Dong jeongkyool 3 种柑橘品种的果肉和果皮中宫川早生温州蜜柑中 β -隐黄素含量最高,同时证明了 β -隐黄素比 β -胡萝卜素具有更强的抗癌能力。此外, β -胡萝卜素对一些癌症及癌前病变(如口腔粘膜白斑病、鼻咽癌等)有比较好的治疗效果,补充 β -胡萝卜素可以降低癌症发病率^[39]。Tomar 等^[40]对柑橘中的主要健康营养成分进行了分析,结果表明,类胡萝卜素在柑橘类中通过抗氧化的作用防止氧化生物分子(如 DNA、蛋白质、脂肪膜等),从而减缓癌症的发生。

3.4 预防其他疾病

除了上述清除自由基、抗癌、抗肿瘤等主要生理活性,类胡萝卜素在预防心血管疾病、降血脂、预防骨质疏松症及增强机体免疫力等方面也有一定的功效,其中以番茄红素尤为突出。Kristenson 等^[41]对欧洲 10 个国家的 662 名心肌梗塞患者和 717 名对照人群进行了研究,结果显示,人体脂肪组织中存在的番茄红素与罹患心肌梗塞的风险存在剂量-效应关系。另一研究对比了立陶宛和瑞典地区冠心病(CHD)人群,发现 CHD 的高风险与致死率和番茄红素低水平的摄入量有关,番茄红素对细胞增殖和造骨细胞的碱性磷酸酶分化标记具有刺激作用^[42],同时对破骨细胞的形成与再吸收具有抑制作用^[43-44],这些都为番茄红素的促进骨健康和进一步的临床研究提供依据。此外,番茄红素的抗氧化功效还应用于对高血压的预防研究。连续 8 周摄入 15 mg/d 的番茄红素后,人体血压显著下降,从而成为高血压患者的首选治疗方式^[45]。番茄红素能保护精子的氧化损伤,从而对不孕不育有一定治疗作用。给予不育男性 8 mg/d 的番茄红素摄入,连续 12 个月后其血清番茄红素含量显著上升,精子活力得到显著改善,通过监测精子活力指数、精子运动性及功能精子浓度,结果显示给予番茄红素治疗怀孕

成功率提高到 36%^[46]。除此之外,研究发现柑橘中的类胡萝卜素对预防酒精肝有明显的作用,血液中类胡萝卜素浓度越高,人的肝脏越正常^[47]。Bendich^[48]研究表明,柑橘皮渣中的类胡萝卜素能增加免疫系统中 B 细胞的活力并协助 B 细胞产生抗体,同时消灭外源入侵的病原菌,从而提高淋巴辅 T 细胞的活力及其他免疫组分的活性。

4 展 望

目前,关于柑橘中的类胡萝卜素的研究已经十分广泛,柑橘中所含的类胡萝卜素主要为 α -胡萝卜素、黄金素、 β -阿朴-8'-胡萝卜素醛、 β -胡萝卜素、 β -柠乌素、 β -隐黄质、叶黄质、黄体黄质、番茄红素、二羟基柠黄质、新黄质、八氢番茄红素、六氢番茄红素、紫黄质、玉米黄素以及 ζ -胡萝卜素,这些类胡萝卜素中的大多数是动物体内的主要维生素 A 原,同时因其在体内能以潜在抗氧化剂的形式保护细胞避免氧化损伤,从而在抗癌抗肿瘤等方面也表现出很强的生理活性。基于以上生理活性,类胡萝卜素在制药、功能食品及药妆类产品的开发前景良好,但是其部分生物活性尤其是在防治疾病中的作用还需要人类临床实验来进一步证实。

