

KAROTENOIDY - NATURALNE BARWNIKI O WIELU TWARZACH



Joanna Fiedor
Zespół Biofizyki Molekularnej i Bioenergetyki, KZfJ

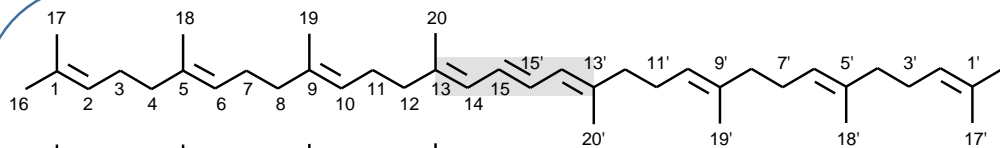
25.11.2022

WYSTĘPOWANIE

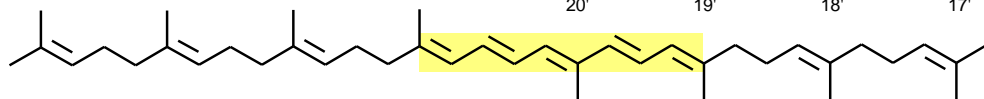


BUDOWA

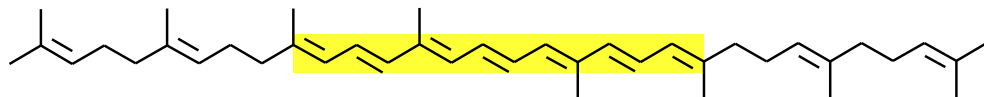
• 8 jednostek izoprenowych  , C-40



fitoien
(n=3)



fitofluen
(n=5)



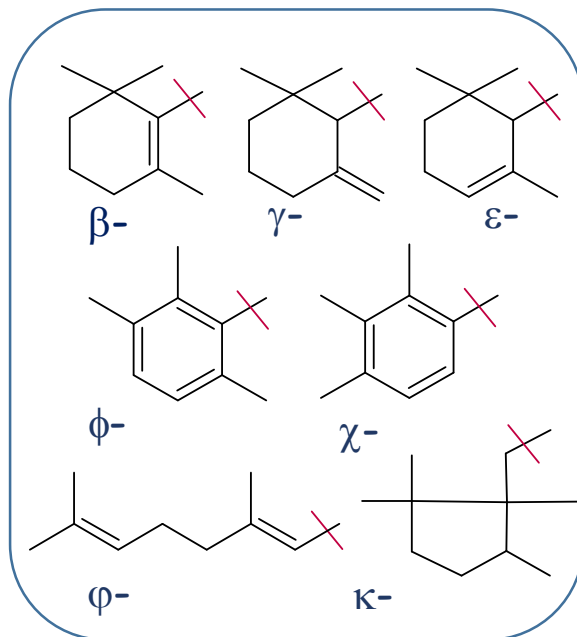
ζ-karoten
(n=7)



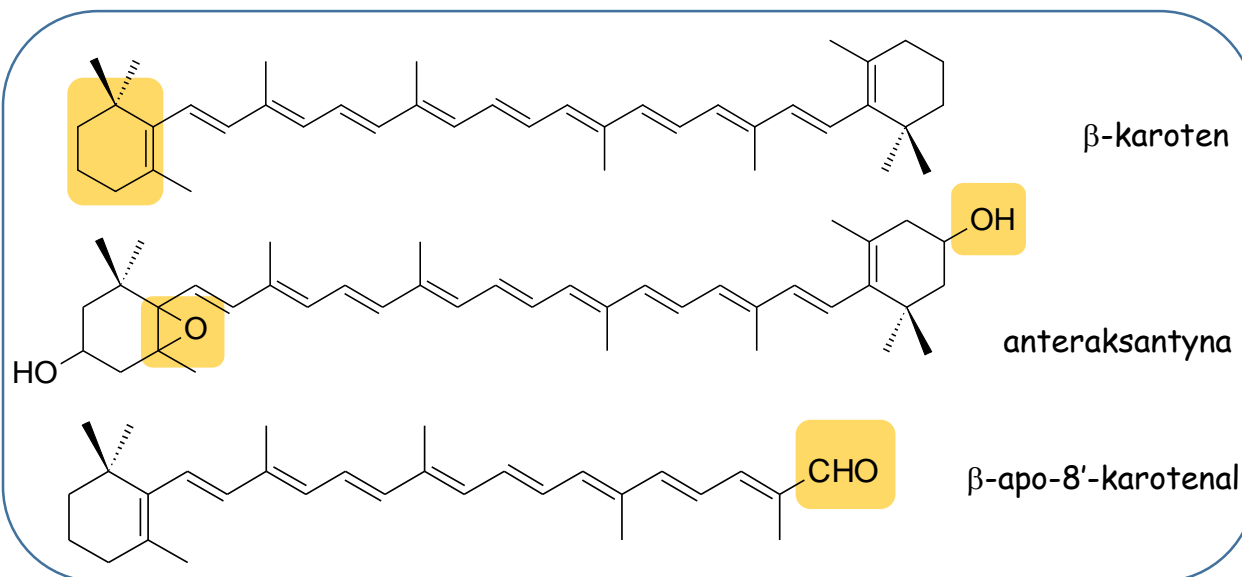
neurosporen
(n=9)



likopen
(n=11)



• modyfikacje strukturalne



β-karoten

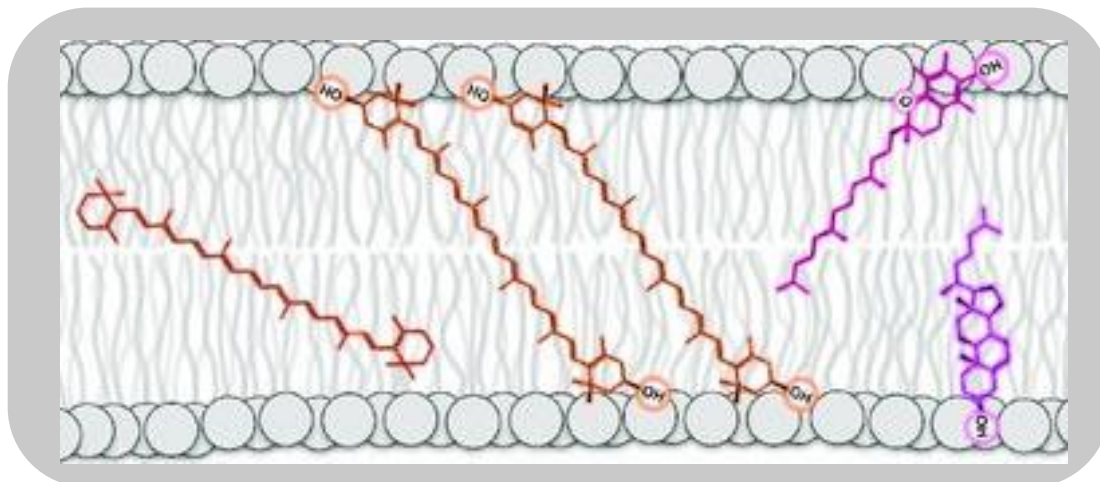
anteraksantyna

β-apo-8'-karotenal

750 struktur

~850 struktur

- cząsteczki lipofilowe - ułożenie w błonie - agregacja



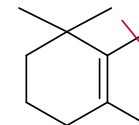
- sztywność
- grubość
- płynność
- przepuszczalność



funkcjonowanie
błon biologicznych

- ok. 750 rodzajów: ~50-60 - dieta
~20 obecnych w krwi i tkankach

β -karoten, likopen, α -karoten, luteina, zeaksantyna, β -kryptoksantyna,
 α -kryptoksantyna, γ -karoten, neurosporen, ζ -karoten, fitofluen, fitoen



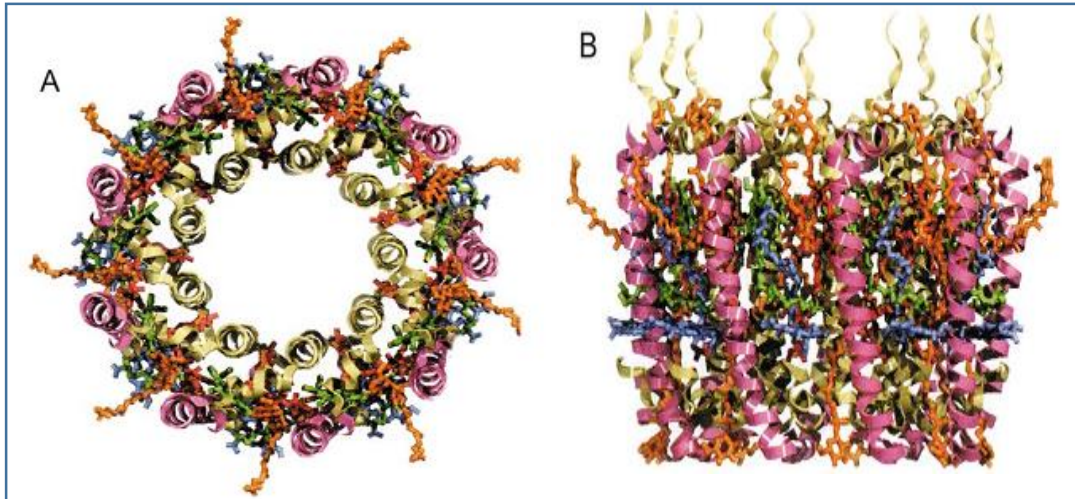
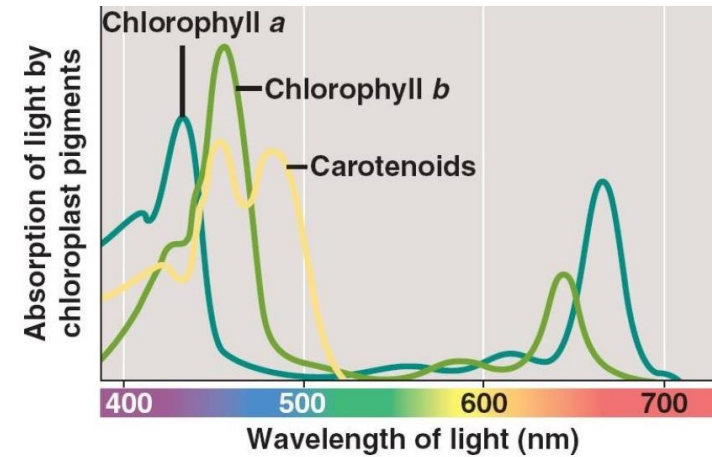
-szlak lipidowy/biodostępność/przyswajalność

