

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



Význam přírodních barviv ve výživě člověka

Bakalářská práce

Veronika Kratzmannová

Výživa a potraviny

Vedoucí práce

Ing. Luboš Paznocht, Ph.D.

© 2021 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "Význam přírodních barviv ve výživě člověka" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 3. 5. 2021

Poděkování

Touto cestou bych ráda mnohokrát poděkovala vedoucímu své bakalářské práce, panu doktorovi Ing. Luboši Paznochtovi, Ph.D., za ochotu, vstřícnost, pečlivost, svědomitost a profesionalitu při kontrolách práce, a především za poskytování cenných rad, připomínek i důležitých postřehů. Dále bych chtěla vyjádřit srdečné poděkování svým rodičům i zesnulým prarodičům za všestrannou podporu během studia.

Význam přírodních barviv ve výživě člověka

Abstrakt

Pigmenty jsou součástí veškeré živé hmoty a zajišťují atraktivní zbarvení mnoha přírodních materiálů. Lidé, stejně jako většina zvířat, vnímají okolní svět primárně prostřednictvím zraku, resp. barev, a proto bývá často už na základě barevného vjemu vyhodnocována chuť, bezpečnost a nezávadnost i výživová hodnota potraviny. Betalainy jsou skupinou přibližně jednoho sta ve vodě rozpustných dusíkatých pigmentů, betakyanů a betaxanthinů, jejichž společným prekurzorem je betalamová kyselina. V přírodě se vyskytují ve vakuolách některých rostlinných druhů náležících řádu hvozdíkotvarých, *Caryophyllales*. Anthokyany, jejichž struktura je odvozena od 2H-pyranu, jsou považovány za nejdůležitější flavonoidní pigmenty. V ovoci, zelenině, květinách a dalších rostlinných materiálech bylo do dnešní doby objeveno již více než 700 různých zástupců těchto hydrofilních barviv. Od isoprenu odvozené karotenoidy jsou v přírodě nejvíce rozšířené, převážně lipofilní pigmenty některých fotosyntetizujících bakterií, řas, hub, rostlin i živočichů. Přibližně 50 sloučenin z celkového množství asi 850 druhů karotenoidních látek vykazuje aktivitu vitamínu A a bývá souhrnně označováno jako retinoidy. Karotenoidy, anthokyany i betalainy disponují převážně červenými, fialovými, oranžovými a žlutými odstíny. Svými antioxidačními vlastnostmi přispívají k prevenci proti rozvoji chronických chorob, jako jsou různé druhy rakoviny či kardiovaskulární onemocnění. Na základě ověřených vědních poznatků a stále výraznějšího zájmu spotřebitelů o estetiku, výživovou hodnotu a bezpečnost potravin roste i snaha potravinářského průmyslu o vyšší míru využití přírodních pigmentů během výrobních procesů a zpracování potravin.

Klíčová slova: přírodní barviva, betalainy, anthokyany, karotenoidy, zdraví člověka

The role of natural pigments in human nutrition

Abstract

Pigments are presented in all living matter and are responsible for the attractive coloring of many natural materials. Human beings, like most animals, perceive their surroundings mainly through the sight, respectively colors, that are associated with the flavor, safety, harmlessness and nutritional value of the food. The betalains are a group of more than 100 water soluble pigments, betacyanins and betaxanthins, composed of a nitrogenous core structure, betalamic acid. They are presented in vacuoles of some plant species belong to *Caryophyllales*. The anthocyanins derived from 2H-pyran are considered to be the most important flavonoid pigments. In fruits, vegetables, flowers and other natural materials it has been discovered more than 700 types of these hydrophilic pigments. The carotenoids derived from isoprene belong to the biggest group of natural pigments. They are distributed in photosynthetic bacteria, some species of archaea and fungi, algae, plants, and animals. About 50 of totally 850 play the important role such as precursors of vitamin A and are called retinoids. Carotenoids, anthocyanins and betalains are pigments mainly of the red, violet, orange or yellow hues. They possess antioxidant abilities beneficial in the prevention of different types of chronic diseases such as cancer and cardiovascular diseases. Based on verified scientific discoveries and increasing consumer attention there is a growing interest of food industry in using natural pigments during food production.

Keywords: natural colorants, betalains, anthocyanins, carotenoids, human health

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Cíl práce.....	8
3. Klasifikace přírodních barviv.....	9
4. Betalainy.....	14
4.1 Výskyt.....	16
4.2 Vlastnosti a reakce.....	17
4.3 Použití.....	18
4.4 Biochemické a fyziologické procesy.....	19
4.4.1 Biosyntéza.....	19
4.4.2 Metabolické procesy.....	20
4.5 Význam ve výživě.....	20
5. Anthokyany.....	22
5.1 Výskyt.....	24
5.2 Vlastnosti a reakce.....	26
5.3 Použití.....	27
5.4 Biochemické a fyziologické procesy.....	28
5.4.1 Biosyntéza.....	28
5.4.2 Metabolické procesy.....	30
5.5 Význam ve výživě.....	30
6. Karotenoidy.....	33
6.1 Výskyt.....	38
6.2 Vlastnosti a reakce.....	40
6.3 Použití.....	41
6.4 Biochemické a fyziologické procesy.....	41
6.4.1 Biosyntéza.....	41
6.4.2 Metabolické procesy.....	44
6.5 Význam ve výživě.....	45
7. Závěr.....	48
8. Literatura.....	49
9. Seznam použitých zkratk.....	52
10. Seznam obrázků.....	I

1. Úvod

Barvivo či pigment je sensoricky aktivní látka, která dává vzniknout výslednému okem pozorovatelnému barevnému odstínu, a to díky schopnosti absorpce elektromagnetického záření ve viditelné oblasti spektra. Podle původu lze rozlišovat barviva přírodní, syntetická identická s přírodními a syntetická.

Přírodní barviva jsou syntetizována, akumulována, nebo také exkretována do vnějšího prostředí živými specializovanými buňkami a organelami. Přirozeně se vyskytují nejen v potravinách rostlinného a živočišného původu, kde je jejich koncentrace dána genetickými dispozicemi daného organismu, ale i v dalších potravinářských materiálech a produktech, jako např. karamel či sladový extrakt, jež jsou získávané z čistě přírodních surovin různými technologickými postupy. Mezi přírodní barviva jsou dále také řazeny pigmenty řas, hub, lišejníků a mikroorganismů, z jejichž těl jsou získávány v původní formě, a takto, či v jiné strukturální podobě (např. extraktů, suspenzí) jsou využívány k barvení potravin.

V některých případech dochází ke vzniku přírodních barviv v průběhu technologického zpracování a skladování potravin, a to reakcí jejich složek, nejčastěji aminokyselin. Ve většině případů jsou tyto reakce ale nežádoucí, neboť způsobují přeměnu přirozeného zbarvení potravin na nové, nechtěné zbarvení neboli diskoloraci, které je považováno za vadu. Barevný odstín, intenzita a sytost zbarvení hrají navíc velmi důležitou roli při sensorické analýze potravin, neboť člověk se orientuje a vnímá podněty kolem sebe primárně zrakem. Barva bývá často spojována s chutí, zdravotní nezávadností, kvalitou i výživovou hodnotou produktu. Atraktivita barevného odstínu potravin potom úzce souvisí se spotřebitelskou oblibou, a má tak značný vliv na marketing potravin. Zákazník se totiž rozhoduje o koupi výrobku často pouze na základě zrakového posudku, v němž je po barvě zahrnuto také hodnocení velikosti a tvaru předmětu.

Některá přírodní barviva jsou z hlediska dlouhodobějšího skladování potravin nestabilní. Stabilizace přirozené barvy potravin je prováděna od nepaměti nejen z estetických důvodů, ale zanedbatelné nejsou ani ty fyziologické, jelikož obecně platí, že atraktivní barva potravin zvyšuje sekreci žaludečních šťáv konzumenta, a dochází tak k lepšímu využití nutričních látek dané potraviny. Dalším důvodem barvení potravin může být také standardizace zbarvení, tedy snaha o kompenzaci sezónních výkyvů. Ke všem takovýmto korekcím potravin jsou povolena určitá barviva.

2. Cíl práce

Cílem této práce je zpracovat s pomocí dostupné vědecké literatury přehled o významných skupinách rostlinných barviv:

- 1) charakterizovat skupiny vybraných barviv z hlediska chemické struktury a povahy, zmapovat biosyntetické dráhy,
- 2) popsat jejich význam pro rostliny a živočichy (včetně člověka),
- 3) popsat osud barviv během trávicího procesu.

3. Klasifikace přírodních barviv

Přírodní barviva lze klasifikovat podle více možných aspektů, a sice dle původu a výskytu v biologických a materiálech, struktury a chemického složení či dle důležitých fyzikálně-chemických vlastností, jako je např. rozpustnost ve vodě a v tucích (Sigurdson et al. 2017).

Barevné látky mohou pocházet z mnoha přírodních zdrojů, a právě díky tomuto rozmanitému biologickému původu vykazují širokou škálu možností chemického složení, které má následně vliv na jejich vlastnosti a stabilitu. Dle přirozeného výskytu rozlišujeme tedy následující skupiny barviv (Sigurdson et al. 2017):

- rostlinná
- živočišná
- mikrobiální
- minerální

Rostlinné barevné sloučeniny v přírodě hrají důležitou roli při fotosyntetických procesech, lákají opylovače a chrání před případnými predátory. Chemicky náleží tyto látky do mnoha skupin, z nichž nejvýznamnějšími jsou porfyriny, karotenoidy, anthokyany a betalainy. Rovněž živočichové produkují různorodé chemické sloučeniny vytvářející unikátní barevné spektrum napříč celou živočišnou říší. Podobně jako u rostlin slouží tyto pigmenty k ochraně před predací nebo UV zářením, k transportu kyslíku v krvi, anebo jsou využívány k vábení potenciálního partnera ke kopulaci (Delgado-Vargas et al. 2000).

Produkce pigmentů různými druhy mikroorganismů bývá využívána ke snadnější identifikaci a určení jednotlivých druhů a navíc je komerčně a ekonomicky velmi slibná. Bakterie a houby vytváří širokou škálu barevných sloučenin, z nichž nejvýznamnější jsou karotenoidy (Sigurdson et al. 2017).

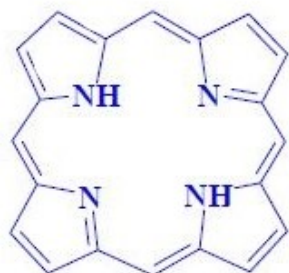
Již v dávné minulosti byla minerální barviva jako např. uhličitan vápenatý, oxid železitý a oxid titaničitý využívána v potravinářství a farmacii, či v oblasti výtvarného umění (Sigurdson et al. 2017).

Z pohledu Velíška a Hajšlové (2009) jsou podle chemické struktury rozlišovány následující základní skupiny barviv:

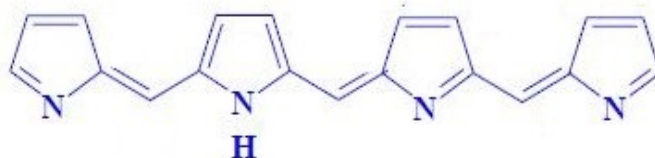
- dusíkaté heterocyklické sloučeniny neboli pigmenty odvozené od pyrrolu, indolu, isochinolinu, pirimidinu, resp. purinu, pterinu, flavinu, fenazinu a fenoxazinu
- kyslíkaté heterocyklické sloučeniny, kam náleží značné množství fenolových sloučenin, zejména flavonoidy a příbuzné pigmenty odvozené od isochromenu a xanthonu
- další fenoly (kurkuminoidy) a odvozené chinony
- terpenoidy, kam patří tetraterpenové (karotenoidy) a monoterpenové (iridoidy) sloučeniny

Tetrapyrrolová barviva jsou velmi významnou, i když početně malou skupinou různobarevných pigmentů. Charakteristickou strukturu tetrapyrrolů vytváří čtyři pyrrolová jádra, která jsou navzájem pospojována methinovými můstky v tetrapyrrolový, resp. porfyrinový kruh, anebo v lineární strukturu. Z tohoto důvodu jsou rozlišovány dva základní typy barviv s konjugovaným systémem dvojných vazeb (Velíšek et al. 2007):

- cyklické porfyriny (Obr. 1)
- lineární billiny (Obr. 2)



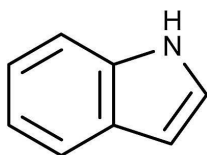
Obr. 1: Základní struktura porfyrinového barviva (Velíšek et al. 2007; upraveno)



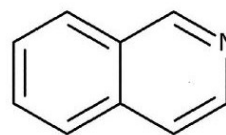
Obr. 2: Základní struktura billinového barviva (Velíšek et al. 2007; upraveno)

Z porfyrinových barviv a jejich prekurzorů je známo 28 sloučenin, jež tvoří chromofory dvěma základním skupinám metaloproteinů, a to hemovým a chlorofylovým barvivům. Hemová barviva jsou barviva živočišných tkání, z nichž nejdůležitějšími jsou myoglobin (červené barvivo svalové tkáně) a hemoglobin (barvivo erythrocytů). Billiny jsou klasifikovány spíše podle původu a členěny na fykobilliny a žlučová barviva vznikající biochemickou přeměnou hemových barviv. Pojmeme fykobilliny se rozumí pigmenty některých druhů řas, např. ruduch (Delgado-Vargas et al. 2000).

Kromě tetrapyrrolových barviv se v potravinách vyskytují i další dusíkaté pigmenty, sloučeniny formálně odvozené od indolu (Obr. 3), isochinolinu (Obr. 4), či pyrimidinu (Delgado-Vargas et al. 2000). K barvivům indolovým náleží betalainy, melaniny, velmi důležité a rozšířené pigmenty ve všech živých organismech, a také modrá rostlinná indigoidní barviva, která však nejsou využívána jako barviva potravinářská, nýbrž jsou ceněnými barvivy textilního průmyslu. Od isochinolinu, resp. od substituovaného benzyltetrahydroisochinolinu, je odvozen tetracyklický skelet alkaloidu berberinu (též nazývaného umbellatin) využívaného jako žluté potravinářské barvivo a hořčidlo likérů nebo lihovin (Velíšek & Hajšlová 2009).



Obr. 3: Struktura indolu
(Delgado-Vargas et al. 2000)



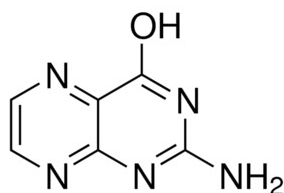
Obr. 4: Struktura isochinolinu
(Delgado-Vargas et al. 2000)

Substituované pirimidiny tvoří tři hlavní skupiny pigmentů se čtyřnásobným zastoupením atomu dusíku v molekule, a to puriny, pteriny (Obr. 5) a isoalloxaziny (Obr. 6), které jsou významné v živočišné říši (Delgado-Vargas et al. 2000).

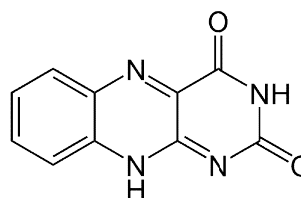
Purinové pigmenty jako guanin, xanthin nebo močová kyselina jsou bezbarvé sloučeniny. Mohou však být ve formě mikrokryсталů či granulí základem bílé, krémově a stříbřitě zbarvených polotransparentních pigmentů, jež se mohou nacházet např. v šupinách ryb (Velíšek & Hajšlová 2009).

Základní skelet pterinových pigmentů tvoří pteridin. Pterin je aminoskupinou v poloze C-2 a hydroxyskupinou v poloze C-4 substituovaný pteridin. Významná pterinová barviva jsou červenooranžový erythropterin, žlutý xanthopterin a bílý leukopterin, která vytváří charakteristický odstín křídel některých motýlů (erythropterin se nachází v křídlech baboček, xanthopterin je pigmentem žluťásků, leukopterin pigmentem bělásků) a dále mohou být součástí těl některých korýšů, obojživelníků, ryb, plazů či lidské moči (Delgado-Vargas et al. 2000).

Sloučeniny odvozené od isoalloxianu jsou četné flaviny, biologicky významná barviva, z nichž je nejvýznamnějším riboflavin, vitamin B₂, využívaný jako žluté potravinářské barvivo. Příbuzné flavinovým a isoalloxazinovým pigmentům jsou fenazिनové pigmenty. Bývají syntetizovány některými bakteriemi z rodů *Pseudomonas* a *Streptomyces*. Většina fenazínů má kromě tmavě modrého pyokyaninu a modrofialového jodininu žlutou barvu. Strukturálně blízká fenazínům jsou fenoxazinová barviva odvozená od fenoxazinu. Vyskytují se nejčastěji u lišejníků (symbiotické společenství organismů vřekoplodých hub a řas nebo kyanobakterií) ve formě nebarevných prekurzorů, přičemž jsou lišejníková barviva upravována reakcí s amoniakem a vzdušnou oxidací a jsou využívána jako barviva textilní. V minulosti používaným nápojovým barvivem získávaným z lišejníku skalačka barvířská, *Roccella tinctoria* (skalačkovité, *Roccellaceae*), je také lakmus. Nelze opomenout ještě tzv. orceinová barviva (známá i pod názvem orchil), jež jsou důležitou skupinou fenoxazinových pigmentů získávaných z lišejníků rodu *Roccella* a *Orchella*. Základním orchilovým pigmentem je purpurovo-nachový orcein využívaný při barvení některých druhů cukrovinek a nealkoholických nápojů (Velíšek et al. 2007).



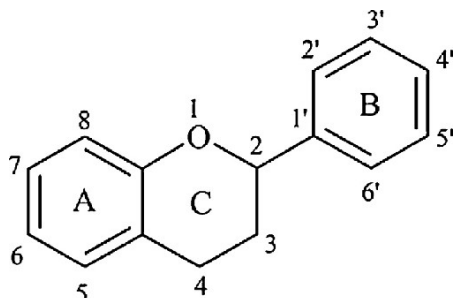
Obr. 5: Struktura pterinu
(Delgado-Vargas et al. 2000)



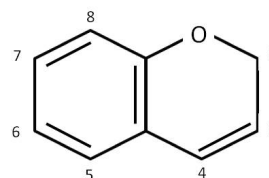
Obr. 6: Struktura isoalloxazinu
(Delgado-Vargas et al. 2000)

Následující jmenovanou skupinou barviv jsou flavonoidní látky neboli flavonoidy tvořící velmi obsáhlou část rostlinných fenolů. Počet flavonoidních látek je v dnešní době odhadován na více než 9000, přičemž jsou z různých rostlinných zdrojů ještě stále objevovány další nové

sloučeniny. Flavonoidy obsahují v molekule dva benzenové kruhy (kruh A a kruh B) propojené tříuhlíkatým řetězcem, který je u většiny sloučenin součástí heterocyklického kruhu odvozeného od *2H*-pyranu (kruh C). Výsledkem je tzv. flavan (Obr. 7) neboli *2H*-chromen (Obr. 8) substituovaný v poloze C-2 fenylovou skupinou, který je základem struktury flavonoidních látek. Jedná se o C₆-C₃-C₆ uspořádání a sloučeniny tohoto typu jsou obvykle nazývány 1,3-diarylpropanoidy (Welch et al. 2008).



Obr. 7: Flavan (Delgado-Vargas et al. 2000)



Obr. 8: *2H*-chromen

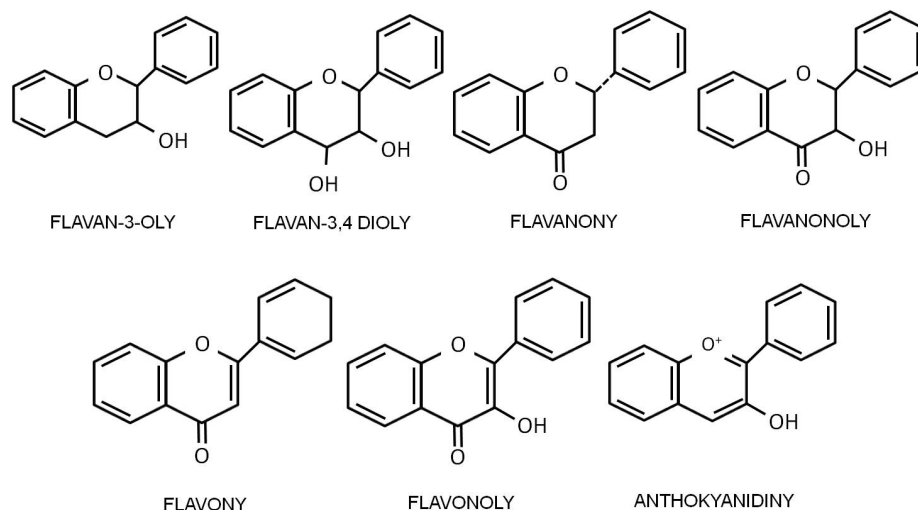
Všechny tři kruhy bývají běžně substituovány hydroxyskupinami či methoxyskupinami a jednotlivé deriváty se od sebe odlišují jen stupněm substituce a oxidace. Dle Velíška a Hajšlové (2009) jsou podle oxidačního stupně C3 řetězce rozlišovány následující základní struktury (Obr. 9) flavonoidů:

- katechiny (flavan-3-oly)
- leukoanthokyanidiny (flavan-3,4-dioly)
- flavanony
- flavanonoly
- flavony
- flavonoly (dihydroflavony)
- anthokyanidiny
- chalkony
- dihydrochalkony
- auronny

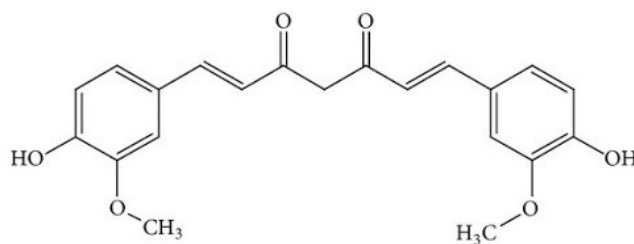
V případě posledních třech zmíněných struktur flavonoidů, tedy chalkonů, dihydrochalkonů a auronů se vyskytuje šestičlenný heterocyklický kruh C v isomerní otevřené formě, anebo je nahrazen pětičlenným heterocyklickým kruhem (Veitch & Grayer 2008).

V pořadí katechiny – leukoanthokyanidiny – flavanonoly – flavonoly – flavanony – flavony – anthokyanidiny roste oxidační stupeň sloučenin a zároveň také intenzita jejich pigmentace. Flavonoidy se svými vlastnostmi od dalších rostlinných fenolů (např. chinoidních barviv) liší, a z toho důvodu jsou uváděny jako samostatná skupina rostlinných barviv (Velíšek & Hajšlová 2009).

Další skupinu fenolových barviv představují lignanům příbuzné kurkuminoidy, ke kterým jsou řazeny pigmenty kurkumy. Kurkuma, nebo též kurkumin či turmerie, je žlutým extraktem oddenků kurkumovníku dlouhého (*Curcuma longa*) z čeledi zázvorovitých (*Zingiberaceae*) rostoucího v tropických oblastech. Diketony obsažené v kurkumě jsou kurkumin (Obr. 10), demethoxykurkumin a bisdemethoxykurkumin, jedná se o tzv. diarylheptanoidy s uspořádáním C₆-C₇-C₆ (Sigurdson et al. 2017).

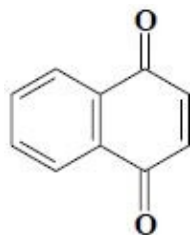


Obr. 9: Obecná struktura hlavních flavonoidních látek

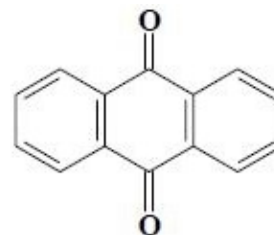


Obr. 10: Struktura kurkuminu (Velíšek et al. 2008; upraveno)

Chinoidní barviva jsou chinony a polymery, jež byly odvozeny od barevných fenolů, nebo z fenolových látek vznikly biochemickými a chemickými přeměnami. Skupinu chinonů tvoří přibližně 200 žlutých, červených, hnědých až hnědočerných pigmentů s proměnlivými strukturami lišícími se od sebe počtem hydroxylových skupin a dalšími substituenty. Nejčastější chinoidní barviva nacházející se v přírodě jsou odvozena od benzo-1,4-chinonu, nafto-1,4-chinonu (Obr. 11) a anthra-9,10-chinonu (Obr. 12) (Delgado-Vargas et al. 2000).



