

L-aszkorbinsav oxidációja néhány flavonoid vegyület jelenlétében

GÁBOR MIKLÓSNÉ ÉS VÁMOS KÁROLYNÉ*

Érkezett: 1969. november 18.

Irodalmi áttekintés

A C-vitamin és bizonyos – növényekben elterjedten található – flavonoid vegyületek közötti szinergetikus hatásról elsőnek Szent Györgyi és munkatársai adtak tájékoztatást (1). Az elmúlt évtizedek alatt az egyes speciális területek vizsgálata mellett számos összefoglaló közlemény is jelent meg, melyek a C-vitamin oxidációs folyamataival, a növények flavonoidjaival, illetve ezek összefüggéseivel foglalkoztak (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11).

Bizonyos vegyületekről kimutatást nyert, hogy mint antioxidánsok, védik az aszkorbinsavat a káros oxidációtól. Az antioxidáns hatás különböző lehet: vagy az orto-helyzetű fenolos hidroxilok kinoidális átalakulásával maga a flavonoid oxidálódik, vagy pedig az esetleg jelenlevő fémnyomokkal komplexet képezve, azok oxidációt katalizáló hatását gátolja (2). A flavonoidok jelentős szerepet játszanak a C-vitamin emberi szervezetben folytatott tevékenységével kapcsolatosan is (4, 12).

Az antioxidáns hatású flavonoidok élelmiszeripari felhasználása több külföldi országban ismert, melyet az is nagyban elősegít, hogy nem mérgezőek. Tekintettel arra, hogy nem minden flavonoid fejt ki védőhatást, célszerű felmérni az egyes vegyületek aktivitását, s megkeresni azokat a természetes forrásokat, melyek a leghatásosabbakat tartalmazzák. Ezen növényi nyersanyagok az élelmiszeripar számára többirányú lehetőséget nyújtanak C-vitaminban gazdagabb készítmények előállítására, vagy a tárolás alatti vitaminvesztés csökkentésére. Ezzel kapcsolatosan már több közlemény jelent meg gyümölcslevekkel, illetve más gyümölcskészítményekkel folytatott kísérletekről (13, 14, 15, 16).

Kísérleti körülmények

Vizsgálatokat végeztünk az L-aszkorbinsav – L-dehidroaszkorbinsav (AS–DAS) oxidáció mértékének felmérésére néhány flavon típusú vegyület különböző koncentrációja mellett. Az eredményeket flavont nem tartalmazó kontroll oldatokkal hasonlítottuk össze. A reakciót 50 °C-on eszközöltük, hidrogénperoxid oxidálószer felhasználásával. A maradék AS-t jóddal mértük vissza. Ez a meghatározás az adott körülmények között pontos és gyors eljárás AS mérésére (17).

Előkísérletek alapján megállapítottuk, hogy a fenti viszonyok között a maradék hidrogénperoxid nem bomlott el teljesen. Az AS jodometriás meghatározásánál ez hibalehetőséget jelent, mivel a reakcióban keletkező jodid-ionokat jóddal oxidálja a fő reakcióval közel azonos reakciósebességgel. Az irodalomban ismert általános eljárások a peroxid bontására nem voltak alkalmasak esetünk-

* Szegedi Felsőfokú Élelmiszeripari Technikum, Kémia Tanszék.

ben (18, 19), mert vagy a pH növelését, vagy az AS oxidációját katalizáló fémionok felhasználását igényelték volna. Járhatónak találtuk méréseink alapján azt az utat, hogy a keletkezett jodid-ionok reakcióban való részvételét úgy gátoljuk, hogy a titrálás előtt számított mennyiségű ólomnitrátot adunk a reakcióelegyhez, mely az AS jódval történő oxidációja során keletkezett jodid-ionokkal azonnal reakcióba lép ólom-jodid csapadék keletkezése közben.

A pH-t acetát-pufferrel 4,7 értékre állítottuk be, melyen az AS viszonylag stabilis (20).

Felhasznált oldatok

- a) L-aszkorbinsav, 0,05 n;
- b) jód-oldat, 0,05 n;
- c) hidrogén-peroxid oldat, 0,25 M;
- d) ólom-nitrát oldat, 1,656 g/100 ml;
- e) flavonoidok 1%-os alkoholos oldata (flavonglükozidoknál a bemérést az aglükon részre vonatkoztattuk);
- f) nátrium-acetát puffer (1 ml 1 M ecetsav + 19 ml 1 M nátrium-acetát);
- g) réz-szulfát oldat, 0,001 M.