tkanka tłuszczowa, wątroba, osocze (~10%)
nadnercza, skóra, ciało żółte, siatkówka

Funkcje

Rośliny

- barwniki pomocnicze w fotosyntezie
- ochronna
 - wygaszacze stanów wzbudzonych chlorofili
 - wygaszacze 1O_2 i zmiatacze RFT
- strukturalna



LH2 z *Rps. acidophila*.

- hormony roślinne (apokarotenoidy)
- regulatorowa i sygnalizacyjna

Funkcje

Zwierzęta

- ochronna
- strukturalna
- prowitamina A
- stymulacja układu immunologicznego
- modulacja dróg przekazywania sygnału
- regulacja cyklu komórkowego i apoptozy
- wpływ na czynniki wzrostu, różnicowanie komórek
- modulacja receptorów, cząsteczek adhezyjnych i in.

Komórkowe źródła RFT:

- łańcuch transportu elektronów
- cykl Krebsa
- mikrosomy, peroksyosomy, cytochromy
- enzymy (dysmutazy, oksydazy, reduktazy)

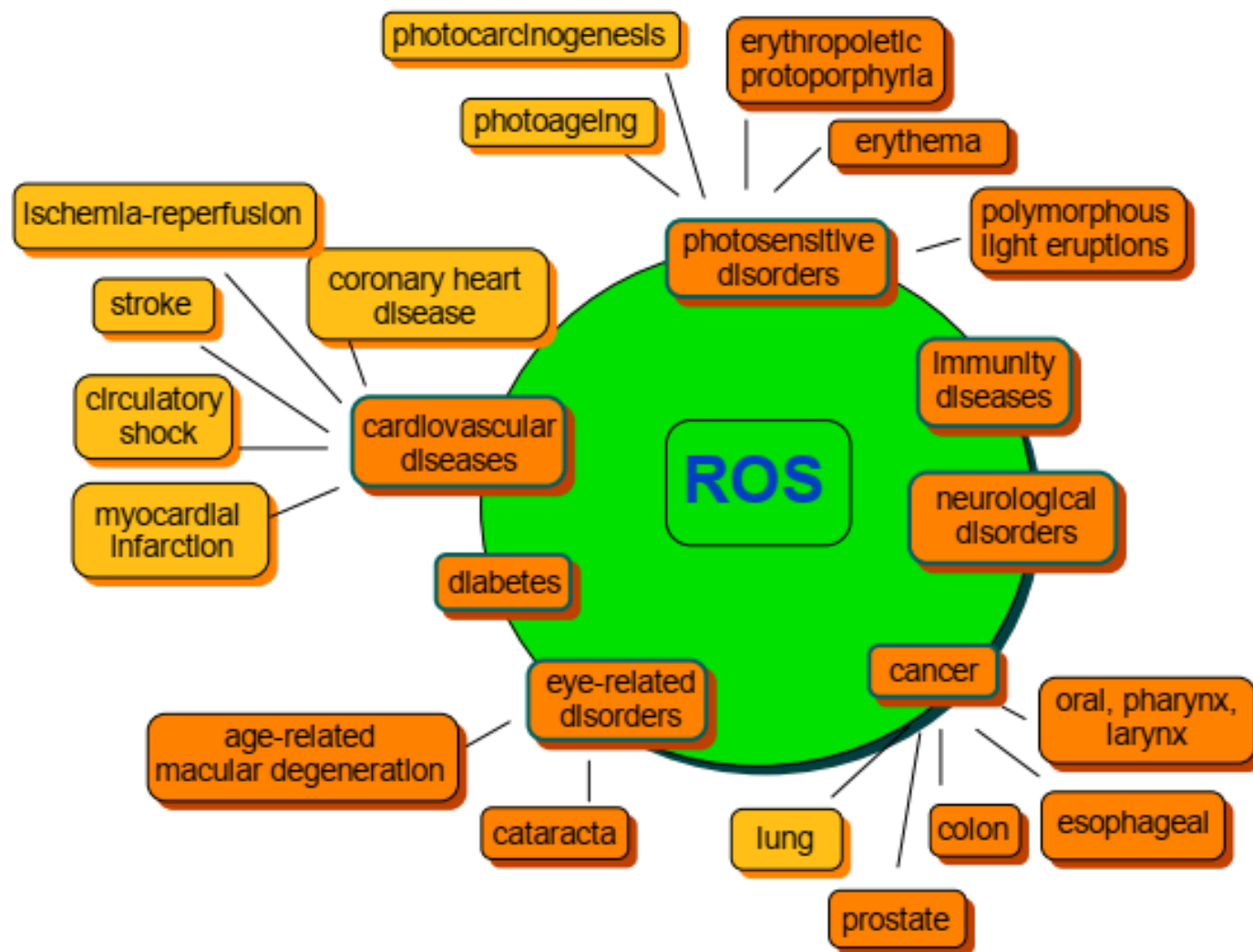
Zewnętrzne źródła RFT:

- czynniki fizyczne
- czynniki chemiczne (ksenobiotyki)

stres oksydacyjny

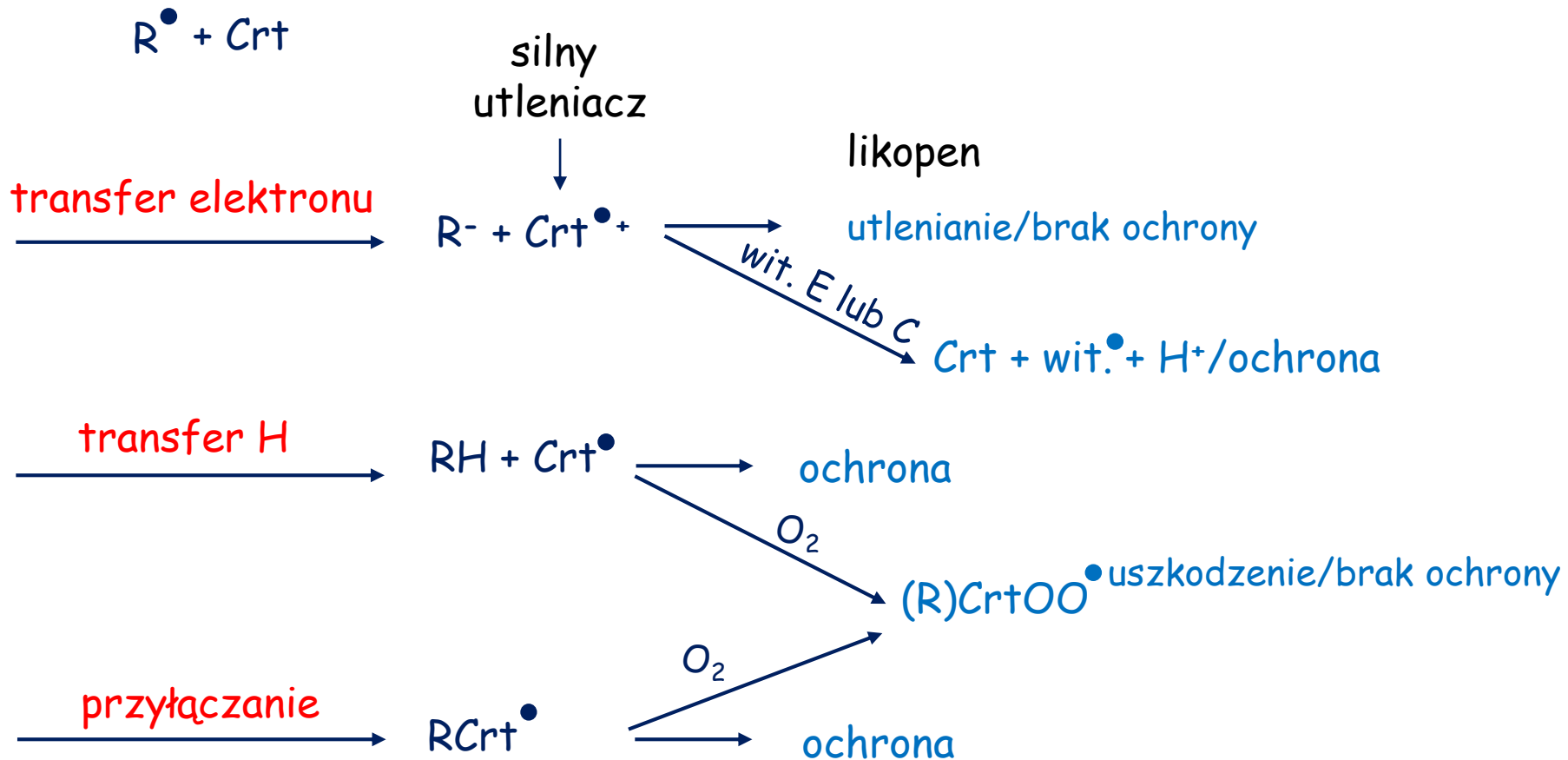


procesy
chorobotwórcze



wyniki niejednoznaczne
 suplementacja β -karotenem?

