

LUTEIN – VÝZNAMNÝ KAROTENOID VE VÝŽIVĚ ČLOVĚKA

MIROSLAV ŠIVEL^a, BOŘIVOJ KLEJDUS^b,
STANISLAV KRÁČMAR^a a VLASTIMIL
KUBÁŇ^c

^a Ústav analýzy a chemie potravin, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín, ^b Ústav chemie a biochemie, Fakulta agronomická, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, ^c Ústav technologie a mikrobiologie potravin, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín
Mirek.Sivel@seznam.cz

Došlo 20.2.12, přepracováno 8.10.12, přijato 10.10.12.

Klíčová slova: lutein, karotenoidy, aksamitník vzpřímený, doplňky stravy, výživa člověka

Obsah

1. Úvod
2. Přehled karotenoidů
 - 2.1. Karoteny
 - 2.2. Xanthofyly
 - 2.3. Apokarotenoidy
 - 2.4. Výskyt karotenoidů
 - 2.5. Použití karotenoidů
 - 2.6. Antioxidační aktivita karotenoidů
 - 2.7. Význam karotenoidů ve výživě člověka
3. Lutein
 - 3.1. Chemická struktura, syntéza a formy luteinu
 - 3.2. Přírodní zdroje luteinu
 - 3.3. Komerční zdroje luteinu
 - 3.4. Lutein ve výživě člověka
4. Závěr

1. Úvod

Příroda kolem nás nabízí velmi širokou paletu oslnujících barev. Od listů, květů a plodů jako barev rostlin až k ptákům a rybám, všude tam, kde se jen podíváme. Jsme doslova ohromeni sytými a pronikavými barvami přírody. Tyto barvy získané historickým vývojem flóry a fauny z každodenní zkušenosti přírody jsou rovněž významné i pro člověka. Výzkumy z posledních let ukazují, že v přírodních barvách spočívají nám doposud nepoznané a skryté možnosti jejich využití pro lidské zdraví.

Karotenoidy jsou přírodní pigmenty, které jsou syntetizovány rostlinami a mikroorganismy. Struktura každého

karotenoidu určuje jeho barvu i fotochemické vlastnosti jeho molekuly. Z této struktury dále vyplývá i chemická reaktivita karotenoidů vzhledem k oxidačním agens nebo volným radikálům, která v organismu živočichů konzumujících karotenoidy v potravě hraje významnou roli¹.

Molekuly většiny karotenoidů jsou tvořeny 40 uhlíkovými atomy a sestávají obecně z nenasyceného řetězce o 22 atomech uhlíku s methylovým větvením, typickým pro isoprenoidy. Na oba konce řetězce je připojena devítičlenná jednotka, která může být cyklická nebo acyklická. Polyenová struktura karotenoidů jim dodává barevnost. Většinou mají konfiguraci „all-trans“, to znamená, že všechny dvojné vazby mají konfiguraci *trans*. Karotenoidy jsou jedny z nejdůležitějších přírodních pigmentů, velmi rozšířených v rostlinách i v živočišné říši.

O rozšířenosti karotenoidů svědčí odhad jejich roční tvorby v biosféře 10⁸ tun, přesto, že jejich koncentrace v přírodním materiálu bývá řádově 0,02 až 0,1 % sušiny. Pro praktická použití se karotenoidy získávají extrakcí a chromatografií z rostlinného materiálu, v průmyslovém měřítku se provádí jejich částečná i totální syntéza. Karotenoidy se používají jako potravinářská barviva a ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu².

2. Přehled karotenoidů

Karotenoidy jsou značně rozšířené žluté a oranžové, výjimečně také žlutozelené a červené, převážně lipofilní pigmenty rostlin, hub, řas, mikroorganismů a *de novo* také pigmenty živočichů (korýšů, ryb, ptáků a savců).

V rostlinách jsou karotenoidy principiálně asociovány s chlorofyly v chromoplastech, resp. v chloroplastech. Dnes je známo asi 700 přirozeně se vyskytujících karotenoidních pigmentů. Z tohoto množství vykazuje asi 50 sloučenin aktivitu vitamínu A, které se nazývají provitaminy A a řadí se mezi retinoidy.

Většina karotenoidních látek se řadí mezi tetraterpeny, tedy mezi terpenoidy formálně obsahující osm isoprenoidních jednotek. Za svoji barevnost vděčí řetězci konjugovaných dvojných vazeb, který se vyskytuje v několika základních strukturách a jejich kombinacích.

Karotenoidy se dělí na dvě hlavní skupiny:

1. uhlovodíky nazývané karoteny,
2. kyslíkaté sloučeniny (alkoholy, aldehydy, ketony, epoxidy aj.) odvozené od karotenů, které se nazývají xanthofyly^{3–6}.

Podle uhlovodíkové struktury molekuly můžeme karotenoidy rozdělit na:

- karotenoidy s acyklickou strukturou (např. lykopen),
- karotenoidy s monocyklickou strukturou (např. γ -karoten, δ -karoten),

- karotenoidy s bicyckou strukturou (α -karoten, β -karoten, lutein)⁶.

Biosyntéza karotenoidů v přírodě vychází z aktivní formy kyseliny octové, tzv. acetylkoenzymu A. Postupně vzniká acetoacetylkoenzym A, kyselina mevalonová a isopentenyl-difosfát, který představuje tzv. „aktivní isoprenoidní jednotku“. Ze dvou isoprenoidních jednotek spojených způsobem „hlava-pata“ vzniká geranyl-difosfát. Ten kondenzuje s další molekulou isopentenyl-difosfátu za vzniku farnesyl-difosfátu. Prodloužením molekuly farnesyl-difosfátu kondenzací s další molekulou isopentenyl-difosfátu vzniká geranylgeranyl-difosfát s 20 atomy uhlíku v molekule. Redukční kondenzací dvou molekul geranylgeranyl-difosfátu způsobem „pata-pata“ vzniká nejjednodušší karotenoid, resp. karoten, fytoen, který jako prekurzor tetra-terpenů (karotenoidů) podléhá postupně dehydrogenaci za vzniku „*all-trans*“ konfigurace karotenoidů^{2,5–8}.

