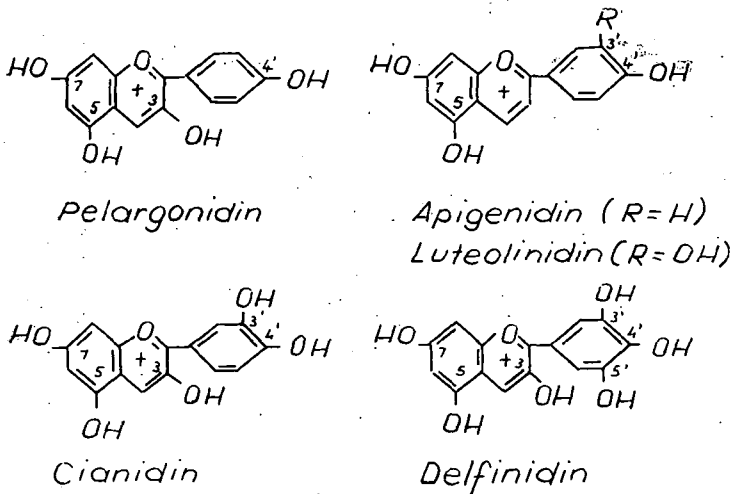


ANTOCIANIDIN VEGYÜLETEK ANTIOXIDÁNS HATÁSA AZ L-ASZKORBINSAV OXIDÁCIÓJÁRA (VIZSGÁLATOK HAZAI GYÜMÖLCSÖKBŐL KINYERT ANTOCIÁNOKKAL)

DR. GÁBOR MIKLÓSNÉ*

A flavonoidok egyik alcsoportját képező antocianidin-vegyületek igen elterjedtek különböző növényekben.

A természetben található antocianidin-vegyületek szabadon (antocianidinek) vagy cukrokhoz kötve (antociánok), illetve acilezett származékok formájában fordulnak elő. Az antocianidinek a gyűrűkön történő helyettesítés alapján csoportosíthatók, melyet az 1. ábra mutat.



1. ábra. Antocianidinek főbb csoportjai

A flavonoidok közül többnek már régen ismert az antioxidáns tulajdonsága [1—7].

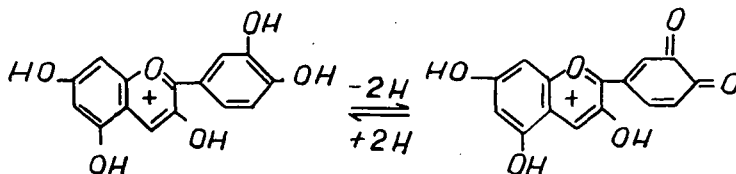
Újabb közlemények jelentek meg a különböző gyümölcsökben található antocianidin-vegyületek antioxidáns hatásáról is [8, 9]. A közvetlen antioxidáns tulajdonság elsődlegesen a vegyület szerkezetétől függ: az orto-dioxi-származékok könnyen oxidálódnak kinoidális szerkezetet felvéve, melyet a 2. ábra szemléltet.

A reakciót nagymértékben befolyásolják külső tényezők, pl. a rendszer redox-állapota, jelenlevő oxido-reduktáz típusú enzimek, pH, egyéb kísérő anyagok. Ezek a tényezők döntik el a továbbiakban, hogy az L-askorbinsav — L-dehid-

* Kémia Tanszék.

roaszkorbinsav (L-AS — L-DAS) oxidációs átalakulásnál az antocianidin vegyületek tudnak-e antioxidáns hatást kifejteni.

A növényi nyersanyagok élelmiszeripari feldolgozása során károsodás érheti az antocianidin-vegyületeket, főleg az aprítás alkalmával bekövetkező oxidációs átalakulások révén, de nem elhanyagolható a szűrés hatása sem, mivel a szűrő-



2. ábra. Antocianidin vegyületek orto-dioxi származékainak reverzibilis oxidációja

anyagban igen sok értékes antocianidin-vegyület megkötődhet, esetleg átalakulhat. Káros lehet a technológia folyamán alkalmazott hőhatás, s egyéb idegen anyagok befolyása is.

