

类胡萝卜素膳食补充剂

惠伯棣¹, 刘沐霖², 庞善春², 李京³, 胡雅馨³, 张艳³

(1. 北京联合大学应用文理学院, 北京 100083; 2. 新疆红帆生物科技有限公司, 新疆 巴州 841100;

3. 首都师范大学生命科学学院, 北京 100037)

摘要: 类胡萝卜素膳食补充剂是一类特定的食品, 被期望有良好的市场前景。在制造和消费者类产品时, 有许多需要澄清的概念, 有些是技术问题, 有些是法律法规、有些是市场问题。本文综述了欧共体国家和美国的类胡萝卜素膳食补充剂的产品、市场、相关法规和保健功能研究的发展现状。

关键词: 类胡萝卜素; 膳食补充剂

Dietary Supplements of Carotenoids

HUI Bo-di¹, LIU Mu-lin², PANG Shan-chun², LI Jing³, HU Ya-xin³, ZHANG Yan³

(1. College of Applied Art and Science, Beijing Union University, Beijing 100083, China;

2. Xinjiang Tomato Red Ltd. of Biological Science and Technology, Bazhou 841100, China;

3. College of Life Science, Capital Normal University, Beijing 100037, China)

Abstract: The dietary supplements of carotenoids are a group of special foods additives and have an expected bright future in the market. Some concepts, including production technology, legal and market aspects, would be described properly. This article reviewed the current development of product, market, legislation and health function study in EC countries and USA.

Key words carotenoid dietary supplement

中图分类号: TS201.24

文献标识码: A

文章编号: 1002-6630(2008)02-0444-07

1 类胡萝卜素膳食补充剂

1.1 膳食补充剂的概念

现代膳食补充剂(dietary supplement)的概念形成于欧美国家。在欧共体国家, 膳食补充剂的定义为: 具有剂量和剂型的单一或多种营养或其它具有营养或生理影响物质的浓缩物^[1]。在美国1994年颁布的膳食补充健康和教育条例(dietary supplement health and education act of 1994, DSHEA)^[2]中, 膳食补充剂的定义为: 含有一种或多种维生素、矿物质、草药或植物药、氨基酸或膳食物质的产品, 可用于增加人体膳食营养摄入量, 以补充膳食。二者的区别是明显的, 如: 美国的定义没有限定剂型, 但明确规定: 膳食补充剂不同于传统意义上的食品; 欧洲的定义仅包括了维生素和矿物质两类营养物质。

膳食补充剂的作用有两类: 一类是增加人体对膳食营养的摄入量(维生素); 另一类是提供基础食物中缺乏的营养物质(中草药提取物), 即提供非膳食营养。在过去几十年中, 最为流行的膳食补充剂是片剂。具有第

二类作用的产品在市场上也广为流行。目前, 膳食补充剂已为广大消费者所接受。膳食补充剂产品甚至可以在销售食品的超市中销售。其销售量可以仅次于基本食品。

1.2 类胡萝卜素膳食补充剂的概念

显然, 为人体提供类胡萝卜素(carotenoid)或增加其摄入量的产品可以包括在膳食补充剂的概念中。这类产品被称为类胡萝卜素膳食补充剂(dietary supplement of carotenoid)。

在一些地区, 类胡萝卜素在人们的日常食品中并不匮乏, 如在那些地区, 人们大量食用的蔬菜和水果中均含有丰富的类胡萝卜素。因此, 在这些地区, 类胡萝卜素膳食补充剂的作用为增加人体对类胡萝卜素的摄入量。在另一些地区, 类胡萝卜素在人们的日常食品中匮乏。在这些地区, 类胡萝卜素膳食补充剂的功能是为消费者提供类胡萝卜素营养。

1.3 全球市场评估

全球类胡萝卜素产品市场的容量是不易直接评估和

收稿日期: 2007-01-31

基金项目: 北京市自然科学基金对外合作项目(SZ200511417020); 北京市教育委员会科技发展计划面上项目(200411417003)

作者简介: 惠伯棣(1959-), 男, 教授, 博士, 研究方向为类胡萝卜素生物化学。E-mail: bodi_hui@ygi.edu.cn

测算的。造成这种困难的原因是一种类胡萝卜素可以有多种用途。它可以作为膳食补充剂使用也可以作为食品着色剂(food colorant)使用。一般来讲,类胡萝卜素原料的制造商是可以准确评估其产品市场容量的人。