Obr. 11: Struktura nafto-1,4-chinonu (Delgado-Vargas et al. 2000; upraveno)

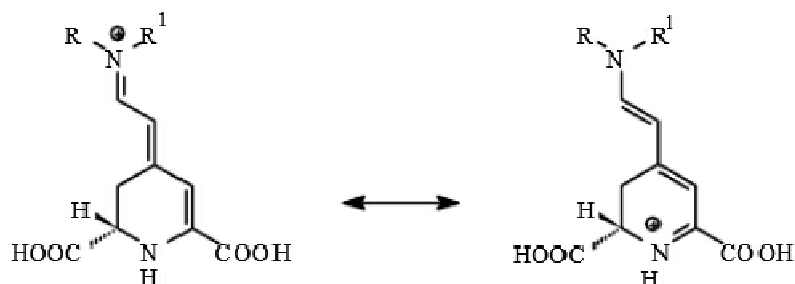


Obr. 12: Struktura anthra-9,10-chinonu (Delgado-Vargas et al. 2000; upraveno)

Poslední obsáhlou kategorií barviv jsou karotenoidy a iridoidy řadící se mezi terpenoidní pigmenty. Iridoidy jsou monoterpeny odvozené od uhlovodíku iridanu a získávají se z červených a žlutých plodů gardenie jasmínové (*Gardenia augusta*) z čeledi mořenovitých (*Rubiaceae*) (Sigurdson et al. 2017).

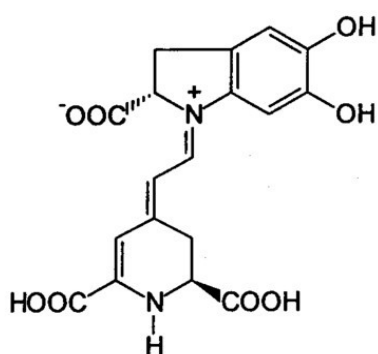
4. Betalainy

Betalainy jsou skupinou dusíkatých barviv čítající přibližně jedno sto ve vodě rozpustných fialových, červených, oranžových a žlutých pigmentů vyšších rostlin a některých vyšších hub. Všechny betalainy spojuje stejná základní struktura, a sice chromofor s konjugovaným systémem dvojných vazeb odvozený od dihydropyridinu (Obr. 13). Vzájemné odlišnosti jednotlivých sloučenin jsou způsobeny strukturou substituentů R a R¹ (např. zbytky některých aminokyselin, organických kyselin, indolu), jež jsou alifatické, či součástí dusíkatých heterocyklů (Velíšek et al. 2007).

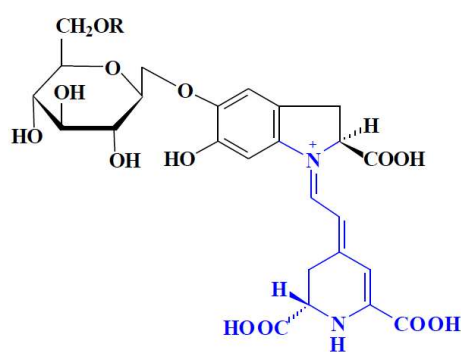


Obr. 13: Základní struktura betalainů (Velíšek et al. 2007)

Betalainy lze v rámci vnitřní klasifikace rozdělit na dvě podskupiny – betakyany a betaxanthiny. Betakyany byly dříve nazývány také dusíkatými anthokyany. Analogicky souvisí s flavonoidními barvivy také nynější název, neboť betakyany vykazují taktéž fialové a temně červené zbarvení. V přírodě se těchto sloučenin vyskytuje přibližně padesát, a to ve formě glykosidů či acylovaných glykosidů. Nejvýznamnějšími aglykony betakanů jsou betanidin (Obr. 14) a jeho epimer zvaný isobetanidin. Hydroxylová skupina bývá substituována v poloze C-5, nebo C-6 aglykonu cukernou složkou, nejčastěji D-glukosou a vzácně i L-rhamnosou či D-glukuronovou kyselinou (Delgado-Vargas et al. 2000). V přírodě dominujícím betakanem je (15S)-betanidin-5-O-β-D-glukopyranosid, neboli betanin (Obr. 15). Méně běžné jsou např. jeho (15R)-isomer isobetanin a 6-O-β-D-glukosid gomfrenin I (Obr. 16) (Stintzing & Carle 2004).



Obr. 14: Betanidin
(Belhadj Slimen et al. 2017)

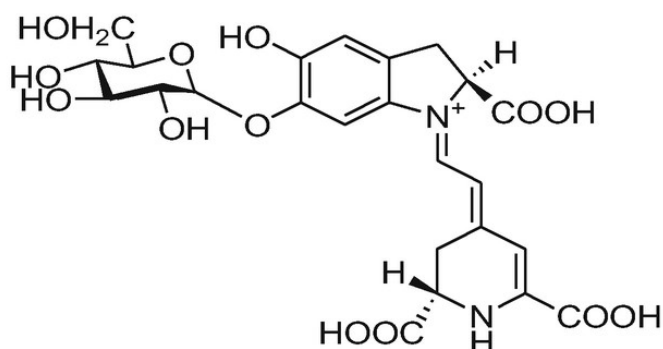


Obr. 15: Betanin, R = H
(Velíšek et al. 2007; upraveno)

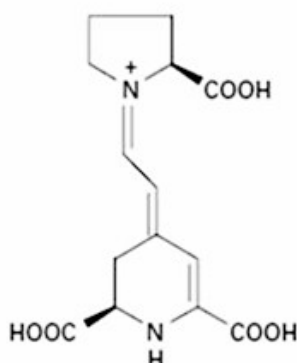
Dále může být cukerná složka glykosidů ještě esterifikována např. malonovou, ferulovou, kávovou, skořicovou, citronovou, sinapovou, *p*-kumarovou nebo 3-hydroxy-3-methylglutarovou kyselinou (Velíšek & Hajšlová 2009).

Betaxanthiny jsou podle řeckého slova *xanthos* v názvu barvivy žlutými a oranžovými. Vychází podobně jako betakyaniny ze základního dihydropyridinu, avšak namísto cukerné složky obsahují proteinogenní či neproteinogenní aminokyseliny. Přesněji se jedná o produkty kondenzace betalainové kyseliny buď s aminokyselinami, anebo dalšími biogenními aminy. V přírodě se může na struktuře betaxanthinů podílet více než 200 různých rostlinných aminokyselin (Delgado-Vargas et al. 2000).

Typickými zástupci betaxanthinů (substituenty R a R¹ jsou vztaženy k Obr. 13) jsou vulgaxanthin I, neboli (S)-glutamin-betaxanthin (R = H, R¹ = zbytek glutaminu), vulgaxanthin II (R = H, R¹ = zbytek glutamové kyseliny), vulgaxanthin III (R = H, R¹ = zbytek asparaginu), vulgaxanthin IV (R = H, R¹ = zbytek leucinu) a dále miraxanthin I (substituent R¹ odvozen od metioninsulfoxidu), u miraxanthinu II od asparagové kyseliny a u miraxanthinu III od tyraminu, přičemž u všech tří typů miraxanthinu představuje substituent R atom vodíku. Méně známý je indikaxanthin (Obr. 17), resp. (S)-prolin-betaxanthin, jenž má oba své substituenty odvozené od prolinu (Velíšek & Hajšlová 2009).



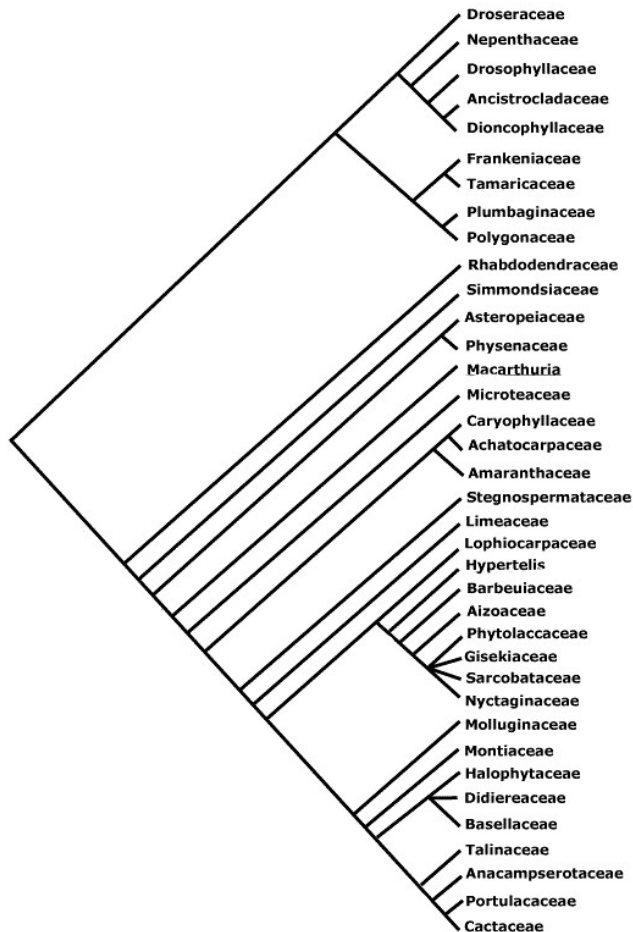
Obr. 16: Struktura gomfreninu I (Szalaty 2008)



Obr. 17: Struktura indikaxanthinu (Attanzio et al. 2019)

4.1 Výskyt

V přírodě se betalainy vyskytují v relativně malém počtu rostlinných druhů náležících do řádu hvozdíkotvarých (*Caryophyllales*, Obr. 18) vyjma čeledi hvozdíkovitých (*Caryophyllaceae*) a čeledi *Molluginaceae*, jejichž zástupci akumulují anthokyany namísto betakyanů. V rámci jednoho rostlinného druhu se totiž betalainy společně s anthokyany zpravidla nevyskytují (Velíšek & Hajšlová 2009).



Obr. 18: Kladogram řádu hvozdíkotvarých (*Caryophyllales*)

(Dostupné z:

<http://www.mobot.org/mobot/research/apweb/orders/caryophyllalesweb.htm>, upraveno)

Nejvýznamnějším dietárním zdrojem pro člověka z hlediska vysokého obsahu betalainů je červená řepa salátová a její odrůdy (*Beta vulgaris* subsp. *vulgaris*) z čeledi laskavcovitých (*Amaranthaceae*), podle níž byly betalainy pojmenovány. Červená řepa průměrně obsahuje 0,1 % betalainů, avšak některé odrůdy mívají obsah barviv až dvojnásobný - asi 2 g/kg čerstvé hmoty. Betakyan, z nichž betanin představuje 75–95 %, zřetelně dominují nad betaxanthiny. Nejzastoupenějším žlutým barvivem je vulgaxanthin I představující téměř 95 % betaxanthinů červené řepy. Zbytek doplňují vulgaxanthin II a betalamová kyselina, jež je klíčovou sloučeninou biosyntézy a degradace betalainů (Gengatharan et al. 2015).

Dalším významným přírodním zdrojem betalainů je ličidlo americké (*Phytolacca americana*) z čeledi ličidlovitých (*Phytolaccaceae*). Barvivo červených bobulí rostoucích na tomto keři bylo dříve nazýváno fytolakkanin. Později bylo však objeveno, že se jedná o betanin (Velíšek & Hajšlová 2009).

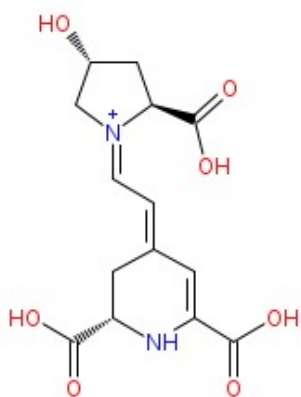
Červený amaranthin a isoamaranthin odvozený od isobetaninu jsou hlavními pigmenty stonků, listů i květů laskavce trojbarevného (*Amaranthus tricolor*) a dalších druhů čeledi laskavcovitých (*Amaranthaceae*), které jsou konzumovány pro svá semena (Gengatharan et al. 2015).

Semena špenátu indického (*Basella rubra*) z čeledi bazelovité (*Basellaceae*) obsahují červený gomfrenin I a gomfrenin II (Velíšek & Hajšlová 2009).

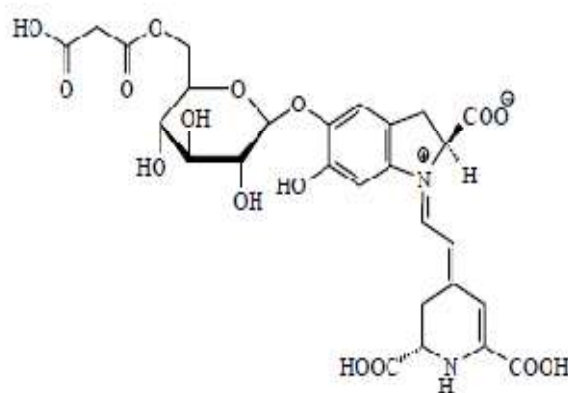
I květy některých rostlin mohou být zbarveny betalainy. Okvěti nocenky zahradní (*Mirabilis jalapa*) z čeledi nocenkovitých (*Nyctaginaceae*) obsahuje miraxanthiny, v květech původem brazilských bugenvileí (*Bougainvillea glabra*) z téže čeledi rostlin se vyskytují glykosidy betanidinu i isobetanidinu a pigmentem květů šruchy velkokvěté (*Portulaca grandiflora*) náležící čeledi šruhovitých (*Portulacaceae*) je portulaxanthin (Obr. 19) (Delgado-Vargas et al. 2000).

Betalainy mohou být obsaženy i v jedlých plodech kaktusů rodu *Opuntia* z čeledi kaktusovité (*Cactaceae*). Žluté plody kaktusu *Opuntia ficus-indica* zbarvuje indikaxanthin a červené plody betanin. Fyllokaktin (Obr. 20) se nachází v červených plodech kaktusu ševcovského (*Phyllocactus hybridus*) a kaktusu *Hylocereus polyrhizus*, neboli dračím ovoci (Gengatharan et al. 2015).

Betalainy mohou být součástí i pletiv v kloboucích některých hub. Stejně pigmenty jako červená řepa, avšak v mnohonásobně menším množství, obsahuje např. pečárka dvouvýtrusá (*Agaricus bisporus*). Ve šťavnatkách (*Hygrocybe*) a muchomůrkách rodu *Amanita* se vyskytují purpurový muskapurpurin a produkty kondenzace betalamové kyseliny s aminokyselinami hub, např. muchomůrka červená (*Amanita muscaria*) je zbarvena oranžovým muskaurinem I a muskaurinem II (Delgado-Vargas et al. 2000).



Obr. 19: Struktura portulaxanthinu (Belhadj Slimen et al. 2017; upraveno)

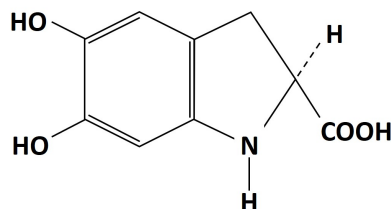


Obr. 20: Struktura fyllokaktinu (Velíšek et al. 2007; upraveno)

4.2 Vlastnosti a reakce

Betakyany červené řepy jsou velmi intenzivně zbarveny a nejvyšší stability dosahují v roztocích při hodnotě pH 4-5. Přirozený odstín betakyanů i betaxanthinů bude narušen, pokud bude hodnota pH prostředí pod 3,5, a stejnětak pokud se bude pH pohybovat v hodnotách vyšších než 7 (Delgado-Vargas et al. 2000). V kyselém prostředí při pH nižším než 3,5 dochází k hydrolýze betakyanů, přičemž vzniká glukosa a příslušné aglykony. V alkalickém prostředí jsou barviva podrobena rychlé degradaci (Velíšek & Hajšlová 2009).

Betanin je v zásaditém prostředí štěpen nejprve na betalamovou kyselinu a cyklodopa-5-*O*-β-D-glukopyranosid, z nichž následně vzniká 4-methylpyridin-2,6-dikarboxylová kyselina, mravenčí kyselina a 5,6-dihydroxy-2,3-dihydroindol-2-karboxylová kyselina (Obr. 22). Poslední zmíněná kyselina vzniká společně s příslušnou aminokyselinou či aminem rovněž jako produkt degradace betaxanthinů (Velíšek & Hajšlová 2009).



Obr. 22: 5,6-dihydroxy-2,3-dihydroindol-2-karboxylová kyselina

Současně jsou barviva citlivá na světlo a tepelné i oxidační změny, přičemž je rychlost a míra degradace ovlivněna především hodnotou pH a aktivitou vody (Khan 2016).

Vzhledem k nepostradatelnosti vody v mnoha rozkladných procesech je vodní aktivita též zahrnuta mezi primárními faktory ovlivňujícími stabilitu betalainů nebo barvu potravin, v nichž jsou tyto pigmenty přítomny. Nejvyšší stability betalainů proto bývá dosaženo v potravinách s nízkou vlhkostí a nízkou aktivitou vody (Delgado-Vargas et al. 2000).

Oxidace, vystavení dennímu slunečnímu záření a záhřev jsou vlivy, jež mohou redukovat přirozenou červenou barvu betalainů směrem ke světle hnědým i tmavě hnědým odstínům (Delgado-Vargas et al. 2000). Betanin je na světle také oxidován v přítomnosti dvojmocných a trojmocných iontů kovů (Azeredo 2009).

Destrukčním způsobem ovlivňuje barviva červené řepy ještě oxid siřičitý, který se podílí na částečné až úplné ztrátě barevného odstínu (Velíšek & Hajšlová 2009).

4.3 Použití

Pigmenty červené řepy jsou hojně využívány k barvení potravin a nesou obchodní název „betaninová červeň“, anebo stručně pouze označení „betanin“. Jelikož betakyaniny vykazují nízkou stabilitu, bývá jich prakticky využíváno jen při barvení potravin s kratší dobou trvanlivosti, jakými jsou např. mléčné výrobky, masné výrobky (párky a salámy z drůbežího masa), výrobky s kyselým charakterem (nealkoholické nápoje) a některé druhy cukrovinek. Na trhu je s barvivy řepy obchodováno ve formě koncentrovaného sirupu či prášku. V minulosti ještě byly využívány šťávy z plodů ličidla amerického za účelem zlepšení barevného odstínu vína, to už je však v dnešní době považováno za falšování alkoholických nápojů a protizákonné (Velíšek & Hajšlová 2009).

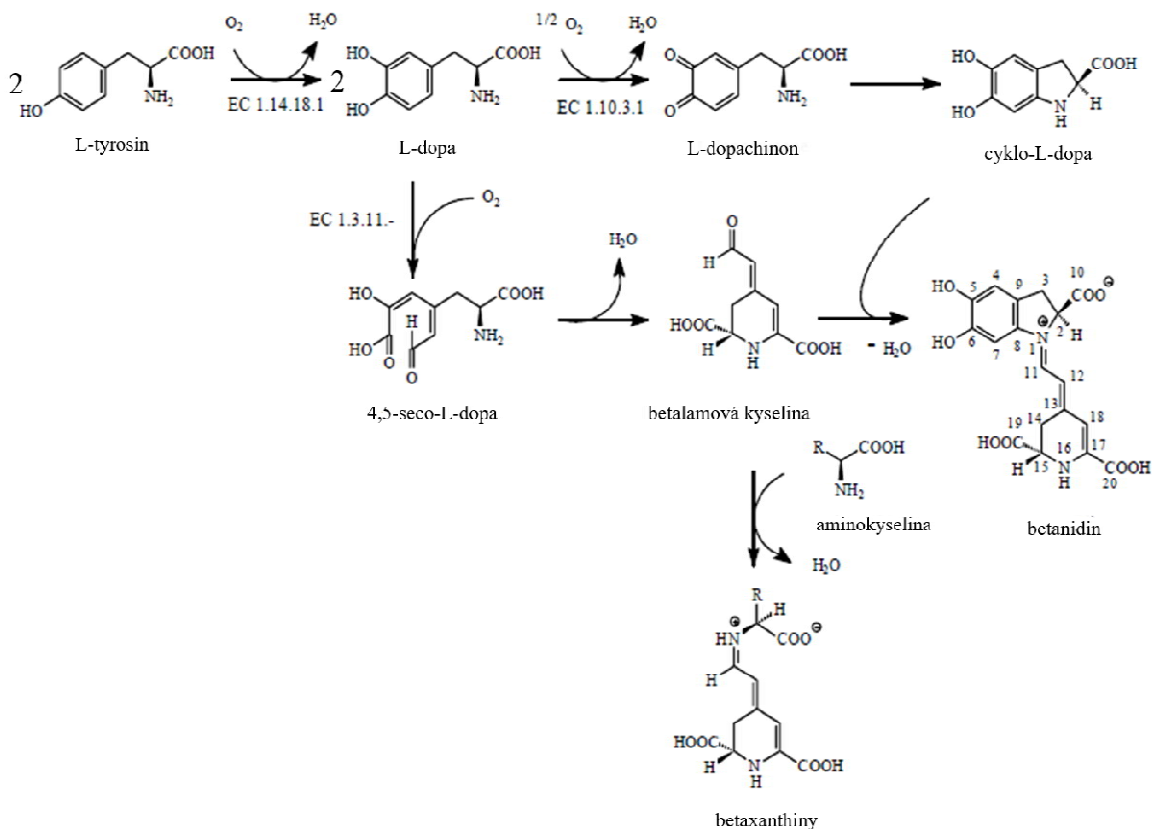
4.4 Biochemické a fyziologické procesy

4.4.1 Biosyntéza

Betalainy jsou syntetizovány v rostlinné cytoplazmě (Obr. 21), následně poté jsou transportovány a ukládány ve vakuolách. Syntéza je velmi přesně regulována a závisí také na stupni vývoje a stáří rostliny a na stavu rostlinných pletiv (Delgado-Vargas et al. 2000).

Na úplném počátku biosyntézy jedné molekuly betakyaninu či betaxanthinu jsou nezbytně nutné dvě molekuly aminokyseliny L-tyrosinu (Delgado-Vargas et al. 2000). Aminokyselina je dále hydroxylována tyrosinásou (EC 1.14.18.1) na 3,4-dihydroxy-L-fenylalanin známý rovněž pod názvem L-dopa nebo levodopa. Jedna molekula L-dopa je oxidována na dopachinon, který je ihned spontánně konvertován do cyklo-dopa, zatímco druhou molekulu L-dopa oxiduje dopa 4,5-dioxygenasa sledem oxidací až na 4,5-seco-dopa, jehož cyklizace dává za vznik betalamové kyseliny, centrálnímu meziproduktu při formaci všech betalainů. Samovolnou kondenzací betalamové kyseliny s molekulou cyklo-L-dopa vzniká betanidin, aglykon většiny betakyanů. Minoritním produktem této reakce může být i isobetanidin lišící se pouze absolutní konfigurací na C-15 chirálním uhlíku. Další možná kondenzace betalamové kyseliny je s aminokyselinami či aminy, přičemž vznikají betaxanthiny (Velíšek et al. 2007).

Další betaxanthiny, muskauriny I-VII a muskaflavin přítomné v houbách, se způsobem vzniku nepatrně odlišují. Muskauriny jsou odvozeny z neobvyklých neproteinogenních aminokyselin, resp. stizolobové a ibotenové kyseliny. Muskaflavin vzniká rovněž z L-dopa, ale v tomto případě je oxidace katalyzována 2,3-dioxygenasou a vzniká 2,3-seco-dopa, jenž na muskaflavin cyklizuje spontánně (Velíšek et al. 2007).



