

虾青素聚集体的研究进展

赵英源, 王昭萱, 薛文杰, 舒澳, 王高伟, 张胜梦, 贾慧慧, 李瑞芳

(河南工业大学生物工程学院, 河南郑州 450001)

摘要: 虾青素是一种天然的萜烯类不饱和化合物, 其分子结构中含有 2 个 β -紫罗酮环和 11 个共轭双键。虾青素是自然界中唯一能够通过人体血脑屏障的类胡萝卜素, 具有许多对人类健康有益的生理活性。近年来, 虾青素因其分子结构所具有极强的抗氧化性在食品、医药、生物、化妆品等领域备受关注。虾青素作为脂溶性小分子在一定环境中会自聚集, 从而呈现出不同的存在形式, 如黄色的 H 聚集体、橘色的 M 单体、粉紫色的 J 聚集体, 不同聚集体的颜色、结构、光学特性、生理活性等都会有巨大差异。本文主要对近十年来虾青素聚集体的形成机理、影响因素、检测方法(紫外可见光谱法、透射电镜观察法、圆二色光法、拉曼光谱法、荧光光谱法、分子模拟法以及其他研究方法)及应用前景进行总结, 以期为今后虾青素聚集体在生理活性和应用方面的研究奠定基础。

关键词: 虾青素; H 聚集体; J 聚集体; 影响因素; 研究方法

文章编号: 1673-9078(2021)07-327-334

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2021.7.1129

Progress in the Study of H and J Aggregates of Astaxanthin

ZHAO Ying-yuan, WANG Zhao-xuan, XUE Wen-jie, SHU Ao, WANG Gao-wei, ZHANG Sheng-meng, JIA Hui-hui, LI Rui-fang

(College of Biological Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Astaxanthin is a natural terpene unsaturated compound, which has two β -ionone ring and eleven conjugated double bonds in the molecular structure. As the only one carotenoid that can pass through the blood-brain barrier, astaxanthin has numerous biological activities beneficial for human health. In recent years, astaxanthin has attracted much attention in the fields of food, medicine, biology and cosmetics due to its excellent antioxidant properties. As a naturally occurring carotenoid, astaxanthin can be spontaneously aggregated in the hydrated organic solvent, thus presenting different forms of existence, such as yellow H aggregates, orange M monomer, and pink-purple J aggregates, and different kinds of carotenoid aggregates could make a big difference in color, structure, optical property, biological activity, and so on. This article mainly focuses on the formation mechanism of aggregates, influence factors, detection methods (ultraviolet-visible spectroscopy, transmission electron microscope, circular dichroism, Raman spectroscopy, fluorescence spectroscopy, molecular simulation method, etc.) and the application prospect of astaxanthin aggregates in recent ten years, in order to lay a foundation for future astaxanthin aggregates physiological activity and application research.

Key words: astaxanthin; H aggregates; J aggregates; influencing factors; research methods

引文格式:

赵英源,王昭萱,薛文杰,等. 虾青素聚集体的研究进展[J]. 现代食品科技, 2021, 37(7): 327-334

ZHAO Ying-yuan, WANG Zhao-xuan, XUE Wen-jie, et al. Progress in the study of H and J aggregates of astaxanthin [J]. Modern Food Science and Technology, 2021, 37(7): 327-334

虾青素(Astaxanthin)化学名称为 3,3'-二羟基-4,4'-二酮基- β,β' -胡萝卜素, 是一种酮式类胡萝卜素。常见虾青素为紫红色晶体, 不溶于水, 易溶于氨仿、丙酮、苯和二硫化碳等有机溶剂^[1]。它广泛存在于生物界中, 如藻类、虾类、蟹、鱼和鸟类的羽毛。

收稿日期: 2020-12-04

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(31901677); 河南省高校科技创新团队支持计划资助(19IRTSTHN008); 河南工业大学高层次人才科研启动基金项目(2019BS021)

作者简介: 赵英源(1991-), 女, 博士, 讲师, 研究方向: 食品科学

虾青素的分子结构中根据与碳碳双键连接的基团排列方式的不同, 分为顺式结构和反式结构。自然界中的虾青素大部分以全反式(*all-trans*)结构存在, 但在加热、光照或其他环境因素的影响下, 会异构化变为顺式异构体^[2]。常见的虾青素几何异构体有全反式(*all-trans*)、9-顺式(9-*cis*)、13-顺式(13-*cis*)、15-顺式(15-*cis*)等见图 1, 其中全反式结构最不稳定^[3]。

虾青素的分子结构中两个手性中心(如图 2a 中标注 C-3 和 C-3' 的位置处所示), 它可以形成左旋、右旋、内消旋三种结构, 因而虾青素存在三种光学异

构体(图2)^[3]。

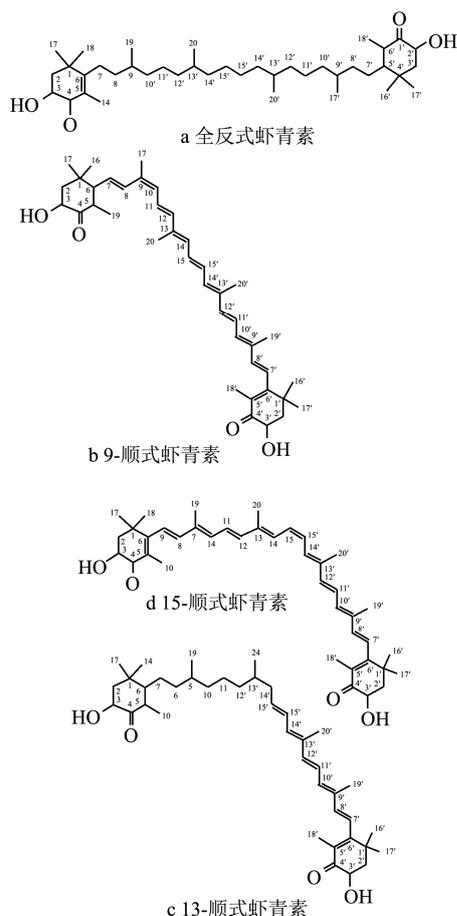


图1 虾青素的几何异构体^[3]