从各种媒体得到的资料显示^[3]:1999年全球总类胡萝卜素市场估计超过7亿美元,其中不包括辣椒红萃取物(paprika),膳食补充剂产品所占的比例约为15%。到2004年,全球总类胡萝卜素产品市场容量增加了1亿多美元,其中膳食补充剂产品的比例上升到近30%。预计,到2009年,全球总类胡萝卜素产品市场容量可达到10亿美元,其中膳食补充剂产品的比例可维持在30%左右。这一预测具有一定的可信度。它主要是依据近三年的市场增长率测算出来的。在客观上,影响年增长率的要素主要有两个:一个为市场的竞争程度,另一个为消费者的需求。前者导致产品价格的下降,后者导致产品销量的上升。

预计从2007年到2009年,总类胡萝卜素产品市场容量增加的主要动力之一是叶黄素(lutein)和玉米黄素(zeaxanthin)膳食补充剂消费量的增加。但是,尽管其售价下降, β -胡萝卜素(β -carotene)产品仍然是市场上最热销的产品。番茄红素(lycopene)产品也将是一个强劲的增长点。上述几种类胡萝卜素膳食补充剂产品形成了总类胡萝卜素产品市场容量增长的主要动力。虾青素(astaxanthin)和斑螫黄素(canthoxanthin)是目前世界市场上销售量最大的类胡萝卜素。目前,它们主要应用在饲料产品中,只有一小部分使用在膳食补充剂产品中。

在许多国家中,患病和亚健康人口在急速膨胀。在许多欧洲国家的人口中,老年群体在稳步扩大,其特征性疾病-老年性黄斑衰退症(age-related macule degeneration, AMD)-患者的比例在迅速上升。在中国等亚洲国家,黄斑衰退症的危险同样在增加,但其原因主要是人们日常生活中受到的源自各种荧光屏和显示器(蓝光)的辐射损伤。因此,发病的群体以“白领阶层”为主。考虑到类胡萝卜素防治这些疾病的功能,对类胡萝卜素膳食补充剂市场前景是可以做出乐观评价的。

1.4 相关法律法规

1.4.1 相关食品法规

膳食补充剂产品的功能并不是为人体的生命活动提供必需的营养和能量。因此,它们与传统意义上的食品不同。另一方面,它们并不被打算用来治病。因此,它们也不是医药。但是,它们提供了膳食中的微量营养,如:维生素和微量元素。因此,它们与食品相关,并在其名称中冠以“膳食”二字。由于这些原因,在许多国家中,它们必须符合与食品相关的法规。

如上所述,欧共体国家和美国的食品法规中均有膳食补充剂的相关内容。但对于类胡萝卜素膳食补充剂来

说,这些法规适用与否还是一个必须探讨的问题。例如:在欧共体国家的法规中,膳食补充剂的范围限定在维生素和矿物质。在类胡萝卜素中, β -胡萝卜素是VA源。因此, β -胡萝卜素是以VA源的名义被涵盖在法规内的。但对于没有维生素活性的类胡萝卜素来说,进入法规就困难了。要解决这一问题,只有寻找机会修改这些法规。

1.4.2 强化食品

在欧共体国家的食品法规中,有一类食品被称为强化食品(fortified food),如能量糖果(energy bar)、运动饮料(sport drink)、能量饮料(energy drink)等。这是不同于普通食品和膳食补充剂的一类食品。它们中的营养物质含量比普通食品的高,但比膳食补充剂的要低。同时,这类食品可以为生命活动提供能量。这是与膳食补充剂不同之处。根据欧共体国家的食品法规,类胡萝卜素可以做成强化食品。

1.4.3 着色剂

众所周知,类胡萝卜素可以作为着色剂在普通食品中添加。所有国家的食品法规均对此认可,并规定了详细的用法和用量。在这种情况下,被添加的类胡萝卜素必须注明是着色剂,而不是营养物质。

1.4.4 申报

新类胡萝卜素产品或新工艺产品在大多数欧共体国家投入市场前需要被认证。认证的重点内容是对其安全性和生物学效价的评估。2005年4月,两种类胡萝卜素膳食补充剂在欧共体国家提出了认证申请:一个是来自三孢布拉霉菌种(*Blakeslea trispora*)的番茄红素;另一个是合成的玉米黄素。这些申请正在审理过程中^[4]。在欧共体内,虽然各国对申报的审批程序不完全一致,但总体上也有不少一致性,如申报一种膳食补充剂可以防、治某种疾病是被坚决禁止的。原因很简单:膳食补充剂不是药,不能用于防、治疾病。因此,申报叶黄素能够防、治视网膜黄斑衰退症是不能被批准的。申报还应当是真实的,不能带有任何误导性。

在美国,保健功能、营养成分和构效关系三种类型的产品申报是被允许的:

1.4.4.1 保健功能申报(health claim)