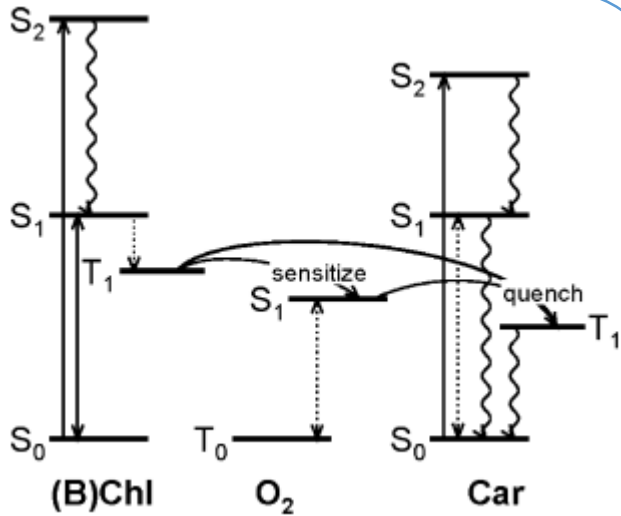
Karotenoidy - wolne rodniki



- dalsze przekształcenia karotenoidowych produktów rodnikowych
- zmiana własności (antyoksydant \rightarrow prooksydant)

Karotenoidy - tlen singletowy

wygaszanie fizyczne + chemiczne



Przekaz energii wzbudzenia pomiędzy chlorofilem, tlenem i karotenoidem.

¹O₂: 1274 nm (7849 cm⁻¹, 93.9 kJ/mol)
τ = ~3 μs woda (~50 μs aceton)

T₁ β-Crt: 1380 nm (7250 cm⁻¹, 86.7 kJ/mol)

wygaszanie ¹O₂



Second-order rate constants (k_q) for the carotenoid quenching of ¹O₂ in benzene.

| Carotenoid | n | k _q /10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹ |
|-----------------------|----|---|
| lycopene | 11 | 17.0 |
| β-carotene | 11 | 13.0 |
| zeaxanthin | 11 | 12.6 |
| Meso-zeaxanthin | 11 | 12.2 |
| α-carotene | 10 | 12.0 |
| lutein | 10 | 6.64 |
| septapreno-β-carotene | 9 | 1.38 |

rozp. micelle liposomy

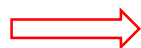
⇒ szybka reakcja/dobra ochrona
⇒ wolniejsza reakcja/słabsza ochrona

agregaty

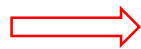
ex vivo

PSII

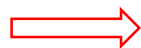
HeLa



brak reakcji/ochrona?



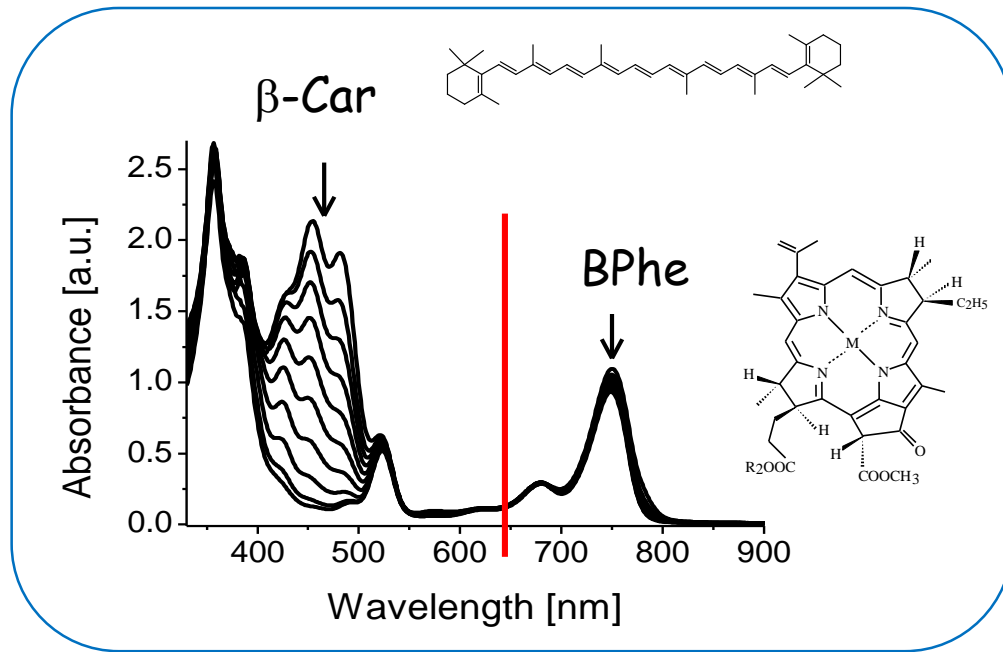
szybka reakcja/dobra ochrona



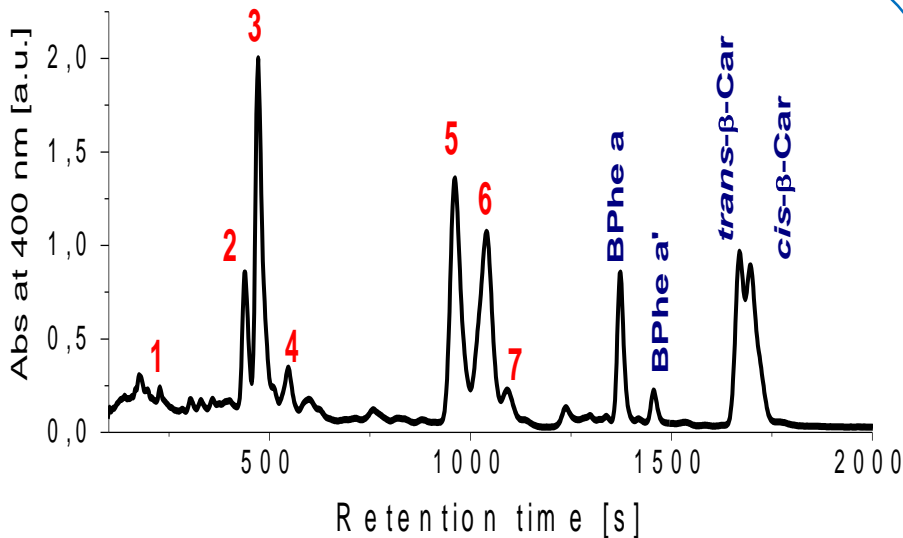
brak reakcji/brak ochrony

wygaszanie chemiczne

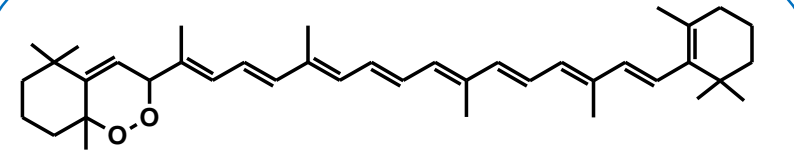
Oksygenacja β -karotenu
fotodegradacja Bphe



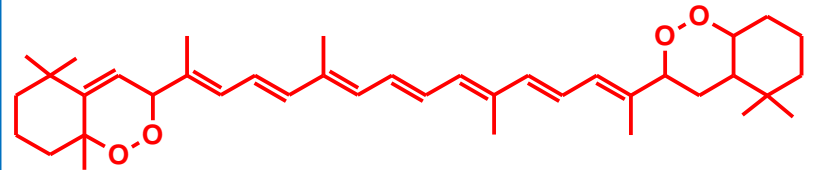
mechanizm
cykloaddycja?



