

Naturfarben – weit mehr als nur Vorbild für Färben und Ästhetik

Stefan Beutner und Hans-Dieter Martin

Farbe ist überall, sie ist ein essentieller Bestandteil unserer Umwelt. Wir empfinden und nutzen sie als natürliches Ordnungskriterium und lassen durch sie komplexe und komplizierte Sachverhalte einfacher erscheinen. Farbe gehört zweifelsfrei zu den Umweltfaktoren, die die Entwicklung des Menschen wesentlich geprägt haben. Seit Anbeginn der Zivilisation versucht er, die Farbenpracht der Natur nachzuahmen. Das Verhältnis zur Farbe wird dabei zunächst von ästhetischen und rituellen Aspekten dominiert. Die Bedeutung dieser visuell-effektiven Eigenschaften von Farbe ist offensichtlich: Sie fördern die Kommunikation zwischen Lebewesen mit Hilfe deutlicher optischer Signale oder sie helfen beim Verbergen, wenn dies das Überleben sichert.



Abb. 1: Ein Beispiel für die Nutzung visuell-effektiver Eigenschaften natürlicher Farbstoffe zeigt die Orchidee *Ophrys apifera*, die *Bienen-Ragwurz*. Farbe und Gestalt der Blüten ähneln der einer weiblichen Langhornbiene, *Eucera longicornis*. Hierdurch werden u.a. Bienenmännchen angelockt, welche die Blüten bestäuben (*Peckhamsche Mimikry*).



Abb. 2: Die Signalfarben des *Regenbogen-Lorikeets*, *Trichoglossus haematodus*, entstehen aus dem Zusammenspiel physikalischer und chemischer Farben: Blau resultiert aus der Lichtstreuung und Grün aus ebendiesem Blau und einem zusätzlichen Gelbpigment. Gelb, Orange und Rot sind in der Regel auf Carotinoide, bei Papageien aber vermutlich auf unmethylierte Polyenfarbstoffe zurückzuführen.

Die Bedeutung von Farben ist jedoch umfassender und untrennbar mit dem Entstehen und der Entwicklung von Leben auf der Erde verbunden, da die Sonne die Quelle aller Energie für biologische Arbeiten aller Organismen ist. Die Nutzung dieser Energiequelle setzt die Sammlung und Speicherung von Sonnenlicht und dessen Umwandlung in chemische Energie voraus. Dies führte im Verlauf der Evolution zur Entwicklung und Optimierung von natürlichen Farbstoffen mit unterschiedlichen Funktionen. Ohne die photobiologischen, biochemischen und physiologischen Reaktionen und Funktionen dieser Farbstoffe wäre Leben, so wie wir es verstehen, nicht möglich.

Die Entwicklungsgeschichte dieser Farbstoffe reicht dabei bis zu den Wurzeln der erdgeschichtlichen Entwicklung. Die wahrscheinliche Evolution der natürlichen Farbstoffe ist in Abbildung 3 verdeutlicht. Man sieht, daß die visuell-effektiven Eigenschaften natürlicher Farbstoffe entwicklungsgeschichtlich gesehen erst seit kurzer Zeit von Bedeutung sind.

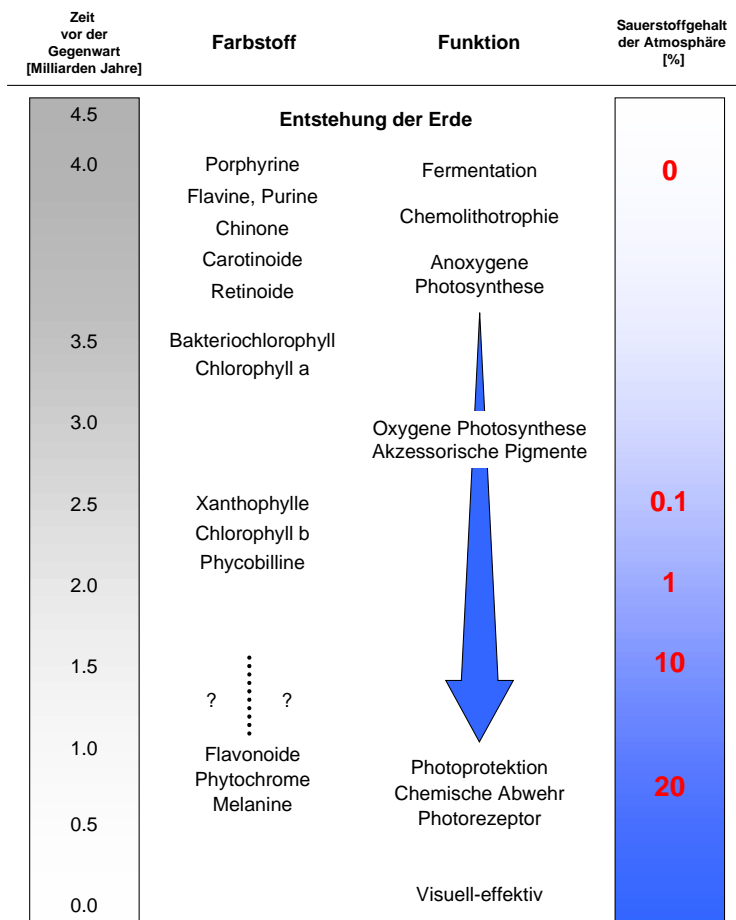


Abb. 3: Wahrscheinliche Evolution der natürlichen Farbstoffe

Im Verlauf der biotischen Evolution wurden für alle Wellenlängen der Sonnenstrahlung photobiologisch aktive Strukturen ausgebildet, die bei Bestrahlung eine definierte Reaktion initiieren (Abb. 4). Hierbei waren mehrfach gravierende Umstellungen notwendig, da sich die Zusammensetzung der Erdatmosphäre und damit unmittelbar verbunden die spektrale Intensitätsverteilung des Sonnenlichtes auf der Erdoberfläche stark verändert haben.