保健功能的申报为某种功效成分降低某种疾病危险的申报。这类申报必须由联邦食品与药品管理局(FDA)来审批。到目前为止,未见FDA批准任何类胡萝卜素膳食补充剂产品的申报。但已经拒绝了两个申报:一个是番茄红素可降低癌症危险的申报^[5];另一个是叶黄素脂可阻止视网膜黄斑衰退和青光眼形成的申报^[6]。

1.4.4.2 营养成分申报(nutrient content claim)

营养成分的申报是关于产品中有效成分的申报。它

一般包括了产品功效成分的定性和定量分析结果,如:某产品中某种组分的含量“高”或“低”。

1.4.4.3 构效关系申报(structure and function claim)

构效关系的申报一般描述了产品对人体所起的作用,如:叶黄素可以帮助人体保持视觉健康,直接提及某种疾病是不允许的。

2 膳食补充剂中常用的类胡萝卜素

2.1 膳食补充剂中常用的类胡萝卜素种类

目前,在膳食补充剂中,4种类胡萝卜素使用得最多。它们是 β -胡萝卜素、叶黄素、番茄红素和玉米黄素。其中, β -胡萝卜素、叶黄素和番茄红素是人体血清中含量最多的类胡萝卜素^[7]。它们的保健功能也被研究的最多。相反,虾青素、斑蝥黄素和辣椒红提取物在膳食补充剂中使用的数量是有限的。

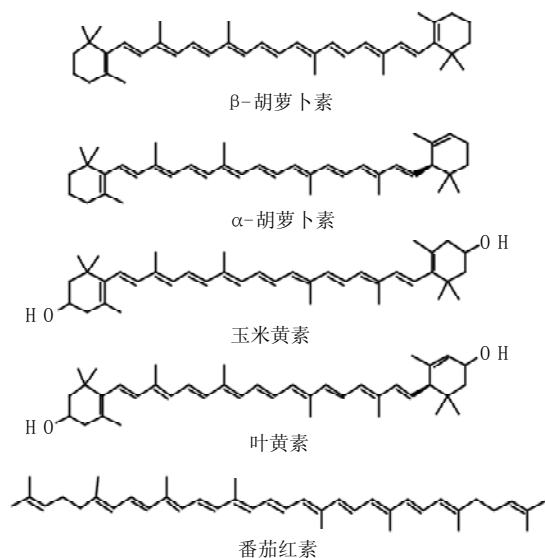


图1 膳食补充剂中常用的类胡萝卜素分子结构

Fig.1 Molecular structures of carotenoids often applied in dietary supplements

膳食补充剂中的类胡萝卜素可以是天然的,也可以是人工合成的。 β -胡萝卜素在膳食补充剂中使用数量最大的是人工合成品,同时也有来自藻(*Dunaliella salina*)类、真菌(*Blakeslea trispora*)类、棕榈(*Elaeis guineensis*)油或胡萝卜(*Daucus carota*)油的天然产物。番茄红素在膳食补充剂中使用数量最大的也是人工合成品,其天然产物主要来自番茄。叶黄素只有天然产物,来自万寿菊(*Tagetes erecta*)的花。玉米黄素最初全部是人工合成品,后来有了来自酸浆(*Lycium barbarum* or *L. Chinense*)的提取物。

类胡萝卜素人工合成品(如 β -胡萝卜素和番茄红素合成品)的含量可以达到很高,而且很纯,组分单一。

相反,天然制备物一般含有一种主要的类胡萝卜素,另外还可能含有一些相近的类胡萝卜素,还有这些化合物的生物合成前体。例如,番茄萃取物一般主要含有番茄红素,此外,还有 β -胡萝卜素、八氢番茄红素(phytoene)和四氢番茄红素(phytofluene)^[8]。从万寿菊花中制备的叶黄素可能含有几个百分点的玉米黄素^[9]。盐藻(*Dunaliella salina*)萃取物中的主要类胡萝卜素是 β -胡萝卜素,同时,还含有一些 α -胡萝卜素和少量的含氧类胡萝卜素(叶黄素、玉米黄素和 β -隐黄质)^[10-11]。三孢布拉霉菌种萃取物含有 β -胡萝卜素氧化物, β -玉米胡萝卜素(β -zeacarotene)和 γ -胡萝卜素(γ -carotene)。棕榈油萃取物含有大量的 α -胡萝卜素(约40%)和少量的生物合成前体,包括八氢番茄红素、四氢番茄红素、 ζ -胡萝卜素(ζ -carotene)、番茄红素和 γ -胡萝卜素^[12]。天然类胡萝卜素制备物中肯定还会含有一些脂溶性物质,如甾醇(sterols)和甘油三酯等。

