

# 類胡蘿蔔素(Carotene)之功能及其 在水產飼料上之應用

王文政

水產加工系

## 一、前言

近年來，國人隨著消費水準的提高，對水產品之顏色亦逐漸提升。養殖魚類愈接近天然漁獲之體色者，愈能賣得較高的價格。在飼料中添加色源，是改善養殖魚類體色較常用之方法，常用之色源，如蝦粉、苜蓿、玉米筋蛋白、藻類等均屬良好之原料。南極蝦、紅色外殼之蝦類、蟹粉中含有還原蝦紅素，則為養蝦飼料中重要之成分，但若萃取其成分作為天然色源，不但成本高，成分亦殊不一致，因此，現階段多利用類胡蘿蔔素之著色劑產品替代之。

## 二、類胡蘿蔔素種類及其特點

類胡蘿蔔素包含胡蘿蔔素(Carotenoid)及其氫化衍生物之葉黃素(Xanthophylls)，能以自由(游離)狀態存在於植物組織或溶解液體媒介中，亦可以酯化或與醣及蛋白質結合。類胡蘿蔔素和蛋白質結合成穩定之色素，但顏色因不同之組合也可能會改變，例如還原蝦紅素是紅色色源，但與蛋白質結合成複合物時，會形成蝦殼之藍顏色，使草蝦在含有高量蝦紅素下仍具有特有之藍褐色，但該物質一經加熱即游離

出來，使煮過的蝦子呈現艷麗的紅色。

類胡蘿蔔素本身為原維生素 A (Provitamin A)，因此有增強細胞膜韌性之功能，例如鮭類之飼料中添加高量之還原蝦紅素，則能增強其對細菌及黴菌性疾病抵抗力。但轉變成維生素 A 之效率愈強，愈不見著色效果，各種 Carotenoid 所具之維生素 A 力價列如表 1。

還原蝦紅素可能和蛋白質或脂質連結，而參與了胚胎發育及促進魚類精子活動力。可當飼料添加用著色劑者主要有 Apocarotenoic acid ethyl ether、Canthaxanthin、Citranaxanthin 及 Astaxanthin 等。

飼料用的著色劑，是以飼料為媒介，再移轉至魚、蝦體內，最後還是當食品被食用，歐盟 EC 諸國及其他國家除了做為飼料添加物外，亦用做食品添加物，在歐美諸國使用相當廣泛，因此對其安全性備加重視。前述之類胡蘿蔔素，市面上均有銷售，FAO/WHO 即曾評定  $\beta$  - Carotene、Apocarotenal、Ethyl apocarotenoate 及 Canthaxanthin 等合成類胡蘿蔔素之安全性為 A(1) 級，並用以代替焦油(Tar)系色素，為毒性最低而安全性極高者。

表 1 各種類胡蘿蔔素的維生素 A 效果

種類	維生素 A 效果(IU/g)	相對效果
$\beta$ - Carotene	1,600,000	( 100 )
$\alpha$ - Carotene	800,000	( 50 )
$\beta$ - Apocarotenoic acid ethyl ether	400,000	( 25 )
Citranaxanthin	80,000	( 5 )
Canthaxanthin	0	( 0 )
Lycopene	0	( 0 )

### 三、類胡蘿蔔素與魚體色澤之關係

水產品顏色多憑眼睛作主觀評價，體表色素含量相同，隨紅、黃色比例的不同，色相即會改觀，採化學方法定量未必適宜。如檸檬黃之 Lutein，不管增加多少量，色相改變有限，但配合使用紅色的 Canthaxanthin 及 Citranaxanthin，視覺上由黃到紅，具有很好的著色效果。水產動物及其將飼料中之色源轉變成筋肉及體表顏色之還原蝦紅素之能力不同，可分成下述三個類型：

#### (一) 紅色鯉魚型(Red carp type)：

大部分之淡水魚，如錦鯉及金魚等可代謝食物中之黃體素(Lutein)、玉米黃素(Zeaxanthin)或其中間物至還原蝦紅素，但與其他甲殼類不同的是無法利用 $\beta$ -胡蘿蔔素及 4-4，-二酮- $\beta$ -胡蘿蔔素(Canthaxanthin)還原蝦紅素之前驅物，當轉化成還原蝦紅素，飼料中必須充分供應黃體素、玉米黃素及 4-4，-二酮- $\beta$ -胡蘿蔔素才能達到適當之體色。

