

# Karotinoide – funktionelle Inhaltsstoffe pflanzlicher Nahrung

Aktuelle epidemiologische Studien zeigen, dass eine betont vegetabile Kost mit einem reduzierten Risiko für bestimmte Krankheiten wie zum Beispiel Herz-Kreislauf-Erkrankungen und gewisse Arten von Krebs verbunden ist. Protektive Effekte pflanzlicher Lebensmittel werden neben Polyphenolen, Phytoöstrogenen, Phytosterolen, Glucosinolaten und Sulfiden vor allem Karotinoiden zugeschrieben, wobei aktuell ganz bestimmte Vertreter dieser Substanzgruppe im Vordergrund stehen. Exakte Kenntnisse zum Humanmetabolismus sind insbesondere bei Erzeugung funktioneller Lebensmittel von Bedeutung, die häufig durch sekundäre Inhaltsstoffe ihren charakteristischen «added value» erhalten.

Dietmar E. Breithaupt

## Klassifizierung

Die Substanzklasse der Karotinoide wird traditionell anhand des Vorkommens von Sauerstoff in der chemischen Struktur in Karotine (sauerstofffrei) und Xanthophylle (sauerstoffhaltig) unterschieden. Betrachtet man die im Humanblut vorkommenden Hauptkarotinoide, so finden sich sowohl drei apolare Karotine  $\alpha$ -Karotin,  $\beta$ -Karotin und Lycopin) als auch drei deutlich po-

larere Xanthophylle ( $\beta$ -Cryptoxanthin, Lutein und Zeaxanthin). *Abbildung 1* zeigt deren chemische Strukturformeln, in der *Tabelle* sind typische Konzentrationen im Humanplasma angegeben, die eine ungefähre Abschätzung der üblichen Konzentrationen erlauben.

Eine weitere Unterteilung der Klasse der Xanthophylle ist möglich, wenn man berücksichtigt, dass hydroxylierte Verbindungen in der Natur häufig mit Fettsäuren verestert vorkommen (Xanthophyllester). Nach heutiger Ansicht werden diese im Darm in Gallensäuremizellen inkorporiert und hydrolysiert. Die so freigesetzten Xanthophylle werden dann in einem zweiten Schritt von den Enterozyten durch passive Diffusion resorbiert und in Chylomikronen eingebunden. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass der Mensch Verdauungsenzyme zur Xanthophyllesterhydrolyse besitzt, auch

wenn diese bis heute nicht abschließend erforscht sind (1).

## Spezielle Vertreter, Vorkommen

Nach den heftig umstrittenen Befunden aus der ATBC- und der CARET-Studie, nach denen bei Rauchern die Häufigkeit von Lungenkrebs nach hohen  $\beta$ -Karotindosen erhöht war, treten in jüngerer Zeit Lycopin sowie Lutein und Zeaxanthin als «Newcomer» in den Fokus des medizinischen und wirtschaftlichen Interesses. Diese Karotinoide besitzen zwar keine Provitamin-A-Aktivität («non-nutritive bioactive constituents»), zeigen aber dennoch zum Teil sehr spezifische physiologische Effekte (2). So gilt in der Zwischenzeit die inverse Korrelation zwischen der Inzidenz von Prostatakrebs und der Lycopin-Aufnahme (z.B. aus Tomatenprodukten) als gesichert (3).

