

Növények egyes flavonoid vegyületeinek hatása a C-vitamin oxidatív átalakulására

G Á B O R M I K L Ó S N É

Szegedi Felsőfokú Élelmiszeripari Technikum, Kémia Tanszék.

Érkezett: 1968. augusztus 2.

Növényeink nagy részének egyik igen fontos táplálkozás élettanilag hatásos komponense a C-vitamin. Ismert, hogy ez a vegyület könnyen oxidálódik irreverzibilisen, hatását elvesztve. Éppen ezért nem lehet közömbös, hogy sok növényben a C-vitamin természetes antioxidánsaiként ható számos flavonoid vegyület található meg [1., 2., 3.]. A flavonoidok gyűjtőnéven ismert heterociklusos vegyületek (fenil-kromán származékok) közül azok rendelkeznek a fenti védőhatással, melyek orto helyzetű fenolos hidroxilokat, vagy a 2.-3. szénatomok között kettős kötést, vagy a 3. szénatomon hidroxil- és a 4. szénatomon karbonilcsoportot tartalmaznak [1., 2.]. Az ipari feldolgozás során bekövetkező C-vitamin veszteséggel kapcsolatban azt is szem előtt kell tartani, hogy több flavonoid vegyület a bekerülő nehézfém-ionokkal komplexet képez – ezzel ezeknek a C-vitamin oxidációjára gyakorolt katalitikus hatását gátolja – s így közvetett antioxidánsként tartható számon [4].

Méréseink célja több, gyümölcsből készített, flavon vegyületeket tartalmazó extraktum védő hatásának, illetve az antioxidáns hatás egymáshoz viszonyított nagyságának tájékoztató vizsgálata.

Kísérleti körülmények

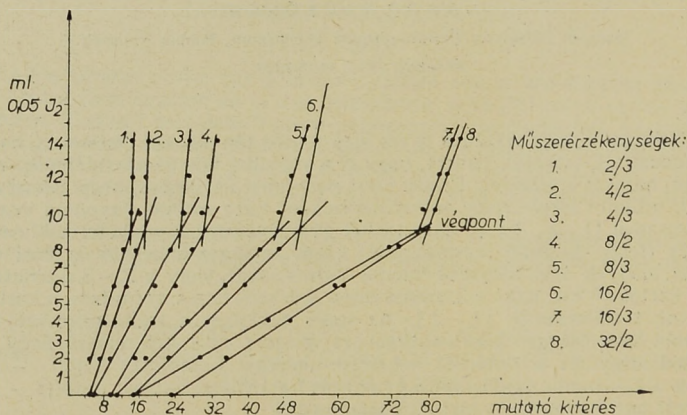
Az L-aszkorbinsav oxidatív átalakulásával kapcsolatosan számos mérést végeztek, melyek során többek között az is megállapítást nyert, hogy ennek a reakciónak a lefutása nagymértékben függ a pH-tól és az akárcsak nyomokban is jelenlevő fémionoktól [5]. A pH beállításához használatos foszfát pufferek általában nehézfém-ion nyomokat tartalmaznak, s ezen túlmenően a foszfátok az L-aszkorbinsav szingenseiként ismertek (ezt saját méréseink is mutatták). Az ecetsav nátriumacetát puffer használatánál előzetes vizsgálataink szerint az jelentett zavart, hogy az oxidálószerként alkalmazott hidrogénperoxid az ecetsavat perecetsavvá alakította, s a főreakció nem játszódott egyértelműen le. Így a pH beállításához külön pufferoldatot nem használtunk, hanem az egyéb körülményeket úgy választottuk meg, hogy minden vizsgálandó oldat pH-értéke egyforma legyen. A reakcióelegy pH értékét L-aszkorbinsav meghatározása előtt mértük pH mérővel, mely átlagosan jó egyezéssel 3,1 volt.