Lidský organismus není schopen biosyntézy karotenoidů, a proto je odkázán na jejich příjem potravou, zejména v zelenině a ovoci, popř. v doplňcích stravy⁹.

2.1. Karoteny

Nejjednodušším prototypem karotenů je acyklický polynenasycený uhlovdík fytoen, který je syntetizován ze dvou molekul geranylgeranyl-difosfátu. Isomerací z něj vzniká *trans*-isomer fytofluenu, jeho oxidací postupně ζ -karoten, neurosporen a lykopen, systematickým názvem ψ , ψ -karoten, jako finální produkt biosyntézy.

Alicyklické karoteny vznikají enzymově katalyzovanou cyklizací na jednom nebo na obou koncích acyklických ψ -karotenů, kdy se tvoří β -jononové struktury v β -karotenech nebo α -jononové struktury v ϵ -karotenech.

Příkladem karotenu s β -jononovým cyklem pouze na jednom konci molekuly je γ -karoten, systematickým názvem β , ψ -karoten a karotenu s α -jononovým cyklem pouze na jednom konci molekuly je δ -karoten, systematickým názvem ϵ , ψ -karoten.

Cyklizací na obou koncích molekuly vznikají struktury přítomné například v β -karotenu, v α -karotenu nebo v ϵ -karotenu. Sloučenina β -karoten se dvěma β -jononovými cykly se tedy systematicky nazývá β , β -karoten, α -karoten je potom β , ϵ -karoten, neboť má jeden β -jononový cyklus a jeden α -jononový cyklus. Karoten se dvěma α -jononovými cykly je ϵ -karoten neboli ϵ , ϵ -karoten.

Karoteny s β -jononovým cyklem, jako je α -karoten, β -karoten a γ -karoten, jsou prekurzory retinolu. Řadí se proto mezi provitaminy A (cit.^{3–5}).

2.2. Xanthofyly

Xanthofyly jsou hlavními karotenoidy rostlin. Primárně vznikají jako produkty biochemické oxidace (hydroxylace, epoxidace) karotenů.

Xanthofyly odvozené od acyklických karotenů se v potravinách vyskytují v malém množství.

Mnohem běžnější jsou monohydroxysubstituované deriváty alicyklických karotenů nazývané kryptoxanthiny. Většina rostlinných pletiv obsahuje malá množství α -kryptoxanthinu (odvozen je od α -karotenu) a β -kryptoxanthinu (odvozen je od β -karotenu), které jsou prekurzory xanthofylů obsahujících dvě hydroxylové skupiny v molekule. Xanthofyl β -kryptoxanthin se řadí mezi provitaminy A.

Příkladem dihydroxysubstituovaných pigmentů je lutein (jeho prekurzorem je α -karoten, resp. α -kryptoxanthin), zeaxanthin (prekurzorem je β -karoten, resp. β -kryptoxanthin) a luteoxanthin (prekurzorem je ϵ -karoten).

Oxidací těchto sloučenin vznikají následně 5,6-epoxydy, jakými jsou např. antheraxanthin odvozený od β -karotenu a taraxanthin neboli luteinepoxid odvozený od α -karotenu. Oxidací na obou koncích molekuly vznikají 5,6,5',6'-diepoxidy, jako je violaxanthin^{3–5}.

2.3. Apokarotenoidy

Poměrně malou, avšak velmi významnou, skupinou xanthofylů jsou sloučeniny obsahující v molekule méně než 40 atomů uhlíku. Tyto sloučeniny vzniklé štěpením molekuly karotenoidů se nazývají degradované karotenoidy nebo apokarotenoidy. Apokarotenoidy vykazují různé biologické funkce. Základním a nejvýznamnějším biologicky aktivním apokarotenoidem živočišných tkání je vitamin A₁ (*all-trans*-retinol)^{3,4,8}.

Mezi významné produkty katabolismu karotenoidů se dále řadí dosti rozšířený β -citraurin (30 atomů uhlíku), bixin neboli *cis*-bixin ze semen annatto (22 atomů uhlíku) a krocetin vyskytující se v šafránu (20 atomů uhlíku)^{3–5}.

Hlavní přirozenou barevnou složkou extraktu z vnějších částí semen zvaných annato, keře orellánku barvířského (*Bixa orellana* L.) rostoucího v tropech (v zemích Střední a Jižní Ameriky) je apokarotenoid bixin neboli 9'-*cis*-bixin, který vzniká jako produkt katabolismu luteinu. Sušené blizny šafránu setého (*Crocus sativus* L.) obsahují apokarotenoid krocetin neboli α -krocetin vzniklý štěpením zeaxanthinu^{3,4}.

2.4. Výskyt karotenoidů

V zrníkových útvech cytoplasmu mnoha rostlinných buněk jsou obsaženy ve vodě rozpustné konjugáty karotenoidů s bílkoviny. V potravinách, kde jsou již původní buněčné struktury rozrušeny, nalézáme však odštěpené karotenoidy jako látky ve vodě nerozpustné, ale dobře rozpustné v tucích a v nepolárních rozpouštědlech. Více než 90 % rostlinných karotenoidů je obsaženo v buňkách listů, obvykle jako směs 20–40 % karotenů (více než 70 % z nich tvoří β -karoten) a 60–80 % jejich oxidačních produktů².