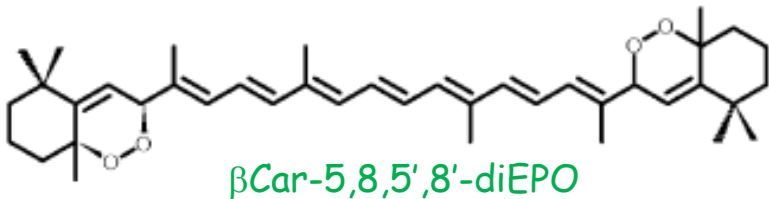
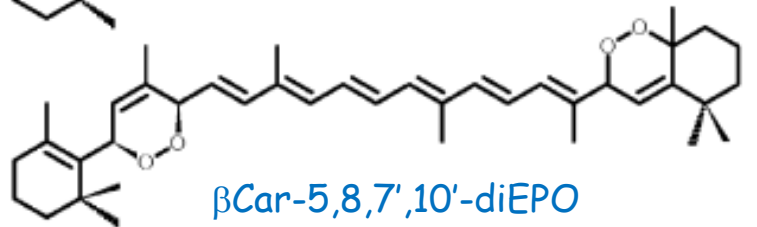
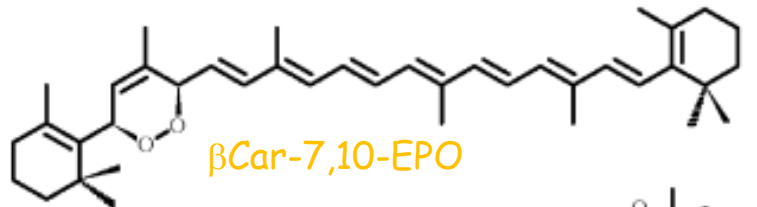
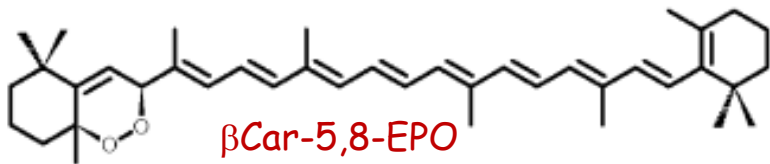
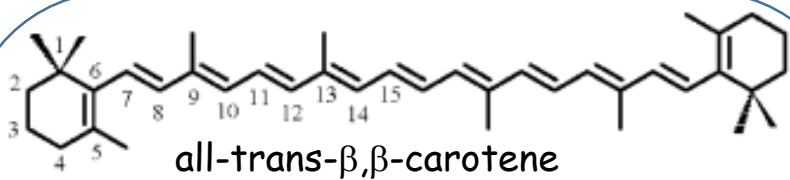
Analiza HPLC - składowanie mieszaniny poreakcyjnej.



5,8-endonadtlenek β -karotenu
(β Car-5,8-EPO)

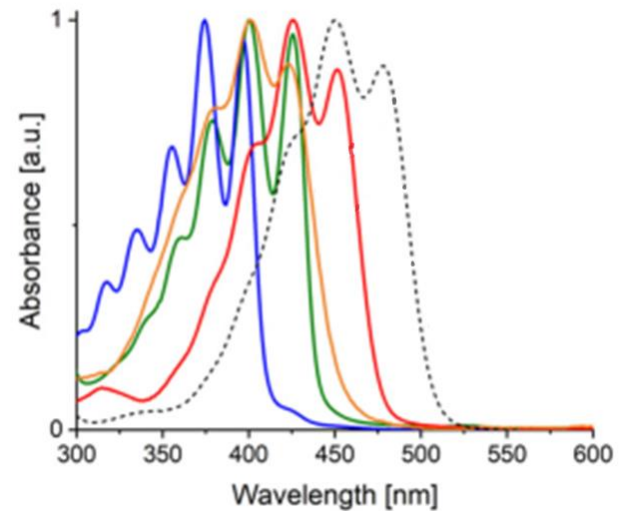


5,8,5',8'-diendonadtlenek β -karotenu
(β Car-5,8-diEPO)

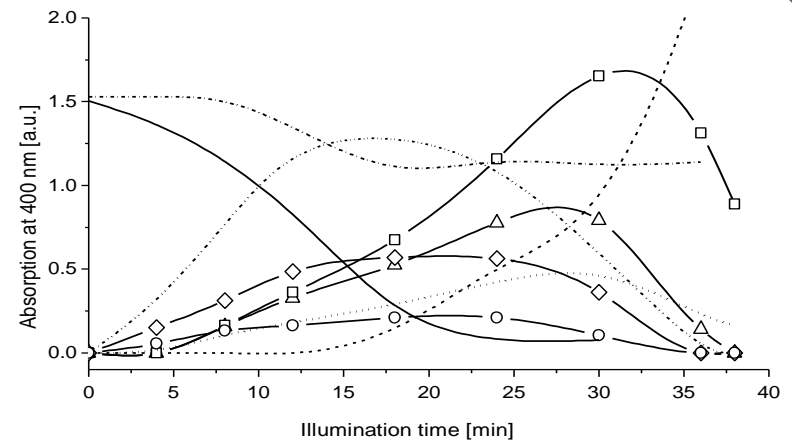


Struktury endonadtlenków karotenoidowych.

- źródło 1O_2 endonadtlenki
- rośliny - stres świetlny (β Car-EPOs)
wygaszanie chemiczne



Widma absorpcji β -karotenu i jego pochodnych (aceton).



Kinetyki degradacji β Car i powstawania produktów oksygenacji.

Cel

1. Określenie mechanizmu formowania i rozpadu EPOs
2. Udział $^1\text{O}_2$ w tym procesie

Rola 1O_2 w formowaniu EPOs

reakcja w warunkach obniżonego ciśnienia cząstkowego tlenu

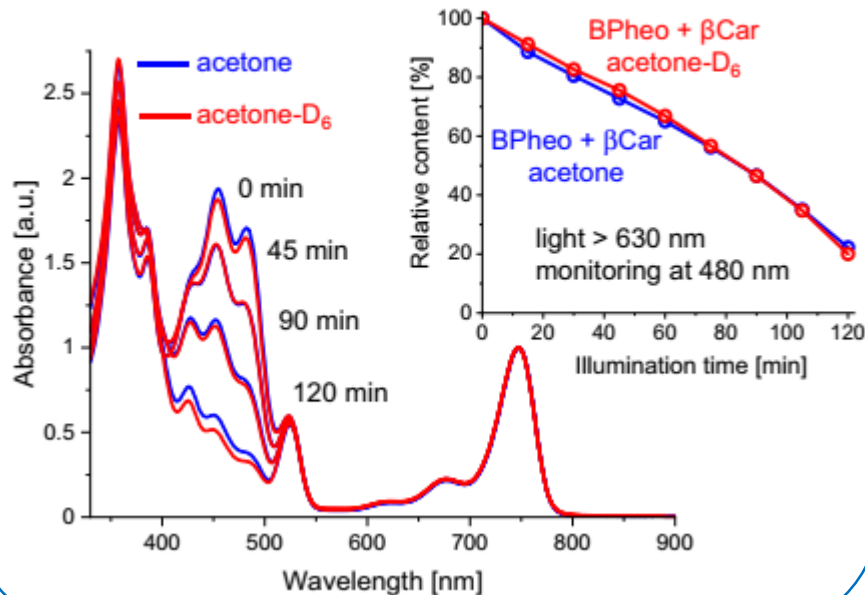
- DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2] oktan)
- BHT (butylohydroksytoluen)
- Ar, odgazowanie, pułapki chemiczne (Oxoid™ AnaeroGen™)
- aceton D_6

1O_2 :