Fig.1 Geometric isomer of astaxanthin^[3]

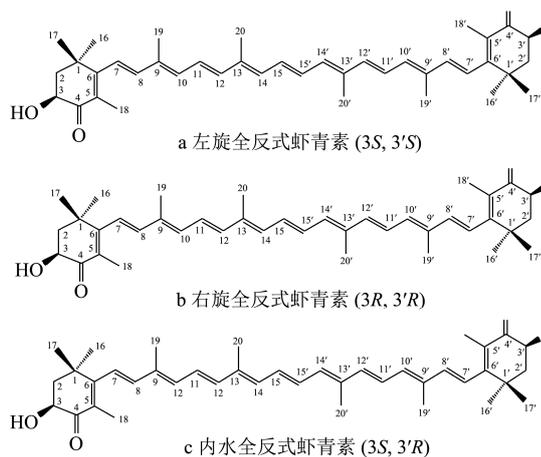


图2 虾青素的光学异构体^[3]

Fig.2 Optical isomer of astaxanthin^[3]

虾青素为紫红色晶体,其熔点在 216 ℃至 218 ℃之间,沸点为 774 ℃,密度为 1.07 g/mL,不溶于水,可溶于有机溶剂如二氯甲烷(30 g/L)、氯仿(10 g/L)、二甲基亚砜(0.5 g/L)、丙酮(0.2 g/L)等^[4]。由于虾青素的分子结构中含有共轭不饱和双键链,因此稳定性差,容易受光、热、酸和氧等破坏而发生异构化和

降解。在虾青素分子末端的两个β-紫罗兰酮环中各有一个羟基,可与脂肪酸形成酯(虾青素单酯或虾青素双酯)^[5]。

虾青素具有多种重要而独特的保健功能特性,在医药、食品、生物、化妆品等行业都有重要应用。在医药方面,虾青素可有效清除肌细胞中因运动产生的自由基,强化需氧代谢,具有显著的抗疲劳和延缓衰老的作用,能显著提高人体免疫力,因而在抗氧化、抗肿瘤、防癌症、光保护、视力保护、中枢神经的保护、抗炎症、预防心血管疾病等多方面起到重要作用^[6];在食品方面,虾青素作为食品着色剂、抗氧化剂等,提升食品品质,增强食品的观感^[7];在生物领域,虾青素有色素沉着作用,作为饲料可提高观赏鱼的价值,增加鱼的观赏性^[8];在化妆品行业,虾青素能够有效淬灭单线态氧、清除氧自由基、防紫外线辐射,例如日本的高丝面膜有很好的抗皱功效^[9]。

1 虾青素的H聚集体和J聚集体

Lu等^[10]的研究发现,疏水性的虾青素单体分子在水合溶剂中可以发生分子聚集,产生两种显著不同的聚集态。一种是卡包(Card-packed)构型的H聚集态^[11],由虾青素单体分子以“面对面”平行的共轭链堆叠而成,相对于虾青素游离单体的最大吸收波长发生蓝移。另一种是头包尾(Head-to-tail)构型的J聚集态^[11],以松散的虾青素单体分子错位平行堆叠组成,相对于虾青素游离单体的最大吸收波长发生红移(图3)。

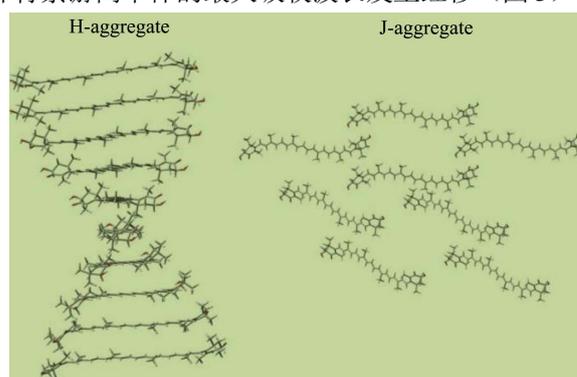


图3 H和J聚集体的模型^[11]

Fig.3 H and J aggregates models^[11]

2 研究方法

虾青素在水合极性溶剂溶液(Hydrate Polar Solvents)中自组装形成H聚集态或J聚集态,从而引发其构型、光学性质和生理功能的巨大变化,因而对虾青素聚集体的研究是必不可少的。现有常见的研究方法有紫外可见光光谱(UV-vis)、电镜观察样貌(TEM)、圆二色性光谱(CD)、拉曼光谱图(Raman)、

荧光光谱图 (Fluorescence Spectra) 和分子模拟法 (Molecular Simulation), 从分子水平上对虾青素聚集体进行更深入的研究。

2.1 紫外可见光光谱法

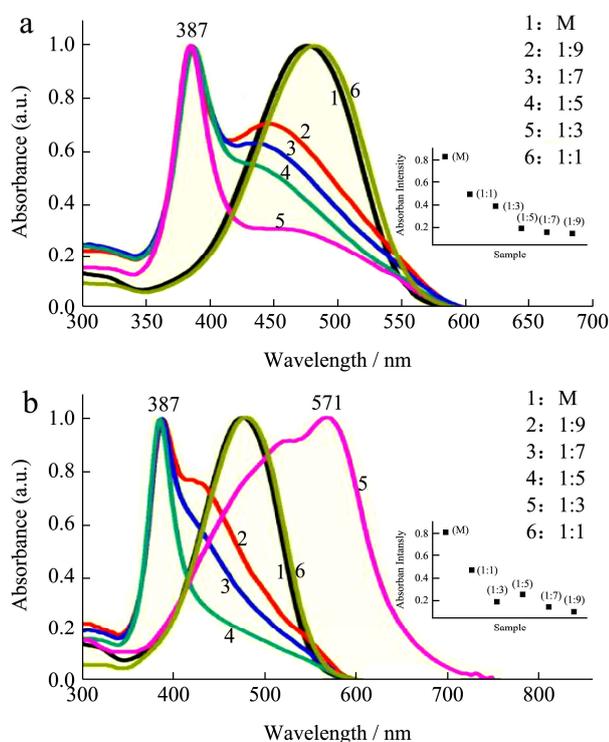


图4 不同乙醇-水溶剂比例下虾青素的实验吸收光谱^[10]