Obr. 21: Syntéza betakyanů a betaxanthinů (Velíšek et al. 2007; upraveno)

4.4.2 Metabolické procesy

Při studii rychlosti metabolismu betalainů u zvířat byla každému jedinci ze skupiny testovaných potkanů aplikována injekčně dávka 4,5 μmol betaninu a průměrný poločas eliminace v krevní plazmě činil 32 minut, přičemž moč jevila známky zabarvení do červena po přibližně třech minutách. To indikuje, že k vylučování betaninu dochází v tomto případě rapidně rychle. Za 4 hodiny bylo vyloučeno močí 88 % betaninu z celkové injekční dávky (Rahimi et al. 2018). Při podání identického množství betaninu potkanům perorálně nebyl po 24 hodinách betanin detekován v krvi, ale 3 % byla objevena v moči a taktéž 3 % v potkaních výkalech. Betanin byl metabolizován převážně tkáněmi gastrointestinálního traktu a z perorálně podané dávky byl absorbován hůře z důvodu rozsáhlého vstřebávání napříč žaludeční stěnou a stěnou tenkého i tlustého střeva (Rahimi et al. 2018).

Principem podobná studie byla provedena také u lidí. Skupině zdravých dobrovolných účastníků byla jednorázově podána sklenice šťávy z červené řepy, se kterou dobrovolníci přijali 358 mg betaninu. Množství betaninů a isobetaninů, které bylo objeveno v moči testovaných do tří hodin poté, se pohybovalo kolem hodnoty 1001 $\mu\text{g/l}$, což představovalo 0,28 % celkové požití dávky. Poločas eliminace, vyloučení právě polovičního množství přijaté dávky, nastal po 7,43 h a očekávané maximální množství vyloučených betalainů v moči bylo 1228 $\mu\text{g/l}$ (Rahimi et al. 2018).

4.5 Význam ve výživě

Do současné doby již bylo provedeno několik studií, které se zabývaly vlivem betalainů na zdraví člověka (Rahimi et al. 2018; Gengatharan et al. 2015; Leong et al. 2017). Byla zjištěna řada pozitivních, např: antioxidačních, hepatoprotektivních, antikarcinogenních, protizánětlivých a antimikrobiálních účinků v lidském organismu (Chhikara et al. 2019). Je však nutné poznamenat, že ve většině případů byly studie prováděny se vzorky s vyššími koncentracemi betalainů, než by člověk mohl reálně v jedné porci požitiny zkonsumovat, a také to, že početně bylo uskutečněno více studií se zvířecími modely, než klinických studií na lidech (Tesoriere et al. 2008). Žádné nepříznivé účinky betalainů na zdraví nicméně nejsou známy, a proto jsou pigmenty červené řepy všeobecně povoleny jako potravinářská barviva. Jsou navíc přidávány v jednorázových dávkách menších, než je množství běžně konzumované prostřednictvím červené řepy (Rahimi et al. 2018).

Jedním z důvodů, proč jsou betalainy stále častěji vyhledávány konzumenty, je, že vykazují antioxidační aktivitu a reagují s volnými radikály (Azeredo 2009). Antioxidant je sloučenina, jejíž funkcí je zpomalovat, zamezovat či napravovat oxidační stav cílové molekuly. Stav, kdy je koncentrace oxidačních sloučenin a antioxidantů vyrovnána, je považován za ideální (Teixeira da Silva et al. 2019). Pokud je však redoxní bilance nevyrovnaná v neprospěch antioxidantů, je tento jev nazýván oxidačním stresem (Tesoriere et al. 2008). Oxidační stres může způsobovat biochemické pochody vedoucí k rozvoji degenerativních onemocnění zahrnujících i vznik rakoviny a kardiopatie (Azeredo 2009). Betalainy inhibují prostřednictvím obranných mechanismů účinky reaktivních forem kyslíku, tzv. ROS (reactive oxygen species) – peroxidu vodíku, singletového kyslíku, kyseliny chlorné, hydroxylového radikálu, superoxidového, peroxylového a dalších volných radikálů, jež oxidativní stres způsobují (Rahimi et al. 2018).

Při studii betaxanthinu a betaninu, již prováděla Tesoriere et al. v letech 2003 *in vitro* a 2004 *in vivo*, byl zkoumán oxidačně-redukční potenciál barviv a jejich hydrofilní povaha. Bylo prokázáno, že betanin i betaxanthin mají povahu redoxních činidel a schopnost snižovat redoxní potenciál sloučenin, rychle tedy reagují s ROS a dalšími volnými radikály. Současně

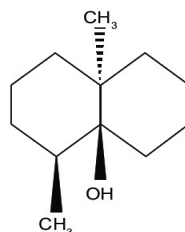
bylo také zjištěno, že *in vitro* antiradikálová aktivita je nepatrně vyšší u betakyanů než u betaxanthinů (Azeredo 2009).

Betalainy mají příznivý vliv na rizikové faktory, zejména na kardiovaskulární rizikové faktory jako je zastoupení lipidů v organismu, oxidace lipidů a záněty (Rahimi et al. 2018). Díky svým fyzikálně chemickým vlastnostem může betanin interagovat s lipidy, vázat se na ně a tím snižovat vstřebávání LD (low density) lipoproteinů, což může znamenat jistou prevenci vzniku aterosklerózy (Chhikara et al. 2019). Tato domněnka byla šetřena již v několika studiích (Gengatharan et al. 2015, Gandía-Herrero et al. 2015, Yang et al. 2016, Rahimi et al. 2018). Yang et al. (2016) provedl jednu z nich, kdy podával potkanům medikamenty s obsahem betaninu a prokázal postupné snížení hladiny LDL (low density lipoprotein) ve zvířecí krevní plazmě a aterogenního indexu, který je využíván k předpovědi rizika rozvoje aterosklerózy a dalších kardiovaskulárních onemocnění (Rahimi et al. 2018). Další studie prováděná ve Velké Británii prokázala, že pravidelnou denní konzumací řepné šťávy se účastníkům snížila hodnota systolického i diastolického tlaku (Rahimi et al. 2018).

V neposlední řadě patří mezi pozitiva betalainů antibakteriální, antivirové a protizánětlivé působení v organismu. Voda po vaření červené řepy má hojivý a zklidňující efekt po aplikaci na poraněnou pokožku, či na kůži se zjevnými známkami pupínků a puchýřů (Chhikara et al. 2019). Antimikrobiální a protizánětlivé účinky jsou výsledkem schopnosti betakyanů i betaxanthinů redukovat expresi enzymu cyklooxygenázy-2, jehož koncentrace je v přítomnosti zánětu zvýšena (Rahimi et al. 2018).

Červená řepa (*Beta vulgaris* var. *conditiva*) je považována za jednu z nutričně nejvýznamnějších kořenových zelenin. Její složení se lehce liší v rámci jednotlivých odrůd a závisí také na pěstitelských a sklizňových podmínkách (Chhikara et al. 2019). Společně s betalainy je v červené řepě zastoupeno mnoho dalších cenných látek. Průměrný obsah makronutrientů na 100 g čerstvé hmoty je následovný – 10 g sacharidů (glukózy, fruktózy, sacharózy, vlákniny a škrobu); 1,7 g bílkovin a 0,2 g tuku. Z mikronutrientů jsou zastoupeny vitaminy – provitamin A (2 µg), thiamin (0,3 mg), riboflavin (0,3 mg), niacin (0,3 mg), panthotenová kyselina (0,1 mg), vitamin B₆ (0,1 mg), askorbová kyselina (3,6 mg) a minerály sodík (77 mg), vápník (16 mg), železo (0,8 mg), fosfor (38 mg), draslík (305 mg), hořčík (23 mg) a zinek (0,3 mg) (Chhikara et al. 2019).

Konzumace této zeleniny v syrovém či tepelně upraveném stavu, nebo ve formě čerstvé šťávy může být doprovázena její charakteristickou vůní. Hlavním nositelem typického zemitého aroma červené řepy je terciární seskviterpenový alkohol (-)-geosmin (Obr. 23), jenž je v půdě produkován některými mikroorganismy. Mezi další důležité vonné látky náleží pyridin, 4-methylpyridin, 2-*sek*-butyl-3-methoxypyrazin, některé karbonylové sloučeniny (3-methylbutanal, biacetyl, hexanal, furan-2-karbaldehyd, benzaldehyd, fenylacetaldehyd) i alkoholy (2-methylpropan-1-ol a 3-methylbutan-1-ol) (Velíšek & Hajšlová 2009).



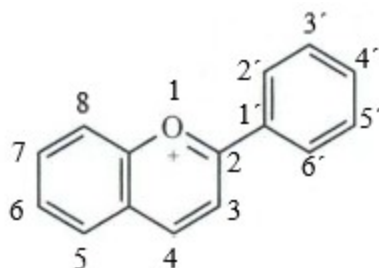
Obr. 23: Struktura geosminu

(Dostupné z: <http://www.ymdb.ca/compounds/YMDB01699>, upraveno)

5. Anthokyany

Anthokyany, rovněž nazývané anthokyaniny, představují početně velmi rozsáhlou skupinu oranžových, červených až temně modrofialových rostlinných pigmentů. Jejich název byl odvozen z řeckých slov *anthos* (květ) a *cyaneos* (modrý) (He & Giusti 2010). Do současné doby bylo v přírodních zdrojích objeveno přibližně 700 různých anthokyanů (Wallace & Giusti 2019).

Anthokyany jsou glykosidy různých aglykonů nazývaných anthokyanidiny. V přírodě existuje celkem 17 anthokyanidinů a každý z nich je odvozen od základní struktury, jakou je flavyliový (2-fenylbenzopyryliový) kation (Obr. 24) (Welch et al. 2008).



Obr. 24: Struktura flavyliového kationu (Wang & Stoner 2008; upraveno)

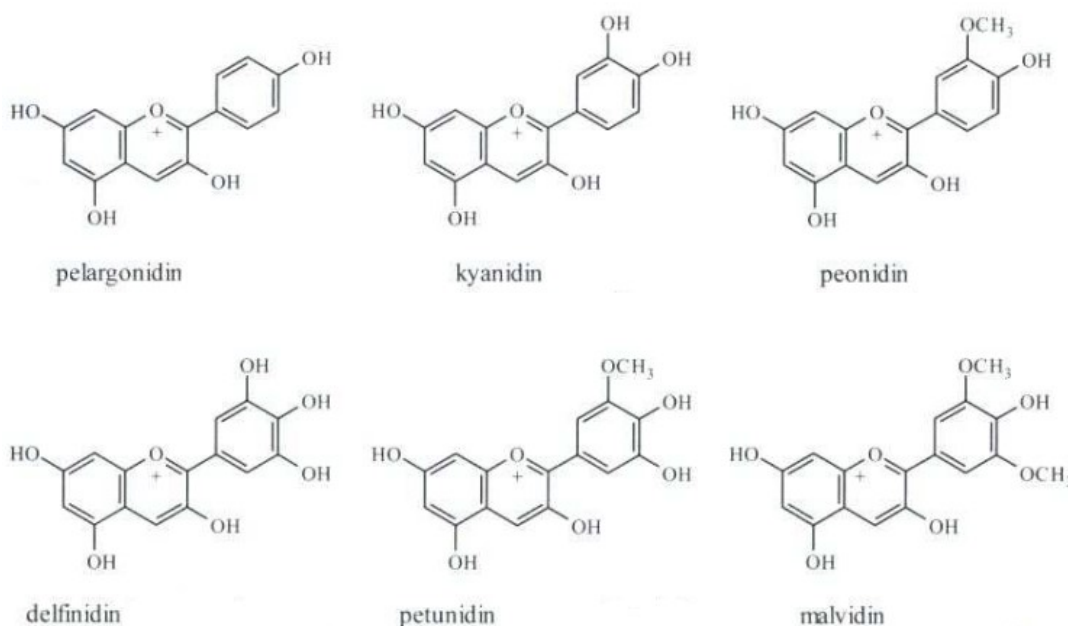
Všechny anthokyanidiny jsou v poloze C-4' substituovány hydroxylovou skupinou a navzájem se od sebe odlišují substitucemi v polohách C-3, C-5, C-6, C-7, C-3' a C-5'. Na pozicích C-5, C-7, C-3' a C-5' mohou být vázány methoxyskupiny (Tabulka 1) (Velíšek & Hajšlová 2009).

Tabulka 1: Přehled struktury anthokyanidinů

Název (zkratka)	Substituent v poloze						Název (zkratka)	Substituent v poloze					
	C-3	C-5	C-6	C-7	C-3'	C-5'		C-3	C-5	C-6	C-7	C-3'	C-5'
Apigeninidin (Ap)	H	OH	H	OH	H	H	Delfinidin (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH
Luteolinidin (Lt)	H	OH	H	OH	OH	H	Petunidin (Pt)	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OH
Tricitinidin (Tr)	H	OH	H	OH	OH	OH	Pulchellidin (Pl)	OH	OCH ₃	H	OH	OH	OH
Pelargonidin (Pg)	OH	OH	H	OH	H	H	Europinidin (Eu)	OH	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OH
Aurantinidin (Au)	OH	OH	OH	OH	H	H	Malvidin (Mv)	OH	OH	H	OH	OCH ₃	OCH ₃
Kyanidin (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	H	Hirsutidin (Hs)	OH	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
Peonidin (Pn)	OH	OH	H	OH	OCH ₃	H	Kapsensinidin (Cp)	OH	OCH ₃	H	OH	OCH ₃	OCH ₃
Rosinidin (Rs)	OH	OH	H	OCH ₃	OCH ₃	H							

Zbývající dva anthokyanidiny, 6-hydroxykyanidin a 5-methylkyanidin, jsou deriváty kyanidinu. Nejdůležitějších z hlediska významu v potravinách je následujících šest anthokyanidinů (Obr. 25) s hydroxylovou skupinou v poloze C-3: kyanidin (nazván dle latinského *Cyanus* spp., chrpa), pelargonidin (*Pelargonium* spp., pelargonie), peonidin (*Paeonia* spp., pivoňka), delfinidin (*Delphinium* spp., stračka), petunidin (*Petunia* spp.,

petunie) a malvidin (*Malva* spp., sléz). Sloučeniny jsou zároveň seřazeny v sestupném pořadí odpovídajícím četnosti jejich výskytu v přírodě (Velíšek & Hajšlová 2009).



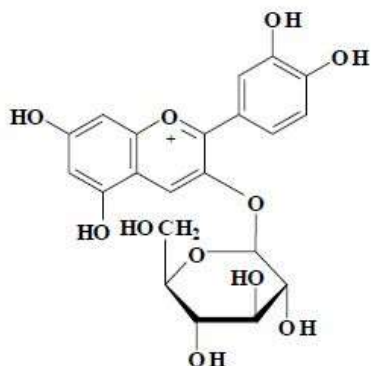
Obr. 25: Struktura šesti nejvýznamnějších anthokyanidinů (Štindlová 2012)

Anthokyanidiny sice z velké části ovlivňují barevný odstín přírodního materiálu, v němž jsou obsaženy, ale v rostlinných pletivech se volně vyskytují pouze jako stopové produkty hydrolýzy antokyanů či produkty vzniklé z leukoanthokyanidinů. Jinak jsou společně s pěti sacharidy D-glukosou, L-rhamnosou, D-galaktosou, D-xylosou a L-arabinosou součástí glykosidů a acylovaných glykosidů – anthokyanů. V molekule anthokyanu jsou sacharidy vázány vždy v poloze C-3, a pokud je glykosylována ještě další hydroxyskupina, bývá to hydroxyl v poloze C-5. Je-li v poloze C-3 volná hydroxyskupina např. po hydrolýze sacharidu vázaného jako O-glykosid, anthokyanidin se rychle rozkládá a nevratně ztrácí pigmentaci. Zřídka může být sacharid navázán ještě také v polohách C-7, C-3', C-5' a C-4' ve formě mono- (nejčastěji glukosa), di- (nejčastěji rutinosa, soforosa a laminaribiosa) či trisacharidu (He & Giusti 2010).

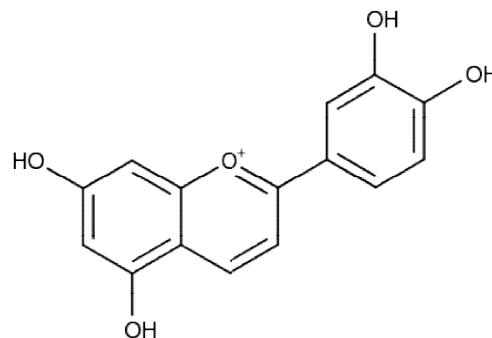
Dle Velíška a Hajšlové (2009) se podle počtu navázaných molekul sacharidů anthokyaniny člení do 18 skupin, z nichž nejvýznamnější jsou tyto následující:

- monosidy s glukosou, galaktosou, rhamnosou či arabinosou v poloze C-3 (3-monosidy)
- biosidy s disacharidy rutinosa, sambubiosa, soforosa, genciobiosa, neohesperidosa, laminaribiosa, robinobiosa a dalšími vázanými v poloze C-3 (3-biosidy)
- triosidy s lineárními nebo rozvětvenými trisacharidy vázanými v poloze C-3 (3-triosidy)
- 3,5-diglykosidy s monosacharidy v polohách C-3 a C-5
- 3,7-diglykosidy s monosacharidy v polohách C-3 a C-7
- 3-biosidy-5-monosidy s disacharidem vázaným v poloze C-3 a monosacharidem vázaným v poloze C-5.

Ze všech antokyanových pigmentů jsou v přírodě nejhojnější kyanidin-3-glykosidy (Obr. 26) a naopak vzácně se vyskytující sloučeninou je např. luteolinidin (Obr. 27) lišící se od běžné struktury absencí C-3 hydroxyskupiny. Spadá tak do kategorie 3-deoxyanthokyanidinů, které se vykazují stabilitou i ve formě aglykonu a žlutou pigmentací (Jakobek et al. 2007).



Obr. 26: Kyanidin-3-*O*- β -D-glukopyranosid (Cortez et al. 2017)



Obr. 27: Struktura luteolinidinu

V molekulách některých pigmentů, např. petaninu, mohou být sacharidy (ve většině případů se jedná o 3-glykosidy) acylovány fenolovými kyselinami (*p*-kumarovou, kávovou, ferulovou, sinapovou, *p*-hydroxybenzoovou kyselinou) či malonovou a octovou kyselinou. Daná kyselina je vázána na hydroxylovou skupinu glukosy v poloze C-6, nebo na hydroxylovou skupinu rhamnosy C-4 (Welch et al. 2008).

5.1 Výskyt

Anthokyanany se vyskytují v mnoha rostlinných druzích – v ovoci, zelenině, květinách a dalších přírodních materiálech. Nejvýznamnějšími běžně konzumovanými zdroji jsou plody rostlin z čeledi révovitých (*Vitaceae*) a růžovitých (*Rosaceae*) (Delgado-Vargas et al. 2000).

Zastoupení anthokyanů v červených bobulích révy vinné (*Vitis vinifera*) je proměnlivé a liší se v závislosti na druhu, odrůdě a dalších podmínkách. Evropské odrůdy totiž obsahují pouze 3-monoglukosidy, ale americké a jiné druhy, kupříkladu réva pobřežní (*Vitis riparia*), réva skalní (*Vitis rupestris*), réva americká (*Vitis labrusca*) a jejich hybridy s révou vinnou obsahují také 3,5-diglukosidy a jejich acylderiváty. Převládajícím pigmentem obecně je malvidin a jeho deriváty, např. v odrůdě *Cabernet Sauvignon* má až 66% zastoupení. Mladá vína jsou po procesu fermentace zbarvena do červených tónů vyextrahovanými pigmenty z původních hroznů. Naproti tomu vína zralá mají tmavší a temnější odstíny způsobené specifickými červenými pigmenty vznikajícími z anthokyanů během procesu zrání a staření. Tyto pigmenty totiž vykazují vyšší stabilitu než anthokyanany, tzn., že jsou méně citlivé na změnu pH prostředí a na ztrátu pigmentace způsobenou oxidem šířičitým (Velíšek & Hajšlová 2009).

Atraktivním zbarvením díky anthokyanům vyniká mnoho plodů čeledi růžovité (*Rosaceae*) jako švestky, ostružiny, třešně, jahody, maliny, jablka i hrušky. Červenou barvu jablečných slupek způsobují anthokyanany odvozené od kyanidinu společně s kopigmenty, bezbarvými flavan-3-oly a katechiny, světle žlutými flavonoly a dalšími fenolovými sloučeninami. Nejzastoupenějším u jablek je kyanidin-3-galaktosid, jenž dosahuje např. u odrůd *Jonathan* 94% a u odrůd *Red Delicious* 85% podílu ze všech anthokyanů. Podobně v červených odrůdách hrušek se vyskytují pigmenty odvozené zejména od kyanidinu, ale na rozdíl od jablek tyto nejsou acylovány fenolovými kyselinami a jejich koncentrace ve slupce

dosahuje 50-100 mg/kg čerstvé hmoty. Rovněž i u višni jsou hlavními pigmenty anthokyany odvozené od kyanidinu a jejich obsah se pohybuje v rozmezí od 350 do 820 mg/kg čerstvé hmoty (Velíšek & Hajšlová 2009).

Další rostliny, které obsahují anthokyany a jsou významné pro potravinářství, patří do čeledi lilkovitých (*Solanaceae*) jako některé odrůdy brambor s červenou či fialovou slupkou a lilek vejcoplodý, dále do čeledi srstkovitých (*Grossulariaceae*), kam jsou řazeny červené odrůdy angreštu, červený a černý rybíz, a do čeledi vřesovitých (*Ericaceae*) jako brusinky a borůvky. Ze zeleniny čeledi brukvovitých (*Brassicaceae*) jsou na anthokyany bohaté především ředkvičky a červené zelí. Kyanidin-3-glukosid a kyanidin-3-rutinosid se objevují rovněž ve zralých olivách, kde postupně nahrazují chlorofyly a mění tak plod olivovníku ze žlutozeleného na červenofialový až černý (Veitch & Grayer 2008).

Následující přehled (Tabulka 2) dle Velíška a Hajšlové (2009) znázorňuje zastoupení anthokyanů ve vybraných druzích ovoce a zeleniny.

