

Spis farverigt: Flavonoider gendanner carotenoider

Carotenoider beskytter cellemembraner, men ødelægges af frie radikaler under oxidativt stress. Plantephenoler gendanner carotenoider ved elektronoverførsel i cellemembraners grænselag, men energiforskellen må ikke blive for stor, så bremser reaktionen op. Kostråd har muligvis fundet en kvantemekanisk forklaring.

Af Leif Skibsted, Institut for Fødevarevidenskab, Københavns Universitet

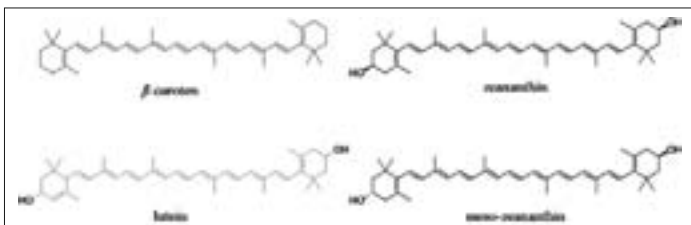
Evolutionen skabte carotenoider for at beskytte bakteriers og planters fotosyntheseapparat mod oxidative skader fra exciterede molekyler som singlet-oxygen. Carotenoider syntetiseres kun i planteriget, men overføres gennem fødekæder til dyr og mennesker, hvor disse fedtopløselige stoffer også får vigtige biologiske funktioner.

Carotenoider deaktiverer den stærke oxidant singlet-oxygen til oxygens grundtilstand uden selv at nedbrydes. Carotenoider har været evolutionens første, men ikke perfekte bud på antioxidant. Carotenoider ødelægges således af frie radikaler.

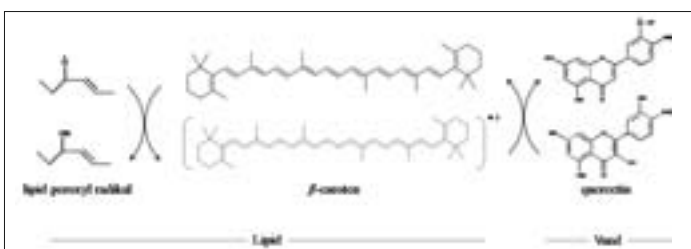
Plantephenoler derimod overfører et hydrogenatom til frie lipid- og proteinradikaler, der ellers ville igangsætte eller videreføre oxidationsprocesser. Plantephenoler bliver kædebrydende antioxidant, fordi phenoxyl radikaler ikke fortsætter de kædeprocesser, der ellers nedbryder lipider og proteiner.

Carotenoider og membraner

Carotener er carotenoider, der ikke indeholder oxygen, mens xanthophyler indeholder oxygen, se figur 1. Carotenoider passer



Figur 1. Carotenoider.



Figur 2. Synergi mellem β -caroten og quercetin som antioxidant.

i længde til mange cellemembraner, og xanthophyler kan hægte de hydrofile grupper op i grænselaget til vandfasen.

Carotenoider stabiliserer membraner, men reagerer også med frie radikaler dannet i membranens lipider. Carotenoider er ikke kædebrydende antioxidant, fordi carotenoid radikaler selv vil videreføre de oxidative kædeprocesser. Carotenoider kan dog blive kædebrydende, hvis carotenoidet hurtigt regenereres fra radikal-kationen, der er det reaktive, første oxidationsprodukt. Plantephenoler og flavonoidernes glykosider, der alle er gode elektron-donorer, findes imidlertid i vandfasen.

Plantephenoler og membraner

Plantephenoler og deres glykosider er hydrofile og får kontakt med carotenoidernes radikaler i grænsefladen mellem lipid og vand. Carotenoiders beskyttelse af lipider ved elektronoverførsel til lipidradikaler forstærkes gennem elektronoverførsel fra vandfasens plantephenoler til carotenoidernes radikaler. Denne regenerering af carotenoider er illustreret i figur 2 for β -caroten og quercetin. Quercetin er blandt de bedste kædebrydende antioxidant og er udbredt i planteriget ofte som glykosidet rutin.