Az egyes oldatok készítésénél, valamint a vizsgálatok lefolytatásánál fémionmentes desztillált vizet használtunk.

A kísérlet lefolytatása

A mérésekhez az alábbi összetételű oldatokat használtuk:

1. 10,00 ml AS + 0,50 ml nátrium-acetát puffer;
2. 10,00 ml AS + 0,50 ml nátrium-acetát puffer + 0,50 ml hidrogén-peroxid;
3. 10,00 ml AS + 0,50 ml nátrium-acetát puffer + 1 mg% hatóanyagnak megfelelő e oldat + 0,50 ml hidrogén-peroxid;
4. 10,00 ml AS + 0,50 ml nátrium-acetát puffer + 5 mg% hatóanyagnak megfelelő e oldat + 0,50 ml hidrogén-peroxid;
5. 10,00 ml AS + 0,50 ml nátrium-acetát puffer + 10 mg% hatóanyagnak megfelelő e oldat + 0,50 ml hidrogén-peroxid.

Az oldatokat a felsorolás rendjében mértük össze, majd azonos végtérfogatra (20,00 ml) töltöttük fel, desztillált vízzel. Lezárás után 2 órára 50 °C-os termosztátba helyeztük. A reakcióidő eltelte után azonnal lehűtöttük, majd 2,00 ml ólom-nitrát hozzáadása után jódval megtitráltuk. A kísérleteket megismételtük réz-ionok jelenlétében is, az 1–5. oldatokhoz a peroxid adagolás előtt 0,1 ml oldatot bemerve.

Eredmények

A mérési eredményeket az 1–2. táblázatok tüntetik fel.

Az adatok 3–5 párhuzamos mérések átlagai.

A kapott AS százalékos értékek a vakpróbára (1. oldat) vonatkoztattottak.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a quercetin és taxifolin közel azonos védőhatást mutatnak, mely százalékos értékét tekintve jelentős. A quercitrin védőhatása közel fele az előzőeknek. A két kiemelkedően jó hatást mutató flavonoidnál megfigyelhető, hogy már 1 mg%-os koncentrációban is jelentős az antioxidáns hatás, mely a hatóanyag ötszörös, illetve tízszeres mennyiségénél jelentős emelkedést nem mutat. A rutin az adott körülmények között nem mutatott védőhatást, sőt katalizálta az oxidációt. A 2. táblázatban egy réz-ionokat is tartalmazó oldat-sorozat vizsgálatánál nyert adatokat foglaltuk össze.

L-askorbinsav százalékos alakulása fémion-mentes közegben, különböző flavonoidok jelenlétében

Felhasznált flavonoid	Maradék L-askorbinsav, %				
	oldatok sorszáma				
	1.	2.	3.	4.	5.
Quercetin	100	53,6	69,2	72,5	72,5
Quercitrin	100	53,5	57,3	58,9	61,2
Taxifolin	100	53,9	69,5	71,5	72,4
Rutin	100	53,9	53,8	46,1	43,2

2. táblázat

L-askorbinsav százalékos alakulása réz-ionok és flavonoidok jelenlétében

Felhasznált flavonoid	Maradék L-askorbinsav, %				
	oldatok sorszáma				
	1.	2.	3.	4.	5.
Quercetin	100	49,2	54,7	57,8	59,2
Quercitrin	100	49,5	55,1	57,0	57,2
Taxifolin	100	46,2	50,0	53,8	57,0
Rutin	—	—	—	—	—

A három flavonoid vegyület védőhatását összehasonlítva, jellegében azonos képet kapunk, mint ami ezeknél az anyagoknál az 1. táblázatból kiolvasható. A védőhatás itt azonban lényegesen kisebb. A flavonoidok mennyiségének növelésével az antioxidáns hatás számottevően nő.