Fig.4 The experimental absorption spectra of astaxanthin at different ratios of ethanol-water solvent^[10]

注: 在乙醇 (黑线) 和不变的乙醇-水混合物中对虾青素的归一化吸收光谱进行检测 (a) 和 1 h 后 (b)。

不饱和有机物的 π 成键轨道跃迁到 π 反键轨道所吸收的光子正好落在紫外区^[12], 所以紫外光谱主要用于测定带有双键、三键以及共轭结构的不饱和有机物。虾青素分子结构为含 C=C 双键的不饱和长链, 利用紫外光谱法以对虾青素单体及其聚集体的组成、含量和结构进行分析。

Polivka 等^[13]将虾青素溶于水合二甲亚砜 (DMSO) 中形成聚集体, 发现虾青素有 3 种颜色的变化, 即黄色 (Yellow) H 聚集体、橘色 (Orange) M 单体、粉紫色 (Pink-purple) J 聚集体。Giovannetti 等^[14]发现 25 °C 下的虾青素与水合丙酮或甲醇溶液中形成卡包 (Card-packed) 构型的 H 聚集体, 升温至 30 °C 时则形成稳定的头包尾 (Head-to-tail) 构型的 J 聚集体。不同构型的虾青素在 200~800 nm 紫外波长范围扫描下, 有明显的不同特征吸收峰 λ_{\max} : 虾青素 H 聚集体的 λ_{\max} 为 375~390 nm; 虾青素 M 单体的吸收峰为 475~495 nm; 虾青素 J 聚集体的吸收峰为

521~533 nm, 并伴随着 550~565 nm 的肩峰。Marcel 等^[15]将虾青素溶于水合 DMSO 溶剂时, 两个蓝移的 H 聚集体被分为 H₁ 和 H₂ 型, λ_{\max} 分别在 386 nm 和 460 nm 处, 而红移的 J 聚集体在 570 nm 处有最大吸收峰, 且发现狭窄的峰是由大量分子组成的 H 聚集体, 而宽频带是由小聚集体组成的。

Lu 等^[10]分别用乙醇与水比例为 1:3、1:5、1:7 和 1:9 的乙醇水溶液和虾青素混合, 并立即检测到聚集体形成后的光谱 (图 4a) 和 1 h 后的测量结果 (图 4b)。将虾青素与 1:3 乙醇水溶液混合后, 立即检测到的即为 H 聚集体, 其最大蓝移为 31 nm, 且同样条件下 1 h 后转变为了 J 聚集体。此外, 在乙醇与水体积为 1:1 的样品中没有足够的水分子参与聚集体的形成, 所以没有任何聚集体。在 387 nm 处, H 聚集物的吸收光谱显示出一个狭窄的吸收峰, 而在右边则是一个从 400 nm 到 600 nm 的宽频带。基于弗伦克尔激子模型 (Frenkel Exciton Model) 和线性谱理论 (Linear Spectral Theory), 该研究计算了这些聚集体的线性吸收和发射光谱来描述溶液中的聚集体结构 (分子模拟详见本文 2.6)。实验又结合高斯函数 (Gaussian Function) 模拟计算出了虾青素 H 聚集体的紫外吸收光谱, 研究表明实验测得的 H 聚集体紫外光谱与由模型计算所得的结果吻合一致。

2.2 透射电镜观察样貌

透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 可以看到在光学显微镜下无法看清的小于 0.2 μm 的超微结构。虾青素的 H 聚集体和 J 聚集体尺寸均在 100~200 nm 之间, 因此透射电子显微镜能很好的展现聚集体的外观形态。

根据 Giovannetti 等^[14]的研究, 虾青素在一定比例的乙醇/水溶液中形成的 H 和 J 聚集体聚合物是不稳定的且难以长期存储。笔者团队^[12,16]前期采用乳化-旋蒸和聚电解质大分子自组装技术, 将虾青素 H 聚集体和 J 聚集体包裹在所构建的 DNA 和壳聚糖纳米载体的疏水微区中, 成功制备了稳定的 H 型和 J 型的虾青素/DNA/壳聚糖纳米复合物 (H-ADC 和 J-ADC)。Dai 等^[17]也成功制备 H-ADC 和 J-ADC 纳米颗粒, 并通过紫外光谱法确定了虾青素的聚集形式 (图 5a)。Dai 等^[17]通过 TEM 观察到 H-ADC 和 J-ADC 为结合紧密的中心为黑色的实心球状物, 外部呈灰色且结构较为疏松。H-ADC 相比于 J-ADC 的直径较小, 尺寸的差异可能是紧密堆积的 H 聚集体和松散堆积的 J 聚集体的空间差异造成的 (如本文 2.1 所述)。且 H-ADC 和 J-ADC 在水或脱水状态下均稳定 (图 5b)。此外, 笔