Karotenoidy jsou významnými a nejrozšířenějšími lipofilními barvivy mnoha druhů ovoce a zeleniny. Vyskytují se ve všech fotosyntetizujících rostlinných pletvech,

kde jsou přítomny jako fotochemicky aktivní složky plastidů (rostlinných organel) nazývaných chromoplasty. Často je doprovázejí další barviva, u broskví a meruněk např. anthokyany. Přítomnost karotenoidů v zelených částech rostlin bývá maskována chlorofylem.

Kvalitativní a kvantitativní složení karotenoidů závisí na mnoha faktorech, jako je druh a odrůda rostliny, sezóna, stupeň zralosti, způsob zpracování apod. V některých druzích ovoce a také v bramborách se karotenoidy vyskytují v jednotkách mg kg^{-1} , ve většině druhů ovoce a zeleniny jsou přítomny v desítkách mg kg^{-1} , v mrkvi, rajčatech a paprikách se nacházejí stovky mg kg^{-1} karotenoidů.

Určitá část karotenoidů vytváří vazbu s bílkoviny, podobně jako je tomu u chlorofylů. Tyto konjugáty se obecně nazývají karotenoproteiny. Xanthofyly se navíc vyskytují jako volné látky a také jako estery s mastnými kyselinami (hlavním pigmentem květů slunečnice roční, *Helianthus annuus L.*, je diester luteinu s palmitovou kyselinou) nebo jako glykosidy.

All-trans-isomery karotenoidů jsou v čerstvých i tepelně zpracovaných materiálech doprovázeny malým množstvím cis-isomerů, které se nazývají neokarotenoidy. β -Karoten doprovází hlavně geometrické isomery 9-cis-, 13-cis- a 15,15'-cis- β -karotenu. Lutein doprovází hlavně 9-cis- a 9'-cis-, 13-cis- a 13'-cis-isomery a méně 15-cis- a 15'-cis-isomerů.

V ovoci jednoho druhu se běžně nalézá větší počet karotenoidů. Vzácněji (např. v meruňkách a mangu) se jako hlavní pigment vyskytuje β -karoten. Dalšími pigmenty meruněk jsou různé jiné karoteny, xanthofyly jsou přítomny ve velmi malém množství. V broskvích je ve srovnání s meruňkami přítomno větší množství xanthofylů, část se vyskytuje ve formě monoesterů a diesterů mastných kyselin (převážně myristové a palmitové). Pomeranče obsahují značně proměnná množství kryptoxanthinu, luteinu, antheraxanthinu a violaxanthinu jako hlavní pigmenty a řadu dalších xanthofylů, avšak poměrně malé množství karotenů^{3,4}.

V listových zeleninách tvoří zpravidla 10–20 % přítomných karotenoidů β -karoten. Ve velkém množství bývají přítomny lutein, violaxanthin a neoxanthin. Hlávkový salát obsahuje větší množství laktukaxanthinu. Zeaxanthin je hlavní karotenoid kukuřice. V mrkvi je převládajícím pigmentem β -karoten. V rajčatech je hlavním pigmentem lykopen (běžně 85 % všech karotenoidů). V zelených paprikách jsou kromě chlorofylů hlavními pigmenty karotenoidní pigmenty lutein, violaxanthin, neoxanthin a β -karoten. Větší část pigmentů zralých paprik je plně nebo částečně esterifikována mastnými kyselinami (asi z 80 %). Ve žlutých xanthofylech je hlavní mastnou kyselinou linolová, myristová a palmitová kyselina, v červených xanthofylech je vázána především laurová, myristová a palmitová kyselina. Relativně vysoký obsah karotenoidů (až 0,2 %) má palmový olej, jeho hlavními složkami jsou α - a β -karoten^{3,4}.

U živočichů jsou karotenoidy přítomné hlavně v povrchových tkáních (kůže, krovky, šupiny, peří, zobá-

ky), ale též ve žloutku ptačích vajec a jako zrakové pigmenty². Karotenoidy živočišných tkání jsou ovšem rostlinného původu, protože živočichové nejsou schopni syntetizovat karotenoidy *de novo*, pouze přeměňují potravou získané rostlinné pigmenty na látky odlišné struktury nebo je skladují jako takové^{3,4}.

Hlavními pigmenty depotních tuků ptáků (drůbeže) a savců jsou xanthofyly lutein a zeaxanthin, přítomno je také malé množství β -karotenu a dalších pigmentů. Ve vaječném žloutku jsou hlavními pigmenty stejné xanthofyly a karoteny jako v depotním tuku slepic. Červeným pigmentem lososovitých ryb a také mnoha koryšů (krevet, krabů, raků) je xanthofyl astaxanthin. U koryšů je astaxanthin vázán na bílkoviny v tmavých modročervených a zelenočervených karotenoproteinech. Červený kanthaxanthin je pigmentem některých druhů brouků^{3,4}.

2.5. Použití karotenoidů

Některé karotenoidní pigmenty se jako čerstvé nebo sušené části rostlin nebo extrakty používají k barvení potravin od nepaměti (např. mrkev, slupky pomerančů, rajčat, šafrán, annatto, paprika). Ke stejnému účelu se používá také palmový olej obsahující karotenoidní pigmenty.

Syntetické karotenoidy našly použití jako lipofilní i hydrofilní potravinářská barviva a také jako antioxidanty poměrně nedávno.