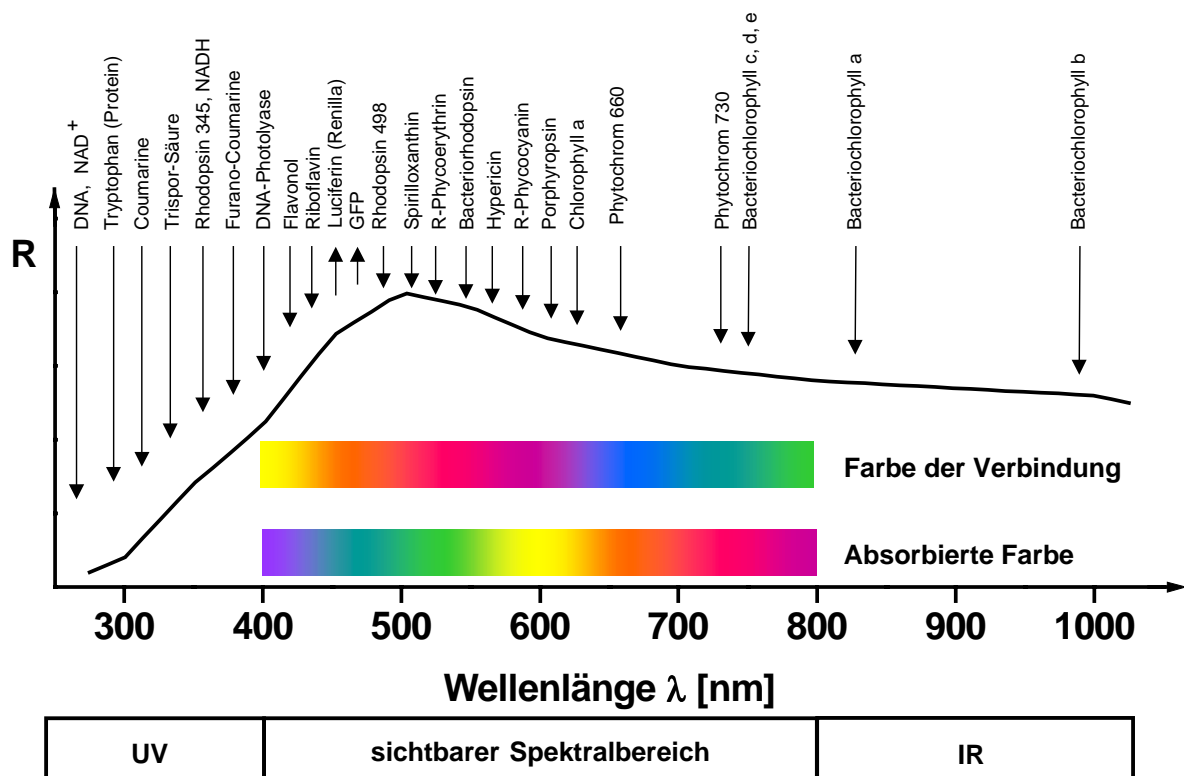


Abb. 4: Das photobiologische Spektrum zeigt bedeutende natürliche Farbstoffe und Chromophore zusammen mit der spektralen Intensitätsverteilung R des Sonnenlichts auf der Erdoberfläche.

Die Evolution hat sich jedoch nicht nur auf die Veränderung der farbgebenden Basisstrukturen (Chromophore) beschränkt, sondern auch den Aufbau von Proteinen, mit denen die Chromophore mitunter verbunden sind (Apoproteine), modifiziert. Durch das Binden an ein Apoprotein kann die Absorptionswellenlänge eines Chromophors stark verändert werden, so daß auch auf diesem Weg eine Optimierung der spektralen Anpassung eines Farbstoffs erzielt werden konnte.

Die Anzahl der dabei verwendeten Chromophore ist überraschend gering. Ein Grund für diese Sparsamkeit mag in der Tatsache zu suchen sein, daß die durch Absorption von Licht gebildeten angeregten Zustände der Farbstoffe auch schädliche Substanzen bilden können. Evolutionär gesehen war die Beschränkung auf eine überschaubare Zahl von Chromophoren vielleicht der effektivste Weg, die Produktion derartiger schädlicher Substanzen zu kontrollieren. Abbildung 5 gibt einen Überblick über die chemischen Strukturen der bedeutendsten Chromophore natürlicher Farbstoffe.