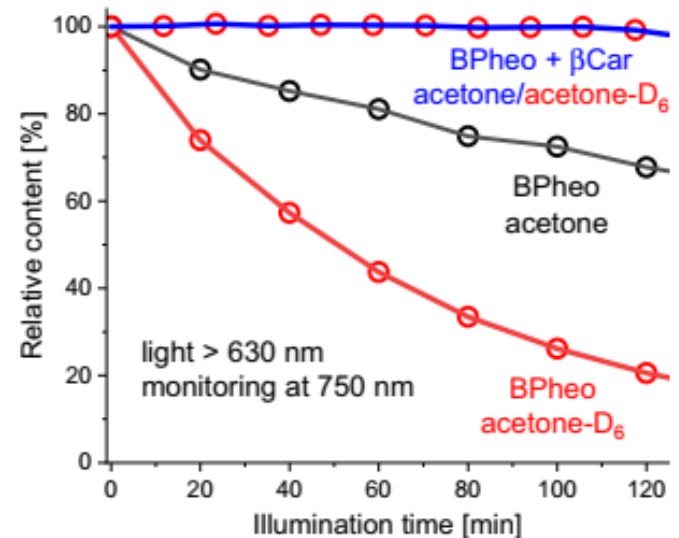
$\tau = \sim 50 \mu s$ aceton

$\tau = \sim 1000 \mu s$ aceton D_6

Photocatalytic oxygenation of β Car



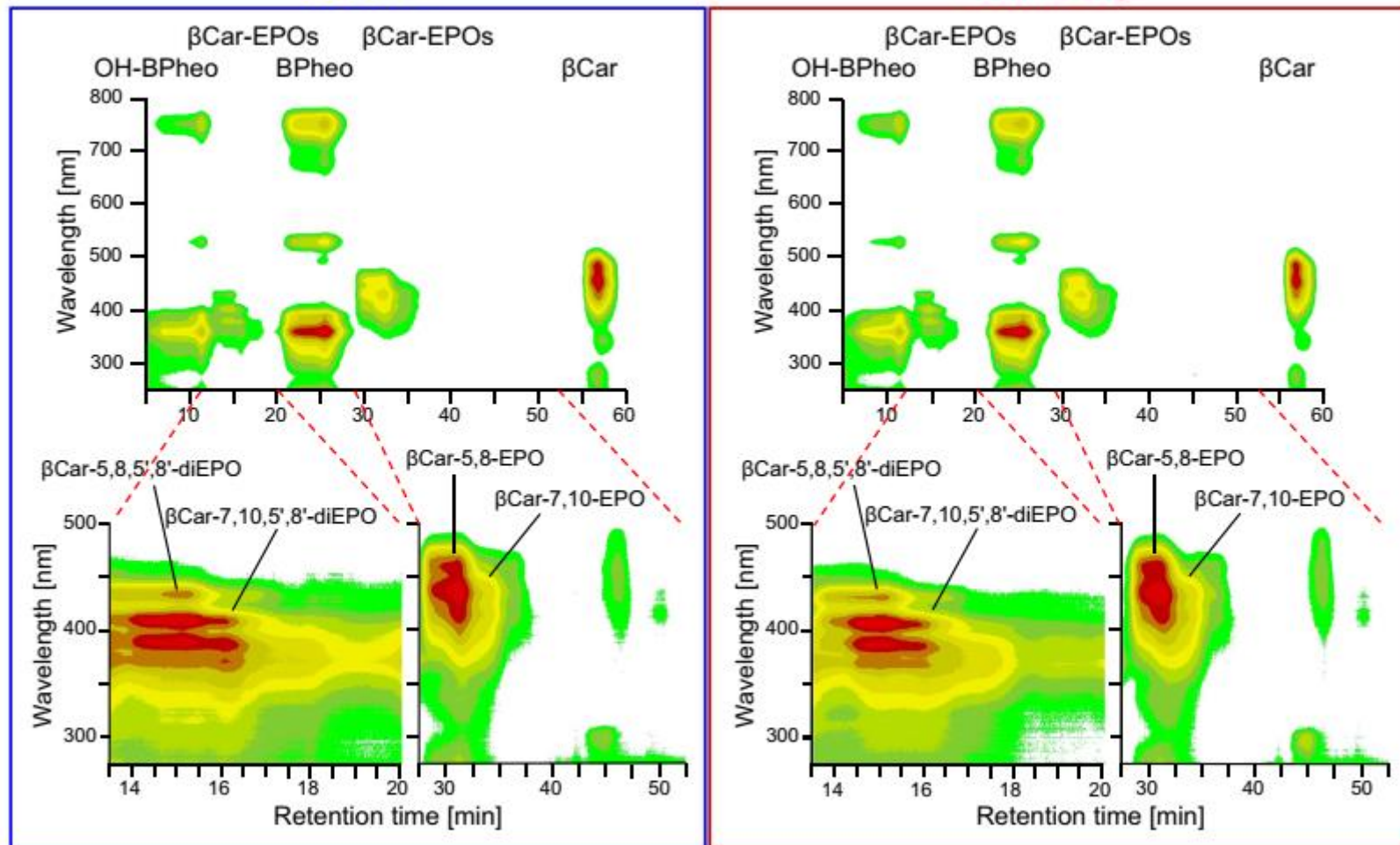
Photodegradation of BPheo



Photooxygenation pattern of β Car in acetone and deuterated acetone

acetone

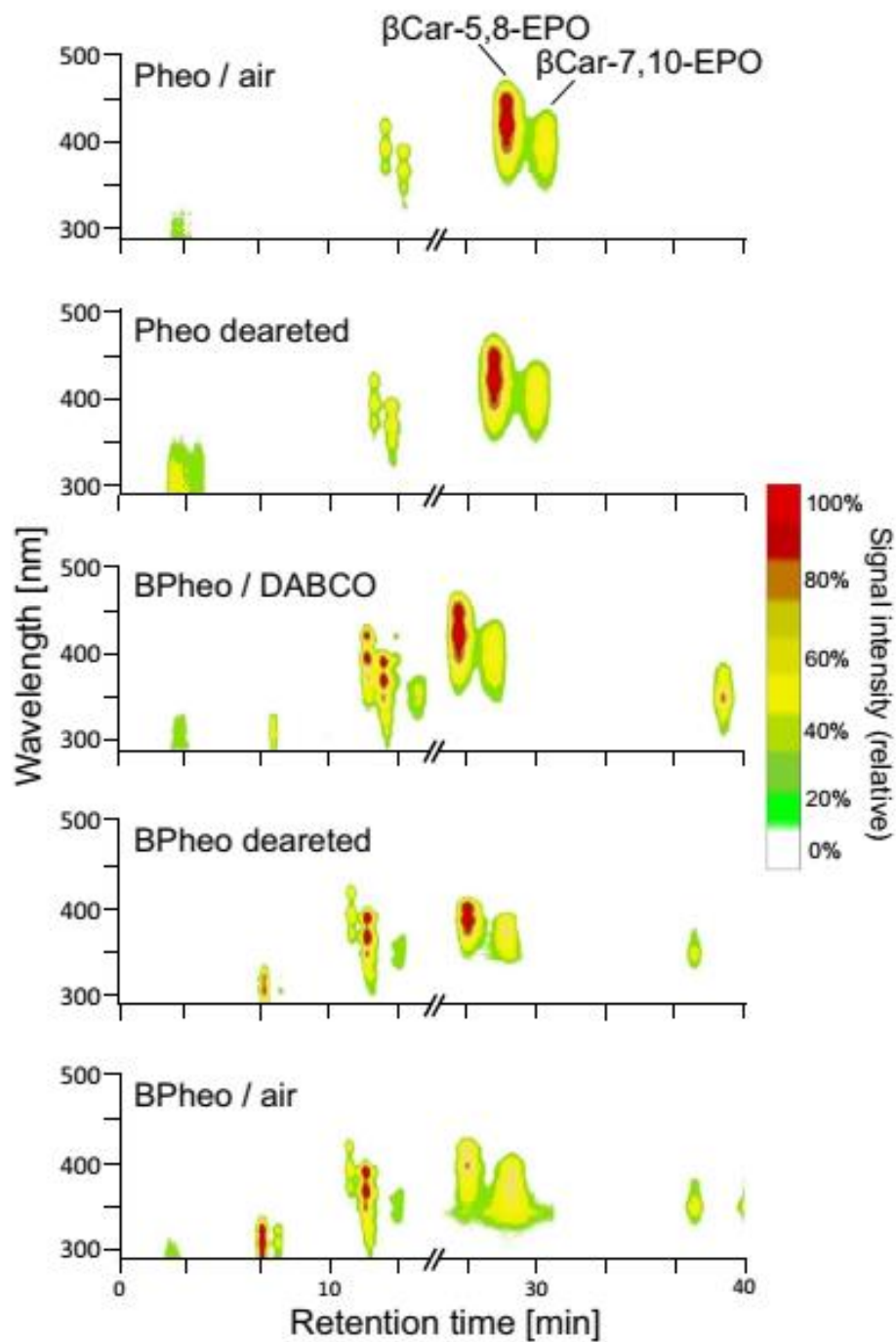
acetone-D₆



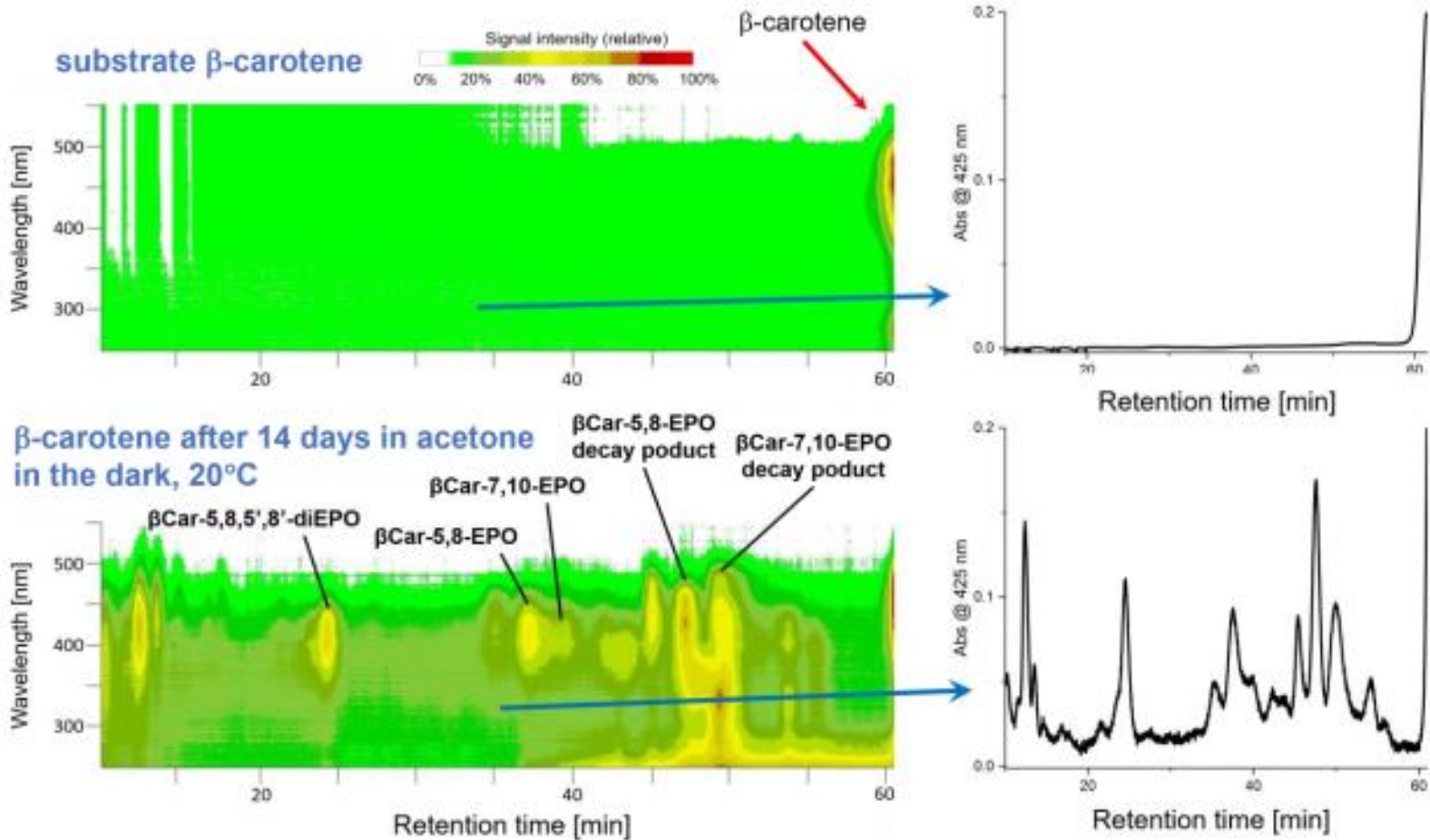
Signal intensity (relative)



Analiza HPLC.
Oksygenacja β Car w różnych warunkach wysycenia tlenem.