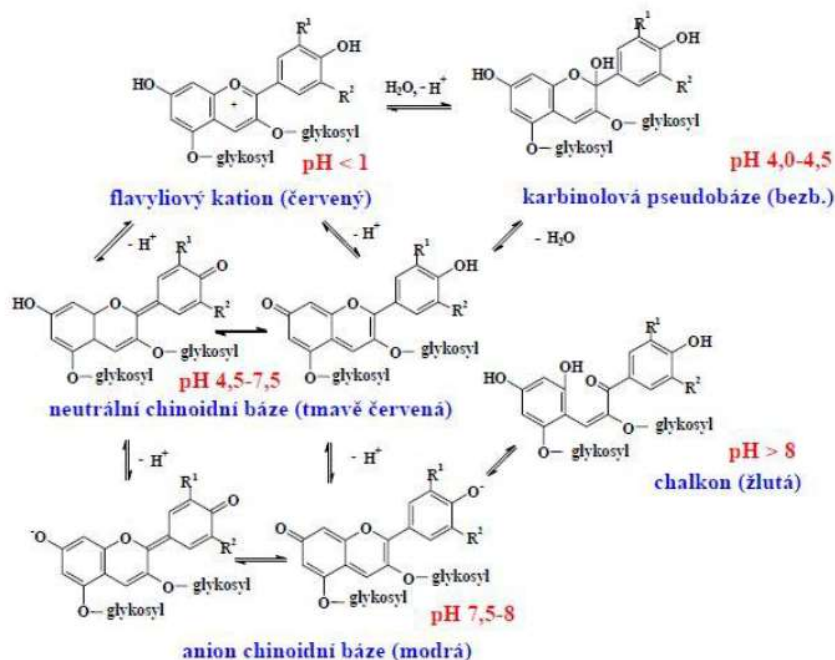
Tabulka 2: Hlavní anthokyany vybraných druhů ovoce a zeleniny

Český název	Latinský název	Hlavní antokyanová barviva ^{b)}
ovoce		
angrešt	<i>Grossularia uva-crispa</i>	Cy-3-rutinosid, 3-glukosid, v některých odrůdách glykosidy Dp
banány	<i>Musa sapientum</i>	žluté 3-deoxyanthokyanidiny
borůvky	<i>Vaccinium myrtillus</i>	Mv-3-glukosid, Df-3-galaktosid, Cy-3-galaktosid, Pt-3-galaktosid, Cy-3-glukosid
broskve ^{a)}	<i>Persica vulgaris</i>	Cy-3-glukosid, 3-rutinosid
brusinky	<i>Rhodococcus vitis-idaea</i>	Cy-3-galaktosid, 3-arabinosid, 3-glukosid, Df-3-glukosid, Cy-3-xylosylglukosid, Mv-3,5-diglukosid
hrušky (slupka) ^{a)}	<i>Prunus persica</i>	Cy-3-galaktosid, 3-arabinosid, 3-rutinosid, 3-glukosid
jablka (slupka) ^{a)}	<i>Malus pumila</i>	Cy-3-galaktosid, 3-glukosid, 3-xylosid, 3- a 7-arabinosid a acylované deriváty
jahody	<i>Fragaria sp.</i>	Pg a Cy-3-glukosidy a 3,5-diglukosidy, triglikosidy Pg
maliny	<i>Rubus idaeus</i>	Cy a Pg-3-glukosylrutinosid, 3-soforosid, 3-rutinosid, 3-glukosid
meruňky	<i>Armeniaca vulgaris</i>	Cy-3-glukosid
olivy	<i>Olea europea</i>	Cy-3-glukosid, 3-rutinosid, acylované pigmenty Cy
ostružiny	<i>Rubus sp.</i>	Cy-3-glukosid, 3-rutinosid, 3-xylosid, Pg-3-glukosid
rybíz černý	<i>Ribes nigrum</i>	Cy a Dp-3-glukosidy, 3-diglukosidy a 3-rutinosidy
rybíz červený	<i>Ribes rubrum</i>	Cy-3-glukosid, 3-rutinosid, 3-sambubiosid, 3-soforosid, 3-glukosylrutinosid, 3-xylosylrutinosid
švestky	<i>Prunus domestica</i>	Cy a Pn-3-glukosidy a 3-rutinosidy
třešně ^{a)}	<i>Cerasus avium</i>	Cy-3-rutinosid, 3-glukosid, 3-soforosid, Pn-3-glukosid a 3-rutinosid, acylované anthokyany
vinné hrozny ^{a)}	<i>Vitis vinifera</i>	Mv-3-glukosid, 3- <i>p</i> -kumaroylglukosid (některé odrůdy), 3-acetylglukosid
	<i>Vitis labrusca</i>	Cy, Pn, Dp, Pt a Mv-3- <i>p</i> -kumaroylglukosidy-5-glukosidy, 3,5-diglukosidy, 3- <i>p</i> -kumaroylglukosidy, 3-glukosidy
višně	<i>Cerasus vulgaris</i>	Cy-3-(2-glukosyl)rutinosid, 3-glukosid, 3-rutinosid, 3-soforosid, 3-sambubiosid, Pn-3-glukosid
zelenina		
cibule ^{a)}	<i>Allium cepa</i>	Cy-3-glukosid, 3-galaktosid, 3-diglukosid, 3-laminaribiosid, Pn-3-glukosid
ředkvička ^{a)}	<i>Raphanus sativus</i>	Pg a Cy-3-soforosid-5-glukosid
^{a)} červené odrůdy	^{b)} Cy = kyanidin, Pg = pelargonidin, Pn = peonidin, Dp = delfinidin, Pt = petunidin, Mv = malvidin	

5.2 Vlastnosti a reakce

Barevná stabilita anthokyanů, která bývá zpravidla poměrně nízká, může být ovlivněna řadou faktorů, mezi něž patří pH prostředí, struktura molekuly, působení některých enzymů, přítomnost kyslíku, teplota a působení záření (Castaneda-Ovando et al. 2008).

Ve vodném prostředí dochází k neustálým přeměnám pěti struktur anthokyanů (Obr. 28) v závislosti na hodnotě pH. Strukturou, v jaké se anthokyan nachází při hodnotě pH = 1,0 a nižší, je flavyliový kation jasně červeného zbarvení. Bude-li se hodnota pH zvyšovat, červená barva bude úměrně slábnout a přibližně v rozmezí hodnot pH 4,0-4,5 dojde k úplné ztrátě pigmentace, a z flavyliového kationu se stane bezbarvá karbinolová pseudobáze. Dalším navýšením pH a za podmínky, že na jednom z uhlíků C-5, C-7 či C-4' bude přítomna volná hydroxylová skupina, dojde ke vzniku neutrální chinoidní báze, kterou opět doprovází červené zbarvení. Anion této struktury se začne vytvářet při hodnotách pH 7,5-8 a je modře zbarven. Poslední strukturou, která se může vytvořit po delším setrvání v silně zásaditém prostředí, je žlutý chalkon. Zpětná přeměna chalkonu na flavyliový kation je možná, ale probíhá pomaleji (He & Giusti 2010).



Obr. 28: Transformace anthokyanů v závislosti na pH prostředí (R^1 a $R^2 = H, OH, OCH_3$) (Dostupné z: <https://www.wikiskripta.eu/images/7/7e/Vliv-ph-na-antokyany.jpg>)

Barevné vlastnosti jsou závislé také na struktuře molekuly sloučeniny. V případě neacylovaných a monoacylovaných anthokyanů v kyselém prostředí rozhoduje o výsledné pigmentaci počet a druh substituentů aglykonu. Čím více hydroxylových skupin je na anthokyanidinu navázáno, tím se sloučenina stává méně stabilní a její odstín se mění ve prospěch modré. Pokud má anthokyanidin vyšší počet methoxyskupin, disponuje větší stabilitou, a bude pravděpodobně zbarven do červena. Glykosidy a jejich acylované deriváty mají ve většině případů zbarvení modré a jsou stabilnější než příslušné aglykony. Přítomností jedné či většího počtu acylovaných skupin jsou totiž anthokyaniny více stabilizovány, jedná se o tzv. intramolekulární kopigmentaci acylovaných forem, kdy jsou poté sloučeniny méně citlivé na změny pH a při reakci s vodou ve slabě kyselém nebo neutrálním prostředí zůstávají barevné, protože přednostně vytváří modrou chinoidní bázi namísto bezbarvé (Velíšek & Hajšlová 2009).

Jistý vliv na stabilitu má také počet navázaných molekul sacharidů. Diglykosidy jsou během skladovacích procesů, tepelných a světelných změn stabilnější než monoglykosidy (Delgado-Vargas et al. 2000).

Jako u většiny látek je i v případě anthokyanů rychlost chemických reakcí, stabilizace či míra degradace ovlivněna mimo jiné také teplotou. Překvapivě jsou některé anthokyany stabilní i za vyšších teplot, což je výhodou pro realizaci různých zpracovatelských procesů ovoce a zeleniny. Děje se tak díky jejich acylaci a ochrannému efektu složek systému, které s barvivy reagují a vytváří tak stabilnější oligomerní pigmenty. Jinak jsou anthokyany nejlépe udržovány v temném a chladnějším prostředí, při teplotě okolo 2-4 °C mohou být úspěšně skladovány po dobu až několika týdnů (Welch et al. 2008).

Vystavení viditelnému, ultrafialovému nebo ionizujícímu záření má za následek rozklad anthokyanů formou fotooxidace. Fluoreskující anthokyany s navázanou hydroxylovou skupinou v poloze C-5 jsou k fotochemickému rozkladu náchylnější v porovnání s anthokyany bez substituce na C-5 (Velíšek & Hajšlová 2009).

Oxid siřičitý, používaný v potravinářství jako inhibitor mikrobiálního růstu s rychlými konzervačními účinky, působí na molekuly anthokyanů jako nukleofyl a přednostně na pozicích C-4 atakuje flavyliové kationty za vzniku bezbarvých hemiacetalových forem. Reakce je částečně reverzibilní, okyselením a zahřátím materiálu jsou některé anthokyany regenerovány (Delgado-Vargas et al. 2000).

Přítomnost vzdušného kyslíku způsobuje oxidaci anthokyanů na hnědé či bezbarvé sloučeniny buď přímo, anebo prostřednictvím jiných méně stabilních sloučenin, jež se oxidují kyslíkem přednostně jako např. askorbová kyselina. Destrukce anthokyanů vyvolaná askorbovou kyselinou probíhá nepřímou cestou vlivem peroxidu vodíku vznikuvšího oxidací právě zmíněné kyseliny (Delgado-Vargas et al. 2000).

Existují dvě skupiny enzymů, které mají schopnost katalyzovat reakce vedoucí ke ztrátě zbarvení anthokyanů – glykosidasy a polyfenoloxidas. Glykosidasy hydrolyzují glykosidové vazby anthokyanů, přičemž vzniká sacharid a příslušný aglykon, který z důvodu nízké stability přechází v bezbarvý produkt. Polyfenoloxidas katalyzují některé reakce enzymového hnědnutí např. během procesů zrání červených vín (Welch et al. 2008).

5.3 Použití

Jako potravinářská barviva jsou anthokyany využívány již více než 100 let a v poslední době se těší stále větší oblibě, jelikož vzrůstá zájem spotřebitelů o přírodní látky. Nejčastěji jsou používány do mléčných výrobků, limonád, alkoholických nápojů, některých sladkostí a všeobecně jsou vhodnější spíše pro kyselější potraviny, neboť nejintenzivnější barvu mají v prostředí s pH nižším než 3,5. K průmyslové výrobě anthokyanů slouží pouze několik rostlinných druhů s ohledem na biologickou dostupnost materiálu a ekonomické podmínky výroby. Nejčastěji se jedná o barviva získávaná z hroznů révy vinné, ať už ze slupek, sedimentů šťávy či zbytkových produktů po vylisování bobulí, kde je obsah anthokyanů 0,3-7,5 g/kg čerstvé hmoty. Dalšími zdroji jsou plody aronie černoplodé a plody bezu černého s obsahem anthokyanů přibližně 10-20 g/kg čerstvé hmoty. Použity mohou být i ostružiny (0,8-3,3 g/kg čerstvé hmoty), hlávky červeného zelí (0,7-0,9 g/kg čerstvé hmoty), květy ibišku (15 g/kg v sušině) a v některých případech také batáty a pomeranče s červenou dužninou (Velíšek & Hajšlová 2009).

5.4 Biochemické a fyziologické procesy

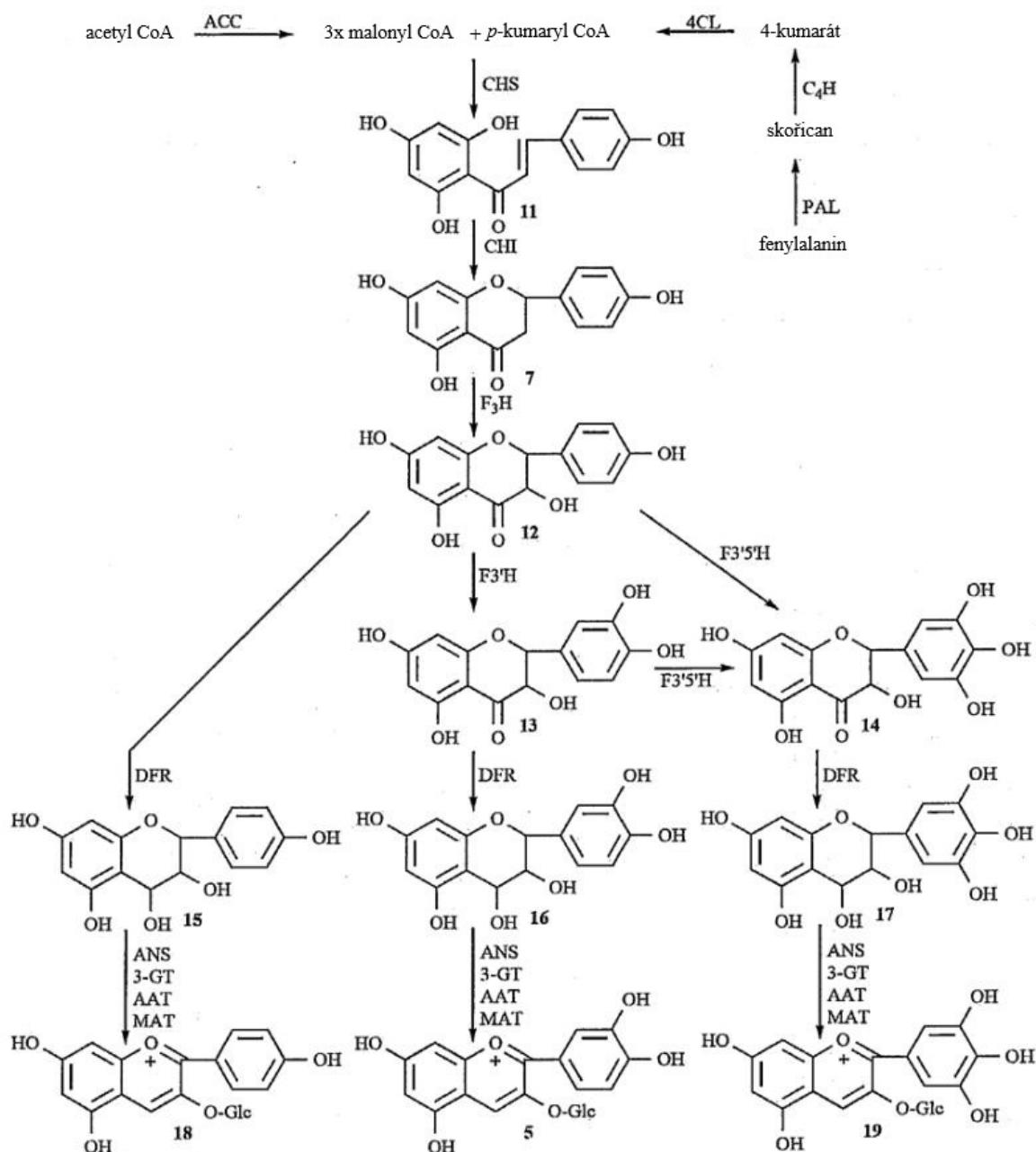
5.4.1 Biosyntéza

Polyfenoly jsou sekundárními metabolity rostlin a z jejich biosyntézy vychází biosyntéza anthokyanů (Obr.29) (Welch et al. 2008).

Na vzniku primárních aromatických stavebních složek fenolových sloučenin včetně anthokyanů se podílí šikimová kyselina a octová kyselina. Prekurzory šikimátu jsou fosfoenolpyruvát, produkt glykolýzy, a erytrosa-4-fosfát z pentosofosfátového cyklu a Calvinova cyklu. Mezi metabolity šikimátové dráhy jsou řazeny některé organické kyseliny jako skořicová, *p*-kumarová, kávová, ferulová, chlorogenová kyselina a fenylalanin (Vogt 2010).

Průběh biosyntézy anthokyanů může být rozdělen do dvou hlavních částí – celkového metabolismu fenylpropanoidů a specifických kroků vedoucích k syntéze flavonidů (Delgado-Vergas et al. 2000).

V první části je fenylalanin přeměněn na *p*-kumaryl-CoA za katalýzy tří enzymů: fenylalanin amoniak-lyasy (PAL, EC 4.3.1.24), cinamát-4-hydroxylasy (C4H, EC 1.14.14.91) a 4-kumaryl-CoA ligasy (4CL, EC 6.2.1.12). *p*-kumaryl-CoA je hlavním prekurzorem flavonoidů, ligninu a dalších fenylpropanoidů. Ve druhé části chalkon syntasa (CHS, EC 2.3.1.74), klíčový enzym biosyntézy flavonoidů, katalyzuje kondenzaci tří molekul malonyl-CoA se 4-kumaryl-CoA a vzniká meziproduct žlutého zbarvení, chalkon, který je v dalším kroku isomerován chalkon isomerasou (CHI, EC 5.5.1.6) na bezbarvý naringenin neboli 5,7,4'-trihydroxyflavanon, společný prekurzor flavonoidů a isoflavonoidů. Zmíněný flavanon je dále konvertován flavanon-3-hydroxylasou (F3H, EC 1.14.11.9) na dihydroflavanol a následují tři různé způsoby vzniku anthokyanidinů. Jednak může být dihydroflavanol hydroxylován flavonoid-3'-hydroxylasou (F3'H, EC 1.14.14.82) na pozici C-3' kruhu B, což vede ke vzniku dihydrokvercetinů a k tvorbě pigmentů na bázi kyanidinu, druhak může být hydroxylován flavonoid-3',5'-hydroxylasou (F3'5'H, EC 1.14.14.81) na pozicích C-3' a C-5' kruhu B, čímž vzniká dihydromyricetin, prekurzor pro tvorbu delfinidinu a při třetí, poslední možnosti již nedochází k hydroxylaci, ale dihydroflavanol-4-reduktasa (DFR, EC 1.1.1.219) katalyzuje přeměnu dihydroflavanolu na leukoanthokyanidin v závislosti na NADPH či NAD dle přírodního zdroje. Leukoanthokyanidiny (flavan-3,4-dioly) jsou dále transformovány na barevné anthokyanidiny na bázi pelargonidinu oxidačně-redukčními a dehydratačními reakcemi zahrnujícími aktivitu anthokyanidin syntasy (ANS, EC 1.14.20.4) (Delgado-Vergas et al. 2000). V posledním kroku celého procesu se glykosylačními reakcemi za účasti enzymu UDP-glukosa:flavonoid 3-*O*-glukosyltransferasy (3GT, EC 2.4.1.115), jež umožňuje glykosylaci v poloze C-3 na kruhu C, z anthokyanidinů stávají anthokyaniny, které bývají nakonec ještě acylovány s pomocí glykosyltransferas (Welch et al. 2008). Většina enzymů podílejících se na biosyntéze anthokyanů je původem z cytoplazmy, nicméně po ukončení glykosylace jsou tyto biokatalyzátory připojeny k membránám vakuol, kde jsou anthokyaniny skladovány a stabilizovány (Tanaka et al. 2008).



Obr. 29: Základní kroky biosyntézy anthokyanů (Welch et al. 2008; upraveno)

Sloučeniny: (5) kyanidin, (7) naringenin, (11) naringeninový chalkon, (12) dihydroflavanol, (13) dihydrokvercetin, (14) dihydromyricetin, (15) leukopelargonidin, (16) leukokyanidin, (17) leukodelphinidin, (18) pelargonidin, (19) delfinidin

Enzymy: ACC (acetyl-CoA karboxylasa, EC 6.4.1.2), AAT (anthokyanin acyltransferasa, EC 2.3.1.153), MAT (anthokyanin malonyltransferasa, EC 2.3.1.171)

5.4.2 Metabolické procesy

Původní metody testování absorpce anthokyanů sestávaly z měření přítomnosti červených pigmentů v moči po orálním podání. Současné pokročilejší metody jsou zaměřeny nejen na obsah anthokyanů v moči, ale také na obsah v krevní plazmě, aby bylo možné sledovat, kde a jakou rychlostí dochází k absorpci. Anthokyany se v trávicím traktu totiž vstřebávají velmi rychle, ale mají nejmenší biologickou dostupnost ze všech druhů flavonoidů. Bylo zjištěno, že po orálním podání jsou barviva v těle absorbována ve velmi malém množství odpovídajícímu 0,004 % až 0,1 % přijaté dávky, přičemž jejich maximální koncentrace byla naměřena po 1,5 hod. v moči a po 2,5 hod. v krevní plazmě (Welch et al. 2008).

Absorpce a metabolismus anthokyanů jsou závislé na struktuře aglykonu a cukerné části. Je tedy možné, že anthokyany mohou být vstřebávány v různých částech trávicího traktu, nejen primárně v horní části tenkého střeva, ale i v žaludku a tlustém střevě. V jejunu může docházet k hydrolyze anthokyanů a k absorpci aglykonů. Podle některých studií ale není pro vstřebání anthokyanů z trávicího traktu hydrolyza cukerné složky podmínkou. V lidské moči i krevní plazmě byly opakovaně nacházeny např. kyanidin-3-glukosid nebo kyanidin-3,5-diglukosid. K případné methyloaci, glukuronidaci a sulfataci za účelem navýšení polárního charakteru sloučeniny dochází v játrech. Metabolity poté vstupují do systémové cirkulace (Prior & Wu 2006).

Neabsorbované anthokyany doputují beze změn do tlustého střeva, kde následně dochází ke štěpení střevní mikroflórou. Nejprve je odštěpena cukerná složka v poloze C-3, a poté podléhá degradaci nestabilní aglykon. Hlavními metabolity přeměny anthokyanů střevními bakteriemi jsou aldehydy a fenolové kyseliny, zejména protokatechová, vanillová a syringová, které mohou představovat největší množství absorbovaných derivátů anthokyanů z tlustého střeva a přispívat tak k prospěšným účinkům na zdraví (He & Giusti 2010).

5.5 Význam ve výživě

Z výsledků studií, které byly do současnosti provedeny (Stintzing & Carle 2004; Wang & Stoner 2008; He & Giusti 2010; Leong et al. 2017; Fernández-López et al. 2020), vyplývá, že pozitivní účinky anthokyanů na zdraví jsou spjaty s jejich antioxidační aktivitou (Fernández-López et al. 2020). Dále jsou anthokyanům přisuzovány některé antikarcinogenní, imunostimulační, neuroprotektivní, kardioprotektivní, antibakteriální, antivirové a antialergenní účinky (Rodriguez-Amaya 2019).

I přes to, že je biologická dostupnost anthokyanů a jejich příslušných aglykonů nízká, vykazují tyto pigmenty vyšší antioxidační aktivitu než např. vitamin C nebo vitamin E. Fernández-López et al. (2020) uvádí, že anthokyany vychytávají volné radikály typu ROS a hrají významnou roli jako inhibitory mutagenéz a karcinogenéz, čímž přispívají k prevenci před závažnými chronickými onemocněními, jakými jsou rakovina, kardiovaskulární choroby, diabetes, záněty a další.

Cooke et al. (2005) zmiňuje, že konzumace ovoce, zejména černého rybízu, může zmírňovat riziko vzniku rakoviny, přičemž právě anthokyany a anthokyanidiny byly přítomnými účinnými sloučeninami. Vykazují schopnost inhibovat růst zhoubných buněk a zabránit počátku nežádoucích a škodlivých onkogenních aktivit. Důkazem chemopreventivních vlastností anthokyanů byla rovněž jejich schopnost výrazně redukovat počty cékálních benigních nádorů a nádorových buněk, což bylo pozorováno na studiích se zvířaty. Zdá se, že anthokyany působí ochranným mechanismem proti různým druhům rakoviny zahrnujících rakovinu tenkého a tlustého střeva, rakovinu kůže a rakovinu prsu (Leong et al. 2017).

O roli anthokyanů v prevenci proti rakovině kolorekta prováděl studie Kang et al. (2003). Ve svém experimentu studoval účinek anthokyanů jednak vůči rozvoji intestinálního nádoru na modelech myši a druhak vůči proliferaci rakovinných buněčných linií u člověka. Výsledkem působení anthokyanů byla inhibice vývoje nádoru u myši a anti-proliferiční účinek na rakovinné buňky kolorekta u člověka.