2.2 剂型

膳食补充剂可以有多种剂型,如液体、片剂和胶囊。类胡萝卜素膳食补充剂也可以有多种剂型。

2.2.1 油悬浮物与油树脂

类胡萝卜素膳食补充剂产品的最基本剂型是油悬浮物(oil suspension)和油树脂(oleoresin)。所谓“油悬浮物”的概念为:人工合成的类胡萝卜素微结晶在食用植物油中悬浮,形成悬浮体系。食用植物油可以隔绝类胡萝卜素晶体与空气的接触,并减弱光照的强度,从而增加了类胡萝卜素的稳定性。这种油悬浮物中类胡萝卜素的含量一般为20%~30%,并具有一定的黏性,但可流动。

在天然类胡萝卜素的制备过程中,类胡萝卜素组分从自然资源中萃取后需蒸发除去其中的溶剂,萃取物在脱去溶剂后形成的残留被称“油树脂”。油树脂中除含有被萃取的类胡萝卜素组分外,还含有其他脂溶性组分,如:甘油三酯、甾醇和蜡(wax)。通常,油树脂中类胡萝卜素的含量比油悬浮物中的要低,而且黏性更强。番茄萃取物油树脂中番茄红素的含量一般为6%,但其黏性比20%含量的油悬浮物要强。万寿菊花萃取物油树脂中的叶黄素含量为10%~25%。叶黄素含量为10%的万寿菊花萃取物油树脂在室温、常压下已经基本失去了流动性,而20%~25%的油树脂在室温、常压下已经是固体了。

天然类胡萝卜素也可以被制成油悬浮物。源自棕榈油和盐藻中的天然类胡萝卜素均已被制成浓度为20%~30%的油悬浮物。

油悬浮物与油树脂均可被应用于多种食品载体中,形成各种制品剂型。它们还可被制成软胶囊。软胶囊

是类胡萝卜素膳食补充剂产品最普遍的剂型。

2.2.2 水分散性产品

类胡萝卜素也可以做成水分散性(water-)的剂型,方法是乳化。通常使用的乳化剂有两种类型:一种是多聚水质胶体;另一种是脂肪酸酯。脂肪酸酯一般是乙酯,由乙醇制备而来,如土温。在胶中,阿拉伯胶和明胶是最常用的乳化剂。类胡萝卜素膳食补充剂的产品很少为水分散性的。着色剂和强化食品中有水分散性的产品。

类胡萝卜素的水质胶乳化物可以被喷雾干燥,或是与某些载体(如麦芽糊精)一起被喷雾干燥,形成粉状颗粒。显然这种粉状产品是水分散性的。这种粉状产品适合制造硬胶囊,但不能用于制作片剂,原因是这种粉剂经受不住高压。

适合制作片剂的材料是类胡萝卜素的微胶囊包埋粉(beadlet, encapsulated powder)。微胶囊包埋粉可为小的圆形颗粒,由类胡萝卜素构成的芯材和明胶-蔗糖构成的壁材组成。微胶囊包埋粉也是采用喷雾干燥制成的。如果能够在颗粒的外层薄上一层淀粉就更为理想。这样制成的粉剂可以承受住高压,适合制造片剂,亦可作硬胶囊产品。产品的稳定性也大幅度改善。最近,在微胶囊包埋粉的壁材方面有一些新的尝试,海藻酸盐被考虑应用在类胡萝卜素微胶囊的壁材中。

以上所描述的类胡萝卜素膳食补充剂产品的配方是可以变化的。产品的组成可以是单一类胡萝卜素(如番茄红素、叶黄素等),也可以是多种类胡萝卜素的混合物。产品中除了类胡萝卜素组分外,还可以含有其他功能性组分。现在市场上销售的含有类胡萝卜素成分的多种维生素和多种矿物质膳食补充剂产品就是属于这种情况。特别需要指出的是,上述剂型技术主要的应用对象是类胡萝卜素的全反式异构体。适合于顺式异构体的剂型技术可能是今后研发工作的重要内容之一。

2.3 分析检测

类胡萝卜素组成分析是确定膳食补充剂产品质量的最基本需求。许多化学和食品化学实验室都具有从事这些分析工作的可能性。需要指出的是:“纯粹”的分析化学标准在这类工作中并不是总是适用的。目前,这一领域中需要解决的问题包括:

在采用色谱检测方法时,行业内需要被大多数人认可的一致的色谱条件作为检测的“标准方法”。如“C₁₈固定相+乙腈-水-乙酸乙酯流动相”测定产品类胡萝卜素组成的方法;“C₃₀固定相+乙腈-甲醇-MTBE流动相”测定产品类胡萝卜素几何异构体组成的方法。这一问题需要在制定行业标准时解决。