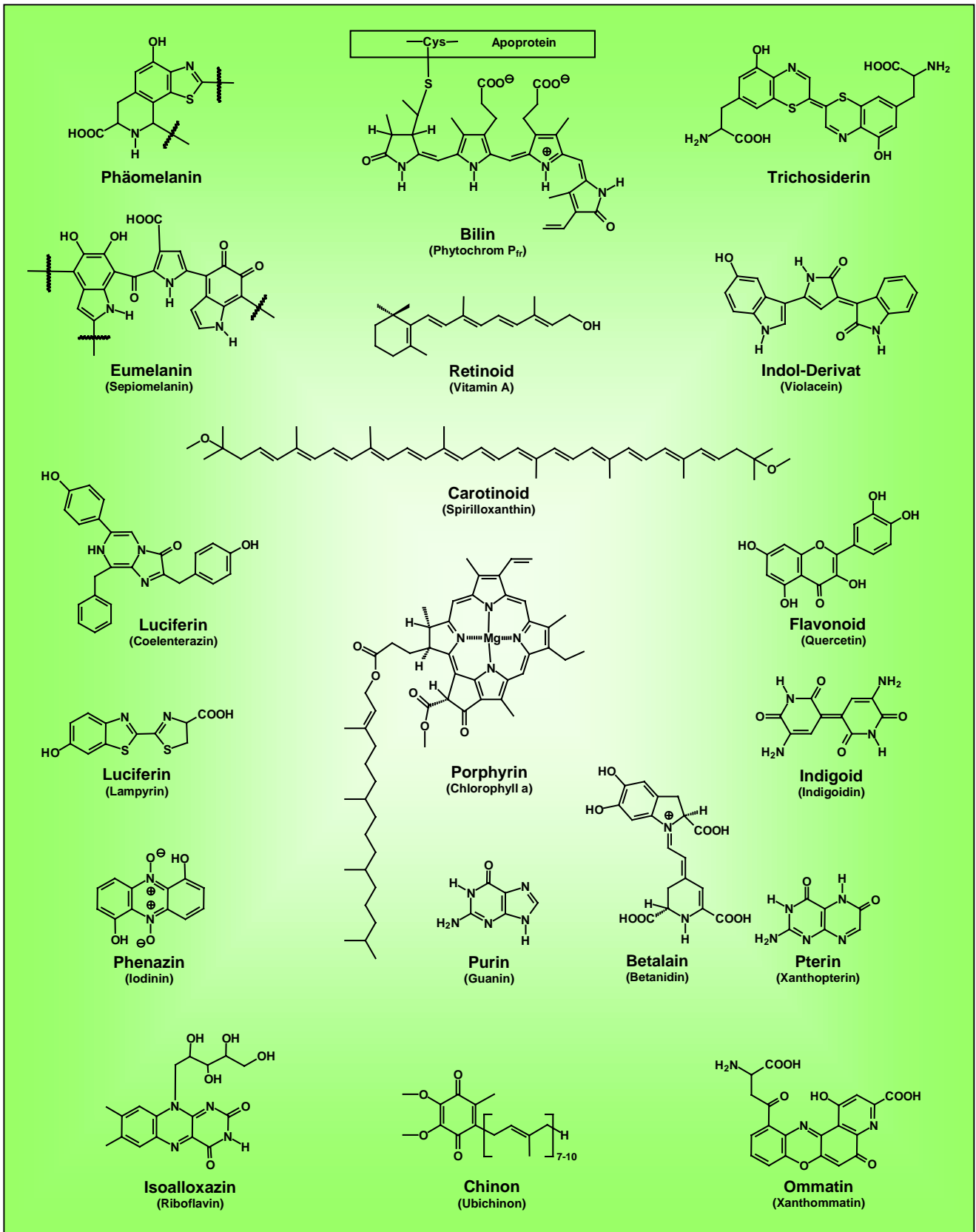


Abb. 5: Chemische Strukturen der bedeutendsten Chromophore natürlicher Farbstoffe am Beispiel ausgewählter Repräsentanten.

Das breite Verwendungsspektrum natürlicher Farbstoffe soll an wenigen ausgewählten Beispielen verdeutlicht werden.

Farbstoffe zur Energieumwandlung

Das sicherlich prominenteste Beispiel für die Umwandlung von Sonnenenergie in chemisch nutzbare Energie ist die Photosynthese. Hierbei wird mit Hilfe der absorbierten Strahlungsenergie organische Substanz in Form von Kohlenhydraten aus Kohlendioxid und Wasser gebildet.

Das photochemische Geschehen der Photosynthese bei höheren Pflanzen vollzieht sich in speziellen Strukturen, den Thylakoid-Membranen. In diesen Membranen sind alle zur Photosynthese benötigten Komponenten eingelagert. Die von speziellen Farbstoffen absorbierte Strahlungsenergie treibt zwei Photoreaktionen an, welche in supramolekularen Reaktionskomplexen ablaufen. Dort sind die Farbstoffe mit Proteinen assoziiert. Jedes dieser Photosysteme gliedert sich in ein Lichtsammlersystem und einen Kern-Komplex, welcher das eigentliche Reaktionszentrum umschließt.

Zentrale Bedeutung kommt bei diesem Prozeß den Chlorophyll-Farbstoffen zu, die in der Natur in verschiedenen Strukturen anzutreffen sind. Die grüne Blattfarbe vieler Pflanzen ergibt sich aus der Tatsache, daß Chlorophyll im Spektralbereich von 480 bis 550 nm kein Licht absorbiert. Das Licht dieses Spektralbereichs wird daher an den Blättern lediglich reflektiert und erzeugt beim Betrachter den Sinneseindruck grüner Farbe. Der Chromophor der Chlorophyll-Farbstoffe ist das aus vier Pyrrol-Ringen aufgebaute Porphyrin-System, welches mit Variationen in den Seitenketten und beim Metall-Zentralion an vielen biologisch relevanten Stellen zu finden ist (*Häm, Cobalmin* etc.).

Die große Bedeutung des Chlorophylls erklärt sich durch drei außergewöhnliche Eigenschaften:

1. Die spezifische Absorption sichtbarer Strahlung und die Ausbildung definierter Anregungszustände.
2. Die Fähigkeit zu energieliefernden, photochemischen Reaktionen.
3. Die effiziente Übernahme von Anregungsenergie von akzessorischen Pigmenten, sowie die Weitergabe von Anregungsenergie an vergleichbare Chromophore.

Zur Anregung des photosynthetischen Reaktionszentrums werden Photonen mit genau definierter Energie benötigt. Effiziente Photosynthese ist jedoch nur möglich, wenn Licht aus einem größeren Wellenlängenbereich das Reaktionszentrum antreiben kann. Evolutionär

gesehen war daher die Entwicklung von Lichtsammlersystemen von Vorteil. Sie absorbieren Licht eines größeren Spektralbereiches und leiten die so gewonnene Energie konzentriert und mit hoher Effizienz an das Reaktionszentrum weiter. Diese gerichtete Bewegung, der sich die aufgenommene Energie praktisch nicht mehr entziehen kann, ergibt sich aus dem Feinbau der Sammelsysteme, welcher ein optimales Zusammenspiel von Farbstoffen und Apoproteinen ermöglicht. Abbildung 6 verdeutlicht diesen Feinbau am Beispiel der Struktur des Lichtsammelkomplexes IIb (LHC IIb). Zusammen mit weiteren Farbstoff-Protein-Komplexen bildet LHC IIb das Lichtsammelsystem des Photosystems II.

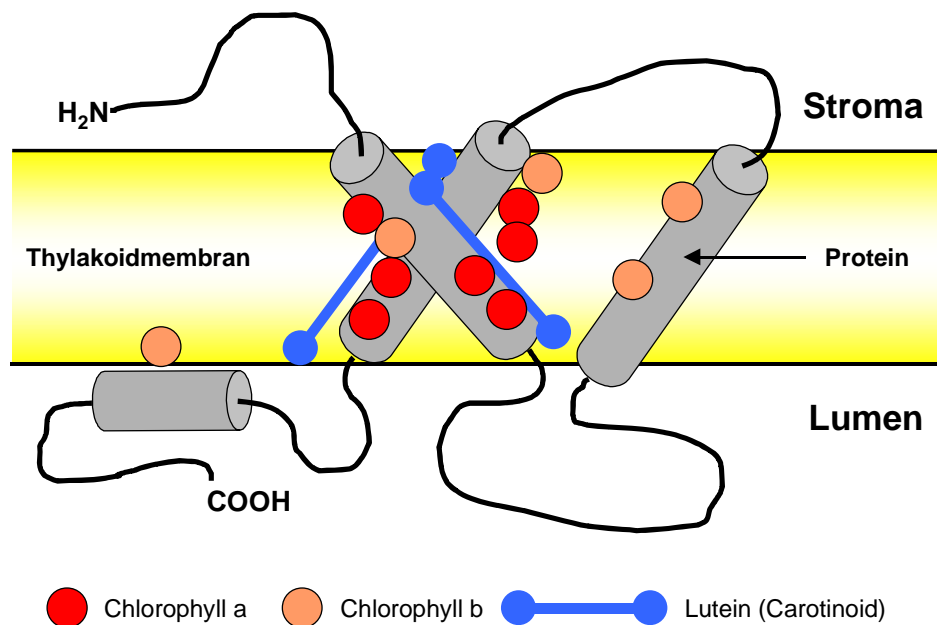


Abb. 6: Modell des Lichtsammelkomplexes LHC IIb, ein Monomer ist hier dargestellt (nach Kühlbrandt et al.)