V množství zpravidla 1–10 mg kg^{-1} se karotenoidy používají k barvení mnoha potravin, např. margarínů, sýrů, jogurtů, zmrzlin, ovocných džusů, dresingů, mouky, těstovin, cukrářských výrobků a dalších.

Nejznámějším a technologicky nejdůležitějším barvivem je β -karoten². Dalšími karotenoidy, které se používají v potravinářském průmyslu, jsou annatto (E160b), paprikový extrakt (E160c), lykopen (E160d), lutein (E161b) a kanthaxanthin (E161g)^{3,4}.

Karotenoidy se rovněž přidávají do krmiva dojníc a drůbeže pro zajištění žádoucí pigmentace mléka, mléčných výrobků, vajec a masa^{3,4}.

Karotenoidy jsou prekurzory mnoha důležitých sloučenin, které vznikají jako produkty jejich katabolismu nebo oxidace, např. při zrání ovoce nebo jeho zpracování. Degradační produkty karotenoidů zodpovědné za vůni a chuť potravin (hlavně ovoce a zeleniny) a vůni mnoha květin jsou především C_{13} , C_{11} , C_{10} a C_9 sloučeniny. Nejvýznamnějšími apokarotenoidy jsou C_{13} sloučeniny⁴.

Štěpení molekuly karotenoidů *in vivo* při zrání a také během některých způsobů zpracování rostlinných materiálů probíhá za katalýzy regioselektivních dioxygenasových enzymů ze skupiny oxidoreduktas. Některé z těchto primárních degradačních produktů karotenoidů jsou již samy důležitými vonnými látkami, např. α - a β -jonon vznikají z α -karotenu a 3-hydroxy- α - a 3-hydroxy- β -jonon vznikají z luteinu. Vyskytují se jako složky vonných látek malin, borůvek, ostružin, meruněk, manga, banánů, višňů, švestek, rajčat, papriky, mrkve, petržele a mnoha jiných druhů ovoce a zeleniny, ale také zeleného a černého čaje a tabáku^{3,4}.

2.6. Antioxidační aktivita karotenoidů

Hlavní příznivý účinek karotenoidů spočívá v jejich antioxidačních schopnostech. Karotenoidy jsou přírodní antioxidanty, které pomáhají člověku v boji s některými nemocemi. Ačkoli se karotenoidy vzájemně podobají, každý z nich účinkuje specificky na určitou tkáň¹⁰.

Karotenoidy reagují s reaktivními formami kyslíku, a proto působí jako antioxidanty. Mechanismus antioxidačního působení karotenoidů se liší od mechanismu působení vitamínu E nebo syntetických fenolových antioxidantů. V heterogenních systémech, jako jsou emulze, nejsou výrazné rozdíly mezi jednotlivými karotenoidy. V homogenních systémech, např. v bezvodých tucích a olejích, se však jednotlivé látky svými antioxidačními vlastnostmi poněkud liší. Za anaerobních podmínek, resp. v přítomnosti malého množství kyslíku, vykazují karotenoidy vyšší antioxidační účinky^{8,11}.

Karotenoidy jako antioxidanty jsou účinné při nízkých koncentracích kyslíku, a tím doplňují antioxidační působení vitamínu E, který je účinný při vyšších koncentracích kyslíku¹².

Běžný atmosferický kyslík O₂ existuje ve stavu tripletovém (³O₂). Excitací tripletového kyslíku vzniká reaktivní singletový kyslík (¹O₂), který reaguje s dvojnou vazbou nenasycených lipidů (minimálně 1450krát rychleji než tripletový kyslík) a dalšími nenasycenými sloučeninami. Ze složek potravin jsou to hlavně karotenoidy, které jsou schopny zhaset singletový kyslík^{13,14}. Karotenoidy vykazovaly o tři řády vyšší schopnost inaktivovat singletový kyslík ve srovnání s flavonoidy¹⁵. Určité karotenoidy, jako např. lykopen, astaxanthin a kanthaxanthin, jsou účinnější při zhašení singletového kyslíku než β-karoten⁴.

Za nejvýznamnější faktor způsobující rozpory mezi antioxidační aktivitou *in vitro* a účinkem antioxidantů v lidské organismu se přitom považuje jejich biologická dostupnost, zahrnující tři základní fáze (kroky), a to uvolnění daných látek z potravinové matrice, jejich vstřebání v trávicím traktu a přestup do buněk¹⁵.

Dokonce ani po více než 25 letech intenzivních studií ještě není zřejmé, jestli karotenoidy mají důležité místo v hierarchii přírodních antioxidantů *in vivo*. Jednou z nejvíce obecně diskutovanou vlastností karotenoidů je jejich schopnost reagovat jako antioxidant nebo prooxidant v závislosti na reakčních podmínkách daného biologického systému⁹.

Hlavní význam karotenoidů spočívá v jejich příspěvku k přenosu energie ve fotosyntéze (fungují jako doplňkové fotoaktivní pigmenty) a v ochraně prokaryot proti zhoubným účinkům světla. Vedle molekul chlorofylů obsahují chloroplasty i některé jiné pigmenty, např. karotenoidy, které se podílejí na absorpci světla v zelené oblasti a zvyšují tak účinnost jeho zachycování. Jinak však jejich funkce ve fotosyntéze není jasná².

2.7. Význam karotenoidů ve výživě člověka

K nejdůležitějším karotenoidům, vedle β-karotenu a lykopenu, patří α-karoten, γ-karoten, β-kryptoxanthin, lutein, zeaxanthin, astaxanthin, neoxanthin, violaxanthin, kanthaxanthin a citranaxanthin, které působí jako provitaminy a antioxidanty. Údaje o jejich koncentracích v potravinách jsou dosud značně omezené, ale díky rozvíjející se analytické technice jsou stále upřesňovány¹.