Anthokyaniny účinně zabraňují oxidaci lipoproteinů a agregaci trombocytů. Jejich vlivem se výrazně zlepšuje pružnost krevních kapilár i pružnost a propustnost cévní stěny, a mohou tak preventivně působit proti vývoji kardiovaskulárních chorob (CVD, cardiovascular disease). Konzumace potravin bohatých na anthokyaniny je spojována s nižším rizikem vzniku ischemické choroby srdeční, a rovněž může zabraňovat rozvoji aterosklerózy (Leong et al. 2017). Dle Horbowicze et al. (2008) jsou anthokyaniny uplatňovány při neutralizaci účinku enzymů s destruktivním vlivem na pojivové tkáně, které tak chrání před oxidačním poškozením, a mohou narušovat i některé další biosyntetické pochody vedoucí ke vzniku CVD, např. ve vaskulárních svalových buňkách inhibovat expresi vaskulárního endoteliálního růstového faktoru, což je hlavní pro-aterogenní faktor, s jehož aktivací hrozí vývoj choroby. Dále mají anthokyaniny vliv na složení lipoproteinových částic. Nežádoucí frakce cholesterolu jako LDL (low density lipoprotein) a VLDL (very low density lipoprotein) je snaha nahrazovat HDL (high density lipoprotein) cholesterolem (Leong et al. 2017). Studie, kterou prováděl Han et al. (2013) ukazuje, že konzumace plátků brambor fialových odrůd obsahujících anthokyaniny měla vliv na regulaci metabolismu cholesterolu. Experiment byl prováděn s potkany krmenými na cholesterol bohatou stravou. Po podání dávky brambor fialové odrůdy byla u potkanů zaznamenána snížená koncentrace lipidů v krevním séru a zlepšení metabolismu cholesterolu prostřednictvím snížení hladin LDL a VLDL cholesterolu. Úměrně se snížením hladin nežádoucích cholesterolových frakcí se snižuje riziko rozvoje kardiovaskulárních chorob.

S konzumací anthokyanů jsou díky jejich antioxidačním schopnostem spjaty preventivní účinky proti nervovým onemocněním, diabetu, zánětům a virovým i bakteriálním infekcím. de Pascual-Teresa a Sanchez-Ballesta (2008) se zabývali vlivem anthokyanů na diabetes. Diabetes je onemocnění související s vysokým obsahem glukosy v krvi, což je jev nastávající v momentě, kdy hladina krevní glukosy převyšuje standardní normální hodnotu. A bylo zjištěno, že anthokyaniny příznivě působí na buňky slinivky břišní, chrání je před oxidačním poškozením a ovlivňují stupeň absorpce glukosy (Leong et al. 2017).

Konzumace potravin s obsahem anthokyanů může také zmírnit určité typy žaludečních obtíží. Žaludeční problémy se většinou projevují v důsledku poškození žaludku zánětlivými procesy a v těchto případech anthokyaniny chrání žaludeční sliznici protizánětlivým působením (Leong et al. 2017).

V minulosti byly provedeny také studie zkoumající vliv anthokyanů na zrak. Podle výzkumu, jenž provedli Gopalan et al. (2012), zlepšil příjem černého rybízu schopnost regenerace rhodopsinu, citlivost oční sítnice a adaptaci na vidění ve tmě. Závěrem klinické studie bylo, že anthokyaniny působí pozitivně při udržování zrakových funkcí a zabraňují oční únavě.

V neposlední řadě byl zkoumán vliv potravin s vysokým obsahem anthokyanů na zpomalení stárnoucích procesů. Stárnutí je většinou způsobeno oxidačním poškozením buněk, jež jsou atakovány volnými radikály. Volné radikály narušují strukturu DNA, aminokyselin, proteinů, lipidů a dalších sloučenin, čímž je proces stárnutí urychlován. Nicméně se ukázalo, že anthokyaniny mají schopnost volné radikály zachytávat a blokovat jejich škodlivé působení v organismu (Fernández-López et al. 2020).

Na druhé straně byla zkoumána také toxicita a mutagenita anthokyanů v souvislosti s jejich používáním v potravinářském průmyslu. Žádné nepříznivé účinky ale nebyly prokázány a ve většině států není stanoven ani limit pro jejich využití (Velíšek & Hajšlová 2009). Lze tedy konstatovat, že jsou anthokyany považovány za důležitou součást lidské výživy (Wallace & Giusti 2019). Na rozdíl od vitaminů a minerálních látek ale nebyla u anthokyanů stanovena minimální denní doporučená dávka. Odhadovaný denní příjem anthokyanů se pohybuje v rozmezí 180-215 mg na osobu, nicméně podle dostupných statistik z USA se u tamních obyvatel pohybovala denní konzumovaná dávka anthokyanů pouze okolo 12,5 mg na osobu. Na přijaté množství anthokyanů ze stravy mají vliv osobní preference a stravovací návyky každého jedince, ale např. jednou porcí borůvek lze zvýšit příjem anthokyanů o přibližně 500 mg a porcí černého bezu až o 2000 mg (He & Giusti 2010).

Následující Tabulka 3 podle Rimpapa et al. (2007) uvádí obsah anthokyanů ve 100 g čerstvé hmoty u vybraných druhů ovoce.

Tabulka 3: Obsah anthokyanů v plodech vybraných druhů ovoce

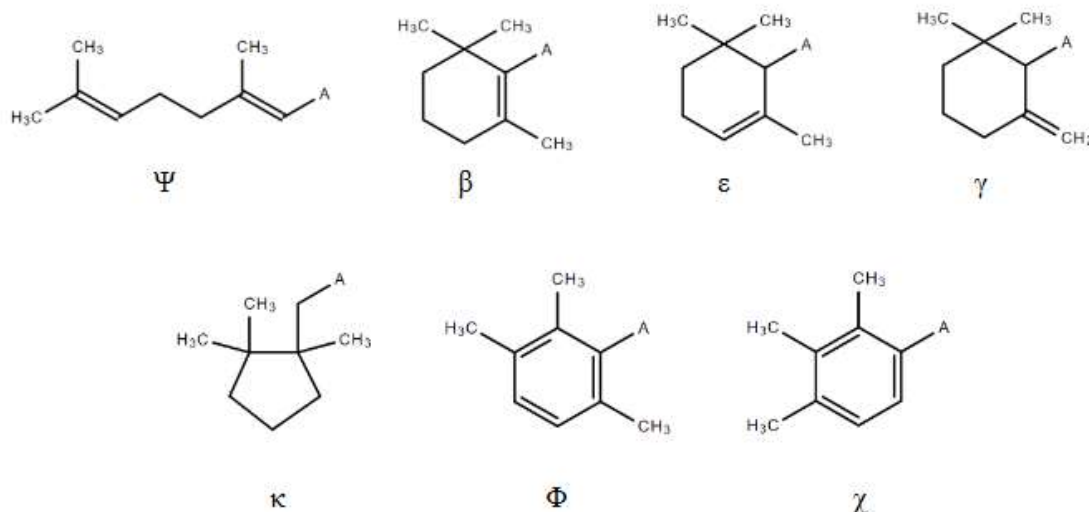
Český název	Latinský název (čeled')	Obsah anthokyanů [mg ve 100 g čerstvé hmoty]
Třešeň ptačí	<i>Prunus avium</i> (Rosaceae)	680
Bez černý	<i>Sambucus nigra</i> (Caprifoliaceae)	670
Brusnice borůvka	<i>Vaccinium myrtillus</i> (Ericaceae)	450
Ostružiník	<i>Rubus fruticosus</i> (Rosaceae)	100
Jahodník	<i>Fragaria vesca</i> (Rosaceae)	80

6. Karotenoidy

Karotenoidy jsou v přírodě nejvíce rozšířené žluté, oranžové, mnohdy i zelenožluté a červené pigmenty. Jejich název je odvozen z latinského *Daucus carota* (mrkev obecná) z níž byl poprvé izolován pigment β -karoten. Převážně se karotenoidy vyskytují v rostlinných organismech, řasách, fotosyntetických bakteriích, některých houbách a jsou přítomny také u živočichů, zejména korýšů, ryb, ptáků i savců. Do dnešní doby bylo objeveno asi 850 přirozeně se vyskytujících karotenoidních pigmentů a přibližně 50 z nich, souhrnně označovaných jako retinoidy, vykazuje aktivitu vitamínu A (Maoka 2019).

Většina karotenoidních látek je řazena mezi terpenoidy, resp. tetraterpeny běžně obsahující osm isoprenových jednotek v řetězci. Isopren neboli 2-metylbuta-1,3-dien je základní stavební jednotkou všech terpenů (Velíšek & Hajšlová 2009). Skelet karotenoidních sloučenin je nejčastěji složen ze čtyř desítek atomů uhlíku a vyskytuje se v několika základních strukturách či jejich kombinacích, buď jako ryze acyklický, anebo zacyklený na jednom či obou koncích molekuly. Dalším charakteristickým rysem molekul karotenoidů je střídání jednoduchých a dvojných vazeb umožňující *cis* a *trans* isomerii. Většinou mají ale molekuly konfiguraci „all-*trans*“, což znamená, že všechny dvojně vazby mají *trans* konfiguraci. Právě polyenovou strukturou řetězce je do značné míry ovlivňován barevný vzhled karotenoidních látek (Šivel et al. 2012).

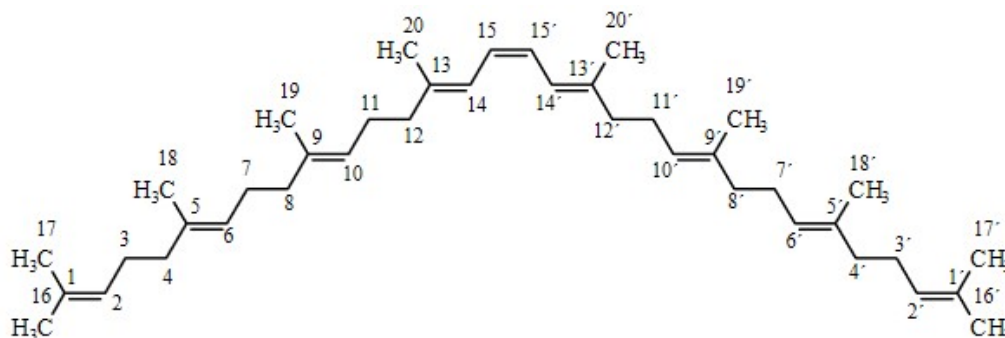
Tradičně bývá používán triviální názvosloví karotenoidů odvozené od biologického zdroje, ze kterého byl příslušný karotenoid prvně izolován. Triviální název sloučeniny nicméně obvykle neposkytuje informace týkající se struktury. Proto bylo navrženo tzv. semisystematické názvosloví, jenž umožňuje jednoznačné pojmenování každého karotenoidu způsobem zohledňujícím i jeho chemickou strukturu. V podstatě každý konkrétní název je založen na stejném základu, a to slově „karoten“, jemuž předchází prefix v podobě písmen řecké abecedy naznačující podobu koncových skupin sloučeniny. Koncové části molekuly mohou cyklizovat do sedmi různých koncových skupin (Obr. 30) (Britton 1995; Maoka 2019).



Obr. 30: Sedm typů koncových skupin vyskytujících se u karotenoidních sloučenin, (A) místo napojení zbytku řetězce sloučeniny (Britton 1995)

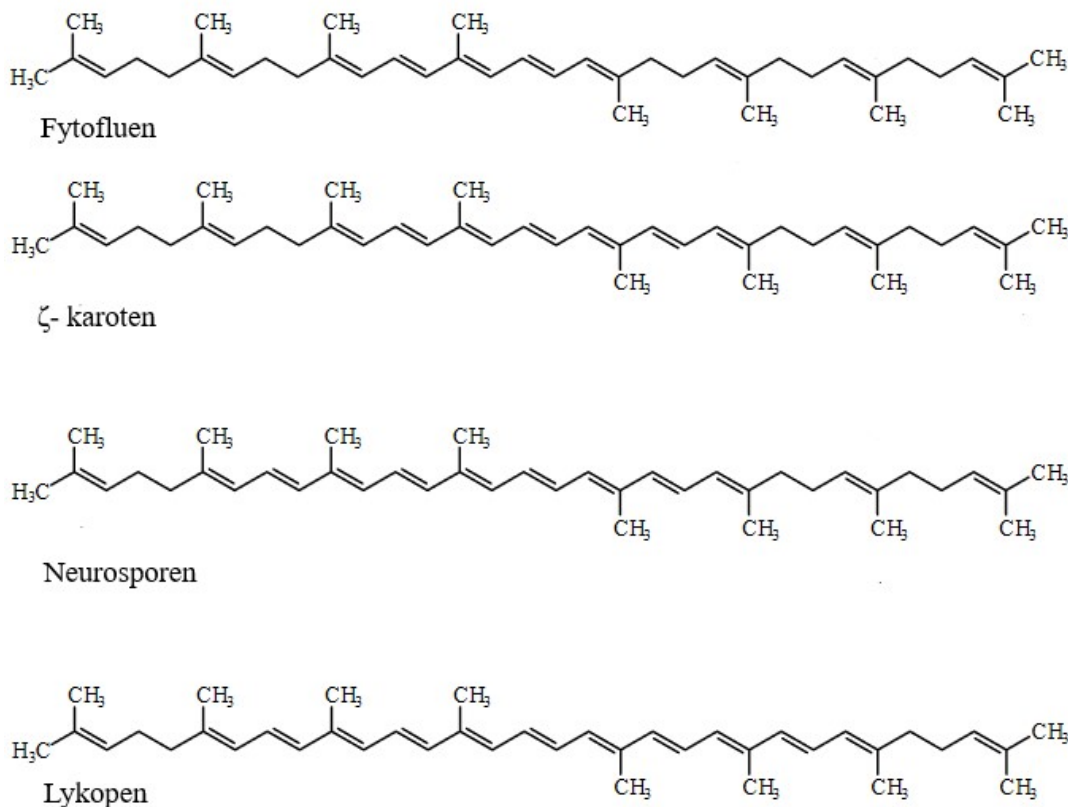
Pro přehlednost, např. α -karoten se systematicky nazývá β,ϵ -karoten a β -karoten potom β,β -karoten. Změny ve stupni hydrogenace nebo přítomnost kyslíkatých substituentů v řetězci jsou vyjadřovány prostřednictvím sufixů standardně používaných v organické chemii (Britton 1995).

Číslování základního skeletu je symetrické, v jedné polovině klasickým způsobem, v druhé polovině s čárkovými indexy. Číslem jedna u karotenoidů ale začíná uhlík, který by byl v běžném alifatickém řetězci označován jako druhý (Obr. 31) (Velíšek & Hajšlová 2009). Dle chemické struktury jsou karotenoidy členěny do dvou stěžejních skupin, a sice uhlovodíků zvaných karoteny nebo od nich odvozených kyslíkatých sloučenin (alkoholů, aldehydů, ketonů, epoxidů, furanoxidů a dalších) zvaných xanthofyly. Do skupiny karotenů je řazeno přibližně 50 pigmentů vynikajících svým oranžovým až červeným zbarvením. Jejich nejjednodušším prototypem je acyklický polynenasycený uhlovodík fytoen neboli (15Z)-7,8,11,12,7',8',11',12'-oktahydro- ψ,ψ -karoten (Obr. 31) (Maoka 2019).



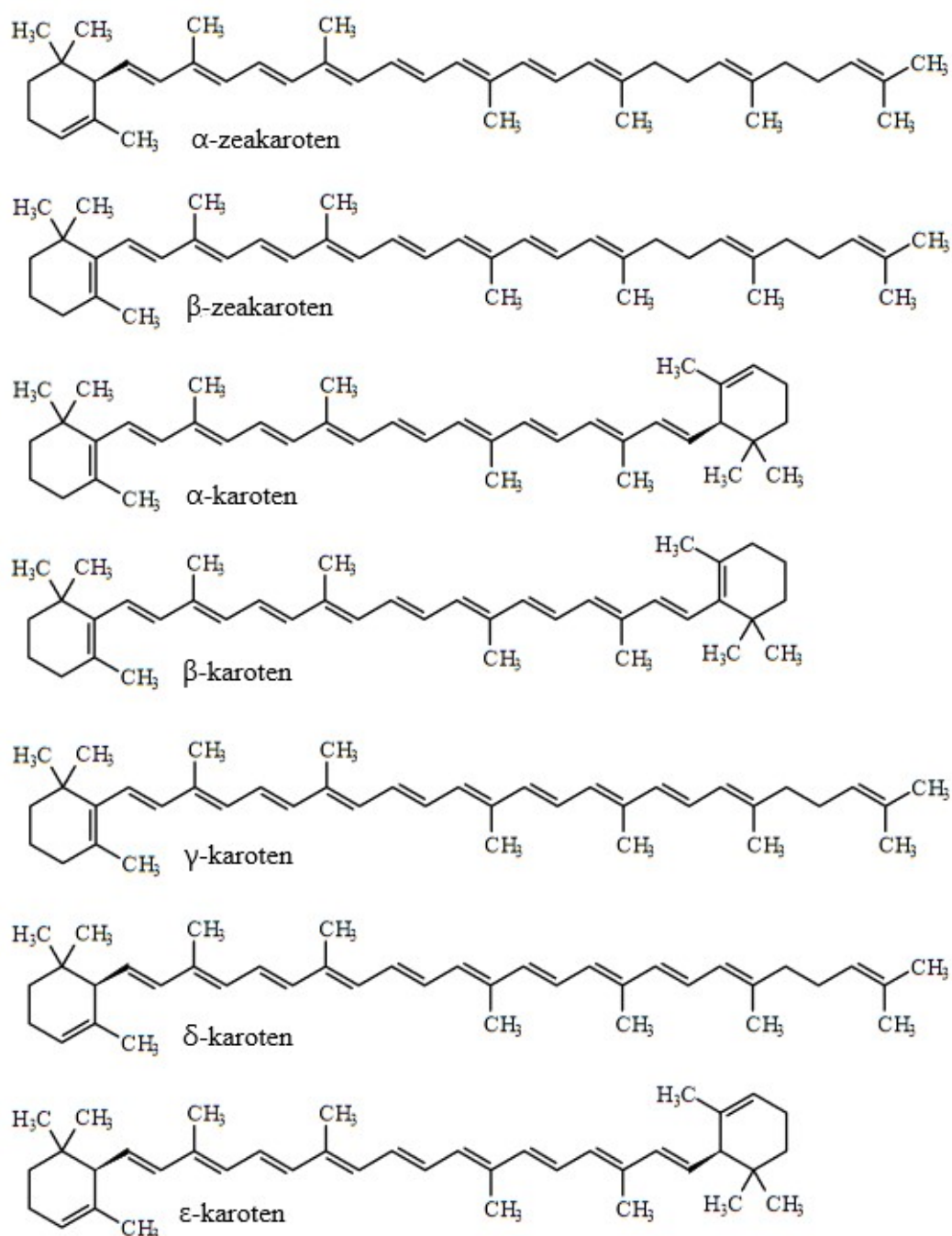
Obr. 31: Struktura fytoenu (Velíšek et al. 2008; upraveno)

Isomerací fytoenu vzniká jeho *trans*-isomer fytofluen (7,8,11,12,7',8'-hexahydro- ψ,ψ -karoten), který je postupně oxidován na ζ -karoten (7,8,7',8'-tetrahydro- ψ,ψ -karoten), dále přes neurosporen (7,8-dihydro- ψ,ψ -karoten) až na lykopen, systematickým názvem ψ,ψ -karoten (Obr.32) (Velíšek & Hajšlová 2009).



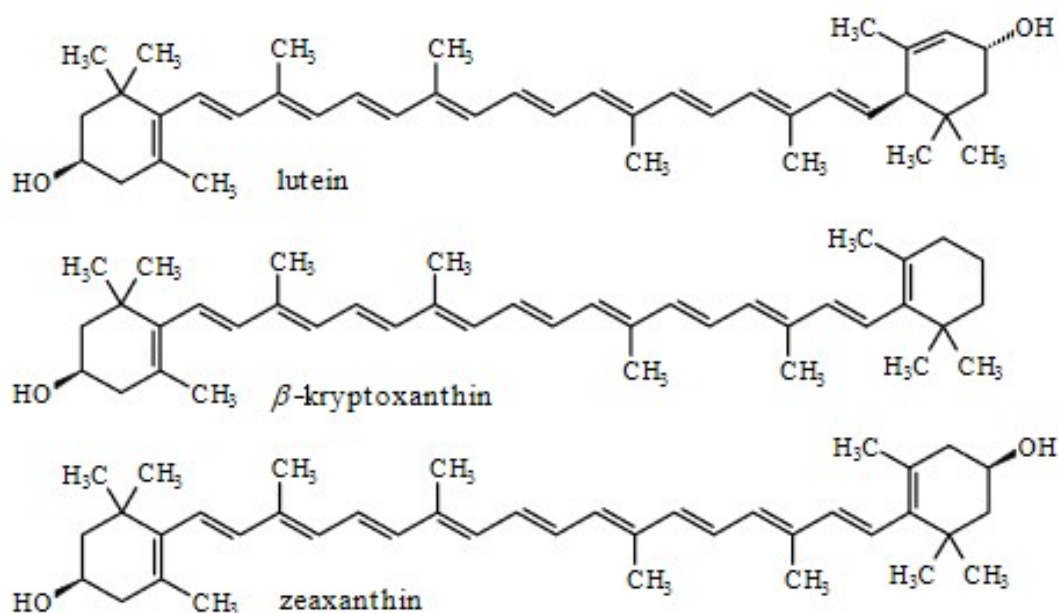
Obr. 32: Struktura dalších acyklických karotenů (Velíšek et al. 2008; upraveno)

Vyjma lycopenu se acyklické karoteny vyskytují v potravinářských materiálech v menším množství než alicyklické karoteny a xanthofyly, jež jsou hlavními karotenoidy. Alicyklické karoteny (Obr. 33) jsou vytvářeny enzymově katalyzovanou cyklizací na jednom či obou koncích acyklických ψ -karotenů, přičemž dochází ke vzniku např. β -jononové struktury (β -karoteny) a α -jononové struktury (ε -karoteny). Uhlovodíky s cyklizací pouze na jednom konci molekuly jsou např. α -zeakaroten, β -zeakaroten a γ -karoten neboli β,ψ -karoten. Dva β -jononové cykly jsou na koncových částech molekuly β -karotenu, jeden β -jononový a jeden α -jononový cyklus se nachází u α -karotenu a dva α -jononové cykly jsou obsaženy v molekule ε -karotenu. Některé karoteny obsahující β -jononový cyklus, jako α -karoten, β -karoten a γ -karoten, jsou prekurzory retinolu, a bývají proto označovány za provitaminy A (Velíšek & Hajšlová 2009).



Obr. 33: Struktura alicyklických karotenů (Velíšek et al. 2008; upraveno)

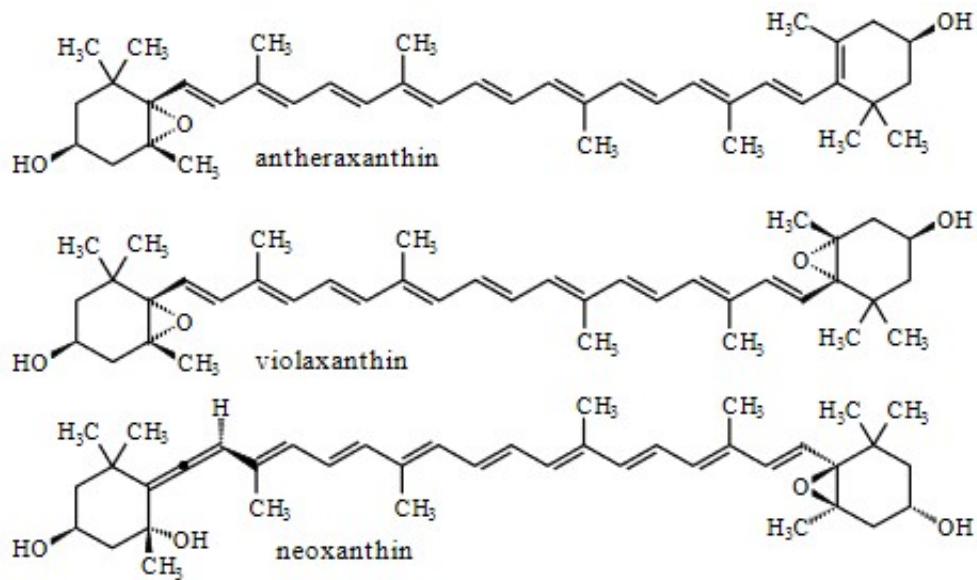
Hlavními karotenoidy rostlin jsou xanthofyly, jejichž název je odvozen z řeckých slov *xanthos* (žlutý) a *fillon* (list) (Mortensen 2006). V přírodních zdrojích bylo do roku 2018 objeveno přes 800 druhů xanthofylů (Maoka 2019). Nejčastěji vznikají biochemickou oxidací, hydroxylací či epoxidací karotenů. V malém množství jsou v potravinách obsaženy xanthofyly odvozené od acyklických karotenů jako např. 1,2-epoxylykopen; 5,6-epoxylykopen; 1,2-epoxyfytol a další. Častěji se vyskytující jsou monohydroxysubstituované deriváty alicyklických karotenů označované termínem kryptoxanthiny. V pletivech rostlin se nachází α -kryptoxanthin odvozený od α -karotenu či β -kryptoxanthin odvozený od β -karotenu. β -kryptoxanthin je rovněž řazen mezi provitaminy A. Kryptoxanthiny jsou prekurzory dihydroxysubstituovaných xanthofylů obsahujících v molekule dvě hydroxylové skupiny. Mezi takové pigmenty jsou řazeny např. zeaxanthin vznikající z β -kryptoxanthinu, lutein (Obr. 34), jehož prekurzorem je α -kryptoxanthin, dále laktukaxanthin a jiné (Velíšek et al. 2008).