A gyümölcs kivonatok azonos antocián- antocianidin tartalmát safranin oldattal összehasonlítottuk mértük kolorimetriásan, míg a sárga flavon színezékeket jó d oldatra állítottuk be hasonló módszerrel.

Az L-aszkorbinsav oldat oxidálására hidrogénperoxidot használtunk, mely előzetes méréseink szerint 90 C°-on, 3 óra alatt reprodukálható eredményeket ad.

Ezt azáltal is elősegítettük, hogy a reakció végén – az elegyet azonnal 20 C°-ra lehűtve – az esetleges peroxid nyomokat gázátbuborékolatással kiküszöböltük.

A felhasznált L-aszorbinsav oldat eredeti, valamint az oxidációs reakció végén maradt hatóanyag tartalmát jód oldattal mértük, oszcillotitrátorral. A műszer reprodukálhatósága és pontossága előzetes méréseink szerint jól megfelelt a kísérleti követelményeknek. A megfelelő érzékenységet kiválasztva, a végpont igen jól megállapítható a leolvasásokból megszerkesztett diagramokból, melyet az 1. ábra szemléltet.



1. ábra

Az ábrán jól látható, hogy különböző műszerérzékenységek mellett is a végpont gyakorlatilag azonos, s így a későbbiek során alkalmunk volt mindig a legjobban alakuló diagramot kiválasztani a görbe szerkesztését illetően, a végpont megállapítása céljából.

Felhasznált oldatok

L-aszorbinsav oldat: 0,05 n, üvegből desztillált vízzel készült.

Gyümölcskivonatok: a letisztított, megszáritott gyümölcshez annyi etilalkoholt mértünk, hogy a folyékony fázis alkoholtartalma 50% legyen. A jól összedolgozott keveréket lezárt edényben, sötét helyen két heti állás után szűrtük, s hasonló körülmények között tároltuk.

J₂ oldat: 0,05 n, üvegből desztillált vízzel készült. A jódot előzetesen az előírt módon átkristályosítottuk.

Cianidinklorid oldat: 0,2 mg, 50%-os etilalkoholban oldva.

Morin oldat: 0,33 mg %, 96%-os etilalkoholban oldva.

Quercetin oldat: 0,33 mg %, 96%-os etilalkoholban oldva.

Szafrafin oldat: 0,04 %, üvegből desztillált vízzel készült.

J₂ oldat (összehasonlító oldatként): 8,5 mg %, üvegből desztillált vízzel készült.

H₂O₂ oldat: 0,25 mólos, üvegből desztillált vízzel hígítva.

A kísérletsorozat lefolytatása

10,00 ml L-askorbinsav oldathoz számított mennyiségű gyümölcs-extraktumot, majd 0,50 ml hidrogénperoxid oldatot pipettáztunk és üvegből desztillált vízzel 20,00 ml-re töltöttük fel. Az oxidációs reakció kontrolljaként újabb edényekbe hasonló beméréseket végeztünk, azzal az eltéréssel, hogy a gyümölcs-kivonatokat helyett azonos térfogatban tiszta oldószert pipettáztunk. A mintákat 3 órán keresztül melegítettük lefűdve, 90 C°-on. Ezután a desztillált vízzel körbemosott és 20 C°-ra lehűtött edényekből fél perces gázbuborékolattással a peroxid nyomokat kiküszöböltük, s a pH mérés után az L-askorbinsav tartalmat oszcillotitrátor segítségével, jóddal visszamértük. Az egyes gyümölcs-kivonatokat antioxidáns hatásának összehasonlítására tiszta cianidinklorid, morin és quercetin oldatokat is megvizsgáltunk hasonló módon. A safranin oldatra beállított kivonatok bemért térfogat értékei 8 mg/6 ml cianidinklorid, a jóddal beállítottak pedig 1,6 mg morin/6 ml koncentrációnak feleltek meg.