参 考 文 献

- [1] STAHL W, SIE H. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids[J]. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Basis of Disease*, 2005, 1740(2): 101-107.
- [2] BARTLEY G E, SCOLNIK P A. Plant carotenoids: pigments for photoprotection, visual attraction, and human health[J]. *The Plant Cell*, 1995, 7(7): 1027.
- [3] 王永华, 梁世中. 类胡萝卜素的结构和生理功能研究[J]. *广州食品工业科技*, 2000, 16(4): 1-4.
- [4] 王伟杰. 柑桔果实色泽与类胡萝卜素积累的关系研究[D]. 杭州: 浙江大学图书馆, 2006.
- [5] 陶俊, 张上隆, 徐建国, 等. 柑桔果实主要类胡萝卜素成分及含量分析[J]. *中国农业科学*, 2003, 36(10): 1202-1208.
- [6] 高慧颖, 王琦, 陈源, 等. 茂谷橘橙中类胡萝卜素含量的研究[J]. *福建农业学报*, 2010, 25(2): 197-200.
- [7] 孙明奇, 张斌, 潘思轶. 超声波及机械搅拌辅助提取橘皮类胡萝卜素比较研究[J]. *食品科学*, 2007, 28(6): 160-163.
- [8] 孙明奇. 柑桔果皮类胡萝卜素提取鉴定及其在果皮成熟储藏中变化规律研究[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2007.
- [9] 胡建中, 王可兴, 潘思轶. 高效液相色谱法测定柑橘汁中类胡萝卜素[J]. *食品科学*, 2007, 27(12): 634-636.
- [10] 李文云, 王壮, 袁启凤, 等. 不同产地牛肉红朱橘果实的品质和类胡萝卜素含量[J]. *西南农业学报*, 2013, 26(2): 686-690.
- [11] LEE H S, CASTAL W S, COATES G A. High-performance liquid chromatography for the characterization of carotenoids in the new sweet orange (Earlygold) grown in Florida, USA[J]. *Journal of Chromatography A*, 2001, 913(1): 371-377.
- [12] 陈力耕, 陈克玲, 李俊, 等. 柑桔果皮色泽遗传的研究[J]. *园艺学报*, 1993, 20(3): 221-224.
- [13] 陶俊, 张上隆, 张良诚, 等. 柑桔果皮颜色的形成与类胡萝卜素组分变化的关系[J]. *植物生理与分子生物学学报*, 2003, 29(2): 121-126.
- [14] 黄勇, 钟广炎, 程春振, 等. 柑桔果实呈色机理研究进展[J]. *中国南方果树*, 2011, 40(2): 24-27.
- [15] 陈志行, 王建平, 黄创兴. 叶黄素的提取和稳定性研究 II [J]. *食品科学*, 2006, 26(9): 284-288.
- [16] 孙明奇, 胡建中, 潘思轶. 柑桔皮类胡萝卜素提取物稳定性研究[J]. *食品科学*, 2007, 28(10): 46-49.
- [17] 孙明奇, 潘思轶, 胡建中, 等. 环境条件对柑桔果皮类胡萝卜素稳定性影响研究[J]. *食品科学*, 2008, 29(6): 127-129.
- [18] 王长锋, 陶能国, 黄师荣. 贮藏温度对肉脐橙 (*Citrus sinensis* Osbeck) 果实类胡萝卜素含量的影响[J]. *食品科学*, 2013, 34(4): 255-260.
- [19] IKOMA Y, MATSUMOTO H, KATO M. The characteristics of carotenoid biosynthesis in *Citrus* fruit[J]. *Japan Agricultural Research Quarterly: JARQ*, 2014, 48(1): 9-16.
- [20] 郑平, 张俊, 陆胜民. 温州蜜柑热烫过程中营养成分和感官品质变化的研究[J]. *食品工业科技*, 2014, 35(3): 81-85.
- [21] VON LINTIG J. Metabolism of carotenoids and retinoids related to vision[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2012, 287(3): 1627-1634.
- [22] SURAI P F, SPEAKE B K, WOOD N A, et al. Carotenoid discrimination by the avian embryo: a lesson from wild birds[J]. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part B: Biochemistry & Molecular Biology*, 2001, 128(4): 743-750.
- [23] RICE-EVANS C A, SAMPSON J, BRAMLEY P M, et al. Why do we expect carotenoids to be antioxidants *in vivo*? [J]. *Free Radical Research*, 1997, 26(4): 381-398.
- [24] KRINSKY N I. Antioxidant functions of carotenoids[J]. *Free Radical Biology and Medicine*, 1989, 7(6): 617-635.
- [25] EDGE R, MCGARVEY D, TRUSCOTT T. The carotenoids as antioxidants—a review[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 1997, 41(3): 189-200.
- [26] KENNEDY T A, LIEBLER D C. Peroxyl radical scavenging by beta-carotene in lipid bilayers: effect of oxygen partial pressure[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 1992, 267(7): 4658-4663.
- [27] KENNEDY T A, LIEBLER D C. Peroxyl radical oxidation of beta-carotene: formation of beta-carotene epoxides[J]. *Chemical Research in Toxicology*, 1991, 4(3): 290-295.
- [28] 陈巍, 郭秀珠, 黄品湖, 等. 采收前和贮藏期瓠柑果实抗氧化物质含量及能力的变化[J]. *果树学报*, 2013(6): 12.
- [29] 马少君. 柑桔皮类胡萝卜素提取、活性分析和应用研究[D]. 武汉: 华中农业大学图书馆, 2012.