Regenerering af carotenoider

I homogen opløsning er regenerering af carotenoider en bimolekylær proces. Hastighedskonstanten afhænger af forskellen mellem



Pipetteservice

Akkrediteret kalibrering
Reparation • Vedligeholdelse

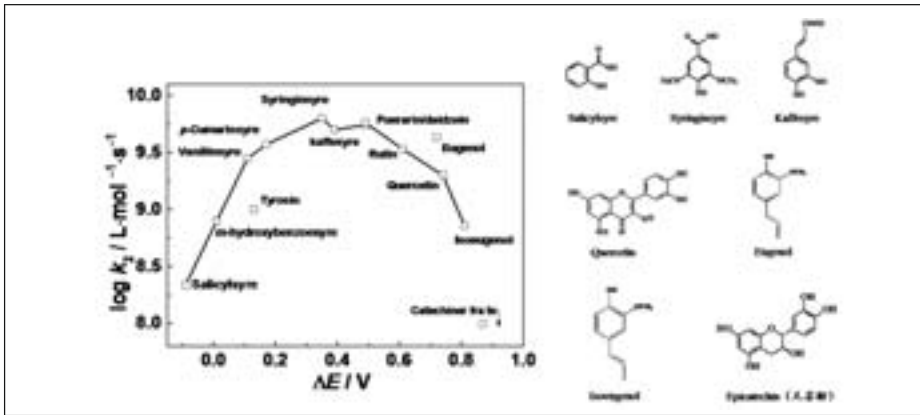
Gilson Center of Excellence • Certificerede teknikere • 20 års erfaring
• Alle førende fabrikater • Elektroniske certifikater • Serviceaftaler



BIO LAB
Sindalsvej 29, DK-8240 Risskov,
Tlf: 8621 2866 Fax: 8621 2301
E-mail: pipetteservice@biolab.dk
www.biolab.dk



DANAK
Cal. Reg. Nr. 482



Figur 3. Hastighed for elektronoverførsel til β -caroten radikal kation fra plantephenoler som funktion af potentialforskellen.

reduktionspotentialerne for plantephenolen og carotenoid radikalet. For kaffesyre og β -caroten er hastigheden for elektronoverførsel tæt på diffusionsgrænsen med en potentialforskul omkring $\Delta E = 0,4$ V ved fysiologisk pH. For mindre potentialforskul er den drivende kraft mindre, og hastigheden bliver lavere. Det er vist for udvalgte plantephenoler og β -caroten i figur 3.

For plantephenoler, der er mere reducerende end kaffesyre, falder hastigheden for elektronoverførsel dog også. Denne effekt er nu blevet bekræftet for en række vigtige plantephenoler. For quercetin foregår gendannelsen af carotenoidet således meget langsommere end for kaffesyre, selvom quercetin er mere reducerende. Catechiner fra te er blandt de mest reducerende plantephenoler i vores kost. Catechiner gendanner ikke carotenoid radikalet.

Marcus teori for elektronoverførsel

Den klokkeformede afhængighed af potentialforskellen for hastigheden for plantephenolers regenerering af carotenoider er i overensstemmelse med Marcus teori for elektronoverførsel. Hastigheden for elektronoverførsel stiger for mere negativ ΔG for reaktionen indtil det punkt, hvor den drivende

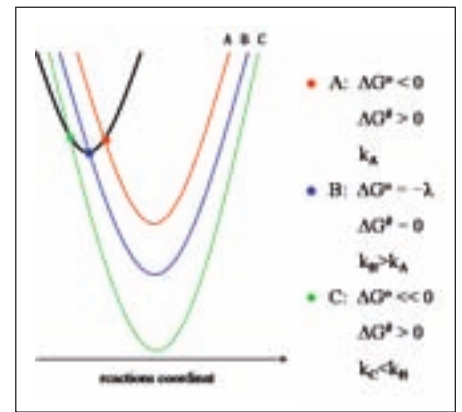
kraft svarer til reorganiseringsenergien i donor/acceptor-komplekset for elektronoverførsel. For endnu mere negativ ΔG opstår en ny og højere barriere for elektronoverførsel ifølge de kvantemekaniske principper, Marcus teorien bygger på.

Elektronoverførsel fra te og quercetin fra æbler til carotenoidernes radikaler befinder sig i "the inverted region", hvor energiforskellen bliver så stor, at der opstår en ny barriere, der bremser reaktion eller helt forhindrer elektronoverførsel. Figur 4 viser, hvordan aktiviseringsenergien for elektronoverførsel først falder, når den drivende kraft vokser, for så igen at stige. Det fungerer som en vigtig bremse på elektronoverførsel, når energiforskellen bliver meget stor.