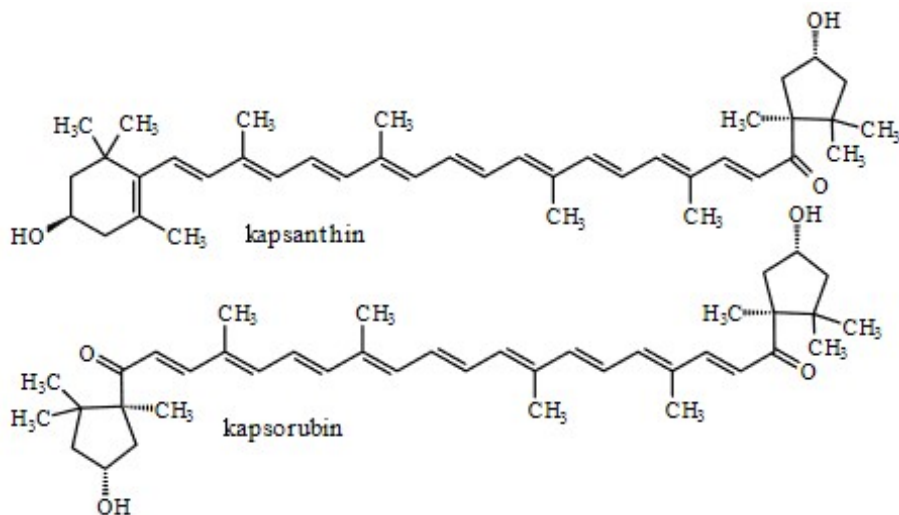
Obr. 34: Struktura některých hydroxysubstituovaných i dihydroxysubstituovaných karotenů (Velíšek et al. 2008; upraveno)

Oxidací xanthofylů na jednom konci molekuly vznikají 5,6-epoxydy jako antheraxanthin (odvozen od β -karotenu) a taraxanthin neboli luteinepoxid (odvozen od α -karotenu). Pokud dojde k oxidaci na obou koncích molekuly, vznikají 5,6,5',6'-diepoxidy, mezi něž je řazen např. violaxanthin. Xanthofyly s kumulovanými dvojnými vazbami jsou pojmenovány jako alleny (Obr. 35). Jejich zástupci jsou neoxanthin vyskytující se ve vyšších rostlinách a fukoxanthin, hnědozelené barvivo řas. Cyklopentylketony jsou další skupinou xanthofylů. Někdy bývají nazývány rovněž κ -karoteny a vznikly přesmykem 5,6-epoxidů. Nejčastěji se vyskytujícími κ -karoteny v přírodě jsou kapsanthin a kapsorubin (Obr. 36). Méně časté jsou kryptoxanthin, kapsanthon, kapsochrom a epoxidy kapsanthinu (Velíšek & Hajšlová 2009). Většina karotenoidů má 40-uhlíkatý skelet. Nicméně existují také karotenoidy s vyšším i nižším počtem atomů uhlíku v řetězci. Sloučeniny s C45 či C50 jsou nazývány vyššími karotenoidy. V přírodě existuje asi 40 pigmentů tohoto typu přítomných u některých archeí. Naopak karotenoidy, jejichž skelet je složen z méně než čtyřiceti atomů uhlíku, jsou označovány jako apokarotenoidy. Přibližně 120 druhů apokarotenoidů se vyskytuje u některých vyšších rostlin nebo u živočichů. Vznikají štěpením molekul C40 karotenoidů, a proto se někdy nazývají také degradované karotenoidy (Maoka 2019).

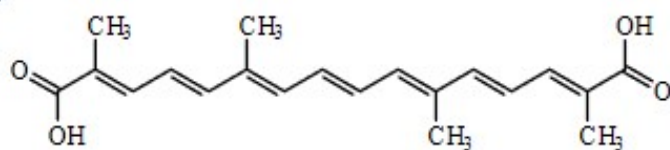
Nejvýznamnějším zástupcem apokarotenoidů z hlediska biologické aktivity je vitamin A₁ (all-*trans*-retinol). Dalšími významnými produkty katabolismu karotenoidů jsou β-citraurin, jenž obsahuje 30 atomů uhlíku v molekule, bixin ze semen annatto obsahující 22 atomů uhlíku a v šafránu se nacházející krocetin (Obr. 37), jehož molekulu tvoří 20 atomů uhlíku (Velíšek & Hajšlová 2009).



Obr. 35: Struktura vybraných 5,6-epoxidů a allenu (Velíšek et al. 2008; upraveno)



Obr. 36: Struktura vybraných κ-karotenů (Velíšek et al. 2008; upraveno)



Obr. 37: Struktura krocetinu (Velíšek et al. 2008)

6.1 Výskyt

Karotenoidy jsou v přírodě nejvíce rozšířenými pigmenty. Byly identifikovány ve fotosyntetizujících bakteriích, řasách nebo rostlinných pletivech jako chromoplasty, fotochemicky aktivní složky plastidů, a často bývají doprovázeny dalšími druhy pigmentů, např. anthokyaniny či chlorofyly. Přítomny jsou rovněž v některých nefotosyntetizujících organismech a orgánech rostlin neschopných fotosyntézy jako kořeny, semena a plody, kde vykazují strukturní rozmanitost, jsou formovány sekundárními metabolickými reakcemi a působí zde jako foto-protektory, antioxidanty, barevné atraktanty či prekurzory rostlinných hormonů. Mnoho plodů a semen během procesu zrání díky tvorbě karotenoidů nebo anthokyanů zčervená, resp. zčernalí. Kupříkladu barva oplodí rajčete se během zrání přemění ze zelenožluté na sytě červenou z důvodu konverze fytoenu na lykopen. Bezbarvý fytoen je hlavním karotenoidem nezralého žlutozeleného rajčete a postupně je konvertován na fytofluen (světle žlutý), dále na ζ -karoten (žlutý), neurosporen (oranžový) a konečně na červený lykopen (Maoka 2019). Kvantitativní i kvalitativní zastoupení karotenoidů v rostlinách je závislé na vícero různých faktorech, především záleží na druhu a odrůdě rostliny, sezónním období, stupni zralosti apod. V některých druzích ovoce a bramborech se karotenoidy nachází pouze v jednotkách mg/kg, ve většině druhů ovoce a zeleniny jsou přítomny v řádech desítek mg/kg a nejvíce jsou zastoupeny v mrkvi, rajčatech a paprikách, kde se vyskytují až stovky mg/kg (Velíšek & Hajšlová 2009). Některé karotenoidy jsou v rostlinách asociovány s bílkovinami do komplexů nazývajících se karotenoproteiny a díky tomu se mohou aktivně podílet na procesu fotosyntézy. Xanthofyly se mohou vyskytovat jako volné látky, estery s mastnými kyselinami (např. diester luteinu s palmitovou kyselinou je hlavním pigmentem květů slunečnice) nebo jako glykosidy. Kromě all-*trans*-isomerů karotenoidů se v čerstvých i tepelně zpracovaných materiálech může vyskytovat i malé množství *cis*-isomerů s názvem neokarotenoidy. β -karoten je často doprovázen svými 9-*cis*-, 13-*cis*- a 15,15'-*cis*-isomery. Lutein podobně doprovází 9-*cis*-, 9'-*cis*-, 13-*cis*-, 13'-*cis*-, 15-*cis*- a 15'-*cis*-isomery (Šivel et al. 2012). V jednom druhu ovoce se standardně nachází více různých karotenoidů. Výjimkou jsou např. meruňky či mango, jejichž dominantním pigmentem je β -karoten. Následující Tabulka 4 znázorňuje přehled o zastoupení karotenoidů ve vybraných druzích ovoce a zeleniny. Výčet jednotlivých pigmentů je zaznamenán podle obsahu v daném druhu ovoce či zeleniny od nejméně zastoupeného po nejvíce zastoupený pigment (Velíšek & Hajšlová 2009).

Tabulka 4: Zastoupení karotenoidů ve vybraných druzích ovoce a zeleniny

Český název	Latinský název	Karotenoidy (karoteny, xanthofyly)
meruňka	<i>Armeniaca vulgaris</i>	lykopen, γ -karoten, fytofluen, ζ -karoten, fytoen, β -karoten
mango	<i>Mangifera indica</i>	ζ -karoten, mutatochrom, mutatoxanthin, auroxanthin, α -kryptoxanthin, violaxanthin, luteoxanthin, β -karoten
pomeranč	<i>Citrus sinensis</i>	α -karoten, β -karoten, β -kryptoxanthin, lutein, fytoen, zeaxanthin, ζ -karoten, antheraxanthin, mutatoxanthin, violaxanthin, auroxanthin, fytofluen, luteoxanthin
mrkev	<i>Daucus carota</i>	lutein, γ -karoten, α -karoten, β -karoten
špenát	<i>Spinacia oleracea</i>	α -karoten, mutatoxanthin, neoxanthin, violaxanthin, lutein, β -karoten,
rajče	<i>Solanum lycopersicum</i>	lutein, γ -karoten, neurosporen, β -karoten, fytofluen, 5,6-epoxylykopen, fytoen, ζ -karoten, lykopen
paprika	<i>Capsicum annuum</i>	antheraxanthin, β -kryptoxanthin, zeaxanthin, 5,6-epoxykapsanthin, β -karoten, violaxanthin, kapsorubin, kapsolutein, luteoxanthin, mutatoxanthin, neoxanthin, kryptokapsin, kapsanthin

Karotenoidy jsou obsaženy v mnoha druzích košťálových, cibulových, listových, kořeninových, plodových i kořenových zelenin. Z čeledi miříkovitých (*Apiaceae*) jsou v hojném počtu zastoupeny u petržele zahradní (*Petroselinum crispum*), celeru bulvového (*Apium graveolens*) a v mrkvi obecné (*Daucus carota*), kde je převládajícím pigmentem β -karoten s obsahem v rozmezí od 60 do 120 mg/kg čerstvé hmoty. U některých odrůd mrkve může být obsah β -karotenu i více než dvojnásobně vyšší, a to i 300 mg/kg čerstvé hmoty. Určitý podíl pigmentů je v případě kořenových zelenin asociován s bílkovinami. Podobně jako v mrkvi je i v listových zeleninách β -karoten dominantním karotenoidem. Dále bývají přítomny rovněž kryptoxanthin, zeaxanthin, antheraxanthin a laktukaxanthin, jenž je akumulován ve větším množství listy hlávkového salátu (*Lactuca sativa*) z čeledi hvězdnicovité (*Asteraceae*). Barevný projev karotenoidů je ale v těchto případech překryt barvivy chlorofylovými (Velíšek & Hajšlová 2009). Z plodů zelenin čeledi lilkovité (*Solanaceae*) jsou na karotenoidy bohaté především rajčata a papriky. Hlavním pigmentem rajčete jedlého (*Solanum lycopersicum*) je lykopen představující 85 % všech přítomných karotenoidů. Červené odrůdy obsahují až 750 mg lykopenu, přibližně 6 mg β -karotenu a asi 1 mg γ -karotenu v kilogramu čerstvé hmoty. V oranžových odrůdách rajčat je množství lykopenu nižší, β -karotenu až 80 mg a γ -karotenu až 7 mg v kilogramu čerstvé hmoty. Pro červené papriky a kapie druhu *Capsicum annuum* je typická přítomnost kapsanthinu, kapsorubinu a dalších cyklopentylketonů vyskytujících se pouze v omezeném počtu rostlinných druhů. Zelené odrůdy paprik obsahují kromě chlorofylů přibližně 14 mg luteinu, 10 mg violaxanthinu, 9 mg neoxanthinu a 8 mg β -karotenu v jednom kilogramu čerstvé hmoty (Velíšek & Hajšlová 2009). Ze žlutých xanthofylů (β -kryptoxanthinu a zeaxanthinu) přítomných v zelených paprikových plodech vzniká v průběhu zrání enzymově katalyzovanými reakcemi několik κ -karotenů. Hlavními červenými pigmenty jsou ale vždy kapsanthin tvořící až 38 % karotenoidních pigmentů papriky, kapsorubin (10 %), kapsolutein, kryptokapsin a jiné. U paprikových plodů v plné zralosti je většina pigmentů plně či částečně esterifikována mastnými kyselinami. Na žluté xanthofyly je vázána především linolová, myristová a palmitová kyselina a v červených xanthofylech je hlavní masnou kyselinou laurová a dále myristová a palmitová kyselina (Mortensen 2006).

Z tropických oblastí zemí Střední a Jižní Ameriky pochází okrasný keř oreláník barvířský (*Bixa orellana*) z čeledi oreláníkovitých (*Bixaceae*). Barva extraktu z vnější části jeho světle červených semen nazývaných annatto je tvořena převážně oranžovým apokarotenoidem bixinem (9'-*cis*-bixin), jenž je produktem katabolismu luteinu (Mortensen 2006).

Šafrán setý (*Crocus sativus*) z čeledi kosatcovité (*Iridaceae*) je oblíbenou kořeninovou zeleninou s pronikavým aromatem a charakteristickou žlutooranžovou barvou. Sušené blizny šafránu obsahují sytě červený α -krocetin, který esterickou vazbou s disacharidem genciobiosou vytváří tmavě žlutý α -krocin neboli di- β -genciobiosylkrocetin. Krocin je obsažen také v oranžových plodech gardenie jasmínové (*Gardenia augusta*) náležící čeledi mořenovité (*Rubiaceae*) (Mortensen 2006).

Karotenoidy se sekundárně vyskytují i v některých potravinách živočišného původu. Živočichové obecně nejsou schopni syntetizovat karotenoidy *de novo*, ale metabolickými procesy potravou získané rostlinné pigmenty přeměňují, nebo je v původní strukturní podobě skladují. Lutein a zeaxanthin jsou kupříkladu hlavními pigmenty zásobního tuku ptáků i savců. V menší míře mohou být doprovázeny i β -karotenem a dalšími pigmenty. Velmi podobné zastoupení karotenů i xanthofylů jako v depotním tuku drůbeže je i ve vaječném žloutku. Společným dominantním xanthofylem mnoha druhů korýšů (raků, krabů, krevet a dalších) nebo lososovitých ryb je červený astaxanthin, jenž bývá vázán společně s bílkovinami v temně modročervených a zelenočervených karotenoproteinech. Během tepelných úprav bílkoviny denaturují a červené zbarvení volného astaxanthinu tak vynikne (Šivel et al. 2012).

6.2 Vlastnosti a reakce

Karotenoidy jsou obecně velmi hydrofobní pigmenty, a proto jsou v buňkách omezovány hydrofobními oblastmi jako jsou lipofilní jádra biomembrán. Výjimkou jsou karotenoidy navázané na bílkoviny, v takové strukturní podobě jsou schopny ve vodném prostředí existovat. Polaritu karotenoidů mohou měnit i polární funkční skupiny, a umožňují tak karotenoidům interagovat s dalšími typy molekul. Celková velikost a tvar molekuly jsou důležité ve spojitosti s vlastnostmi a funkcemi karotenoidů. Všechny barevné karotenoidy v *all-trans* konfiguraci mají lineární neohebné molekuly s konjugovaným systémem dvojných vazeb. *Cis*-isomery však takto dlouhé lineární molekuly nemají a jejich celkový tvar je od *all-trans* forem značně odlišný. Mají obvykle menší tendenci ke krystalizaci či agregaci s jinými molekulami, a to jim umožňuje snadnější absorpci, solubilitu i transport než jejich *all-trans* formám (Britton 1995).

Absorpce světelného záření, vliv teplotních změn, přítomnost kyslíku a hydroniových iontů, působení enzymů ze skupiny oxidoreduktas a další faktory mohou způsobovat isomeraci, oxidaci či úplnou degradaci karotenů i xanthofylů. Obecně jsou karotenoidy stabilnější ve formě karotenoproteinů než jako volné látky a během zpracování potravin jsou více než karoteny ke změnám náchylnější xanthofyly, obzvláště epoxidy karotenoidů (Velíšek et al. 2008).

U skladovaných potravin často dochází v důsledku působení enzymů nebo vzdušného kyslíku k nežádoucím změnám zbarvení. Lze tomu předcházet např. skladováním výrobků v inertní atmosféře, tepelnou inaktivací enzymů či přítomností antioxidantů. V některých případech jako skladování mouk nebo výroba těstovin se nelze degradaci přítomných pigmentů zcela vyhnout a může docházet až k nadpoloviční ztrátě obsažených karotenoidů (Velíšek & Hajšlová 2009).

Při zpracovávání některých druhů zelenin dochází k poměrně rychlé enzymové degradaci karotenoidů i bez teplotních změn. V syrovém špenátovém protlaku se např. rozloží 50 % přítomných pigmentů během 20 minut. V případě následného mrazírenského skladování a tepelné úpravy špenátového protlaku budou změny v obsahu karotenů i xanthofylů minimální. V případě vaření na páře či jiném šetrném způsobu tepelného zpracování zeleniny dochází k zanedbatelným ztrátám karotenů, poněkud vyšším ztrátám v obsahu xanthofylů a k významným ztrátám epoxidů xanthofylů jako jsou taraxanthin a violaxanthin. Změny v obsahu pigmentů jsou závislé také na době trvání dané úpravy. Při vaření špenátu, brokolice nebo fazolových lusků po dobu 3-10 minut může nastat až 100% ztráta taraxanthinu a až 65% ztráta violaxanthinu. Var po dobu jedné hodiny má za následek úplnou degradaci obou uvedených epoxykarotenoidů (Velíšek & Hajšlová 2009).

Během zpracovávání paprikových lusků je obsah pigmentů postupně snížen až na polovinu, ale ztráty mohou být ovlivněny také „ředěním“ sušené mleté směsi nebarevnými mletými částmi plodu jako jsou třeba semena. Nejvyšší stabilitu mají pigmenty červené. Kapsanthin oproti β -karotenu podléhá degradaci minimálně. Pokud je ale mletá paprika skladována za přístupu vzduchu, dochází k oxidaci hydroxylové skupiny cyklopentanového cyklu kapsanthinu a vzniká příslušný diketon kapsanthon neboli kapsanthion, který se rozkládá na β -citraurin a dále až na nízkomolekulární produkty, z nichž některé vstupují do reakcí neenzymového hnědnutí, a výsledkem bývá změna červeného zbarvení mleté papriky ve prospěch hnědých odstínů (Velíšek & Hajšlová 2009).

V kyselém prostředí (džusy, protlaky, aj.) dochází ke spontánní konverzi epoxidů. Děje se tak třeba v případě 5,6-epoxylykopenu (5,6-epoxy-5,6-dihydrolykopenu), který je přítomen v čerstvých plodech rajčat, a za nízkého pH je konvertován na 5,6-dihydroxy-5,6-dihydrolykopen (Velíšek et al. 2008).

V potravinách přirozeně obsahujících bixin (9'-*cis*-isomer) může po absorbování světelného záření vzniknout all-*trans*-bixin, jenž bude vzápětí hydrolyzován na all-*trans*-norbixin za vzniku řady degradačních produktů a malého množství aromatických uhlovodíků. U mléčných výrobků, zejména různých druhů sýrů, se mohou *trans*-isomery bixinů navázat na fosfoproteiny (některé kaseiny) a způsobit růžové zbarvení produktu (Šivel et al. 2012). Oxidací či katabolismem karotenoidů vzniká řada důležitých sloučenin, např. skupina enzymů dioxygenas oxiduje karotenoidy na fragmenty zvané apokarotenoidy a diapokarotenoidy. Symetrickým štěpením karotenoidů v centrální dvojné vazbě vznikají dvě C20 molekuly apokarotenoidů. Pokud jsou karotenoidy štěpeny asymetricky (excentricky), vznikají apokarotenoidy s různou délkou řetězce, z nichž biologicky nejvýznamnějšími jsou C15, C13, C11, C10 a C9 sloučeniny uplatňující se v různých funkcích jako např. fytohormony nebo nositelé chutí a aromat (Šivel et al. 2012).

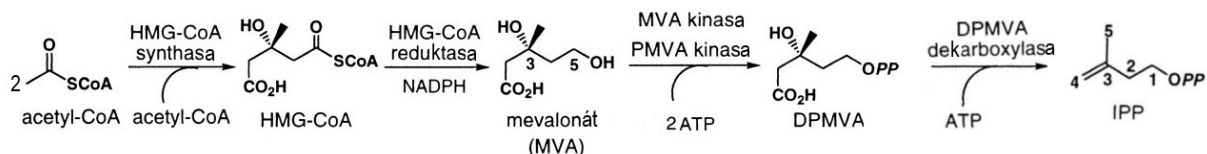
6.3 Použití

Již v dávné historii byly používány karotenoidní pigmenty ve formě čerstvých i sušených částí rostlin (slupky pomerančů a rajčat, mrkev, paprika, šafrán, annatto) nebo v podobě extraktů (tzv. olejoprskyřice) k barvení potravin (Velíšek & Hajšlová 2009). Na začátku 19. století začaly být využívány jako potravinářská barviva a antioxidanty také syntetické karotenoidy (Maoka 2019). V množství pohybuujícím se většinou do 10 mg/kg jsou uplatňovány při barvení různých druhů potravinářských výrobků, např. ovocných džusů, cukrovinek, mouky, těstovin, margarínů, jogurtů, zmrzlin i sýrů. Nejčastěji využívanými syntetickými karotenoidy jsou β -karoten s označením E160a, annatto (E160b), paprikový extrakt (E160c), lykopen (E160d), dále β -apo-8'-karotenal (E160e), který vzniká při degradaci β -karotenu, ethyl- β -apo-8'-karotenoát neboli potravinářská oranž 7 (E160f), lutein (E161b) a červený kanthaxanthin (E161g). Vyjmenované karotenoidy jsou také přidávány do směsí krmiv hospodářských zvířat, zejména dojníc, nosnic a brojlerů, za účelem zajištění potřebné pigmentace mléka a výrobků z něj, vajec a masa. Do krmných směsí drůbeže není používán pouze β -karoten z důvodu rychlé metabolické přeměny na retinol, který nemá na barvu žloutku žádný vliv (Šivel et al. 2012).