V lidském organismu je podíl na celkové koncentraci cirkulujících karotenoidů značný (lykopen 20–40 %, β-karoten 15–30 % a lutein 10–20 %). Lykopen a β-karoten převládají v krevním séru a lutein v erythrocytech. Průměrná koncentrace luteinu v krevním séru člověka je 0,36 μmol l⁻¹ (0,20 mg l⁻¹)¹.

Vstřebatelnost uvolněných karotenoidů (přirozeně vázaných v chloroplastech nebo chromoplastech) z potravinové matrice je v trávicím traktu člověka obecně relativně nízká. Míra a rychlost vstřebávání karotenoidů může být ovlivněna (obvykle zvýšena) předchozím kulinárním zpracováním potravin. Například lykopen je lépe využitelný z rajčatových výrobků než ze syrových rajčat a podobně β-karoten z tepelně opracované mrkve či špenátu je lépe využitelný než ze syrové zeleniny¹⁵.

Isomerní formy (*cis/trans*) karotenoidů mohou být důležitým faktorem v biologické aktivitě karotenoidů, především ve vztahu k jejich biologické dostupnosti, přenosu a ukládání v tekutinách a tkáních lidského těla⁹.

Za antioxidačně vysoce účinný karotenoidový mix, jehož složky se ve svých účincích vzájemně podporují (tzv. synergismus) se považuje: β-karoten, α-karoten, γ-karoten, lutein, zeaxanthin a lykopen¹⁶.

Doporučené denní dávky karotenoidů jsou následující:

- β-karoten 1–6 mg, lutein 1–5 mg a zeaxanthin 1 mg,
- karotenoidy (celkově) 6–10 mg (cit.¹⁷).

Vyšší denní dávky karotenoidů než doporučené, získané ať už z potravy nebo z doplňků stravy, mohou oranžově zbarvit kůži, zvláště na dlaních a chodidlech. Tento příznak je neškodný a postupně vymizí, snížíme-li denní dávky karotenoidů¹⁰.

Pro antioxidační vlastnosti se karotenoidy uplatňují v prevenci degenerativních procesů a jako antikarcinogenní látky^{3,4}. V případě β-karotenu se pozitivní účinek na lidský organismus zvyšuje jen do určité dávky. Vysoké dávky β-karotenu mohou totiž působit negativně, tj. zvyšovat riziko nádorových onemocnění a/nebo urychlovat jejich rozvoj, což za těchto podmínek souvisí s jeho možnou konverzí na prooxidant¹⁵.

Karotenoidy (především β-karoten) chrání lidskou kůži před vysokou intenzitou slunečního záření a UV zářením, které může vést k poškození kůže, popř. být příčinou rakoviny kůže. Karotenoidy mají také pozitivní vliv na imunitní systém člověka⁹.

Karotenoidy jsou nejdůležitějším zdrojem provitaminů A pro lidskou populaci. Aktivitu vitamínu A (antixerofthalmický vitamin, vitamin proti xerofthalmii, šeroslepotě) vykazuje asi 50 přirozeně se vyskytujících slouče-

nin ze skupiny karotenoidů, které se nazývají provitaminy A. Nejznámějším a nejvýznamnějším provitaminem A je β -karoten. V potravinách je často doprovázen α -karotenem, γ -karotenem a xanthofyly (β -kryptoxanthinem, echinenonem) a dalšími provitaminy A. Další karotenoidy, jako jsou α -kryptoxanthin, lutein a zeaxanthin, vykazují naproti tomu asi poloviční aktivitu jako provitaminy A (cit.^{4,8,9}).

U živočichů, ale i u ptáků a ryb, jsou provitaminy A (karotenoidy obsahující alespoň jeden β -jiononový cyklus) transformovány na *all-trans*-retinal neboli retinaldehyd. Z β -karotenu (symetrickým štěpením molekuly β -karoten 15,15'-dioxygenasou) vznikají dvě molekuly retinalu, ostatní provitaminy A poskytují pouze jednu molekulu retinalu. Retinal je reverzibilně redukován retinaldehydogenasou na *all-trans*-retinol (axerofol či vitamin A₁), který je nejvýznamnějším biologicky aktivním apokarotenoidem živočišných tkání⁸. Retinol je významný především v biochemii zrakového vjemu. Biochemie vidění je složitý proces. V tomto procesu isomeruje *all-trans*-retinol na 11-*cis*-retinol a ten je enzymově oxidován na příslušný aldehyd, 11-*cis*-retinal, který se specificky váže na zrakový protein opsin, čímž dojde k vytvoření rhodopsinu. Vzniklý komplex je vizuálním pigmentem (fotoreceptorem), který zahajuje kaskádu, jež světlo (fotony) dopadající na sítnici oka převádí na elektrický impuls čili nervový signál. Pohlcením fotonu ze světla se rhodopsin štěpí na opsin a *all-trans*-retinal, který je nezbytný pro udržování této cyklické reakce^{8,11,12,18}.

Přestože až dosud bylo v potravě identifikováno přes šest set karotenoidových barviv, lidský organismus jich umí využít pouze šest. Sem patří kromě β -karotenu, který je z nich nejznámější, také α -karoten, lutein, lykopen, kryptoxanthin a zeaxanthin¹⁰.

V tomto století se očekává plné využití pěti neúčinnějších karotenoidů, a to α -karotenu, β -karotenu, lykopen, luteinu a zeaxanthinu¹⁹.