A számos külső hatótényező kiszűrésére vizsgálatainkat modell oldatokon végeztük.

Jelen munkánkban a kökény antocianidin-vegyületeinek antioxidáns hatását vizsgáltuk késztermékből (kökényital), valamint félkész termékből (kökény anyalé) kinyerve.

A kísérlet lefolytatása

Az ismert mennyiségű aszkorbinsavat tartalmazó mintán meghatározott ideig levegőt buborékolattunk át, majd a maradék L-aszkorbinsavat (L-AS) mértük. A kapott adatokat olyan — azonos körülmények között levegőztetett — mintákkal hasonlítottuk össze, melyek kökényből nyert antocianidin-vegyületeket is tartalmaztak.

A levegőztető berendezést irodalmi adatok alapján állítottuk össze [10]. Lehetőségünk nyílt egyszerre 18 minta beállítására.

A levegőztetést 20 ± 1 °C-on végeztük, 2,5 órán keresztül.

L-aszkorbinsav meghatározása

A mérést titrimetriásan, jódoldattal végeztük, dead stop végpontjelzést használva (Dead-Stop Titriméter, OP-402, Radelkis gyártmány).

Bár az aszkorbinsav meghatározására sokkal pontosabb módszerek ismeretesek, esetünkben — modell oldatokról lévén szó — a meghatározás gyorsan, zavartalanul és reprodukálhatóan elvégezhető, melyet vakpróbákkal ellenőriztünk.

A kísérlet során 0,05 n aszkorbinsav oldattal dolgoztunk, s a visszatitráláskor 0,05 n jódoldatot használtunk.

Antocianidin-vegyületek kinyerése

Ezek a vegyületek speciális oldékonyságot mutatnak a kémiai szerkezettől függően a különböző oldószerekben [2]. Ezen tulajdonság alapján 5,00 ml kiindulási anyagot adszorbeáltunk kromatográfiás oszlopon, és a színezékeket több oldószerezrel eluáltuk a növekvő polárosság rendjében.

A kökényitalból (KI), illetve a hőkezelt kökény anyaléből (HKL) különböző oldószerekkel kinyert antocianidin frakciókat az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

Kökényitalból, illetve hőkezelt kökény anyaléből
különböző oldószerekkel kapott eluátumok

Oldószer	KI	HKL
Petroléter	–	–
Benzol	–	–
Aceton	+	+
Etilacetát	–	–
Metilalkohol	+	–
Ecetsav	–	+
Víz	+	+

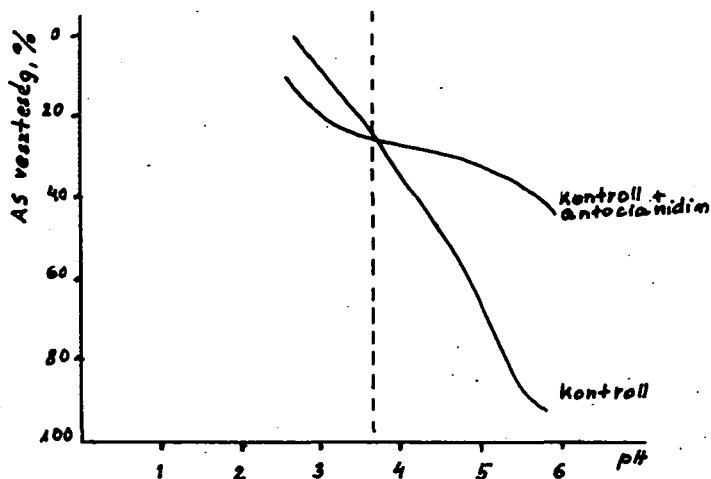
(+ : leoldás van; – : leoldás nincs)

A petrolétert lipid komponensek kioldására használtuk. A színezékeket tartalmazó oldatokat nitrogénáramban, vízsugárszivattyú segítségével, 50 °C alatt melegítve szárazra pároltuk és 5,00 ml 0,1% sósavat tartalmazó metanolban vettük fel. Sötétben +5 °C-on tároltuk a lezárt mintákat. Sósavas metanolos extrakcióval egy teljes színezékkeveréket is készítettünk, úgy, hogy a kiindulási anyagot vákuumban szárazra pároltuk, sósavas metanollal felvettük, szűrtük, majd újra megismételtük a szárazra párlást és a sósavas metanolos oldást. A vizsgálathoz 1,00 ml extraktot használtunk fel.