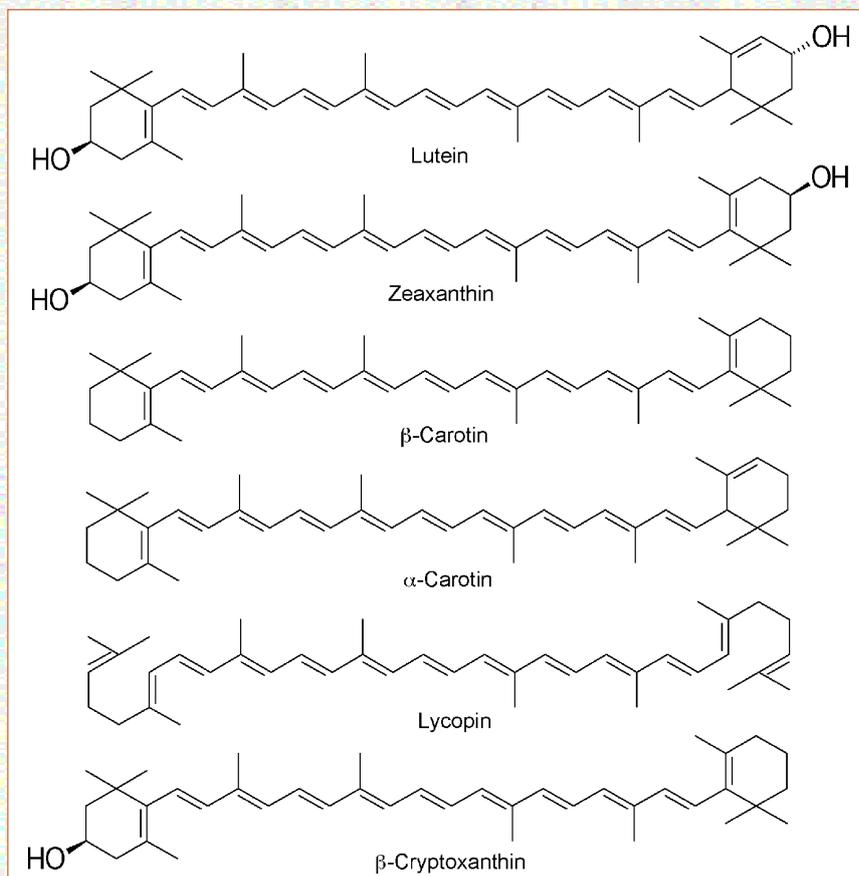


Abbildung 1: Strukturen der im menschlichen Blut vorkommenden Hauptkarotinoide.

Weiterhin wird der Zusammenhang zwischen einer erhöhten Aufnahme von Lutein und Zeaxanthin und der Verhinderung der Adulten Makuladegeneration (AMD), einer degenerativen Netzhauterkrankung, die bis zur Erblindung führen kann, immer evidenter. Die erst kürzlich beendete LAST-Studie (4) zeigte, dass eine tägliche Lutein-Supplementierung (10 mg/Tag, 12 Monate) tatsächlich zur Erhöhung der Karotinoid-dichte im Bereich der Makula, des gelben Sehflecks, führt.

Karotinoide finden sich vor allem in verschiedenen Obst- und Gemüsesorten. Nachfolgend seien einige Quellen der einzelnen Vertreter genannt:

- $\alpha$ - und  $\beta$ -Karotin: Karotte, roter Hokkaido-Kürbis
- Lycopin: Tomate, rote Wassermelone, rote Grapefruit, Papaya
- $\beta$ -Cryptoxanthin: Südfrüchte wie Mandarine, Orange, Kaki, Papaya, Chili
- Lutein: Spinat, Broccoli, grüne Blattgemüse, viele Salatarten, Mais, Ei
- Zeaxanthin: Mais, orange Paprika.

Interessant ist die Tatsache, dass Xanthophylle je nach pflanzlicher Quelle in ihrer freien oder in ihrer veresterten Form vorliegen können. So liegt etwa Lutein in Blattgemüsen in seiner freien Form vor, während es in «Marigold», dem kommerziell zum Färben eingesetzten Extrakt aus *Tagetes-erecta*-Blüten, nahezu ausschliesslich verestert vorkommt.  $\beta$ -Cryptoxanthin liegt dagegen in den genannten Südfrüchten sowohl in freier Form als auch verestert vor. Zeaxanthin findet sich in Mais ausschliesslich als freies Xanthophyll, in oranger Paprika dagegen in beiden Formen. *Abbildung 2* zeigt in der oberen Spur ein HPLC-Chromatogramm eines Mischsalat-Extraktes (Tomate, Karotte und Eisbergsalat). In diesem Nahrungsmittel findet sich neben ( $\alpha/\beta$ -Karotin und Lycopin nur freies Lutein. Völlig anders gestaltet sich die Situation in einem Mandarinenextrakt (*Abbildung 2*, untere Spur). Neben wenig freiem  $\beta$ -Cryptoxanthin liegen verschiedene  $\beta$ -Cryptoxanthinester vor, die vor der humanen Resorption enzymatisch hydrolysiert werden müssen. Um die Bioverfügbarkeit korrekt ermitteln zu können, muss also bei jeder Nahrungsquelle im Detail untersucht werden,