者团队^[12,16]研究发现 H-ADC 和 J-ADC 纳米粒子均带有正电荷, 有望表现出非凡的细胞亲和力。

Wang 等^[16]制备了虾青素 J 聚集体复合物, 并用被 H₂O₂ 预处理的 Caco-2 细胞处理该复合物, 结果发现该复合物对细胞有很强的保护作用, 细胞的存活率明显提高。此外, Dai 等^[17]在体外对 1,1-二苯基-2 苦肟基 (DPPH·) 和羟基自由基 (HO·) 的清除研究证实, H 聚集物的清除效率高于 J 聚集物或虾青素单体, 推测是由于虾青素聚集体的分子间氢键更有助于 H 聚集体间的电子传递。这些实验结果均为精确设计类胡萝卜素聚集体提供了研究基础。

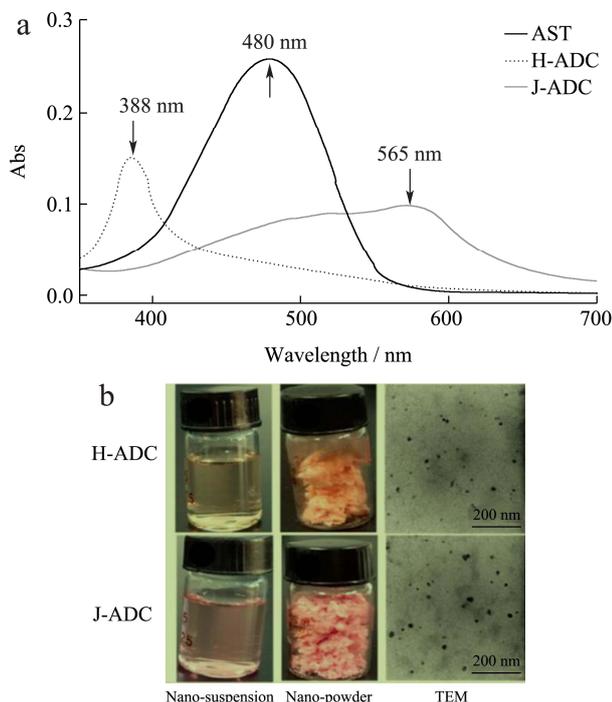


图 5 (a) AST、H-ADC 纳米复合物和 J-ADC 纳米复合物; (b) H-ADC 和 J-ADC 纳米悬浮液、纳米粉体的图片及其透射电镜 (TEM) 图^[17]

Fig.5 (a) Ultraviolet and visible spectrophotometry (UV-Vis) spectra of astaxanthin (AST), AST H-aggregates/DNA/chitosan nanocomplex (H-ADC) and ASTJ-aggregates/DNA/chitosan nanocomplex (J-ADC); (b) Pictures of H -ADC and J-ADC nano-suspensions, nano-powders and their transmission electron microscopy (TEM) photos^[17]

2.3 圆二色性光谱

根据光学活性分子对左、右偏振光的吸收不同, 可以测定分子的手性, 其光吸收的差值称为该物质的圆二色性 (CD)^[18]。通过分析 CD 光谱的波长, 即可得出虾青素 H 聚集体和 J 聚集体的取向信息和结构差异。

虾青素在丙酮-水混合物中可以形成不同类型的

聚集体, 当混合物中水含量较高时 (丙酮与水的体积比为 1:9) 会形成 H 聚集体, 而在水含量较低的混合物 (丙酮与水的体积比为 3:7) 中可以形成两种不同类型的 J 聚集体, 即 J₁ 和 J₂^[19]。

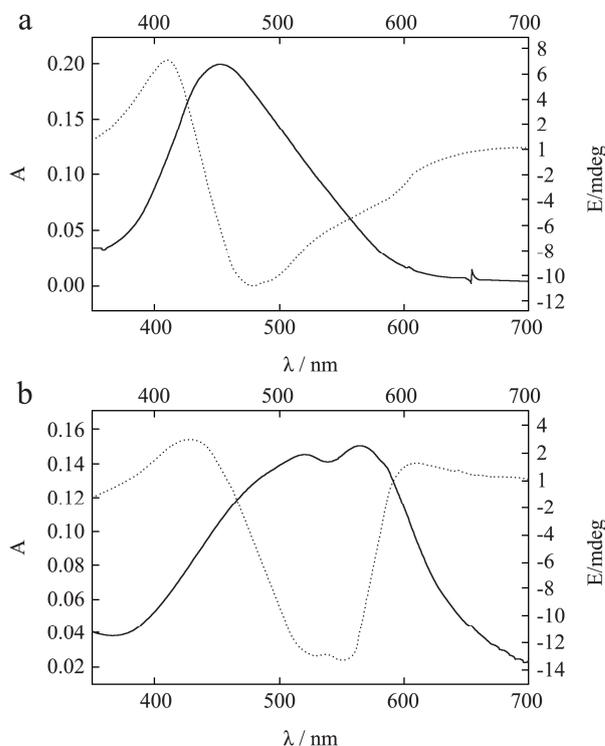


图 6 (a) 虚线: H 聚集体 CD 谱 (椭圆度 E 相对波长); 实线: H 聚集体吸收光谱; (b) 虚线: J 聚集体 CD 谱 (椭圆度 E 相对波长); 实线: J 聚集体吸收光谱^[20]

Fig.6 (a): Dashed line: H aggregates CD (ovality E relative to wavelength); Solid line: H-aggregates absorption spectrum (b): Dashed line: J aggregates CD spectrum (ovality E relative to wavelength); Solid line: J-aggregates absorption spectrum^[20]