Man sieht, daß neben Chlorophyll-Farbstoffen auch Carotinoide am Aufbau des Komplexes beteiligt sind. Durch diese Farbstoffe wird nicht nur der Absorptionsbereich des Komplexes erweitert, sie gewährleisten vielmehr auch Schutz vor photooxidativer Zerstörung.

Farbstoffe als Lichtschutzsubstanzen

Carotinoide sind gelbe bis rote Polyfarbstoffe. Auf Grund ihrer sehr guten Fettlöslichkeit werden sie den Lipochromen zugeordnet. Im Herbst, wenn die Produktion von Chlorophyllen in den Blättern zurückgeht, zeigt sich die Anwesenheit von Carotinoiden in der gelben Laubfärbung. Daneben sind Carotinoide in den Chromoplasten von Blüten und Früchten anzutreffen. Dort sind sie z.B. für die Farbe der Karotte (β -Carotin), der Tomate (Lycopin)

oder von Mais (Zeaxanthin) verantwortlich. Außerdem findet man sie in tierischen Organismen, wo sie erkennbar z.B. die Färbung des Lachsflisches (Astaxanthin) verursachen.

Die Bedeutung der Carotinoide als Lichtschutzsubstanzen zeigt sich bei Albino-Mutanten von photosynthetisch aktiven Organismen, bei denen eine ausreichende Produktion von Carotinoiden gestört ist. Sie unterliegen bei Anwesenheit von Sauerstoff einer Photodestruktion. Ursache dieser Zerstörung ist die Fähigkeit des Chlorophylls, unter Lichtbestrahlung auch die Entstehung von toxischen Substanzen zu fördern. Hier sind vor allem aktivierte, d.h. reaktionsfähigere, Formen von Sauerstoff, wie z.B. Singulett-Sauerstoff, von Bedeutung.

Die Reaktionsträgheit von molekularem Sauerstoff in Oxidationsreaktionen ergibt sich aus der Tatsache, daß sein Grundzustand ein Triplettzustand ($^3\text{O}_2$) ist, dessen Reduktion mit einem Elektron energetisch ungünstig ist. Durch geeignete Zufuhr einer Energie von 94 KJ / Mol kann er in einen Singulettzustand ($^1\text{O}_2^*$) angeregt werden, in dem er nun außerordentlich reaktionsfähig und oxidativ aggressiv ist. Singulett-Sauerstoff kann daher effizient zellschädigende Oxidationen auslösen.

Eine wirkungsvolle Form der Bildung von Singulett-Sauerstoff ist die sensibilisierte Bestrahlung. Hierbei wird ein geeigneter Sensibilisator (z.B. ein Chlorophyll) durch Lichtabsorption angeregt, wechselt durch Inter-System-Crossing (ISC) in den Triplettzustand und überträgt von dort Energie und Impuls auf molekularen Sauerstoff.

Carotinoide sind in der Lage, nicht nur die Anregungsenergie des 1. Triplettzustandes (T_1) vom Chlorophyll zu übernehmen und auf unschädlichen Wegen abzubauen, sie sind vielmehr befähigt, gebildeten Singulett-Sauerstoff wirkungsvoll zu desaktivieren (Abb. 7). Bei diesem physikalischen Desaktivieren sind Carotinoide die effektivsten Naturstoffe. Die Geschwindigkeit, mit der sie Singulett-Sauerstoff abbauen, liegt im Bereich der Diffusionskontrolle, was bedeutet, daß jeder Zusammenstoß eines Carotinoids mit Singulett-Sauerstoff zu dessen Desaktivierung führt.

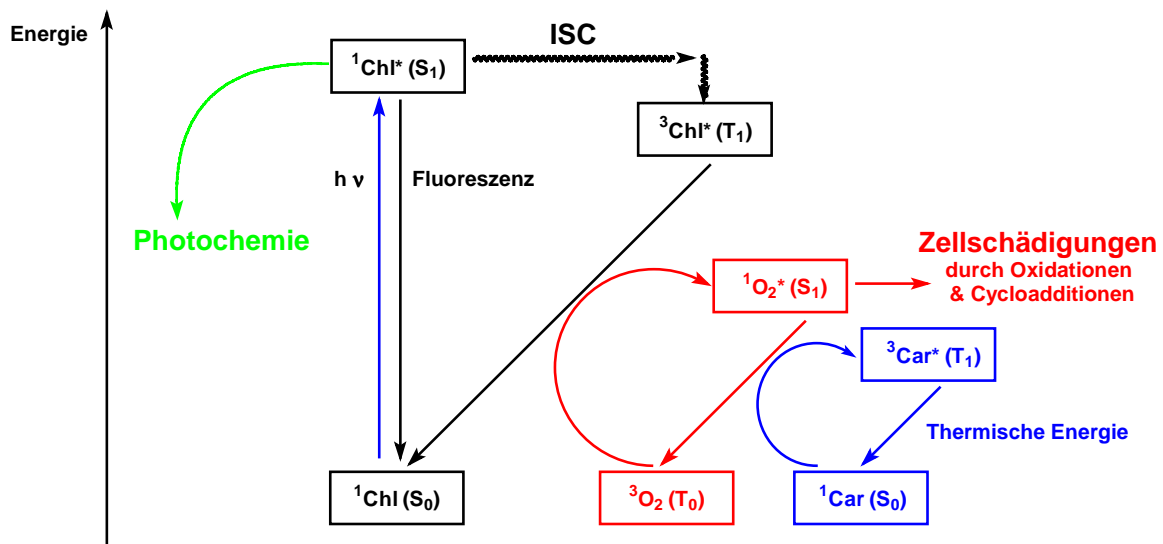


Abb. 7: Lichtschutz durch Carotinoide. Modell der Bildung von reaktivem Singulett-Sauerstoff durch sensibilisierte Bestrahlung und der physikalischen Desaktivierung durch Carotinoide.

Neben diesen physikalischen Schutzfunktionen übernehmen Carotinoide auch weitere antioxidative Aufgaben, indem sie in chemischen Reaktionen schädliche Radikale abfangen und desaktivieren. Anders als bei den physikalischen Desaktivierungsprozessen, bei denen alle tiefenfarbigen Carotinoide praktisch gleich gute Eigenschaften besitzen, ist die Fähigkeit, Radikale abzufangen und unschädlich zu machen, jedoch stark von der chemischen Struktur des Carotinoids abhängig (Abb. 8).