6.4 Biochemické a fyziologické procesy

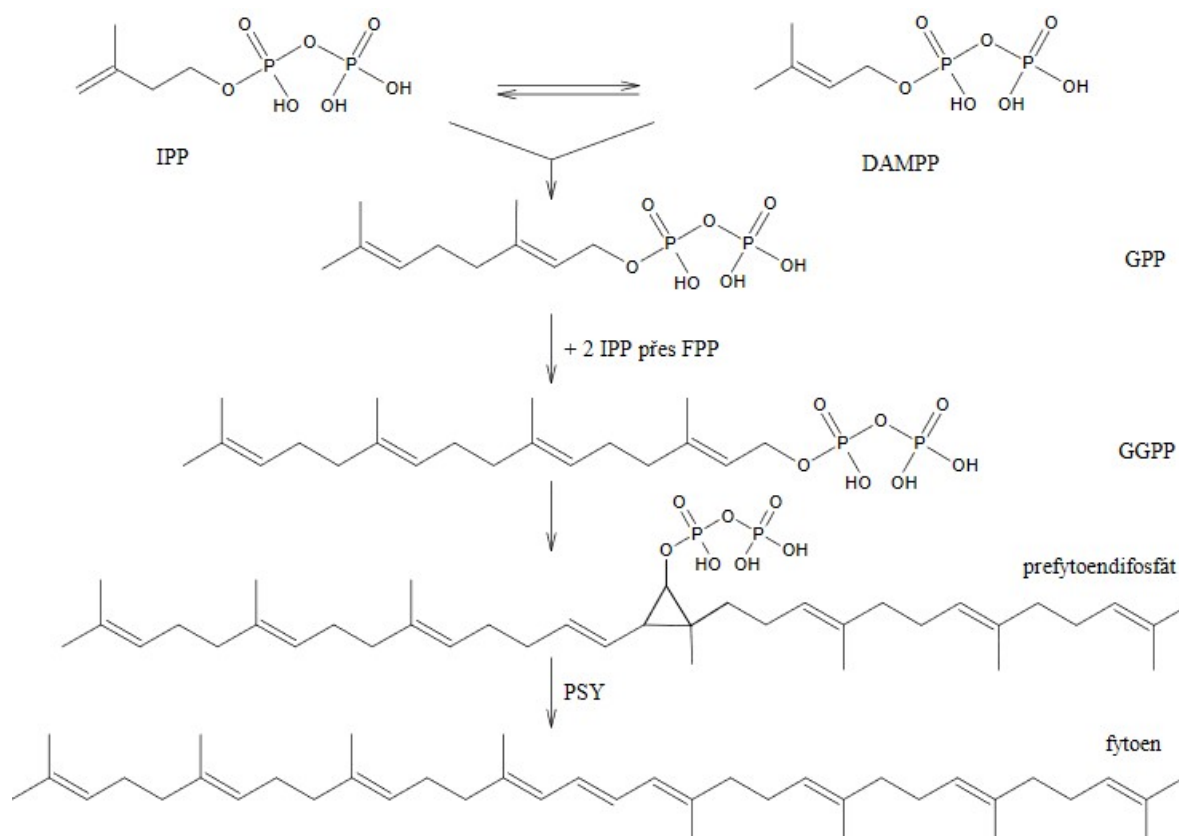
6.4.1 Biosyntéza

Biosyntéza karotenoidních látek vychází z metabolické dráhy isoprenoidů a zahrnuje řadu dalších kroků. Počáteční fáze syntézy představuje kondenzaci tří molekul acetylCoA a vznik 3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA (HMG-CoA) za katalýzy enzymů acetylCoA C-acetyl transferasy (EC 2.3.1.9) a hydroxymethylglutaryl-CoA synthasy (EC 2.3.3.10). 3-hydroxy-3-methylglutaryl je dále hydroxymethylglutaryl-CoA reduktasou (EC 1.1.1. 88) konvertován na mevalonát (MVA). Mevalonát je postupně fosforylován enzymy mevalonát kinasou (EC 2.7.1.36) a fosfomevalonát kinasou (EC 2.7.4.2) na 5-difosfomevalonát (DPMVA), který je za spotřeby ATP eliminován difosfomevalonát dekarboxylasou (EC 4.1.1.33) na isopentenylpyrofosfát (IPP) (Obr. 38), společný C5 prekurzor všech přírodních isoprenoidních sloučenin (Delgado-Vargas et al. 2000).



Obr. 38: Základní kroky syntézy isopentenylpyrofosfátu (Tagaki et al. 2000; upraveno)

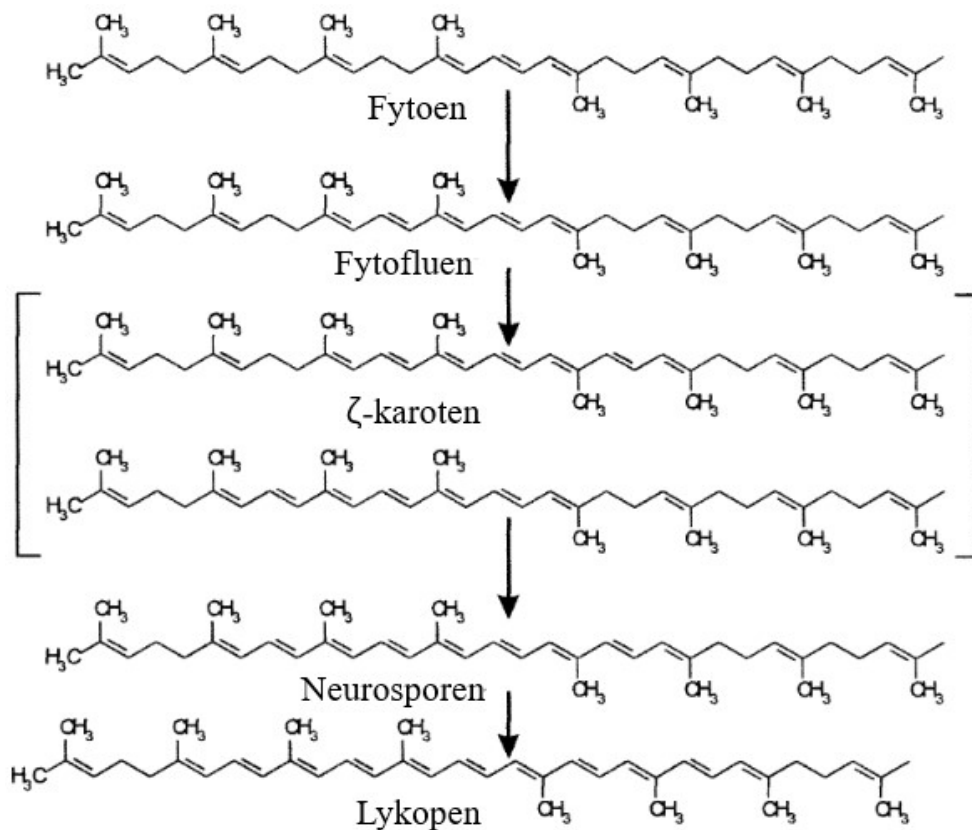
Isopentenylpyrofosfát není sám o sobě dostatečně reaktivní k zahájení kondenzačních reakcí, a proto nejprve nastává jeho isomerace na dimethylallylpyrofosfát (DMAPP) prostřednictvím isopentenylpyrofosfát isomerasy (EC 5.3.3.2). Dalším krokem je kondenzace isopentenylpyrofosfátu a jeho tautomerní formy dimethylallylpyrofosfátu za vzniku geranylpyrofosfátu (GPP). Následujícími adičními reakcemi, kdy je nejprve ke geranylpyrofosfátu farnesylpyrofosfát syntasou (EC 2.5.1.10) připojena molekula IPP, a poté ke vzniklému farnesylpyrofosfátu (FPP) obdobným způsobem připojena geranylgeranylpyrofosfát syntasou (EC 2.5.1.29) druhá molekula IPP, je získán geranylgeranylpyrofosfát (GGPP). Prvním specifickým krokem biosyntézy karotenoidů je kondenzace dvou molekul GGPP vedoucí přes meziprodukt preftyoendifosfát a katalýzu fytoensynthasy (PSY, EC 2.5.1.32) k formaci *cis*-fytoenu (Obr. 39) (Delgado-Vargas et al. 2000).



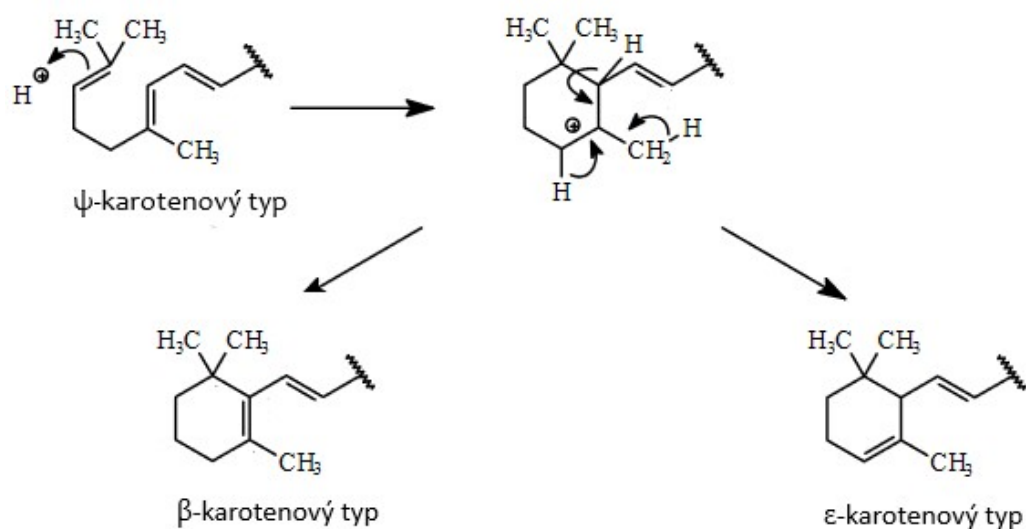
Obr. 39: Formace fytoenu (Kotíková 2011)

Fytoen je následně podroben čtyřem desaturačním reakcím (Obr. 40), během nichž se díky strukturně podobným enzymům, fytoendesaturasám (EC 1.3.9.28 – 1.3.9.31) a zeta-karotendesaturase (EC 1.3.5.6), začíná vytvářet konjugovaný systém dvojných vazeb a *cis*-konfigurace isomerují na *all-trans* formu. V postupném sledu vznikají fytofluen, ζ -karoten, neurosporen a lykopen s 5, 7, 9, resp. 11 konjugovanými dvojnými vazbami v lineárním řetězci. V další fázi dochází k cyklizaci (Obr. 41) jedné nebo obou koncových částí alifatického řetězce lykopenu a k rozdělení nadcházejícího průběhu biosyntézy do dvou směrů. První způsob zacyklení lykopenu za účasti lykopen beta-cyklasy (EC 5.5.1.19) vede ke vzniku karotenů s β -kruhem (β -karotenového typu) a druhou možností je cyklizace katalyzovaná lykopen epsilon-cyklasou (EC 5.5.1.18), přičemž je vytvářen ϵ -kruh (ϵ -karotenový typ) (Tanaka et al. 2008). Karoteny vznikající přímo z lykopenu (ψ, ψ -karoten) jsou tedy γ -karoten s jedním β -kruhem (β, ψ -karoten), β -karoten se dvěma

β -kruhy (β,β -karoten), δ -karoten s jedním ε -kruhem (ε,ψ -karoten), ε -karoten se dvěma ε -kruhy (ε,ε -karoten) a α -karoten s jedním β -kruhem a jedním ε -kruhem na opačném konci molekuly (β,ε -karoten) (Velíšek et al. 2008). V posledních fázích biosyntetické dráhy karotenoidních látek dochází ještě ke strukturálním a funkčním modifikacím, při kterých vznikají hydroxy-, epoxy-, furanoxo- a oxy- deriváty karotenů (Delgado-Vargas et al. 2000).



Obr. 40: Desaturace fytoenu (Delgado-Vargas et al. 2000; upraveno)



Obr. 41: Cyklizace koncových částí molekuly lykopenu (Velíšek et al. 2008; upraveno)

6.4.2 Metabolické procesy

Ačkoliv se v přírodních zdrojích běžně vyskytuje více než 850 druhů karotenoidních sloučenin, pouze přibližně 40 až 50 z nich dokáže být absorbováno a metabolizováno lidským tělem (Leong et al. 2017). V potravinách standardně konzumovaných běžnou populací se nachází zhruba 50 druhů karotenoidů, z nichž bývá asi polovina po natrávení požitiny objevena v krevní plazmě či v krevním séru. Nejčastěji se jedná o β -karoten, α -karoten, lykopen, β -kryptoxanthin, lutein a zeaxanthin, které byly shledány hlavními karotenoidy lidské stravy a dohromady tvoří více než 90% podíl veškerého příjmu karotenoidních látek člověkem (Maoka 2019). V případě luteinu bývá ale biologická dostupnost a využitelnost z potravy velmi různorodá a liší se v závislosti na konkrétním zdroji. Nejlépe bývá lutein využit z vaječného žloutku a nejméně naopak z listové zeleniny (Šivel et al. 2012). Kapsanthin, hlavní xanthofyl paprikových plodů, je absorbován pouze z části, a následně je zbytek sloučeniny metabolizován na kapsanthon. Epoxy karotenoidy jako antheraxanthin, violaxanthin a neoxanthin už nicméně po požití v lidské krvi detekovány nebyly. Příčinou může být jejich degradace v kyselém prostředí žaludku (Maoka 2019).

Karotenoidy přijímané potravou jsou absorbovány v tenkém střevě. Estery xanthofylů jsou zde po předchozí hydrolýze lipasou a esterásou vstřebávány rovněž a skupina karotenoidů řadící se mezi provitaminy A je ve sliznici dvanáctníku konvertována β -karoten-15,15'-dioxygenasou na retinal. Absorbované karotenoidy jsou vzhledem k lipofilítě začleněny do lipoproteinových částic (chylomikronů; VLDL, very low density lipoproteinů; LDL, low density lipoproteinů i HDL, high density lipoproteinů) a krví transportovány do jater a dalších orgánů, zejména nadledvin, vaječníků, plic, varlat, prostaty a kůže. Lutein a zeaxanthin v esterifikované podobě poté působí v pokožce a podkožním vazivu jako absorbátory UV záření. Přítomnost některých xanthofylů, např. β -kryptoxanthinu, luteinu či zeaxanthinu byla detekována také v mozku (Maoka 2019).

U některých karotenoidních látek byla jako v případě lykopenu vysledována efektivnější degradace v tlustém střevě než v tenkém střevě. Absorpce lykopenu v tlustém střevě je ale zanedbatelná, neboť zde ke vstřebávání nutrientů nedochází. Bylo také zjištěno, že příjem potravin s vysokým obsahem vlákniny snižuje vstřebávání lykopenu z trávicího traktu. Dále studie ukazují (Rao & Rao 2007; Borguini & Ferraz Da Silva Toretz 2009), že lykopen přijatý z rajčat a rajčatových výrobků je z trávicího traktu absorbován lépe v porovnání s lykopemem z jiných potravinových zdrojů (Leong et al. 2017). Podle Konga et al. (2010) byly po distribuci k cílovým orgánům naměřeny až desetkrát vyšší koncentrace lykopenu v játrech, nadledvinách a reprodukčních tkáních oproti ostatním orgánům. V této souvislosti bylo ještě vyhodnoceno přesné pořadí lidských orgánů a tkání dle obsahu lykopenu. Nejvyšší koncentrace byla vyzkoumána ve varlatech. Následovaly nadledviny, játra, prostata, prsy, slinivka břišní, kůže, tlusté střevo, vaječníky, plíce, žaludek, ledviny, tuková tkáň a děložní čípek, přičemž se rozmezí naměřených koncentrací lykopenu pohybovalo v hodnotách 0,2 – 21,4 nmol/g tkáně.

Mezi hlavní metabolické přeměny karotenoidů u živočichů jsou řazeny oxidace, redukce, translace dvojných vazeb, oxidační štěpení dvojných vazeb a štěpení epoxidových vazeb. Savci jsou z hlediska metabolismu karotenoidů rozřazováni do tří kategorií. První je tvořena živočichy s bílou tukovou tkání, jako jsou ovce, kozy, kočky a hlodavci, kteří karotenoidy neabsorbují vůbec, anebo pouze ve velmi malém množství. Druhou skupinou jsou živočichové se žlutou tukovou tkání, např. přežvýkavci a koně. Ti akumulují karoteny, ale ne xanthofyly. Poslední skupinou jsou opice, které dokáží efektivně metabolizovat karoteny i xanthofyly. Experimenty prováděné s krmnými dávkami opic prokázaly, že jsou primáti schopni do krevní plazmy efektivně vstřebávat nejen β -karoten, ale i lutein, zeaxanthin a další pigmenty, a následně karoteny i xanthofyly akumulovat

v játrech. Bylo rovněž vyzkoumáno, že v plicích, srdeční svalovině, kosterní svalovině, tukové tkáni, pokožce a v mozku jsou ukládány spíše nepolární karotenoidy typu β -karotenu a β -kryptoxanthinu než kupříkladu polární lutein a zeaxanthin. V každém případě profil karotenoidních látek v krevní plazmě opic reflektoval zastoupení karotenoidů v krmné dávce a je zajímavé, že v případě β -kryptoxanthinu docházelo také k akumulaci převážně v mozkové tkáni podobným způsobem jako u lidí (Leong et al. 2017).

6.5 Význam ve výživě

Karotenoidním sloučeninám jsou přisuzovány stále nové biologické funkce a jejich význam ve výživě sahá nad rámec jejich role přírodních pigmentů (Fernández-López et al. 2020). Do současné doby bylo objeveno široké spektrum zdraví podporujících a ochranných účinků karotenoidů na lidský organismus. Za nejvýznamnější jsou považovány antioxidační, antikancerogenní, kardioprotektivní, hepatoprotektivní, neuroprotektivní i imunostimulační účinky a vliv karotenoidních látek na reprodukci a ochranu kůže (Maoka 2019).

Hlavní zdraví podporující funkce karotenoidů je ta, že jsou zásadním dietárním zdrojem provitaminu A, resp. vitamínu A vznikajícího primárně z β -karotenu, β -kryptoxanthinu a α -karotenu. Vitamin A neboli retinol má vliv na buněčný růst, funkce imunitního systému, správný vývoj plodu a schopnost vidění (Šivel et al. 2012).

Další stěžejní úlohou karotenů i xanthofylů je antioxidační aktivita vztahující se na všechny karotenoidní sloučeniny bez ohledu na to, zda plní funkci provitaminu A či nikoliv. Svou přítomností v buněčných membránách chrání lipidy, neboť inhibují procesy lipidové autooxidace. Taktéž reagují s dalšími radikály různorodé povahy vznikajícími např. metabolismem xenobiotických sloučenin. Inhibice či redukce oxidačního stresu je řazena k hlavním mechanismům účinku karotenoidních pigmentů, a proto jsou tato přírodní barviva považována za antikancerogenní a imunoaktivní látky (Fernández-López et al. 2020).

Dle Konga et al. (2010) byly protirakovinné účinky karotenoidů posuzovány prostřednictvím epidemiologických studií, studií tkáňových kultur s využitím lidských rakovinných buněčných linií, populačních intervenčních studií a rovněž skrze studie se zvířaty. Rao a Rao (2007) zmínili, že příjem lykopenu může působit preventivně proti vzniku rakoviny prostaty. Jejich studie prokazatelně potvrdila snížené riziko vzniku rakoviny prostaty ve spojitosti s konzumací potravin obsahujících lykopen, zejména rajčat a výrobků z nich. Souvislost mezi stavem oxidačního stresu a hladinou karotenoidů v organismech pacientů s rakovinou prostaty byla předmětem i klinických studií (Khachik et al. 2002; Krinsky & Johnson 2005) a bylo zjištěno, že stupeň oxidace lipidů a proteinů byl u těchto pacientů vysoký a hladina lykopenu i lykopenového séra nízká. To bylo zřejmě příčinou vysokého oxidačního stresu a rostoucí hladiny prostatického specifického antigenu (PSA). Dále byl předmětem zkoumání inverzní vztah mezi hladinou lykopenu a hladinou PSA v organismu. Výsledkem bylo, že příjem lykopenu významně snižoval hladinu PSA, zpomaloval růst nádoru prostaty a snižoval oxidační poškození DNA. Z toho důvodu je díky své profylaktické funkci lykopen v dnešní době využíván při léčbě pacientů s rakovinou prostaty (Leong et al. 2017). Kromě toho bylo pozorováno, že zvýšený příjem lykopenu významně snížil riziko vzniku i dalších typů rakoviny v jiných orgánech, jako např. rakoviny prsu, vaječníků, děložního čípku, rakoviny plic, slinivky břišní i rakoviny jater. Na studiích s lidskými rakovinnými buněčnými liniemi byl inhibiční účinek lykopenu vůči rakovinným buňkám nezpochybnitelně prokázán (Kong et al. 2010).

Příjem karotenoidů (zejm. β -karotenu, lykopenu a astaxanthinu) působí preventivně také proti vzniku a rozvoji fibrózy jater, která v některých případech může vyústit i v rakovinu jater.

Inhibiční účinky karotenoidů proti jaterní fibrogenezi byly demonstrovány na studiích s potkany (Hussein et al. 2005). Schünemann et al. (2002) také uvádí, že se lykopen podílí na udržování správné funkce plic, prevenci proti plicním chorobám, a nepřímo tak může mít vliv na snižování úmrtnosti.

Kardiovaskulární choroby představují onemocnění srdce a cév a jsou jednou z nejčastějších příčin úmrtí po celém světě. Dle WHO je 31 % ze všech úmrtí připisovaných CVD a každoročně zemře z důvodu kardiovaskulární choroby více než 17,5 milionu lidí. Rao a Rao (2007) uvedli, že příjem lykopenu ve stravě má pozitivní vliv na prevenci vzniku CVD. Epidemiologické studie dokázaly, že konzumace potravin s vysokým obsahem lykopenu redukuje hladinu oxidovaného LDL_{OX} (low density lipoprotein) v lidském těle. Vysoká hladina LDL_{OX} v krevním řečišti může být totiž příčinou infaktu, mozkové mrtvice či hypertenze. Příjem lykopenu tak může pomoci při potřebě snížení hypertenze a udržování systolického i diastolického tlaku na normálních zdravých hodnotách, a sice systolický tlak na 120 mmHg a diastolický na hodnotě 80 mmHg (Leong et al. 2017). Podle Perveen et al. (2015) má konzumace rajčat a výrobků z nich pozitivní vliv na snížení hladiny nežádoucích frakcí cholesterolu a inhibici oxidace LDL v lidském těle. Pro představu, příjem lykopenu v množství 60 mg/den na osobu po dobu tří měsíců může prokazatelně snížit hladinu LDL cholesterolu v krevní plazmě. Studie, jež provedl Voutilainen et al. (2006) poukazují na negativní korelaci mezi příjmem β -karotenu, α -karotenu, luteinu, astaxanthinu i zeaxanthinu a vznikem atherosklerozy a celkové nemocnosti a úmrtnosti ve vztahu ke kardiovaskulárním chorobám.

Předpokladem pro vznik neurodegenerativních poruch, Alzheimerovy choroby, Parkinsonovy choroby, vaskulární demence nebo amyotrofické laterální sklerózy, je mimo jiné oxidační stres. Volné radikály typu ROS a RNS (reactive nitrogen species) mohou být příčinou oxidačního stresu, který může v konečném důsledku vést až k poškození mozku. Bylo prokázáno, že nízký příjem lykopenu může přispívat k riziku rozvoje neurodegenerativních poruch, a proto je doporučováno navýšení jeho příjmu ve stravě (Leong et al. 2017).

Příjem antioxidantů včetně karotenoidů bývá spojován také s kvalitou reprodukce. Mezi druhy reprodukčních poruch je řazena neplodnost, která je způsobována, kromě některých zdravých škodlivých životních návyků, oxidačním stresem. Ten ovlivňuje množství (celkový počet), kvalitu (pohyblivost) i morfologii a funkčnost spermií. Spermie poškozené oxidačním stresem ztrácí svou přirozenou funkčnost a působí mužům problémy s reprodukcí. Rozbor spermatu neplodných mužů prokázal vysokou hladinu ROS u více než 25 % všech zkoumaných vzorků. Klinická studie uvádí, že suplementace astaxanthinu zvyšuje celkové množství, funkčnost i kvalitu spermatu a působí protektivně na lipidové a proteinové vrstvy plazmatických membrán spermií. Po navýšení množství astaxanthinu ve stravě mužů, kteří se potýkali s poruchami reprodukce, bylo u více než jedné třetiny z nich zaznamenáno zvýšení plodnosti (Hussein et al. 2005).