pH beállítás

Előkísérletként modell oldatainkat 2,5; 4,0; 5,0 és 5,8 pH-ra állítottuk be ecetsav-nátriumacetát pufferral. A 3. ábra a kontrollként csak aszkorbinsav oldatot és aszkorbinsav + antocianidin-vegyületeket is tartalmazó (teljes kivonat) vizsgálati minták aszkorbinsav veszteségének alakulását mutatja a pH függvényében, levegőztetés után.

A görbék lefutásából célszerűnek mutatkozott a 3,7 pH értéknél magasabb tartományban lefolytatni méréseinket. A továbbiakban a kísérleteket 4,0 és 5,0 pH értéken végeztük.



3. ábra. L-AS veszteség alakulása kontroll, valamint antocianidint tartalmazó oldatokban

Számítás

Az aszkorbinsav bomlását a levegőztetés után százalékosan fejeztük ki, mindig a megfelelő vakpróbara vonatkoztatva, az alábbi összefüggés szerint:

$$\text{AS veszteség \%} = \frac{\text{AS}_V - \text{AS}_L}{\text{AS}_V} 100;$$

AS_V = a vakpróba L-AS tartalma,

AS_L = a levegőztetett minta L-AS tartalma.

A megfelelő összetételű vakpróba oldatok L-AS tartalmát közvetlenül az összemérés után határoztuk meg.

Eredmények

Vizsgálati adatainkat a 2. táblázat foglalja össze.

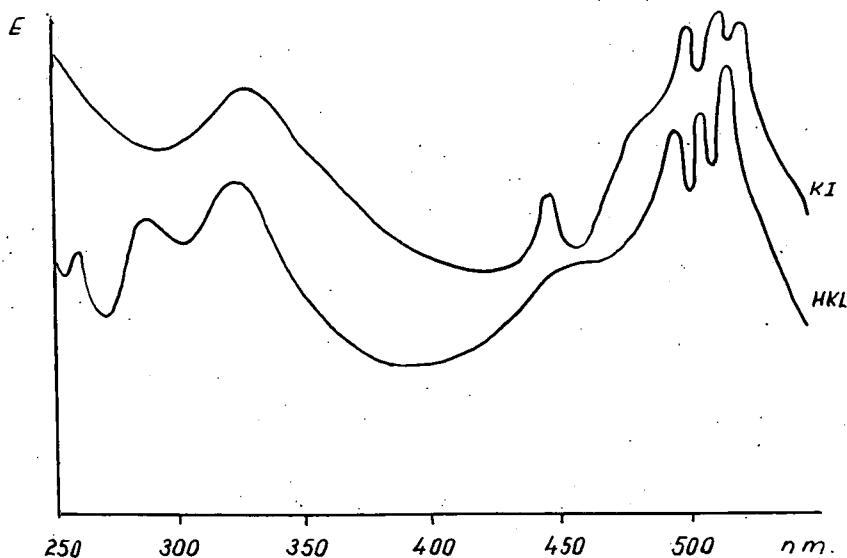
2. táblázat
L-AS veszteség alakulása különböző pH értékeken

Antocianidin extrakt.	AS veszteség, %			
	pH=4		pH=5	
	Kontroll: 32		Kontroll: 71	
	HKL	KI	HKL	KI
teljes	18	31	29	63
aceton	25	28	70	65
metanol	—	30	—	70
ecetsav	13	—	4	—
víz	26	26	70	69

Vizsgálva a KI és a HKL adatait, megállapítható, hogy a kökényital antociánjai lényegesen kisebb mértékben mutatnak antioxidás hatást, mint a gyári félkész termék.