#### (二) 海鯛型(Sea bream type)：

大部分之海產魚，如嘉臘、紅鯛、鮭魚、鱈魚等，不能轉移黃體素、 $\beta$ -胡蘿蔔素、玉米黃素或 4-4，-二酮- $\beta$ -胡蘿蔔素成還原蝦紅素及儲存於其組織內，但能直接吸收未經修飾主要之類胡蘿蔔素—還原蝦紅素並儲存於體內，因此飼料中必須充分供應還原蝦紅素及 4-4，-二酮- $\beta$ -胡蘿蔔素，才能達到理想之色澤。

#### (三) 大蝦型(Prawn type)：

一般甲殼類如斑節蝦、龍蝦等，可將 $\beta$ -胡蘿蔔素轉移成還原蝦紅素。

類胡蘿蔔素除了具有著色功能外，對其他生理功能，如生殖腺發育、卵的成熟、生殖力、幼苗存活及生長等均有助益。此類化合物尚具有天然抗氧化劑之功用，可用來保護敏感組織及避免化合物氧化反應。其代謝途徑如圖 1-3，紅色鯉魚、海鯛等之 Canthaxanthin(圖中灰底之代謝途徑)代謝物，一般認為係魚攝食 Zooplankton 及其他甲殼類而衍生者。