So sind z.B. β -Carotin oder Lycopin bei oxidativen Radikalkettenreaktionen bedeutend schwächere Antioxidantien als Carotinoide mit konjugierten Oxo-Substituenten in den Endgruppen (z.B. Astaxanthin). β -Carotin zeigt in Laborversuchen mit hohen Carotinoidkonzentrationen und hohen Sauerstoffdrücken zwar eine Tendenz zum oxidationsfördernden Verhalten; der antioxidative Bereich wird - absolut gesehen - allerdings auch unter diesen extremen Bedingungen nicht völlig verlassen.

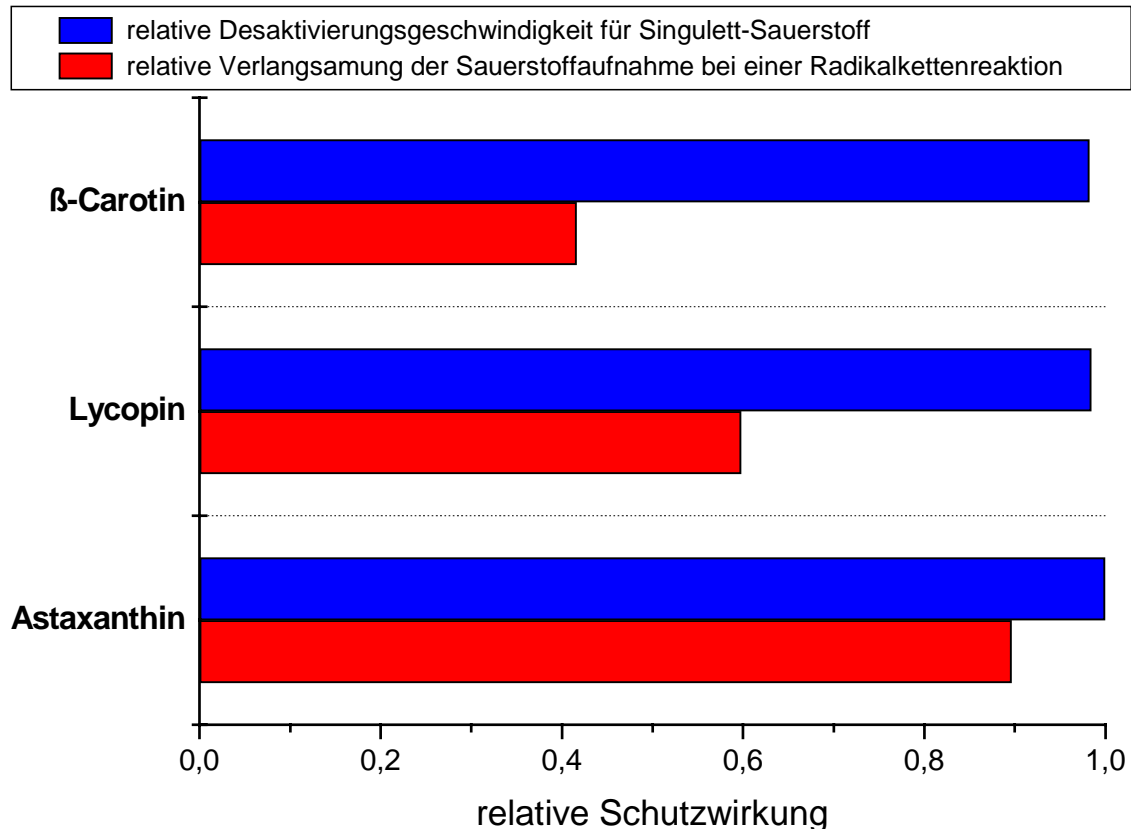


Abb. 8: Gegenüberstellung der relativen Schutzwirkung von Carotinoiden bei Oxidationsprozessen. Je größer der Wert der relativen Schutzwirkung, desto stärker wird der zugehörige Oxidationsprozeß gehemmt. Die relative Desaktivierungsgeschwindigkeit für Singulett-Sauerstoff ergibt sich aus der Normierung gemessener bimolekularer Geschwindigkeitskonstanten für die Desaktivierung von Singulett-Sauerstoff auf die maximale Diffusionsgeschwindigkeit in dem bei den Messungen verwendeten Lösungsmittel. Die relative Verlangsamung der Sauerstoffaufnahme bei einer Radikalkettenreaktion wird durch Bezug gemessener Geschwindigkeiten auf die Geschwindigkeit der Reaktion mit dem bisher besten carotinoiden Antioxidationsmittel (Actinioerythrol) erhalten.

Eine andere Klasse von natürlichen Farbstoffen, die ebenfalls als Lichtschutzsubstanzen von Bedeutung sind, sind die Flavonoide. Diese Farbstoffe bilden die wichtigste und umfangreichste Gruppe pflanzlicher Phenole. Viele Flavonoide liegen als Glykoside, also an Zucker gebunden, vor. Wegen der so gegebenen guten Wasserlöslichkeit sind sie häufig in den Vakuolen anzutreffen. Die visuell-effektiven Eigenschaften dieser Farbstoffe werden in der Natur für Blüten-, Früchte- und Blattfarben genutzt. Auch der Mensch hat die Farbigeit der Flavonoide in der vorindustriellen Zeit zur Textilfärbung genutzt (z.B. Quercetin aus *Quercus tinctoria nigra*, Luteolin aus *Reseda luteola*), bevor ihm durch synthetische Verbindungen Farbstoffe mit besseren Eigenschaften zur Verfügung standen.

Das Spektrum der Eigenschaften von Flavonoiden ist jedoch weitaus umfassender. Sie besitzen nachweislich z.B. antimutagene Eigenschaften, antioxidative Fähigkeiten und Lichtschutzfunktionen.

Ein erster Hinweis auf die Bedeutung der Flavonoide als Lichtschutzsubstanzen ist die Tatsache, daß ihre Biosynthese mit UV-Licht stimuliert werden kann. Ein weiteres Indiz ist die Beobachtung, daß Mutanten, deren Flavonoidproduktion eingeschränkt ist, sehr empfindlich gegenüber UV-Licht sind. Anders als bei den Carotinoiden, bei denen überwiegend chemische Reaktionen den Lichtschutz gewährleisten, ergibt sich die Lichtschutzfunktion der Flavonoide u.a. aus ihren starken Absorptionen im UV-Spektralbereich. Flavonoide absorbieren hierdurch UV-Strahlung und wandeln diese in Wärme um, ohne daß diese bei anderen Molekülen schädliche Photoreaktionen initiieren kann.