A 2. táblázatból az is leolvasható, hogy mind a $\text{pH}=4,0$, mind a $\text{pH}=5,0$ esetben az ecetsavas frakció kiemelkedő antioxidáns hatást mutat. Megfigyelhető, hogy a $\text{pH}=5,0$ oldatokban az aszkorbinsav oxidációja lényegesen erőteljesebb, s ehhez viszonyítva az ecetsavas frakció gátló hatása még jobban figyelembe veendő. Megpróbáltuk az egyes oldószeres frakciók spektrumainak felvételével ezt a kérdést megvilágítani, bár várható volt, hogy ezekben esetleg nem egy, hanem több antociánidin-vegyület található.

Méréseinket Spektromom 201 fotométerrel végeztük a 250—600 nm tartományban, melyeket a 4., 5., 6. ábrák mutatnak.

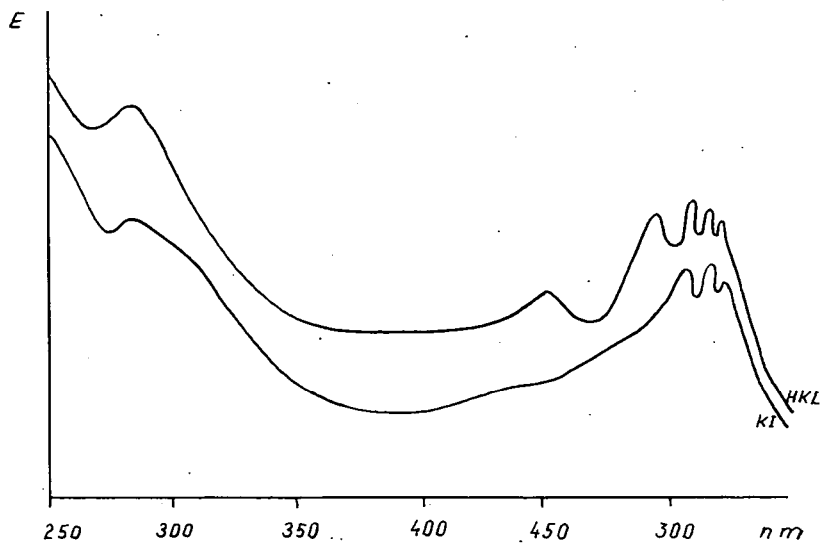


4. ábra. HKL és KI acetonos extrakt spektruma

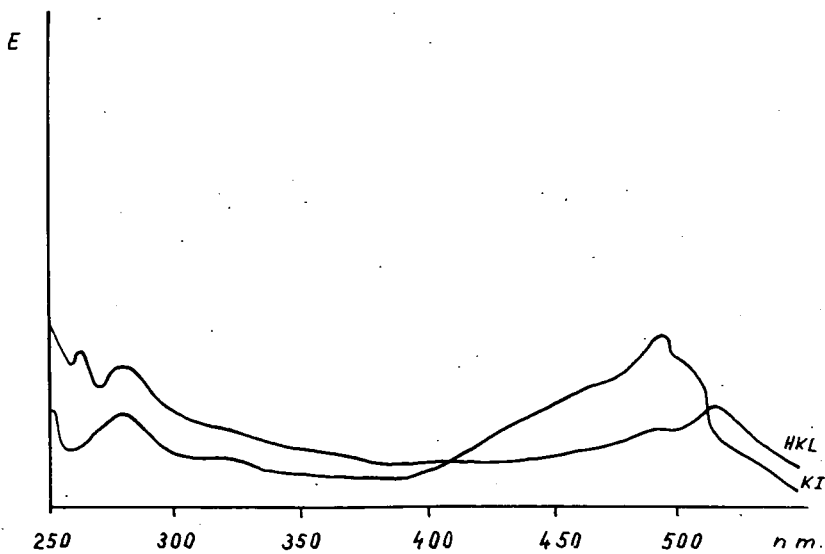
A görbékét irodalmi adatokkal [11] vetettük össze. Az 500—520 nm tartományban mutatkozó maximumok pelargonidint, illetve ennek különböző cukorszármazékait jelzik.

A 260—325 nm tartományban kapott maximumok acilált származékokra is utalnak. Az ecetsavas kökény anyalé spektrumát vizsgálva, a 493 nm értéknél is jelentkezik maximum, mely irodalmi adatok alapján luteolinidinek felel meg. Ezen a vegyületen 3', 4'-helyzetben OH csoport helyettesítések találhatóak, s nagyon valószínű, hogy ez okozta a frakció erős antioxidáns hatását, mivel a pelargonidinek ilyen szomszédos OH helyettesítői nincsenek.