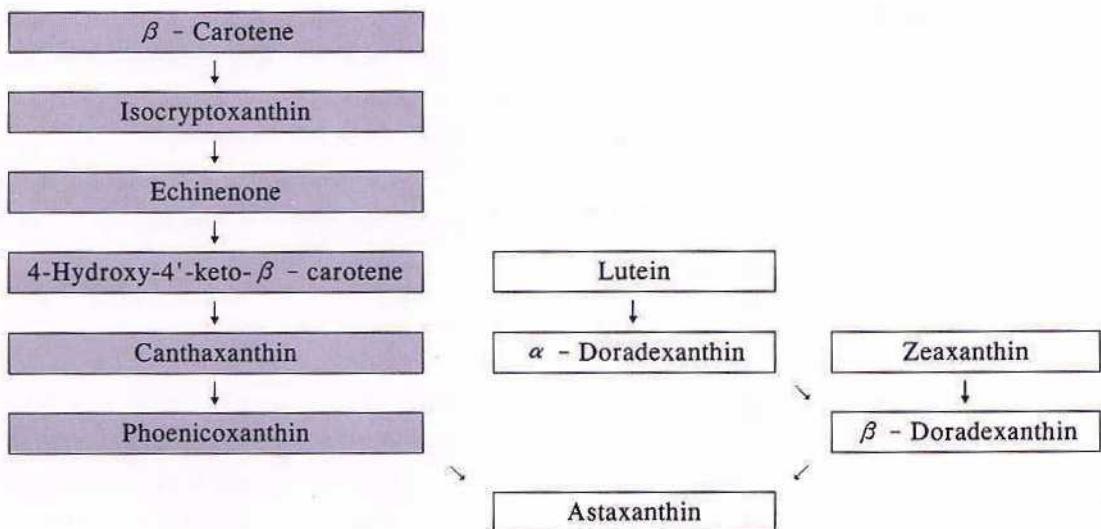


圖 1 紅鯉型類胡蘿蔔素代謝轉變途徑

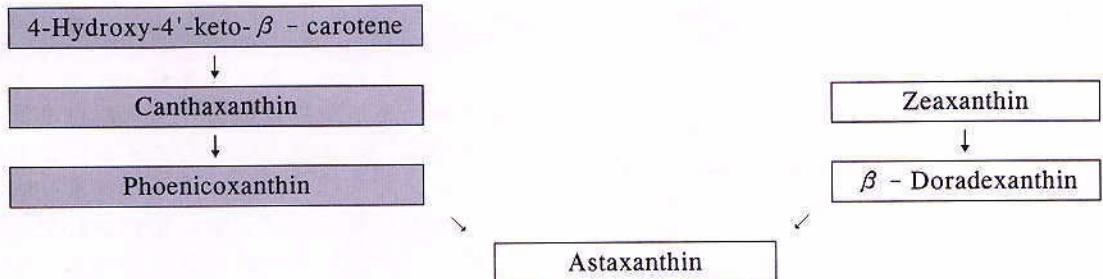


圖 2 海鯛型類胡蘿蔔素代謝轉變途徑

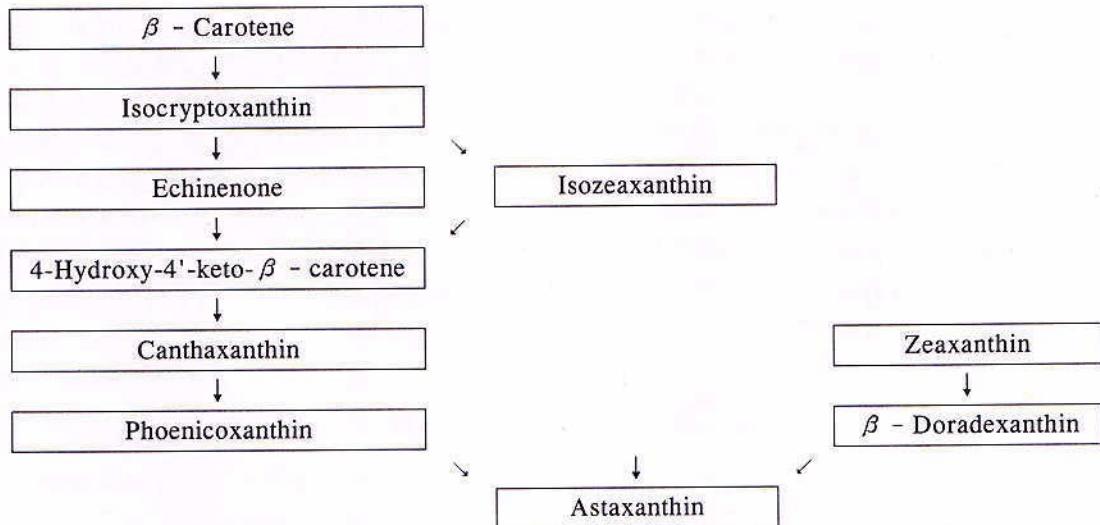


圖 3 大蝦型類胡蘿蔔素代謝轉變途徑

#### 四、類胡蘿蔔素之研發

自世界各國開始研究類胡蘿蔔素色素以來，已發現約 500 種以上的類胡蘿蔔素，除了其化學構造外，最近亦展開生化學的研究，類胡蘿蔔素非僅是單純的色素，它亦具有新的生理作用。

天然原料中之類胡蘿蔔素於收穫及貯存過程中安定性差，易發生氧化反應而失去其利用價值。因此，產品必須經適當處理，才能維持

其品質，以 Canthaxanthin 為例，混合於礦物質預拌劑內，恒溫下保存 3 個月，力價尚未見減少；同條件下，混合於飼料中，迄 3 個月，力價方見略損。使用安定性不良之著色劑，將影響飼料顏色，宜避免使用。

$\beta$ -Apocarotenal ester 與 Canthaxanthin 產品分別在 1962 及 1963 年由 Roche 公司推出，在瑞士上市後被世界各國所使用。日本於 1966 年導入，商品名分別為 Carophyll yellow ( $\beta$ -Apocarotenal 10 % 製劑)，Carophyll red

(Canthaxanthin 10%製劑)，與 Carophyll ( $\beta$ -Apocarotenal 5% 與 Canthaxanthin 5% 之混合物)，視使用目的而作不同處理。

每種類胡蘿蔔素均有其特異性質，飼料中常見之主要添加種類及其著色效果如表 2。在日本，被當做飼料用添加物的類胡蘿蔔素製劑有  $\beta$ -Apocarotenoic acid ethylester (以下稱為  $\beta$ -Apocarotenal) 與紅色素 (Canthaxanthin) 兩種。

類胡蘿蔔素製劑之製法與維生素 A 及 AD<sub>3</sub> 製劑近似，需以動物膠 (Gelatin)、砂糖、澱粉等包覆 (Coating)，包覆時，先將動物膠與砂糖加熱至溶解，然後保持恆溫 50°C，再混入類胡蘿蔔素，於加熱過之流體狀石臘 (Paraffin) 中分散成小粒子，冷卻即得含類胡蘿蔔素之球狀小粒。再分離石臘，乾燥過程中加入澱粉，經冷風乾燥，以 40~100 網目 (Mesh) 篩選即成製品。此產品所用賦形劑為易於消化之動物膠及砂糖，被覆物較易分離，增加類胡蘿蔔素之利用率。