IRODALOM

- (1) Armentano, L. és mtsai: Dtsch. Med. Wochenschr. 62, 1325 (1938).
- (2) Bate-Smith, E. C.: Advances in Food Research 5 (1954).
- (3) Böhm, K.: Die Flavonoide, Ed. Cantor KG-Aulendorf i. Württ. (1967).
- (4) Fragner, T., Davidek, T.,...: Vitamine, B. I., Verlag VEB G. Fischer, Jena (1964).
- (5) Clark, Wm. G., Geissman: T. A.: Nature 163, 36 (1949).
- (6) Clementson, C. A. B., Andersen, L.: Ann. of N. Y. Academy of Sci. 136. 339 (1966).
- (7) Almási E., Molnár P.: ÉVIKE 7, 180, (1961).
- (8) Leton, A.: J. of Food Science 31, 395 (1966).
- (9) Spányár P., Kevei E., Blazovich M.: Z. U. L. 132, 129 (1966).
- (10) Spányár, P., Kevei E.: Z. U. L. 120, 1 (1963).
- (11) Schormüller, T., Müller, K. H.: Nahrung 17, 695 (1967).
- (12) Parrot, J. L., Gazave, J. M., Canu, P.: Int. Bioflavonoid Symposium, Szeged (1965).
- (13) Kyzlink, V.: Nahrung 9, 417 (1967).
- (14) Ulanova, D. A.: Konz. i ovosceseszulnaja prom. 3 (1968).
- (15) Szorikova, J. G.: Konz. i ovosceseszulnaja prom. 9 (1968).
- (16) Krotov, E. G.: Konz. i ovosceseszulnaja prom. 5 (1968).
- (17) Erdey L.: Bevezetés a kémiai analízisbe, Tankönyvkiadó Bp. (1962).
- (18) Náray-Szabó I.: Szervetlen kémia I. Tankönyvkiadó Bp. (1947).
- (19) Bodor E.: Szervetlen kémia, Tankönyvkiadó Bp. (1968).
- (20) Schwarz, K.: Z. analyt. Chem. 17, 161 (1939).

ОКИСЛЕНИЕ Л-АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ НЕСКОЛЬКИХ ФЛАВОНОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

М. Габор и К. Вамош

Авторы при одинаковых условиях, на модельных растворах при $\text{pH} = 4,7$ исследовали тормозящее окислению аскорбиновой кислоты действие четырех флавоноидных соединений (кверцетин, кверцитрин, токсифолин и рутин).

Три соединения: кверцетин, токсифолин и кверцитрин показывали антиокисляющее действие. У первых двух соединений это действие оказалось в два раза сильнее чем у третьего. В данных условиях рутин являлся катализатором окисления. Серию экспериментов с кверцетином, токсифолином и кверцитрином повторили и в присутствии ионов меди. Все три соединения оказывали защитное действие, хотя в процентном отношении является значительно меньшей.

Установили, что в последних экспериментах с увеличением количества флавоноидов защитное действие быстрее повышается чем в среде не содержащей ионов металла.

OXIDATION VON L-ASCORBINSÄURE IN ANWESENHEIT EINIGER FLAVONOIDER VERBINDUNGEN

M. Gábor und K. Vámos

Die Verfasser untersuchten die Ascorbinsäure-Oxidation hemmende Wirkung von vier flavonoiden Verbindungen (Quercetin, Quercitrin, Taxifolin und Rutin) an Modelllösungen unter identischen Bedingungen bei $\text{pH} 4,7$. Drei von den Verbindungen, Quercetin, Taxifolin und Quercitrin zeigten eine antioxidative Wirkung. Bei den ersten zwei Substanzen erwies sich dieselbe im Vergleich mit der dritten als ungefähr zweifach. Rutin katalysierte die Oxidation unter den angegebenen Umständen. Die Versuchsserie wurde im Falle von Quercetin, Taxifolin und Quercitrin auch in Anwesenheit von Kupferionen wiederholt. Alle drei zeigten eine Schutzwirkung, obzwar prozentuell eine viel geringere. Es konnte jedoch festgestellt werden, dass bei dieser letzteren Serie die Schutzwirkung durch Steigerung der Substanzmenge der Flavonoide viel mehr erhöht werden konnte, als im metallionen-freien Milieu.

OXIDATION OF L-ASCORBIC ACID IN THE PRESENCE OF SOME FLAVONOID COMPOUNDS

M. Gábor and K. Vámos

The antioxidant activity on L-ascorbic acid of four flavonoid compounds (quercetin, quercitrin, taxifolin and rutin) was examined in model solutions under identical circumstances, at $\text{pH} = 4,7$. Three compounds, namely quercetin, taxifolin as well as quercitrin showed an antioxidant effect. This effect was 2 fold with the first two compounds as compared to the third one. Rutin had an oxidation-catalyzing effect under the conditions indicated. The test series were repeated with quercetin, quercitrin and taxifolin in the presence of copper ions.

Each of the three compounds was effective but to a lesser extent than in the absence of copper ions. However, by increasing the quantity of the flavonoid the antioxidant effect could be increased more successfully in the presence of copper ions, than in their absence.