Köpse^[20]发现在丙酮与水的体积比为 1:9 中, 虾青素的 CD 光谱分别在 450 nm 和 475 nm 处表现出两种正负科顿效应 (Cotton Effect) (图 6a)。在波长小于 436 nm 的波长范围内存在正的圆二色性, 在 436~650 nm 范围内存在负的圆二色性。对偶分子的符号反转发生的波长与最大吸光度一致, 证明所研究的聚集体由两个以上的分子组成。最大椭圆度和最小椭圆度在 CD 光谱上的不同绝对值进一步表明, 单体分子在 H 聚集体中的取向不是严格平行的。此外, 由 Kuhn^[21]首先提出的耦合振荡器模型 (Coupled Oscillator Model) 观察到的圆二向性色序及其符号的反转指的是虾青素 H 聚集体的左螺旋结构。在丙酮与水的体积比为 3:7 的混合物中存在两种不同的 J 聚集体, 每种不同的部分光谱同样表现出两种有不同的迹象的正负科顿效应 (Cotton Effect) (图 6b)。J 聚集体的圆二色性记录电子跃迁具有较高的能量, 与 H

聚集体的符号反转情况是相同的,因此该左旋螺旋结构可以归结为J聚集体。另一方面,在低能量吸收带范围内检测到的椭圆度变化与前面两个虾青素聚集体记录的椭圆度变化相反,这表明有两种J聚集体且螺旋的旋转方向明显相反^[20]。

2.4 拉曼光谱法

拉曼光谱法是一种通过用激发光照射目标物,收集其内部分子对激发光的散射光谱,从而判断目标物内分子结构及含量的方法,因而该方法可以提供类胡萝卜素聚集体的高能振动信息,进而通过测定多烯中共轭C=C键的变化来判断虾青素的H聚集体和J聚集体^[19]。

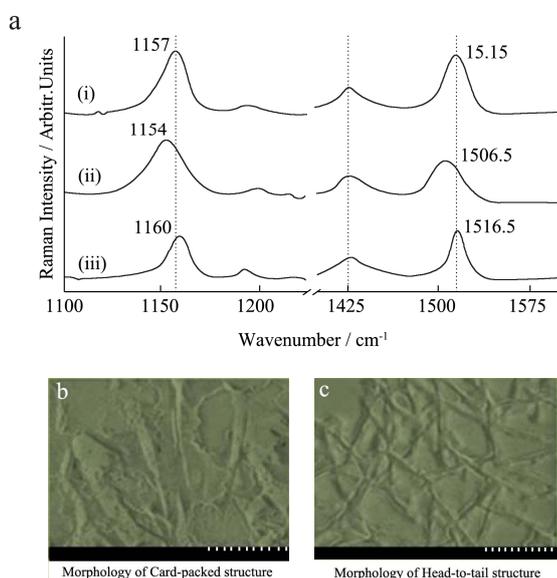


图7 虾青素H和J聚集体的拉曼光谱和FESEM图像^[19]

Fig.7 Raman spectra and FESEM images of astaxanthin H and J aggregates^[19]

注:(a)单体形式的虾青素分子(i)卡片聚集体(ii)和头尾聚集体(iii)的拉曼光谱。FESEM获得的卡包装聚集体(b)的形态和头尾聚集体(c)的形态。

Subramanian等^[19]对反式虾青素聚集体的研究表明,在丙酮与水的体积比为10%的虾青素溶液中,2h后形成卡包结构(Card-packed)聚集体,24h后形成头尾聚集体(Head-to-tail),且拉曼光谱能有效的区分虾青素聚集体的两种构型。其中,卡包(Card-packed)结构的虾青素的拉曼光谱中C-C和C=C伸缩模式对应的峰值位置分别红移了3cm⁻¹和9cm⁻¹(如图7a(ii)),而头尾(Head-tail)排列的虾青素的拉曼光谱中C-C和C=C拉伸模式对应的峰与单体谱相比分别发生了3cm⁻¹和1.5cm⁻¹的蓝移(图7a(iii))。反式虾青素的卡包结构(Card-packed)聚集体和头尾(Head-to-tail)聚集体的冷场扫描电镜

(FESEM)图像如图7所示。这两种聚集体都是在丙酮-水溶液中产生,并以薄膜的形式转移到玻璃载玻片上,卡包堆积呈片状且呈现出分层特征的结构为H聚集体(图7b),头尾相连呈纤维状且交接处相互重叠或融合的结构为J聚集体(图7c)。

Dai等^[17]根据虾青素聚集体的拉曼光谱,由于C-C键和C=C键的伸缩振动,1157cm⁻¹和1515cm⁻¹处分别有一个峰值。在J-ADC频谱中,C=C拉伸模式(1512cm⁻¹)较虾青素单体(1515cm⁻¹)红移约3cm⁻¹,C-C拉伸频率较虾青素单体(1157cm⁻¹)下降1155cm⁻¹。而对于H-ADC,其C=C拉伸模式和C-C拉伸频率较虾青素单体分别蓝移1cm⁻¹和红移3cm⁻¹。结果表明,拉曼技术可以有效地区分这两种虾青素聚集体。

2.5 荧光光谱法

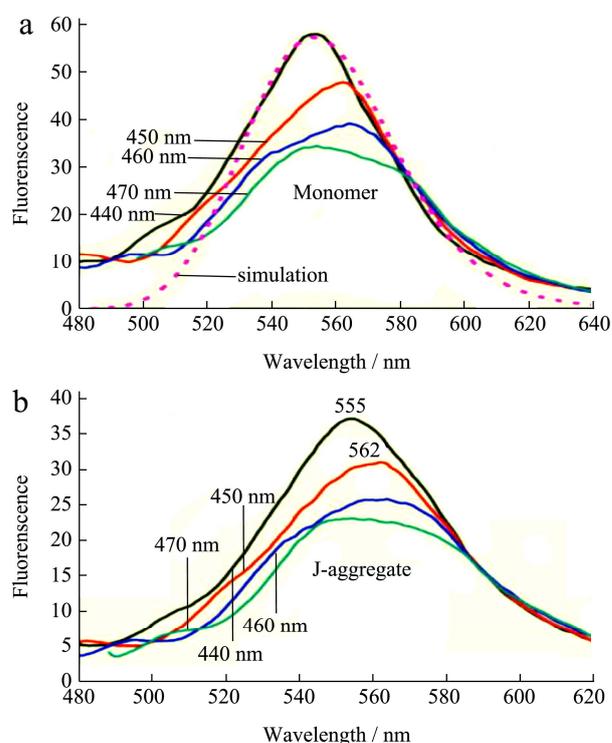


图8 不同激发条件下虾青素单体(a)和J聚集体(b)的发射光谱^[10]