A kökényital metanolos extraktjából készített spektrum az irodalmi adatok alapján [11] arra is enged következtetni, hogy ebben az 5. helyzetben szabad OH csoportot tartalmazó pelargonidinek is vannak, melyet a 400—450 nm tartományban mutatott vízszintes hajlat jelez. Ezzel — első közelítésben — magyarázhatjuk az eltérő oldékonyságot.



5. ábra. HKL ecetsavas és KI metánolos extrakt spektruma



6. ábra. HKL és KI vizes extrakt spektruma

Természetesen az egyes komponensek pontos azonosítása csak kromatográfiaszétválasztás, majd újabb spektrumok felvétele alapján eszközölhető, mely vizsgálati programunkban nem szerepelt.

IRODALOM

1. *Bate-Smith, E. C.*: Advances in Food Research 5, (1954).
2. *Geissman, T. A.*: The Chemistry of Flavonoid Compounds, Pergamon Press, London 1962.
3. *Dean, F. M.*: Naturally Occurring Oxygen Ring Compounds, Butterworths, London 1963.
4. *Clementson, C. A. B.*: Ann. of N. Y. Academy of Sci. 136, 339, (1966).
5. *Fragner, T.*: Vitamine, B. I. Verlag VEB. C. Fischer, Jena 1954.
6. *Jeney E.*: Élelmezési Ipar 14, 12, 1960.
7. *Balla F.*: Konzerv- és Paprikaipar 212, (1963).
8. *Ulanova, D. A.*: Konz. i ovoscseszusilnaja prom. 9, (1968).
9. *Kyzlink, V.*: Die Nahrung 9, 417, (1967).
10. *Jacobs*: The Chemical Analysis of Foods and Food Products, Norstrand Co. K London (1959).
11. *Harborne, J. B.*: Biochem. J. 70, 22, (1958).

АНТИОКСИДАНТНОЕ ВЛИЯНИЕ АНТОЦИАНИДИН-СОЕДИНЕНИЙ НА ОКСИДАЦИЮ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Др. Габор Миклошнэ

В различных условиях было исследовано автором антиоксидантное влияние прохладительного напитка из терновой ягоды и антицианидин-соединений, полученных из промышленного полуфабриката этого же напитка. Выше 3,7pH антиоксидантный характер увеличивался с увеличением pH.

Нам удалось получить фракцию сильного антиоксидантного влияния из промышленного полуфабриката при помощи уксуснокислого элюирования. Спектофотометрическими измерениями автору удалось доказать присутствие лутеолинидина в элюате.

ANTIOXIDANT EFFECT OF ANTHOCYANIDIN COMPOUNDS ON THE OXIDATION OF L-ASCORBIC ACID

E. GÁBOR

The antioxidant activities of anthocyanidin compounds were examined under different conditions. The compounds were obtained from soft drinks and industrial middle-products made from blackthorn fruit. Above pH = 3,7 the antioxidant effect increased with increasing pH. From the industrial middle-product by eluting with acetic acid the author succeeded in obtaining a fraction very effective in antioxidant activity.

By spectrophotometric measurements luteolinidin could be detected in the eluate.

DIE ANTIOXYDANTE WIRKUNG VON ANTHOCYANIDINVERBINDUNGEN AUF DIE ASCORBINSÄUREOXYDATION

E. Gábor

Die antioxydante Wirkung von Anthocyanidinverbindungen, die aus Schlehdorn-Erfrischungsgetränken und deren fabriklichen Halbprodukten gewonnen wurden, wurde unter verschiedenen Umständen geprüft. Oberhalb von pH 3,7 stieg die antioxydante Eigenschaft mit zunehmendem pH-Wert weiter. Aus dem Fabriks-Halbprodukt konnte mittels Essigsäureeluerung eine hochwirksame Fraktion mit antioxydanter Eigenschaft gewonnen werden. Spektrophotometrischen Messungen zufolge konnte im Eluat Luteolinidin nachgewiesen werden.