3. Lutein

Lutein (z lat. *luteus* znamená „žlutý“) je žlutý rostlinný pigment patřící do „chemické rodiny“ karotenoidů, resp. xanthofylů. Je přítomen v mnoha druzích ovoce a zeleniny, zejména v listové zelenině, ale také ve vaječném žloutku a v očních tkáních^{20–24}.

Lutein se v těle člověka nemění ve vitamín A, ale je účinným antioxidantem. Vyniká ochranou očí, protože

neutralizuje volné radikály, které vznikají působením ultrafialových paprsků na oční sítnici. Zastavuje také degenerativní změny na žluté skvrně, jež bývají příčinou slepoty¹⁹.

Člověk není schopen syntetizovat lutein, a proto jeho příjem zcela závisí na přírodních zdrojích jako je ovoce a zelenina nebo na doplňcích stravy^{20,23}.

Biologická dostupnost a využitelnost luteinu z potravy závisí na jeho zdrojích a je velmi různorodá. Vysoká využitelnost luteinu je z vaječného žloutku a velmi nízká z listové zeleniny²³.

Sladkovodní ryby přeměňují lutein na anhydrolutein, který se štěpí na příslušné aldehydy. Z nich vznikají redukcí *all-trans*-3,4-didehydroretinol (vitamin A₂) a *all-trans*-3-hydroxyretinol, který se může dehydratovat za vzniku další molekuly vitamínu A₂. U mořských ryb, ptáků a savců se tento vitamin netvoří^{5,8}.

3.1. Chemická struktura, syntéza a formy luteinu

Lutein, systematickým názvem (3*R*,3'*R*,6'*R*)- β , ϵ -karoten-3,3'-diol nebo také 3,3'-dihydroxy- α -karoten, má chemický vzorec C₄₀H₅₆O₂, strukturální vzorec je na obr. 1. Jako potravinářské barvivo má lutein označení E161b, molární hmotnost 568,88 g mol⁻¹, teplotu tání 190 °C a symbol CAS 127-40-2. V čisté formě je lutein červeno-oranžová krystalická látka, nerozpustná ve vodě, rozpustná v tucích a v polárních organických rozpouštědlech^{4,5,24,25}.

Biosyntéza *all-trans*-luteinu v rostlinách se stává středem zájmu výzkumníků z důvodu zvýšení produkce luteinu rostlinami pomocí genových manipulací rostlin²³.

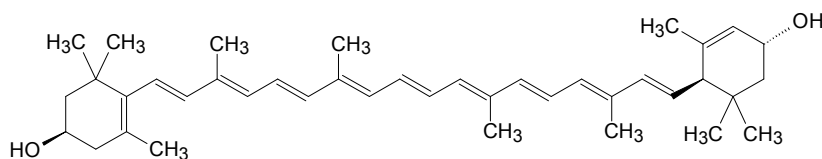
Chemická syntéza *all-trans*-luteinu neboli (3*R*,3'*R*,6'*R*)-luteinu je velmi obtížná a časově náročná. Molekula luteinu obsahuje tři centra chiralit (C3, C3' a C6'), a proto může vzniknout osm stereoisomerů luteinu²⁶.

Rostlinné materiály obsahují *all-trans*-isomer luteinu, ale byly detegovány i *cis*-isomery luteinu, které vznikají i působením světla, teploty a dalších faktorů během extrakce a analýzy vzorků^{23,27,28}.

3.2. Přírodní zdroje luteinu

V rostlinných materiálech je lutein přítomen ve dvou formách:

- ve formě volného luteinu – např. v listové zelenině (špenát, kapusta a brokolice),
- ve formě esteru luteinu s mastnými kyselinami – např.



Obr. 1. Strukturální vzorec luteinu

v ovoci (mango, pomeranč, papája a jiné) a v zelenině (zelená a červená paprika, žlutá kukuřice a jiné)^{23,29,30}.

Koncentrace luteinu v požitelných přírodních zdrojích, jako je zelenina a ovoce, závisí na druhu, odrůdě, stupni zralosti, části plodu, ale také na jejich tepelné úpravě či způsobu konzervace nebo skladování²³. Obsah luteinu v některých druzích čerstvé zeleniny a ovoce je znázorněn na obr. 2.

3.3. Komerční zdroje luteinu

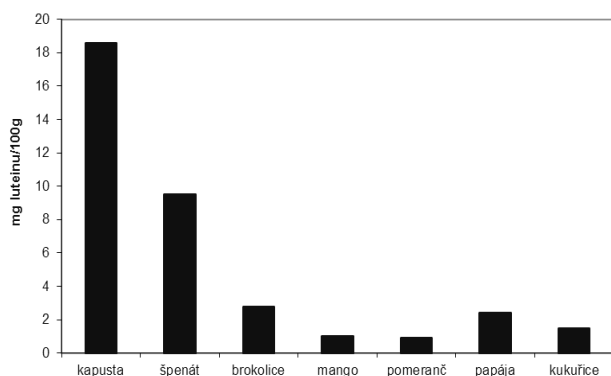
Bohatým zdrojem luteinu je aksamitník vzpřímený (*Tagetes erecta* L.), který se pro komerční účely pěstuje v Mexiku, Peru, Ekvádoru, Španělsku, Indii a Číně^{20,23,31}.

Sušené květy aksamitníku vzpřímeného obsahují 0,10–0,16 % karotenoidů, z toho 90 % tvoří estery luteinu. Extrakcí sušených a rozemletých květů aksamitníku vzpřímeného se získává nepolární extrakt (tzv. oleoresin), který je důležitým komerčním zdrojem luteinu. Během technologického procesu se vlivem tepla, světla, vzdušného kyslíku a kyselin katalyzuje isomerace *trans*-luteinu na *cis*-lutein. Složení nepolárního extraktu z aksamitníku vzpřímeného je na obr. 3. Purifikací nepolárního extraktu se získává lutein ester nebo jeho následnou saponifikací se získává volný lutein. Obě formy luteinu, jak lutein ester, tak volný lutein, se komerčně používají jako suroviny pro výrobu doplňků stravy. Výrobci luteinu pro komerční účely nabízí lutein nebo lutein ester v práškové formě, v olejové formě nebo v enkapsulované formě (z ang. „beadlets“)²⁰.