Fig.8 Emission spectra of astaxanthin monomer (a) and J-aggregate (b) at different excitation. The experimental spectra are shown by solid lines and simulated emission spectrum is shown by dashed line^[10]

注:实验光谱用实线表示,模拟发射光谱用虚线表示。

虾青素的H和J聚集体经过较短波长的光照,把能量储存起来再缓慢放出较长波长的光,放出的这种光叫荧光。H聚集体、J聚集体和M单体得荧光光谱均不相同,由此即可准确分辨虾青素的两种聚集体。

Lu等^[10]选择用于测量的聚集体为1h后形成的在

乙醇和水比例为 1:3 和 1:5 溶液中形成的 J 聚集体和 H 聚集体。在 500~600 nm 范围内, 单体的不同荧光光谱是由激发态 S_2 的最低波段到基态 S_0 的不同振动波段的发射引起的 (图 8a); 在乙醇和水的比例为 1:3 溶液中形成的 J 聚集体的发射光谱与 M 单体呈现出相似的形状 (图 8b); 在乙醇和水的比例为 1:5 溶液中形成的 H 聚集体的发射光谱在 540~600 nm 范围内最大, 且与 J 聚集体相比有明显的红移 (图 9a)。

由于分子间的强烈相互作用, 在室温条件下, 虾青素单体在乙醇水溶液中形成 H 聚集体会产生较大的协同效应, 导致激发态分裂成几个子带, 子带的数量由聚合系统中的分子数量决定。初始激发后, 激子从上向下发生弛豫。Lu 等^[10]推测是这种能量弛豫机制导致了斯托克位移 (Stoker Displacement), 即 H 聚集体的荧光吸收光谱红移。该研究假设 J 聚集体激发后在子带内没有发生能量弛豫, 即松散的 J 聚集体具有更短的荧光发射时间; 而在紧密堆积的 H 聚集体中, 强激子耦合诱导子带发生了能量弛豫。基于假设, Lu 等^[10]模拟了虾青素 M 单体和 H 聚集体的荧光光谱 (图 8a 和图 9b), 发现得出的峰值与实验值吻合较好。由此可判断两种聚集体的显著差异来自于强激子耦合和弱激子耦合, 进而能够准确区分 H 聚集体和 J 聚集体。

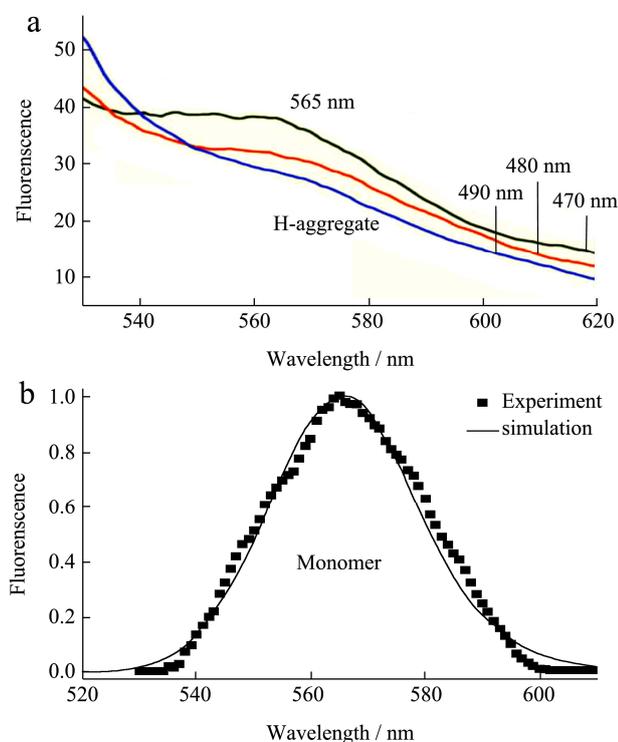


图 9 H 聚集体的实验发射光谱 (a) 和模拟发射光谱 (b); 实验发射光谱 (平方) 减去基线并归一化^[10]

Fig.9 Experimental emission spectra (a) and simulated emission spectrum (b) of H-aggregate. The experimental spectrum (square) is subtract baseline and normalized^[10]

2.6 分子模拟法

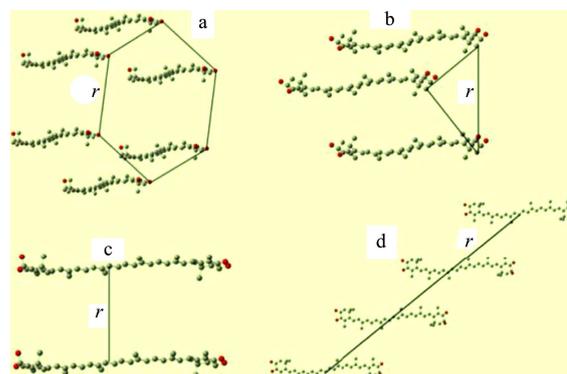


图 10 虾青素 H 聚集物的结构, 包括六聚体 (a)、三聚体 (b)、二聚体 (c) 和 J 聚集体 (d)^[10]

Fig.10 Structures of astaxanthin H-aggregates including hexamer (a), trimer (b), dimer (c) and J-aggregate (d)^[10]