Tabelle:  
Typische Konzentrationen von Karotinoiden im Serum ( $\mu\text{mol/l}$ )

$\alpha$ -Karotin	$\beta$ -Karotin	Lycopin	$\beta$ -Cryptoxanthin	Lutein	Zeaxanthin	Literatur
0,07/0,07	0,31/0,34	0,23/0,27	0,40/0,42	0,27/0,28	0,11/0,07	23 (E) <sup>1</sup>
0,07/0,08	0,42/0,38	0,27/0,27	0,24/0,37	0,18/0,23	0,05/0,06	23 (NL) <sup>1</sup>
–	0,30	0,13	0,48	0,39	0,07	24
0,05–0,1	0,3–0,6	0,5–1,0	–	0,1–0,3	0,1–0,2	25 <sup>2</sup>
0,05	0,16	0,70	0,23	0,29	0,14	26 <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Erhoben in Spanien (E) bzw. in den Niederlanden (NL); (Mittelwerte männlicher/weiblicher Teilnehmer); <sup>2</sup>Spanne von–bis. <sup>3</sup>Daten eines einzelnen Probandenplasmas.

welche Form eines Xanthophylls vorherrscht (5).

## Resorption von Karotinoiden

### Einfluss von Fett und Rohfaser

Eine kürzlich publizierte Studie (6) vergleicht die humane Resorption von Karotinoiden eines gemischten Salats in Abhängigkeit vom Fettgehalt des Dressings. So wurde der Salat entweder mit einem fettfreien, einem fettreduzierten (6 g/Portion) oder einem vollfetten Dressing (28 g/Portion) gemischt. Dabei korrelierte der Anstieg der  $\alpha/\beta$ -Karotin- und Lycopin-Konzentrationen der Chylomikronen positiv mit dem Fettgehalt des jeweiligen Dressings. Keine Resorption wurde beim Einsatz eines fettfreien Dressings beobachtet. Ähnliche Resultate wurden auch von Roodenburg et al. (7) beschrieben: Zur optimalen Resorption von  $\beta$ -Karotin genühten zwar geringe Fettmengen, die Bioverfügbarkeit von Lutein aus Luteinestern gestaltete sich jedoch erst ab einer Fettmenge über 3 g/Mahlzeit optimal. Dies zeigt, dass bei einem weit gehenden Verzicht auf begleitendes Fett die Resorption von Karotinoiden – und vermutlich auch diejenige anderer Fettbegleitstoffe – aus der Nahrung deutlich reduziert sein kann.

Seit einigen Jahren finden sich auf dem europäischen Markt neu eingeführte, durch klassische Selektion gewonnene Karottensorten, die neben  $\alpha/\beta$ -Karotin auch Lycopin enthalten. Eine Studie (8) zum Vergleich der Bioverfügbarkeit von Lycopin aus roten Karotten («Lycopinmöhren») und Tomatenpaste zeigte, dass Lycopin aus den roten Karotten eine um 44 Prozent höhere Bioverfügbarkeit besass. Dieses Resultat wird mit dem hohen Rohfasergehalt der Karotten erklärt, der einen positiven Einfluss auf die Re-

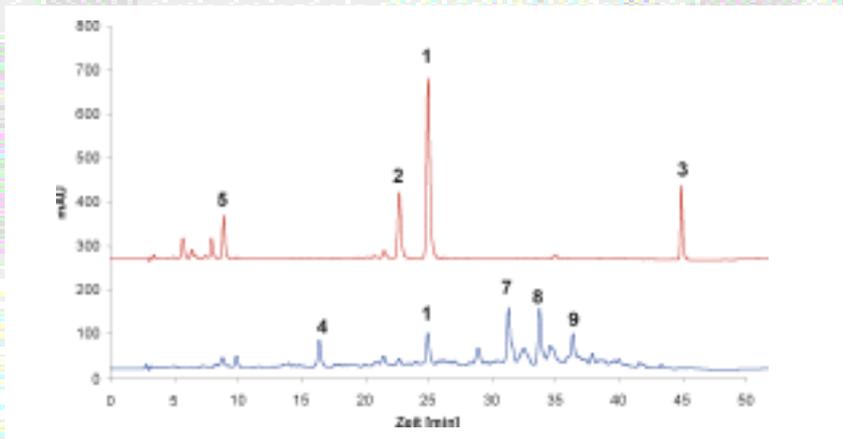
sorption ausüben soll. Andererseits ergaben sich in einer aktuellen Studie (9) keine Unterschiede in der Bioverfügbarkeit von tablettiertem natürlichem Lycopin aus Tomaten und synthetischem Lycopin (je 15 mg/Tag, 28 Tage). Ein Einfluss auf andere Serumkarotinoide wurde hier nicht festgestellt.