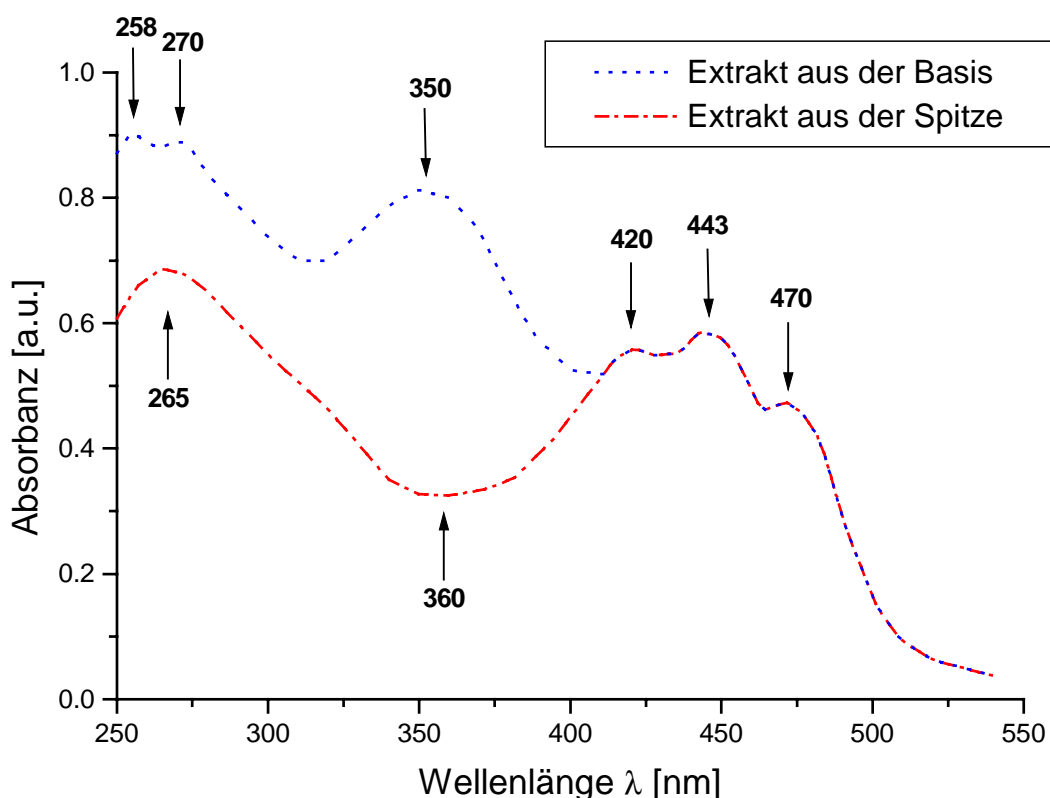


Abb. 9: UV-Vis-Spektrum des Extraktes aus Basis und Spitze von Blütenblättern: Strahlenblüten des Korbblütlers *Rauher Sonnenhut, Rudbeckia hirta* (nach D. Heß)

Funktionale und visuell-effektive Eigenschaften können auch gleichzeitig genutzt werden. Ein Beispiel eines derartigen Zusammenspiels ist mit Hilfe von Abbildung 9 veranschaulicht.

Dort ist das UV-Vis-Spektrum des Extraktes von Blütenblättern dargestellt. Man sieht deutliche Unterschiede zwischen dem Extrakt aus der Blütenspitze und dem der Blütenbasis.

Beide Extrakte zeigen starke Absorptionen im UV-B-Bereich (ca. 270 nm), die hohe Konzentrationen von Flavonoiden im Blütenblatt anzeigen. Diese Farbstoffe dienen sicherlich dem Lichtschutz.

Außerdem sind im Absorptionsspektrum beider Extrakte für Carotinoide typische Absorptionsbanden bei 420, 443 und 470 nm zu erkennen. Hierdurch wird das Blütenblatt gelb gefärbt und visuell deutlich vom Rest der Pflanze abgegrenzt. Im Spektrum des Extraktes der Blütenbasis ist bei 350 nm eine ebenfalls durch Flavonoide hervorgerufene zusätzliche Absorptionsbande vorhanden. Da diese Absorption im UV-Bereich liegt, ist sie für das menschliche Auge nicht sichtbar. Sie hat daher für einen menschlichen Betrachter keinerlei Auswirkungen auf die Blütenfarbe. Insekten, deren Augen auch in diesem Spektralbereich sensitiv sind, werden hierdurch jedoch ins Innere der Blüte geleitet.



Abb. 10: Die Sonnenblume, *Helianthus*, als Beispiel für einen Korbblütler mit Strahlen- und Scheibenblüten

Die Natur als Vorbild

Die Liste von Beispielen, bei denen in der Natur die visuell-effektiven Eigenschaften von Farbstoffen eine Rolle spielen, ließe sich endlos fortsetzen. Ebenso interessant sind jedoch

sicherlich Beispiele, bei denen wir aus der Verwendung von Farbstoffen in der Natur Lösungen für unsere Probleme ableiten können.

Auf Grund ihrer herausragenden Bedeutung sind hier sicherlich Möglichkeiten zur Vorbeugung und Heilung ernsthafter Krankheiten, z.B. Krebs, zu nennen. Epidemiologische Studien belegen, daß ein regelmäßiger und hoher Konsum von frischem Obst und Gemüse das Risiko, an Krebs zu erkranken, vermindert. Durch eine solche Diät werden große Mengen an natürlichen Farbstoffen aufgenommen. Für zahlreiche dieser Farbstoffe konnte gezeigt werden, daß sie die Entstehung von Krebs präventiv hemmen. Hier sind z.B. Retinoide (Vitamin A), Flavonoide (Quercetin, Rutin, Tangeretin, Nobiletin) oder Carotinoide (β -Carotin, Lycopin, Astaxanthin) zu nennen.



Abb. 11: Nahezu alle Farben des Spektrums sind in Früchten und Gemüse vertreten. Viele neue Untersuchungen zeigen, daß sie nicht nur – appetitlich wirkend – zur Samenverbreitung dienen, sondern – nach dem Motto "je bunter, desto besser" – präventiv das Entstehen ernsthafter Erkrankungen verhindern helfen.

Die z.T. widersprüchlichen Ergebnisse einiger epidemiologischer Studien mit reinem β -Carotin und weiteren Wirkstoffen (z.B. *CARET*, *ATBC (The Finnish Trial)*) an stark vorbelasteten Teilnehmern (Raucher, Asbestarbeiter) dürfen dabei keinesfalls als grundsätzliches Argument gegen die präventiven Eigenschaften der Carotinoide verallgemeinert werden.