在可以作为参比样品的高纯度样品(如叶黄素和番茄

红素等)不易得到或价格昂贵时,可按照 Lamber-Beer 定律,根据已知的被测化合物的摩尔吸光系数,采用吸收光谱法对化合物的含量进行测定。这一方法虽然不能排除仪器的系统误差,但在大多数情况下是最可行的方法。这种做法需要得到行业的认可。

在对叶黄素产品的含量进行检测时,目标化合物的选择存在一定的争议。一种做法是测定叶黄素酯的含量,另一种是测定叶黄素单体的含量(如 Kemin 公司的方法)。显然,由于皂化条件不易控制和产物纯化时的困难,测定经过皂化后的样品中的叶黄素单体含量时,要想得到重复性好的结果是不太容易的。

由于含有大量双键,类胡萝卜素在理论上可能有众多的几何异构体(E/Z 异构体)。如果在检测产品中类胡萝卜素含量时能够将其几何异构体的比例测出,并将其作为产品的质量的控制标准,产品的质量可以得到更可靠的保障。为达到这个目的,在过去两年内,惠伯棣、李京等人在 C₃₀-HPLC 上做了大量的尝试。所取得的进展可概括为^[13-18]:五种类型的类胡萝卜素-开环碳氢化合物、具环碳氢化合物、羟基化合物、酮基化合物、羟、酮基化合物-的几何异构体在 C₃₀ 固定相上均可得到良好分离^[15-18];酸性流动相亦可应用于 C₃₀ 固定相,以改善酮基类胡萝卜素的色谱行为;使用 C₃₀-HPLC-PDA-ELSD 串联系统,同步收集每个类胡萝卜素几何异构体组分的电子吸收光谱和质量信号,由二者之比推算各顺式异构体组分的吸光系数。在 C₃₀-HPLC 上定量测定类胡萝卜素顺式异构体。这种方法已应用到番茄红素顺式异构体的检测中。

在美国, C₁₈-HPLC 分析 β -胡萝卜素方法已被 AOAC 采纳^[19-20]。C₃₀-HPLC 分析番茄红素和叶黄素的方法正在发展中。

3 保健功能研究

3.1 产品的市场卖点

类胡萝卜素膳食补充剂产品的市场卖点是其保健功能。让消费者相信这些功能非常重要。影响这些产品功能可信度的因素很复杂,包括消费者的生理和心理等多方面的因素。显然,科学的、客观的证据是最根本的证据来证明其有效性。然而,获得这些证据的成本是十分昂贵的。这需要大量的临床研究工作。

流行病学研究的结果表明:大量食用富含类胡萝卜素的蔬菜和水果对健康肯定是有利的。如果这一结论可以被视为膳食补充剂中类胡萝卜素组分具有保健功能的证据,那么,我们可以做一个这样的推测:每人一天摄入 5~6 个水果或果菜(如番茄等)所含的类胡萝卜素是比较合理的摄入量。事实上,这一推测已成为膳食补充剂中类胡萝卜素推荐补充量的依据。

3.1.1 VA 源活性

β -胡萝卜素膳食补充剂的卖点显然是其VA源的活性。到目前为止,已有可靠的证据证明 β -胡萝卜素、 α -胡萝卜素和 β -隐黄质具有VA源的活性。因此, β -胡萝卜素膳食补充剂的标签经常标示其中VA的含量(国际单位, IU)。

3.1.2 抗氧化剂

类胡萝卜素膳食补充剂在销售时还经常被冠以“抗氧化剂”的名称。的确,类胡萝卜素在体内可以发挥抗氧化剂的作用。但是,有时它们还具有促进氧化的活性。相互矛盾的研究结果时有报道。实际上,类胡萝卜素类化合物在人体内复杂氧化还原过程中所发挥的作用至今并未完全探明。

3.1.3 防辐射损伤

大量摄入类胡萝卜素可以导致其在人体皮肤中的积累。这些积累在皮肤中的类胡萝卜素可以防止皮肤的辐射损伤。其机理可能与类胡萝卜素分子对紫外线的吸收有关。

3.1.4 其他功能

来自各国的市场信息表明:对于众多的消费者来说,类胡萝卜素膳食补充剂的最大卖点是其抗癌和保护视力功能。虽然这方面的研究工作积累丰富,但是,如上所述,在法规上,根据这些证据进行产品的市场开拓是有困难的。