Eredmények

A gyümölcs-kivonatok mérési adatait (5 párhuzamos mérés átlagai) az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

L-askorbinsav tartalom, ml 0,05 n J₂-oldatban kifejezve

a)	b)	c)	d)
Málna	10,00	4,34	7,55
Szilvahéj	10,00	4,45	6,30
Meggy	10,00	4,45	5,19
Ribizke	10,00	4,60	8,95
Cseresznye	10,00	4,38	6,02
Szeder I.	10,00	4,17	6,10
Szeder II.	10,00	4,34	6,30
Sárgabarack	10,00	4,50	5,35
Ringló	10,00	4,50	5,66
Szilvabelső	10,00	4,45	6,65
Szamóca	10,00	4,75	5,05
Morin (1,6 mg)	10,00	4,20	6,20
Quercetin (1,6 mg)	10,00	4,50	6,30
Cianidinklorid (0,4 mg)	10,00	4,30	5,32

- a) = felhasznált gátló anyag,
 b) = L-askorbinsav kezdeti konc.,
 c) = L-askorbinsav + H₂O₂,
 d) = L-askorbinsav + H₂O₂ + gátló anyag.

A mérési eredményekből számolt százalékos értéket a 2. táblázat tartalmazza. A 2. táblázatból kiszámítható az adagolt gátló anyagok védő hatásának mértéke az L-askorbinsav százalékában kifejezve.

málna	32,1	sárgabarack	8,5
szilvahéj	18,5	ringló	11,1
meggy	7,4	szilvabelső	22,0
ribizke	43,5	szamóca	3,0
cseresznye	16,4	morin (1,6 mg)	20,0
szeder I.	20,3	szeder II.	19,6
quercetin (1,6 mg)	18,0	cianidinklorid (0,4 mg)	10,2

L-askorbinsav tartalom a különböző reakcióoldatokban, %
(1. táblázat adataiból számolva)

a)	b)	c)	d)
Málna	100	43,4	75,5
Szilvahéj	100	44,5	63,0
Meggy	100	44,5	51,9
Ribizke	100	46,0	89,5
Cseresznye	100	43,8	60,2
Szeder I.	100	41,7	61,0
Szeder II.	100	43,4	63,0
Sárgabarack	100	45,0	53,5
Ringló	100	45,0	56,6
Szilvabelső	100	44,5	66,5
Szamóca	100	47,5	50,5
Morin (1,6 mg)	100	42,0	62,0
Quercetin (1,6 mg)	100	45,0	63,0
Cianidklorid (0,4 mg)	100	43,0	53,2

(Az a), b), c), d) jelölések az 1. táblázat szerint értelmezendők.

Ebből az összeállításból leolvasható, hogy a gyümölcsextraktumok közül kiugróan jó védőhatást mutat – az adott körülmények között – a ribizke, majd a málna. Pozitívan értékelhetjük a szilva, szeder és cseresznye adatait. Gyakorlatilag nem számolhatunk antioxidáns hatással a szamóca, meggy és sárgabarack esetében. A három tisztá alapoldatot vizsgálva a cianidklorid gátló hatása kb. kétszeresnek adódott – azonos koncentrációra átszámítva – a morin és quercetinnel összehasonlítva.

Célszerű a továbbiakban az egyéb körülmények figyelembevételével részletesen felmérni azokat a lehetőségeket, melyeket a flavonoid antioxidánsok nyújthatnak a C-vitamin inaktíválódásának gátlására különböző konzervipari termékek előállításánál.

Ezzel kapcsolatban már történtek általában a növényi nyersanyagokra utalások és ismertek már eredményes laboratóriumi kísérletek, melyek arról számolnak be, hogy antioxidáns hatásban kevésbé aktív gyümölcslevek L-askorbinsavtartalmának tárolás alatti csökkenése kedvezően alakult más – ebből a szempontból előnyösebb összetételű – gyümölcslével dúsítva [6, 7, 8, 9].