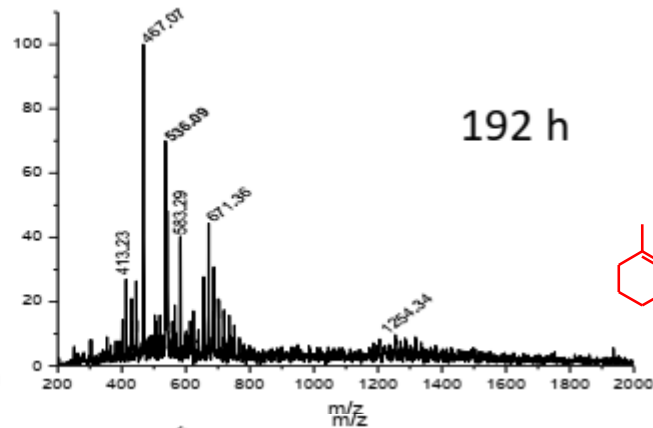
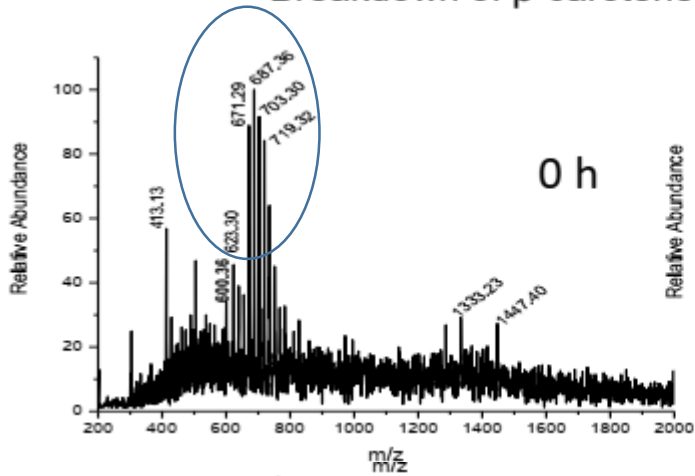
β Car



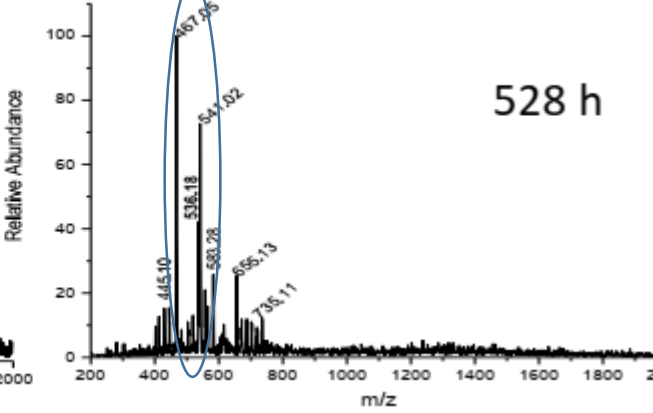
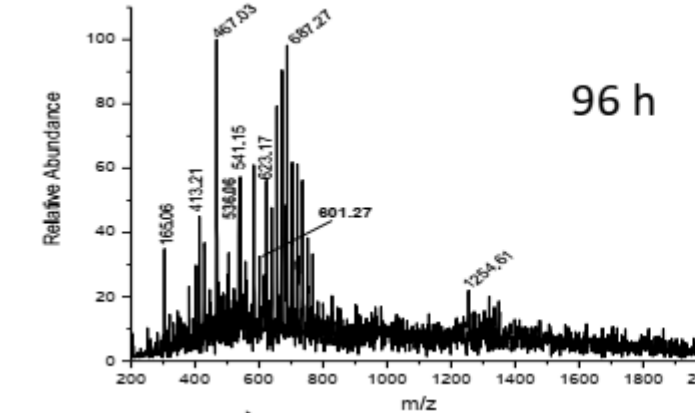
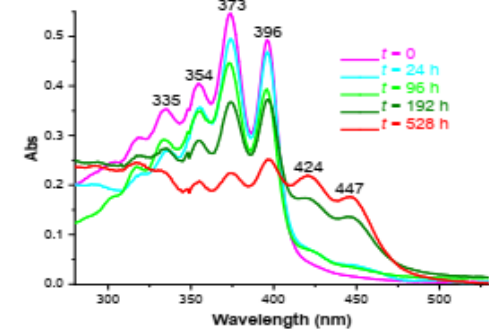
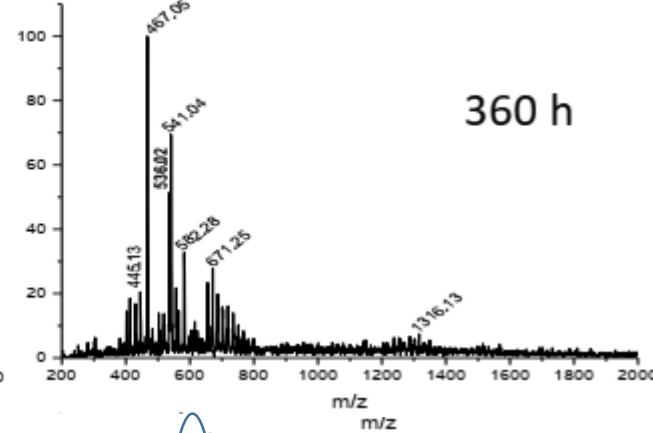
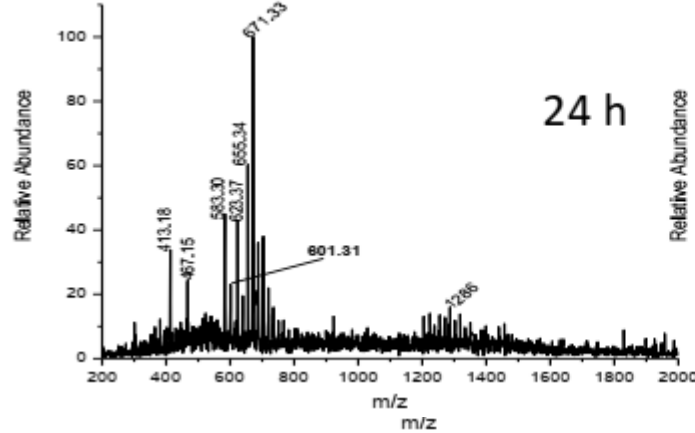
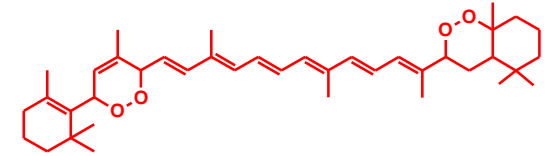
Oksygenacja β Car w ciemności.

Oksygenacja bez PS, światło białe lub czerwone.