3.1.5 人工合成成品与天然产物的差别

自Otto Isler博士于1953年首创 β -胡萝卜素人工合成技术以来,在全球类胡萝卜素市场上,人工合成成品一直占有绝对优势份额。但消费者对天然产物的嗜好是一种自然的倾向。就产品的生物学功能来讲,比较能够被接受的观点认为,在分子结构上,纯天然与人工合成的 β -胡萝卜素是没有差异的。它们的物化性质相同,但生物学效价不同。这主要是由于二者在纯度上的差别造成的。 β -胡萝卜素的人工合成成品几乎由100%的全反式异构体组成,而其天然品则含有相当数量的顺式异构体,如9-顺式异构体。来自于高等植物体的 β -胡萝卜素一般含5%~7%的顺式异构体,而来自于某些微生物(如*D. Salina*)的 β -胡萝卜素可含高达45%的顺式异构体,其中主要为9-顺式异构体。实验结果表明,天然产物中各异构体之间在体内的协同作用是天然产物表现出显著生物学功能的重要保障。基于这一认识,人工合成成品在这方面也有很大的改进,不同顺式异构体比例的产品也相继问世。

3.2 生物学效价

3.2.1 被吸收率

类胡萝卜素膳食补充剂保健功能的核心内容是其生

物学效价。在考虑这个问题时,首先需要考虑的是膳食补充剂中类胡萝卜素组分的吸收过程。很明显,膳食补充剂重点类胡萝卜素是通过消化道被吸收进入体内的。因此,膳食补充剂中的类胡萝卜素分子必须以适合被吸收的形态存在。已经证实,脂肪可以促进类胡萝卜素的吸收。在植物食品中,脂肪的含量是有限的。因此,其中的类胡萝卜素被人体吸收的吸收率也较低。另外,存在于植物食品组织细胞中的类胡萝卜素经常与其他组分形成复合体。这也影响了其吸收率。膳食补充剂中的类胡萝卜素一般是游离态的,如果再在产品中加入适量的脂类,膳食补充剂中的类胡萝卜素可以有较高的被吸收率。以溶解在食用油中的 β -胡萝卜素膳食补充剂为例,其生物学效价为:2 μ g β -胡萝卜素=1 μ g 视黄醇。而在基本食物中,6 μ g β -胡萝卜素=1 μ g 视黄醇。后者是公认的 β -胡萝卜素作为VA源的生物学效价。实际上,无论是植物食物中的类胡萝卜素还是膳食补充剂中的类胡萝卜素均不是处在完全溶于脂肪中的状态。特别是膳食补充剂(包括油悬浮物和油树脂)中的类胡萝卜素,它们中的多数处于微结晶状态。换言之,食物中的脂肪数量不足以将其完全溶解。在这种情况下,增加食物中的脂肪量,多溶解一些类胡萝卜素,可以显著提高其被消化吸收率^[21]。因此,类胡萝卜素膳食补充剂最好与动物食品一起食用,以提高其中类胡萝卜素组分的被吸收率。

3.2.2 产品剂型选择

对于膳食补充剂来说,哪种剂型的产品中类胡萝卜素的被消化吸收率最高是一个必须关注的问题。事实上,有众多的因素可以影响类胡萝卜素的被吸收率。其中,有些肯定与膳食补充剂产品的剂型有关。对于这个问题的研究已经有些积累了。下面列举了几个有价值的结果:

有些证据表明,水分散性微胶囊包埋粉中的 β -胡萝卜素的被吸收率比软胶囊(含油悬浮物)中的高50%^[22]。形成这一现象的原因是值得探讨的。可以认为:包埋粉中的某些组分有助于 β -胡萝卜素吸收率的提高。但是,有一个事实必须承认:包埋粉中类胡萝卜素结晶的粒径约为0.1 μ m,而类胡萝卜素油悬浮物和油树脂中类胡萝卜素结晶的粒径一般在1~5 μ m之间。小结晶在油中会溶解得更迅速一些。照此推论,在人的消化道中,即使有充足的脂肪,颗粒大的结晶也未必有充分的时间被溶解。

另一些证据表明,在临床试验中,与微胶囊包埋粉中的相比,用番茄油树脂制成的软胶囊中的番茄红素具有更高的被吸收率^[23]。形成这一结果的原因可能是:在实验中,受试对象服用膳食补充剂的时间是早餐后,而一般早餐食品中所含的脂肪数量是有限的,在这种情

况下, 油树脂中所含有的脂肪对提高番茄红素的被吸收率发挥了主导作用。

还有证据表明: 乳化剂的存在可以提高类胡萝卜素的被吸收率。如土温 80 可以提高红球(*Haematoccus pluvialis*)制成的食品中虾青素的被吸收率^[24]。形成这一现象的原因可能是, 土温 80 可能帮助虾青素从红球藻细胞组分的复合体中游离出来。