(A gyümölcskivonatok készítésénél és a sorozatvizsgálatok lefolytatásánál Szolcsányi Józsefné technikus és Tóth Sándorné laboráns végeztek pontos, kifogástalan munkát).

I R Ó D A L O M

- [1] Bate-Smith E. C.: Flavonoid Compounds in Food; Advances in Food Research, Vol. V, 1954.
- [2] Fragner, J.: Vitamine; VEB G. Fischer Verlag, Jena 1954.
- [3] Samraj, E. F. – Medovar, B. Ja.: Voproszi pitaniija 4, 8, 1967.
- [4] Gábor Miklósné: Élelmezési Ipar 20, 316, 1966.
- [5] Clementson, C. A. B. – Andersen, L.: Annals of the New York Academy of Sciences 136, 14, 339.
- [6] Spanyol P., Kevei E. és Blazovich M.: ZUL 132,
- [7] Balla F.: Konzerv- és Paprikaipar, 212, 1963.
- [8] Kyzlink V.: Die Nahrung 9, 417, 1965.

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФЛАВОНОИДОВ РАСТЕНИЙ НА ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ВИТАМИНА-С

М. Габор

Автор исследовал влияние окисления разных флавоноидсодержащих фруктовых экстрактов в связи с L-аскорбиновой кислотой. Окисление осуществил перекисью водорода при величине pH — 3,1 и температуре 90°C, время реакции 3 час. Результаты определил осциллометрически, титрованием иодным раствором на основании испытаний в первой очереди флавоноидов смородины и малин, которые показали высокое антиокислительное действие, но не пренебрежимые и результаты полученные из экстрактов слив, ежевиков, черешни. Значение естественных антиокислителей предохраняющих витамин-С инекоторых фруктов, с точки зрения наступления процессов порчи при хранении промышленно переработанных продуктов, является значительным.

DIE WIRKUNG EINZELNER FLAVONOIDER VERBINDUNGEN VON PFLANZEN AUF DIE OXYDATIVE UMWANDLUNG VON VITAMIN C

M. Gábor

Die Verfasserin untersuchte die oxydationshemmende Wirkung verschiedener flavonoidhaltiger Obstextrakte in Verbindung mit L-Ascorbinsäure. Die Oxydation wurde mit Hydrogenperoxid bei pH 3,1 und 90° C durchgeführt, die Reaktionszeit betrug 3 Stunden. Die Resultate wurden vermittels Titrierung mit Jodlösung oscillometrisch festgestellt. Nach den Versuchsergebnissen zeigen vor allem die Flavonoide von Johannisbeeren und Himbeeren eine grössere antioxidative Wirkung, aber auch die mit Pflaumen-, Brombeeren-, Kirschenextrakten erhaltenen Ergebnisse sind nicht unbedeutend. Die Bedeutung der das Vitamin C der einzelnen Obstsorten schützenden natürlichen Antioxydantien ist besonders für die im Laufe der Lagerung der industriell verarbeiteten Produkte erfolgten Schädigungsprozesse beträchtlich.

EFFECT OF CERTAIN FLAVONOID COMPOUNDS IN PLANTS ON THE OXIDATIVE CONVERSION OF VITAMIN C

M. Gábor

In respect to L-ascorbic acid, the inhibiting effect of various flavonoid-containing fruit extracts on the oxidation of L-ascorbic acid was examined by the author. Oxidation was carried out by hydrogen peroxide at 90°C and pH 3.1, during a reaction period of 3 hours. The results were obtained by oscilometry, employing a titration with iodine solution. According to the experimental data, mainly the flavonoids of currant and raspberry showed a significant antioxidant effect though the results obtained with plum, blackberry and cherry extracts proved not be negligible, either. The natural antioxidants present in the various fruits which protect the contents of vitamin C have a great significance from the aspect of the detrimental processes taking place during the storage of products industrially processed.