Et overbevisende eksempel på denne effekt er fundet for indholdsstofferne i krydderellike. Isoeugenol er væsentlig mere reducerende end eugenol, men eugenol gendanner alligevel β -caroten ti gange så hurtigt som isoeugenol.

Antocyanidiner og carotenoider

Carotenoider er også vigtige for beskyttelse af hud og øjne, hvor lys kan aktivere fotosensibilisatorer som riboflavin (B-2 vitamin). Carotenoider virker ved at absorbere lys, men især ved at deaktivere triplet-exciterede tilstande og ved at deaktivere singlet-oxygen. Denne



Figur 4. Barrierer for elektronoverførsel ifølge Marcus teori.

beskyttelse er vigtig for øjets funktion.

Lutein og zeaxanthin fra plantekost eller fra æg ophobes i øjet som "den gule plet", hvor lysbelastningen er størst. Er kostens indhold af disse xanthophyler utilstrækkelig under opvæksten, er der øget risiko for AMD (age-related macular degeneration) senere i livet. AMD er en af de hyppigste årsager til blindhed på verdensplan.

Xanthophyler er imidlertid følsomme for frie radikaler, der dannes i øjet under oxidativt stress. Plantephenoler kan imidlertid gendanne lutein og zeaxanthin. For zeaxanthin er reorganiseringsenergien for elektronførsel til radikal kationen beregnet til $\lambda = 0,38$ eV, hvilket svarer til en potentialforskul på 400 mV mellem plantephenol og radikal kation. De blå antocyanidiner passer perfekt, som det er vist i figur 5 for malvidin og cyanidin. Det er derfor tankevækkende, at især blåbær har været anbefalet for at beskytte øjet senere i livet.

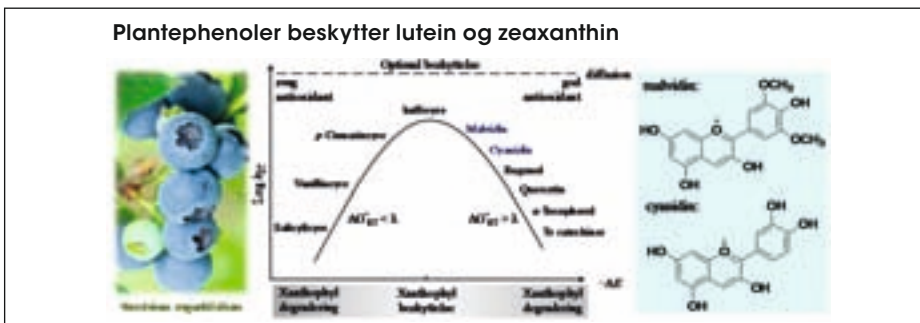
Det er vigtigt at spise bladgrønt som ung for at etablere den gule plet i øjet som beskyttelse af synsfunktionen. Senere i livet er det måske lige så vigtigt at spise frugt og bær med højt indhold af blå antocyanidiner for at beskytte den gule plet.

E-mail:

Leif Skibsted: ls@food.ku.dk

Referencer

Leif H. Skibsted: Antocyanidins regenerating xanthophylls. A quantum mechanical approach to eye health. *Current Opinion Food Sci.*, 20, 2018, 24-29.
 Hui-Ting Chang, Hong Cheng, Rui-Min Han, Peng Weng, Jian-Ping Zhang & Leif H. Skibsted: Regeneration of β -carotene from radical cation by eugenol, isoeugenol and clove oil in the Marcus theory inverted region for electron transfer. *J.Agric.Food Chem.*, 65, 2017, 908-912.
 Hong Cheng, Rui-Min Han, Ming-Kuan Lyu, Jian-Ping Zhang & Leif H. Skibsted: Regeneration of β -Carotene from the Radical Cation by Tyrosine and Tryptophan. *J. Phys. Chem. B*, 119, 2015, 6603-6610.
 Hong Cheng, Rui-Min Han, Jian-Ping Zhang & Leif H. Skibsted: Electron Transfer from Plant Phenolates to Carotenoid Radical Cations. Antioxidant Interaction Entering the Marcus-Theory Inverted Region. *J. Agric. Food Chem.*, 62, 2014, 942-949.



Figur 5.