### Karotinoidstruktur

Die Frage nach der Resorption hängt nicht zuletzt von der Karotinoidstruktur ab. Barua und Olson (10) konnten zeigen, dass epoxidierte Xanthophylle wie Violaxanthin, das zum Beispiel in Spinat vorkommt, für den Menschen nicht bioverfügbar sind. Perez-Galvez et al. (11) untersuchten die humane Bioverfügbarkeit verschiedener, strukturell unterschiedlicher Xanthophylle aus Paprikaoleoresin (einem Ölextrakt aus *Capsicum annum* L.). Von den Hauptkarotinoiden der Paprika fanden sich in den Chylomikronen nur  $\beta$ -Karotin, Zeaxanthin und  $\beta$ -Cryptoxanthin, während das Hauptxanthophyll der roten Paprika, Capsanthin, nicht vorhanden war. Dieses Xanthophyll besitzt anstelle eines  $\beta$ -Iononringes einen Fünfring ( $\kappa$ -Ring) in seiner Struktur, der möglicherweise zur beobachteten geringen Bioverfügbarkeit beiträgt. Ebenfalls denkbar ist, dass native Capsanthinester der Paprika von Verdauungsenzymen nicht akzeptiert wurden, somit keine notwendige Hydrolyse und auch keine Resorption stattfand. Trotzdem stellen Paprika beziehungsweise Paprikaprodukte wertvolle Quellen funktioneller Inhaltsstoffe dar, da  $\beta$ -Karotin und  $\beta$ -Cryptoxanthin Provitamin-A-aktiv sind und Zeaxanthin zu den Maculapigmenten zählt.

### Thermische Verarbeitung

Seit ungefähr zehn Jahren ist be-



kannt, dass die Resorption von Karotinoiden nicht nur von begleitenden Nahrungsbestandteilen, sondern auch von vorangegangenen Verarbeitungsprozessen abhängen kann. So ist etwa die Bioverfügbarkeit von Lycopin aus thermisch verarbeitetem Gemüse wie Tomatensäften deutlich höher als aus der unverarbeiteten Rohware. Dies gilt insbesondere nach vorherigem Ölzusatz (1% Maisöl, 1 h, 100 °C [12–14]). Analoge Resultate wurden für  $\beta$ -Karotin aus pürierten und erhitzten Karotten publiziert (15). Van het Hof et al. (16) konnten zeigen, dass nicht nur die Hitzebehandlung, sondern auch die mechanische Homogenisierung die Lycopin- und  $\beta$ -Karotin-Bioverfügbarkeit aus Dosentomaten erhöhte. Die Bioverfügbarkeit scheint daher mit dem Grad der Zerstörung der zellulären Matrix direkt zu korrelieren.

### Aufnahme von Xanthophyllestern

Hinsichtlich der Frage, ob die freie oder die veresterte Form von Xanthophyllen eine höhere Bioverfügbarkeit besitzt, herrscht bis heute Uneinigkeit. Dies äussert sich bereits darin, dass marktübliche Luteinpräparate, die als Zusatzstoff zum Färben von Lebensmitteln zugelassen sind (E 161 b), teilweise die veresterte Form (Marigoldextrakt), teilweise die freie Form (erhalten durch alkalische Hydrolyse des Marigoldextraktes) enthalten. Nach Ergebnissen von Bowen et al. (17) sind Luteinester besser verfügbar als die freie Form, obwohl ein zusätzlicher enzymatischer Hydrolyseschritt