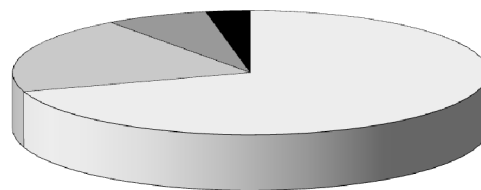
3.4. Lutein ve výživě člověka

Lutein je velmi důležitý pro zrak. Hromadí se ve dvou oblastech očí – v tzv. žluté skvrně (lat. *macula lutea*) na sítnici a v oční čočce. Lidé s degenerací žluté skvrny mají často celotělový nedostatek luteinu a malé, neefektivní zásoby tohoto karotenoidu v oku. Vzhledem k roli žluté skvrny v „jemném“ i „centrálním“ vidění může její degenerace vést k vážnému zhoršení zraku a slepotě^{10,32}.

Lutein je životně důležitou součástí oční sítnice a chrání oči před poškozením ultrafialovým zářením



Obr. 2. Obsah luteinu ve vybrané čerstvé zelenině a ovoci



Obr. 3. Složení nepolárního extraktu z aksamitníku vzpřímeného; □ *trans*-lutein 70 %, ■ *cis*-lutein 20 %, ■ zeaxanthin 7 %, ■ ostatní 3 %

a následnou ztrátou zraku. Tento karotenoid snižuje riziko makulární degenerace a šedého zákalu.

Věkem podmíněná makulární degenerace (z ang. Age-related Macular Degeneration – AMD nebo ARMD) je zdravotní stav, který vede ke ztrátě zraku ve středu zorného pole v důsledku poškození oční sítnice.

Makulární degenerace, v rozvinutých zemích hlavní příčina oslepnutí osob nad 55 let, u nás postihuje každého dvacátého seniora. Toto onemocnění poškozuje makulu, což je centrální část oční sítnice, která je důležitá pro jasné a ostré vidění. Jak nemoc postupuje, v centrálním poli vidění se postupně objevují slepé skvrny. Studie ukazují, že strava bohatá na lutein snižuje riziko vzniku makulární degenerace.

Hlavní příčinou zhoršeného zraku v rozvinutých zemích je šedý zákal (katarakta, z ang. cataract). S postupujícím věkem oční čočka ztrácí průhlednost a tím dochází ke zhoršení zraku (zastřené vidění a ztráta vnímání podrobností). Ačkoli se spojitost mezi luteinem a šedým zákalem ještě stále zkoumá, studie nasvědčují tomu, že tento karotenoid může působit jako vnitřní sluneční brýle filtrující škodlivé ultrafialové paprsky^{9,33}.

Lutein hraje důležitou roli v percepčním jevu, nazvaném Haidingerův snop, umožňující člověku spatřit a určit rovinu polarizovaného světla či směr rotace kruhově polarizovaného světla⁹.

Nedávno dokončený výzkum naznačuje, že lutein rovněž chrání proti nemocem srdce a rakovině. Je rozpustný v tucích, a proto jej přenáší jedna z forem tzv. „cholesterolu“ – lipoprotein o nízké hustotě (LDL). Nejméně jedna studie ukazuje, že lutein chrání vitamin E před oxidací LDL. Také pravděpodobně přispívá k funkčnosti imunitního systému³².

Lutein je velmi důležitým antioxidantem. Má silné antioxidační vlastnosti a preventivně chrání oči před silným slunečním zářením, před nečistotou v ovzduší, zplodinami kouření a UV zářením. Lutein zabraňuje peroxidaci tuků, která je značná jak v krevním séru, tak i v očích. Vysoké dávky luteinu snižují riziko vzniku rakoviny děložního hrdla¹⁰.

Mnoho vědeckých studií se zabývalo antioxidační aktivitou luteinu v modelových systémech, ale většina z nich nemůže být použita k porovnání antioxidačního účinku luteinu získaného z přírodních zdrojů (z potravy) na lidské zdraví²³.

4. Závěr

Na celém světě vzrůstá zájem o zdravý životní styl a nikdo už nepochybuje o tom, že největší důraz je třeba klást na prevenci zdravotních potíží a nemocí. Jednou z cest je kondiční sport a cvičení, ale existuje celá řada vědeckých důkazů o tom, že volné radikály, které při fyzických aktivitách vznikají, hrají klíčovou roli jako jedna z příčin snížené regenerace a zdravotních problémů. Volné radikály však mohou pocházet i z jídel, která konzumujeme, z vody, kterou pijeme, ze vzduchu, který dýcháme, stejně jako z výrobků a obalů, které každodenně používáme. Proti nim je namířen účinek antioxidantů. To jsou jednak přírodní látky, které získáváme v omezené míře z potravin (vitamin C, karotenoidy, koenzym Q10 aj.), jednak z doplňků stravy, v nichž je obsah antioxidantů přesně definován¹⁶.

Kvůli relativně nízké biologické využitelnosti luteinu z přírodních zdrojů je doporučována konzumace potravin obohacených o lutein nebo užívání doplňků stravy s obsahem luteinu²³. Denní doporučená dávka luteinu je 6 až 10 mg. Některé studie dokonce doporučují denní dávku 20 mg luteinu^{21,22}.