Breakdown of β -carotene-5,8,7',10'-diendoperoxide

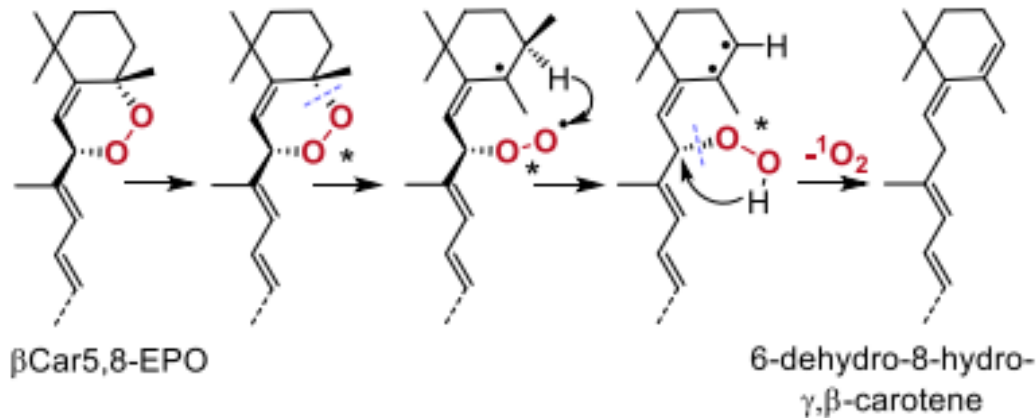


warunki:
metanol, ciemność, RT



stabilne
wolny rozkład

Rozpad EPOs - uwolnienie 1O_2 z utworzeniem izomerów β Car

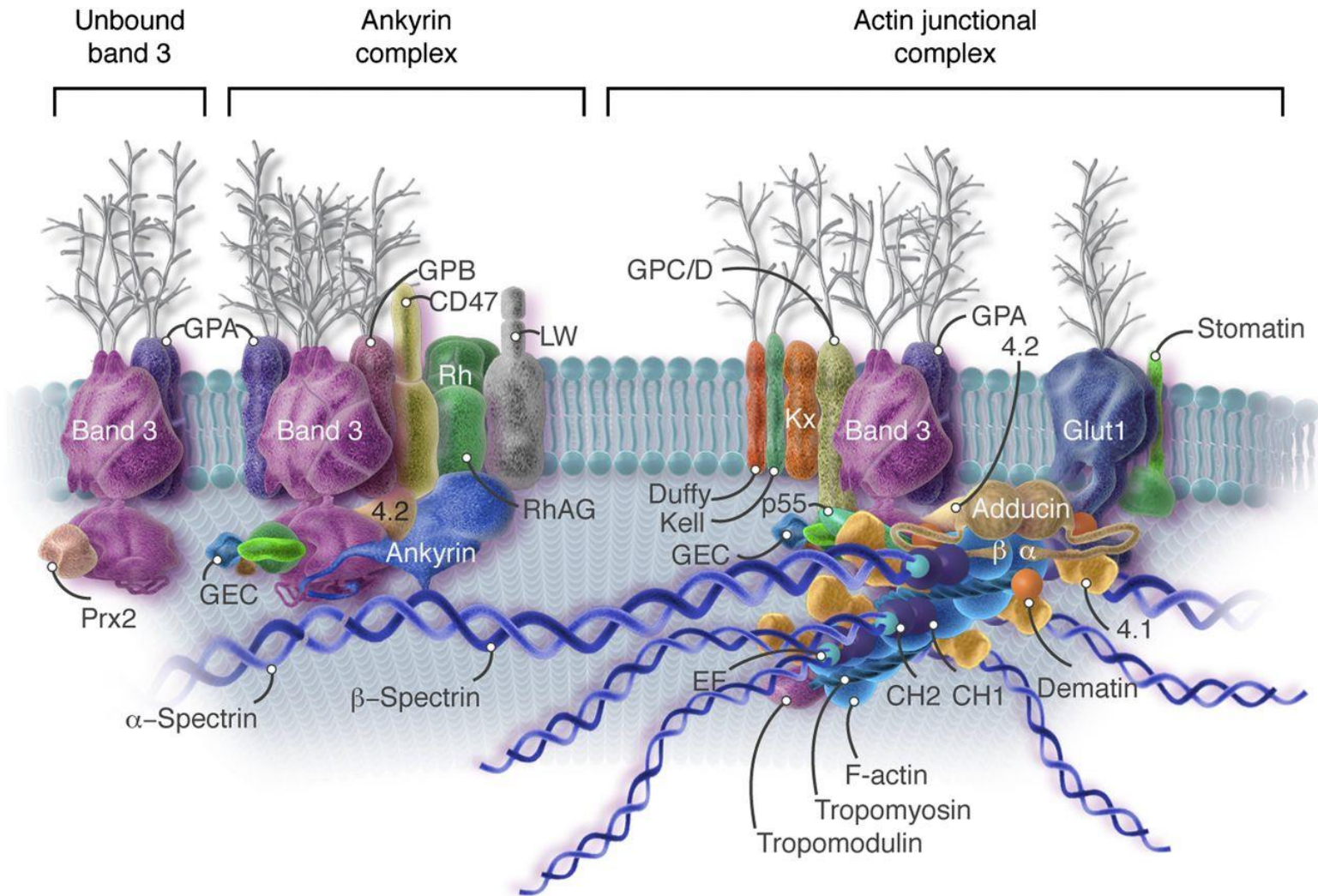


- fotoindukowany rozpad β Car-EPOs - generowanie wolnych rodników
- prooksydacyjna aktywność β Car - poprzez EPOs nawet przy braku katalizatora

- β Car-EPOs również mogą wzbudzać 1O_2

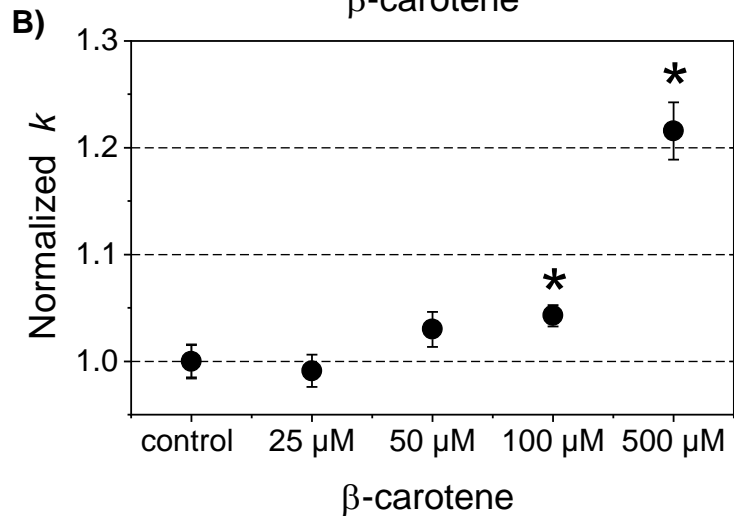
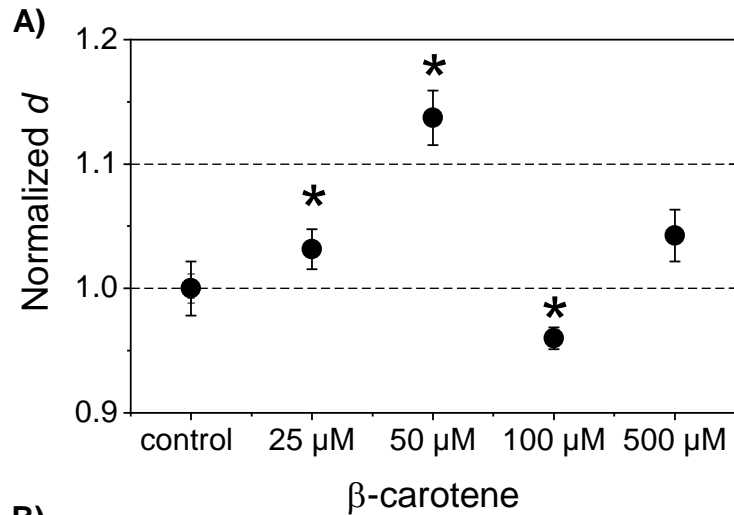
obliczenia teoretyczne

Rola strukturalna i stabilizacyjna



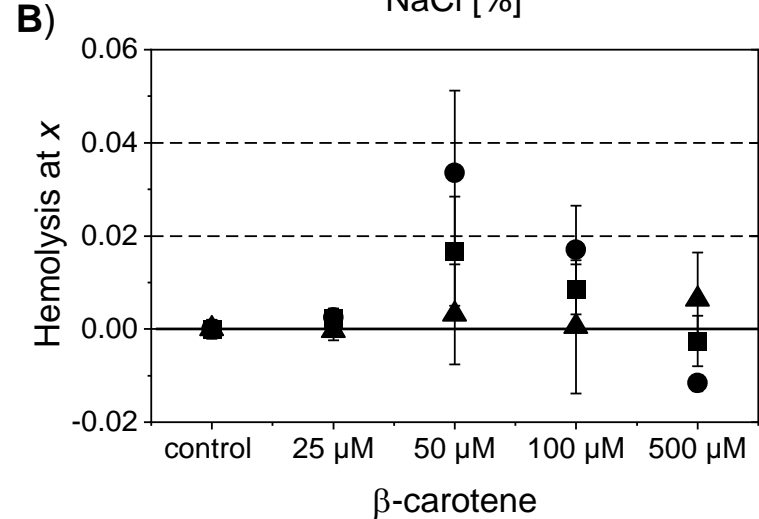
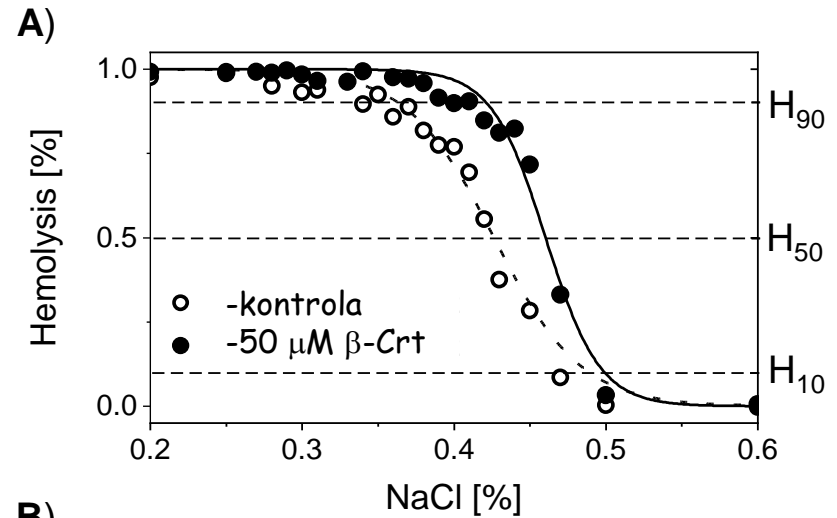
Błona komórkowa erytrocytów.