im Darm vor der Resorption erfolgen muss. Die Autoren weisen in diesem Zusammenhang auf die Bedeutung des Formulierungstyps für die Resorption hin. Im Falle von  $\beta$ -Cryptoxanthin wurden für die veresterte und die freie Form in einer Humanstudie ähnliche Bioverfügbarkeiten ermittelt (18), während für Zeaxanthin in einer vergleichbaren Untersuchung leicht höhere Plasmaspiegel für die veresterte Form resultierten (19). Einen interessanten Aspekt beleuchteten kürzlich Chung et al. (20). Sie zeigten, dass die Bioverfügbarkeit von Lutein aus luteinangereicherten Eiern höher ist als diejenige aus anderen Luteinquellen (Spinat oder Nahrungsergänzungsmittel mit freiem beziehungsweise verestertem Lutein; je 6 mg/Tag für 9 Tage). Diesen Effekt führten sie auf den Lezithingehalt des Eigelbs zurück, das eine emulgierende Wirkung besitzt. Eigelb wird daher als kostengünstige Quelle hochbioverfügbaren Luteins betrachtet, wobei natürlich die Cholesterolumproblematik (höchstens 1 Ei/Tag) nicht ausser Acht gelassen werden sollte.

### Karotinoide und Hautschutz

In der menschlichen Haut finden sich alle sechs Hauptkarotinoide, die auch im Plasma nachweisbar sind. Nach neueren Erkenntnissen kann die Einnahme von  $\beta$ -Karotin den UV-Schutz der Haut gegenüber Erythembildung verbessern, wobei die Effekte sowohl stark von der Dauer der Einnahme als auch vom Formulierungstyp abhängig sind: Ein positiver Effekt

wird in der Regel erst ab einer Supplementierungsdauer von über zehn Wochen beobachtet (21). Auch die Verwendung von Lycopin (16 mg/Tag) in Form von Tomatenmark mit Olivenölzusatz reduzierte die induzierte Erythembildung nach zehnwöchiger Supplementierung bei UV-Belichtung deutlich, während nach vier Wochen kein Effekt beobachtet wurde (22). Dieser «orale» Sonnenschutz ersetzt zwar sicher keine Sonnencreme mit hohem Schutzfaktor, kann aber nach heutiger Sicht einen erhöhten Grundschutz für besonders sonnenempfindliche Menschen darstellen.

### Ausblick:

Resultate vieler Karotinoid-Studien belegen antioxidative, immunmodulierende oder auch die Zell/Zell-Kommunikation fördernde Eigenschaften bestimmter Vertreter der Substanzgruppe. Weitere biologisch aktive Substanzen in Lebensmitteln sind dagegen oft unbekannt, sodass nicht nur Kombinationen verschiedener Karotinoide oder deren Abbauprodukte, sondern auch das Zusammenspiel verschiedener funktioneller Inhaltsstoffe als Wirkprinzip in Frage kommen. Vor dem Hintergrund eines stetig grösser werdenden Marktes an Nahrungsergänzungsmitteln mit häufig komplexen Inhaltsstoffgemischen müssen künftige Forschungen Klarheit im Bereich potenzieller Wirkstoff-Interaktionen schaffen. ■

### Autor:

Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Dietmar E. Breithaupt  
Universität Hohenheim  
Institut für Lebensmittelchemie (170)  
Garbenstrasse 28, D-70599 Stuttgart  
E-Mail: breithau@uni-hohenheim.de

### Literatur:

- Breithaupt DE, Bamedi A, Wirt U (2002): Carotenol fatty acid esters: easy substrates for digestive enzymes? *Comp. Biochem. Physiol. B*, 132, 721–728.
- Sies H., Stahl W. (2003): Non-nutritive bioactive constituents of plants: lycopene, lutein and zeaxanthin. *Int. J. Vitamin. Nutr. Res.* 73, 95–100.
- Constantinou AI, van Breemen RB (2004): Lycopene, a dietary cancer chemopreventive agent. *Cancer Chemoprevention* 1, 525–535.
- Richer S, Stiles W, Starkute L, Pulido J, Frankowski J, Rudy D, Pei K, Tsiplursky M, Nyland J (2004): Double-masked, placebo-controlled, randomized trial of lutein and antioxidant supplementation in the intervention of atrophic age-related macular degeneration: the Veterans LAST study (Lutein Antioxidant Supplementation Trial). *Optometry* 75, 216–230.
- Breithaupt DE, Bamedi A (2001): Carotenoid esters in vegetables and fruits: a screening with emphasis on  $\beta$ -cryptoxanthin esters. *J. Agric. Food Chem.* 49, 2064–2070.