Doplňky stravy obsahující lutein se postupně stávají nedílnou součástí našeho běžného života. Jejich dostupnost na českém trhu, ať už v lékárnách, v supermarketech či v internetových obchodech, je velmi široká. Řada těchto doplňků stravy budí podezření poměrně vysokým obsahem účinných látek na straně jedné a nízkou cenou na straně druhé.

Výrobci doplňků stravy s obsahem luteinu musí pečlivě vybírat suroviny pro jejich výrobu. Prvním a možná nejdůležitějším předpokladem výroby kvalitních doplňků stravy je spolehlivý a důvěryhodný obchodní partner, který dbá nejen na kvalitu nabízené suroviny, ale také na spolehlivou metodu analýzy této suroviny. Tím je zaručen deklarovaný obsah účinné látky, v našem případě luteinu v daném extraktu z aksamitníku vzpřímeného.

Povinnost výrobců provádět vstupní analýzu používaných surovin a výstupní analýzu jimi vyráběných doplňků stravy by měla být samozřejmostí. Výrobci doplňků stravy by také měli zvážit případné negativní následky při používání levných surovin (extraktů) obsahujících lutein, kterých je na trhu mnoho.

LITERATURA

- Hlúbik P., Opltová L.: *Vitaminy*. Grada Publishing, Praha 2004.
- Vodrážka Z.: *Biochemie (1., 2. a 3. díl)*. Academia, Praha 1999.
- Velíšek J.: *Chemie potravin 3*. OSSIS, Tábor 1999.
- Velíšek J., Hajšlová J.: *Chemie potravin II*. OSSIS, Tábor 2009.
- Velíšek J., Cejpek K.: *Biosynthesis of Food Components*. OSSIS, Tábor 2008.
- Masák J., Pelechová J., Plachý J.: *Speciální mikrobiální technologie*. VŠCHT, Praha 1992.
- Šicho V.: *Potravinářská biochemie*. SNTL, Praha 1969.
- Velíšek J., Hajšlová J.: *Chemie potravin I*. OSSIS, Tábor 2009.
- Britton G., Liaaen-Jensen S., Pfander H.: *Carotenoids Volume 5: Nutrition and Health*. Birkhäuser Verlag, Basel 2009.
- Jordán V., Hemzalová M.: *Antioxidanty zázračné zbraně*. JOTA, Brno 2001.
- Velíšek J.: *Chemie potravin 2*. OSSIS, Tábor 1999.
- Murray R. K., Granner D. K., Mayes P. A., Rodwell V. W.: *Harperova Biochemie*. H&H, Praha 1998.
- Velíšek J.: *Chemie potravin I*. OSSIS, Tábor 1999.
- Eastwood M.: *Principles of Human Nutrition*. Blackwell Publishing, Edinburgh 2003.
- Rěblová Z.: *Chem. Listy 105*, 667 (2011).
- Mach I.: *Doplňky stravy*. Svoboda Servis, Praha 2004.
- Mach I.: *Doplňky stravy na našem trhu*. Svoboda Servis, Praha 2006.
- Hořejší J., Pahl R.: *Lidské tělo*. CESTY, Praha 1996.
- Máček M.: *Vitaminová bible pro 21. století*. Knižní klub, Praha 2000.
- Antony J. I. X., Shankaranarayana M. L.: *The World of Food Ingredients*. 64 (2001).
- Food & Drink Technology*, July/August, 28 (2007).
- Food & Drink Technology*, November, 15 (2007).
- Calvo M. M.: *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 45, 671 (2005).
- Čopíková J., Uher M., Lapčík O., Moravcová J., Drašar P.: *Chem. Listy 99*, 802 (2005).
- Cieslarová Z., Matějka P.: *Chem. Listy 105*, s10 (2011).
- Khachik F., Chang A.: *J. Org. Chem.* 74, 3875 (2009).
- Humphries J. M., Khachik F.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 1322 (2003).
- Updike A. A., Schwartz S. J.: *J. Agric. Food Chem.* 51, 6184 (2003).
- Khachik F., Beecher G. R., Whittaker N. F.: *J. Agric. Food Chem.* 34, 603 (1986).
- Breithaupt D. E., Bamedi A.: *J. Agric. Food Chem.* 49, 2064 (2001).
- Breithaupt D. E., Wirt U., Bamedi A.: *J. Agric. Food Chem.* 50, 66 (2002).
- Novotná J.: *O antioxidantech*. Pragma, Praha 2002.
- Kadleček J., Mayer J., Kanta J.: *Braňte se jídlem*. Reader's Digest Výběr, Praha 2007.

M. Šivel^a, B. Klejdus^b, S. Kráčmar^a, and V. Kubáň^c (^a *Department of Food Analysis and Chemistry, Faculty of Technology, Tomáš Bata University, Zlín, Czech Republic,* ^b *Department of Chemistry and Biochemistry, Faculty of Agronomy, Mendel University, Brno, Czech Republic,* ^c *Department of Food Technology and Microbiology, Faculty of Technology, Tomáš Bata University, Zlín, Czech Republic*): **Lutein – An Important Carotenoid in Human Nutrition**

Carotenoids are one of the most used natural colorants due to their non-toxic nature and wide occurrence. Carotenoids are commonly found in orange, yellow and green fruits and vegetables. Lutein is a yellow pigment ranking among carotenoids. Lutein occurs in green vegetables, fruits like mango and papaya, red paprika, alfalfa, algae, yellow corn, and marigold flower. In animals it occurs in egg yolks and also in the macular region of the eye retina. Humans are not able to synthesize lutein depending entirely on natural sources or dietary supplements.