Kürzlich wurde in Untersuchungen gezeigt, daß die antioxidativen Eigenschaften von Carotinoiden, Flavonoiden, Phenolen und Indigoiden durch geeignete Meßmethoden (Assays) quantitativ beschrieben und verglichen werden können. Dabei werden Reaktivitäten sowohl gegen Grundzustandsradikale als auch gegen angeregte Zustände adäquat erfaßt.

Die bemerkenswerte Rolle von β -Carotin als ein "ungewöhnliches Antioxidans" (Burton, Ingold, 1984) in Reaktionen mit variablem Sauerstoffdruck wird nun klarer verstanden. Der sogenannte "prooxidative Effekt" betrifft im wesentlichen das Antioxidans selbst, kein oder vernachlässigbarer oxidativer Abbau erfolgt an den Substraten (z.B. Lipide, Fettsäuren etc) in diesen Experimenten. Ganz grob kann man drei Kategorien von Antioxidantien klassifizieren: 1. Exzellente Antioxidantien, die angeregte Zustände ebenso wie radikalische Grundzustände perfekt löschen (z.B. Actinioerythrol oder Astaxanthin), 2. Gute Antioxidantien, die die Peroxidbildung stark inhibieren, aber angeregte Zustände etwas weniger effizient deaktivieren (z.B. Flavonole, Tocopherole) oder welche sich selbst relativ rasch oxidativ abbauen (z.B. β -Carotin, Lycopin), 3. Moderate Antioxidantien, die sich in beiden Reaktivitäten nicht sonderlich auszeichnen (z.B. ζ -Carotin, Flavon).

"Ungewöhnlich" an β -Carotin und Lycopin und ihren Verwandten aus der Gruppe 2 ist daher lediglich, daß diese Carotinoide labiler und kurzlebiger sind als die stabilen, langlebigen Vertreter aus Kategorie 1 (z.B. Astaxanthin).

Ferner ist nun gesichert, daß Carotinoide auch andere, zusätzliche Schutzfunktionen bei der Cancerogenese ausüben, die die antioxidativen Eigenschaften ergänzen, z.B. Unterstützung der Zell-Zell-Kommunikation, der Reparatur geschädigter DNA und Verminderung des Einflusses biochemischer Risiko- und Wachstumsfaktoren.

Auch wenn die Mechanismen, nach denen natürliche Farbstoffe die Cancerogenese beeinflussen, noch nicht vollständig aufgeklärt sind, scheinen die in Abbildung 9 zusammengefaßten Wirkorte plausibel.

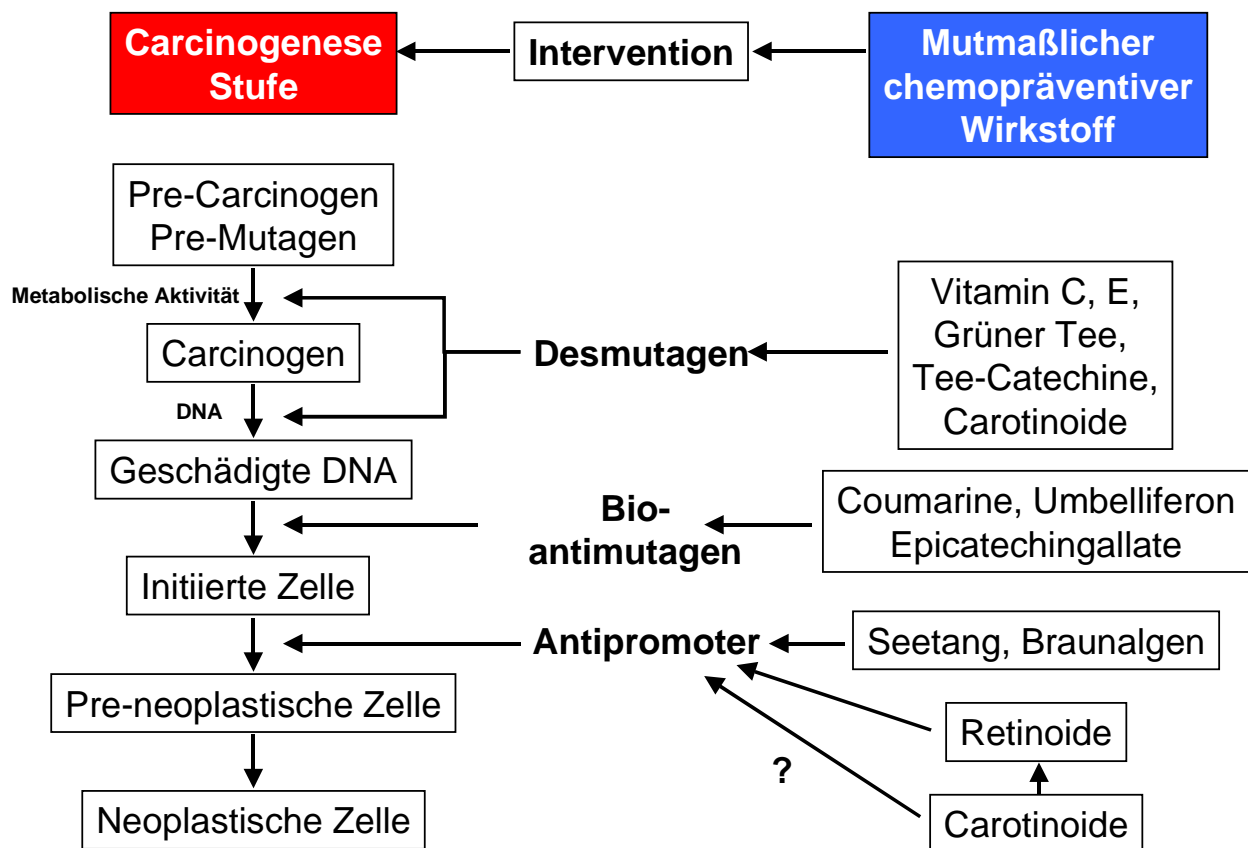


Abb. 12: Mögliche Wirkorte protektiver Substanzen (nach M. Huang et al.; J. S. Bertram et al.; H. Sies et al.)

Ein weiteres Beispiel aus diesem Themenkreis ist die Photodynamische Tumorthherapie. Grundlage dieser Methode ist die Nutzung von Photosensibilisatoren zur selektiven Abtötung von Tumorgewebe.