注: 碳原子用灰色球表示, 氧是红色球。

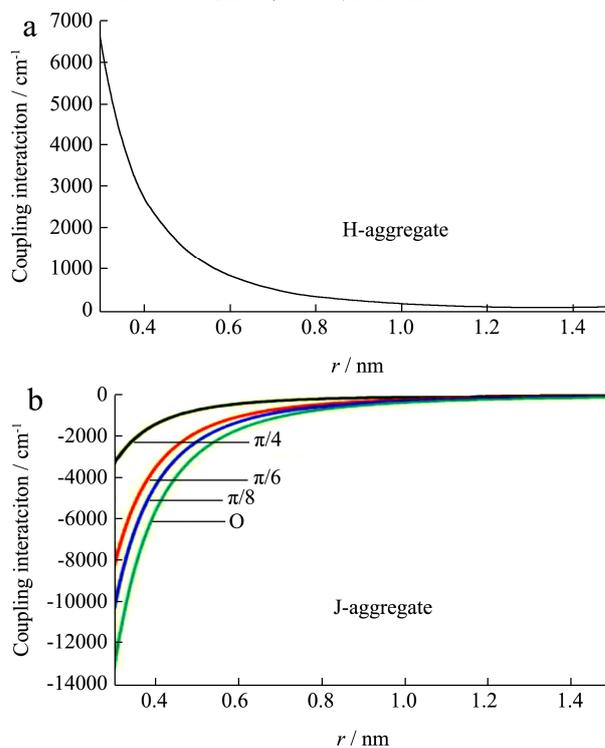


图 11 H 和 J 聚体分子间作用力与 r 的关系^[10]

Fig.11 Dependence of the intermolecular interactions for H-aggregate and J-aggregate^[10]

分子模拟 (Molecular Simulation) 利用计算机以原子水平的分子模型来模拟分子结构与行为, 进而模拟分子体系的各种物理、化学性质的方法。Lu 等^[10]模拟了 H 和 J 聚集体的分子结构并计算了该结构的紫外光谱, 发现理论模拟预测值与实验结果吻合, 因而分子模拟是一种有效的研究方法。

根据一些天然结构, 如蜂巢、雪花、玄武岩柱等稳定的构象, Lu 等人^[10]假设 H 聚集体模型是由紧密

排列的单个分子堆叠成的,包括二聚体、三聚体和六聚体,J聚集体是由六个分子组成的松散的头尾结构(图10),H聚集体(图10a,b,c)为的正相互作用,而J聚集体(图10d)为负相互作用。

H和J聚集体分子结构模型中,耦合作用由距离 r 决定H聚集体和J聚集与 r 的函数关系(图11)。对于六个分子组成的聚合体,通过耦合作用分析,得到了各种聚集体中分子间的距离 r 。H型聚集体的计算值为0.475 nm,J型聚集体的计算值为0.668 nm,这些数值与其他文献中的一致^[20,22]。当水的浓度为90%时,平行二聚体和较大的六聚体是主要成分。不同团聚体的混合料需要在不同条件下进行转化。该实验通过对H和J聚集体的分子模拟结合高斯函数模拟出的紫外吸收光谱与实验值的相似情况十分理想,证明该分子模拟模型科学合理。

2.7 其他研究方法

以上研究方法均可以区分虾青素的H和J聚集体,但根据现有的技术,推测有一些研究方法暂时无法详细区分两者,例如红外光谱法。物质由不断振动的状态的原子构成,这些原子振动频率与红外光的振动频率相当。用红外光照射有机物时,分子吸收红外光会发生振动能级跃迁,不同的化学键或官能团吸收频率不同,每个有机物分子只吸收与其分子振动、转动频率相一致的红外光谱,所得到的吸收光谱通常称为红外吸收光谱^[23]。Jiang等^[24]成功制备了虾青素/玉米蛋白复合物和虾青素/玉米蛋白-壳寡糖配合物,并通过红外光谱证实了虾青素的包覆。在虾青素和虾青素/玉米蛋白复合物和虾青素/玉米蛋白-寡聚糖配合物中的 1548 cm^{-1} (C=C的伸缩振动芳环)和 970 cm^{-1} (碳氢键中C=C共轭系统)显然在很大程度上削弱了,这表明虾青素结构中的芳环主要是被包埋在玉米蛋白构建的纳米载体中。但目前关于虾青素卡包堆积的H聚集体或头尾连接的J聚集体,通过红外光谱法暂无法明显区分。

虾青素属于类胡萝卜素的一种,有众多对人体有利的理化性质,以上我们对虾青素聚集体的形成机理、影响因素、功能性质和检测方法这四个方面进行了阐述。此外其他类胡萝卜素,与虾青素具有类似的结构,但是性质又有些许不同,因此对其相关的研究也很有必要。

3 展望

虾青素具有超强的抗氧化能力及多种生理功效,且虾青素存在多种光学异构体、顺反异构体、聚集体

等不同种形式,不同的虾青素分子构型具有不同的光学特性及生理活性。本文对以虾青素为代表的类胡萝卜素类脂溶性小分子在水合有机溶剂中聚集体的类型、结构、形成机理、影响因素、研究方法等进行了详细的阐述。对后续虾青素及其他类胡萝卜素的生理活性和生物利用度的进一步研究和应用有重要的作用,对今后虾青素在食品、医药、生物学等领域中的应用都具有十分重要的意义。