## 五、類胡蘿蔔素於水產飼料中之應用

$\beta$ -Apocarotenal 與 Canthaxanthin，早期主要是用來改善雞之蛋黃及皮膚的色澤。以往

飼料的主要色素源為玉米、苜蓿粉、青草粉等，其所含的胡蘿蔔素多是呈現黃色~橙色的葉黃素。由飼料原料中黃色素的分析結果，發現飼料中之黃色素含量視作物的收穫場所、時期、種類而異。尤其是卵黃的色調更受到飼料中之黃色素量所左右。

水產方面，Ethyl -  $\beta$  - Apo - 8 - Carotenoate 為青鮪 (Yellowtail) 體表之主要黃色色源，利用率好，色素沉著性佳，為最有效之類胡蘿蔔素。

Canthaxanthin 為紅色色源，多用於鮭魚、鱈魚的皮膚、肉及卵之著色，其他如鯉魚、金魚、蝦、鯛、鱸之體表著色亦可使用，用量少但效果大。虹鱒飼料每公噸添加 50 g，二個月後肉色及膚色，呈現美麗的紅色。小林氏飼育重約 40 克的 1 年虹鱒魚，飼料中含 1 mg% 之 Canthaxanthin，經 70 日後，即有呈色之效果，而添加 2 或 4 mg% 者，則在 30 日後，即有呈色之效果。以添加 Canthaxanthin 4 mg% 的飼料飼育 2 年魚，觀察採卵時的狀態，結果認為在體表、肉以及卵上有著色效果，卵成熟率在對照區中約為 25%，而著色區約為 64.5%。以含 5 及 0.5 mg% 之 Canthaxanthin 之飼料飼養虹鱒及河鱒幼魚，對體表、魚肉及卵之著色均有相當效果。

表 2 各種原料的類胡蘿蔔素含量

色源種類	來 源	類胡蘿蔔素總含量(mg %) (相當於 $\beta$ - Carotene 之量)
Lutein	南極蝦	5.4
	紅色外殼之蝦類	6.4
	蟹殼粉	3.0
	苜蓿粉	37.8
	紫草	68.5
	綠藻	210.6
玉米黃素	藍藻(培養)	320 ~ 480
	藍藻(墨西哥產)	103 ~ 237
	金盞草	306

Canthaxanthin 除具著色效果外，亦可改進卵之受精率及孵化率。表 3 以 Canthaxanthin 40mg/kg 之飼料飼養鱒魚，對體表及魚肉著色有相當效果。Canthaxanthin 主要應用於動物飼料，此種類胡蘿蔔素製品，被普遍添加於產蛋雞、肉雞或水產用飼料內，用來提高畜產之毛皮、蛋以及魚類肌肉的商品價值。其投餌量及使用期間列如表 4。唯使用狀況仍視消費者的喜好或飼料原料中之含量而異，就卵黃色之喜好來看，各國之情況即有不同，其 10% 製劑之平均添加濃度，歐盟 EC 各國為 5~45ppm，加拿大為 5~10ppm，澳洲為 10~20ppm，巴西為 0~15ppm。最近鱒魚、鮭魚、蝦等的養殖量急速增加，Canthaxanthin 的使用量亦顯著增加。

蝦紅素 (Astaxanthin) 為最近正探討中之紅色系列著色劑，用於鮭魚、鱒魚等體表、魚肉及卵之紅色色源及金魚、錦鯉、蝦、嘉鱲之體表紅色色源。以蝦紅素餵虹鱒則得紅色鱒魚，如果使用 Lutein 則得「黃」鱒。蝦蟹飼料中亦應使用紅色色源，使用含有紅色色源之飼料飼養斑節蝦，第 8 週體內之蝦紅素含量即達最高點。一般而言，連續攝食 4 週，即可由外觀看出明顯變化。