在所有类胡萝卜素的生物学效价探讨中, 羟基类胡萝卜素单体和酯的效价比较最为复杂, 也最有实用价值。已有报道: 完全溶解在食用油中的叶黄素单体的生物学效价 β 叶黄素酯萃取物与载体吸附形成的吸附颗粒的生物学效价 β 叶黄素单体的油悬浮物的生物学效价^[24]。对于玉米黄素, 也有相互矛盾的结果报道^[25]。对于 β -隐黄质, 报道的结果比较一致: 酯与单体的效价相等^[26]。解释这些现象是困难的。目前, 虽然有证据证明羟基的酯化可以提高叶黄素的被吸收率, 但下这样的结论还需要更充分的证据。

由于牵扯到制造商的直接利益, 人工合成品与天然产物的生物学效价比较是最为敏感的问题。影响比较结果的因素很多。首先, 羟基类胡萝卜素的酯化可以提高其被吸收率。因此, 天然存在的羟基类胡萝卜素酯可以具有比人工合成单体高的生物学效价。其次, 不同的类胡萝卜素之间可以相互影响其被吸收率。由于天然产物中往往含有多种类胡萝卜素, 这一点对天然产物的被吸收率影响显著。最后, 从植物资源中萃取的类胡萝卜素往往含有其他非类胡萝卜素组分, 如: 磷脂和植物甾醇等, 它们对类胡萝卜素的被吸收率均会产生影响^[27]。

综上所述, 影响膳食补充剂中类胡萝卜素生物学效价的因素很多, 但最重要的是晶体的大小和脂肪含量。

3.3 需要解决的问题

3.3.1 推荐日摄入量

由于类胡萝卜素不是基础营养, 其日摄入量还没有正式推荐。即使是已经毫无疑问的可以作为VA源的 β -胡萝卜素, 也没有法律上认可的推荐日摄入量。

尽管如此, 目前在市面上的膳食补充剂产品中类胡萝卜素的剂量范围一般在几毫克到20mg的范围内。这一剂量与人体从膳食中获得的日摄入量一致。

3.3.2 抗癌功能

一个能引起巨大兴趣同时还有巨大争议的领域是类胡萝卜素的抗癌功能研究。这方面的报道曾经很多, 但相互矛盾的结果也为数不少, 可归纳如下: 已有的证据并不能证明高剂量的 β -胡萝卜素摄入可以防、治癌症; 没有足够的证据证明日常膳食摄入剂量的 β -胡萝卜素可以防、治癌症; 没有足够的证据证明其他各种类胡萝卜素具有防、治癌症的潜力; 不应向公众推荐 β -胡萝卜

素、斑蝥黄素、 α -胡萝卜素、叶黄素和番茄红素作为预防癌症的物质^[28];“(现有的)科学数据不足以用来判断抗氧化类维生素的使用可以降低心血管疾病(cardiovascular disease)的危险”。在此, 抗氧化类维生素包括VC、VE和 β -胡萝卜素^[29]。

同时, 膳食补充剂市场的变数很大, 今天流行的东西, 明天可能就会被忘记。考虑到这些事实, 有些人可能类胡萝卜素膳食补充剂的市场前景表示悲观。但是, 人类总会食用类胡萝卜素的, 因为它们是食物的一部分, 片面和暂时的悲观看法可以理解, 但不会持久。

参考文献:

- [1] Commission directive EC 2002/46/[S]. Off J Eur Commun, 2002.
- [2] US Food and Drug Administration Center for Food Safety and Applied Nutrition. Dietary supplement health and education act[R/OL]. <http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/dietsupp.html>
- [3] BRITTON G, LIAAEN-JENSEN S, PFANDER H, et al. Carotenoids [M]. Basel: Birkhäuser, 2007: 23-24.
- [4] Scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies, European Food Safety Authority. Opinion of the NDA panel related to an application on the use of α -tocopherol-containing oil suspension of lycopene from black sea trispora as a novel food ingredient [J]. EFSA J, 2005, 212: 1-29.
- [5] Docket No. 2004Q-0201. Tomatoes and Prostate, Ovarian, Gastric and Pancreatic Cancers (American Longevity Petition) [S/OL]. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/qhdyco.html>.
- [6] Docket No. 2004Q-0180. Xangold β Lutein Esters, Lutein, or Zeaxanthin and Reduced Risk of Age-related Macular Degeneration or Cataract Formation [S/OL]. <http://www.cfsan.fda.gov/~dms/qhclutei.html>.
- [7] Dietary reference intake of vitamin C, vitamin E, selenium, and carotenoids [M]. Washington D C: National Academy Press, 2000.
- [8] OLMEDILLA B, GRANADO F, SOUTON S, et al. A European multicentre, placebo-controlled supplementation study with alpha-tocopherol, carotene-rich palm oil, lutein or lycopene: analysis of serum responses [J]. Clin Sci, 2002, 102: 447-456.
- [9] HADDEN W L, WATKINS R H, LEVY L W, et al. Carotenoid composition of marigold (*Tagetes erecta*) flower extract used as nutritional supplement [J]. J Agric Food Chem, 1999, 47: 4189-4194.
- [10] Commission directive (EC) 95/45/[S]. Off J Eur Commun, 1995, 226: 1-15.
- [11] Commission directive (EC) 2001/50/[S]. Off J Eur Commun, 2001, 190: 41-50.
- [12] MORTENSEN A. Analysis of a complex mixture of carotenoids from oil palm (*Elaeis guineensis*) fruit extract [J]. Food Res Int, 2005, 38: 847-853.
- [13] 惠伯棣, 李京, 裴凌鹏. 应用C₃₀-HPLC-PDA分离与鉴定番茄红素几何异构体 [J]. 食品工业科技, 2006(7): 49-54.
- [14] 惠伯棣, 李京, 裴凌鹏, 等. C₃₀-HPLC-PDA分离与鉴定 β , β -胡萝卜素几何异构体 [J]. 食品科学, 2006(10): 252-255.
- [15] 张艳, 惠伯棣, 裴凌鹏, 等. C₃₀柱分离万寿菊花中的叶黄素类化合物初探 [J]. 食品科学, 2006(11): 424-427.
- [16] 裴凌鹏, 惠伯棣, 刘蕊, 等. C₃₀-HPLC-PDA分离与鉴定虾青素类化合物初探 [J]. 食品科学, 2006(10): 323-325.
- [17] 惠伯棣, 李京, 郑康成. 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(2): 226-229.

- [18] 李京, 惠伯棣. 应用 C₃₀-HPLC-PDA-ELSD 估算番茄红素顺式异构体吸光系数[J]. 中国食品学报, 2007, 7(1): 125-130.
- [19] SCHIERLE J, PIETSCH B, CKERESA A, et al. Method for the determination of beta-carotene in supplements and raw materials by reversed-phase liquid chromatography: single laboratory validation[J]. J AOAC Intern, 2004, 87: 1070-1082.
- [20] SZPYLKA J, DEVRIES J W. Determination of beta-carotene in supplements and raw materials by reversed-phase high pressure liquid chromatography: collaborative study[J]. J AOAC Intern, 2005, 88: 1279-1291.
- [21] PRINCE M R, FRISOLI J K. Beta-carotene accumulation in serum and skin[J]. Am J Clin Nutr, 1993, 57: 175-181.
- [22] FULLER C J, BUTTERFOSS D N, FAILLA M L. Relative bioavailability of β -carotene from supplement sources[J]. Nutr Res, 2001, 21: 1209-1215.
- [23] BÖHM V. Intestinal absorption of lycopene from different types of oleoresin capsules[J]. J Food Sci, 2002, 67: 1910-1913.
- [24] BOWEN P E, HERBST-ESPINOSA S M, HUSSAIN E A, et al. Esterification does not impair lutein bioavailability in humans[J]. J Nutr, 2002, 132: 3668-3673.
- [25] BREITHAUP T D E, WELLER P, WOLTERS M, et al. Comparison of plasma responses in human subjects after the ingestion of 3R, 3R'-zeaxanthin dipalmitate from wolfberry (*Lycium barbarum*) and non-esterified 3R, 3R'-zeaxanthin using chiral high-performance liquid chromatography[J]. Br J Nutr, 2004, 91: 707-713.
- [26] BREITHAUP T D E, WELLER P, WOLTERS M, et al. Plasma response to a single dose of dietary beta-cryptoxanthin esters from papaya (*Carica papaya* L.) or non-esterified beta-cryptoxanthin in adult human subjects: a comparative study[J]. Br J Nutr, 2003, 90: 795-801.
- [27] KATAN M B, GRUNDY S M, JONES P, et al. Efficacy and safety of plant stanols and sterols in the management of blood cholesterol levels[J]. Mayo Clin Proc, 2003, 78: 965-978.
- [28] VAINIO H, RAUTALAHTI M. An international evaluation of the cancer preventive potential of carotenoids[J]. Cancer Epidemiol Biomark Prev, 1998(7): 725-728.
- [29] KRIS-ETHERTON P M, LICHTENSTEIN A H, HOWARD B V, et al. Antioxidant vitamin supplements and cardiovascular disease[J]. Circulation, 2004, 110(5): 637-641.