Hierzu werden im sichtbaren Spektralbereich absorbierende Photosensibilisatoren verwendet, die im Gegensatz zu Chemotherapeutika in der verabreichten Menge untoxisch sind. Sie akkumulieren im Tumorgewebe und entfalten erst bei Bestrahlung mit Laserlicht ihre zerstörerische Wirkung, was schließlich zur Nekrose des Tumors führt. Als Photosensibilisatoren finden überwiegend porphyrinoide Farbstoffe, die sich strukturell vom Chlorophyll ableiten, Verwendung. Die Grundlage ihrer Phototoxizität wurde schon bei den schädlichen Eigenschaften der natürlichen Chlorophyll-Farbstoffe beschrieben - die Erzeugung aktiver Formen von Sauerstoff. In der Natur werden diese Schädigungen durch Lichtschutzsubstanzen (z.B. Carotinoide) verhindert. Auf einen derartigen Schutz wird bei der Photodynamischen Tumorthherapie aus naheliegenden Gründen verzichtet.

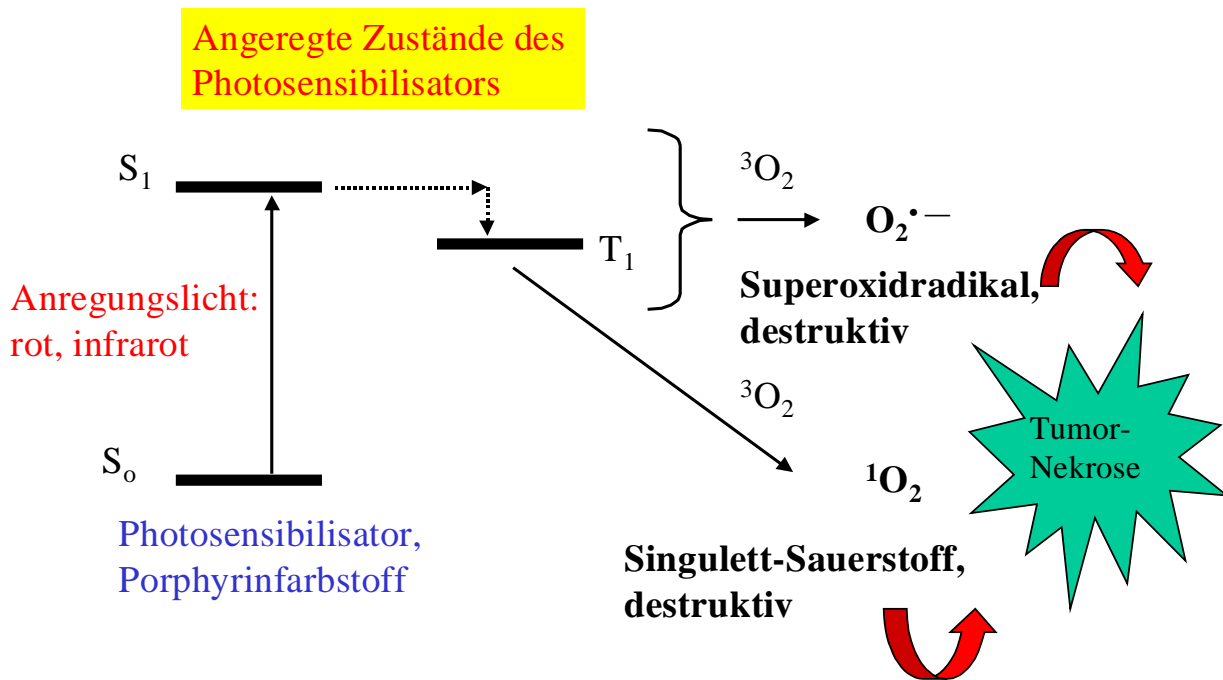


Abb. 13: Durch langwelliges Licht erzeugte angeregte Zustände eines Photosensibilisators (in der Regel ein Porphyrinfarbstoff) bilden in Gegenwart von Sauerstoff aggressive Spezies wie Singulett-Sauerstoff oder Superoxidradikale, die destruktiv auf den Tumor einwirken.

Bei anderen Anwendungen waren jedoch auch die Lichtschutzsubstanzen der Natur nachahmenswert. So werden z.B. in Sonnencremes Derivate der Zimtsäure als UV-B-Filter genutzt. Derartige Verbindungen dienen einigen Pflanzen, etwa in Form von Fettsäureestern der Sinapinsäure, als Schutzpigmente gegen UV-Licht.

Ohne Frage wird die Verwendungsvielfalt natürlicher Farbstoffe auch bei zahlreichen zukünftigen Entwicklungen als Vorbild dienen.

Literatur:

- 1) G. Britton, *The Biochemistry of Natural Pigments*, Cambridge University Press, Cambridge 1983.
- 2) H. D. Martin, *Chimia* 49 (1995) 45.
- 3) D. P. Häder (ed.), *Photosynthese*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1999.
- 4) G. Richter, *Biochemie der Pflanzen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1996.
- 5) W. Kühlbrandt, D. N. Wang, Y. Fujiyoshi, *Nature (London)* 367 (1994) 614.
- 6) A. Hirt, U. Michelsen, D. Wöhrle, *Chem. unserer Zeit* 33 (1999) 84.
- 7) M. Huang, T. Osawa, C. Ho, R. Rosen (eds.), *Food Phytochemicals for Cancer Prevention*, ACS, Washington DC, 1994.

- 8) J. S. Bertram, *Pure Appl. Chem.* 66 (1994) 1025.
- 9) W. Stahl, H. Sies, *Archiv. Biochem. Biophys.* 336 (1996) 1.
- 10) H. D. Martin, C. Jäger, C. Ruck, M. Schmidt, R. Walsh, J. Paust, *J. Prakt. Chem.* 341 (1999) 302.
- 11) D. Baltschun, S. Beutner, K. Briviba, H. D. Martin, J. Paust, M. Peters, S. Röver, H. Sies, W. Stahl, A. Steigel, F. Stenhorst, *Liebigs Ann./Recueil* 1997, 1887.
- 12) D. Heß, *Die Blüte*, Verlag Eugen Ulmer, Stuttgart 1990.
- 13) W. Umbach (ed.), *Kosmetik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1995.
- 14) M. Veronelli, G. Zerbi, R. Stradi, *J. Raman Spectrosc.* 26 (1995) 683.
- 15) S. Beutner, B. Bloedorn, S. Frixel, I. Hernández Blanco, T. Hoffmann, H.-D. Martin, B. Mayer, P. Noack, C. Ruck, M. Schmidt, I. Schülke, S. Sell, H. Ernst, S. Haremza, G. Seybold, H. Sies, W. Stahl, R. Walsh, *J. Sci. Food Agric.* 81 (2001) 559-568.