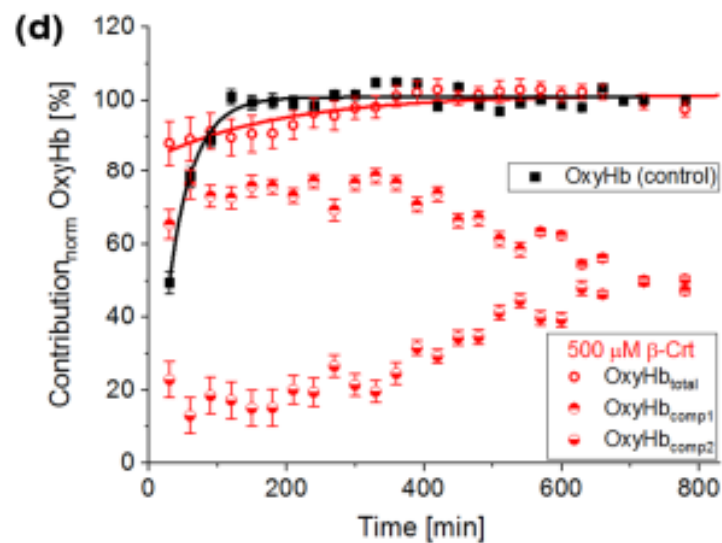
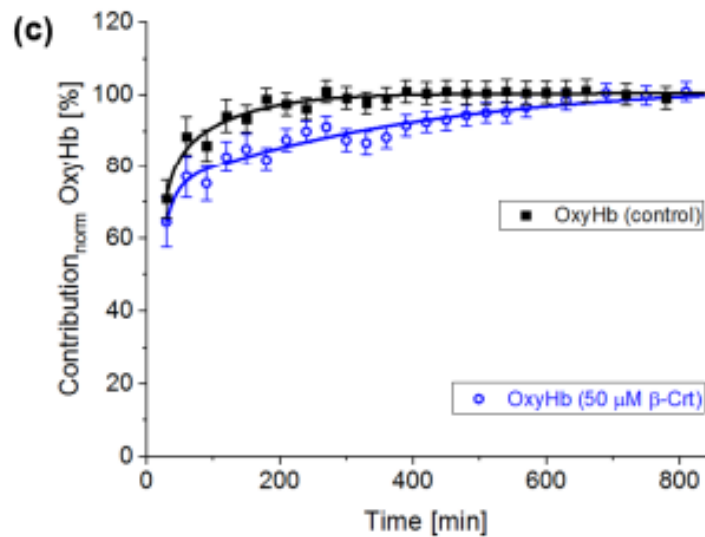
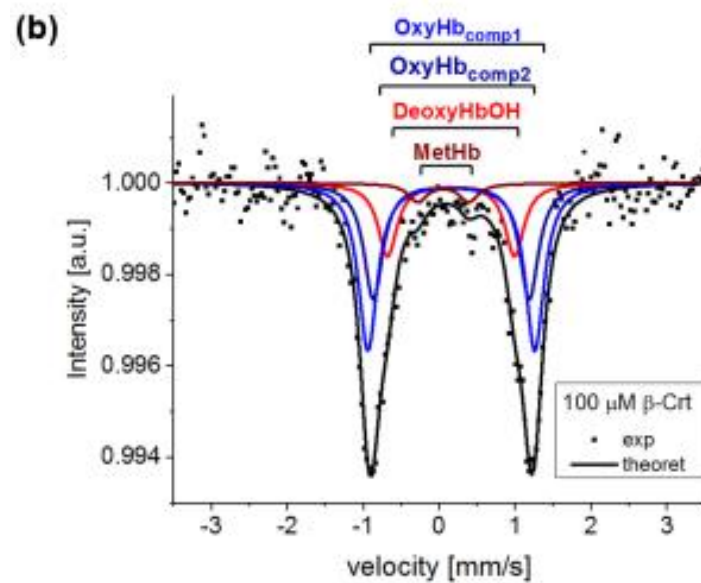
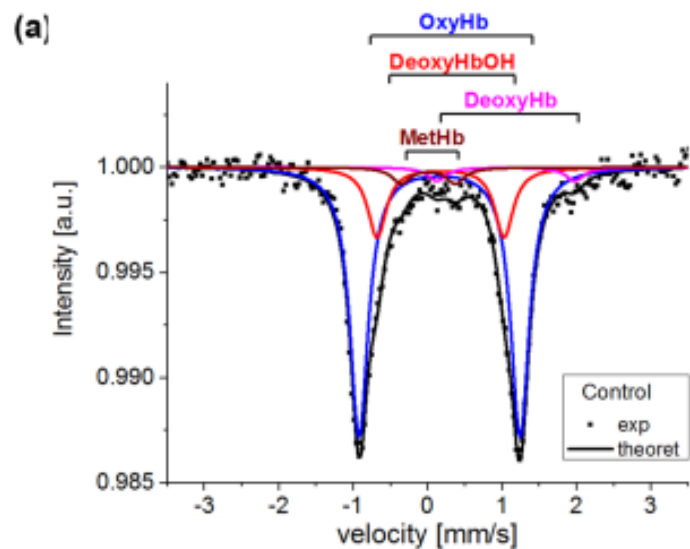
Zmiany parametrów morfotycznych erytrocytów



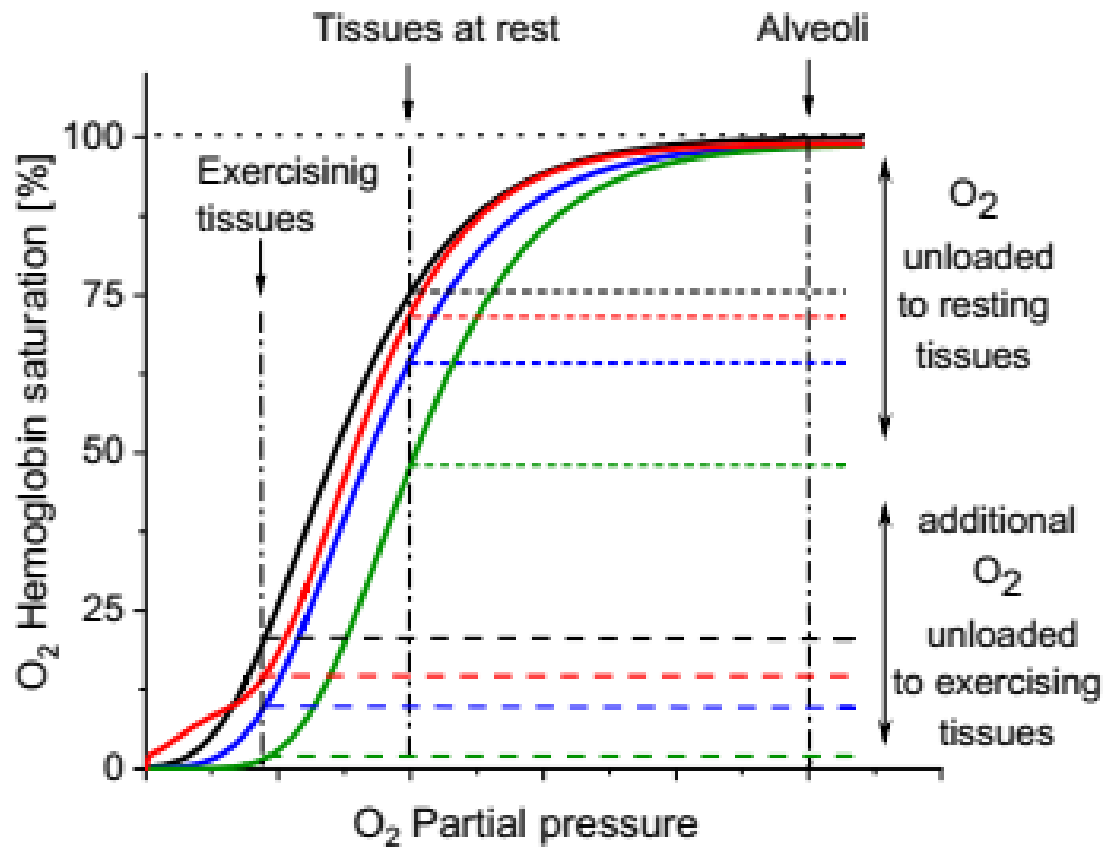
β Car wpływa na szkielet błonowy erytrocytów.

Stabilność osmotyczna erytrocytów





Zmiany w powinowactwie Hb do O_2 - wpływ β Car



Krzywe dysocjacji oxy-hemoglobiny.



prof. dr hab. Leszek Fiedor
WBBiB, UJ



dr Mariusz Pilch
WCh, UJ



prof. dr hab. Kvetoslava Burda
WFiIS, AGH