Sedjo et al. (2002) zkoumali ochranný účinek lykopenu, resp. *cis*-lykopenu proti infekci onkogenním lidským papillomavirem (HPV), který může být jednou z příčin vzniku rakoviny děložního čípku. Díky studii bylo zjištěno, že u žen s vyšší koncentrací *cis*-lykopenu v krevní plazmě bylo riziko infekcí HPV sníženo až o 56 % oproti ženám, jejichž koncentrace *cis*-lykopenu v krevní plazmě byla nízká. Přestože infekce HPV není jedinou hrozbou vzniku rakoviny děložního čípku, je vždy důležité jejímu rozvoji co nejdříve zabránit (Leong et al. 2017).

Dalším z prokázaných účinků karotenoidů na lidské zdraví je zpomalení či zabránění rozvoje osteoporózy, která je typem zdravotní choroby související s věkem, a je jednou z nejčastějších metabolických onemocnění kostí. U dospělých lidí ve věku nad 35 let dochází postupně

k úbytku iontů vápníku v těle s následkem křehnutí a slábnutí kostí. V případě žen v období menopauzy dochází k relativně rychlému snižování hustoty a celkovému úbytku kostní hmoty, jenž může přispívat právě k rozvoji osteoporózy či zvyšovat náchylnost kostí ke zlomeninám. Antioxidanty jako lykopen a β -kryptoxanthin vykazují stimulační účinek na buněčnou proliferaci a diferenciaci osteoblastů a zároveň inhibují tvorbu a resorpci osteoklastů. Existují i klinické důkazy (Rao & Rao 2007; Viuda-Martos et al. 2014) o tom, že sérový lykopen a β -kryptoxanthin mohou snižovat pravděpodobnost vzniku osteoporózy u žen po menopauze a zlepšují celkové zdraví kostí a kosterní soustavy (Fernández-López et al. 2020).

Lutein a zeaxanthin jsou hlavními makulárními pigmenty, tj. pigmenty žluté skvrny, jenž chrání oční funkce několika způsoby. Jednak zastavují degenerativní změny vedoucí ke ztrátě zraku, které probíhají v oblasti žluté skvrny, a druhak neutralizují volné radikály vzniklé působením ultrafialových paprsků na oční sítnici (Šivel et al. 2012).

V neposlední řadě ovlivňují karotenoidy také celkové zdraví a kvalitu kůže a působí preventivně proti vzniku některých závažných kožních onemocnění, jako např. erytému nebo rakoviny kůže. Erytém je druh kožního podráždění či poranění zapříčiněného dilatací krevních kapilár. Může být vyvolán volnými radikály vznikajícími po absorpci UV záření a projevuje se obvykle povrchovými zarudlými skvrnami na pokožce. Z pohledu Fiedora a Burdy (2014) jsou karotenoidy, zejména β -karoten a kantaxanthin, prevencí před vznikem erytému, neboť jejich antioxidační působení na volné radikály předchází oxidativnímu poškození pokožky. Maoka (2019) uvedl, že karotenoidy díky fotoprotektivitě zlepšují odolnost a zdraví kůže, zabraňují fotostárnutí kůže a fotokarcinogenezi. Vývoj rakoviny kůže je složitý proces iniciovaný ve většině případů právě UV zářením. Potenciální výhodné účinky karotenoidů vůči fotokarcinogenezi jsou stále zkoumány, jelikož nejsou zcela jednoznačné. Výsledky některých kontrolních studií nicméně naznačily např. inverzní asociaci mezi příjmem luteinu a vývojem bazocelulárního karcinomu (Fiedor & Burda 2014).

Za antioxidačně vysoce účinný karotenoidový mix, jehož složky se ve svých účincích synergicky podporují, je považován β -karoten s α -karotenem, γ -karotenem, lykopenem, luteinem a zeaxanthinem. Jejich doporučené denní dávky jsou následující: β -karoten 1-6 mg, lutein 1-5 mg, zeaxanthin 1 mg a celkový denní příjem karotenoidů na osobu by se měl pohybovat v rozmezí 6-10 mg (Šivel et al. 2012). V Tabulce 5 je pro představu uveden obsah karotenoidů v některých druzích ovoce a zeleniny (Fernández-López et al. 2020).

Tabulka 5: Obsah karotenoidů ve vybraných druzích ovoce a zeleniny [mg na 100 g čerstvé hmoty]

Český a latinský název	α -karoten	β -karoten	β -kryptoxanthin	zeaxanthin	lutein	lykopen
Mango (<i>Mangifera indica</i>)	-	445	-	150	3170	-
Papája (<i>Carica papaya</i>)	30	630	750	-	410	3350
Pomeranč (<i>Citrus sinensis</i>)	200	151	710	129	205	-
Meloun (<i>Citrus lanatus</i>)	-	324	210	-	40	4200
Rajče (<i>Solanum lycopersicum</i>)	112	393	-	130	650	8050
Paprika (<i>Capsicum annuum</i>)	59	2379	1205	-	350	-

7. Závěr

Příroda vytváří širokou paletu barev s nepřeborným množstvím odstínů, jimiž jsme na světě obklopani. Využívání přirozeně dostupných zdrojů se nabízí při snaze aplikovat přírodní pigmenty v potravinářství, a zajistit tak vhodné podmínky pro to, aby vyráběné produkty byly pro spotřebitele a konzumenty nejen atraktivní, ale hlavně bezpečnostně i zdravotně nezávadné.

Betalainy jsou početně malou, ale významnou kategorií rostlinných barviv formálně odvozených od indolu. Jsou členěny do dvou základních skupin, červenofialových betakyanů a žlutooranžových betaxanthinů, vznikajících kondenzací betalamové kyseliny s molekulou cyklo-L-dopa, resp. s aminy či aminokyselinami. Nejvýznamnějším dietárním zdrojem betalainů pro člověka jsou odrůdy červené salátové řepy (*Beta vulgaris*), podle níž jsou betalainy pojmenovány. Největší a nejrozšířenější skupinu flavonoidních látek představují anthokyany. Do současnosti bylo v přírodě objeveno již více než 700 různých anthokyanů, přičemž všechny mají společnou základní strukturu odvozenou od kyslíkaté heterocyklické sloučeniny 2*H*-chromenu. Za své atraktivní oranžové, červené, modré až fialové zbarvení vděčí anthokyanům mnoho druhů ovoce, zeleniny i květin. Podobně i karotenoidy patří mezi nejdůležitější a nejvíce rozšířené přírodní pigmenty a jsou zodpovědné za žluté, žlutozelené, oranžové nebo červené zbarvení některých bakterií, řas, hub, vyšších rostlin i živočichů. V současné době je těchto tetraterpenoidních pigmentů známých už přes 850 druhů a přibližně 50 z nich bývá označováno jako retinoidy, neboť vykazují aktivitu vitamínu A. Betalainy, anthokyany i karotenoidy jsou bioaktivní látky působící preventivně proti rozvoji degenerativních chorob, jakými jsou různé druhy rakoviny i kardiovaskulární onemocnění, a rovněž chrání lidské tělo před oxidačním stresem. Díky svým antioxidačním schopnostem mohou zachycovat volné radikály a předcházet tím oxidativnímu poškození organismu či rozvoji chronických chorob. Vyšší míra konzumace přírodních pigmentů by výhledově mohla znamenat prevenci vzniku dlouhodobých onemocnění, a tím přispívat k celkovému zlepšení zdravotního stavu populace.

Zařazení barevného ovoce a zeleniny do jídelníčku tedy přináší lidskému tělu bezpochyby mnoho zdravotních benefitů, nicméně na závěr je ještě nutné podotknout, že jediná kategorie funkčních sloučenin nemůže sama plně zajistit podporu lidského zdraví, neboť fytochemikálie obsažené v zelenině a ovoci pracují synergicky.

8. Literatura

1. Attanzio A, Tesoriere L, Allegra M, Livrea MA. 2019. Phytochemicals and Nutraceuticals: the biochemical core of the Mediterranean plants. *Bocconea* **28**: 241-247.
2. Azeredo HMC. 2009. Betalains: properties, sources, applications, and stability - a review. *International Journal of Food Science & Technology* **44**(12): 2365-2376.
3. Belhadj Slimen I, Najar T, Abderrabba M. 2017. Chemical and Antioxidant Properties of Betalains. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **65**(4): 675-689.
4. Borguini RG, Ferraz Da Silva Torres EA. 2009. Tomatoes and tomato products as dietary sources of antioxidants. *Food Reviews International* **25**: 313-325.
5. Britton G. 1995. Structure and properties of carotenoids in relation to function. *FASEB* **9**: 1551-1558.
6. Castaneda MP, Hirschler EM, Sams AR. Skin pigmentation evaluation in broilers fed natural and synthetic pigments. *Poultry Science* **84**(1): 143-147.
7. Cooke D, Steward WP, Gescher AJ, Marczylo T. 2005. Anthocyanins from fruits and vegetables-Does bright colour signal cancer chemopreventive activity? *European Journal of Cancer* **41**(13): 1931-1940.
8. Cortez R, Luna-Vital DA, Margulis D, Gonzalez de Mejia E. 2017. Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety* **16**(1): 180-198.
9. de Pascual-Teresa S, Sanchez-Ballesta MT. 2008. Anthocyanins: From plant to health. *Phytochemistry Reviews* **7**(2): 281-299.
10. Delgado-Vargas F, Jiménez AR, Paredes-López O. 2000. Natural Pigments: Carotenoids, Anthocyanins, and Betalains — Characteristics, Biosynthesis, Processing, and Stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **40**(3): 173-289.
11. Fernández-López JA, Fernández-Lledó V, Angosto JM. 2020. New insights into red plant pigments: more than just natural colorants. *RSC Advances* **10**(41): 24669-24682.
12. Fiedor J, Burda K. 2014. Potential role of carotenoids as antioxidants in human health and disease. *Nutrients* **6**: 466-488.
13. Gandía-Herrero F, Escribano J, García-Carmona F. 2015. Biological Activities of Plant Pigments Betalains. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **56**(6): 937-945.
14. Gengatharan A, Dykes GA, Choo WS. 2015. Betalains: Natural plant pigments with potential application in functional foods. *LWT - Food Science and Technology* **64**(2): 645-649.
15. Gopalan A, Reuben SC, Ahmed S, Darvesh AS, Hohmann J, Bishayee A. 2012. The health benefits of blackcurrants. *Food & Function* **3**(8): 795-809.
16. Han K-H, Kim S-J, Shimada K-i, Hashimoto N, Yamauchi H, Fukushima M. 2013. Purple potato flake reduces serum lipid profile in rats fed a cholesterol-rich diet. *Journal of Functional Foods* **5**(2): 974-980.
17. He J, Giusti MM. 2010. Anthocyanins: Natural colorants with health-promoting properties. *Annual Review of Food Science and Technology* **1**: 163-187.
18. Horbowicz M, Kosson R, Grzesiuk A, Dębski H. 2008. Anthocyanins of fruits and vegetables - Their occurrence, analysis and role in human nutrition. *Vegetable Crops Research Bulletin* **68**(1).
19. Hussein G, Sankawa U, Goto H, Matsumoto K, Watanabe H. 2006. Astaxanthin, a karotenoid with potencial in human health and nutrition. *Journal of natural products* **69**: 443-449.

20. Chhikara N, Kushwaha K, Sharma P, Gat Y, Panghal A. 2019. Bioactive compounds of beetroot and utilization in food processing industry: A critical review. *Food Chemistry* **272**: 192-200.
21. Jakobek L, Šeruga M, Medvidovič-Kosanovič M, Novak I. 2007. Anthocyanin content and antioxidant activity of various red fruit juices. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau* **103**: 58-66.
22. Kang S-Y, Seeram NP, Nair MG, Bourquin LD. 2003. Tart cherry anthocyanins inhibit tumor development in ApcMin mice and reduce proliferation of human colon cancer cells. *Cancer Letters* **194**(1): 13-19.
23. Khachik F, Carvalho L, Bernstein PS, Muir GJ, Zhao DY, Katz NB. 2002. Chemistry, distribution, and metabolism of tomato carotenoids and their impact on human health. *Experimental Biology and Medicine* **227**(10): 845-851.
24. Khan MI. 2016. Stabilization of betalains: A review. *Food Chemistry* **197**: 1280-1285.
25. Kong KW, Khoo HE, Prasad KN, Ismail A, Tan CP, Rajab NF. 2010. Revealing the power of the natural red pigment lycopene. *Molecules* **15**(2): 959-987.
26. Kotíková Z. 2011. Stanovení vlivu genotypových a agrotechnických faktorů na obsah a složení antioxidantů rajčat (*Lycopersicon esculentum* Mill.) [Ph.D. Thesis]. Česká zemědělská univerzita v Praze, Praha
27. Krinsky NI, Johnson EJ. 2005. Carotenoid actions and their relation to health and disease. *Molecular Aspects of Medicine* **26**(6): 459-516.
28. Leong HY, Show PL, Lim MH, OOI ChW, Ling TCh. 2017. Natural red pigments from plants and their health benefits: A review. *Food Reviews International* **34**(5): 463-482.
29. Maoka T. 2020. Carotenoids as natural functional pigments. *Journal of Natural Medicines* **74**(1): 1-16.
30. Mortensen A. 2006. Carotenoids and other pigments as natural colorants. *Pure and Applied Chemistry* **78**(8): 1477-1491.
31. Perveen R, Suleria HA, Anjum FM, Butt MS, Pasha I, Ahmad S. 2015. Tomato (*Solanum lycopersicum*) carotenoids and lycopenes chemistry; Metabolism, absorption, nutrition, and allied health claims-A comprehensive review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **55**(7): 919-929.
32. Prior RL, Wu X. 2006. Anthocyanins: Structural characteristics that result in unique metabolite patterns and biological activities. *Free Radical Research* **40**(10): 1014-1028.
33. Rahimi P, Abedimanesh S, Mesbah-Namin SA, Ostadrahimi A. 2018. Betalains, the nature-inspired pigments, in health and diseases. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **59**(18): 2949-2978.
34. Rao AV, Rao LG. 2007. Carotenoids and human health. *Pharmacological Research* **55**(3): 207-216.
35. Rimpapa Z, Toromanovic J, Tahirovic I, Šapčanin A, Sofic E. 2007. Total content of phenols and anthocyanins in edible fruits from Bosna. *Bosnian Journal of basic medical sciences* **7** (2): 119-122.
36. Rodriguez-Amaya DB. 2019. Update on natural food pigments - A mini-review on carotenoids, anthocyanins, and betalains. *Food Research International* **124**: 200-205.
37. Sedjo RL, Roe DJ, Abrahamsen M, Harris RB, Craft N, Baldwin S, Giuliano AR. 2002. Vitamin A, carotenoids, and risk of persistent oncogenic human papillomavirus infection. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention* **11**(9): 876-884.

38. Schünemann HJ, McCann S, Grant BJ, Trevisan M, Muti P, Freudenheim JL. 2002. Lung function in relation to intake of carotenoids and other antioxidant vitamins in a population-based study. *American Journal of Epidemiology* **155**(5): 463-471.
39. Sigurdson GT, Tang P, Giusti MM. 2017. Natural Colorants: Food Colorants from Natural Sources. *Annual Review of Food Science and Technology* **8**: 261-280.
40. Stintzing FC, Carle R. 2004. Functional properties of anthocyanins and betalains in plants, food, and in human nutrition. *Trends in Food Science & Technology* **15**(1): 19-38.
41. Szalaty M. 2008. Physiological roles and bioavailability of betacyanins. *Postepy Fitoterapii* **1/2008**: 20-25.
42. Šivel M, Klejdus B, Kráčmar S, Kubáň V. 2013. Lutein – významný karotenoid ve výživě člověka. *Chem. Listy* **107**: 456-463.
43. Tagaki M, Kuzuyama T, Takahashi S, Seto H. 2000. A Gene Cluster for the Mevalonate Pathway from *Streptomyces* sp. Strain CL190. *Journal of Bacteriology* **182**: 4153-4157.
44. Tanaka Y, Sasaki N, Ohmyia A. 2008. Biosynthesis of plant pigments: anthocyanins, betalains and carotenoids. *The Plant Journal* **54**(4): 733-749.
45. Teixeira da Silva DV, dos Santos Baiao D, de Oliveira Silva F, Alves G, Perrone D, Mere Del Aguila E, Flosi Paschoalin VM. 2019. Betanin, a Natural Food Additive: Stability, Bioavailability, Antioxidant and Preservative Ability Assessments. *Molecules* (**24**): 443-458.
46. Tesoriere L, Fazzari M, Angileri F, Gentile C, Livrea MA. 2008. In Vitro Digestion of Betalainic Foods. Stability and Bioaccessibility of Betaxanthins and Betacyanins and Antioxidative Potential of Food Digesta. *J. Agric. Food Chem.* **56**: 10487-10492.
47. Veitch NC, Grayer RJ. 2008. Flavonoids and their glycosides, including anthocyanins. *Natural Product Reports* **25**(3): 555-611.
48. Velišek J, Davídek J, Cejpek K. 2007. Biosynthesis of food constituents: Natural pigments. Part 1 – a review. *Czech J. Food Sci.* **25**: 291–315.
49. Velišek J, Davídek J, Cejpek K. 2008. Biosynthesis of food constituents: Natural pigments. Part 2– a review. *Czech J. Food Sci.* **26**: 73–98.
50. Velišek J, Hajšlová J. 2009. *Chemie potravin*. OSSIS, Tábor.
51. Viuda-Martos M, Sanchez-Zapata E, Sayas-Barbera E, Sendra E, Perez-Alvarez JA, Fernandez-Lopez J. 2014. Tomato and tomato byproducts. Human health benefits of lycopene and its application to meat products: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **54**(8): 1032-1049.
52. Vogt T. 2010. Phenylpropanoid biosynthesis. *Molecular plant* **1**: 2-20.
53. Voutilainen S, Nurmi T, Mursu J, Rissanen TH. 2006. Carotenoids and cardiovascular health. *Am. J. Clin. Nutr.* **83**: 1265–1271.
54. Wallace TC, Giusti MM. 2019. Anthocyanins - Nature's Bold, Beautiful, and Health-Promoting Colors. *Foods* **8**(11).
55. Wang LS, Stoner GD. 2008. Anthocyanins and their role in cancer prevention. *Cancer Letters* **269**(2): 281-290.
56. Welch CR, Wu Q, Simon JE. 2008. Recent Advances in Anthocyanin Analysis and Characterization. *Current Analytical Chemistry* **4**: 75-101.
57. Yang B, Cao F, Zhao H, Zhang J, Jiang B, Wu Q. 2016. Betanin ameliorates isoproterenol-induced acute myocardial infarction through iNOS, inflammation, oxidative stress-myeloperoxidase/low-density lipoprotein in rat. *INTERNATIONAL JOURNAL OF CLINICAL AND EXPERIMENTAL PATHOLOGY* **9**(3): 2777-2786.

9. Seznam použitých zkratek

- 3GT - 3-*O*-glukosyl-transferasa, EC 2.4.1.115
4CL - 4-kumaryl-CoA ligasa, EC 6.2.1.12
AAT - anthokyanin acyltransferasa, EC 2.3.1.153
ACC - acetyl-CoA karboxylasa, EC 6.4.1.2
ANS - anthokyanidin syntasa, EC 1.14.20.4
C4H - cinamát-4-hydroxylasa, EC 1.14.14.91
CVD - kardiovaskulární choroby (z angl. cardiovascular disease)
Cy - kyanidin
DFR - dihydroflavonol-4-reduktasa, EC 1.1.1.219
DMAPP - dimethylallylpyrofosfát
Dp - delfinidin
DPMVA - 5-difosfomevalonát
F3'5'H - flavonoid-3',5'-hydroxylasa, EC 1.14.14.81
F3'H - flavonoid-3'-hydroxylasa, EC 1.14.14.82
F3H - flavanon-3-hydroxylasa, EC 1.14.11.9
FPP - farnesylpyrofosfát
GGPP - geranylgeranylpyrofosfát
GPP - geranylpyrofosfát
HDL - vysokodenzitní lipoprotein (z angl. high density lipoprotein)
HMG - CoA - 3-hydroxy-3-methylglutaryl-CoA
HPV - onkogenní lidský papillomavirus (z angl. human papillomavirus)
CHI - chalkon isomerasa, EC 5.5.1.6
CHS - chalkon syntasa, EC 2.3.1.74
IPP - isopentenylpyrofosfát
LDL - nízkodenzitní lipoprotein (z angl. low density lipoprotein)
MAT - anthokyanin malonyltransferasa, EC 2.3.1.171
Mv - malvidin
MVA - mevalonát
PAL - fenylalanin amoniak-lyasa, EC 4.3.1.24
Pg - pelargonidin
Pn - peonidin
PSA - prostatický specifický antigen
PSY - fytoensynthasa, EC 2.5.1.32
Pt - petunidin
RNS - reaktivní formy dusíku (z angl. reactive nitrogen species)
ROS - reaktivní formy kyslíku (z angl. reactive oxygen species)
VLDL - velmi nízkodenzitní lipoprotein (z angl. very low density lipoprotein)

10. Seznam obrázků

Obrázek 1: Základní struktura porfyrinového barviva	10
Obrázek 2: Základní struktura billinového barviva	10
Obrázek 3: Struktura indolu.....	11
Obrázek 4: Struktura isochinolinu.....	11
Obrázek 5: Struktura pterinu.....	11
Obrázek 6: Struktura isoalloxazinu.....	11
Obrázek 7: Flavan	12
Obrázek 8: 2 <i>H</i> -chromen.....	12
Obrázek 9: Obecná struktura hlavních flavonoidních látek.....	13
Obrázek 10: Struktura kurkuminu	13
Obrázek 11: Struktura nafto-1,4-chinonu.....	13
Obrázek 12: Struktura anthra-9,10-chinonu.....	13
Obrázek 13: Základní struktura betalainů.....	14
Obrázek 14: Betanidin	14
Obrázek 15: Betanin.....	14
Obrázek 16: Struktura gomfreninu I.....	15
Obrázek 17: Struktura indikaxanthinu	15
Obrázek 18: Kladogram řádu hvozdíkotvarých (Caryophyllales)	16
Obrázek 19: Struktura portulaxanthinu.....	17
Obrázek 20: Struktura fyllokaktinu	17
Obrázek 21: 5,6-dihydroxy-2,3-dihydroindol-2-karboxylová kyselina.....	18
Obrázek 22: Syntéza betakyanů a betaxanthinů.....	19
Obrázek 23: Struktura geosminu.....	21
Obrázek 24: Struktura flavyliového kationu.....	22
Obrázek 25: Struktura šesti nejvýznamnějších anthokyanidinů	23
Obrázek 26: Kyanidin-3-O- β -D-glukopyranosid.....	24
Obrázek 27: Struktura luteolinidinu.....	24
Obrázek 28: Transformace anthokyanů v závislosti na pH prostředí.....	26
Obrázek 29: Základní kroky biosyntézy anthokyanů.....	29
Obrázek 30: Sedm typů koncových skupin vyskytujících se u karotenoidních sloučenin.....	33
Obrázek 31: Struktura fytoenu.....	34
Obrázek 32: Struktura dalších acyklických karotenů.....	34
Obrázek 33: Struktura alicyklických karotenů.....	35
Obrázek 34: Struktura některých hydroxysubstituovaných i dihydroxysubstituovaných karotenů.....	36
Obrázek 35: Struktura vybraných 5,6-epoxidů a allenu	37
Obrázek 36: Struktura vybraných κ -karotenů	37
Obrázek 37: Struktura krocetinu	37
Obrázek 38: Základní kroky syntézy isopentenylpyrofosfátu.....	41
Obrázek 39: Formace fytoenu.....	42
Obrázek 40: Desaturace fytoenu	43
Obrázek 41: Cyklizace koncových částí molekuly lycopenu.....	43