## 六、影響著色效果之因素

### (一) 色源之型式及來源

以還原蝦紅素而言，來自游離型者，吸收並在體內沉積者佔 18%，單脂型者沉積 10.3%，雙脂型者沉積 2.2~4.5%。天然胡蘿蔔素來源及效果列如表 5，不同來源之著色效果相差甚大。

### (二) 營養

飼料效率、熱能、蛋白質、維生素、不飽和脂肪酸及抗生素等。血管中之脂蛋白具有輸送類胡蘿蔔素之功能，而有些物質，如鈣及維生素 A 對血蛋白之親和力大於類胡蘿蔔素，故含鈣量愈高，著色劑用量也跟著提高，以蛋黃著色而言，每增加 1% 鈣，著色劑用量約增

加 1.7 倍，此外氧化脂肪也會降低類胡蘿蔔素之沉積。

### (三) 環境

水溫高低、照明強度亦有很大影響。類胡蘿蔔素被推斷具有一種光保護劑 (Photo protective agent) 之生理功能，能吸收潛在危害光能或是使表層 (Singlet) 氧消化。根據研究，魚體表之顏色是一種掩飾機構，其顏色之變化乃因眼睛之光 (Photic) 反應經由神經系統使 Chromophores 再分佈所致。

### (四) 個體

大小、種別、遺傳、成熟度及動物身體狀況。一般來說魚的卵巢 (Ovaries) 及卵由於含有類胡蘿蔔素或 Carotenoproteins，因而有著不同之著色度。不同種魚類其卵巢中之類胡蘿蔔素含量在生殖細胞或其他細胞之變異相當大，它的存在決定於魚所吃之食物種類，以及其個體發生之階段。葉黃素為一種氧化形成之  $\beta$ -胡蘿蔔素，其魚體中之含量和 *Salmo gairdneri* 及 *Cyprinus carpio* 之年齡成正比。有一種熱帶魚 *Trichogaster leerii*，其雄性魚在性成熟階段沉積有大量之還原蝦紅素於外皮及鰭中，這種著色被相信當作吸引雌性之一種方法。

## 七、今後之展望

目前蝦紅素之工業上的製造方法已經確立，緊接著  $\beta$ -Apocarotenal 與 Canthaxanthin，開始應用於鱒、鮭、蝦、鯉、觀賞魚等水產動物。挪威、紐西蘭、智利等國已用來改善鱒、鮭的體色，歐盟 EC 各國、美國、日本也已申請。不久將成為水產界之新鮮話題。據報告，蝦紅素具有改善鯉魚卵質的能力。

在日本做為食品添加物的  $\beta$ -Carotene，歐美及日本等國正研究其對提高乳牛之受胎率或防止乳房炎的效果。此外，藥理效果亦在研究中，期望其具有抗癌效果。關於各種類胡蘿蔔素的研究還在推展，若能徹底明瞭其對生物之生化作用及反應機制的話，將來除了飼料業界外，在其他方面亦會有很多用途。

表 3 以含 Canthaxanthin 飼料養殖之鱈魚體內類胡蘿蔔素含量

飼養期間(週)	類胡蘿蔔素含量(mg %)	
	Canthaxanthin	類胡蘿蔔素總含量
對照組		
8	0.0	0.067
16	微量	0.078
24	微量	0.078
Canthaxanthin 組		
8	0.034	0.126
16	0.080	0.209
24	0.124	0.238

表 4 Canthaxanthin 於動物飼料上之應用

動 物	目 的	投與量(mg / kg 飼料)	投與期間
雞	蛋	1~2	7~10 日
鱈、鮭	肌肉	50~100	1~2 個月
蝦	表皮	50~100	1~2 個月
貂	皮毛	100~200	

表 5 天然類胡蘿蔔素來源及效果

種 類	來 源	著色效果
$\beta$ - Carotene	深色蔬菜、胡蘿蔔、草	±
Lutein	綠色植物、玉米、牧草	+++
Zeaxanthin	玉米、玉米筋蛋白、藍藻	±±
Astaxanthin	蝦、蟹、鮭、鱈	±±
Lycopene	蕃茄	--
Apocarotenal	柑橘類	++
Apocartenoic acid ethyl ether	柑橘類	++
Citraxanthin	柑橘類	+++
Canthaxanthin	紅鶴、覃、鮭、鱈	+++
Capsanthin	紅椒	++

+：具有著色效果

±：具微量著色效果

-：無著色效果