参考文献

- [1] 刘芳.溶氧与剪切对红发夫酵母合成类胡萝卜素的影响及色素提取和稳定性研究[D].广州:华南理工大学,2017
LIU Fang. Effect of dissolved oxygen and shear on synthetic carotenoids of redhead yeast, pigment extraction and stability study [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017
- [2] 刘涵,陈晓枫,刘晓娟,等.不同几何构型虾青素的体外抗氧化作用及对秀丽隐杆线虫氧化应激的保护作用[J].食品科学,2019,40(3):178-185
LIU Han, CHEN Xiao-feng, LIU Xiao-juan, et al. The antioxidant effect of astaxanthin with different geometric configurations and its protective effect on oxidative stress of *Caenorhabditis elegans* [J]. Food Science, 2019, 40(3): 178-185
- [3] 苏芳.类胡萝卜素在藻虾蟹鱼中的结构分布特征及虾青素异构化研究[D].北京:中国科学院大学,2018
SU Fang. Structural distribution characteristics of carotenoids in alginopteris crustaceans and study on astaxanthin isomerization [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018
- [4] 孙伟红.不同来源虾青素的分离制备及其构效关系研究[D].青岛:中国海洋大学,2015
SUN Wei-hong. Preparation and structural-activity relationship of astaxanthin from different sources [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015
- [5] 江利华,柳慧芳,郝光飞,等.虾青素抗氧化能力研究进展[J].食品工业科技,2019,40(10):350-354
JIANG Li-hua, LIU Hui-fang, HAO Guang-fei, et al. Advances in studies on antioxidant capacity of astaxanthin [J]. Science and Technology of Food Industry, 2019, 40(10): 350-354
- [6] 赵英源,刘俊霞,陈姝彤,等.虾青素生理活性的研究进展[J].中国海洋药物,2020,39(3):80-88
ZHAO Ying-yuan, LIU Jun-xia, CHEN Shu-tong, et al. Advances in studies on the physiological activity of

- astaxanthin [J]. Chinese Marine Pharmacology, 2020, 39(3): 80-88
- [7] 孟昂. 水生红球藻中虾青素结晶的制备、稳定性与功能性的研究[D]. 济南: 济南大学, 2020
- MENG Ang. Preparation, stability and activity of astaxanthin crystals in *Haematococcus pluvialis* [D]. Jinan: University of Jinan, 2020
- [8] 牟春艳. 虾青素对血鹦鹉鱼体色变化的研究[D]. 重庆: 西南大学, 2015
- MOU Chun-yan. Study on astaxanthin on body color change of blood parakeet fish [D]. Chongqing: Southwest University, 2015
- [9] Nakamura S, Maoka T, Tsuji S, et al. Central nervous system migration of astaxanthin and adonixanthin following their oral administration in cynomolgus monkeys [J]. Journal of Nutritional Science and Vitaminology, 2020, 66(5): 488-494
- [10] LU Li-ping, HU Tao-ping, XU Zhi-gang. Structural characterization of astaxanthin aggregates as revealed by analysis and simulation of optical spectra [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 185(3): 85-92
- [11] Grzegorz Z, Ewa M, Agnieszka K, et al. Structure of supramolecular astaxanthin aggregates revealed by molecular dynamics and electronic circular dichroism spectroscopy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(26): 18038-18046
- [12] 赵英源. 虾青素/DNA/壳聚糖纳米复合物的制备及其稳定性研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2015
- ZHAO Ying-yuan. Preparation and stability of astaxanthin /DNA/ chitosan nanocomplex [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2015
- [13] Polivka T, Frank H A. Molecular factors controlling photosynthetic light harvesting by carotenoids [J]. Accounts of Chemical Research, 2010, 43(8): 1125-34
- [14] Giovannetti R, Alibabaei L, Pucciarelli F. Kinetic model for astaxanthin aggregation in water-methanol mixtures [J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2009, 73(1): 157-162
- [15] Fuciman M, Durchan M, Slouf V, et al. Excited-state dynamics of astaxanthin aggregates [J]. Chemical Physics Letters, 2013, 47(4): 21-25
- [16] WANG Qian, ZHAO Ying-yuan, GUAN Lei, et al. Preparation of astaxanthin-loaded DNA/chitosan nanoparticles for improved cellular uptake and antioxidation capability [J]. Food Chemistry, 2017, 227(15): 9-15
- [17] DAI Ming-qin, Li Chun-jun, Yang Zhao, et al. The astaxanthin aggregation pattern greatly influences its antioxidant activity: a comparative study in caco-2 cells [J]. Antioxidants, 2020, 9(2): 1-2
- [18] 舒阳. 多重光谱法在生物分子与小分子相互作用中的研究及应用[D]. 广州: 南方医科大学, 2016: 8-9
- SHU Yang. Study and application of multispectral method in the interaction between biomolecules and small molecules [D]. Guangzhou: Southern Medical University, 2016: 8-9
- [19] Subramanian B, Tchoukanova N, Djaoued Y, et al. Raman spectroscopic investigations on intermolecular interactions in aggregates and crystalline forms of trans-astaxanthin [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2013, 44(2): 219-226
- [20] Köpsel C, Möltgen H, Schuch H, et al. Structure investigations on assembled astaxanthin molecules [J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 750(1-3): 109-115
- [21] Kuhn H, Belkner J, Wiesner R, et al. Oxygenation of biological membranes by the pure reticulocyte lipoxygenase [J]. The Journal of Biological Chemistry, 1990, 265(30): 18351-61
- [22] Spano, Frank C. Analysis of the UV/Vis and CD spectral line shapes of carotenoid assemblies: spectral signatures of chiral H-aggregates [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(12): 4267-4278
- [23] 刘占军, 崔成龙, 李志威, 等. 负载虾青素淀粉纳米粒的表征与稳定性研究[J]. 食品工业科技, 2016, 37(16): 84-88
- LIU Zhan-jun, CUI Cheng-long, LI Zhi-wei, et al. Characterization and stability of astaxanthin starch nanoparticles [J]. Science and Technology of Food Industry, 2016, 37(16): 84-88
- [24] JIANG Gui-li, ZHU Ming-jun. Preparation of astaxanthin-encapsulated complex with zein and oligochitosan and its application in food processing [J]. LWT - Food Science and Technology, 2019, 106(5): 179-185