- [30] 潘天虹,苗玲,金慧芳,等.脑梗死患者血清 β -胡萝卜素及低密度脂蛋白的含量分析[J].中风与神经疾病杂志,2000(2):12-13.
- [31] MABILE L, FITOUSSI G, PERIQUET B, et al. α -Tocopherol and trolox block the early intracellular events (TBARS and calcium rises) elicited by oxidized low density lipoproteins in cultured endothelial cells[J]. Free Radical Biology and Medicine, 1995, 19:177-187.
- [32] 傅虹飞,冯云,谢笔钧,等.红葡萄柚类胡萝卜素抗油脂光敏氧化效果研究[J].中国粮油学报,2009(7):93-97.
- [33] 孙玉敬,乔丽萍,钟烈洲,等.类胡萝卜素生物活性的研究进展[J].中国食品学报,2012,12(1):160-166.
- [34] BENDICH A. Carotenoids and the immune response[J]. The Journal of Nutrition, 1989, 119(1):112.
- [35] 陈东升,杨家驹.类胡萝卜素抗癌作用的研究概述[J].中国公共卫生学报,1992(3):27.
- [36] GIOVANNUCCI E, ASCHERIO A, RIMM E B, et al. Intake of carotenoids and retino in relation to risk of prostate cancer[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1995, 87(23):1767-1776.
- [37] GIOVANNUCCI E. Tomatoes, tomato-based products, lycopene, and cancer: review of the epidemiologic literature[J]. Journal of the National Cancer Institute, 1999, 91(4):317-331.
- [38] KO K C, KIM C S, LEE N H, et al. Determination of β -cryptoxanthin in peel and flesh of citrus fruits produced in Cheju Island[J]. Food Science and Biotechnology, 2000, 9(5):288-291.
- [39] 仲伟鉴. β -胡萝卜素的癌症化学预防机理研究进展[J]. 卫生研究, 2002, 31(5):398-401.
- [40] TOMAR A, MALL M, RAI P. Pharmacological importance of citrus fruits[J]. International Journal of Pharmaceutical Sciences and Research, 2013, 4(1):156-160.
- [41] KRISTENSON M, ZIEDEN B, KUCINSKIENE Z, et al. Antioxidant state and mortality from coronary heart disease in Lithuanian and Swedish men: concomitant cross sectional study of men aged 50[J]. British Medical Journal, 1997, 314(7081):629.
- [42] KIM L, RAO A V, RAO L G, et al. Lycopene II-effect on osteoblasts: the carotenoid lycopene stimulates cell proliferation and alkaline phosphatase activity of SaOS-2 cells[J]. Journal of Medicinal Food, 2003, 6(2):79-86.
- [43] ISHIMI Y, OHMURA M, WANG X, et al. Inhibition by carotenoids and retinoic acid of osteoclast-like cell formation induced by bone-resorbing agents *in vitro* [J]. Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition, 1999, 27(3):113-122.
- [44] RAO L G, KRISHNADEV N, BANASIKOWSKA K, et al. Lycopene I-effect on osteoclasts: lycopene inhibits basal and parathyroid hormone-stimulated osteoclast formation and mineral resorption mediated by reactive oxygen species in rat bone marrow cultures[J]. Journal of Medicinal Food, 2003, 6(2):69-78.
- [45] SESSO H D, BURIN J E, NORKUS E P, et al. Plasma lycopene, other carotenoids, and retinol and the risk of cardiovascular disease in women[J]. The American Journal of Clinical Nutrition, 2004, 79(1):47-53.
- [46] PALAN P, NAZ R. Changes in various antioxidant levels in human seminal plasma related to immunoinfertility[J]. Systems Biology in Reproductive Medicine, 1996, 36(2):139-143.
- [47] 沈冬. 柑橘可以用来预防酒精肝[J]. 肝博士, 2011(4):55.
- [48] BENDICH A. β -Carotene and the immune response[J]. Proceedings of the Nutrition Society, 1991, 50(2):263-274.

Progress of main categories and biological activity of carotene in citrus

TIAN Ming XU Xiao-yun FAN Xin PAN Si-yi

College of Food Science and Technology, Huazhong Agricultural University/

Key Laboratory of Environment Correlative Dietology, Ministry of Education, Wuhan 430070, China

Abstract Carotenoid is an important class of natural pigments widely existed in yellow, orange or red pigment of animals, higher plants, fungi and algae. Lots of carotenoids are contained in the peel and pulp residues as byproducts generated from the citrus processing. It is a rich resource in China, making it valuable raw materials for extracting carotenoids. Apart from the role of coloring, carotenoids contained in citrus is also involved in metabolism, immune response, hormone secretion and other physiological activities of the human body. The major types of carotenoids in citrus were reviewed and their biological activities as well as mechanism of action were summarized.

Key words citrus; carotenoids; biological activity

(责任编辑:陆文昌)